Präparation und strukturelle Charakterisierung der perowskitverwandten Überstrukturphasen ScF_3 und $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Martin Priese
aus Lüneburg

Universität Hamburg und
Technische Universität Hamburg-Harburg

Hamburg 2002

Betreuer an der Technischen Universität Hamburg-Harburg: Prof. Dr. Dr. rer. nat. habil. O. Greis
Betreuer an der Universität Hamburg, Fachbereich Chemie: Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Kopf

Technische Universität Hamburg-Harburg, Zentralbereich Elektronenmikroskopie
Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

2002

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

1.1 Einführung und Aufgabenstellung 1
1.2 Perowskite 2
1.3 Beugungsmethoden 5

2. Experimentelle Methoden

2.1 Röntgenographische Beugungsmethoden 9
2.1.1 Pulverdiffraktometrie 9
2.1.2 Die Guinier-Methode 11
2.1.3 Anwendungskriterien 13
2.1.4 Einkristall-Röntgendiffraktometrie 14
2.2 Elektronenmikroskopie 17
2.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 18
2.2.1.1 Abbildungsmodi eines Transmissionselektronenmikrokops 22
2.2.1.2 Elektronenbeugung (HEED) 23
2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 26
2.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) 28
2.3 Thermische Analyse 29

3. Scandiumtrifluorid

3.1 Literaturübersicht 31
3.2 Präparation 34
3.3 Elementanalyse mit Hilfe der Röntgenmikroanalyse 38
3.3.1 Röntgenmikrobereichsanalyse am Transmissionselektronenmikroskop 38
3.3.1.1 Problemstellung 38
3.3.1.2 Probenpräparation 38
3.3.1.3 Messergebnisse 39
3.3.1.3.1 Blindproben 39
3.3.1.3.2 Auswertung der Probenspektren 42
3.3.2 Röntgenmikrobereichsanalyse am Rasterelektronenmikroskop 47
3.3.2.1 Problemstellung 47
3.3.2.2 Experimentelles 47
3.3.2.3 Auswertung 47
3.3.2.4 Ergebnis 47
3.4 Morphologie 50
3.4.1 Experimentelles 50
3.4.2 Ergebnisse 50

3.5 Bestimmung der Kristallparameter mit Hilfe von Guinierfilmaufnahmen 52
3.5.1 Experimentelles 52
3.5.2 Ergebnisse 52
3.6 Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie 56
3.6.1 Experimentelles 56
3.6.2 Auswertung 56
3.6.3 Ermittlung eines kristallographischen Modells 59
3.6.4 Die atomare Struktur 62
3.6.5 Endresultat 63
3.7 Einkristallstrukturuntersuchungen 64
3.7.1 Experimentelles 64
3.7.2 Auswertung mit SHELXL unter Verwendung rein kovalenter Formfaktoren .. 64
3.7.3 SHELXL-Berechnungen unter Verwendung von gemischt valenten Formfaktoren 69
3.7.4 Ergebnisse 73
3.8 Elektronenbeugung 79
3.8.1 Allgemeines 79
3.8.1.1 Experimentelles 79
3.8.1.2 Auswertung 79
3.8.2 Vermessung der Aufnahmen und Indizierung der Hauptreflexe 80
3.8.3 Überlegungen zur vorliegenden Überstruktur 82
3.8.4 Indizierung mit Raumgruppe $Pn\overline{3}$ 89
3.9 Zusammenfassung für Scandiumtrifluorid 90

4. Lanthanstrontiummanganit

4.1 Eigenschaften von Lanthanstrontiummanganit 92
4.2 Präparation 98
4.3 Phasenbestimmung mit Hilfe von Guinierfilmaufnahmen 99
4.3.1 Experimentelles 99
4.3.2 Gefundene Reflexe von Fremdphasen 99
4.3.3 Gitterparameter 101
4.3.4 Zusammenfassung 103
4.4 Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie 104
4.4.1 Experimentelles 104
4.4.2 Auswertung 104
4.4.3 Ergebnisse 104
4.5 Bestimmung der Überstruktur mit HEED 109
4.5.1 Allgemeines 109
4.5.1.1 Experimentelles und Auswertung 109
4.5.1.2 Besonderheiten, die bei der Auswertung der HEED-Negative von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ zu berücksichtigen sind 109
4.5.2 Vermessung und experimentelle Auswertung der Negative 111
4.5.2.1 Zone $[241]_{hs}$ (bzw. $[211]_{hb}$, bzw. $[001]_m$) 111
4.5.2.2 Zone $[010]_{hs}$ (bzw. $[010]_{hb}$, bzw. $[1\text{-}10]_m$) 113
4.5.2.3 Zone $[211]_{hs}$ (bzw. $[122]_{hb}$, bzw. $[1\text{-}10]_m$) 118
4.5.2.4 Zone $[211]_{hs}$ (bzw. $[214]_{hb}$, bzw. $[2\text{-}11]_m$) 121
4.5.3 Zusammenfassung und Wahl der Raumgruppe 123
4.5.4 Kristallchemische Aussagen 124
4.5.5 Kombination der HEED-Ergebnisse mit den röntgenographischen Daten 130
4.5.6 Zusammenfassung 134

4.6 Thermische Untersuchungen 135
4.6.1 Thermogravimetrie 135
4.6.2 DSC-Messungen 138
4.7 Zusammenfassung für Lanthanstrontiummanganit 141

5. Diskussion

5.1 Scandiumtrifluorid 143
5.2 Lanthanstrontiummanganit 145

6. Anhang

6.1 Literaturübersicht 148
6.1a Verwendete Programme 154
6.2 Scandiumtrifluorid 156
6.2.1 Auswertung der HEED-Negative 156
6.2.2 Erzeugung der Sc_8F_{24}-Überstruktur 161
6.3 Lanthanstrontiummanganit 167
6.3.1 Auswertung der Guinierfilme 167
6.3.2 Messung der HEED-Negative von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ 174
6.3.3 Thermogravimetrie 189
6.4 Variablenbezeichnungen 190
6.5 Gefahrstoffanhang 193

1. Einleitung

1.1 Einführung und Aufgabenstellung

Anorganische Verbindungen mit Perowskitstruktur oder perowskitverwandten Strukturen stellen bei den Mineralien eine wichtige Substanzklasse dar. Eine noch bedeutendere Rolle kommt ihnen in den modernen Materialwissenschaften zu, da sie aufgrund ihrer äußerst interessanten und vielfältigen physikalischen Eigenschaften die Grundlage für zahlreiche Funktionswerkstoffe bilden. Von entscheidender Bedeutung sind hierbei genaue Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung, Kristallstruktur und Werkstoffeigenschaften. Letzterer Punkt wird meistens von Physikern und Ingenieuren ausgiebig untersucht, während die beiden ersten Aspekte in das Gebiet der anorganischen Festkörperforschung fallen.

Die Grundlage bildet hier die präparative anorganische Festkörperchemie, wobei besonderer Wert auf kontrollierte und reproduzierbare Darstellungen zu legen ist, um präzise Aussagen über chemische Zusammensetzung und Phasenverhalten treffen zu können. Anschließend sind die einzelnen Phasen strukturell zu charakterisieren, wobei man allerdings neben den klassischen röntgenographischen Pulver- und Einkristall-Untersuchungsmethoden unbedingt auch moderne elektronenmikroskopische Methoden anwenden muss. Dies beruht auf der erheblich besseren Auflösung der Elektronenmikroskopie, sei es bei der strukturellen Charakterisierung von Überstrukturen und Mikrodomänen oder bei der chemischen Mikrobereichsanalyse.

Es lag in diesem Zusammenhang ein Hinweis aus der Industrie [Cerva 95-1, Cerva 95-2] vor, dass es bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen an einem für die Brennstoffzellen-Technologie wichtigen Material große Interpretationsschwierigkeiten gibt. Es handelt sich hierbei um Lanthanstrontiummanganit-Verbindungen vom Typ $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$. Einerseits konnten die beobachteten Überstrukturen nicht interpretiert werde, andererseits konnte kein eindeutiger Bezug zur chemischen Zusammensetzung und den röntgenographischen Pulverdaten hergestellt werden. Aus diesen Gründen war es sinnvoll, die Makro- und Mikro-Struktur dieser Phasen zu untersuchen.

Da es sich hierbei offensichtlich um Phasen handelt, die nicht im kubischen Aristotyp der Perowskit-Mutterstruktur ABX_3 kristallisieren, sondern in Derivatstrukturen mit niedrigerer Symmetrie unter Ausbildung von Überstrukturen, wurde die Kristallchemie der Perowskite eingehend studiert. Hierbei stießen wir auf ein interessantes weiteres Problem. Die ideale Perowskit-Basisstruktur ABX_3 leitet sich ihrerseits von einem der einfachsten anorganischen Grundstrukturen BX_3 ab, nämlich der kubischen ReO_3-Struktur. Ein Vertreter dieser Strukturfamilie ist ScF_3, das in der Literatur allerdings widersprüchlich beschrieben wird: manchmal kubisch und manchmal mit rhomboedrischer Verzerrung. Strukturchemische Untersuchungen an dieser Verbindung sollten unter anderem eine geeignete Vorstudie für die eigentliche Arbeit an $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$ bilden.

1.2 Perowskite

Als Perowskite bezeichnet man alle Verbindungen der allgemeinen Form ABX_3, die die ideale Perowskitstruktur oder eine von der idealen Perowskitanordnung abgeleiteten "Perowskit-Derivat-Struktur" aufweisen. Die Perowskite verdanken ihren Namen dem gleichnamigen Mineral Perowskit (Calciumtitanat, $CaTiO_3$), welches 1839 von G. Rose entdeckt und nach Graf Lev Alekseevich Perowskij benannt wurde [Rösler 79].

Kristallstruktur

Die ideale Perowskitstruktur besteht aus einem dreidimensionalen Gerüst von eckenverknüpften BX_6-Oktaedern, wie sie die ReO_3-Struktur darstellt. Die BX_6-Oktaeder sind dabei parallel ausgerichtet. Zusätzlich füllen große Kationen, die so genannten A-Kationen, die kuboktaedrischen Lücken im Zentrum der kubischen Elementarzellen aus.

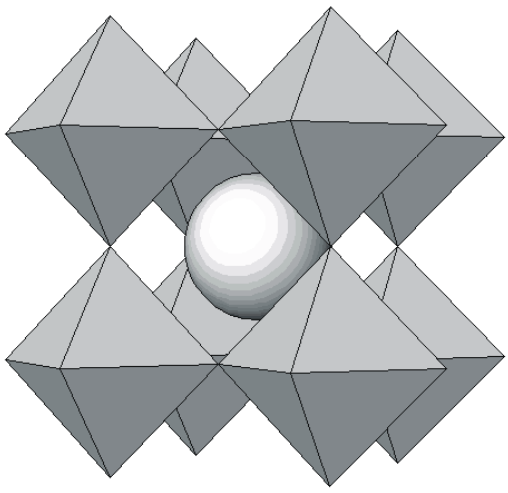


Abb. 1: Perowskit-Mutterstruktur bestehend aus eckenverknüpften BX_6-Oktaedern; die Elementarzelle ist gestrichelt eingezeichnet. An ihren Eckpunkten sitzen die Zentralatome der Koordinationspolyeder. Die Abbildung wurde mit ATOMS [ATOMS] erstellt.

Ob eine Verbindung in der Perowskitstruktur kristallisiert, hängt neben der stöchiometrischen Zusammensetzung auch von den Verhältnissen der Ionenradien ab. Hierfür stellte Goldschmidt [Goldschmidt 26, Galasso 90] eine Regel auf, die aus dem Verhältnis der Ionenradien einen Schluss darauf zulässt, ob die Perowskitverbindung im kubischen Aristotyp oder in einer verzerrten Variante niedrigerer Symmetrie kristallisiert. Für kubische Perowskitphasen liegt dabei der Toleranzfaktor t zwischen $0.89 \leq t \leq 1.0$, während er bei verzerrten Perowskitverbindungen kleiner als 0.89 ist. Für $t < 0.8$ wird meistens die Ilmenitstruktur gebildet [Müller 92].

(1) $$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_x)}$$

mit r_A: Radius großes A-Kation
r_B: Radius kleines B-Kation
r_X: Radius X-Anion

Bei vielen Perowskiten kommt es zur Störung der idealen Struktur, weil die A-Kationen im Verhältnis zu den B-Kationen zu klein sind. Die Struktur reagiert darauf, indem die X-Anionen und die B-Kationen ihre ideale Position verlassen. Als Folge daraus resultiert häufig ein Verkippen und Verdrehen der BX_6-Oktaeder gegeneinander, wodurch die Struktur um die etwas zu klein geratenen A-Kationen kompakter wird. Die Elementarzelle geht dabei von dem kubischen Kristallsystem in ein Kristallsystem niedrigerer Symmetrie über. Es können prinzipiell aus der kubischen Mutterstruktur durch Drehen der BX_6-Oktaeder Derivatstrukturen mit Elementarzellen aller sieben Kristallklassen erzeugt werden [Glazer 72]. So kristallisiert das Mineral Perowskit selbst nicht in der idealen Struktur, sondern besitzt eine orthorhombische Elementarzelle [Galasso 90].

Die Flexibilität der Perowskitstruktur hat zwei weitreichende Konsequenzen: Zum einen können die Ionenradienverhältnisse eine breite Spanne umfassen, was dazu führt, dass viele unterschiedliche Kombinationen von chemischen Elementen Perowskite bilden und daher Perowskite in der Natur sehr häufig vorkommen und ein breites Spektrum in der synthetischen anorganischer Chemie bilden. Zum anderen ergibt sich aus der strukturellen Flexibilität und der daraus resultierenden chemischen Vielfalt eine Palette interessanter Materialeigenschaften, insbesondere auf dem Gebiet der anorganischen Elektrofunktionswerkstoffe.

Kristallchemie der Perowskite

Die Anzahl der Perowskitverbindungen, die aus Kombinationen unterschiedlicher Elemente in der Natur vorkommen oder synthetisierbar sind, ist nahezu unbegrenzt. So können etwa 20 Elemente die Lagen der großen A-Kationen besetzen (Ba, K, Sc, Y, Lanthanoide vom Lanthan bis zum Lutetium). Für die B-Kationen sind sogar unterschiedliche Perowskitverbindungen mit etwa 50 verschiedenen Elementen bekannt. Dies umfasst mehr als die Hälfte der stabilen Elemente des Periodensystems. Die Anionenlagen werden meist von Sauerstoff und den Halogenen besetzt [Römpp 91].

Die ohnehin breit angelegte Chemie der Perowskite erfährt weitere Variationen durch vielfältige Abweichungen von der idealen Zusammensetzung. So können in einer Verbindung die A- oder auch B-Lagen mit unterschiedlichen Kationen besetzt sein. Die unterschiedlichen Kationen können ihre Lagen statistisch oder geordnet besetzen. Letzteres führt zu Überstrukturbildung unter Vervielfachung der Elementarzellen. Die Tendenz zu Überstrukturen aufgrund unterschiedlicher Kationen auf gleichen Lagen wächst mit dem Unterschied der Ladungen und Ionenradien der verschiedenen Kationen [Galasso 59]. Ferner können die Oktaederzentren durch verschieden geladene Ionen eines Elements besetzt sein, wie zum Beispiel beim `$BaBiO_3$´ (= $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$), in dem die verschieden geladenen Bi-Ionen sich gegenseitig abwechseln, und so eine Fernordnung bilden [Hazen 88]. Des weiteren kann Nichtstöchiometrie infolge von Leerstellen auftreten, wie z.B. durch nicht vollständiges Besetzen der A-Lagen wie bei den Wolframbronzen A_xWO_3, (z.B. Na_xWO_3 mit $0.3 \leq x \leq 0.95$) [de Jong 32, Galasso 90].

Interessante Abkömmlinge der Perowskite sind Verbindungen, die Nichtstöchiometrie auf den Anionenlagen aufweisen, wie die Sauerstoffdefizitverbindungen. Dies führt zu Verbindungen, in denen sich zusätzlich zu den sechsfach koordinierten B-Kationen quadratisch pyramidale, quadratisch planare, tetraedische sowie lineare Koordinationspolyeder befinden. Beispiele hierfür sind die Verbindungen aus der Mischkristallreihe zwischen stöchiometrischem $CaTiO_3$ und der Sauerstoffdefizitverbindung Calciumferrit ($CaFeO_{2.5}$). Hier entstehen Schichten, in denen die Eisenatome nur noch tetragonal von Sauerstoffatomen koordiniert sind. Zum Beispiel besteht beim $Ca_2FeTiO_{5.5}$ je-

de vierte Schicht aus eisenzentrierten Tetraedern, während beim $Ca_2Fe_{1.33}Ti_{0.67}O_{5.33}$ jede dritte Schicht aus FeO_4-Polyedern besteht [Hazen 88]. Diese Sauerstoffdefizitverbindungen erlangten durch die von Bednorz und Müller [Bednorz 86] gefundenen keramischen Hochtemperatursupraleiter großes Interesse. Der von Wu et al. [Wu 87] erstmals synthetisierte Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ enthält Koordinationspolyeder mit Cu-Atomen als Zentralatome auf den B-Lagen, die quadratisch planar und fünffach quadratisch pyramidal von Sauerstoffatomen koordiniert sind.

Perowskite in der Natur

Die Perowskitstruktur hat erhebliche Bedeutung für die Petrologie des Erdmantels. Ringwood [Ringwood 62] hatte erstmals die Vermutung ausgesprochen und Lui [Lui 75] diese experimentell nachgewiesen, dass die im oberen Erdmantel und in der Übergangszone stabile Verbindung $(Mg,Fe)_2SiO_4$ sich bei den Drücken und Temperaturen des unteren Erdmantels in ein Gemisch aus Magnesio-Wüstit (Mg,Fe)O und $(Mg,Fe)SiO_3$-Perowskit umwandelt. Nach dem Modell von Ringwood tragen (Mg,Fe)O und $(Mg,Fe)SiO_3$-Perowskit über 80% der Masse des unteren Erdmantels bei [Zerr 95]. Ito und Weidner [Ito 86] gelang es, $MgSiO_3$-Einkristalle – hinreichend groß für Einkristalluntersuchungen – zu synthetisieren. Dabei zeigte sich, dass die Verbindung eine orthorhombische Perowskitstruktur mit nahezu unverzerrten SiO_6-Oktaedern aufwies, die jedoch verkippt und gedreht waren (Raumgruppe Pbnm, Nr. 62) [Horiuchi 87]. Das Verkippen und Verdrehen der Oktaeder führt zu einer Verdichtung der Struktur, was vorteilhaft bei hohen Drücken ist. Die Kompression der Elementarzelle bei hohen Drücken wird daher in erster Linie vom Verkippen relativ starrer SiO_6-Oktaeder gegeneinander kontrolliert [Kudoh 87].

Natürliche Perowskite aus der Kristallisation von vulkanischem Magma beinhalten in hohem Maße "exotische" Elemente auf den A- und B-Lagen. Der Grund hierfür liegt in der anpassungsfähigen Perowskitstruktur, die Kationen aufnehmen kann, die in andere Kristallstrukturen nicht aufgenommen werden können. So beinhalten diese Perowskite z. T. Thorium und alle Seltenen Erdelemente auf den A-Lagen und z. T. Titan und Niob auf den B-Positionen [Hazen 88].

Perowskite als Funktionswerkstoffe

Perowskite decken das gesamte Spektrum elektrischer Eigenschaften vom Nichtleiter über Halbleiter bis zum metallischen Leiter ab. Sie bilden daher die Grundlage vieler kommerzieller Elektrokeramiken, die 1988 allein in den USA einen Umsatz von 20 Mrd. Dollar aufwiesen [Hazen 88].

Ideal aufgebaute Perowskite (wie z.B. $CsCdBr_3$, KIO_3, $EuAlO_3$) sind elektrische Isolatoren, die kaum deformierbar sind und hohe Schmelzpunkte besitzen, da die Atome und Elektronen meist durch starke ionische Kräfte an ihren Plätzen festgehalten werden. Da ideal aufgebaute Perowskite kubisch sind, sind alle physikalischen Eigenschaften isotrop. Perowskitphasen wie $CaMoO_3$, $SrMoO_3$, $LaTiO_3$, und $LaVO_3$, welche B-Kationen in Oxidationszuständen beinhalten, die niedriger als ihre gewöhnlichen Oxidationszustände sind, und Perowskite, die B-Kationen in zwei verschiedenen Valenzzuständen besitzen, wie z.B. $La_{1-x}SrMnO_3$ oder $SrTiO_{3-x}$ werden als gute Leiter oder Halbleiter betrachtet. Die besten Leiter sind Wolframbronzen mit der kubischen Perowskitstruktur [Galasso 90].

Bariumtitanat ($BaTiO_3$) stellt die bekannteste Elektrokeramik dar. Die kleinen Ti-Ionen sind innerhalb der TiO_6-Oktaeder aus ihrer zentralen Position in Richtung auf eine Oktaederspitze versch-

ben. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einer Ausrichtung der elektrischen Dipole und starken Polarisation der Kristalle, was zu einer hohen Dielektrizitätskonstante führt [West 92]. Die Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanat kann durch Zugabe von Strontiumtitanat, welches die Curietemperatur herabsetzt, vergrößert werden [Galasso 90]. Bariumtitanat wird daher bevorzugt in Kondensatoren und in Bauelementen zum Schutz vor Spannungsspitzen eingesetzt. Ein weiterer kommerziell wichtiger Perowskitwerkstoff stellt "PZT" (plumbum zircon titanate) dar. In dieser Phase werden kontinuierlich Pb-Ionen in $PbTiO_3$ durch Zirkoniumionen ersetzt. Alle PZT-Kristalle zeigen einen starken piezoelektrischen Effekt, bei dem durch mechanische Deformation die Ladungen innerhalb der Kristalle sich derart verschieben, dass eine elektrische Polarisation der Kristalle auftritt. Sie sind daher Bestandteile von Lautsprechersummern, elektrischer Relais sowie Messgeräten für hohe Drücke [Hazen 88]. Durch Variation der Zusammensetzung lassen sich die Frequenzen einstellen, bei denen die PZT-Kristalle in Resonanz geraten. Sie können daher als Filter gegen elektronisches Rauschen eingesetzt werden (z.B. in Fernsehern) [Hazen 88].

1.3 Beugungsmethoden

Unter Beugung oder Diffraktion versteht man die bei einer Wellenbewegung auftretende Abweichung von der ursprünglichen Richtung der Wellennormalen, die nicht durch Brechung, Reflexion oder Streuung, sondern durch im Weg stehende Hindernisse (z. B. Beugungsspalt, Blende, Kante, usw.) oder Dichteänderungen des Mediums (z.B. Erdatmosphäre) hervorgerufen wird. Sie tritt bei jeder Art von Wellen (Materiewellen, elektromagnetische Wellen, Schallwellen) auf. Sie ist stets mit Interferenz verbunden [Greulich 98].

Die Abweichungen von der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung werden messbar, wenn die Dimensionen der Hindernisse in der Größenordnung der Wellenlänge oder kleiner als diese sind.

Kristalle können als dreidimensionale Beugungsgitter für Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlen wirken, wenn die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung der Atomabstände liegt. Unabhängig von der Art der Wechselwirkung zwischen der Strahlung und den einzelnen Atomen fungieren die Atome des Kristalls nach dem Huygenschen Prinzip als Zentren neuer Elementarwellen, deren Überlagerung (Interferenz) ein charakteristisches Beugungsmuster (räumliche Abhängigkeit der Intensität der gebeugten Strahlung von der Richtung) ergibt.

Zur Beschreibung des Beugungsmusters kann in guter Nährung die kinematische Beugungstheorie herangezogen werden. Sie berechnet die Intensitäten der gebeugten Strahlen in Abhängigkeit von ihren Austrittsrichtungen aus dem Kristall durch Superposition aller von den einzelnen Atomen des Kristallgitters ausgehenden Wellen. Unberücksichtigt bleiben dabei Effekte wie die Abschwächung des Primärstrahls beim Eindringen in die Probe (tiefer liegende Atome liefern einen kleineren Beitrag zur gebeugten Strahlungsintensität), sowie Stärkung der Primärstrahlintensität durch Rückreflexion. Beide Effekte werden in der dynamischen Theorie berücksichtigt, die allerdings einen wesentlich größeren mathematischen Aufwand erfordert. Die dynamische Theorie ist dann erforderlich, wenn die gebeugten Intensitäten nicht mehr gegenüber der Intensität des Primärstrahls zu vernachlässigen sind. Für dünne Proben oder für Beugung mit Röntgenstrahlen, deren Wechselwirkung mit dem Gitteratomen erheblich niedriger ist als bei Elektronenstrahlen, reicht meist in guter Nährung die kinematische Theorie.

Die resultierende Amplitude mehrerer Wellen ergibt sich auf Grundlage der Wellenphysik:

(2) $$A = \sum_n f_n \cdot \exp(i\varphi_n)$$

φ_n: Phase der Welle n
f_n: Amplitude der n-ten Welle

Die Amplitude der von den einzelnen Atomen gestreuten Welle ist abhängig von der jeweiligen Atomsorte.

(3) $$f_n = \frac{A_0}{R} \cdot f(\theta, Z)$$

A_0: Amplitude der einfallenden Welle
R: Abstand zwischen Streuzentrum und Beobachtungspunkt
$f(\theta,Z)$: Streufaktor, Atomformfaktor

Der individuelle Streufaktor für die einzelnen Atomsorten ist von deren Ordnungszahl Z und dem Streuwinkel θ abhängig und nimmt in erster Nährung mit steigenden Streuwinkel ab und mit steigender Ordnungszahl des Elementes zu. Da der Streuung von Elektronen und Röntgenstrahlen unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen, sind die Streufaktoren für Elektronen- und Röntgenbeugung unterschiedlich.

Die Phasen der gestreuten Wellen lassen sich aus den Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Wellen und dem Punktgitter beschreiben:

(4) $$\Delta\varphi = 2\pi \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}$$

mit $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$: reales Punktgitter mit m, n, p: ganzzahlig
$\vec{k}_0$: Wellenvektor einfallende Strahlung
$\vec{k}$: Wellenvektor gebeugte Strahlung
$$\left|\vec{k}\right| = \left|\vec{k}_0\right| = \frac{1}{\lambda}$$

Durch Einsetzen von Gl. (4) in Gl. (2) und Überführen der Summation in ein Integral ergibt sich für die in Richtung $\vec{k}$ gebeugte Streuamplitude $(\vec{A})$:

(5) $$A(\vec{k}) = \frac{1}{V_0} \cdot \int_{\text{Kristall}} f(\vec{r}) \cdot \exp(2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}) \cdot dV$$

V_0: Volumen des Kristalls
$f(\vec{r})$: Streufaktor eines Elementarbereichs

Die Amplitude $A(\vec{k})$ nimmt maximale Werte an, wenn $(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}$ ganzzahlig ist. Dies wird immer dann erreicht, wenn die Differenz zwischen den Wellenvektoren gerade einem Gittervektor des reziproken Gitters entspricht. Die Bedingung für die maximale Intensität der gebeugten Welle lautet daher:

(6) $$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}$$

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*; \quad |g|(hkl) = \frac{1}{d(hkl)}$$

Die Bedingung für maximale Beugungsintensität lässt sich graphisch durch die Ewaldkugel darstellen: Dabei zeigt die Spitze des Wellenvektors des Primärstrahls auf den Ursprung 0^* des reziproken Gitters. Um den Ausgangspunkt von $\vec{k}_0$ wird eine Kugel mit einem Radius von $|\vec{k}_0|$, die so genannte Ewaldkugel, geschlagen. Ein Beugungsmaximum tritt dann auf, wenn zufällig ein Punkt des reziproken Gitters ("Relpunkt") auf der Ewaldkugel liegt. Die Ewaldkugel wird daher auch als "Reflexionskugel" bezeichnet, und sie ist in gewisser Hinsicht mit dem Leuchtschirm bzw. der Fotoplatte gleichzusetzen, da beide die geometrischen Orte der Reflexe sind. Beugungsdiagramme stellen daher den Schnitt der Ewaldkugel durch das reziproke Gitter des Kristalls dar.

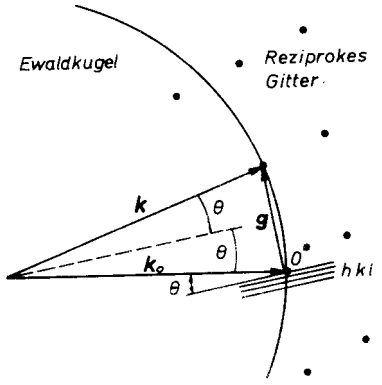
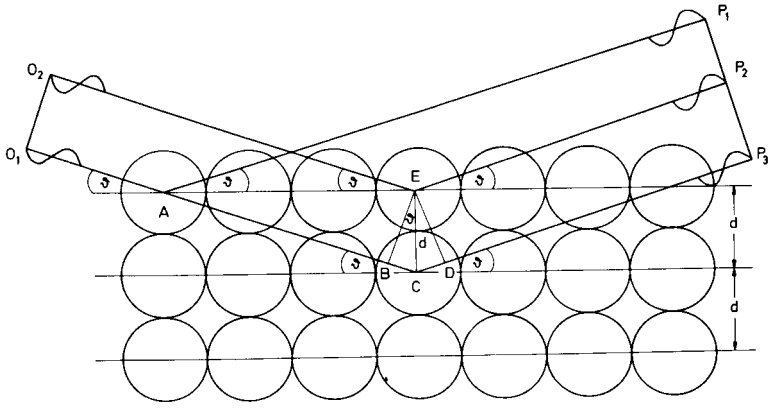


Abb. 2: Ewaldkonstruktion [v. Heimendahl 70]

Aus Abb. 2 lässt sich einfach die allseits bekannte Bragg´sche Gleichung ableiten. Sie ist in Abb. 3 graphisch dargestellt.

(7) $$\frac{g/2}{1/\lambda} = \sin\theta \quad => \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$



Die an verschiedenen Netzebenen eines Kristalls reflektierten Wellen ergeben konstruktive Interferenz, wenn der Gangunterschied zwischen den gebeugten Strahlen benachbarter Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ergibt.

Abb. 3: Bragg´sche Reflexionsbedingung [Krischner 94]

In Beugungsdiagrammen stecken zweierlei grundlegende Informationen. Zum einen lassen sich leicht aus den Reflexen mit Hilfe der Bragg´schen Gleichung die Netzebenenabstände berechnen. Sie sind charakteristisch für die individuellen kristallinen chemischen Substanzen. Jede vermessene Substanz ist in einer Datenbank des ICDD (International Center for Diffraction Data [ICDD], früher

ASTM oder JCPDS) mit ihren "d-Werten" als PDF-Kartei (Powder Diffraction File auf CD oder DVD) katalogisiert, so dass die Messung der Netzebenenabstände im Beugungsexperiment zur Identifizierung von kristallinen chemischen Substanzen herangezogen werden kann. Zum anderen stecken in den Intensitäten der Reflexe auch Strukturinformationen, d.h. die Informationen über die Atomsorten und deren Anordnung zueinander in der Elementarzelle. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe setzen sich aus einem Skalierungsfaktor, physikalischen sowie statistischen Korrekturfaktoren, zusammengesetzt zu K_{korr}, sowie den eigentlich wichtigen Strukturfaktoren zusammen:

(8) $$I_{hkl} = Sk \cdot K_{korr} \cdot |F_{hkl}|^2$$

Sk: Skalierungsfaktor

K_{korr}: Zusammenfassung aller physikalischen und statistischen Korrekturfaktoren

F_{hkl}: Strukturfaktor

Der Strukturfaktor F_{hkl} stellt dabei die Amplitude der Welle dar, die sich aus der Überlagerung aller Teilwellen ausgehend von den einzelnen Atomen der Elementarzelle ergibt.

(9) $$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp(2\pi i \cdot \alpha_j) = \sum_j f_j \cdot \exp(2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_z))$$

f_j: Atomformfaktor des Atoms j, gibt Streuvermögen für individuelle Atomsorten an

x_j, y_j, z_j: Koordinaten des Atoms j in der Elementarzelle

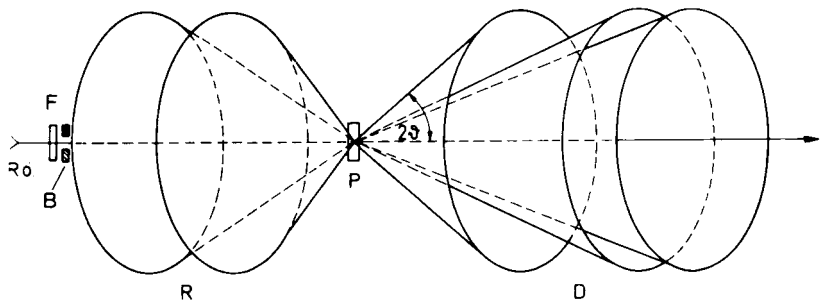
Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse stellt die Standardmethode für Strukturaufklärungen chemischer Verbindungen dar, wenn hinreichend große Einkristalle der Probe vorliegen (benötigte Kantenlängen der Kristalle: 0.03-0.3 mm [Krischner 94]). Mit ihr lassen sich jedoch Atome mit niedrigen Ordnungszahlen schwer lokalisieren, da die Röntgenstrahlen durch die Elektronenschalen der Atome gebeugt werden [Greulich 98]. Die experimentell aufwendige Neutronenbeugung kann zur Lösung dieses Problems beitragen. Im Allgemeinen wird dann der Hauptteil der Struktur anhand von Röntgenbeugung bestimmt und nur die endgültige Lokalisierung der leichten Atome wird mit Neutronenbeugung durchgeführt [West 92]. Ferner sind schwache Reflexe, die für den Nachweis von Überstrukturen notwendig sind, kaum messbar. Liegen keine genügend großen Einkristalle vor, so können für einfache Verbindungen auch Strukturanalysen auf Grundlage der Röntgen-Pulverdiffraktometrie durchgeführt werden. Prinzipiell liegen in einem Pulverdiagramm die gleichen Informationen vor wie bei einer Einkristallmessung. Jedoch ergeben sich Probleme bei komplizierten Verbindungen mit vielen Reflexen in der korrekten Auftrennung der sich überlagernden Reflexe. Bei der Elektronenbeugung (HEED) wird das Beugungsexperiment an mikroskopisch kleinen Einkristallen (so genannten Nanokristallen) bzw. Domänen durchgeführt. Sie kann aufgrund der viel stärkeren Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen der zu untersuchenden Kristallatomen auch sehr schwache Überstrukturreflexe sichtbar machen. Bedingung für die Anwendbarkeit der Elektronenbeugung ist jedoch, dass die Probe hochvakuumstabil ist. Daher ist HEED eher eine Methode, die sich für Strukturuntersuchungen anorganischer Verbindungen anbietet. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass Reflexintensitäten nicht so genau detektierbar sind wie bei den röntgenographischen Methoden. Außerdem existieren bei der HEED-Messanordnung nur zwei Goniometerachsen und die Zonen eines Kristalls lassen sich nicht so vollständig ansteuern wie bei der Röntgeneinkristallstrukturanalyse. HEED allein eignet sich daher (noch) nicht für ab initio Strukturbestimmungen, liefert aber eine sinnvolle, manchmal sogar zwingende Erweiterung gängiger Methoden.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Röntgenographische Beugungsmethoden

2.1.1 Pulverdiffraktometrie

In einem kristallinen Pulver mit einer hinreichend großen Anzahl zufällig orientierter Kristallite gibt es für jede Netzebene Kristallite, die so orientiert sind, dass die Bragg´sche Reflektionsgleichung erfüllt ist. Die gebeugten Strahlen bilden Kegel mit den halben Öffnungswinkeln 2θ. Die Beugungskegel entstehen symmetrisch sowohl in Transmission wie in Reflexion.

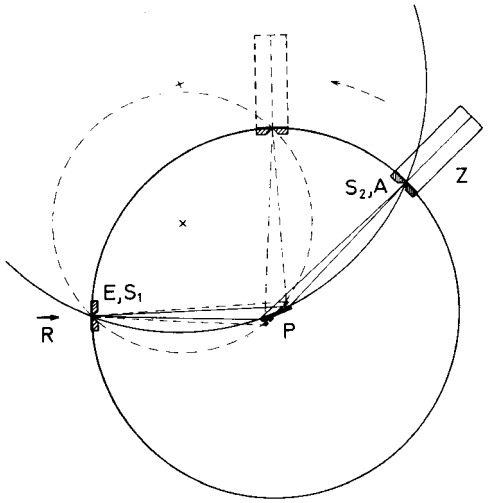


Rö: Röntgenquelle
F: Folie
B: Blendensystem
P: Pulverpräparat
2 ϑ: halber Öffnungswinkel des Beugungskegels

Abb. 4: Beugungskegel an einem kristallinen Pulver [Krischner 94]

Nur bei fein zermahlenen Kristallpulvern sind genügend Partikel in jeder Orientierung vorhanden, so dass die Interferenzkegel gleichmäßig ausgebildet sind und keine Textureffekte auftreten. Rotierende Präparatträger können Textureffekte minimieren, falls nur wenig Substanz vorhanden ist.

Die Interferenzkegel können mit Hilfe von Filmen oder Zählrohren bzw. Festkörperdetektoren erfasst werden. Detektoren bieten gegenüber Filmen den Vorteil, dass die Linienlage mit großer Präzision bestimmt werden kann und die Intensitäten direkt erhalten werden. Beim Zählrohrdiffratometer findet meist die Bragg-Brentano-Fokussierung Anwendung [West 92]. Bei dieser Fokussierungsmethode befindet sich das Präparat im Zentrum des Messkreises. Bei der meist verwendeten θ/2θ Geometrie wird das Zählrohr mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit entlang des Messkreises bewegt, während sich das Präparat mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Detektors bewegt. Eintrittsblende, Präparat sowie Zählrohr befinden sich immer auf dem Fokussierungskreis, dessen Durchmesser mit Zunahme des Beugungswinkels stetig abnimmt. Bei der weniger verbreiteten θ/θ-Geometrie bleibt das Präparat unbewegt, während Röntgenröhre und Detektor mit gleicher Winkelgeschwindigkeit den Messkreis abfahren.

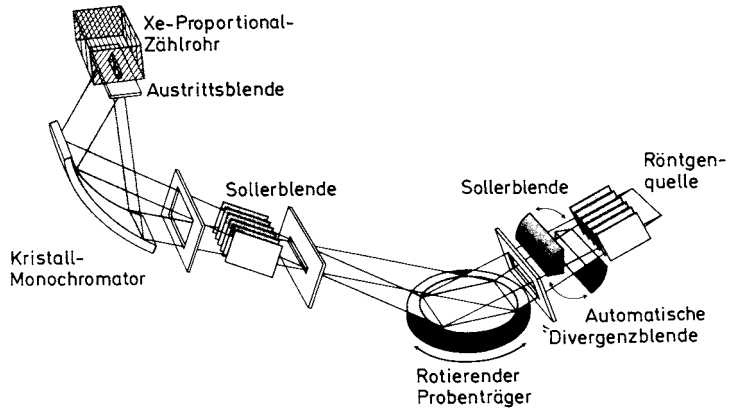


Die Bragg-Brentano-Fokussierung findet bei den meisten Zählrohrdiffraktometerverfahren Anwendung. Das ebene Präparat befindet sich in der Mitte des Messkreises. Die gebeugten Röntgenstrahlen werden mittels eines Zählrohres registriert, das sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit wie das Präparat während der Aufnahme bewegt.

E: Schlitzblende Eintritt
S_1: Sollerblenden Eintritt
P: ebenes Präparat
S_2: sekundärseitige Sollerbelenden
A: Austrittsblende
Z: Zählrohr

Abb.5: Bragg-Brentano Fokussierung [Krischner 94]

Als Monochromatoren für die Röntgenstrahlung können dünne Metallfolien (so genannte β-Filter), deren Ordnungszahl um eins niedriger ist als das eingesetzte Anodenmaterial der Röntgenröhre, eingesetzt werden. Ihre Absorptionskante liegt dann immer zwischen der K_α- und K_β-Strahlung der Röntgenquelle. Um $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ zu trennen, verwendet man für hochauflösende Pulverdiffraktometer Kristallmonochromatoren, an denen die zu trennende Röntgenstrahlung gebeugt wird. Der Kristallmonochromator kann als Primärmonochromator vor die Probe geschaltet werden oder als Sekundärmonochromator die von der Probe gebeugten Strahlen vor Eintritt in den Detektor monochromatisieren. Abb. 6 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Pulverdiffraktometers mit allen benötigten Komponenten.



Darstellung eines Zählrohrdiffraktometers mit automatischen Divergenzspalt, rotierendem Probenhalter und sekundärseitigem Kristallmonochromator.

Abb.6: Zählrohrdiffraktometer [Krischner 94]

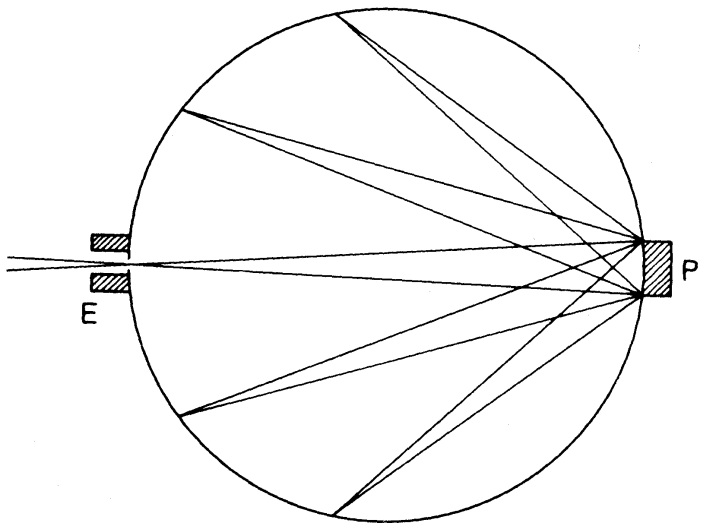
Die aus der Röntgenröhre austretenden Strahlen gelangen vor Aufprall auf die Probe auf ein Blendensystem, das aus Sollerblenden und automatischer Divergenzblende besteht, die ihren Öffnungsspalt so mit dem Beugungswinkel ändert, dass die Fläche des Brennflecks auf der Probenoberfläche unabhängig vom Beugungswinkel θ ist. Die von der Probe gebeugten Röntgenstrahlen treffen auf ein sekundäres Blendensystem, bevor sie auf einen gebogenen und damit fokussierenden sekundären Kristallmonochromator treffen. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass keine charakteristische

Röntgenstrahlung der Probe an den Detektor weitergegeben wird. Der Monochromator fokussiert die gebeugten Strahlen auf die Eintrittsblende eines Zählrohres (in der Zeichnung als Austrittsblende bezeichnet).

2.1.2 Die Guinier-Methode

Die Guinier-Methode stellt ein spezielles Verfahren der Pulverdiffraktometrie dar, mit deren Hilfe sich die Lage der Beugungsreflexe besonders exakt bestimmen lässt. Sie eignet sich daher als ein sehr genaues Verfahren zur Bestimmung der Gitterparameter kristalliner Verbindungen.

Die Guinier-Methode beruht auf der fokussierenden Anordnung von Seeman und Bohlin. Die Fokussierungsbedingung nach Seemann-Bohlin verlangt, dass Eintrittsspalt, Präparat und Detektor bzw. Film auf einem Fokussierungskreis liegen.



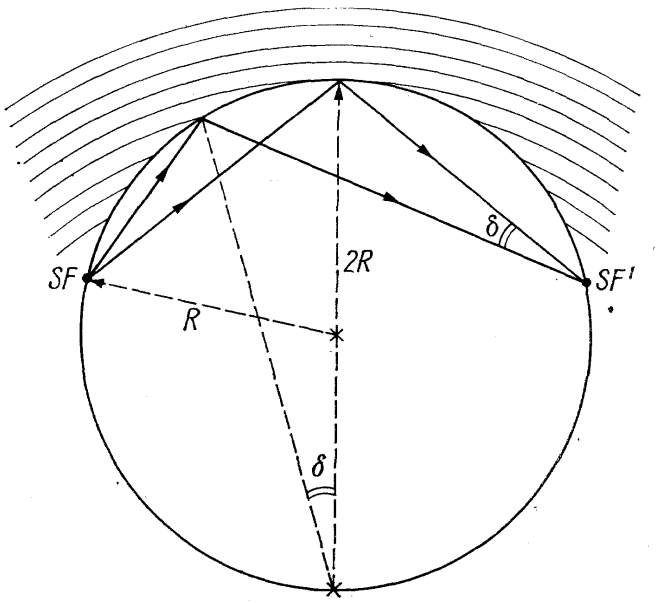
Das Prinzip der fokussierenden Methode nach Seemann-Bohlin besteht darin, Eintrittsblende für den Röntgenstrahl, beugende Probe sowie Detektor bzw. Film auf einen Kreis (den "Fokussierungskreis") anzuordnen. Aufgrund des Kreistheorems werden dann alle unter dem gleichen Glanzwinkel von der Probe gebeugten Röntgenstrahlen auf einen Punkt fokussiert.

Abb.7: Seemann-Bohlin-Anordnung [Krischner 94]

Da für eine gute Linienauflösung im Beugungsdiagramm streng monochromatische Röntgenstrahlung benötigt wird, verwendet man für dieses Verfahren einen Einkristall als Monochromator, in der Regel Quarz oder Silizium. Weil bei der Monochromatisierung von Röntgenstrahlen an Kristallen große Intensitätsverluste auftreten, werden fokussierende Monochromatoren eingesetzt [West 92]. Zusätzlich wird eine schärfere Abbildung der Interferenzlinien durch die Fokussierung erreicht.

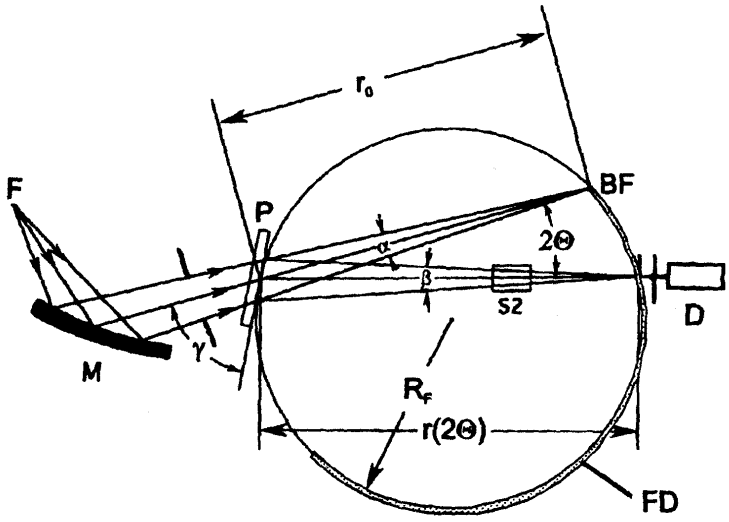
Zur Erzeugung der Primärstrahlung benutzt man eine Röntgenröhre mit einem Strichfokus (parallel zur Zylinderachse bzw. zum Eintrittsspalt). Zur Monochromatisierung wird der Primärstrahl an einer Netzebene von einem Einkristall mit möglichst wenig Gitterstörungen, die einen intensitätsstarken Beugungsreflex besitzt, gebeugt. Um den divergenten, monochromatiserten Strahl auf die Peripherie des Seemann-Bohlin-Fokussierungskreis zu bündeln, wird der Monochromator durch folgende Behandlung fokussierend: Das Kristallplättchen wird in Orientierung zur reflektierenden Netzebenenschar gebogen und auf der Konkavseite wird ein Hohlschliff so angebracht, dass er gegenüber der Krümmung durch das Biegen der Netzebenen die doppelte Krümmung, d.h. den halben

Krümmungsradius hat [Kleber 90]. Dies bewirkt, dass der Kristallmonochromator sowohl die Reflexionsbedingung (Einfallwinkel = Ausfallwinkel) erfüllt, als auch die Fokussierung erreicht wird.



Reflexions- und Fokussierungsbedingungen bei einem Monochromatorkristall:
Der Radius des zylindrischen Schliffes beträgt genau die Hälfte vom Krümmungsradius des gebogenen Kristallplättchens des Monochromators.

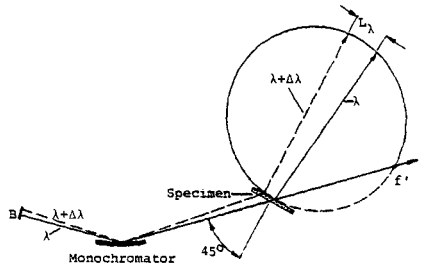
Abb. 8: Prinzip eines fokussierenden Monochromators [Kleber 90]



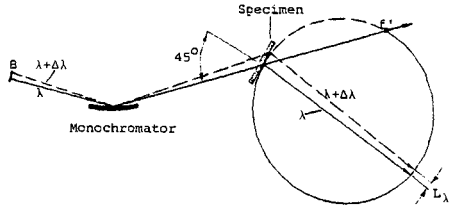
R_F:	Radius des Fokussierungskreises
r(2θ):	Abstand Probe-Detektor
r_0 =	r(2θ=0)
γ:	Transmissionswinkel
α:	Divergenzwinkel des einfallenden Strahlenbündels
β:	Konvergenzwinkel des gebeugten Strahlenbündels
S_2:	sekundärseitige Sollerblenden
F:	Röhrenfokus
M:	Monochromator
P:	Präparat
BF:	Bildfokus
D:	Zählrohrdetektor
FD:	Flächendetektor

Abb. 9: Grundriss eines Guinier-Diffraktometers in Transmissionsgeometrie [Hofmann 99]

Eine Besonderheit der Guinier-Anordnung ergibt sich daraus, dass sich je nach gegenseitiger Lage von Monochromator und Probe die Effekte der chromatischen Dispersion beider Komponenten addieren bzw. subtrahieren können [Brüderl 94]. Mit Hilfe der Subtraktionsstellung lässt sich dieser Fehler etwas minimieren.



Additionsgeometrie



Subtraktionsgeometrie

Abb. 10: Schematische Darstellung der Additions- und Subtraktionsgeometrie [Brüderl 94]
B: Röhrenbrennfleck
L_λ: Divergenz des gebeugten Röntgenstrahls durch chromatische Dispersion

2.1.3 Anwendungskriterien

Pulverdiffraktionsmethoden werden immer dann angewandt, wenn man integrierte Intensitäten benötigt, sei es für die Phasenanalyse oder die eigentliche Strukturbestimmung (Atomlagen). Die Guiniermethoden werden mit Vorteil angewandt, wenn genaue Gitterparameter (±0.0005 Å) gemessen werden sollen. Diese benötigt man z.B. bei der Untersuchung nichtstöchiometrischer Phasen, um die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Varianz der chemischen Zusammensetzung zu ermitteln.

2.1.4 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Mit dem Pulververfahren können nur Strukturen einfacher Verbindungen bestimmt werden. Nachteilig wirkt sich die Überlagerung der einzelnen Reflexe in dem Pulverbeugungsdiagramm aus; speziell bei Diagrammen mit sehr vielen Reflexen – also komplizierten Verbindungen – können oft die einzelnen Reflexe nicht voneinander unterschieden werden. Die Standardmethode zur Strukturbestimmung chemischer Verbindungen (speziell von komplizierten Biomolekülen) stellt daher die Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung dar. Zur weiten Verbreitung dieser messtechnisch aufwendigen Methode trug die hohe Automatisierung durch die Einführung von rechnergesteuerten Diffraktometern bei, bei denen die Steuerung des Goniometers und des Detektorkreises sowie die Aufnahme und Weiterleitung der gemessenen Reflexe an einen Computer automatisiert sind.

Bei der Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung wird im Gegensatz zur Pulverdiffraktometrie, bei der Beugung an sehr vielen Kristalliten gemessen wird, nur ein Einkristall vermessen. Tritt bei Einstrahlung von charakteristischer Röntgenstrahlung in ein Kristallpulver immer Beugung auf, so trifft das für die Einkristallmethode nicht zu. Es existieren zwei Möglichkeiten, bei einem Einkristall Röntgenbeugung zu erzielen:

1) Bei festgehaltener Kristallorientierung zur Röntgenquelle wird “weiße Röntgenstrahlung“ verwendet. Für jede Netzebenenschar mit bestimmten Netzebenenabstand gibt es eine Wellenlänge, die die Braggsche-Reflexionsbedingung erfüllt. Diese Vorgehensweise wird bei der Laue-Methode umgesetzt. Die Detektion der einzelnen Reflexe erfolgt mit Hilfe eines den Einkristall zylindrisch umgebenden Photofilms, auf dem man als Projektion der Netzebenen des Kristalls das so genannte Laue-Diagramm erhält. Die Laue-Methode hat jedoch kaum noch Bedeutung.
2) Bei charakteristischer Röntgenstrahlung wird der Beugungswinkel θ für jede Netzebene eingestellt. Dieses wird bei den so genannten Drehkristallmethoden umgesetzt. Bei diesen sorgt neben dem θ-Kreis (analog der Pulvermethode für den Detektor) ein Goniometer, auf dem der zu vermessende Einkristall aufgebracht wird, dafür, dass der Kristall um drei Achsen rotierbar ist, und somit jede Netzebene des Kristalls in Reflektionsstellung gebracht werden kann. Drehkristallmethoden stellen in der Einkristallstrukturanalyse den heutigen Standard dar. Die dafür eingesetzten Diffraktometer werden als “Vierkreis-Diffraktometer“ bezeichnet. Nachfolgende Erläuterungen in diesem Abschnitt beziehen sich daher nur auf diese Methode.

Derzeit auf dem Markt befindliche Geräte besitzen Drehachsen, die sich genauer als 10 µm in einem Punkt schneiden [Massa 96]. In diesem Punkt muss der Kristall genau zentriert werden, um eine genaue Gitterkonstantenbestimmung und Intensitätsbestimmung der Reflexe zu erhalten [Massa 96]. Bei der geometrischen Realisation der Vierkreisdiffraktometer haben sich zwei Bauarten durchgesetzt:

Bei der Eulergeometrie liegt ein orthogonales Drehachsensystem vor. Basis des Geräts ist der ω-Kreis, der in der horizontalen Ebene drehbar ist. Darauf steht ein senkrechter X-Kreis, auf dessen Innenseite der Goniometerkopfschlitten vertikal im Kreis fahren kann. Der Goniometerkopf lässt sich mit dem ϕ-Kreis um seine eigene Achse drehen. Der vierte Kreis ist koaxial zum ω-Kreis und trägt den Detektor.

Die Kappa-Geometrie besitzt einen gleichen ω- sowie θ-Kreis wie die Eulergeometrie. Statt des senkrecht zum ω-Kreis stehenden X-Kreises befindet sich der Kristallträgerarm auf einer um 50°

gegen die Horizontalebene geneigten κ-Achse. Die φ-Achse des Goniometerkopfes ist wiederum 50° gegen die κ-Achse geneigt.

Der Nachteil der Eulermethode liegt in der Abschattung durch den relativ massiven X-Kreis, welche zu einer Einschränkung des ω-Winkelbereichs sowie zu Schwierigkeiten bei der Einführung von Zusatzgeräten, wie z.B. Kühleinrichtungen, führen kann. Die κ-Methode eignet sich besser für das Anbringen von Zusatzgeräten, jedoch ist der obere Bereich bei "hängendem Goniometerkopf" schwieriger messbar. Aufgrund des Friedelschen Gesetzes müssen jedoch nur die Hälfte aller möglichen Reflexe vermessen werden, so dass die Unzugänglichkeit einzelner Reflexe normalerweise nicht ins Gewicht fällt.

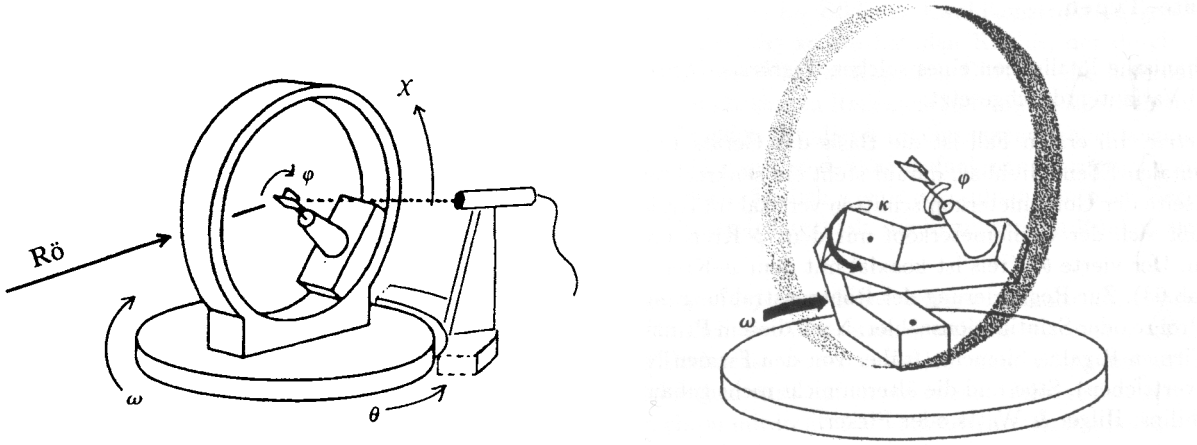


Abb. 11: Die zwei Goniometergeometrien: links die orthogonale Eulergeometerie, rechts die kappa-Geometrie, die mehr Platz für den Anbau von Zusatzgeräten zulässt [Massa 96]

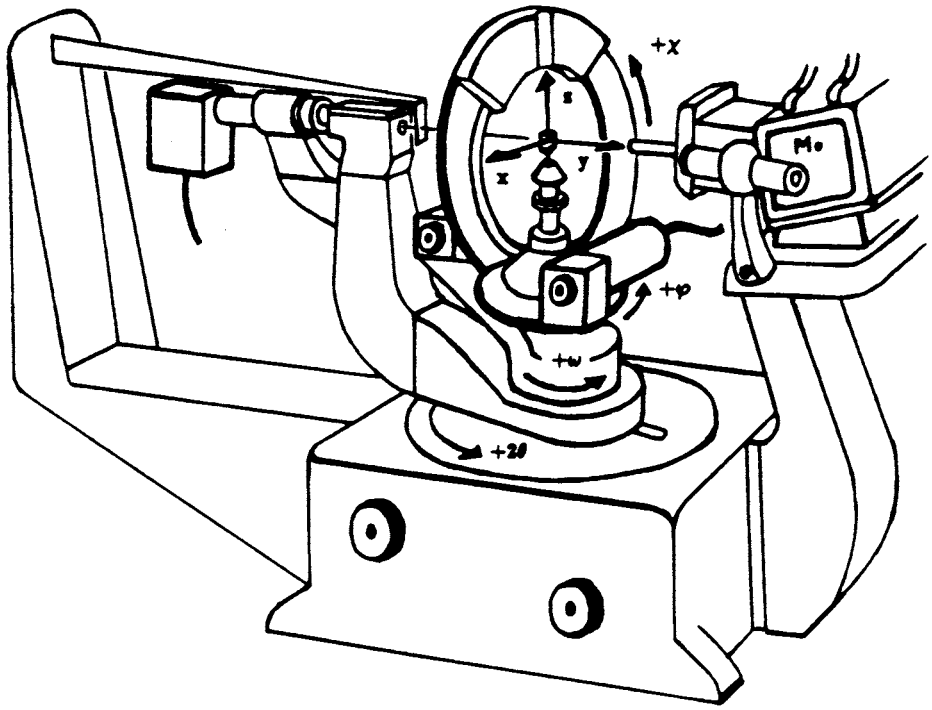


Abb. 12: Hilger&Watts-Vierkreisdiffraktometer mit Eulergoniometer und 2θ-Kreis für den Detektor [Kopf 86]

Um die einzelnen Reflexe ansteuern und vermessen zu können, muss die Lage des reziproken Gitters im Raum bekannt sein. Hierzu wird die Orientierungsmatrix herangezogen. Sie stellt eine 3x3-Matrix dar, die in reziproken Längeneinheiten [$Å^{-1}$] die Komponenten der reziproken Achsen jeweils in den drei Raumrichtungen des Kristall-Achsensystems angibt. In ihr ist also die grundlegende Information über die Abmessungen der reziproken Elementarzelle und ihrer Orientierung im Raum enthalten.

(10)
$$OM = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

Wenn die Lage eines beliebigen Reflexes h_r durch die Millerschen Indices beschrieben ist

(11)
$$h_r = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix},$$

so lassen sich die Einstellwinkel für das Goniometer, um den Reflex anzusteuern, berechnen:

(12)
$$OM \cdot \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_c \\ y_c \\ z_c \end{pmatrix} \Rightarrow (\theta, \omega, \chi, \varphi)$$

Die Orientierungsmatrix muss vor Beginn der Intensitätsmessung exakt bestimmt werden. Hierzu werden einige Reflexe vermessen, die möglichst gut im reziproken Raum verteilt sind. Dies kann durch eine Schwenkaufnahme, die auf einen Polaroidfilm abgebildet wird, geschehen. Aus den Filmkoordinaten einiger Reflexe werden die groben Winkelpositionen am Goniometer berechnet und dann verfeinert. Sie geben einen Satz an reziproken Gitterpunkten an, deren Lagen auf das Goniometerachsensystem bezogen wird. Durch Indizierungsprogramme wird versucht, in diese Punkte des reziproken Raums ein Gitter zu legen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, durch automatische Reflexsuchprogramme den Raum nach Reflexen abzusuchen, die dann als Basis für Indizierungsprogramme dienen. Für eine genaue Bestimmung der Orientierungsmatrix müssen in allen Richtungen des reziproken Raums genügend starke Reflexe mit hohen Indices zur Verfügung stehen. Mindestens 20 Reflexe werden benötigt und für Kristalle mit niedrigerer Symmetrie, bei denen die Anzahl der zu verfeinernden Kristallparameter zunimmt, entsprechend mehr [Massa 96]. Hilfreich ist die genaue Bestimmung der Kristallparameter durch vorhergehende pulverdiffraktometerische Untersuchungen.

2.2 Elektronenmikroskopie

Die Auflösung optischer Mikroskope ist durch die Wellennatur des sichtbaren Lichts (4000 Å ≤ λ ≤ 8000 Å) begrenzt. Nach Abbe ist die Auflösung, d.h. der kleinstmögliche Abstand x_{min} zweier Punkte, die auf der Bildebene gerade noch unterscheidbar durch Linsen projizierbar sind, limitiert durch die räumliche Ausdehnung und damit mögliche Überlagerung ihrer an Linsenblenden entstehenden Beugungsmaxima. Für die maximal erreichbare Auflösung in Abhängigkeit der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts ergibt sich [Vogel 95]:

(13) $$x_{min} = \frac{\lambda}{n \cdot \sin\varphi} \qquad \text{mit } \sin\varphi = r/f;$$

n: Brechungsindex des Mediums zwischen Objekt und Objektiv
r: Radius der Objektivblende,
f: Abstand Objekt – Objektiv ≈ Brennweite Objektiv
n·sinφ: "numerische Apertur"

Aufgrund des Wellen-Teilchendualismus kann man Elektronen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung, die sie erfahren, eine Wellenlänge zuordnen. Es stellt sich heraus, dass diese erheblich kleiner ist, als die des sichtbaren Lichts. Nach de Broglie besteht ein Zusammenhang zwischen Impuls eines Teilchens und seiner Wellenlänge:

(14) $$\lambda = \frac{h}{p}$$

$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s
p: Impuls des Teilchens

Für ein Elektronenmikroskop, das mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wird, resultiert ein Wert von etwa 0.025 Å. Jedoch sind Linsenfehler, die sich nie ganz unterdrücken lassen, für das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops entscheidender als die beugungstheoretische Grenze [Vogel 95].

Mit Elektronenmikroskopen lassen sich nicht nur submikroskopische Objekte beobachten, sondern es ist zusätzlich möglich, die Wechselwirkung des auftreffenden Elektronenstrahls mit der Probe für einige interessante Analysemethoden zu nutzen. So werden durch den Beschuss der Probe mit schnellen Elektronen automatisch charakteristische Röntgenstrahlen der Elemente der Probe freigesetzt, die für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy = EDXS) als Mikrobereichs-Elementaranalyse (räumliche Auflösung im TEM für hinreichend dünne Proben bis etwa 50 nm [Goodhew 91]) genutzt werden können. Da aufgrund der Wellennatur der Elektronen spontan Beugung an der untersuchten Probe entsteht, erhält man für genügend dünne – und damit für den Elektronenstrahl transparente Partikel – im Transmissionselektronenmikroskop "Hochenergie Elektronenbeugung" (high energy electron diffraction = HEED), welche zur kristallographischen Untersuchung kleinster Einkristalle herangezogen werden kann. So lassen sich für 1 µm × 1 µm Kristallite mit einer Dicke von 50 nm ohne Probleme Beugungsmuster aufzeichnen, während die für Röntgenbeugung kleinstmöglichen Kristalle 20-100-fach größer sind [Beeston 90]. Ideal für Elektronenbeugung sind Kristalle mit etwa 80 Å Schichtdicke (entspricht ca. 10-15 Elementarzellen) [Greis 99].

2.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie stellte die erste elektronenmikroskopische Methode dar. Die Grundzüge hierfür wurden 1931 von Ruska entwickelt und schon 1933 fertigte er das erste Elektronenmikroskop, das mit einer höheren Auflösung arbeitete als dies bei Lichtmikroskopen möglich ist [Römpp 90]. Bereits Ende der 30er Jahre wurden erste kommerzielle Transmissionselektronenmikroskope von Siemens, AEI und Hitachi entwickelt [Lange 81]. Die Leistungsfähigkeit heutiger Hochauflösungsgeräte liegt bei 0.2 bis 0.3 nm [Bethge 82].

Ein Transmissionselektronenmikroskop setzt sich aus den folgenden grundlegenden Bauteilen zusammen:

a) Hochvakuumapparatur
b) Strahlerzeugung
c) Kondensorlinsensystem
d) Objektbereich
e) Abbildungssystem
f) Aufnahmeteil

Dabei befinden sich die meisten Bauteile in einer vertikal angeordneten "Säule", die unter Hochvakuum steht. In aller Regel sind in der Reihenfolge Strahlerzeugersystem, Kondensorlinsensystem, Objektbereich, Abbildungssystem und Fluoreszenzschirm von oben nach unten in der Säule angeordnet.

a) Hochvakuumapparatur
Es liegt auf der Hand, dass die "Säule", in der der Elektronenstrahl erzeugt und durch verschiedene elektromagnetische Linsen beeinflusst wird sowie mit dem Objekt in Wechselwirkung tritt, unter Hochvakuum stehen muss, damit die freie Weglänge für die Elektronen genügend groß ist und der Elektronenstrahl nicht durch Stöße mit Gasteilchen geschwächt oder aufgeweitet wird. Jedoch werden an die verschiedenen Säulenabschnitte unterschiedliche Anforderungen an das Vakuum gestellt. Druckgradienten innerhalb der Säule sind beabsichtigt, um den Aufwand zu verringern. Man hält die Druckgradienten aufrecht durch kleine Blenden, die die einzelnen Rohrabschnitte trennen. Bildstörende Streuung von Elektronen tritt erst bei relativ hohen Drücken auf. Von Borries gibt z.B. für 70 kV-Elektronen einen zulässigen Gasdruck von $2 \cdot 10^{-3}$ Torr bei einer 60 cm langen Elektronenbahn an [von Borris 49, Lange 81]. Die Anforderungen an das Vakuum liegen im Strahlerzeugungsabschnitt wesentlich höher, da es bei dem geringen Abstand zwischen Wehnelt-Zylinder und Anode und den vorherrschenden hohen Spannungen bei unzureichendem Vakuum zu Entladungen käme. Das kathodenzerstörende Ionenbombardement soll außerdem möglichst gering gehalten werden. Dies ist besonders bei Spitzenkathoden (Feldemission, Lanthanhexaborid, Glühemissions-Spitzenkathoden) wichtig. Deshalb werden oft an den Strahlerzeugerteil zusätzliche Pumpen angebaut (z. B. Ionengetterpumpe). Für ein möglichst kohlenwasserstoffarmes Vakuum im Objektbereich wird oft zur Vermeidung von Kontaminationen der Probe eine Kryopumpe (Objektraumkühlung) angebracht.

Entsprechend der Vorvakuumbeständigkeit der einzelnen Pumpen ergibt sich häufig für das Hauptpumpensystem die typische Anordnung Öldiffusionspumpe – Rotationspumpe. Die Rotationspumpe, die als Vorvakuumpumpe für die Öldiffusionspumpe dient, pumpt nicht im Dauerbetrieb, sondern wird automatisch eingeschaltet, wenn der Druck im Vorvakuumbehälter einen für die Öldiffu-

sionspumpe kritischen Druck erreicht. Die Rotationspumpe dient auch der Vorevakuierung der belüfteten Schleusenkammern (Objekt, Film), bevor sie zum Hochvakuum der Säule geöffnet werden. Die Hochvakuumpumpe evakuiert die Säule auf Hoch- oder Ultrahochvakuum und kompensiert bei permanentem Betrieb die durch Lecks und Oberflächengasung entstehende Vakuumverschlechterung.

b) Strahlerzeugung

Die Erzeugung des Elektronenstrahls geschieht in einem Dreielektrodensystem, das auch als "Richtstrahler" bezeichnet wird. Es besteht aus einer Kathode als Elektronenquelle, einem Wehnelt-Zylinder als Strahlsteuerelektrode und der Anode zur Erzeugung eines elektrischen Feldes zur Beschleunigung der Elektronen. Die am häufigsten verwendete Kathodenart stellt die Haarnadelkathode dar. Durch Anlegen einer Spannung von einigen Volt erwärmt sich die Spitze des v-förmig gebogenen Drahtes aufgrund seines Eigenwiderstandes auf eine Temperatur von ca. 2300°C [Lange 81] und Leitungselektronen verlassen die Kathode aufgrund thermischer Anregung. Wegen seines hohen Schmelzpunktes wird bevorzugt Wolfram als Kathodenmaterial eingesetzt. Neben Wolframhaarnadelkathoden werden auch Lanthanhexaborid und Feldemissionskathoden relativ häufig eingesetzt. Der als Steuerelektrode verwendete Wehnelt-Zylinder umgibt die Kathode becherförmig und ist mit einer kleinen Lochblende zum Austritt der emittierten Elektronen versehen. Er besitzt gegenüber der Kathode negatives Potential, welches variabel einstellbar zur Regulierung des Kathodenstroms eingesetzt wird. Außerdem besitzt seine kreisförmige Blende, die sich auf negativem Potential gegenüber der Kathode befindet, die Eigenschaft einer elektrostatischen Sammellinse. Die Anode verfügt gegenüber der Kathode über das benötigte positive Beschleunigungspotential zum "Absaugen" der die Kathode umgebenden Raumladungswolke. Aus praktischen Gründen liegt die Anode auf dem Grundpotential der Säule und die Kathode befindet sich auf dem negativem Potential der Beschleunigungsspannung. Die Wehnelt-Spannung muss so hoch eingestellt werden, dass ein Sättigungsbetrieb (d.h. alle thermisch angeregten Elektronen werden von dem Anodenfeld abgesaugt) vermieden wird, da bei dieser Betriebsart der Strahlstrom stark abhängig von der Kathodentemperatur ist. Temperaturgradienten auf der Kathodenoberfläche würden so zu einer Abbildung von Kathodenstrukturen durch den Elektronenstrahl führen. Gleichmäßige Ausleuchtung des Strahls erzielt man im so genannten Raumladungsbetrieb. Hierbei wird die Wehneltspannung so hoch gewählt, dass sich eine Raumladung von emittierten Elektronen über der Kathodenoberfläche ausbildet. Aus dieser werden die Elektronen zur Anode hin beschleunigt und die Temperaturabhängigkeit des Strahlstromes entfällt.

c) Kondensorlinsensystem

Das Kondensorlinsensystem bildet den "cross over" (d.h. den engsten Strahlquerschnitt in der Nähe der Anode) auf das Objekt ab. Seine Aufgabe besteht in der Einstellung des Durchmessers und des Konvergenzwinkels, mit der der Elektronenstrahl auf die Probe fällt. Außerdem wird die Strahlbelastung der Probe durch Kondensorblenden herabgesetzt. Der Benutzer des Mikroskops kann durch Manipulation an diesem System den beleuchteten Bereich der Probe (spot size) und die Beleuchtungsintensität einstellen. Das Kondensorlinsensystem besteht meist aus zwei elektromagnetischen Linsen und den dazugehörigen Aperturblenden. Die erste Kondensorlinse, eine starke Linse, die mit nur wenigen festen Stromeinstellungen betrieben wird, verdichtet den Durchmesser des ca. 50 µm großen Elektronenstrahls auf etwa 1 µm [Flegler 95]. Die zweite schwächere Linseneinheit kann mit variablem Strom betrieben werden und steuert zusammen mit ihrer Blende den Strahldurchmesser auf der Probe und den dazugehörigen Konvergenzwinkel. Eine defokussierte zweite Kondensorlinse ermöglicht eine kleinere Bestrahlungsapertur der Probe und damit wird die Strahlkohärenz und die Auflösung größer, was aber mit einer schlechteren Beleuchtung verbunden ist. Bei defokussierter Linse wird der spot size allein durch die zweite Kondensorblende bestimmt.

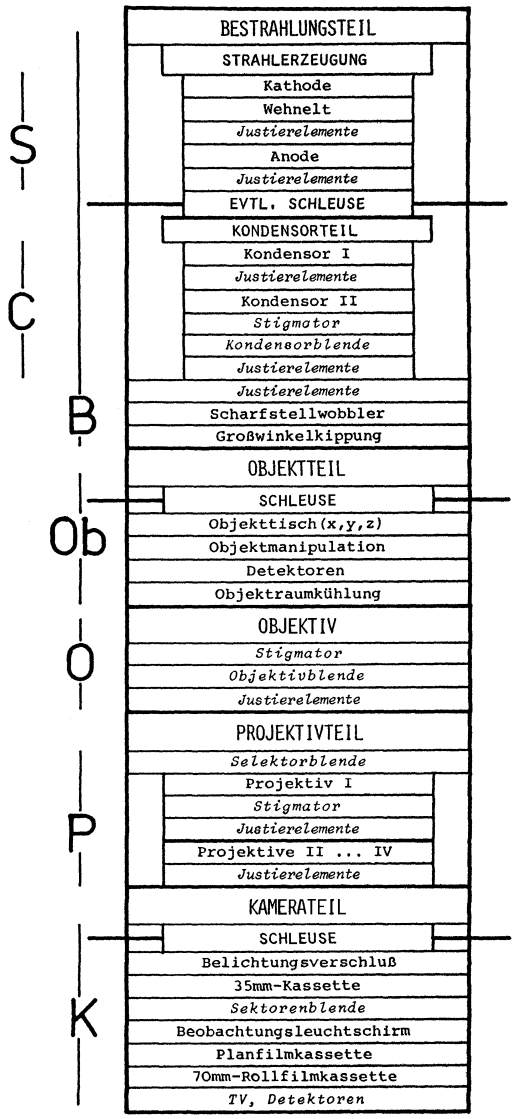
Kleinere Kondensoraperturblenden erzeugen dunklere Bilder, helfen aber, die Proben vor zu großen Elektronendosen zu schützen. Kleine Platin- oder Molybdänscheibchen mit Löchern unterschiedlicher Größe (ca. 100 bis 400 µm) dienen als Aperturblenden für die zwei Kondensorlinsen.

d) Objektteil

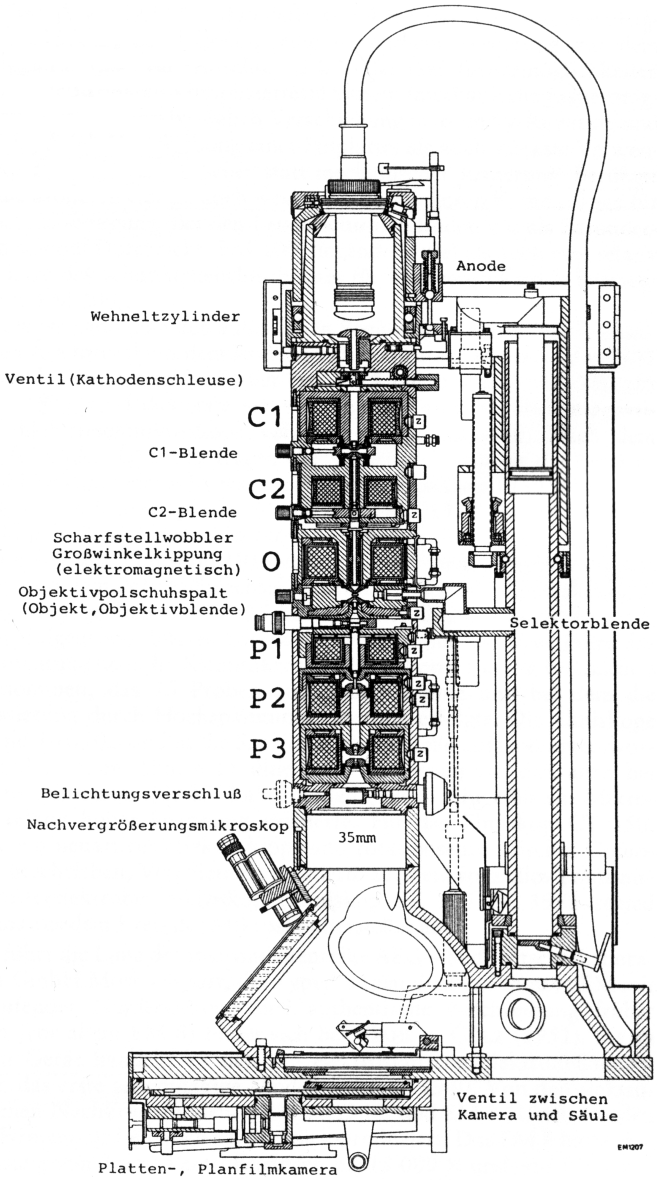
Unter dem Objektteil versteht man den Raum, in dem sich das Objekt im Mikroskop befindet, sowie den Zugang dazu, welcher eine Schleuse mit vorevakuierbarer Schleusenkammer umfasst. In der Regel enthält der Objektteil den als Objekttisch bezeichneten Bauteil, durch den Verstellbewegungen auf die Probe übertragen werden. Diese Verstellungen werden in der Horizontalebene (also senkrecht zur optischen Achse) als x- und y-Verschiebung bezeichnet und dienen der Auswahl des zu untersuchenden Probenbereichs. Eine Verschiebung entlang der vertikalen optischen Achse (z-Verschiebung) um wenige Zehntel Millimeter ermöglicht es, die Probe in die Gegenstandsebene des Objektivs zu bringen. Das Objekt, ein elektronenmikroskopischer Probenträger in Form eines Netzes mit wenigen Millimetern Durchmesser, wird in einen stabförmigen Objekthalter eingebracht. Dieser wird mit dem Präparat horizontal über eine vorzuevakuierende Schleuse in die Mikroskopsäule in Höhe des Polschuhspalts des Objektivs eingeführt. Der Probenhalter kann im Mikroskop zur Erstellung von Elektronenbeugung am Präparat um seine Längsachse und um eine senkrecht dazu auf der Horizontalebene befindliche zweite Kippachse gedreht werden (Zweikreisgoniometer mit Höhenverstellung in der 3. Achse). Die Anforderungen an das Vakuum im Objektraum sind hoch, da eine Kontamination des Präparats durch Kondensation von Dämpfen (Öl, Dichtungsfett) vermieden werden muss. Bei vielen Instrumenten wird daher eine Kryopumpe, dessen Kondensationsflächen in der Umgebung des Objektsitzes angebracht sind, eingesetzt. Im Objektbereich in der Nähe der Polschuhe befinden sich auch die Detektoren für die charakteristische Röntgenstrahlung für die EDX-Spektroskopie.

e) Abbildungssystem

Das Abbildungssystem stellt den wichtigsten Teil des Transmissionselektronenmikroskops dar, weshalb höchste Anforderungen an das Linsensystem gestellt werden müssen. Das Abbildungssystem besteht aus der Objektivlinse mit Blende und mehreren Projektivlinsen mit Blenden, die darunterliegend in der Säule angeordnet sind. Die Objektivlinse, deren Polschuhe aufgrund ihrer sehr kleinen Brennweite in Höhe des Objekts angeordnet sind, entwirft das erste Zwischenbild des Objekts. Der Objektivstrom ist besonders gut stabilisiert und fein verstellbar, da durch Änderung der Anregung des Objektivstroms die Fokussierung (d.h. Scharfstellung des Bildes) eingestellt wird. Ein wesentlicher Bestandteil des Objektivsystems ist die Objektivblende, die im Polschuhspalt des Objektivs angebracht ist. Die Objektivblende legt den Winkelbereich der gestreuten Elektronen, die an der Bilderzeugung beteiligt sind, fest. Damit bestimmt der Blendendurchmesser das absolute Auflösungsvermögen des Mikroskops. Ein hohes Auflösungsvermögen verlangt eine große Apertur, d.h. große Objektivblende. In vielen Fällen wird jedoch die höchste Auflösung nicht benötigt, so dass die Blende zur Erhöhung des Bildkontrastes durch Fernhalten von mit größerem Winkel an der Probe gestreuten Elektronen eingesetzt werden kann (Streuabsorptionskontrast). Die Objektivblende wird deshalb häufig auch als Kontrastblende bezeichnet. Das Projektivlinsensystem besteht in der Regel aus 3-4 Projektivlinsen. In Abhängigkeit von der Anregung der ersten Projektivlinse, auch Zwischen- oder Beugungslinse genannt, wird entweder das vom Objektiv entworfene Zwischenbild oder das Beugungsbild durch das Projektivlinsensystem vergrößert und auf den Ausgabeschirm projiziert.



schematische Darstellung der Baugruppen und ihrer Hauptbestandteile eines Transmissionselektronenmikroskops



Schnitt durch die Säule des Philips EM 300/301

Abkürzungen
- S: Strahlerzeugungsteil
- C: Kondensorteil
- B: Bestrahlungsteil als Ganzes
- Ob: Objektteil
- O: Objektiv
- P: Projektivteil
- K: Kamerateil

Abkürzungen
- C1, C2: Kondensorlinsen
- O: Objektivlinse
- P1, P2, P3: Projektivlinsen

Abb. 13: Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops; beide Zeichnungen aus [Lange 81]

f) Aufnahmeteil
Der Aufnahmeteil des Transmissionselektronenmikroskops besteht in der Regel aus einem Fluoreszenzschirm, auf dem die Abbilder des Objekts oder die Beugungsbilder direkt betrachtet werden können und einer Kamera. In einigen Geräten kann auch eine Videokamera die Bilder zu einem Computermonitor senden. Über dem Fluoreszenzschirm lässt sich noch ein kleiner Scharfstellleuchtschirm mit einem festen Neigungswinkel einfahren, auf dem man mit einem Nahvergrößerungsmikroskop Details des Leuchtschirmbildes studieren kann. Zur Aufnahme von Abbildungen auf einen Film wird der Fluoreszenzschirm beiseite geklappt und die Elektronen tragen direkt zur Schwärzung des Films bei. Das Filmmaterial muss über eine Schleuse in das Mikroskop eingebracht werden.

2.2.1.1 Abbildungsmodi eines Transmissionselektronenmikroskops

Beim Durchdringen eines Elektronenstrahls durch ein genügend dünnes Präparat entstehen hinter dem Präparat zweierlei Informationen. Durch die Wellennatur der Elektronen entsteht Beugung. Die nicht gebeugten Elektronen liefern ein Durchleuchtungsbild der Probe. Das Objektiv, die erste Linse hinter dem durchstrahlten Präparat im TEM, trennt dieses Informationsgemisch in zwei räumlich voneinander getrennte Ebenen auf. Da das Objektiv eine Sammellinse ist, gilt für sie, dass parallel einfallende Strahlenbündel sich in einem Punkt auf der hinteren Brennebene vereinigen. Ein beliebiger gebeugter Elektronenstrahl, der nicht parallel zur optischen Achse verläuft, wird sich also auf einem Punkt auf der hinteren Brennebene, der nicht zur optische Achse gehört, vereinigen. Der nicht gebeugte Strahl schneidet die optische Achse in Höhe der hinteren Brennebene. Auf der hinteren Brennebene des Objektivs entsteht das Beugungsbild. Das Durchleuchtungsbild wird auf der Bildebene des Objektivs abgebildet.

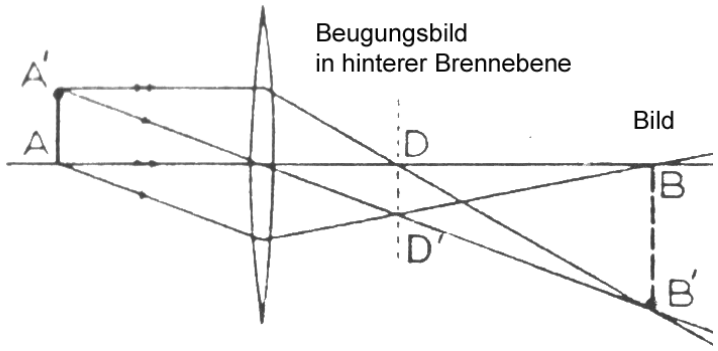
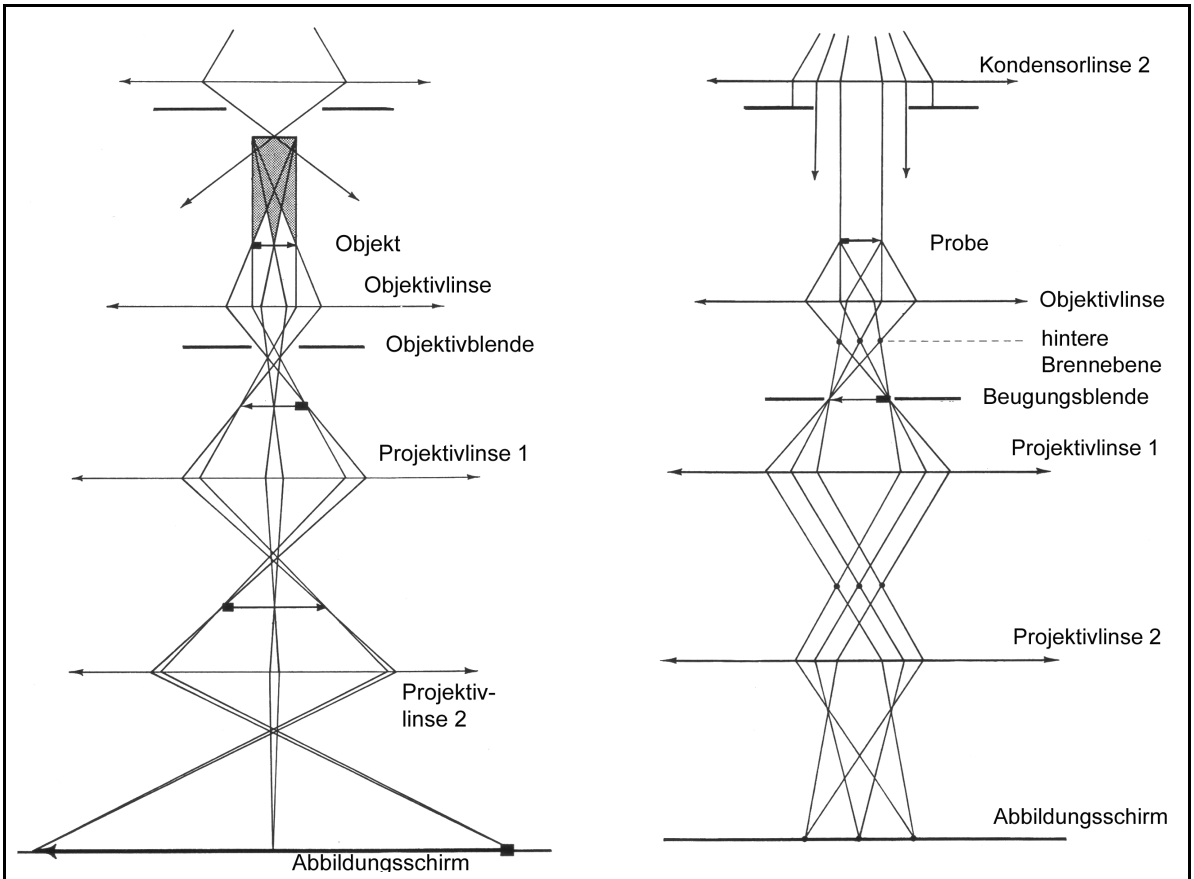


Abb. 14: Beugungsbild und Bild werden von einer Sammellinse erzeugt [Goodhew 91]

Der gewählte Abbildungsmodus des TEMs hängt lediglich von der Fokussierung der ersten Projektivlinse (auch als Zwischen- oder Beugungslinse bezeichnet) ab. Sie besitzt zwei Fokussierungseinstellungen: Wird die Beugungslinse auf die Bildebene des Objektivs fokussiert, so wird das Durchstrahlungsbild der Probe über das Projektivlinsensystem vergrößert auf das Abbildungssystem weitergeleitet. Bei Fokussierung auf die hintere Brennebene des Objektivs hat nur das Beugungsbild die Chance, die Säule bis zum Leuchtschirm zu passieren. Durch Variation der Anregungen der restlichen Projektivlinsen kann das Beugungsbild verschieden stark vergrößert auf den Leuchtschirm projiziert werden. Die Kameralänge beschreibt dabei dieses Vergrößerungsverhältnis. Sie ist definiert als der Abstand, bei dem ein gleich großes Beugungsbild ohne Linsen erzeugt würde. Für die Feinbereichsbeugung (SAD, selected area diffraction) wird eine Blende, die sich im unteren Teil der Mikroskopsäule auf Höhe eines späten Zwischenbildes befindet, zur Begrenzung des gebeugten Bereichs verwendet. Sie wird als Feinbereichsblende oder Beugungsblende bezeichnet.



Abbildungsmodus Beugungsmodus

Abb. 15: Strahlengänge für die beiden Abbildungsmodi des TEMs [Beeston 90]

2.2.1.2 Elektronenbeugung (HEED)

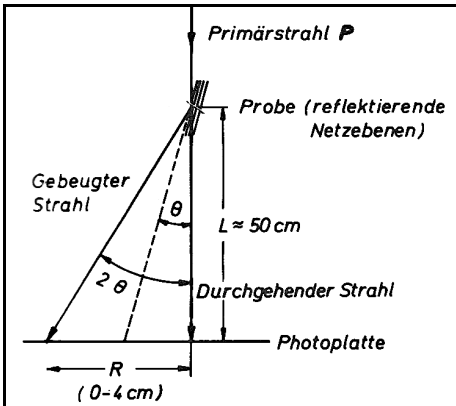


Abb. 16: vereinfachter Strahlengang bei der Beugung des Elektronenstrahls an einer Probe im TEM [v. Heimendahl 70]

Aufgrund der Wellennatur beschleunigter Elektronen entsteht beim Durchgang eines Elektronenstrahls im Transmissionselektronenmikroskop durch eine Probe Beugung, wie dies schematisch in Abb. 16 dargestellt ist. Sie wird daher als Elektronenbeugung oder HEED bezeichnet.

Im Gegensatz zur Röntgenbeugung werden die Elektronen nicht an den Hüllenelektronen, sondern an den Atomkernen der Probe gebeugt. Die dabei auftretende Wechselwirkung ist um den Faktor 10^6 bis 10^7 größer als die von Röntgenstrahlung bei herkömmlichen Diffraktionsmethoden [v. Heimendahl 70]. Dies ermöglicht die Beobachtung sehr schwacher Reflexe, wie z.B. Überstrukturreflexe, die bei Perowskitstrukturen häufig auftreten. Bei gängigen Beschleunigungsspannungen ist die Wellenlänge der Elektronen erheblich kleiner als die Wellenlänge von Röntgenstrahlen. Dies führt zu viel kleineren Glanzwinkeln als bei der Röntgenbeugung. Für übliche Beschleunigungsspannungen liegt θ auch für höher indizierte Reflexe unterhalb von 2°. Die reflektierenden Netzebenen liegen daher nahezu parallel zum Primärstrahl. Weil

die Bragg´sche Reflexionsbedingung für das Entstehen von Beugungsintensitäten zwar ungefähr aber nicht exakt erfüllt sein muss, stellt das Beugungsdiagramm ein Punktdiagramm, und nicht nur einen einzelnen Beugungspunkt, dar. Die physikalische Ursache für diese Flexibilität der Reflexionsbedingung liegt in der begrenzten räumlichen Ausdehnung der beugenden Kristallite. Die Abweichung der Netzebenenorientierung von der Ausrichtung mit maximaler Beugungsintensität lässt sich darstellen als:

(15) $$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} + \vec{s}$$

mit $\vec{s}$: Abweichung vom exakten Fall der Braggschen Gleichung

Nach der kinematischen Beugungstheorie ergibt sich für die Amplitude der gebeugten Welle an einem Kristalls mit nur einer Atomsorte als vereinfachende Annahme:

(16) $$A(\vec{k}) = f(\theta) \cdot \int_{\text{Kristall}} \exp(2\pi i \cdot \vec{s} \cdot \vec{r}) dV$$

Für den Fall eines quaderförmigen Kristalls ergibt die Integration [v. Heimendahl 70] :

(17) $$A(\vec{s}) \propto \frac{\sin(\pi \cdot s_x \cdot a)}{\pi \cdot s_x} \cdot \frac{\sin(\pi \cdot s_y \cdot b)}{\pi \cdot s_y} \cdot \frac{\sin(\pi \cdot s_y \cdot c)}{\pi \cdot s_z}$$

a, b, c: Abmessungen des Kristalls

s_x, s_y, s_z: Komponenten des Abweichungsvektors $\vec{s}$

Nach Gleichung (17) führen unendlich große Kristallabmessungen zur Delta-Funktion. Beugung tritt nur dann auf, wenn die Ewaldkugel exakt einen reziproken Gitterpunkt schneidet. Für den Fall einer "dünnen Folie", in der die Kantenlänge a des Kristallits klein ist und parallel zum Primärstrahl verläuft, tritt nach

(18) $$I \propto \left(\frac{\sin(\pi \cdot s_x \cdot a)}{\pi \cdot s_x} \right)^2$$

merklich Intensität für alle Richtungen $\vec{k}$ auf, die einen Abweichungsvektor $\vec{s}$ parallel zum Primärstrahl aufweisen. Aus den reziproken Gitterpunkten in der Ewaldkonstruktion werden deshalb Stäbe (streaks) mit einer Orientierung parallel zum Wellenvektor des Primärstrahls $\vec{k}_0$ und einer Länge in der Größenordnung von 1/a. Da aufgrund der geringen Wellenlänge der Radius der Ewaldkugel groß und damit ihre Krümmung relativ klein zu den Abständen reziproker Gitterstäbe ist, werden von ihr ganze Ebenen von reziproken Gitterstäben geschnitten. Dies hat die entscheidende Konsequenz, dass die Beugungsdiagramme in der Elektronenbeugung nahezu ebene Schnitte durch das reziproke Gitter des untersuchten Kristalls darstellen. Am Rand des Beugungsbildes kann die Oberfläche der Ewaldkugel eventuell streaks benachbarter Ebenen des reziproken Gitters schneiden, was zu Abbildungen von Reflexen höherer Laue-Zonen an den Rändern des Beugungsdiagramms führt. HEED führt daher zu den übersichtlichsten und intuitiv am leichtesten verständlichen Beugungsdiagrammen aller gängigen Beugungsmethoden.

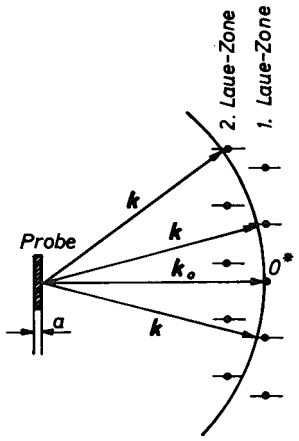


Abb. 17: Die Ewaldkugel schneidet Ebenen reflexionsfähiger reziproker Gitterstäbe (streaks). [v. Heimendahl 70]

Die Orientierung beugender Netzebenen zum Elektronenstrahl kann in guter Nährung beschrieben werden, indem alle reflektierenden Netzebenen parallel zum Primärstrahl angeordnet sind. In der Kristallographie werden Ebenen, die alle eine gemeinsame Gerade enthalten, auch als Ebenen einer Zone bezeichnet. Der Primärstrahl stellt also, wie in Abb. 18 zu sehen, die Zonenachse aller reflektierenden Netzebenen dar. Das Beugungsmuster wird aus oben genannten Gründen ebenfalls als Zone bezeichnet und ihre Orientierung im reziproken Gitter wird mit dem Zonensymbol [uvw] beschrieben. Das Zonensymbol [uvw] ergibt sich entsprechend Gl. 19 aus dem Kreuzprodukt der Indizierungen zweier Reflexe, wobei die Reflexe so gewählt werden müssen, dass sie mit dem Ursprung (nicht gebeugter Strahl, 000*) nicht auf einer Linie liegen.

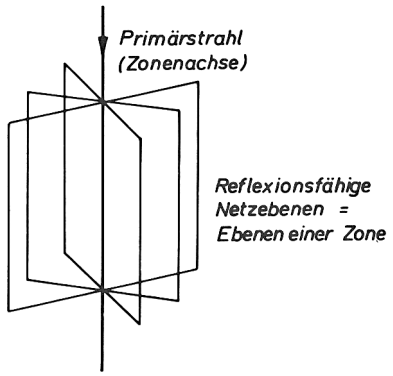


Abb. 18: Primärstrahl als Zonenachse beugender Netzebenen [v. Heimendahl 70]

(19)
$$u = k_1 \cdot l_2 - l_1 \cdot k_2$$
$$v = l_1 \cdot h_2 - h_1 \cdot l_2$$
$$w = h_1 \cdot k_2 - k_1 \cdot h_2$$
mit $h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$: Indizierungen zweier Reflexe einer Zone

Aufgrund der kleinen Glanzwinkel vereinfacht sich die Bragg´sche Gleichung mit n = 1 zu:

(20)
$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \theta$$

Aus der in Abb. 16 dargestellten Abbildungsgeometrie für die Reflexe ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d und der Lage der dazugehörigen Reflexe im Beugungsdiagramm:

(21)
$$\frac{\lambda}{d} = \frac{R}{L}$$

R: Abstand des Reflexes vom Nullpunkt
(= Lage des ungebeugten Strahls)
L: Kameralänge

Die Kameralänge L steht nicht in direktem Zusammenhang mit den geometrischen Abmessungen der Säule des Mikroskops, sondern ist eine durch elektromagnetische Linsensysteme eingestellte Größe. Die Größen λ und L werden zur “Kamerakonstante“ zusammengefasst:

(22)
$$d_{hkl} = \frac{K}{R_{hkl}} \qquad \text{mit } K = \lambda \cdot L$$

Zur Illustration sind in Abb. 19 Beugungsbilder einer einfachen kubischen Kristallstruktur sowie die dazugehörigen Kristallorientierungen zum Elektronenstrahl (= Primärstrahl) dargestellt.

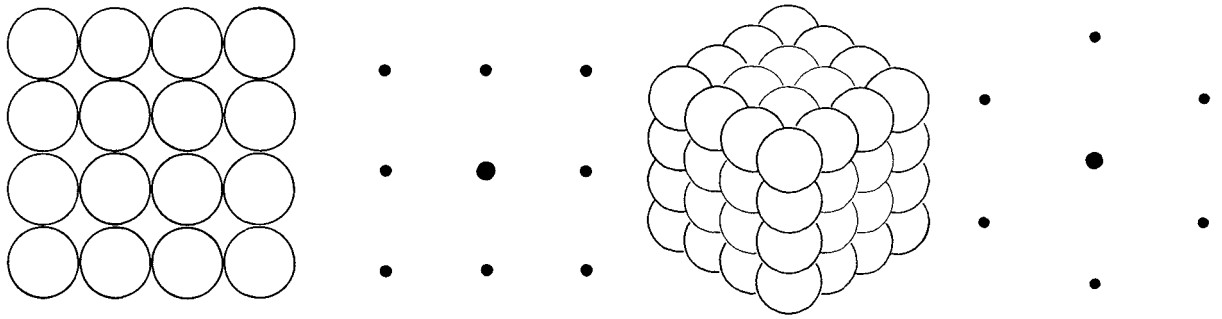


Abb. 19: Die kubischen Zonen [100] (links)und [111] (rechts) als Beugungsbilder mit den entsprechenden Orientierungen des Kristalls zum Elektronenstrahl, der senkrecht zur Papierebene steht [Beeston 90].

Kameralänge und somit auch Kamerakonstante können bei verschiedenen Aufnahmen durch ein und dasselbe Gerät aufgrund unterschiedlicher Justierung um ca. ±6% variieren [Ziel 95]. Diese Schwankungen zwischen verschiedenen Aufnahmen sind vor allem auf eine leichte Änderung der Probenposition bezüglich der Strahlachse zurückzuführen. Liegt der Kristall nicht exakt auf der Dreh- und Kippachse des Goniometers (euzentrischer Punkt des Probenhalters), so ändert er seine Höhe im Gerät bei jeder Rotation von einer Zone zur nächsten [Ziel 95]. Zur Beschreibung dieses Phänomens und der Überprüfung der Richtigkeit einer Indizierung einer HEED-Aufnahme wird die "experimentelle Kamerakonstante" K_{exp} herangezogen, die für jeden Reflex wie folgt berechnet werden kann:

(23) $$K_{exp,hkl} = d_{hkl,ber} \cdot R_{hkl}$$

$K_{exp,hkl}$: experimentelle Kamerakonstante für den Reflexe hkl
$d_{hkl,ber}$: berechneter Netzebenenabstand für den Reflex hkl (aus Strukturmodell und Röntgen-Pulveraufnahmen, speziell Guinieraufnahmen)
R_{hkl} : Abstand des Reflexes hkl vom Nullpunkt der HEED-Aufnahme

Die für jeden Reflex auf diese Weise ermittelten Werte für $K_{exp,hkl}$ müssen für eine richtige Indizierung hinreichend dicht am "theoretischen Wert" für das Gerät ($K = \lambda \cdot L$) liegen. Des weiteren dürfen sie innerhalb einer aufgenommenen Zone untereinander nur in geringem Maße voneinander abweichen (±2%, [Ziel 95]).

2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ist von allen Elektronenmikroskopen der Typ, der am meisten verbreitet ist. Ein entscheidender Vorteil ist die einfache Probenpräparation, da die Proben nicht durchstrahlt werden und daher massive Probekörper untersucht werden können, während in der Transmissionselektronenmikroskopie oft mit Dünnschliffen gearbeitet werden muss. Daneben besitzen Rasterelektronenmikroskope eine nicht zu übertreffende große Schärfentiefe und einen breiten Vergrößerungsbereich ($10 - 10^5$). Bei einem REM wird das Objekt mit einem Elektronenstrahl "abgerastert". Im Gegensatz zum TEM werden nicht die mit der Probe wechselwirkenden Strahl-

elektronen zur Bildentstehung herangezogen, sondern aus der Probe aufgrund der Wechselwirkung mit den Strahlelektronen austretende Sekundärelektronen. Die Menge an austretenden Sekundärelektronen wird synchron mit dem Rastersignal an ein Ausgabegerät weitergeleitet. Das maximale Auflösungsvermögen liegt oft bei ca. 4 nm [Flegler 95] und ist durch die Größe des Brennflecks und das Wechselwirkungsvolumen des Elektronenstrahls mit der Probe begrenzt.

Die wichtigsten Bauteile eines Rasterelektronenmikroskops sind:

- Vakuumanlage, Schleuse für Probe
- Säule mit Bauteilen zur Erzeugung und Fokussierung des Strahls auf die Probe
- Detektor für aus dem Objekt austretende Elektronen
- Bildaufzeichnung, Ausgabegeräte

Vakuumanlage: Durch eine Kombination aus Rotationspumpe (Vorvakuum) und nachgeschalteten Öldiffusions-, Turbo- oder Getterpumpen (Hochvakuum) wird die Säule evakuiert. Die Probe wird über eine vorevakuierbare Schleuse auf den Probentisch in der Säule eingeführt.

Strahlerzeugung und –fokussierung: Wie beim TEM befindet sich oben in der Säule die Elektronenkanone, die, wie im Abschnitt über Transmissionselektronenmikroskopie beschrieben, eine typische Triodenanordnung darstellt. Die Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen einigen hundert Volt und 40 kV. Durch ein Kondensorlinsensystem wird der Strahl gebündelt und durch die Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Ablenkspulen innerhalb der Objektivlinse sorgen dafür, dass der Elektronenstrahl auf der Probe in einem definierten Raster hin- und herläuft.

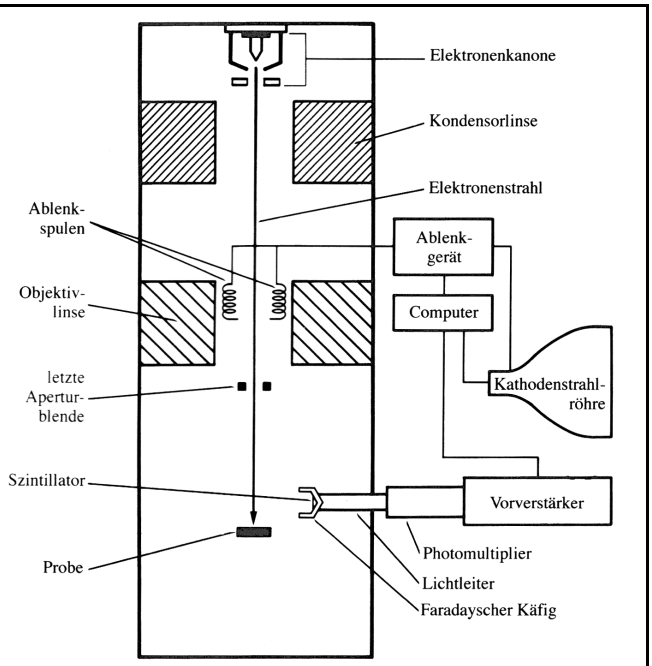


Abb. 20: schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops [Flegler 95]

Detektor: Am häufigsten eingesetzt werden Detektoren zum Nachweis von inelastisch aus der Probe gestreuten Sekundärelektronen niedriger Energie (Everhart-Thornley-Detektor). Aufgrund ihrer niedrigen Energien (bis ca. 50 eV) können sie mit Potentialen von ca. +300 V, die im Kollektorschirm des Detektors herrschen, abgesaugt werden. Innerhalb des Detektors werden die abgesaugten Elektronen mit einer Spannung von ca. 12 kV auf einen Kollektor beschleunigt und beim Auftreffen auf dem Kollektor in Lichtimpulse umgewandelt. Die Photonen werden durch einen Photomultiplier und verschiedene Verstärker in Spannungssignale überführt.

Ausgabegerät, Bildaufzeichnung: REM-Bilder werden gewöhnlich auf Kathodenstrahlröhren ausgegeben. Dabei wird zur Auslenkung des Elektronenstrahls das gleiche Spannungssignal zeitlich synchron wie zum Abrastern der Probe verwendet. Die Intensität jedes Leuchtpunktes wird mit der Ausgangsspannung des Detektors moduliert. Bei Verwendung von Kathodenstrahlröhren werden eine Röhre für die visuelle Betrachtung der Bilder und eine weitere für die fotografische Aufnahme von Bildern verwendet. Für die visuelle Betrachtung werden Leuchtstoffröhren mit einer längeren Nachleuchtdauer benötigt. Diese besitzen jedoch eine grobkörnige Fluoreszenzschicht und liefern eine dementsprechend

niedrige Auflösung. Für fotografische Aufnahmen wird deshalb eine Röhre mit einer feineren Beschichtung verwendet. Modernere Rasterelektronenmikroskope geben die Bilder über PC-Monitore aus, indem die Bilder dem Computer über eine Videokamera zugeführt werden.

2.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Trifft ein mit hohen Spannungen beschleunigter Elektronenstrahl auf eine Probe, so emittiert diese unter anderem charakteristische Röntgenstrahlung. Der zugrunde liegende Mechanismus ist das "Herausschlagen" von Elektronen aus inneren Schalen der Atome und das Auffüllen dieser Löcher mit Elektronen aus äußeren Schalen. Die beim Auffüllen dieser Lücken entstehende Strahlung ist charakteristisch für die einzelnen Atomsorten und wird deshalb als charakteristische Röntgenstrahlung bezeichnet. Neben der charakteristischen Röntgenstrahlung entsteht kontinuierliche Röntgenbremsstrahlung durch die negative Beschleunigung, die Elektronen beim Eindringen in die Probe erfahren. Sie umfasst einen Energiebereich von null bis zur kinetischen Energie der Elektronen des Primärstahls und ist in Röntgenspektren mitverantwortlich für den Untergrund.

Elektronenmikroskope liefern daher als Nebenprodukt eine Möglichkeit zur Elementanalyse der untersuchten Probe, wenn nahe der bestrahlten Probe ein Röntgendetektor, der Röntgenquanten unterschiedlicher Energie diskriminieren kann, eingesetzt wird. Für die Aufnahme von Röntgenspektren im Elektronenmikroskop gibt es die Möglichkeit, die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung zu messen (Wellenlängendispersive Röntgenspekroskopie, WDXS) oder ihre Energie zu ermitteln (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, EDXS). Die Vorteile der EDXS gegenüber dem wellenlängendispersivem Verfahren liegen in der simultanen Bestimmung vieler Elemente gleichzeitig, der größeren Empfindlichkeit bei kleineren Strahlströmen (wichtig für organische Proben) und der erheblich geringen Aufnahmezeit für Spektren [Flegler 95]. Dem steht das größere spektrale Auflösungsvermögen der WDXS-Methode gegenüber, welches die Bestimmung benachbarter Elemente erleichtert. In aller Regel ist damit die EDXS die Methode der Wahl. Sie wurde in der vorliegenden Arbeit eingesetzt und soll hier ausschließlich behandelt werden.

Als Detektor für Röntgenstrahlen wird in der EDX-Spektroskopie ein Siliziumkristall eingesetzt. Trifft ein Röntgenquant auf den Kristall, so entstehen eine seiner Energie proportionale Anzahl von Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband. Wird an den Kristall eine Spannung angelegt, so fließt ein Stromimpuls mit einer der Energie des Röntgenquants proportionalen Stromstärke, wenn ein Röntgenquant den Kristall trifft. Aus messtechnischen Gründen muss der Strom, der in Ruhe durch den Detektor fließt, möglichst klein sein. Dazu werden folgende Maßnahmen getroffen: Das Silizium wird mit Lithium dotiert und als gesperrter pin-Übergang ausgelegt und ferner wird der Kristall mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die Halbleiterleitfähigkeit herabzusetzen. Zum Schutz des Detektorkristalls vor Kondensation von Verunreinigungen aus dem Probenraum auf seiner kalten Oberfläche ist er durch ein dünnes Berylliumfenster geschützt. Obwohl das Fenster nur einige Mikrometer dick ist, absorbiert es sämtliche Röntgenstrahlung mit weniger als 1 keV. Daher lassen sich im Fensterbetrieb nur die "schweren" Elemente (ab Natrium) nachweisen.

Einige Detektoren können für kurze Zeit unter ausgezeichneten Vakuumbedingungen im fensterlosen Betrieb arbeiten. Mit ihnen lassen sich dann die leichten Elemente bis hinunter zum Bor nachweisen. Komplettiert wird das in der Mikroskopsäule eingebaute Bauelement des EDX-Spektrometers durch einen Feldeffekttransistor direkt hinter dem Detektorkristall, zur Verstärkung der Stromimpulse, der ebenfalls unter Stickstoffkühlung steht, sowie Kollimatoren vor dem Beryllium-

fenster zum Abfangen von Streustrahlung (Verhindern von "Systempeaks"). Die Stromimpulse werden in Bauteilen außerhalb der Säule weiter elektronisch verarbeitet und schließlich in einem Vielkanalanalysator nach Stärke der Impulse bzw. Energie der Röntgenquanten in einzelne Kanäle sortiert.

Die Ausgabe des Spektrums erfolgt auf einem Monitor als Histogramm, in dem die Zählrate der einzelnen Kanäle gegen die Energie, die den einzelnen Kanälen entspricht, aufgetragen ist. Die qualitative Auswertung des Spektrums, d.h. die Zuordnung der Peaks zu einzelnen Elementen, erfolgt automatisch per Datenverarbeitung. Die spektrale Auflösung liegt bei ca. 100-200 eV [Goodhew 91]. Gegenüber anderen Methoden der Elementanalyse (Neutronenaktivierung, Atomabsorptionsspektroskopie, induktiv gekoppelte Plasmaspektroskopie), deren Nachweisgrenzen im ppm-Bereich liegen, ist die EDXS nicht so empfindlich und liefert Nachweisgrenzen im ‰-Bereich. Ein unstrittiger Vorteil dieser Methode liegt jedoch in der einzigartigen Möglichkeit, mit ihr die räumliche Verteilung von verschiedenen Elementen in kleinsten Probenbereichen zu untersuchen. Sie wird daher häufig als Röntgenmikrobereichsanalyse bezeichnet. Ihre räumliche Auflösung liegt unter der "optischen Auflösung" des eingesetzten Mikroskops (z.B.: 0.1 µm analytische Auflösung im REM). Eine Ursache liegt darin, dass charakteristische Röntgenstrahlung im gesamten Wechselwirkungsvolumen des Elektronenstrahls mit der Probe entsteht und diese auch aus oberflächenentfernten Schichten aufgrund der geringeren Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit der Probe verlassen kann.

2.3 Thermische Analyse

Im Rahmen von thermischen Analyseverfahren wurden die Thermogravimetrie (TG) und die Differential-Raster-Analyse (DSC = Differential Scanning Calorimetry) angewandt. Beide gehören zu den wichtigsten Verfahren der thermischen Analyse, bei der physikalische und chemische Eigenschaften als Funktion der Temperatur gemessen werden. Vom Messverfahren kann man die thermische Analysemethoden in zwei Gruppen einteilen:

- Die Thermogravimetrie (TG) oder ihr verwandte Verfahren, bei der die Masse der zu untersuchenden Probe als Funktion der Temperatur bzw. Zeit aufgenommen wird.
- Die Differentialthermoanalyse (DTA) oder ihr verwandte Verfahren, bei der der Temperaturunterschied zwischen der zu vermessenden Probe mit einem inerten Referenzmaterial als Funktion der Temperatur aufgenommen wird. Hierzu gehört auch die DSC-Methode, bei der Enthalpieänderungen quantitativ bestimmt werden können.

Neben diesen beiden für die Festkörperchemie wichtigen Methoden wird die Dilatometrie, neuerdings auch als Thermo-Mechanische-Analyse (TMA) bezeichnet, bei der die Änderungen der linearen Abmessungen einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen werden, zum Bereich der thermischen Analyse gezählt.

Abb. 21 zeigt schematisch den prinzipiellen Aufbau einer Thermogravimetrie-Anlage. Als Messfühler kann prinzipiell jede genügend empfindliche Waage dienen. Nur Waagen, die auf elektromagnetischer Kraftkompensation basieren, werden den in der Praxis gestellten Anforderungen gerecht. Dies sind: Probenmassen vom mg- bis g-Bereich, erkennbare Massenänderungen im µg-Bereich, keine Änderung der Probenposition nach Massenänderung, um reproduzierbare thermische Verhältnisse zu gewähren, Automatisierung des Wägvorgangs, Vakuumbetrieb oder Betrieb in wechselnder Gasatmosphäre [Hemminger 89]. Mit Hilfe der magnetischen Schwebwaage kann der

Proberaum vom Wägraum getrennt werden, so dass Messungen in beliebiger Atmosphäre ausgeführt werden können [Doerffel 94]. Für dynamische Messungen hat das Prinzip den Vorteil, dass sich die Lage des Probenhalters und damit der Probe im Innenraum des Ofens nicht verändert und damit reproduzierbare thermische Verhältnisse möglich werden [Doerffel 94].

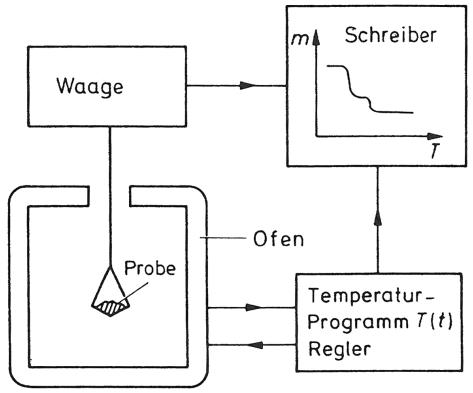


Abb. 21: schematische Darstellung der Thermogravimetrie [Hemminger 89]

Thermogravimetrische Messungen werden unter genau definierten Umgebungsatmosphären durchgeführt. Prinzipiell unterscheidet man die Messbedingungen unter Inertgas, unter Reaktivgas, unter Vakuum oder unter Luft. Als Komplikation, die sich auf die Messgenauigkeit auswirkt, trägt der Auftrieb des Probenbehälters bei. Er setzt sich zusammen aus einem statischen Anteil, bei dem zu berücksichtigen ist, dass sich die Dichte des Atmosphärengases mit dem Temperaturprogramm ändert, und einem dynamischen Anteil, der sich aus Konvektion und Strömungen des Atmosphärengases in der Messzelle zusammensetzt. Der dynamische Auftrieb hängt wesentlich von der Konstruktion der Messzelle ab. Diese Einflüsse können mathematisch nicht vollständig beschrieben werden, so dass Blindmessungen mit einer inerten Probe erforderlich sind. Die aus der Blindmessung erhaltene Kurve wird dann von der Kurve der eigentlichen Probe abgezogen. Die Messung kann isotherm, d.h. bei konstanter Temperatur durchgeführt werden; die Änderung der Probenmasse wird dann in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Unter dynamischer Arbeitsweise versteht man Messungen mit einem konstanten Temperaturgradienten. Temperaturprogramme können sich auch aus isothermen und dynamischen Anteilen zusammensetzen. Während eines Messprogramms kann auch ein Wechsel der Ofenatmosphäre vorgenommen werden.

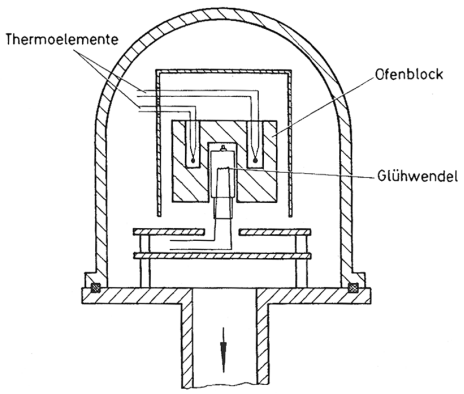


Abb. 22: Darstellung einer DTA-Anordnung [Hemminger 89]

Abb. 22 zeigt den Aufbau einer DTA-Messzelle mit Blockmesssystem, in dem die Temperaturdifferenz direkt in den Probensubstanzen gemessen wird. Der Block wird im Zentrum mit einer Halogenlampe beheizt; die Temperatur wird mit Thermoelementen, die in die Probensubstanzen eintauchen, gemessen.

Thermogravimetrie und DTA werden in der Festkörperchemie eingesetzt, um Festkörperreaktionen und thermische Zersetzungen zu untersuchen. Die Thermogravimetrie eignet sich besonders zur Bestimmung von Massenänderungen beim Erhitzen bzw. Abkühlen von Substanzen. Sie wird deshalb zur quantitativen Analyse von Zersetzungsreaktionen und stöchiometrischen Bestimmung der daraus resultierenden Phasen verwendet. Da die Differentialthermoanalyse Änderungen der Wärmekapazität detektiert, wird sie speziell zum Beobachten von Phasenübergängen innerhalb eines Temperaturprogramms herangezogen. Bei der eng mit der DTA verwandten Differential Raster Kalorimetrie können zusätzlich Enthalpie-Änderungen quantitativ bestimmt werden [West 92].

3. Scandiumtrifluorid

3.1 Literaturübersicht

Scandium wird zusammen mit Yttrium und Lanthan sowie den restlichen Lanthanoiden aus historischen Gründen aufgrund seiner vermeintlichen Seltenheit den "Seltenerdmetallen" zugeordnet. Dabei kommen Sc, Y und La ebenso häufig in der Natur vor wie die bekannten Elemente Pb, Cu und Co [Hollemann 95]. Diese Einordnung ist auf die Feinverteilung des Elements in den natürlichen Mineralien zurückzuführen. Lange Zeit wurde Scandium für ein sehr seltenes Element gehalten, bis 1908 Crookes seine Anwesenheit in 10 von 53 untersuchten, meist Seltenerdelemente als Hauptbestandteile enthaltenen Mineralien nachweisen konnte und Eberhard im gleichen Jahr durch Untersuchung von 366 Mineralien und Gesteinen aufzeigen konnte, dass Scandium in kleinen Gehalten zu einem der verbreitesten Elemente auf der Erde gehört und keineswegs nur an Seltenerdmineralien gebunden ist [Gmelin 73]. Damit stand das starke Auftreten der Scandium-Linie in Spektren der Sonne und anderen Sternen nicht mehr im Widerspruch zum nachgewiesenen Auftreten des Scandiums auf der Erde [Gmelin 73]. Mit Thortveitet $(Sc,Y)_2[Si_2O_7]$ ist bis heute nur ein Mineral bekannt, in dem Scandium in nennenswerten Mengen angereichert ist. Thortveitit mit einem Scandiumgehalt von bis zu 35% kommt in Norwegen vor und bis zu 20% in mehreren Lagerstätten in Madagaskar [Hollemann 95]. Scandium wurde aus diesen Gründen als Element relativ spät entdeckt (von Nilson 1879) [Gmelin 73] und erst 1937 gelang es metallisches Scandium durch Schmelzflusselektrolyse herzustellen [Fischer 37].

Während sich für eine Reihe von Seltenerd-Elementen vielfältige technische Anwendungen entwickelten – man denke nur z.B. an Mikrolegierungen mit Cer-Mischkristall [Greis 76], Legierungen mit Übergangsmetallen vom Typ SEA_5 bzw. SE_2A_{17} (mit SE = Sm, Nd und A = Co oder Co mit teilweiser Substitution durch Fe, Mn, Cr, Cu) als extrem stabile Permanentmagnete [Elvers 93], Yttriumcuprate als Supraleiter [Wu 87], mit Eu^{3+} aktiviertes Y_2O_3 als Luminophor (rote Fluoreszenz) in Leuchtstoffröhren und Fernsehbildröhren [Greis 76], Lanthanoxid als Additiv zu optischen Gläsern aufgrund seines hohen optischen Brechungsindizes [Hollemann 95], Dotierungsmittel für Laser [Greis 76], Seltenerdfluoride als VISORe (visible from infrared by the summation of radiation) [Greis 76] – wurde bislang Scandium und seine Verbindungen für keine technische Anwendung genutzt, obwohl Scandium als Leichtmetall einen hohen Schmelzpunkt besitzt. In der Wissenschaft wurde es als Tracer zur Beobachtung des Wanderverhaltens von Seesand eingesetzt [NatRu 75].

Scandium kommt in seinen Verbindungen fast ausschließlich in dreiwertiger Form vor. Verbindungen des Typs ScX_2 (X=H, I) oder ScO sind metallische Leiter der Form $Sc^{3+}[(X^-)_2e^-]$ [Römpp 98]. Erst 1997 konnte durch Synthese von Bis(η5-2,4,5-tri-tert-butyl-1,3-diphosphyl)scandium eine molekulare Verbindung mit zweiwertigen Scandium synthetisiert und isoliert werden [Arnold 98]. Aufgrund seiner Stellung im Periodensystem ist ein Vergleich seiner kristallchemischen Eigenschaften zu den Elementen der gleichen Gruppe (Yttrium und Lanthan) sowie der 3. Hauptgruppe interessant. Berücksichtigt werden sollte, dass sein Ionenradius größer ist als die kleinen Radien

von dreiwertigen Al und Ga und kleiner als die Ionenradien des dreiwertigen Y, La sowie aller Lanthanoide.

Darstellung von Scandiumtrifluorid

Die Synthesewege zur Darstellung von Scandiumfluorid ähneln den Synthesemethoden zur Darstellung der Seltenerdtrifluoride. Im wesentlichen gibt es zwei unterschiedliche Synthesemethoden zur Darstellung von Seltenerdentrifluoriden [Greis 82], [Gmelin 76]:

1. Fällung der hydratisierten Trifluoride aus Lösungen dreiwertiger Seltenerdmetallionen mit anschließender Dehydratisierung (nasse Methoden)
2. Direkte Umsetzung der Oxide mit Fluor oder Fluorwasserstoff (trockene Methode)

Umfassende Beschreibungen der nassen Methode, die als Fällungsagens in den meisten Fällen konzentrierte Flusssäure verwendet, liegen von Greis und Petzel [Greis 74] und im Brauer [Brauer 75] vor. Petzel erhielt reines Scandiumtrifluorid durch Lösen des Sesquioxids, Sc_2O_3, in wässriger Salzsäure, Fällung mit 40%iger Flusssäure, mehrfaches Abrauchen mit Flusssäure zum Entfernen der Salzsäure, Versetzen mit einem stöchiometrischen Überschuss an Ammoniumfluorid und Eindampfen bis zur Trockne mit abschließenden Erhitzen des Gemisches in einem Platinschiffchen unter Stickstoffatmosphäre bei 700 bis 800°C in einem Sinterkorund-Rohr [Petzel 73].

Die Schwierigkeit bei der Präparation von Scandiumtrifluorid besteht in der Reaktivität der Seltenerdtrifluoride mit Luftfeuchtigkeit bei höheren Temperaturen und der damit verbundenen Bildung von Oxidfluoriden und Oxiden. So stellte z.B. Smagina durch massenspektroskopische Analyse der Gasphase über LaF_3 den Beginn der Hydrolyse an Luft bei 300°C durch Detektion von Fluoridionen in der Gasphase fest [Smagina 68, Gmelin 76]. Es ist daher notwendig bei der Dehydratisierung der Trifluoride unter Inertgas zu arbeiten. So gelang die vollständige Dehydratisierung von LaF_3-Hydraten durch Erhitzen mit gasförmigen HF bei 600°C – also bei einer deutlich höheren Temperatur als bei der die Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit einsetzt – [Banks 58].

Im Gegensatz zur Darstellung von Lanthanfluorid und der Lanthanoidfluoride eignet sich Ammoniumfluorid nicht als Fällungsmittel zur Darstellung von Scandiumtrifluorid. So konnte bei Zugabe von $ScCl_3$-Lösung zu überschüssiger NH_4F-Lösung keine Fällung erhalten werden [Fischer 42]. Als Fällungsagens konnte jedoch $H_2[SiF_6]$ erfolgreich eingesetzt werden [Meyer 14]. Dabei findet wahrscheinlich sofort hydrolytische Spaltung des zwischenzeitlich gebildeten Silikofluorids statt:

$$Sc_2[SiF_6]_3 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ ScF_3 + 3\ SiO_2 + 12\ HF$$

Favorskaya konnte zeigen, dass die ScF_3-Fällung bei salzsauren $7 \cdot 10^{-3}$ molaren Scandiumsalzlösungen mittels $Na_2[SiF_6]$-, $K_2[SiF_6]$-, KHF_2-Lösungen bei 90-95°C und pH = 2 fast quantitativ verläuft [Gmelin 76].

Lösch erhielt Scandiumtrifluorid durch Reaktion von Scandiumoxid mit Fluor und nach Tempern des Reaktionsproduktes in Goldampullen (2 Wochen – 600°C) brauchbare Einkristalle [Lösch 82]. Ippolitov synthetisierte ScF_3 über Scandiumoxidfluorid, welches er aus Scandiumoxid und zweifach destillierter Fluorwasserstoffsäure herstellte. Das Oxidfluorid wurde dann unter Fluorwasserstoffatmosphäre 2-3 Stunden lang geschmolzen [Ippolitov 70]. Muetterties erreichte die Umsetzung

von flüssigen Fluorwasserstoff mit einer Vielzahl von Metalloxiden – darunter auch Scandiumoxid – in einem Autoklaven bei 225°C. Dabei nahm er die Bildung von Hydriden als reaktive Zwischenprodukte an [Muetterties 61]. Greis erhielt eine Reihe an Seltenerdtrifluoriden mit nicht nachweisbarem Sauerstoffgehalten durch Kombination beider Methoden: Fällung der hydrolisierten Trifluoride wie oben beschrieben und anschließende Dehydratisierung bzw. Fluorierung nicht reagierter Oxideinschlüsse unter HF-Gas bei Temperaturen von 700°C [Greis 82], [Greis 76].

Kristallstruktur

Veröffentlichungen zur Kristallstruktur von Scandiumtrifluorid sind widersprüchlich. Zwar sind sich alle Autoren einig, dass sich die Struktur vom ReO_3-Strukturtyp mit sechsfach koordinierten Kationen und Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder ableitet. Ein Teil der Autoren veröffentlichte jedoch ein rhomboedrisch verzerrtes ReO_3-Strukturderivat, während andere Autoren die kubische Rheniumoxid-Mutterstruktur publizierten.

Nowacki konnte die Reflexe des Scandiumtrifluorids eines Gemisches aus ScF_3 und Sc_2O_3 im Pulverdiagramm rhomboedrisch indizieren. Nähere Untersuchungen führten zur Raumgruppe R32 (Nr. 155, a_{rh} = 4.022 Å, α = 89°34.5) mit deformierten Oktaedern [Nowacki 39]. Ippolitov konnte zwar keine rhomboedrische Aufspaltung der Reflexe im Pulverdiagramm von einphasig erhaltenem Scandiumtrifluorid nachweisen, schlug aber eine hexagonale Indizierung vor, weil er damit eine bessere Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Netzebenenabständen seines Strukturmodells erhielt. Er nahm daher eine schwache rhomboedrische Verzerrung der kubischen Zelle vom Mutterstrukturtyp an [Ippolitov 70]. Lösch [Lösch 82] führte Einkristalluntersuchungen an Scandiumtrifluorid durch. Dabei bestätigte er das von Nowacki auf Grundlage pulverdiffraktometrischer Messungen ermittelte Strukturmodell mit leicht verzerrten Oktaedern. Bei diesen sind die Sc-F-Bindungsabstände äquidistant, die Bindungswinkel aber weichen von 90° ab (R32, Nr. 155, a_{rh} = 4.021 Å, α = 89°87). In einem Artikel von Atabaeva [Atabaeva 77] wird die Scandiumtrifluorid-Struktur ebenfalls als rhomboedrisch verzerrt beschrieben.

Dagegen veröffentlichte Jack [Jack 57], [Jack 59] eine unverzerrte kubische Struktur für Scandiumtrifluorid nach dem ReO_3-Strukturtyp. Eine von Greis veröffentlichte ICDD-Karte gibt ebenfalls kubische Kristallsymmetrie an [Greis 91]. Zum gleichen Resultat kommen Petzel für bei 1100 K sublimiertes ScF_3 [Petzel 96], Redlich [Redlich 83], der ScF_3-Einkristalle durch eine chemische Transportreaktion mit $SiCl_4$ sowie $GeCl_4$ bei ca. 1100 K erhielt, sowie Spedding [Spedding 74], Rinehart [Rinehart 83] und Muetterties, der ScF_3 mit flüssigem HF unter Druck im Autoklaven bei 225°C synthetisierte [Muetterties 61] und Fedorov [Fedorov 95].

Von Fedorov vorgenommene Leitfähigkeitsmessungen weisen ScF_3 bei Raumtemperatur als Isolator (10^{-15} S/cm) aus. Aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit folgert er einen ionischen Bindungscharakter. Für Temperaturen unterhalb von 390°C wurde die Leitfähigkeit auf Verunreinigungen zurückgeführt. Die Leitfähigkeit resultiert im unteren Temperaturbereich (bis 150°C) durch Defektassoziation und im Bereich bis 390°C durch Defekt-Migration. Für das Entstehen der Defekte wurde die Bildung von anionischen Anti-Frenkel-Defekten mit gleichzeitigen Füllen der kubooktaedrischen Leerstellen durch Fluoridionen und Bildung von Leerstellen im Hauptanionengitter vom Autor vermutet [Fedorov 95].

In diesem Zusammenhang ist interessant, ob Scandiumtrifluorid bei Normaldruck Phasenübergänge vollzieht. Ippolitov publizierte einen Phasenübergang bei 1475°C [Ippolitov 70], jedoch konnten

Spedding [Spedding 74] sowie Petzel [Petzel 96] mittels DTA-Messungen bis zum Schmelzpunkt von Scandiumtrifluorid bei 1822 K keinen Phasenübergang beobachten.

Es sei hier kurz angemerkt, dass die zwei publizierten Strukturmodelle für Scandiumtrifluorid sich deutlich von den Kristallstrukturen der übrigen Seltenerdtrifluoride unterscheiden. Die Trifluoride von Yttrium und den Lathanoiden besitzen bei Raumtemperatur Kristallstrukturen mit Koordinationspolyedern, die deutlich größere Ligandenzahlen aufweisen: Von La bis Pm kristallisieren die Trifluoride im hexagonalen Tysonitstrukturtyp, in der das Lanthanoidkation von elf Fluoridionen umgeben ist (fünf in gleichen Abstand zu einer trigonalen Bipyramide und weitere sechs in einem geringfügig größerem Abstand zu einem trigonalen Prisma) [Greis 82]. Die Lanthanoidtrifluoride von Sm bis Lu sowie Yttriumtrifluorid bilden bei Raumtemperatur die orthorhombische YF_3-Struktur mit neunfach koordinierten Kationen (auch hier ist das trigonale Prisma vorherrschendes Strukturelement) [Greis 82]. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die verschiedenen Ionenradien zurückzuführen. Jedoch führt Scandiumtrifluorid bei hohen Drücken einen Phasenübergang mit Umwandlung in den YF_3-Strukturtyp durch [Bendeliani 75].

Der ScF_3-Strukturchemie ähnlicher sind die Kristallstrukturen von AlF_3, GaF_3 sowie einiger Übergangsmetallfluoride. So beschreibt Daniel die strukturelle Anordnung für MF_3-Verbindungen mit Metallionenradien zwischen 0.5 und 0.8 Å als eckenverknüpfte Oktaeder. Für die meisten Fälle schlägt er eine rhomboedrisch verzerrte Struktur $R\bar{3}c$ (Nr. 167) vor, die sich durch Rotation der Oktaeder um ihre dreizählige Achse von der ReO_3-Mutterstruktur ableitet [Daniel 90]. Für diese Struktur zählt er die Trifluoride von Aluminium und Gallium sowie die Trifluoride der Übergangsmetalle V, Cr, Ti, und Fe auf. Für die Elemente der 3. Hauptgruppe bildet InF_3 einen Grenzfall, da die großen Ionenradien der Indiumionen zu einer Oktaederverzerrung und Symmetriereduktion führen [Daniel 90]. MnF_3 besitzt aufgrund des Jahn-Teller-Effektes ebenfalls verzerrte Oktaeder und eine monokline Struktur [Hepworth 57]. Alle oben aufgezählten rhomboedrischen Trifluoride zeigen bei höheren Temperaturen einen Phasenübergang zu einer kubischen Modifikation, der durch DSC, DTA und Ramanspektroskopie festgestellt werden konnte [Daniel 90]. Nach Jack besitzen MoF_3 und TaF_3 die kubische ReO_3-Mutterstruktur [Jack 57].

3.2 Präparation

Die Präparation erfolgte im Arbeitskreis Petzel unter Verwendung der dort zur Verfügung stehenden Einrichtungen. Scandiumtrifluorid wurde nach [Petzel 73] präpariert. Zusätzlich wurde in einer Knudsenzelle eine Sublimation zur Reinigung und besseren Kristallisation des Endprodukts durchgeführt.

Es wurden 1.00 g (7.25 mmol) Scandiumoxid (99.99 p.a) mit 40ml konzentrierter Salzsäure (37%, p.a.) 20 Minuten in der Siedehitze klar gelöst und daraufhin in eine Platinschale überführt. Die Zugabe von 50 ml (1.1 mol) konzentrierter Flusssäure (40%, p.a.) führte zur Bildung eines feinen weißen Niederschlages. Die überstehende Flüssigkeit wurde daraufhin mit einem Oberflächenverdampfer bis fast zur Trockne eingeengt. Das Versetzen mit gleicher Menge an Flusssäure und Eindampfen wurde zweimal wiederholt, um die Salzsäure quantitativ abzurauchen. Daraufhin wurde ein stöchiometrischer Überschuss an Ammoniumfluorid (3.80 g, 0.103 mol) zugesetzt und mit ca. 15 ml konzentrierter Flusssäure aufgenommen. Das Gemisch wurde nochmals mit einem Oberflächenverdampfer bis zur Trockne eingeengt.

Das eingeengte Gemisch wurde in ein Platinschiffchen überführt und unter Argon in einem klappbaren Rohrofen der Firma Heraeus für eine Stunde bei 300°C und weitere drei Stunden bei 750°C erhitzt (siehe Abb. 23). Danach wurde nochmals unter Vakuum für zwei Stunden bei 925°C erhitzt. Es wurden 1.2459 g (84% Ausbeute) eines weißen Pulvers mit etwas Graustich erhalten.

Zur Reinigung und besseren Kristallisation des Produkts wurde die Probe in einer Knudsenzelle sublimiert. Hierfür wurde eine Effusionszelle aus Molybdän (10 mm Durchmesser, 25 mm Höhe, Effusionsöffnung 1.1 mm) verwendet. Es wurden zwei Fraktionen sublimiert (4h bei 1170°C und 6h bei 1060°C). Die verwendete Apparatur zur Sublimation von Proben unter Hochvakuum ist in Abb. 24 schematisch aufgeführt. Abbildung 25 zeigt die eingesetzte Knudsenzelle.

Die sublimierten Proben zeigten unter dem optischen Mikroskop bei einer 36-fachen Vergrößerung aufgrund starker Verwachsungen keinen ausgezeichneten Habitus.

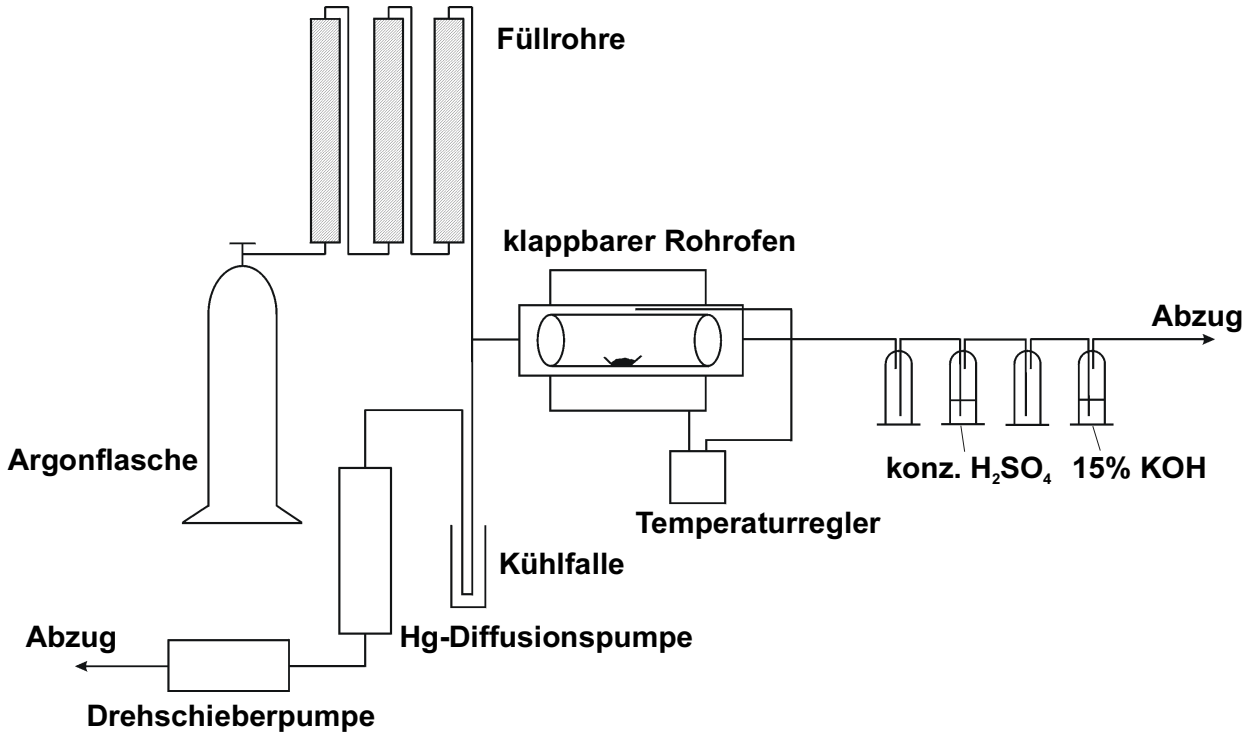


Abb. 23: Apparatur zum Erhitzen von Proben unter Schutzgas bzw. Vakuum

Der Argonstrom wurde zur Reinigung durch Füllrohre, die mit Kieselgel (Absorption von Feuchtigkeit), Kaliumhydroxidplätzchen (Kohlendioxid), P_2O_5 (Feuchtigkeit) und feinem Kupferstaub (Sauerstoff) gefüllt waren, geleitet. Das Platinschiffchen mit der Probe befand sich in einem Rohr aus Aluminiumoxid (Außendurchmesser 24 mm, Länge 30 cm), das in ein Pythagorasrohr (Länge 600 mm, Innendurchmesser 27 mm, beidseitig Normschliff 34 mm) eingebracht war. Das Pythagorasrohr lag in einem klappbaren Rohrofen (Firma Heraeus, Länge 30 cm, Durchmesser 40 mm). Die Temperatursteuerung erfolgte über ein Thermoelement (Pt/Rh-Pt) und einen Eurothermregler.

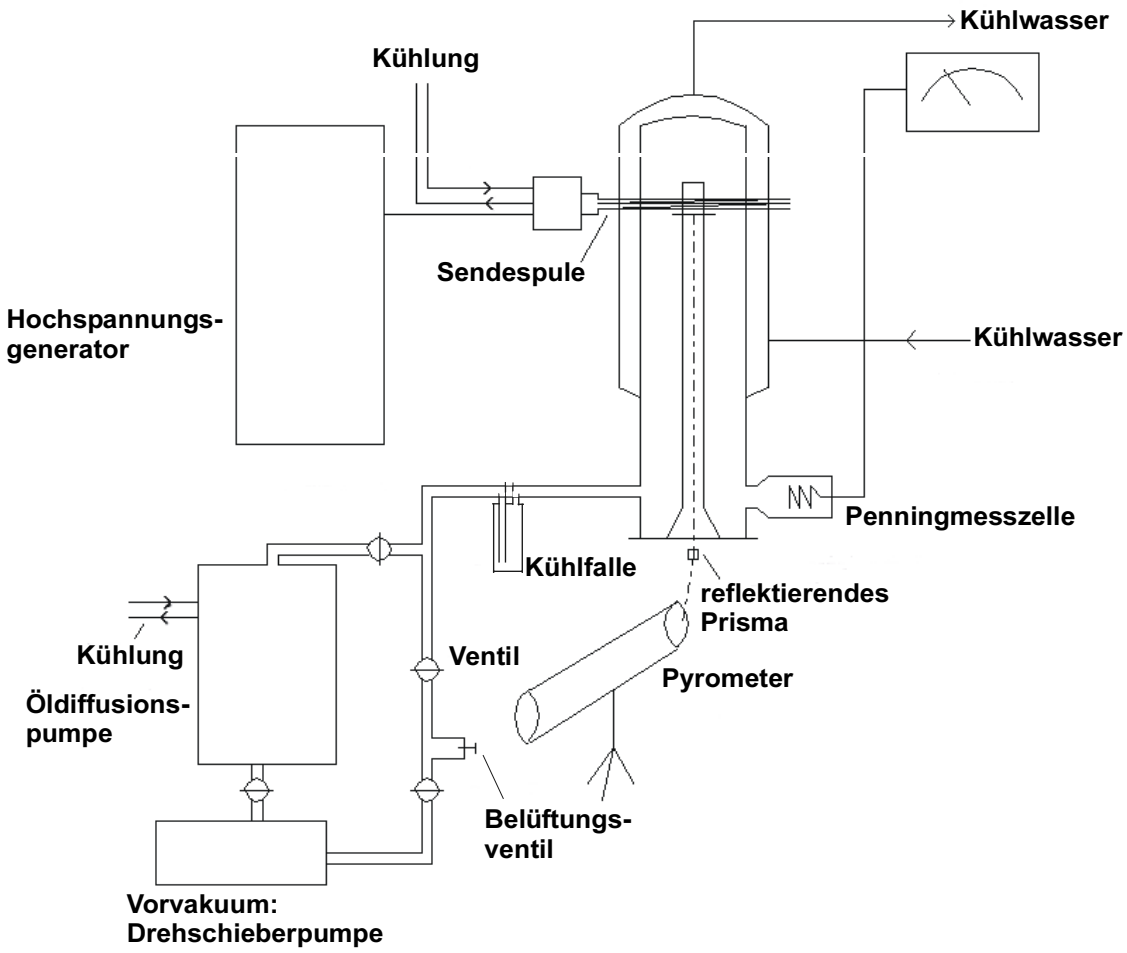


Abb. 24: Induktionsofen mit Hochvakuumanlage und Knudsenzelle zur Sublimation von Proben unter Hochvakuum

Die Hauptbestandteile der Apparatur sind ein Hochvakuumpumpstand, ein Hochfrequenzgenerator, die Knudsenzelle, Temperatur- und Vakuummessgeräte sowie Kühlwasserkreisläufe für Hochfrequenzgenerator, Sendespule, Öldiffusionspumpe und Kühlmantel. Der Hochvakuumpumpstand setzte sich aus einer Drehschieberpumpe und einer Öldiffusionspumpe zusammen. Bei Temperaturen über 1000°C wurden Drücke bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht. Ein Hochfrequenzgenerator der Firma Hüttinger (max. Leistung 8 kW, 800-1000 kHz Arbeitsfrequenz, max. HF-Spannung der Klemmen 4050V) versorgte die Sendespule. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Teilstrahlpyrometers (MECI PM 170, Lizenz: Leeds & Northup). Dabei wurde eine Vertiefung im Boden der Knudsenzelle als Messpunkt genommen. Die Strahlung des Messpunktes wurde über ein optisches Fenster im Rezipienten und ein Umlenkprisma in das Pyrometer gelenkt. Die Knudsenzelle bestand aus einem Schälchen, das auf drei Beinen stand, sowie einem Zylinderaufsatz mit Bohrung aus Molybdän (Durchmesser 10 mm, Höhe 25 mm, Durchmesser der Bohrung 1.1 mm). Im Schälchen wurde die Probe eingebracht und dann der Zylinder aufgesetzt. Die Zelle stand auf einer Quarzscheibe mit Bohrung in der Mitte, welche auf einem Quarzrohr lag. Die Knudsenzelle war konzentrisch von einem Resonator (dünnes Tantalblech) umgeben. Ein Temperaturgradient wurde in der Knudsenzelle erzeugt, indem ein Drittel der Zelle oberhalb der Sendespule lag, so dass die Sublimation im oberen Bereich der Zelle erfolgte.

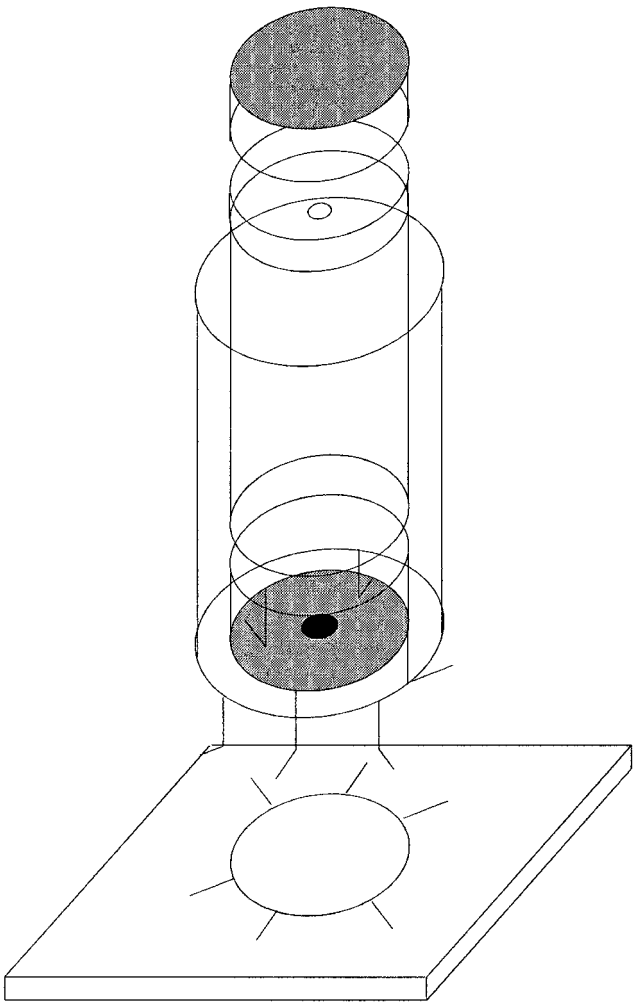


Abb. 25: Knudsenzelle zur Sublimation unter hohen Temperaturen

Die Knudsenzelle aus Molybdän stand auf drei Beinen auf einer Quarzplatte, die in der Mitte eine Bohrung besaß (für Temperaturmessung mit Pyrometer). Auf der äußeren Bodenseite der Zelle war eine kleine Vertiefung eingebracht, die als schwarzer Strahler für das Teilstrahlpyrometer diente. Die Zelle hatte eine zylindrische Form mit einer Höhe von 25 mm, einem Durchmesser von 10 mm und einer Effusionsöffnung mit einem Durchmesser von 1.1 mm. Sie wurde konzentrisch von einem Tantalresonator, der ebenfalls auf drei Beinen auf der Quarzplatte stand, umgeben.

3.3 Elementanalyse mit Hilfe der Röntgenmikroanalyse

3.3.1 Röntgenmikroanalyse am Transmissionselektronenmikroskop

3.3.1.1 Problemstellung

Die EDX-Analyse am TEM stellt eine analytische Methode dar, um schnell abzusichern, dass die Beugungsexperimente auch tatsächlich an ScF_3 und damit an keiner Verunreinigung durchgeführt werden. Eine experimentelle Schwäche dieser Methode für den Fall Scandiumfluorid besteht darin, dass die Probe auf ein Kupfernetz aufgebracht werden muss, das mit einem amorphen löchrigen Kohlenstoffilm (holey carbon grid) beschichtet ist. In jedem EDX-Spektrum findet man daher neben Cu- und C-Linien auch immer geringe Mengen an Sauerstoff, der im organischen Material zwangsläufig vorkommt. Um sicherzugehen, dass das präparierte Scandiumfluorid keinen Sauerstoff enthält, ist diese Methode daher nur bedingt verwendbar, es sei denn man untersucht nur Kriställchen, die teilweise frei in ein Loch des Films hineinragen.

Es wurde versucht, mit Hilfe von Vermessung von Blindproben (leerer Kohlenstoffgrid) ein quantitatives Maß für den systematischen Fehler dieser Methode hinsichtlich der O-Detektion zu ermitteln. Als Maß für den systematischen Fehler wurde hierfür das Flächenverhältnis von O_{K_α} zu C_{K_α} im Blindprobenspektrum genommen. Ist dieses Verhältnis im Probenspektrum nicht größer, so kann man sagen, dass im Rahmen der Messgenauigkeit dieser Methode kein Sauerstoff nachweisbar ist.

3.3.1.2 Probenpräparation

Die Probenpräparation erfolgte analog zur Herstellung der HEED-Probe. Da für die Elektronenbeugung die zu untersuchenden Partikel am günstigsten eine Dicke von ca. 80 Å aufweisen sollten [Greis 99], wurde folgender Weg zur Probenaufbereitung gewählt: Eine Mikrospatelspitze Substanz wurde in einen Achatmörser gegeben und fein verrieben. Danach wurden 3-4 ml Aceton zugegeben und die Probe mit dem Aceton gut verrührt. Zum Absetzen der größeren Partikel wurde die Suspension circa eine Minute stehen gelassen. Die Probe wurde auf einen mit löchrigem Kohlenstoff beschichteten Cu-Drahtnetz (∅ = 3.05 mm, 400 mesh, Plano, Wetzlar) aufgebracht, indem dieser Probenträger mehrmals durch die überstehende Acetonlösung geführt wurde, ohne den Bodensatz zu berühren. Nach circa dreißig Minuten war das Aceton vollständig verdampft. Die Probenpartikel, die sich auf dem Kohlenstofffilm abgeschieden hatten, ließen sich mit bloßem Auge nicht erkennen.

Der so erhaltene Probenträger wurde in einen analytischen Doppelkipphalter (Firma Gatan, München) einmontiert. Der Einsatz für den Probehalter besteht aus Beryllium, um für die EDX-Analyse störende Streustrahlung zu verhindern. Der Doppelkipphalter lässt sich um seine Längsachse sowie eine dazu senkrechte Achse drehen (wichtig für Beugungsanalyse).

EDX- und HEED-Experimente wurden in einem JEOL 2000 FX-II Transmissionselektronenmikroskop bei 200 kV Anregungsspannung und unter Verwendung eines Link Analytical AN 10085S-Systems mit Si(Li)-Detektor durchgeführt. Dabei wurde für die Aufnahme der EDX-Spektren zur Detektion leichter Elemente im UTW-Betrieb (ultra thin window) gearbeitet.

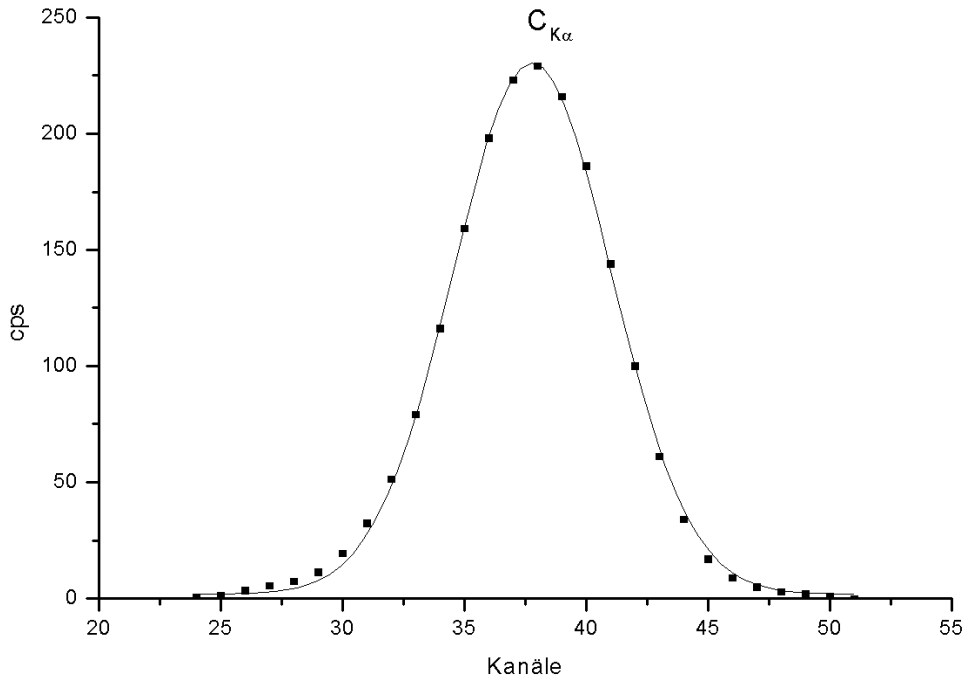
3.3.1.3. Messergebnisse

3.3.1.3.1 Blindproben

Zur besseren Bearbeitung (d.h. genauer Untergrundkorrektur) und exakteren Identifikation und Integration kleiner Elementlinien wurden die am Link Analytical AN 10085S aufgenommenen Spektrendateien in ASCII-Dateien konvertiert und mit ORIGIN 5.0 [ORIGIN] – einem Auswertungsprogramm für Messungen – bearbeitet. Die konvertierten ASCII-Dateien enthielten die Zählraten der 1024 Kanäle. Um den Kanälen Energiewerte zuzuordnen, wurden Gaußfits entsprechend Gl. 24 in die C_{K_α}- und in die Cu_{K_α}-Linie, die durch den Kupfergrid entstehen, gelegt. Durch Vergleich der Schwerpunkte der beiden Gaußfits mit den tabellierten Energiewerten [Goldstein 00] für die C_{K_α}- und Cu_{K_α}-Strahlung wurden zwei Fixpunkte für die Umrechnung von Kanälen in keV-Werte erhalten.

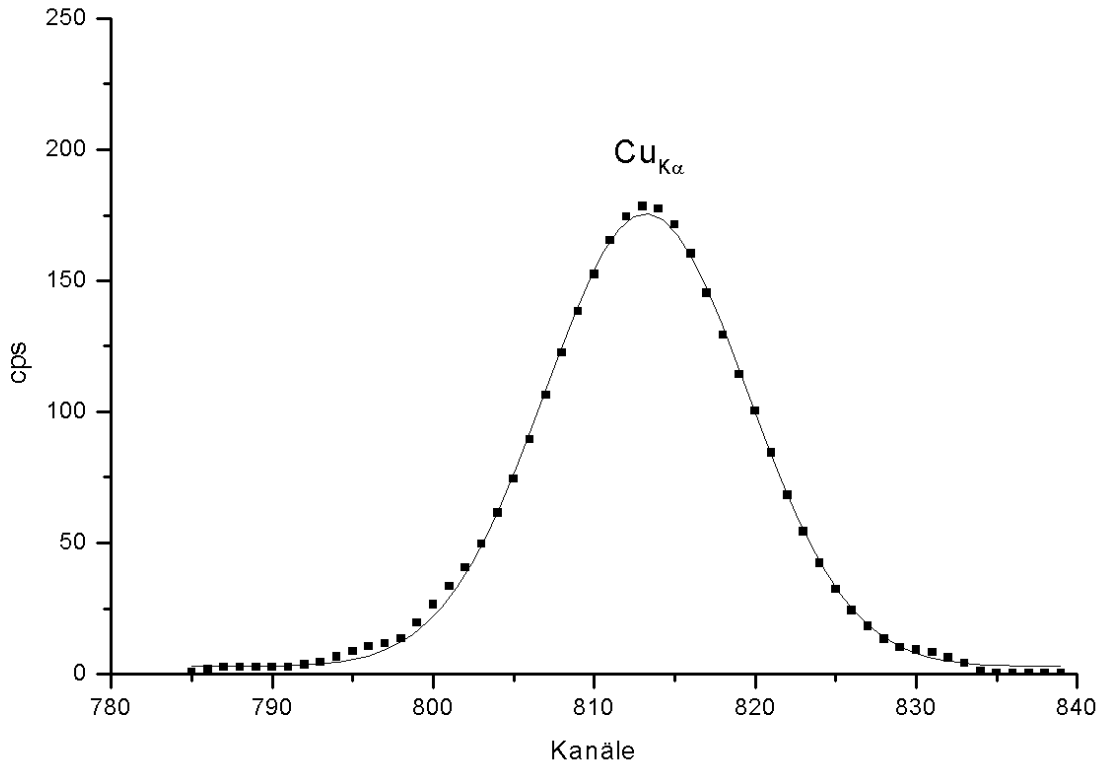
(24) $$y = y_0 + A \cdot \exp(-\frac{(x - x_c)^2}{2 \cdot w^2})$$

y: Zählrate
x: Kanalzahl
x_c: ermittelter Schwerpunkt der Linie
y_0, A, w: Parameter für den Gaußfit



Parameter des Gaußfits für die C_{K_α} - Linie:
y_0 = 1.843 cps, x_c = 37.773 Kanäle
w = 3.240 Kanäle A = 228.74 cps

Abb. 26: Kurvenfit entsprechend Gl. 24 durch die C_{K_α}-Linie des Blindprobenspektrums



Parameter des Gaußfit für die Cu_{K_α} - Linie:
y_0 = 2.882 cps, x_c = 813.230 Kanäle
w = 6.295 Kanäle A = 173.670 cps

Abb. 27: Kurvenfit entsprechend Gl. 24 durch die C_{K_α}-Linie des Blindprobenspektrums

Aus den zwei Fixpunkten wurde linear entsprechend Gl. 25 von Kanälen auf die Energiewerte umgerechnet. Abb. 26 und 27 zeigen Kurvenanpassungen durch die C_{K_α}- und Cu_{K_α}-Linien eines Blindprobenspektrums.

(25) $$\text{Energie [keV]} = m \cdot \text{Kanalzahl} + b$$

Aus den Schwerpunkten der beiden in den Abb. 26 und 27 dargestellten Fluoreszenzlinien ergeben sich entsprechend Gl. 25 folgende Parameter für zur Umrechnung von Kanälen in keV-Werte:

$m = 1.001 \cdot 10^{-2}$ keV/Kanal
$b = -0.1011$ keV

Abb. 28 zeigt das – wie oben beschrieben – umgerechnete Spektrum, mit dem nach Abzug des Untergrundes die Integrationen der einzelnen Fluoreszenzlinien vorgenommen wurde. In Abb. 29 ist der vordere Teil herausgestellt, um das Größenverhältnis der Kohlenstoff- zur Sauerstofflinie sichtbar zu machen. Tab. 1 führt die gefundenen Elementlinien im Spektrum der Blindprobe mit integrierten Elementlinien auf.

Linie	Lage [keV]	theoretischer Wert	Fläche [keV cps]
C_{K_α}	0.277	0.277	19.022
O_{K_α}	0.528	0.525	0.666
Cu_{L_α}	0.942	0.930	1.110
Si_{K_α}	1.751	1.739	0.410
Cu_{K_α}	8.040	8.040	28.571
Cu_{K_β}	8.910	8.904	3.950

Tab. 1: im Blindspektrum gefundene Röntgenfluoreszenzlinien und Zuordnung zu einzelnen Elementen

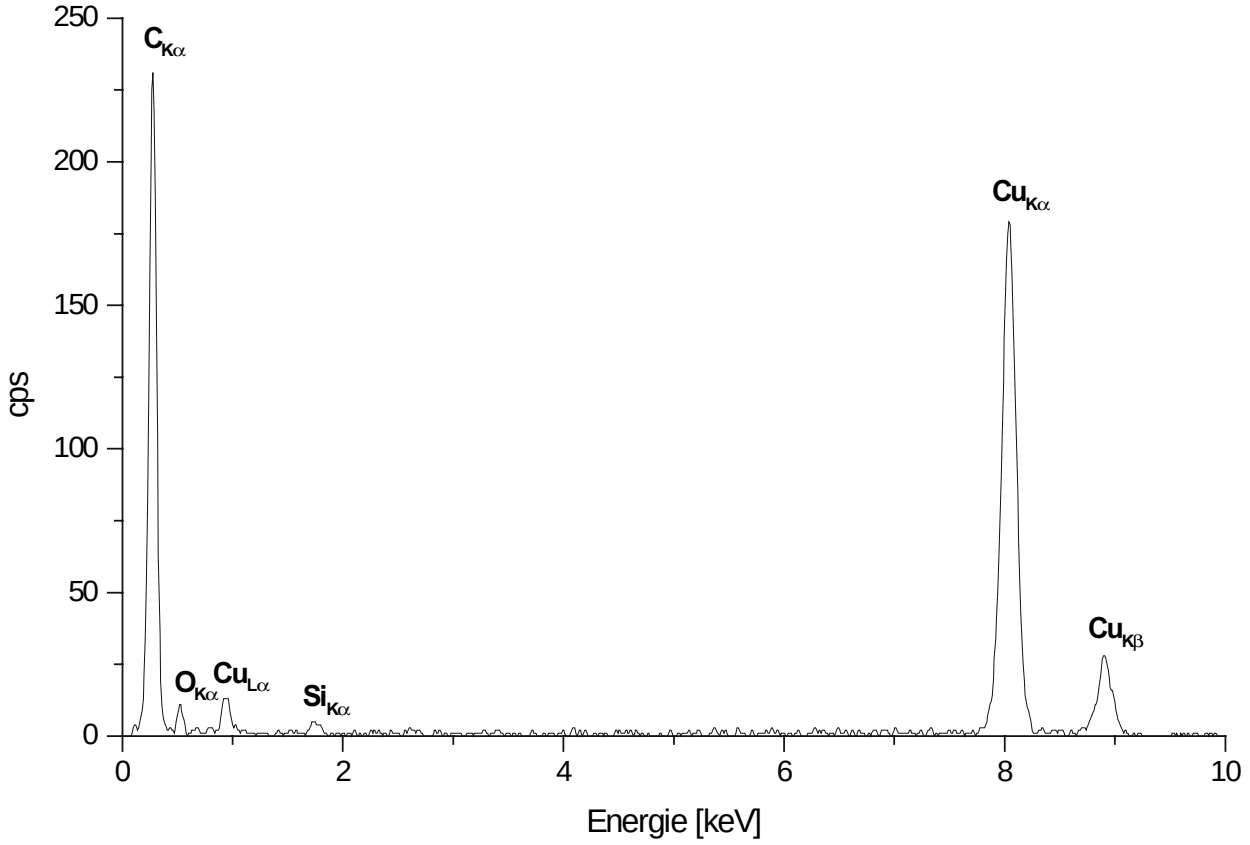


Abb. 28: EDX-Spektrum der Blindprobe über den gesamten Bereich

Resultat:
In der Blindprobe (Cu-Grid mit Kohlenstofffilm ohne Substanzprobe) ist ein nicht unerheblicher Sauerstoffanteil detektierbar. Dieser resultiert wahrscheinlich von Sauerstoffatomen auf der Oberfläche der Kohleschicht. Dabei beträgt das Intensitätsverhältnis von C_{K_α}- zu O_{K_α}-Linie ca. 29:1. In dieser Größenordnung liegt daher der systematische Fehler dieser Meßmethode. Sauerstofflinien, deren relative Intensitäten zur Kohlenstofflinie kleiner sind als das oben angegebene Verhältnis, liegen daher unterhalb der Messgenauigkeit.

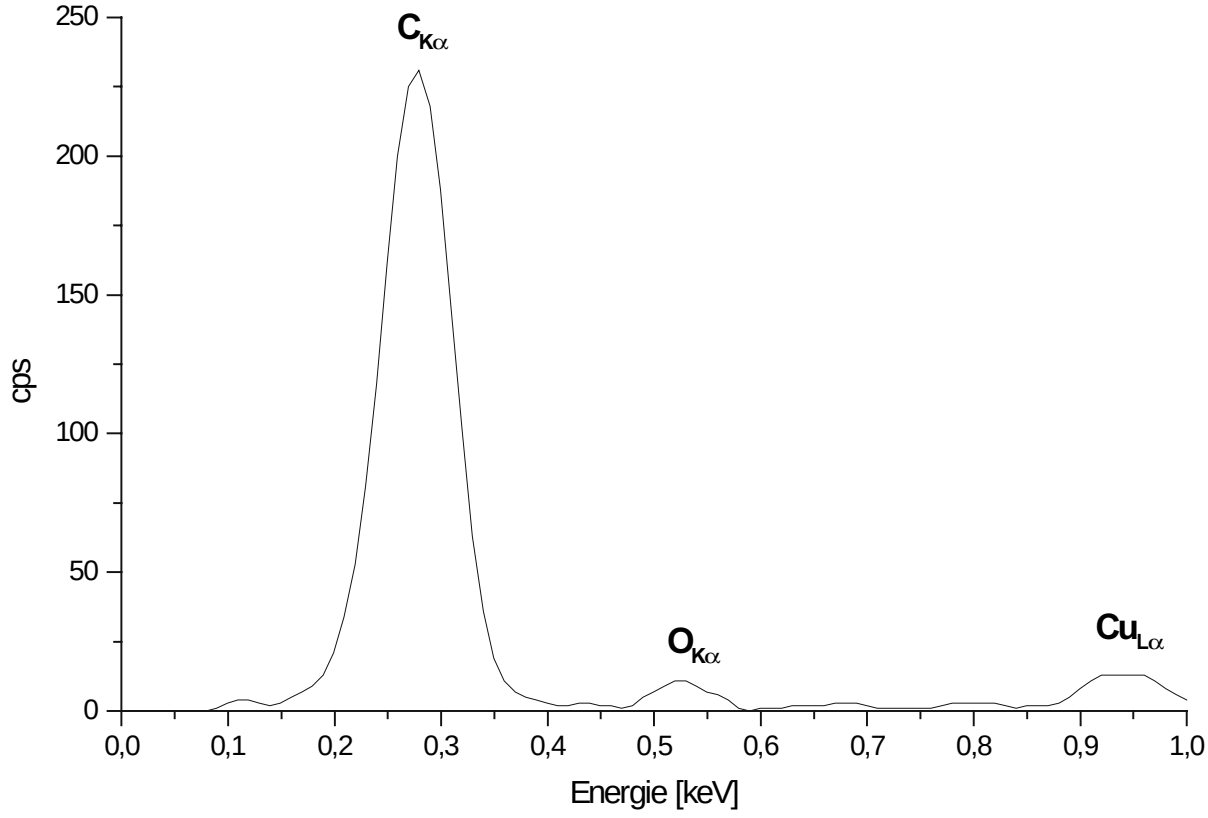


Abb. 29: Vorderer Bereich des EDX-Spektrums der Blindprobe, der das Flächenverhältnis der C_{K_α}- und der O_{K_α}-Linie deutlich macht.

3.3.1.3.2 Auswertung der Probenspektren

Die Probenspektren wurden auf die gleiche Weise bearbeitet wie bei den Blindspektren beschrieben. Tab. 2 gibt die Ergebnisse der Kurvenanpassungen für die C_{K_α}- und Cu_{K_α}-Linien eines Probenspektrums wieder. In Tab. 3 sind die gefundenen Elemente mit Lagen im Spektrum und Intensitäten aufgeführt. Abb. 32 zeigt ein EDX-Spektrum von Scandiumtrifluorid über den gesamten Messbereich. Um die Sauerstofflinie sichtbar zu machen, wurde vom Spektrum in Abb. 33 nur der vordere Teil stark überhöht dargestellt. Die Abbildungen 30 und 31 zeigen die Elementlinien von Fluor und Sauerstoff im Spektrum von ScF_3.

Parameter	C_{K_α}	Cu_{K_α}
y_0 [cps]	14.338	0.6171
Schwerpunkt x_c [Kanäle]	37.819	813.45
w [Kanäle]	3.3037	6.7940
A [cps]	1083.8	257.19

Tab. 2: Ergebnisse der Gaußfits für die C_{K_α} und Cu_{K_α}-Linien eines Probenspektrums; Ergebnis: m = 0.01001 keV/Kanal, b = -0.1013 keV

Linie	theor. Lage [keV]	Lage [keV]	Intensität [cps·keV]
C_{K_α}	0.277	0.277	93.900
O_{K_α}	0.525	0.513	0.688
F_{K_α}	0.677	0.683	76.829
Cu_{L_α}	0.930	0.951	2.221
Si_{K_α}	1.739	1.769	0.772
S_{K_α}	2.307	2.335	1.403
Sc_{K_α}	4.088	4.099	107.510
Sc_{K_β}	4.460	4.469	13.207
Cu_{K_α}	8.040	8.040	44.531
Cu_{K_β}	8.904	8.897	6.564

Tab. 3: gefundene Elementlinien im EDX-Spektrum

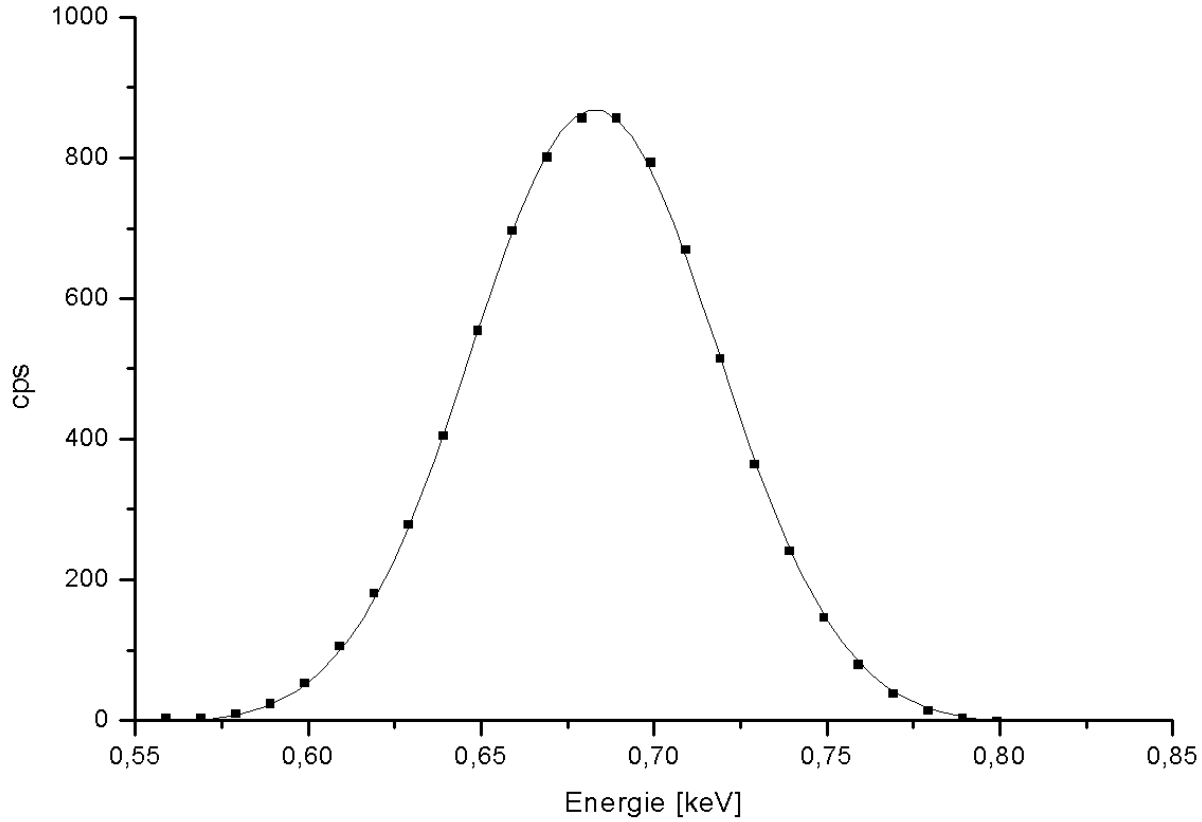


Abb. 30: F_{K_α}-Linie im EDX-Spektrum von Scandiumtrifluorid

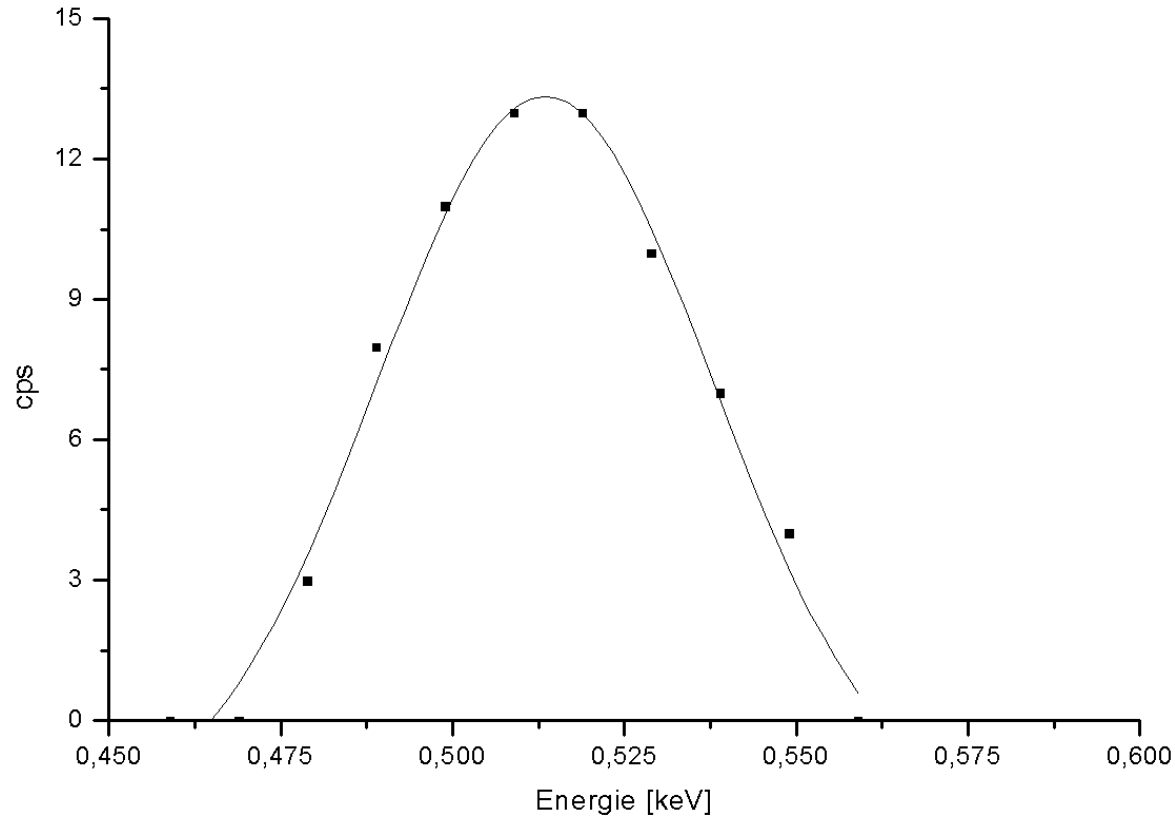


Abb. 31: $O_{K\alpha}$-Linie im EDX-Spektrum von Scandiumtrifluorid

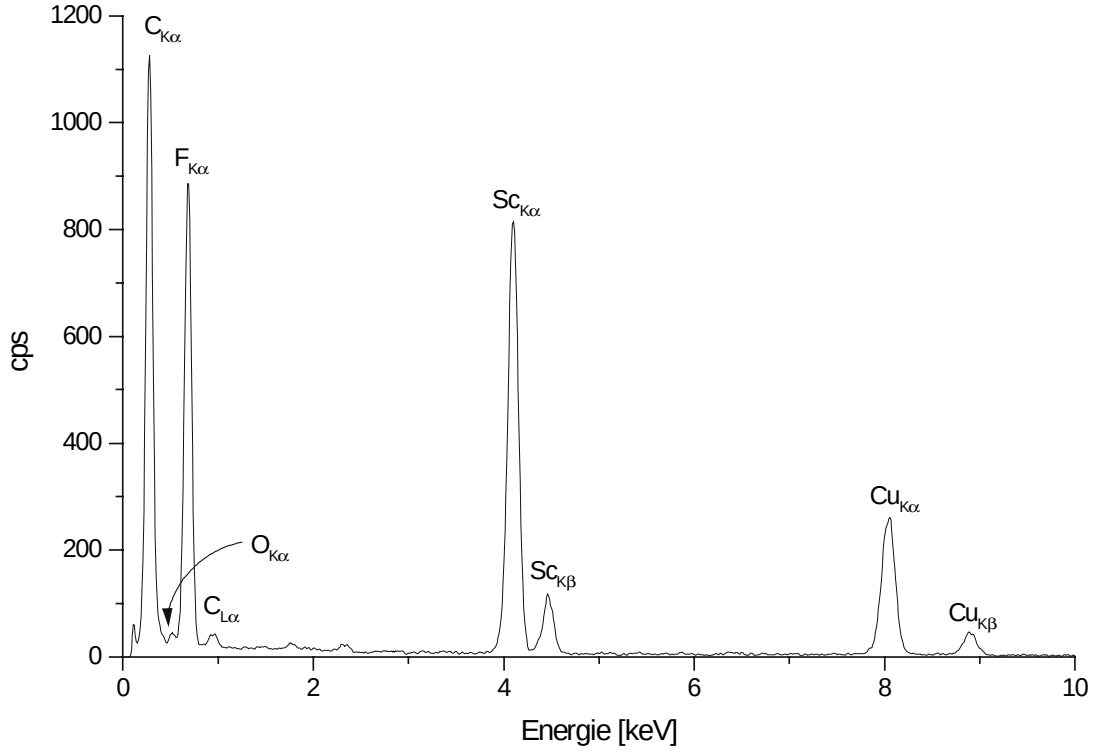


Abb. 32: EDX-Spektrum von Scandiumtrifluorid: Die Sauerstofflinie ist nur schwach zu erkennen.

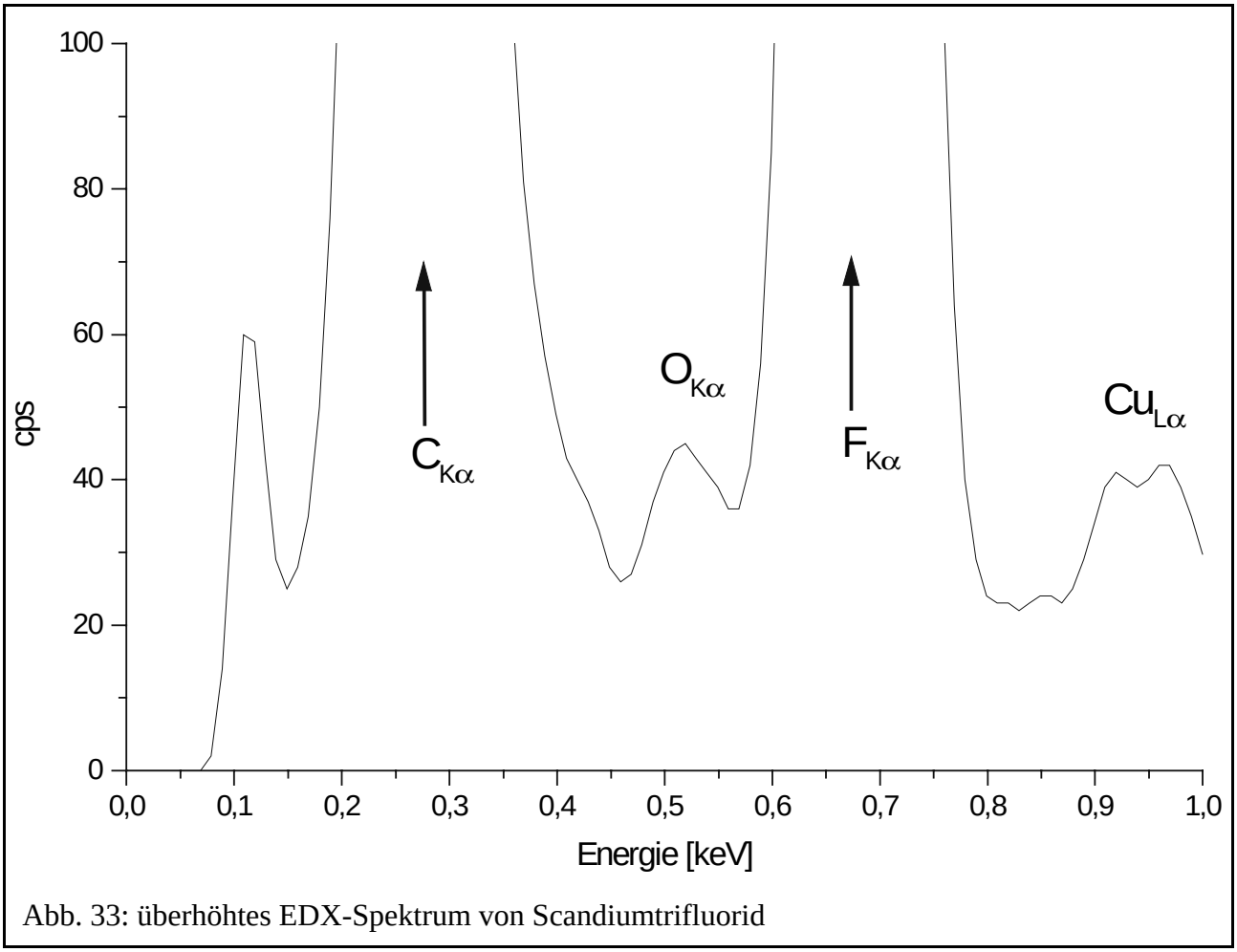
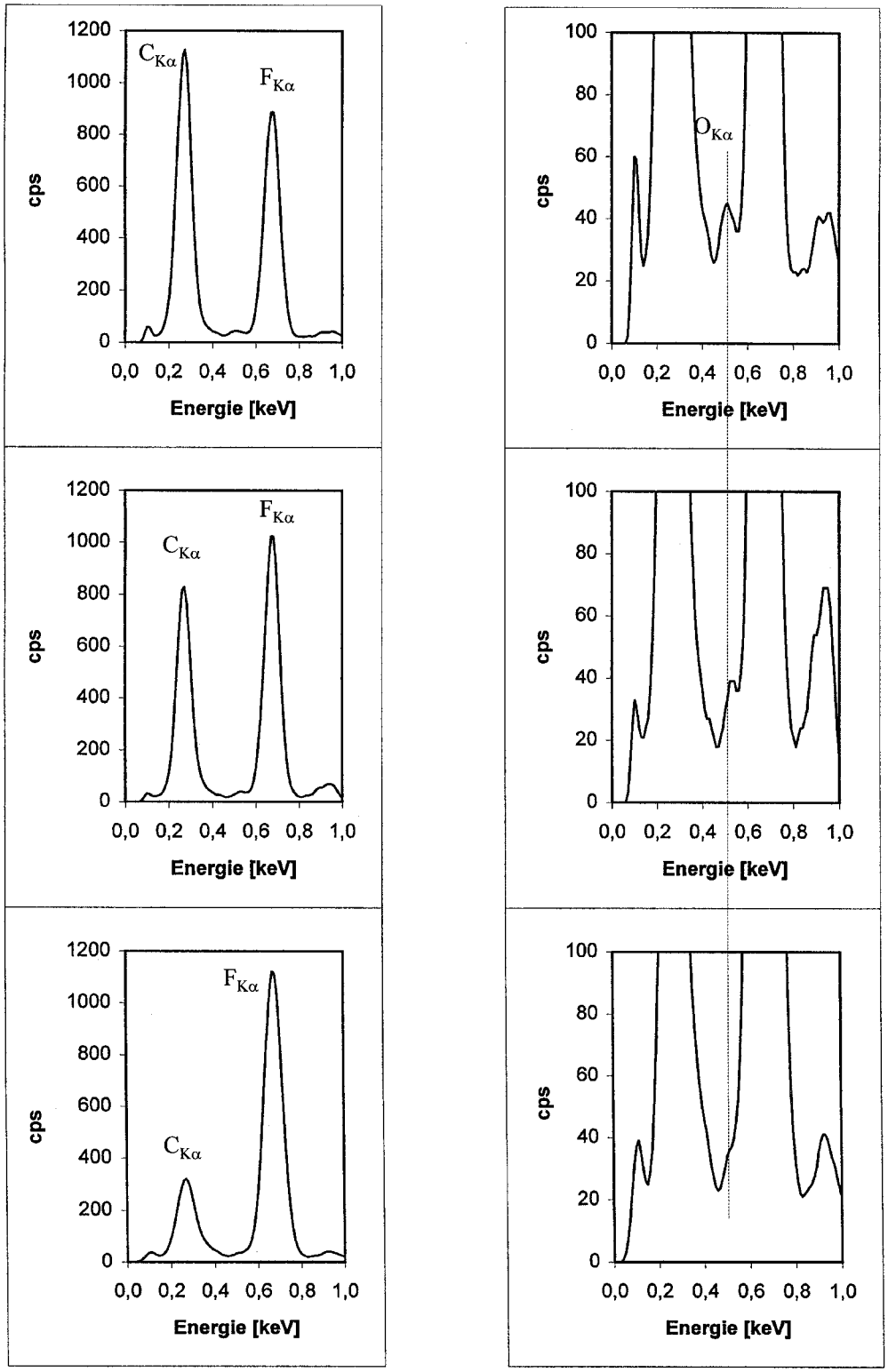


Abb. 33: überhöhtes EDX-Spektrum von Scandiumtrifluorid

Ergebnis:

Das Intensitätsverhältnis von C_{K_α} zu O_{K_α} beträgt 136 : 1. Damit liegt die beobachtete Sauerstoffmenge unterhalb des ohnehin vorhandenen Sauerstoffgehaltes des Kohlenstoffgrids.

Dass der nachgewiesene Sauerstoff auf dem Kohlefilm lokalisiert ist, lässt sich daran erkennen, dass die O-Linie umso schwächer wird, je schwächer die C_{K_α}-Linie im Spektrum erscheint. Die relative Stärke der C_{K_α}-Linie lässt sich am Intensitätsverhältnis C_{K_α} zu F_{K_α} festmachen. Dieser experimentelle Befund ist in Abb. 34 dargestellt. Je mehr Kriställchen frei in die Löcher des Kohlenstofffilms hineinragten, um so geringer war der Kohlenstoffpeak, wobei der Sauerstoffpeak fast restlos verschwand (Abb. 34, unteres Spektrum).



Die Intensität der Sauerstofflinie nimmt mit der Intensität der Kohlenstofflinie ab.

Links: vorderer Teil von drei verschiedenen EDX-Spektren mit unterschiedlichen C zu F-Verhältnis

Rechts: 12-fach überhöhte analoge Spektren

Abb. 34: Abnahme der O-Linie mit der Menge an detektiertem Kohlenstoff

3.3.2 Röntgenmikrobereichsanalyse am Rasterelektronenmikroskop

3.3.2.1 Problemstellung

Von den am Transmissionselektronenmikroskop gebeugten ScF_3-Kristalliten wurden EDX-Spektren aufgenommen. Diese enthielten sehr kleine Sauerstofflinien, die von dem Kohlenstofffilm oder Sauerstoff in der präparierten Substanz herrühren können. Da mit Hilfe der EDX-Methode untersucht werden sollte, ob sich Sauerstoff in der präparierten Substanz befindet, wurden weitere EDX-Spektren der Probe am Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Das REM kann größere Partikel untersuchen und lässt die vollständige Lokalisierung des Wechselwirkungsbereichs auf den Probekörper zu.

3.3.2.2 Experimentelles

Die Probe wurde auf einen Aluminiumstiftprobenteller der Firma AGAR SCIENTIFIC LTD (Ø = 13 mm) aufgebracht, auf dessen Oberfläche ein leitfähiger Haftaufkleber der Firma Plano (Ø = 12 mm, Artikel G 3347) zuvor geklebt wurde. Um Aufladung im REM zu vermeiden, wurde die Probe in einem Sputter Coater der Firma BALZER (Typ SCD 040) mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Dabei wurden als Arbeitseinstellungen als Arbeitsabstand 50 mm, Sputterstrom 30 mA, Sputterzeit 60 s, Betriebsgas Argon und Arbeitsdruck 0.05 mbar gewählt. Daraus resultiert eine Goldschichtdicke von 20 nm.

Die Spektren wurden am JEOL 840 REM mit einer Beschleunigungsspannung von 10 keV aufgenommen.

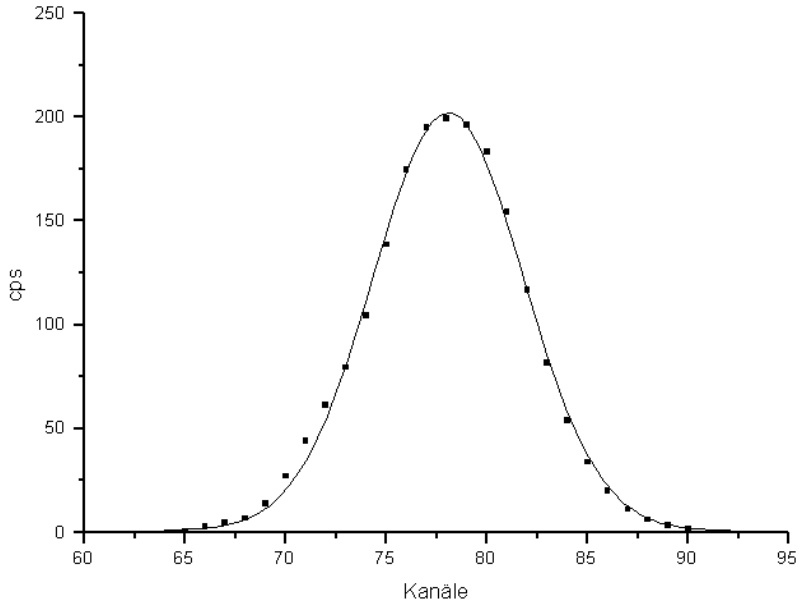
3.3.2.3 Auswertung:

Die am Link Analytical AN 10055 S aufgenommenen Spektrendateien wurden in ASCII-Dateien konvertiert. Diese Dateien enthielten die Zählraten der 1024 Kanäle. Um den Kanälen Energiewerte zuzuordnen, wurden Gaußfits entsprechend Gl. 24 in die F_{K_α}- und in die Sc_{K_α}-Linie gelegt. Durch Vergleich der Schwerpunkte der beiden Kurvenangleichungen mit den tabellierten Energiewerten für die F_{K_α}- und Sc_{K_α}-Strahlung konnten, wie in Gl. 25 beschrieben, die Messdateien skaliert werden. Die Abbildungen 35 und 36 zeigen Gaußfits mit den jeweils ermittelten Parametern für die Röntgenfluoreszenslinien von F_{K_α} und Sc_{K_α}.

3.3.2.4 Ergebnis:

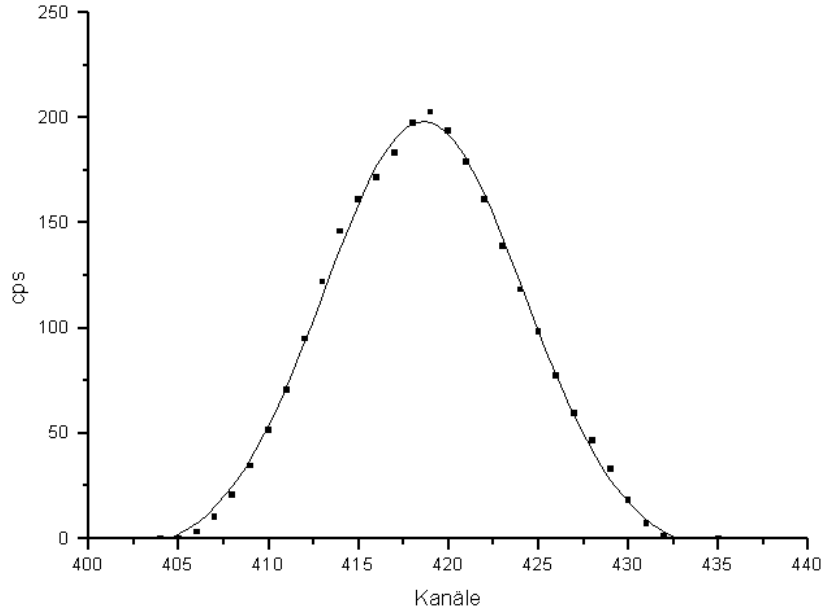
Das EDX-Spektrum zeigt keine messbare Sauerstofflinie. Dies wird aus den Abbildungen 37 und 38, die ein Spektrum vollständig und einmal nur den vorderen Teil stark überhöht zeigen, sichtbar. Alle detektierten Elementlinien sind in Tab. 4 angegeben.

Die Fokussierung des Elektronenstrahls auf einen größeren Probenpartikel, ohne dass die mit organischen Kohlenstoffverbindungen beschichtete Probenunterlage vom Strahl getroffen wird, führt zum Ausbleiben des Röntgenfluoreszenslinie des Sauerstoffs. Die Probe enthält keine mit EDXS nachweisbaren Mengen an Sauerstoff.



Parameter des Gaußfits für die F_{K_α}-Linie:
y_0 = 1.011 cps, x_c = 78.074 Kanäle
w = 3.736 Kanäle A = 201.080 cps

Abb. 35: Kurvenfit entsprechend Gl. 24 durch die F_{K_α}-Linie



Parameter des Gaußfits für die Sc_{K_α}-Linie:
y_0 = -8.267 cps, x_c = 418.620 Kanäle
w = 5.556 Kanäle A = 206.480 cps

Abb. 36: Kurvenfit entsprechend Gl. 24 durch die Sc_{K_α}-Linie

Linie	Literaturwert [keV]	Position [counts]	Intensität [counts]
C_{K_α}	0.277	-	-
O_{K_α}	0.525	-	-
F_{K_α}	0.677	0.677	19.250
Sc_{K_α}	4.088	4.088	26.106
Sc_{K_β}	4.460	4.458	7.888
Sc_L	*)	0.378	0.514
$Au_{M_\alpha 1}$	2.123	2.151	28.759
Au_{M_β}	2.205		
Au_{Mz1}	1.661	1.666	1.679
Au_{My}	2.410	2.389	0.385

Tab. 4: Positionen und Intensitäten der Elementlinien im EDX-Spektrum von ScF_3

*) Sc_{Ll}: 0.348 keV
Sc_{Ln}: 0.353 keV
$Sc_{L_\beta 1}$: 0.400 keV
Sc_{L_α}: 0.395 keV

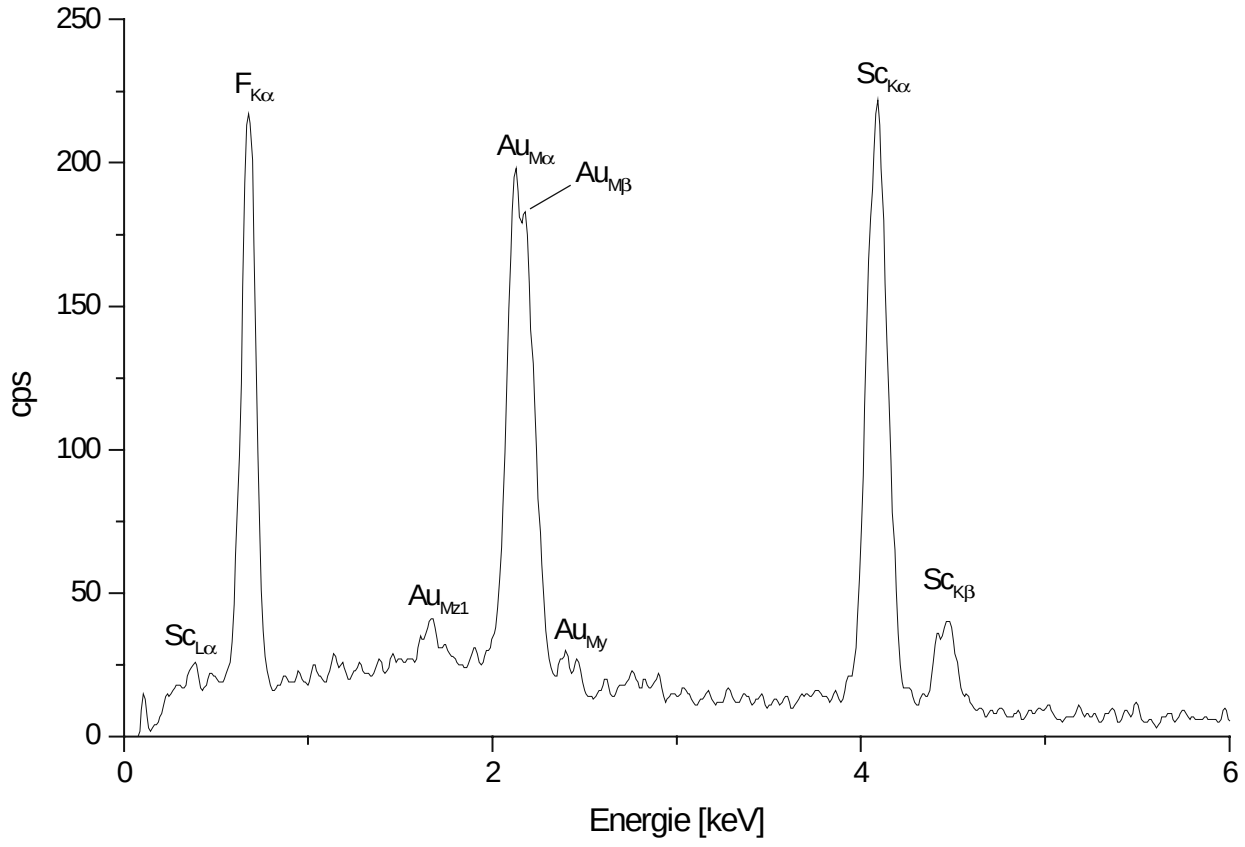


Abb. 37: EDX-Spektrum von Scandiumtrifluorid

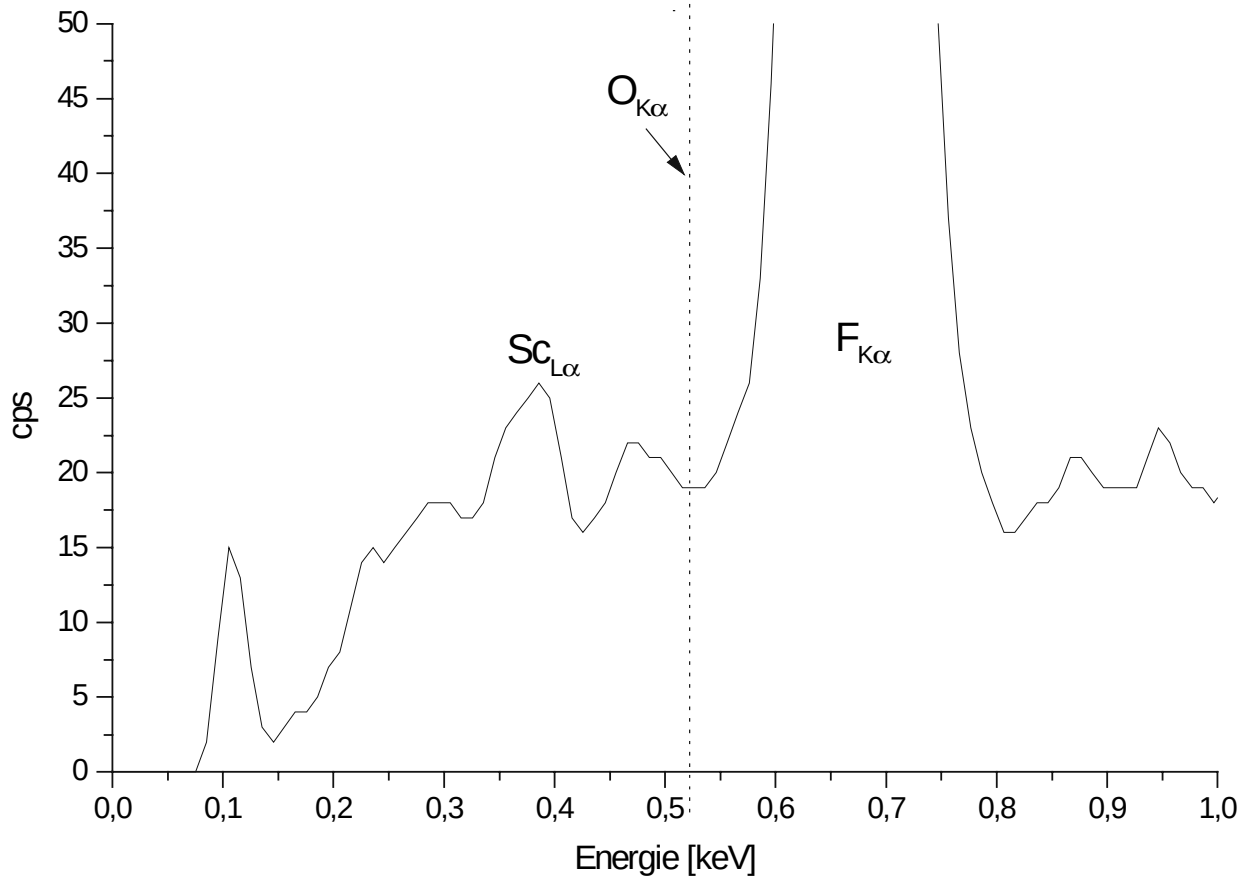


Abb. 38: überhöhter vorderer Teil des EDX Spektrum von Scandiumtrifluorid

3.4 Morphologie

3.4.1 Experimentelles

Da durch Betrachtung des präparierten Scandiumtrifluorids mit bloßem Auge keine ausgeprägten Kristallformen zu erkennen waren, wurden die Kristallite mit einem Rasterelektronenmikroskop (JEOL 840 REM) betrachtet. Um Aufladung der Probe unter dem Elektronenstrahl zu vermeiden, wurde die Probe mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Dies ist bereits in Abschnitt 3.3.2.2 beschrieben.

3.4.2 Ergebnisse

Abbildung 39 zeigt eine Übersicht von der sublimierten ScF_3-Probe. Auffällig ist, dass fast alle Kristallite verwachsen sind und kaum klare Kristallformen zu erkennen sind. Als einzige Kristallform mit klar zuzuordnender Morphologie existieren in der Probe nicht vollständig ausgewachsene Oktaeder. Ihre Kristallflächen sind in der Abbildung 40 indiziert (Indizierungsvorschlag für die Oktaederflächen: [Greis 99]).

Eine Ursache für das nicht sehr ausgeprägte Kristallwachstum, kann eventuell damit begründet werden, dass keine Kristallfläche ein Verhältnis an Scandium- zu Fluoridionen besitzt, welches zu einem Ladungsausgleich führt. Kristallflächen wachsen entlang von Netzebenen, die möglichst dicht besetzt sind und einen größtmöglichen Ladungsausgleich bieten. Dieses würde bei einer Verbindung aus geladenen Scandiumkationen und geladenen F-Anionen mit einer Summenformel von ScF_3 bedeuten, dass das Zahlenverhältnis von Sc-Atomen zu F-Atomen auf den günstigsten Netzebenen 1:3 ist. Nimmt man die ReO_3-Mutterstruktur als Grundlage, so erhält man für die einzelnen Netzebenen die individuellen Summenformeln sowie ihre Besetzungsdichten, wie sie für die niedrig indizierten Netzebenen in Tab. 5 aufgeführt sind. Hier zeigt sich, dass keine Netzebene dieses günstige Zahlenverhältnis liefert.

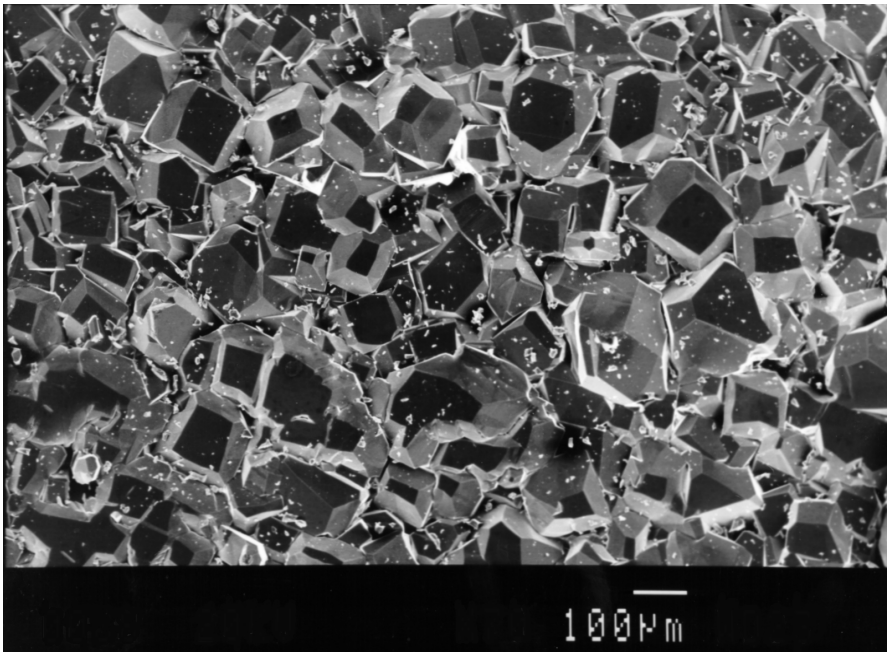


Abb. 39: Aufnahme von ScF_3-Kristalliten mit einem Jeol 840 Rasterelektronenmikroskop bei 75-facher Vergrößerung

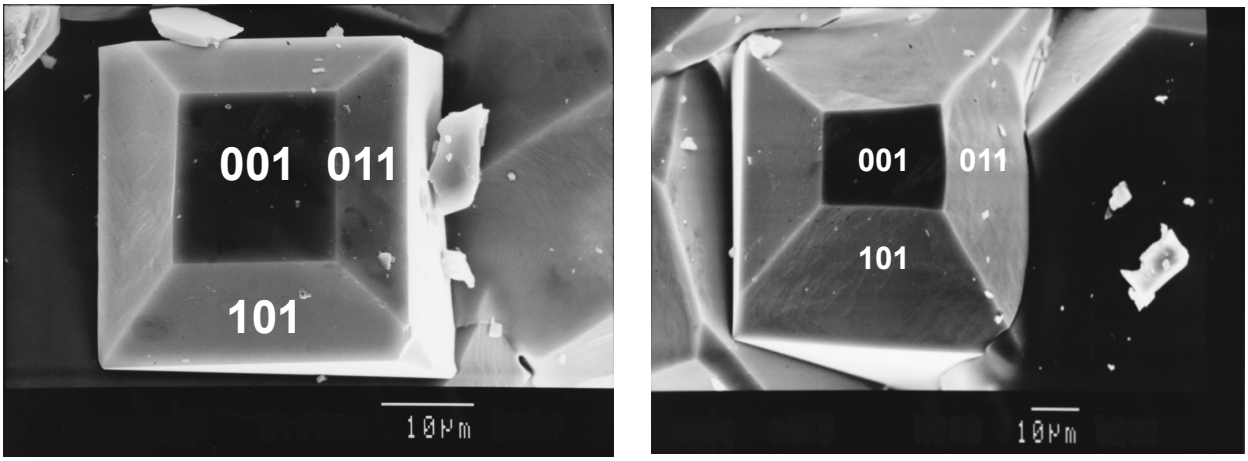


Abb. 40: nicht ausgewachsene Oktaeder von ScF_3-Kristalliten mit Indizierung (Vergrößerung: links: 1250, rechts: 650)

Netzebene hkl	Summenformel	Besetzung [%]
100	ScF_2	75.3
110	ScF	30.4
111	Sc	6.3
200	F	32.2
210	ScF_2	33.7
211	ScF	17.6
220	F	45.6
300	unbesetzt	0.0
221	ScF_2	25.1
310	ScF	13.6
311	Sc	3.3
222	F_3	55.8

Tab. 5: Netzebenen und ihre Besetzung unter Annahme einer Kristallstruktur vom Rheniumoxid-Strukturtyp

3.5 Bestimmung der Kristallparameter mit Hilfe von Guinierfilmaufnahmen

Es wurden vom präparierten Scandiumtrifluorid vor und nach der Sublimation Guinierfilmaufnahmen aufgenommen. Sie sollten die Abwesenheit fremder Phasen überprüfen sowie zur genauen Bestimmung der Gitterparameter herangezogen werden.

3.5.1 Experimentelles

Die Aufnahmen wurden mit einer Guinierkamera (ENRAF NONIUS 552-03-24, Delft) aufgenommen. Als Strahlung diente die $CuK_{\alpha 1}$–Linie (1.54098 Å). Die Filme wurden mit einem Präzessionsvermessungsgerät (Nonius, Delft) vermessen.

Als interner Standard wurde Silicium NBS-SRM-640a (a = 5.430825 Å) den Proben beigemischt. Mit Hilfe des Programms EGUIN-PC [EGUIN-PC] wurde anhand der vermessenen Reflexlinien des internen Standards Korrekturkurven (Polynom zweiten Grades für den gesamten Messbereich, Polynom ersten Grades für die Bereiche zwischen den einzelnen Fixpunkten, d.h. Lage der Reflexe des inneren Standards) errechnet, so dass die Lage jedes Reflexes gegen den Siliziumstandard korrigiert wurde. Als letzter Schritt erfolgte eine least squares Verfeinerung der Gitterparameter mit dem Programm LSUCRE [LSUCRE] unter Verwendung eines kubisch primitiven Gittertyps.

3.5.2 Ergebnisse

Das eingesetzte Scandiumsequioxid konnte aufgrund des Fehlens von Fremdreflexen in der Guinier-Aufnahme als phasenrein identifiziert werden. Die mit EGUIN durchgeführten Korrekturen der Reflexpositionen für die Filmaufnahme der nicht sublimierten Scandiumtrifluoridprobe sind in Tab. 6 und Abb. 41 sowie für das sublimierte ScF_3 in Tab. 7 und Abb. 42 dargestellt.

$4\,\theta_{exp}$	$4\,\theta_{Lit}$	Δ	Steigung	Abschnitt
56.94	56.886	0.054	0.00095	0.00000
94.74	94.608	0.132	0.00207	-0.06363
112.40	112.248	0.152	0.00113	0.02473
138.52	138.264	0.256	0.00400	-0.29672
153.08	152.756	0.324	0.00469	-0.39277

Tab. 6: Gegenüberstellung der gemessenen 4θ-Werte mit den Literaturwerten sowie Polynome erster Ordnung zwischen den Stützpunkten für die unsublimierte Probe.
$\Delta = 4\,\theta_{exp} - 4\,\theta_{Lit}$

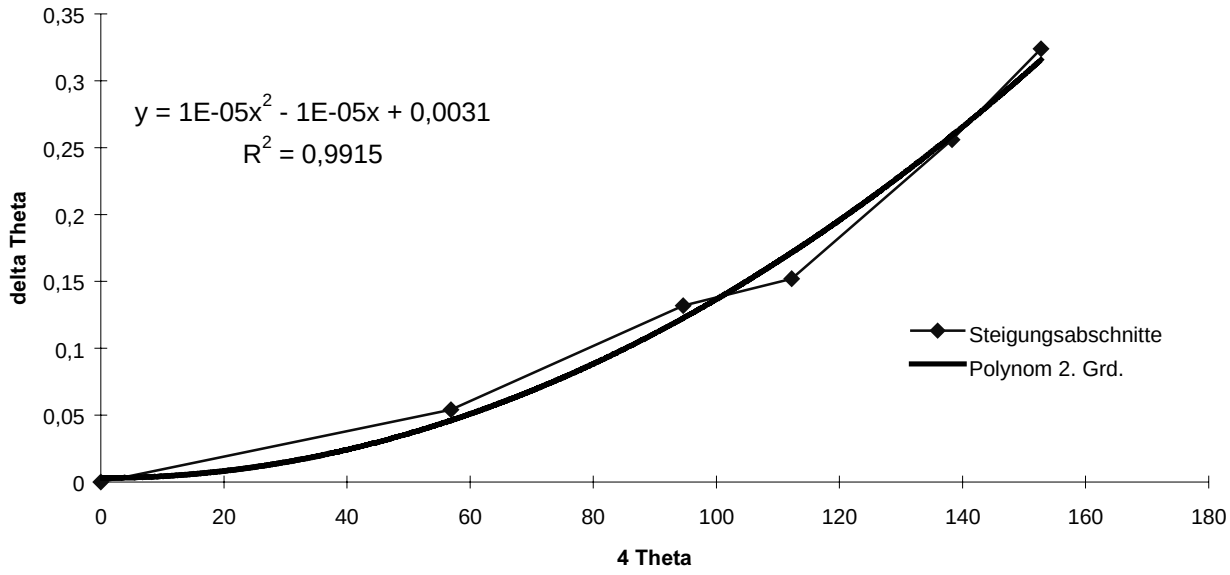


Abb. 41: Korrekturkurve für die 4θ-Werte für die Guinieraufnahme der unsublimierten ScF_3-Probe

$4\,\theta_{exp}$.	$4\,\theta_{Lit}$	Δ	Steigung	Abschnitt
56.92	56.886	0.034	0.00060	0.00000
94.70	94.608	0.092	0.00154	-0.05347
112.32	112.248	0.072	-0.00113	0.19927
138.42	138.264	0.156	0.00323	-0.29042
153.02	152.756	0.264	0.00745	-0.87440

Tab. 7: Gegenüberstellung der gemessenen 4θ-Werte mit den Literaturwerten sowie Polynome erster Ordnung zwischen den Stützpunkten für die sublimierte Probe
$\Delta = 4\,\theta_{exp} - 4\,\theta_{Lit}$

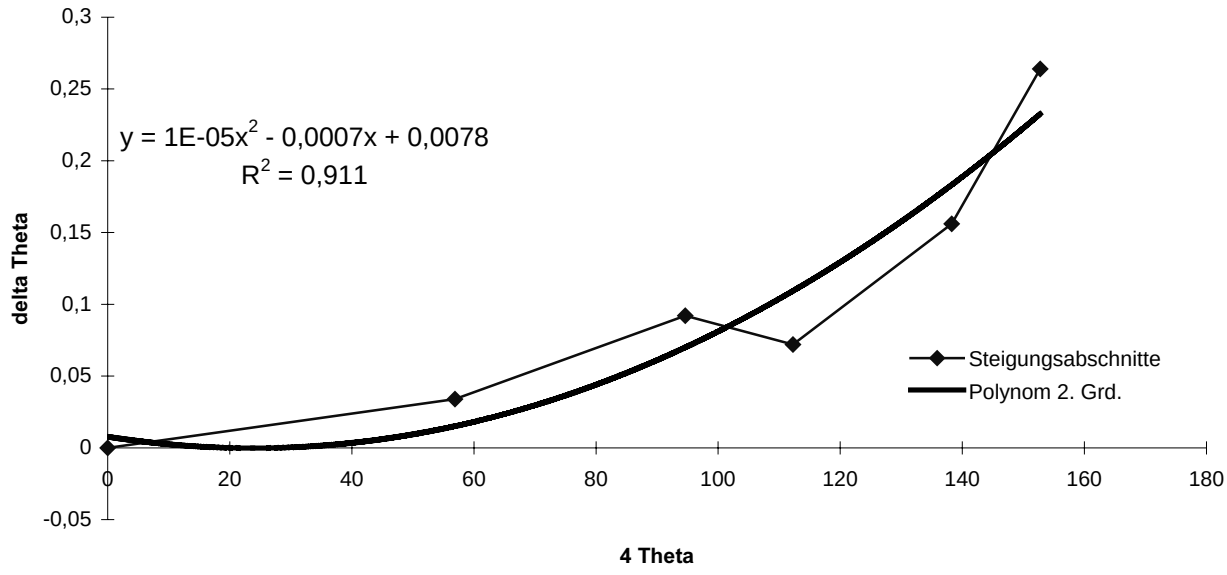


Abb. 42: Korrekturkurve für die 4θ-Werte für die Guinieraufnahme der sublimierten ScF_3-Probe

Für die Least Squares Verfeinerung wurden die mit der Polynomfunktion 1. Grades korrigierten Werte herangezogen. Die mit LSUCRE verfeinerten d-Werte sind für beide Proben in Tab. 8 bzw. 9 tabelliert. Die indizierten Guinierfilme sind in Abb. 43 dargestellt.

hkl	d_{LSUCRE}	d_{EGUIN}	$2\theta_{Guinier}$	Int_{Film}	d_{JCPDS}	Int_{JCPDS}
100	4.01428	4.01378	22.129	sehr stark	4.0158	999
110	2.83853	2.83636	31.517	stark	2.8386	34
111	2.31765	2.32184	38.752	schwach	2.3177	13
200	2.00714	2.00704	45.138	stark	2.0062	247
210	1.79524	1.79551	50.810	stark	1.7947	200
211	1.63882	-	-	-	1.6375	22
220	1.41926	1.41919	65.745	stark	1.4190	114
300	1.33809	1.33821	70.286	stark	1.3376	81
310	1.26943	1.26947	74.715	schwach	1.2686	24
311	1.21035	-	-	-	1.2097	1
222	1.15882	1.15576	83.593	mittel	1.1585	8

Tab. 8: mit LSUCRE verfeinerte d-Werte für die unsublimierte Probe

hkl	d_{LSUCRE}	d_{EGUIN}	$2\theta_{EGUIN}$	Int_{Film}	d_{JCPDS}	Int_{JCPDS}
100	4.01288	4.01776	22.107	sehr stark	4.0158	999
110	2.83753	2.83797	31.498	stark	2.8386	34
111	2.31684	2.31521	38.867	schwach	2.3177	13
200	2.00644	2.00624	45.157	stark	2.0062	247
210	1.79461	1.79426	50.848	stark	1.7947	200
211	1.63825	-	-	-	1.6375	22
220	1.41877	1.41867	65.773	stark	1.4190	114
300	1.33763	1.33760	70.323	stark	1.3376	81
310	1.26898	1.26926	74.729	schwach	1.2686	24
311	1.20993	-	-	-	1.2097	1
222	1.15842	1.15587	83.583	mittel	1.1585	8

Tab.9: mit LSUCRE verfeinerte d-Werte für die sublimierte Probe

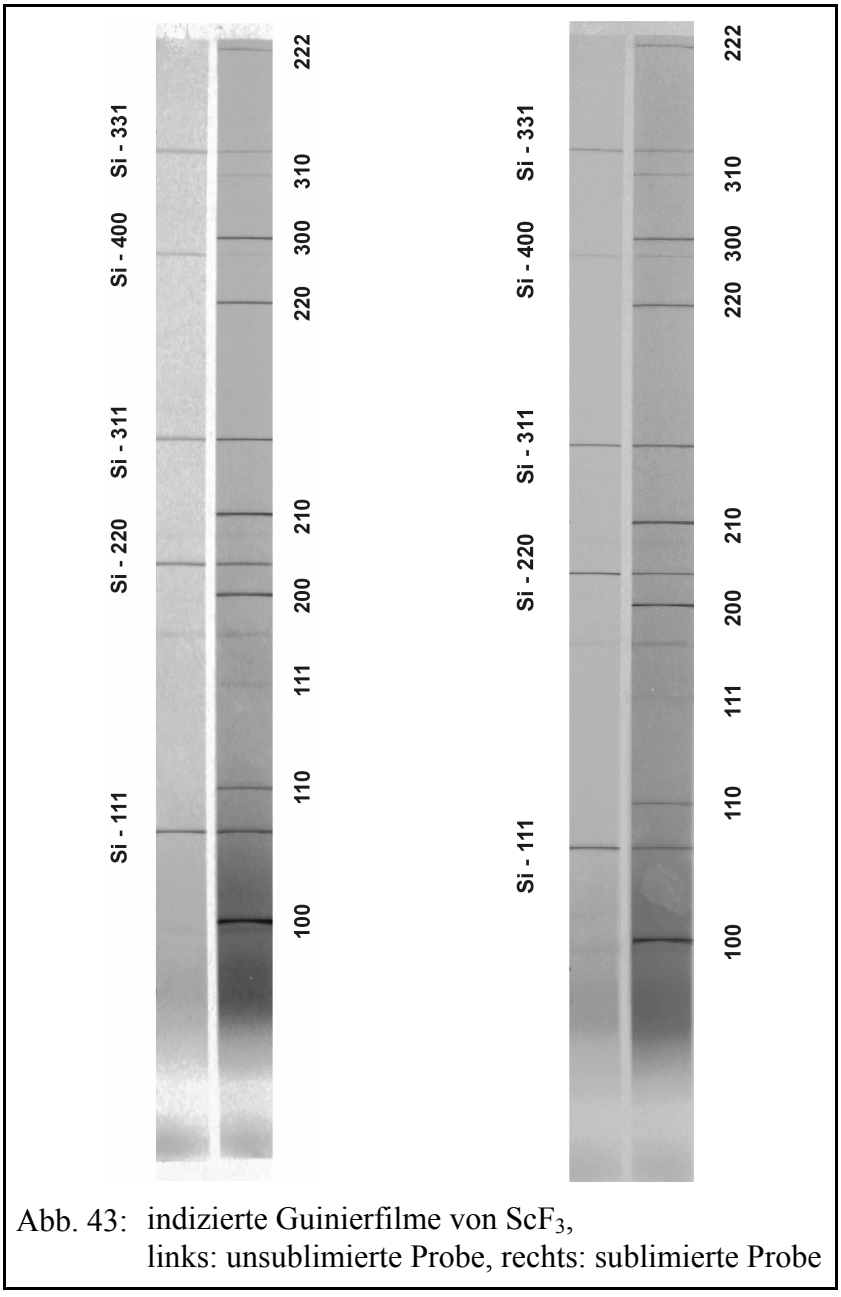


Abb. 43: indizierte Guinierfilme von ScF_3,
links: unsublimierte Probe, rechts: sublimierte Probe

Die beiden Guinierfilme zeigen keine Linienaufspaltung. Beide Präparate besitzen eindeutig eine kubische Elementarzelle. Außer den in der ICDD-Datei tabellierten d-Werten sind keine weiteren Reflexe zu finden, so dass keine zweite kristalline Phase in den beiden Proben vorliegt. Da beide Aufnahmen im vollen Einklang mit der ICDD-Datei sind, kann die Präparation von verunreinigungsfreiem ScF_3 als geglückt angesehen werden.

	Raumgruppe	a [Å]
unsublimierte Probe	$Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)	4.0143(3)
sublimierte Probe	$Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)	4.0129(4)
Literaturdaten *)	$Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)	4.0127(1)

Tab. 10: Ermittelte Kristallparameter für das präparierte Scandiumtrifluorid. *): [Greis 91]

3.6 Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie

3.6.1 Experimentelles

Es wurde Scandiumtrifluorid (bei 1060°C sublimiert) bei der Firma Seifert in einem Seifert XRD 3003-Diffraktometer vermessen. Als Strahlungsquelle diente eine Kupferanode, deren Strahlung mit einer Nickelfolie monochromatisiert wurde. Die Diffraktionsanlage wurde in θ/2θ-Reflexionsgeometrie betrieben. Um möglichst konvergente Strahlen zu erzeugen, wurden sekundärseitige Sollerblenden eingesetzt. Als Detektor wurde ein Szintillationsdetektor verwendet.

3.6.2 Auswertung

Die Intensitäten des Pulverdiffraktogramms wurden mit dem Programm RAYFLEX [RAYFLEX] ermittelt. Dabei wurde zunächst mit Hilfe von manuell setzbaren Fixpunkten der Untergrund abgezogen. In die einzelnen Reflexe wurden Pseudo-Voigt-Kurvenanpassungen entsprechend Gl. 26 gelegt und diese integriert.

Pseudo-Voigt-Funktion:

$$PV(\theta) = I_0 \cdot (\eta \cdot L(\theta) + (1-\eta) \cdot G(\theta)) \tag{26}$$

$$\text{mit } 0 \le \eta \le 1$$

Lorentz-Funktion:

$$L(\theta) = \begin{cases} \dfrac{1}{1+C_L^L(\theta-\theta_0)^2} \rightarrow \theta \le \theta_0, C_L^L = \dfrac{\ln 2}{(\varpi_L^{left})^2} \\ \dfrac{1}{1+C_L^R(\theta-\theta_0)^2} \rightarrow \theta > \theta_0, C_L^R = \dfrac{\ln 2}{(\varpi_L^{right})^2} \end{cases} \tag{26a}$$

Gauß-Funktion:

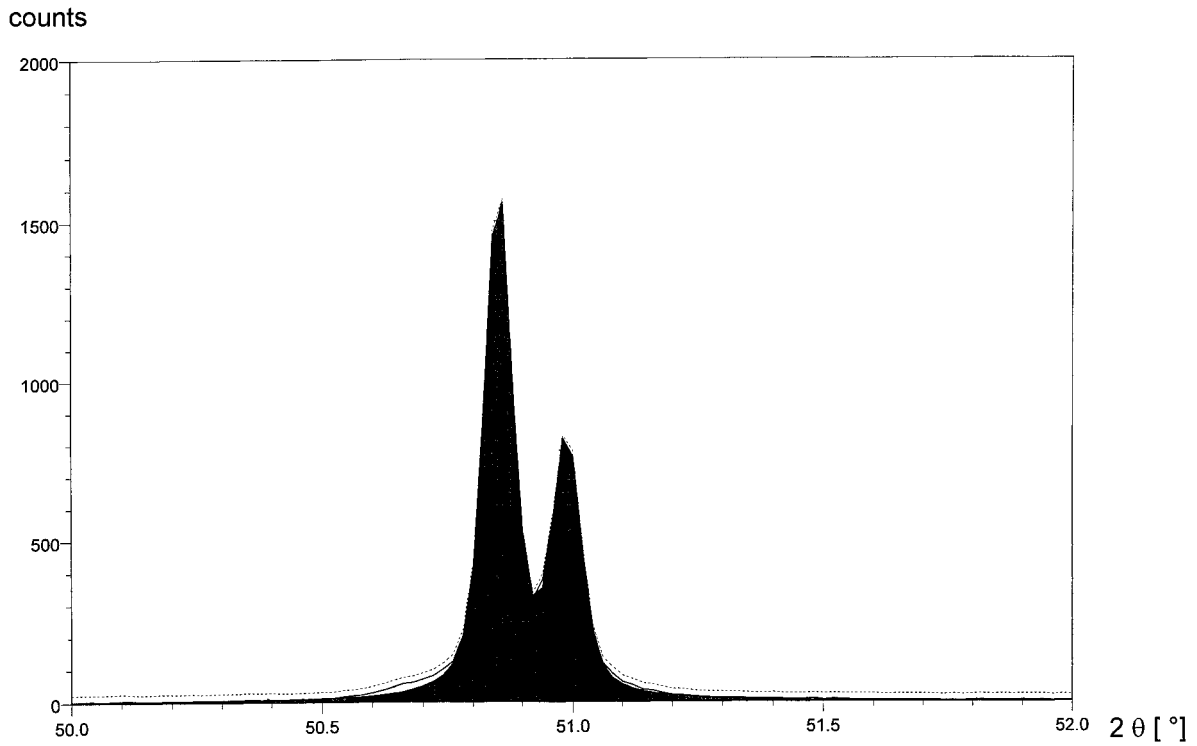
$$G(\theta) = \begin{cases} e^{-C_G^L(\theta-\theta_0)^2} \rightarrow \theta \le \theta_0, C_G^L = \dfrac{\ln 2}{(\varpi_G^{left})^2} \\ e^{-C_G^R(\theta-\theta_0)^2} \rightarrow \theta > \theta_0, C_G^R = \dfrac{\ln 2}{(\varpi_G^{right})^2} \end{cases} \qquad (26b)$$

$$\varpi = \varpi_L + \varpi_R$$

$$\varpi_L = (1-a)\cdot\frac{\varpi}{2}, \varpi_R = (1+a)\cdot\frac{\varpi}{2}$$

a: Aysmmetriefaktor

Zur Illustration der Genauigkeit der Kurvenanpassungen mit der Pseudo-Voigt-Funktion sind in Abb. 44 ein Reflexduplett und in Abb. 45 das Pulverdiffraktogramm über den gesamten Messbereich mit gefitteter Kurve und Differenzkurve dargestellt.



2 θ [°]	d [Å]	Fwhm [°]	a	η	Intensität	A2/A1	rel. Int.
50.853	1.7941	0.0666555	-0.003431	0.569862	1595.942	0.500	208

Tab. 11: Verfeinerte Parameter für die Kurvenanpassung des obigen Reflexes

Abb. 44: Kurvenanpassung mit Hilfe der Pseudo-Voigt-Funktion durch einen gemessenen Reflex. Die gestrichelte Kurve zeigt den Messverlauf ohne Abzug des Untergrundes, die durchgezogene Linie zeigt die Untergrundbereinigte Messung. Die schraffierte Fläche wird von der Kurvenanpassung umspannt.

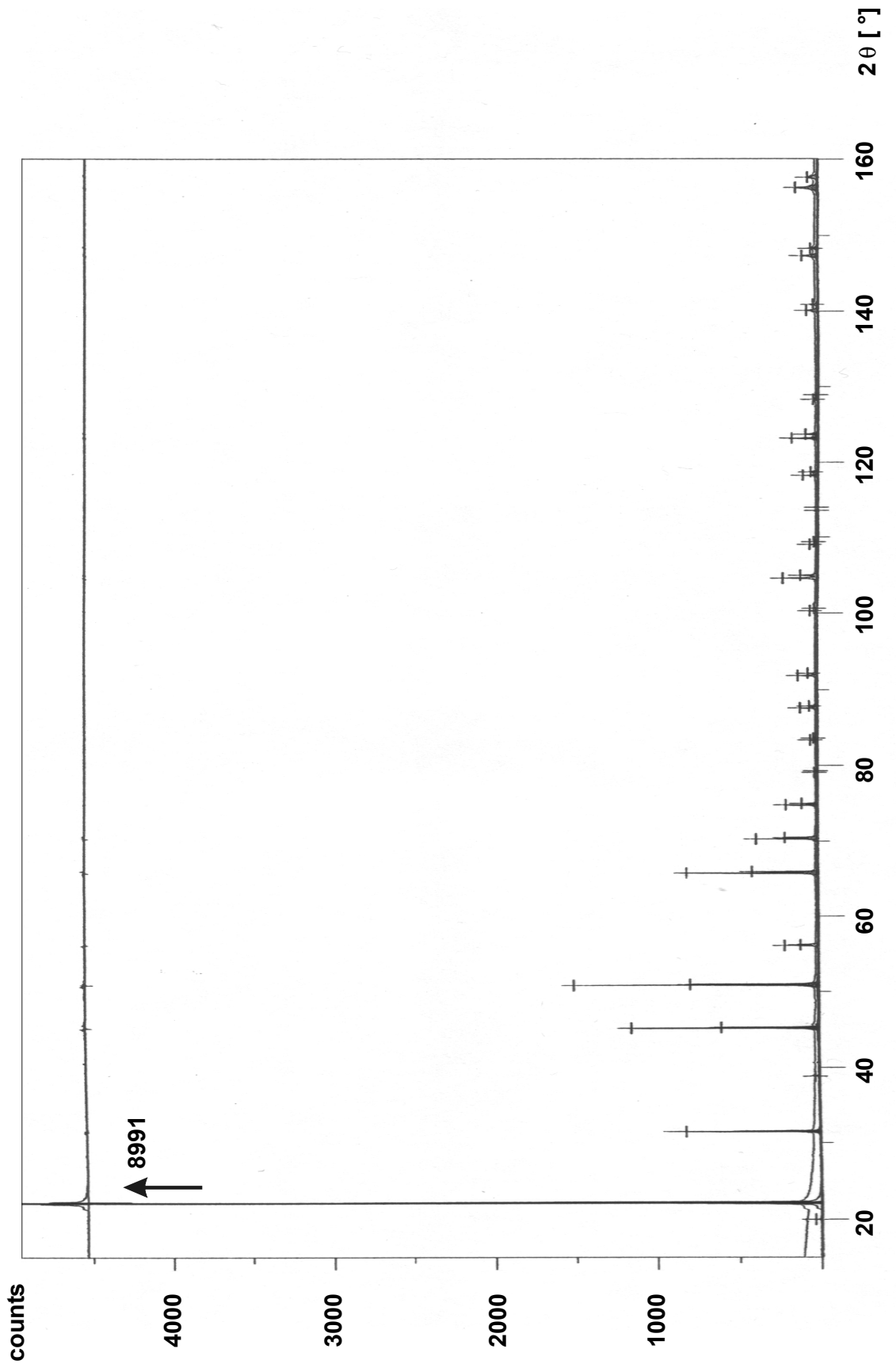


Abb. 45 Überhöhte Darstellung für die Kurvenanpassung des Pulverdiffraktogramms von ScF_3 mit Hilfe der Pseudo-Voigt-Funktion; die obere Linie zeigt die Differenzkurve. Die Intensität des stärksten Reflexes beträgt 8991 counts.

3.6.3 Ermittlung eines kristallographischen Modells

Zur Bearbeitung der vermessenen Intensitäten wurde das Programm POWLS-80 von Will et. al. [POWLS-80] verwendet. POWLS-80 stellt ein least squares Verfeinerungsprogramm für Parameter von Kristallstrukturen dar – ein Strukturmodell muss dem Programm in der Eingabedatei vorgegeben werden – die Parameter verfeinert es durch Vergleich mit den gemessenen Intensitäten aus Pulverdiagrammen. Die Intensitäten, die aus dem theoretischen Strukturmodell folgen, werden in POWLS-80, wie in Gl. 27 beschrieben, errechnet. Für die Lorentz-Polarisations-Korrektur bietet das Programm neben einer Vielzahl von Korrekturtermen für Neutronenbeugung als einzige Möglichkeit für Röntgenbeugung den in Gleichung 27a aufgeführten Korrekturfaktor an. Das Model zur Berechnung des Korrekturfaktors geht von einem Graphitmonochromator aus. Entsprechend ergibt sich für die eingesetzte CuK_α-Strahlung für $2\theta_M = 26.55°$. Der Parameter m berücksichtigt Mosaic-Effekte des Monochromatorkristalls (m = 1: idealer Kristall, m = 2: realer Kristall, Standardwert: m = 1.7).

(27)
$$I(\vec{h}) = Sk \cdot Mu(\vec{h}) \cdot Lp(\vec{h}) \cdot Po(\vec{h}) \cdot \left|F(\vec{h})\right|^2$$

Sk: Skalierungsfaktor
$\vec{h}$: Indexvektor
$Mu(\vec{h})$: Multiplizität des Reflexes

(27a) Lorentz-Polarisationskorrektur:

$$Lp = \frac{1+\cos^2(2\theta)\cdot\cos^m(2\theta_M)}{\sin(\theta)\cdot\sin(2\theta)\cdot(1+\cos^m(2\theta_M))}$$

(27b) Berücksichtigung von Textureffekten

$$Po = \exp(-P\cdot\alpha(\vec{h}))$$

α: Winkel zwischen Streuvektor und Texturvektor
P: Textur-Parameter, der innerhalb des Programmablaufs verfeinert werden kann.

Das Programm wurde von Dipl.-Phys. R. Ziel um einige Bedienungselemente und Funktionen erweitert, unter anderem durch Einführung eines exponentiellen Korrekturfaktors in Abhängigkeit von 2θ für jede Intensität sowie die Ausgabe von konventionellen R-Werten (R_{Fhkl}) [POWLS-80-Erweiterungen]. Bei der exponentiellen Korrektur werden die Verhältnisse von berechneten zu beobachteten Intensitäten gegen 2θ aufgetragen und eine exponentielle Regression durch alle Punkte des Diagramms durchgeführt. Die resultierende Exponentialfunktion liefert dann für jeden 2θ Wert einen Korrekturfaktor für das Quadrat der Strukturfaktoren.

Aus zuvor aufgenommenen Guinierfilmen geht eindeutig hervor, dass Scandiumtrifluorid einen kubischen Kristalltyp haben muss, da die Reflexe keine Aufspaltung zeigen. Auch das Pulverdiagramm zeigt keinerlei Aufspaltung des kubischen Reflexmusters. Außerdem sind keine Überstrukturreflexe erkennbar. Deshalb wurde der kubische ReO_3-Strukturtyp als Kristallstrukturmodell für die POWLS-Berechnungen herangezogen. Als kubische Gitterkonstante wurde der aus der Guiniermessung ermittelte Wert (a = 4.0129(4) Å) übernommen. Für die Atomformfaktoren wurden die

im Programm POWLS standardmäßig eingerichteten Formfaktoren für ungeladene Atome ($Sc^{\pm0}$, $F^{\pm0}$) eingesetzt.

Für die Verfeinerung der Strukturparameter wurden alle gemessenen Reflexintensitäten mit $Int > 0.005 \cdot Int_{max}$ herangezogen. In Tab. 12 sind die für diese Reflexe berechneten gegen die experimentellen Strukturfaktoren bzw. Intensitäten aufgetragen. Tab. 13 gibt alle wesentlichen Parameter sowie die R-Werte als Endresultat der Verfeinerung an. Die mit der Exponentialkorrektur berechneten R-Werte sind mit dem Index `exp´ versehen. Abb. 46 zeigt das mit dieser Raumgruppe indizierte Pulverdiagramm. Polyeder-Strukturmodelle sind in den Abbildungen 47 und 48 aufgeführt.

Nr.	2 θ [°]	h	k	l	d [Å]	Int_{calc}	Int_{exp}	F_{calc}	F_{exp}	ΔF
1	22.14	1	0	0	4.01270	100561	99900	23.78	23.61	0.17
2	31.50	1	1	0	2.83741	11032	11600	8.08	8.23	-0.15
3	38.84	1	1	1	2.31673	310	300	2.08	2.03	0.05
4	45.15	2	0	0	2.00635	21428	16400	23.66	20.43	3.23
5	50.84	2	1	0	1.79453	22306	20800	13.79	13.10	0.69
6	56.10	2	1	1	1.63818	4383	2900	6.83	5.45	1.38
7	65.77	2	2	0	1.41870	6239	11500	13.72	18.16	-4.44
8	70.32	3	0	0	1.33757	1165	1060	8.98	8.33	0.65
9	70.32	2	2	1	1.33757	4658	4240	8.98	8.33	0.65
10	74.75	3	1	0	1.26893	1536	2700	5.47	7.02	-1.55
12	83.36	2	2	2	1.15837	1142	600	8.92	6.23	2.69
13	87.60	3	2	0	1.11292	1648	1400	6.38	5.65	0.73
14	91.82	3	2	1	1.07244	1498	1500	4.40	4.21	0.19
15	100.32	4	0	0	1.00318	349	600	6.12	7.63	-1.51
16	104.65	4	1	0	0.97322	827	1400	4.70	5.79	-1.09
17	104.65	3	2	2	0.97322	827	1400	4.70	5.79	-1.09
18	109.06	4	1	1	0.94580	486	400	3.56	3.05	0.51
19	109.06	3	3	0	0.94580	243	200	3.56	3.05	0.51
21	118.30	4	2	0	0.89727	844	1200	4.48	5.02	-0.54
22	123.21	4	2	1	0.87564	1171	2000	3.60	4.41	-0.81
23	128.42	3	3	2	0.85551	415	400	2.90	2.66	0.24
24	140.25	4	2	2	0.81909	734	900	3.37	3.46	-0.09
25	147.41	5	0	0	0.80254	160	240	2.83	3.21	-0.38
26	147.41	4	3	0	0.80254	638	960	2.83	3.21	-0.38
27	156.38	4	3	1	0.78696	1265	1267	2.38	2.20	0.18
28	156.38	5	1	0	0.78696	633	633	2.38	2.20	0.18

Tab. 12: Ergebnis der POWLS-Berechnungen; berechnete und experimentelle Strukturfaktoren bzw. Intensitäten

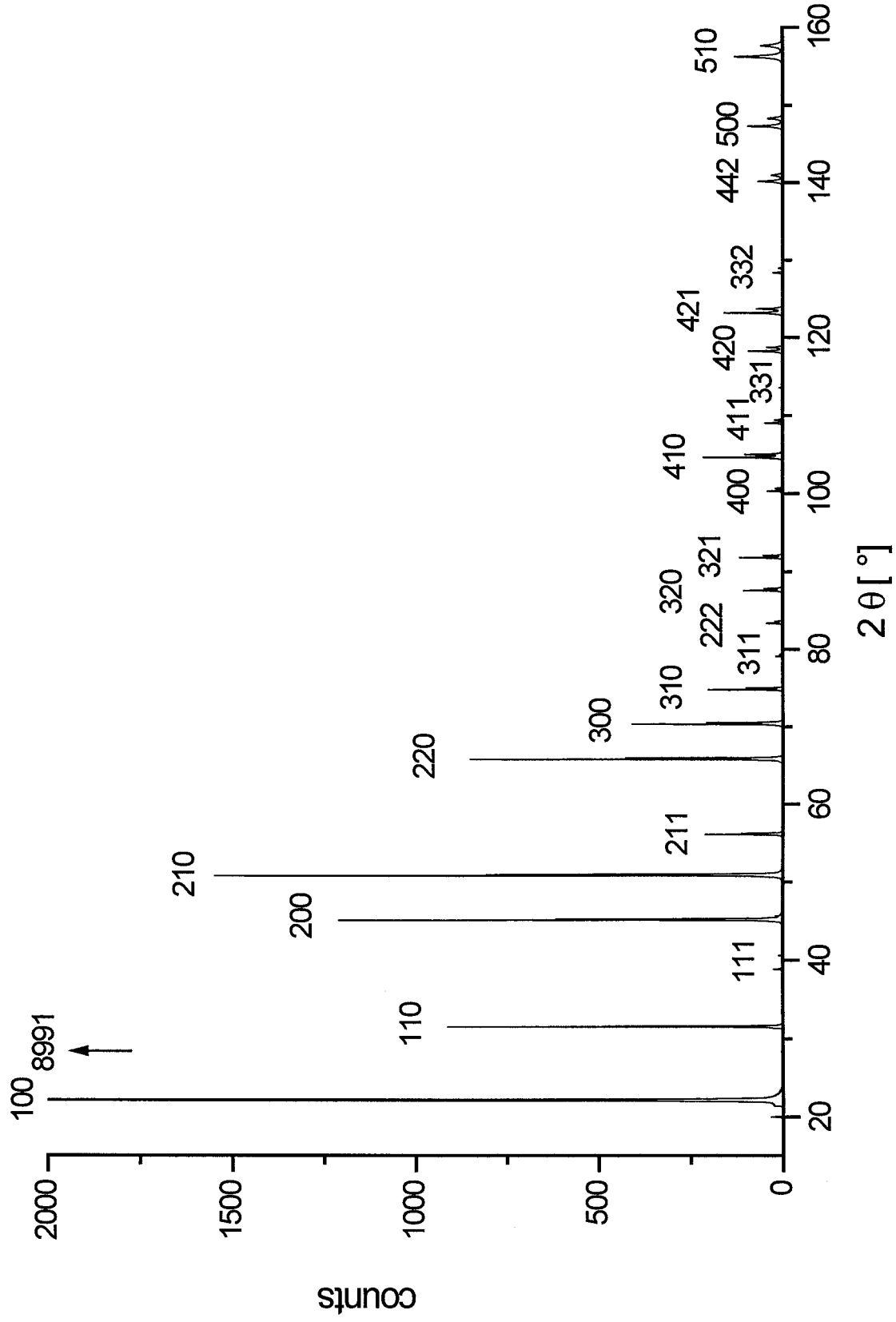


Abb. 46: Gemessenes Röntgenpulverdiagramm von ScF_3, indiziert mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221). Die Intensität des 100-Reflexes beträgt 8991 counts.

3.6.4 Die atomare Struktur

Das oben beschriebene atomare Modell stellt die Rheniumoxid-Struktur dar. Diese ist bis auf das Fehlen des Zentralatoms in der Würfelmitte identisch mit der Perowskit-Mutterstruktur.

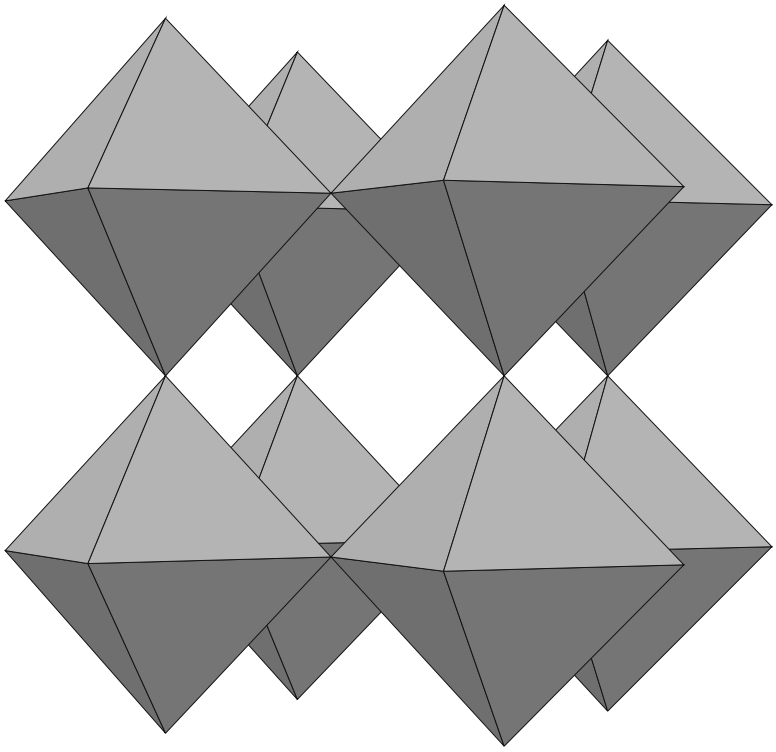


Abb. 47: Kleinste Polyederstruktur von ScF_3, in der die F-Atome die Oktaederecken und die Sc-Atome die Oktaederzentren bilden

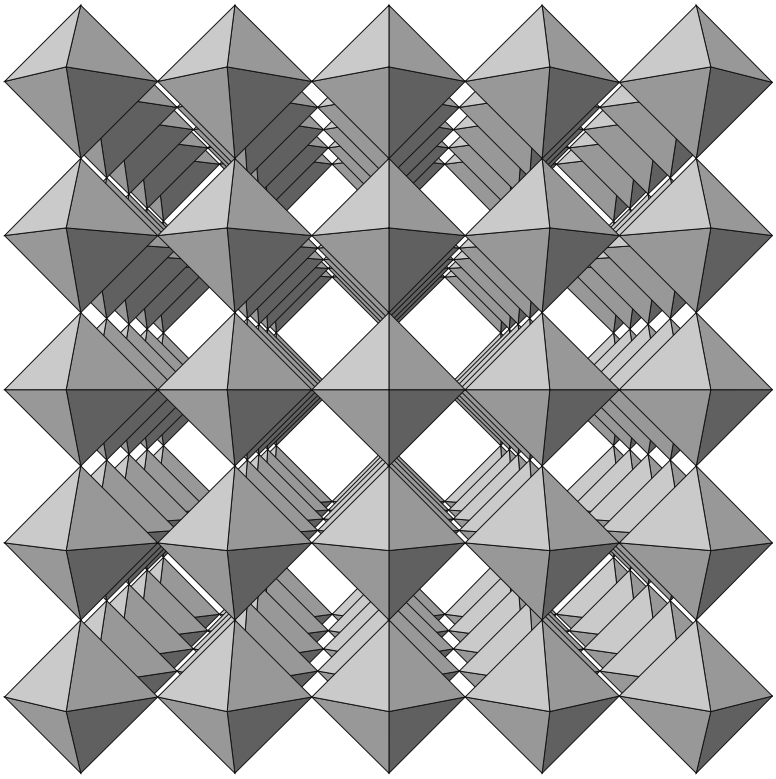


Abb. 48: Die kubische Struktur von ScF_3 projiziert auf die (001) Ebene

Ermittelte Kristallstrukturparameter für ScF_3

Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)

Atomlagen:

Sc	0	0	0
F	½	0	0

Gitterparameter

a	=	4.0129(4) Å
V	=	64.621(20) $Å^3$
Z	=	1

Temperaturfaktoren:

B(Sc)	=	2.6681 $Å^2$
B(F)	=	6.7230 $Å^2$

Skalierungsfaktor:
Sk = 0.5425

Texturkorrektur:
Vorzugsebene: (001)
P = 0

R-Werte:

R_{Int}	= 10.9 %
R_{Fhkl}	= 13.2 %
$R_{Int,exp}$	= 13.1 %
$R_{Fhkl,exp}$	= 13.2 %

Tab. 13: alle verfeinerten Kristallstrukturparameter

3.6.5 Endresultat

Aus den ermittelten R-Werten geht hervor, dass das Strukturmodell für Scandiumtrifluorid im groben Maße stimmt, aber sicher noch der Verbesserung bedarf. Dieses geht auch aus Abb. 49 hervor, die zeigt, dass das Verhältnis von berechneten zu experimentellen Strukturfaktoren für den gesamten Messbereich zwischen 0.5 und 2.0 liegt, also die Intensität keines Reflexes völlig daneben liegt. Die Temperaturfaktoren sind ungewöhnlich hoch. In diese rechnet jedoch das Verfeinerungsprogramm auch alle nicht korrigierten “over all“ Effekte wie z.B. nicht berücksichtigte bzw. mögliche Absorptionskorrekturen ein.

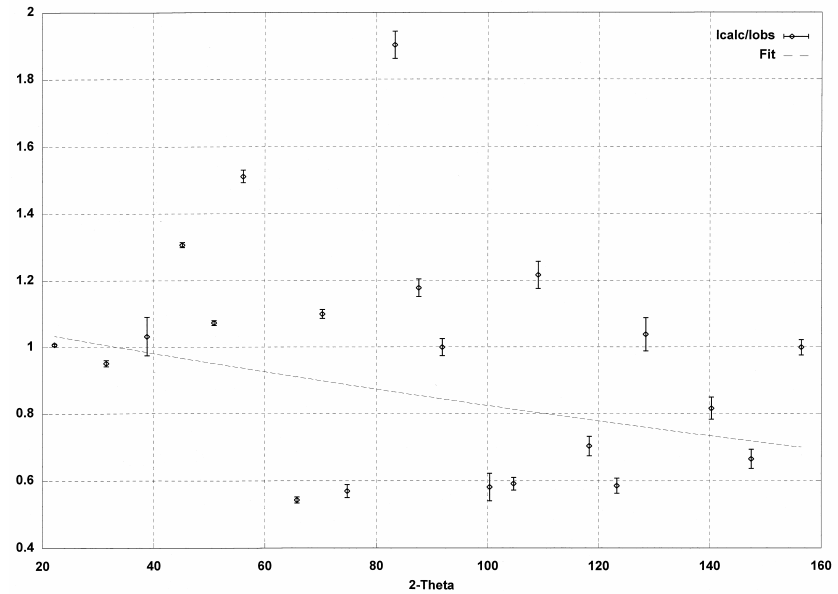


Abb. 49: Verhältnisse von POWLS berechneten Intensitäten zu experimentellen Intensitäten gegen 2θ

3.7 Einkristallstrukturuntersuchungen

3.7.1 Experimentelles

In Ermangelung hinreichend großer Einkristalle aus der eigenen Darstellung, wurde für die Messungen am Einkristalldiffraktometer auf gut ausgebildete Kristalle mit einem nadelförmigen Habitus zurückgegriffen, die von W. Redlich und T. Petzel [Redlich 83] synthetisiert wurden. Von zwei Kristallen wurden an der Universität Hamburg von Prof. Dr. J. Kopf Einkristallmessungen bei Raumtemperatur und bei –120 C an einem Hilger&Watts Y920 Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Dabei wurde der von Greis et al. [Greis 91] publizierte kubische Gitterparameter (a = 4.0127(1) Å) herangezogen. Es wurde eine Molybdänanode verwendet, um Absorptionseffekte gegenüber längerwelliger Cu_{K_α}-Strahlung zu minimieren.

3.7.2 Auswertung mit SHELXL unter Verwendung rein kovalenter Formfaktoren

Für die gemessenen Intensitäten wurde mit dem least squares Programm SHELXL 93 [SHELXL 93], das die Parameter gegen F^2_{obs} verfeinert, die Kristallparameter und R-Werte unter Verwendung der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) bestimmt.

vorgegebene Parameter

Raumgruppe:	$Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)		
	a = 4.0127 Å; [Greis 91]		
Lage der Sc-Atome:	0	0	0
Lage der F-Atome:	½	0	0

freigegebene Parameter:

- isotrope Temperaturfaktoren für die Sc-Atome
- anisotrope Temperaturfaktoren für die F-Atome
- over all scale factor
- Extinktionskoeffizient (Gl. 28)
- Gewichtsparameter x1, x2 (Gl. 29)

Tab. 14: Parameter für SHELXL-Berechnungen

(28) $$F_{c,korr} = F_c \cdot \frac{k}{\sqrt[4]{\frac{1 + 0.001 \cdot \varepsilon \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3}{\sin(2\theta)}}};$$

ε: von SHELXL ausgegebener Extinktionsparameter

(29) $$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + x1 \cdot P^2 + x2 \cdot P}$$

(29a)
$$P = \frac{\mathrm{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2}{3}$$

x1, x2: von SHELXL ausgegebene Wichtungsparameter

```
TITL SCF3 in Pm-3m
CELL 0.71073   4.0127   4.0127   4.0127  90.00  90.00  90.00
ZERR    1.00   0.001   0.001   0.001   0.00   0.00   0.00
LATT  1
SYMM -X, -Y, Z
SYMM -X, Y, -Z
SYMM X, -Y, -Z
SYMM Z, X, Y
SYMM Z, -X, -Y
SYMM -Z, -X, Y
SYMM -Z, X, -Y
SYMM Y, Z, X
SYMM -Y, Z, -X
SYMM Y, -Z, -X
SYMM -Y, -Z, X
SYMM Y, X, -Z
SYMM -Y, -X, -Z
SYMM Y, -X, Z
SYMM -Y, X, Z
SYMM X, Z, -Y
SYMM -X, Z, Y
SYMM -X, -Z, -Y
SYMM X, -Z, Y
SYMM Z, Y, -X
SYMM Z, -Y, X
SYMM -Z, Y, X
SYMM -Z, -Y, -X
SFAC F SC
UNIT 3 1

acta
size 0.70 0.22 0.22
temp 20

L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN -5

WGHT      0.0000      0.0174
EXTI   10.772265
FVAR      46.08842
MOLE   1
SC1     2   0.00000   0.00000   0.00000    10.02083     0.00700   0.00700 =
        0.00700   0.00000   0.00000   0.00000
F1      1   0.50000   0.00000   0.00000    10.06250     0.00679   0.03138 =
        0.03138   0.00000   0.00000   0.00000
HKLF 4

REM  SCF3 in Pm-3m
REM R1 =  0.0127 for     76 Fo > 4sig(Fo)  and  0.0127 for all     76 data
REM      5 parameters refined using      0 restraints

END
```

Abb. 50: SHELXL-Eingabedatei, in der die anzupassenden Parameter fett hervorgehoben sind.

Ergebnisse

Bravais-Gitter: kubisch P Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) a = 4.0127 Å V = 64.61 $Å^3$ Formeleinheiten pro Elementarzelle: Z = 1 M = 101.96 g mol^{-1}
T = 293 K Zahl der gemessenen Reflexe: 2177 Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 79 ρ = 2.620 g cm^{-3} Kristallgröße: 0.70 x 0.22 x 0.22 mm^3 λ = 0.71073 Å (MoK_α-Strahlung)
Temperaturfaktoren Sc1: $U_{11} = U_{22} = U_{33}$ = 0.00739 $Å^{2\,*}$) $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ Temperaturfaktoren F1: U_{11} = 0.00693 $Å^2$ $U_{22} = U_{33}$ = 0.03144 $Å^2$ $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ Extinktionskoeffizient ε = 14.387 Gewichtungsparameter für wR2 x1 = 0.0000 x2 = 0.0174 Skalierungsfaktor k = 47.35424
Aus 79 symmetrieunabhängigen Reflexen: $R = R_{Fhkl}$ = 0.0218 [Gl. 30] wR2 = 0.0460 [Gl. 31] GooF = 1.688 [Gl. 32]

Tab. 15: Ergebnisse der Verfeinerung der Kristallparameter mit SHELXL 93 bei Raumtemperatur

Bravais-Gitter: kubisch P Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) a = 4.0127 Å V = 64.61 $Å^3$ Formeleinheiten pro Elementarzelle: Z = 1 M = 101.96 g mol^{-1}
T = 153 K Zahl der gemessenen Reflexe: 458 Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 100 ρ = 2.620 g cm^{-3} Kristallgröße: 0.65 x 0.20 x 0.20 mm^3 λ = 0.71073 Å (MoK_α-Strahlung)
Temperaturfaktoren Sc1: $U_{11} = U_{22} = U_{33}$ = 0.00630 $Å^{2\,*}$) $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ Temperaturfaktoren F1: U_{11} = 0.00584 $Å^2$ $U_{22} = U_{33}$ = 0.03108 $Å^2$ $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ Extinktionskoeffizient ε = 13.755 Gewichtungsparameter für wR2 x1 = 0.0322 x2 = 0.0097 Skalierungsfaktor k = 41.91123
Aus 100 symmetrieunabhängigen Reflexen: $R = R_{Fhkl}$ = 0.0232 [Gl. 30] wR2 = 0.0630 [Gl.31] GooF = 1.237 [Gl. 32]

Tab. 16: Ergebnisse der Verfeinerung der Kristallparameter mit SHELXL 93 bei –120°C

Anmerkung: Der Temperaturfaktor für das Scandiumatom wird formal in der Eingabedatei von SHELXL 93 als anisotrop behandelt (siehe Abb. 50). Jedoch kann er aufgrund der hochsymmetrischen Wyckoff-Lage, die das Sc-Atom einnimmt, nur isotrop sein (siehe Abb. 59)!

(30) $$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}$$

(31) $$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

(32) $$S = GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

n: Anzahl der Reflexe
p: Anzahl der zu verfeinernden Parameter

Das Strukturmodell liefert mit einem konventionellen R-Wert R_{Fhkl} von 2.18 % für die Raumtemperaturmessung und 2.32 % für die Tieftemperaturmessung gute Werte. Auch die gewichteten Intensitäts-R-Werte von 4.60 % und 6.30 % liegen im Rahmen. Es ist plausibel, dass sie über den konventionellen R-Werten liegen, da bei dem gewichteten R-Wert die Quadrate der Strukturfaktoren eingehen. Die Verhältnisse der Quadrate der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren sind in Abbildung 51 für die Raumtemperaturmessung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der überwiegende Teil der kalkulierten Strukturfaktorquadrate um weniger als 10% von den beobachteten Quadraten der Strukturfaktoren abweicht.

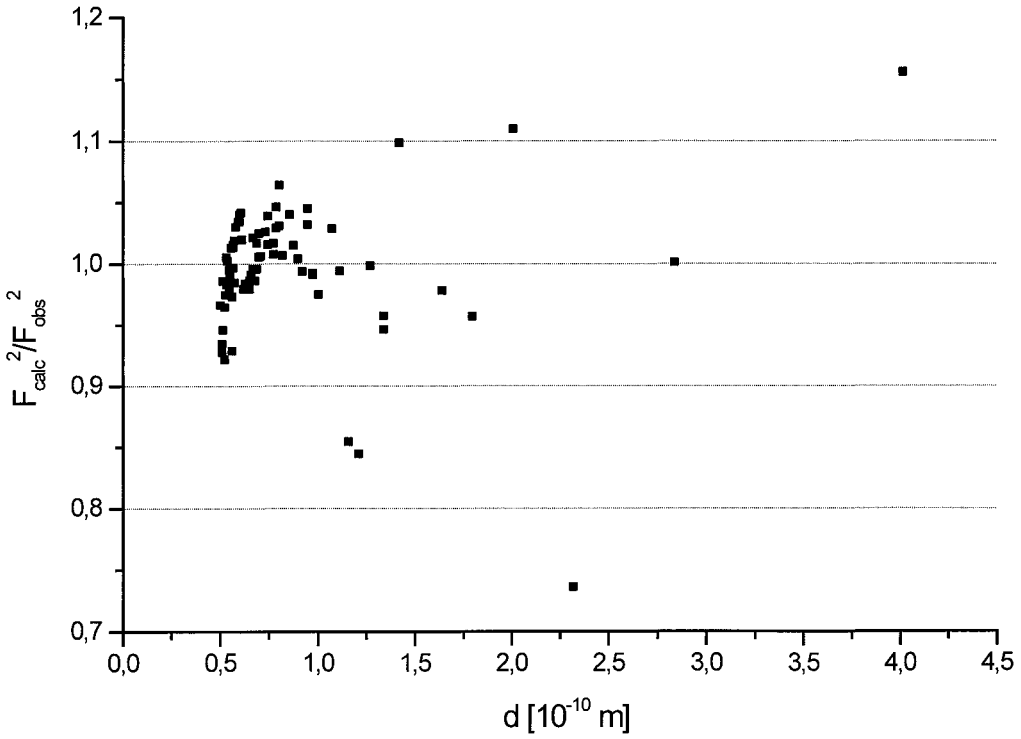


Abb. 51: Verhältnisse der Quadrate der berechneten zu den beobachteten Strukturfaktoren

Auch die Temperaturfaktoren für die Scandium- und Fluoratome liefern vernünftige Werte. Es ist auch plausibel, dass sie bei der Raumtemperaturmessung etwas größer sind als bei Tieftemperaturmessungen bei –120°C. Die senkrecht zu den Sc-F-Sc-Verbindungslinien gerichteten Komponenten der anisotropen Temperaturfaktoren liefern wesentliche größere Werte als die Komponenten, die den Anteil der Schwingungsellipsoide entlang der Zellachsen angeben. Dies ist verständlich, da die Kristallstruktur entlang der Zellachsen dicht gepackt ist, jedoch das Zentrum der Elementarzelle nicht besetzt ist. Leider liefert SHELXL für den Extinktionskoeffizienten einen ungewöhnlichen großen Wert.

3.7.3 SHELXL-Berechnungen unter Verwendung von gemischt valenten Formfaktoren

SHELXL rechnet standardmäßig mit Formfaktoren, die ungeladene Atome beschreiben. Es ist aber anzunehmen, dass die Scandium-Fluor-Bindungen in Scandiumtrifluorid heteropolar sind. So interpretierte Cashion die Isomerieverschiebungen von Mößbauerspektren einer Vielzahl von Seltenerdtrifluoriden als Beleg für den ausgeprägten heteropolaren Charakter der Bindungen [Cashion 73], [Cashion 74]. Untersuchungen des NMR-Spektrums von ^{19}F in LaF_3-Einkristallen zwischen –100°C und Raumtemperatur durch Lundin und Gabuda lassen zwei nichtäquivalente Arten von Fluoratomen erkennen, für die teils ionogene und teils kovalente Bindungen angegeben werden [Gmelin 76, Lundin 66].

Deshalb erscheint es sinnvoll, neben der Durchführung der Verfeinerung der Kristallparameter mit herkömmlichen Formfaktoren, die von ungeladenen Atomen ausgehen, auch Formfaktoren für F^{-1} und Sc^{3+} zu verwenden. Außerdem besteht die Möglichkeit, mit "gemischte Formfaktoren" zu rechnen. So sind zum Beispiel für eine 50%-ige ionogene Bindung folgende Formfaktoren einzusetzen:

(33)
$$f(F^{-0.5}) = 0.5 \cdot f(F^{\pm 0}) + 0.5 \cdot f(F^{-1})$$
$$\text{sowie} \quad f(Sc^{+1.5}) = 0.5 \cdot f(Sc^{\pm 0}) + 0.5 \cdot f(Sc^{+3})$$

Allgemein können auf diese Weise auch Formfaktoren mit einem beliebigen Anteil an ionogenen Bindungscharakter wie in Gl. 34 dargestellt werden:

(34)
$$f(x\% - \text{ionogen}) = \frac{100 - x}{100} \cdot f(\text{ungeladen}) + \frac{x}{100} \cdot f(\text{ionogen})$$

Die Formfaktoren von Fluor und Scandium für die Fälle von ungeladenen Atomen, reiner Ionen sowie 50%-iger ionogener Bindungen sind in den Abbildungen 52 und 53 dargestellt. Grundlage für die in den beiden Abbildungen dargestellten Formfaktoren liefert die tabellarische Aufführung der Formfaktoren in den International Tables of Crystallography Volume C für ungeladene Atome [Thakkar 92-1] und Ionen [Thakkar 92-2].

SHELXL 93 lässt die manuelle Edition von Formfaktoren in eine Eingabedatei zu. Die Formfaktoren werden dabei durch die Koeffizienten der in Gl. 35 beschriebenen Funktion eingegeben. Es wurden daher für die aus Gl. 34 erhaltenen Stützpunkte für gemischte Formfaktoren eine Kurvenangleichung entsprechend Gl. 35 vorgenommen. Jeweils eine dieser Anpassungen für Fluor und Scandium ist in den Abb. 54 und 55 exemplarisch aufgeführt.

(35) $$f = f(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}) = \sum_{i=1}^{4} a_i \cdot \exp(-b_i \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}) + c$$

Eine Eingabedatei mit den manuell editierten Koeffizienten (fett hervorgehoben), die aus den Kurvenanpassungen, welche in den Abbildungen 54 und 55 dargestellt sind, hervorgegangen ist, ist in Abbildung 56 angegeben.

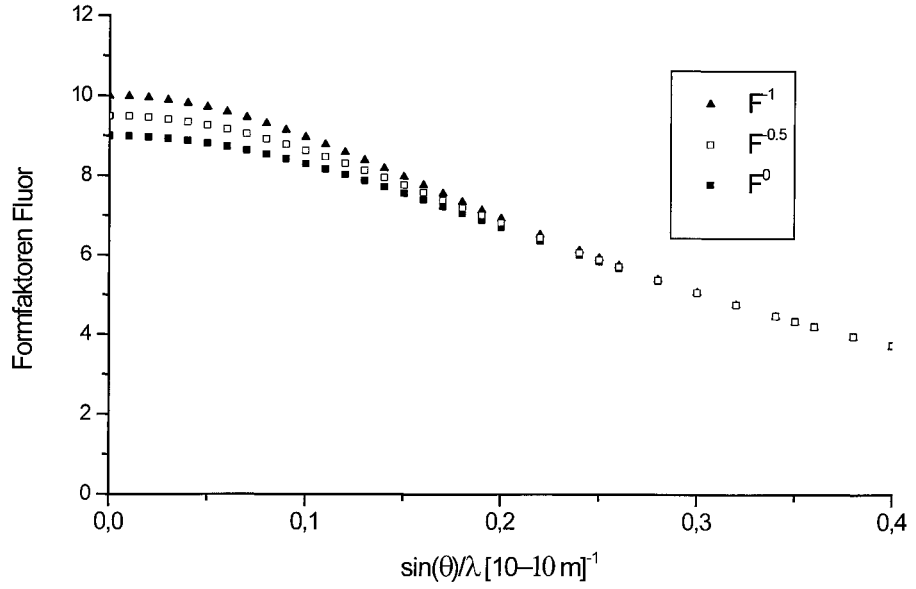


Abb. 52: vorderer Teil der Formfaktoren für $F^{\pm 0}$, F^- sowie der interpolierte Formfaktor für `$F^{-0.5}$´

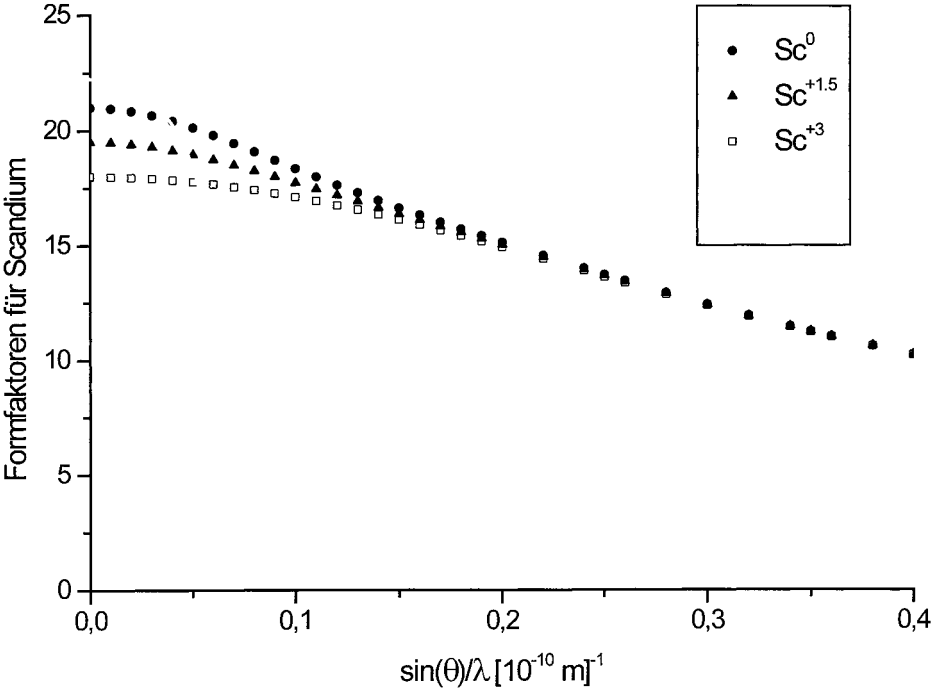


Abb. 53: Vorderer Teil der Formfaktoren für $Sc^{\pm 0}$, Sc^{3+} sowie der interpolierte Formfaktor für `$Sc^{1.5+}$´

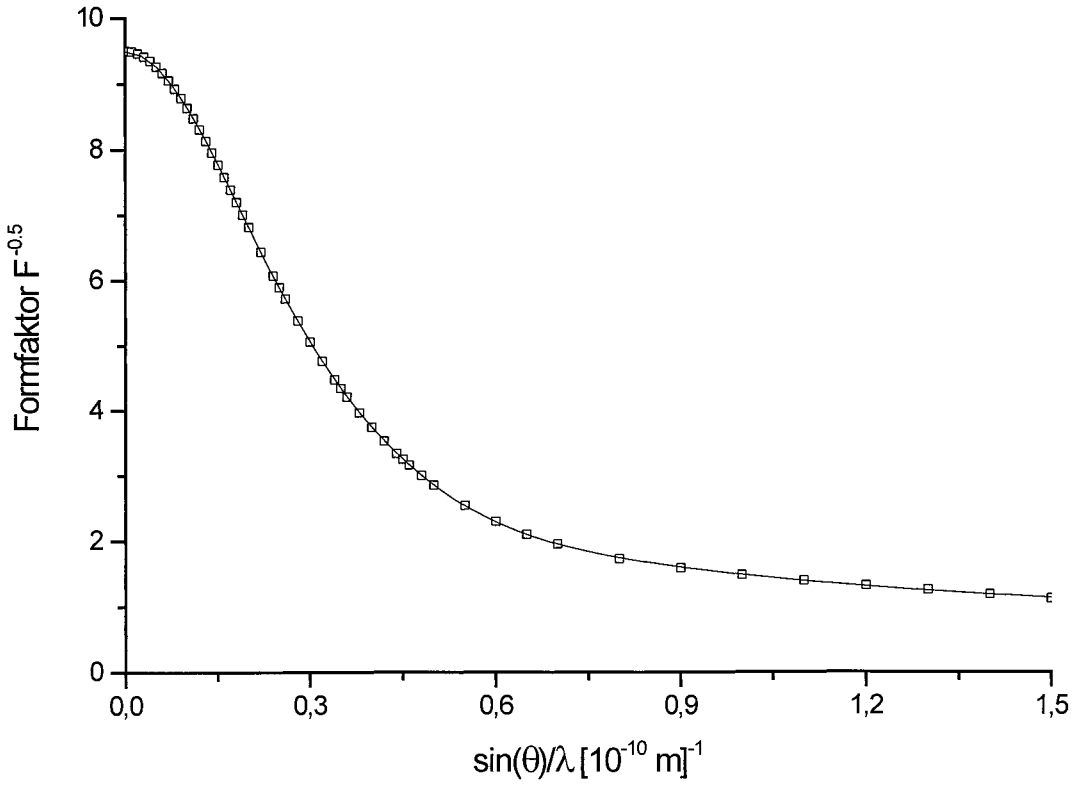


Abb. 54: Kurvenanpassung des interpolierten Formfaktors für `$F^{-0.5}$´ nach Gl. 35

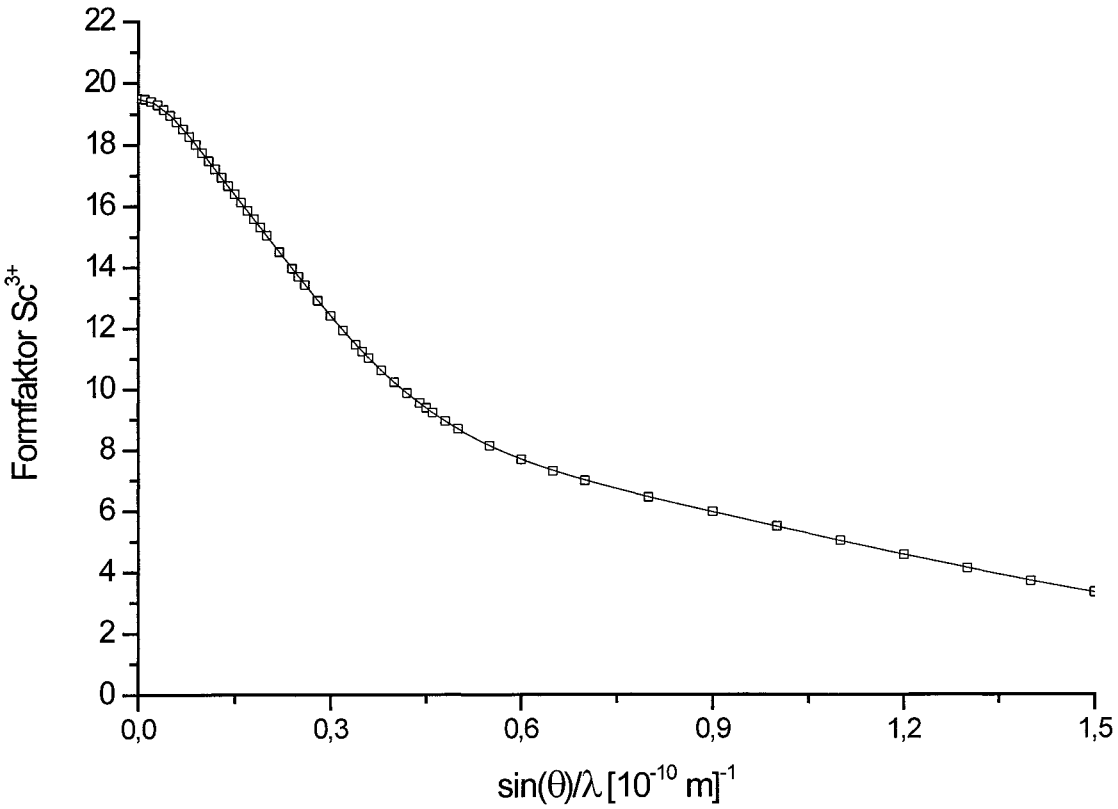


Abb. 55: Kurvenanpassung des interpolierten Formfaktors für `$Sc^{1.5+}$´ nach Gl. 35

```
TITL        SCF3 in Pm-3m
CELL        0.71073   4.0127   4.0127   4.0127  90.00  90.00  90.00
ZERR        1.00   0.003   0.003   0.003   0.00   0.00   0.00
LATT        1
SYMM        -X, -Y, Z
SYMM        -X, Y, -Z
SYMM        X, -Y, -Z
SYMM        Z, X, Y
SYMM        Z, -X, -Y
SYMM        -Z, -X, Y
SYMM        -Z, X, -Y
SYMM        Y, Z, X
SYMM        -Y, Z, -X
SYMM        Y, -Z, -X
SYMM        -Y, -Z, X
SYMM        Y, X, -Z
SYMM        -Y, -X, -Z
SYMM        Y, -X, Z
SYMM        -Y, X, Z
SYMM        X, Z, -Y
SYMM        -X, Z, Y
SYMM        -X, -Z, -Y
SYMM        X, -Z, Y
SYMM        Z, Y, -X
SYMM        Z, -Y, X
SYMM        -Z, Y, X
SYMM        -Z, -Y, -X
SFAC F      3.74730  5.31829  0.61428  45.81375  1.26555  0.44119  =
            3.22213  14.64189  0.65074  0.0171  0.0103  51.5  1.285 =
            18.998
SFAC SC     8.95309  8.66470  1.03360  122.81038  7.53643  0.53042 =
            0.92197  31.62228  1.05336  0.2519  0.3716  1560  0.745 =
            44.956
UNIT        3 1

acta
size        0.70 0.22 0.22
temp        293

L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN -5

WGHT        0.035400    0.016300
EXTI        26.444399
FVAR        4.96959
MOLE        1
SC1  2      0.00000   0.00000   0.00000    10.02083     0.00656   0.00656 =
            0.00656   0.00000   0.00000   0.00000
F1   1      0.50000   0.00000   0.00000    10.06250     0.00580   0.02217 =
            0.02217   0.00000   0.00000   0.00000
HKLF 4
```

Abb. 56: SHELXL 93-Eingabedatei zur Verfeinerung von Kristallparametern unter Verwendung von Formfaktoren für `$F^{-0.5}$´ und `$Sc^{+1.5}$´. Die editierten Parameter für die Formfaktoren sind fett hervorgehoben und in Tab. 17 und 18 erläutert.

Bei den Formfaktoren hinter SFAC wurden die folgenden Parameter in dieser Reihenfolge eingegeben:

- a1, b1, a2, b2, a3, b3, a4, b4, c (Koeffizienten für Formfaktoren),
- f´, f´´ (Dispersionskorrekturen [Int Tab C 95-1]),
- μ (Wirkungsquerschnitt für Wechselwirkung mit Photonen in barns/atom [Int Tab C 95-2]),
- r (Ionenradius in Å [Shannon 76]),
- M (Atomgewicht in g/mol)

Tab. 17: Parameter, die in SHELXL 93 für Rechnungen mit individuellen Formfaktoren eingegeben werden müssen

Parameter	**Fluor-Atome**	**Scandium-Atome**
Koeffizient für Formfaktor, a1	3.74730	8.95309
Koeffizient für Formfaktor, b1	5.31829	8.66470
Koeffizient für Formfaktor, a2	0.61428	1.03360
Koeffizient für Formfaktor, b2	45.81375	122.81038
Koeffizient für Formfaktor, a3	1.26555	7.53643
Koeffizient für Formfaktor, b3	0.44119	0.53042
Koeffizient für Formfaktor, a4	3.22213	0.92197
Koeffizient für Formfaktor, b4	14.64189	31.62228
Koeffizient für Formfaktor, c	0.65074	1.05336
Dispersionskorrektur, f´	0.0171	0.2519
Dispersionskorrektur, f´´	0.0103	0.3716
Wirkungsquerschnitt μ [barns/atom]	51.5	1560
Ionenradius r [Å]	1.285	0.745
Atomgewicht M [g/mol]	18.998	44.956

Tab. 18: Formfaktor-Parameter für `$F^{-0.5}$´ und `$Sc^{+1.5}$´ für SHELXL 93

3.7.4 Ergebnisse

Die Resultate der Strukturverfeinerungen mit gemischten Formfaktoren sind für die Raumtemperaturmessung in Tab. 19 und für die Tieftemperaturmessung in Tab. 20 aufgeführt. Dabei zeigt sich, dass die R_{Fhkl}-Werte nahezu unabhängig von den gewählten Formfaktoren sind. Der gewichtete Intensitäts-R-Wert (wR2) besitzt ein Minimum bei einem Ionenanteil von 90% für die Raumtemperaturmessung und bei 100 % Ionenanteil für die Tieftemperaturmessung. Diese trifft auch für den "Goodness of Fit"-Faktor S zu. Deshalb sind die Resultate der Rechnungen mit SHELXL 93 für 90% ionogenen Bindungsanteil bei Raumtemperatur und 100 % ionogenen Bindungsanteil bei –120°C als beste Resultate in den Tabellen 21 und 22 aufgeführt. Auch bei den Verfeinerungen mit den "gemischten Formfaktoren" bleibt leider ein hoher Extinktionskoeffizient bestehen.

Aus den von der Raumtemperatur- und der Tieftemperaturmessung gewonnenen Komponenten der anisotropen Temperaturfaktoren geht hervor, dass die Schwingungsellipsoide der Fluoratome eine

signifikante Verzerrung aufweisen: Die Ausdehnung der Ellipsoide senkrecht zu den Kanten der Elementarzellen ist erheblich größer als in ihre Richtung, die den Sc-F-Sc-Bindungsachsen entsprechen. Dies wird durch die von SHELXL 93 ausgegebenen Werte für die einzelnen Komponenten der Schwingungsellipsoide für die Fluoratome deutlich: $U_{11} << U_{22} = U_{33}$. In Abb. 59 ist dies grafisch mit den Werten aus Tab. 21 dargestellt. Aus formalen Gründen kann die maximale räumliche Ausdehnung der Schwingungsellipsoide der Fluoratome nicht in die leeren Würfelmitten der Elementarzellen zeigen, da sie sonst die Form von Kleeblättern und nicht Ellipsoiden hätten. Aus der Form der Ellipsoide lässt sich jedoch die Tendenz der Fluoratome zum Herausdrängen aus der Sc-F-Sc-Bindungsachse, die durch eine Überstruktur realisiert werden könnte, erahnen. Tab 23 fasst die Resultate aller Einkristallstrukturuntersuchungen an ScF_3 zusammen.

Ionenanteil [%]	R [%]	wR2 [%]	S = GooF
0	2.14	5.08	1.113
10	2.14	4.88	1.069
20	2.14	4.69	1.028
30	2.14	4.52	0.992
40	2.14	4.37	0.960
50	2.14	4.25	0.933
60	2.14	4.15	0.911
70	2.14	4.07	0.895
80	2.15	4.02	0.885
90	2.16	3.99	0.880
100	2.16	4.00	0.881

Tab. 19: R-Werte in Abhängigkeit vom Ionenanteil in den Formfaktoren für die Messung bei Raumtemperatur

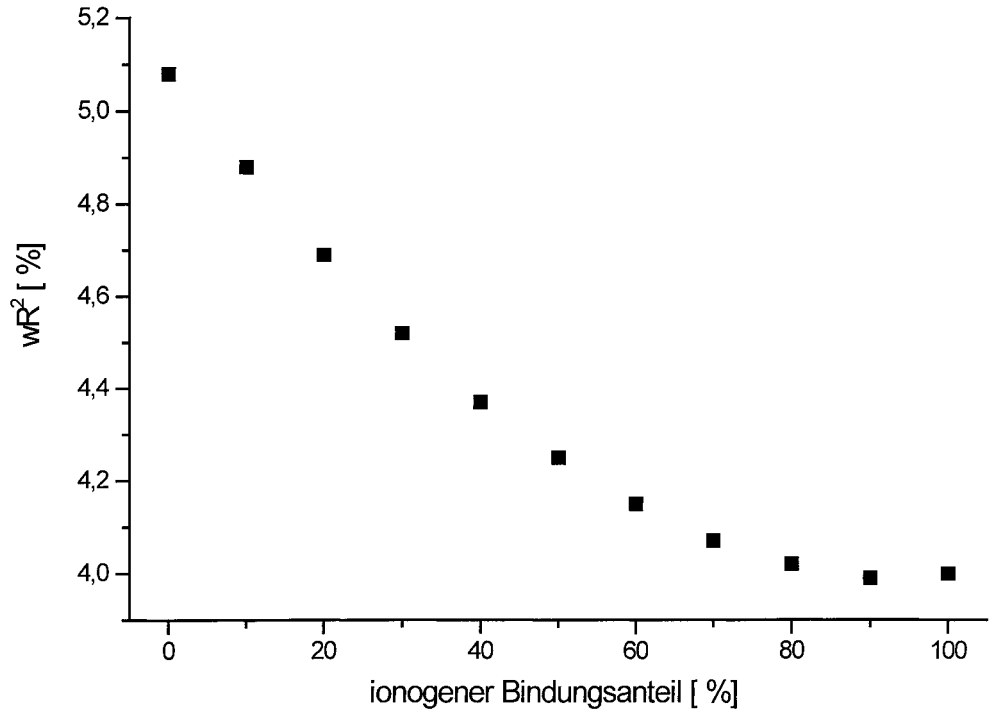


Abb. 57: wR2-Werte in Abhängigkeit vom Ionenanteil in den Bindungen für die Messung bei Raumtemperatur

Ionenanteil [%]	R [%]	wR^2 [%]	S=GooF
0	2.29	6.25	1.225
10	2.29	6.03	1.182
20	2.28	5.82	1.141
30	2.28	5.62	1.104
40	2.28	5.44	1.069
50	2.28	5.28	1.037
60	2.27	5.14	1.009
70	2.27	5.01	0.985
80	2.27	4.90	0.965
90	2.27	4.82	0.948
100	2.27	4.75	0.936

Tab. 20: R-Werte in Abhängigkeit vom Ionenanteil in den Formfaktoren für die Messung bei –120°C

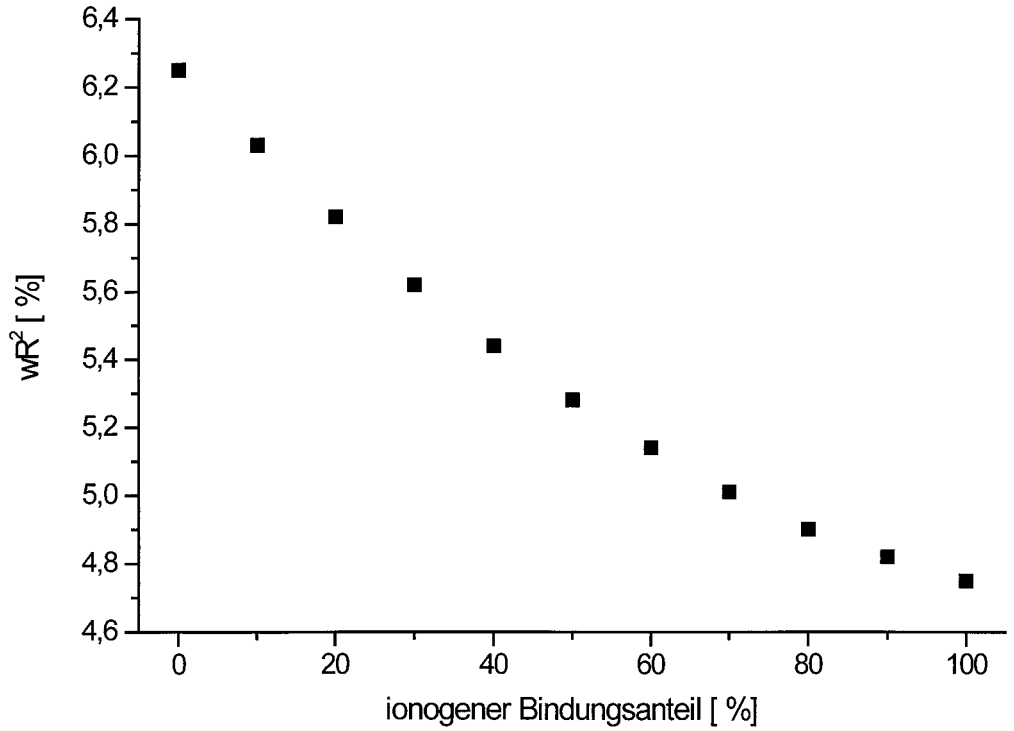


Abb. 58: wR2-Werte in Abhängigkeit vom Ionenanteil in den Bindungen für die Messung bei –120°C

Bravais-Gitter: kubisch P
Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)
a = 4.0127 Å
V = 64.61 $Å^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle: Z = 1
M = 101.96 g mol^{-1}

T = 293 K
Zahl der gemessenen Reflexe: 2177
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 79
ρ = 2.620 g cm^{-3}
Kristallgröße: 0.70 x 0.22 x 0.22 mm^3
λ = 0.71073 Å (MoK_α-Strahlung)

Temperaturfaktoren Sc1:
$U_{11} = U_{22} = U_{33}$ = 0.00703 $Å^2$
$U_{12} = U_{13} = U_{23}$ = 0

Temperaturfaktoren F1:
U_{11} = 0.00666 $Å^2$
$U_{22} = U_{33}$ = 0.03141 $Å^2$
$U_{12} = U_{13} = U_{23}$ = 0

Extinktionskoeffizient
ε = 12.949

Gewichtungsparameter für wR2
x1 = 0.0226
x2 = 0.0000

Skalierungsfaktor
k = 46.51516

Aus 79 symmetrieunabhängigen Reflexen:

$R = R_{Fhkl}$ = 0.0216 [Gl. 30]
wR2 = 0.0399 [Gl.31]
GooF = 0.880 [Gl. 32]

Tab. 21: Ergebnisse der Verfeinerung der Kristallparameter mit SHELXL 93 für Formfaktoren mit 90% Ionenanteil. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bravais-Gitter: kubisch P Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) a = 4.0127 Å V = 64.61 $Å^3$ Formeleinheiten pro Elementarzelle: Z = 1 M = 101.96 g mol^{-1}
T = 153 K Zahl der gemessenen Reflexe: 458 Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 100 ρ = 2.620 g cm^{-3} Kristallgröße: 0.65 x 0.20 x 0.20 mm^3 λ = 0.71073 Å (MoK_α-Strahlung)
Temperaturfaktoren Sc1: $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0.00604$ $Å^2$ $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ Temperaturfaktoren F1: $U_{11} = 0.00571$ $Å^2$ $U_{22} = U_{33} = 0.03108$ $Å^2$ $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ Extinktionskoeffizient ε = 11.924 Gewichtungsparameter für wR2 x1 = 0.0255 x2 = 0.0000 Skalierungsfaktor k = 41.13898
Aus 100 symmetrieunabhängigen Reflexen: $R = R_{Fhkl}$ = 0.0227 [Gl. 30] wR2 = 0.0475 [Gl. 31] GooF = 0.936 [Gl. 32]

Tab. 22: Ergebnisse der Verfeinerung der Kristallparameter mit SHELXL 93 für Formfaktoren mit 100% Ionenanteil. Die Messung wurde bei –120°C durchgeführt.

Abb. 59 gibt die von SHELXL 93 berechneten anisotropen Temperaturfaktoren der Raumtemperaturmessung als Schwingungsellipsoide wieder. Um die Ellipsoide besser sichtbar und vergrößert darzustellen, wurden ihre einzelnen Komponenten mit zwei multipliziert.

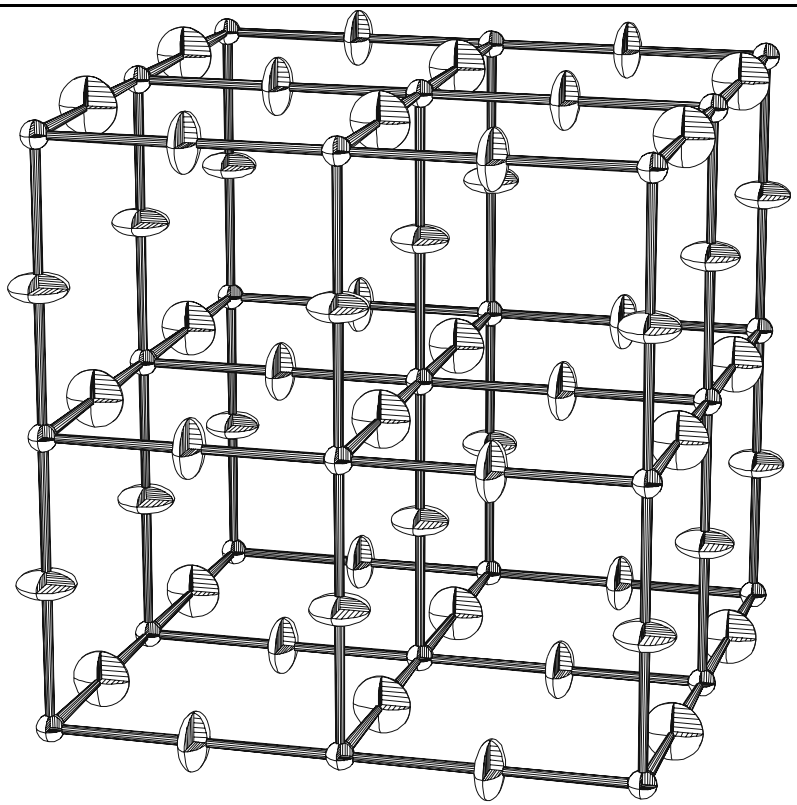


Abb. 59: Anordnung von acht Elementarzellen von Scandiumtrifluorid. Die Schwingungsellipsoide der F-Atome sind senkrecht zu den Sc-F-Sc-Verbindungslinien ausgerichtet. Die Ellipsoide der Sc-Atome müssen aus Symmetriegründen kugelförmig sein.

Ergebnisse der Einkristall-Strukturuntersuchungen für ScF_3

1) In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Röntgen-Pulverdiffraktometrie besitzt ScF_3 eine Kristallstruktur vom ReO_3-Strukturtyp
   - Raumtemperaturmessung: $R_{Fhkl} = 2.16\%$, $R_{Int} = 3.99\%$
   - Tieftemperaturmessung (-120°C): $R_{Fhkl} = 2.27\%$, $R_{Int} = 4.75\%$

2) Die "Fluoratome" schwingen deutlich stärker (ca. 5-fach stärkere Auslenkung) senkrecht zu den Sc-F-Sc-Verbindungslinien als in ihre Richtung (= Kanten der kubischen Elementarzellen).

3) Berechungen mit unterschiedlichen Formfaktoren zeigen, dass die Sc-F-Bindung ausgeprägten ionogenen Charakter besitzt:
   - ca. 90% bei Raumtemperatur
   - 100% bei –120°C

Tab. 23: zusammengefasste Ergebnisse der Einkristall-Strukturuntersuchungen für ScF_3

3.8 Elektronenbeugung

3.8.1 Allgemeines

3.8.1.1 Experimentelles

Die Beugungsuntersuchungen wurden an einem analytisch ausgerüsteten JEOL 2000 FX-II TEM bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Als Probenhalter wurde ein analytischer Doppelkipphalter (Firma Gatan, München) verwendet. Er ermöglicht die Drehung der Probe um zwei senkrecht zueinander stehende Achsen. Eine Achse entspricht dabei der Halterachse mit einem möglichen Kippwinkel von ±45°; die zweite Achse ist um ±30° drehbar. Das Mikroskop ist mit einer kleinen Beugungsblende (SAD, ∅ = 5 µm) ausgestattet, die es erlaubt, Beugung an kleinsten Bereichen durchzuführen. Die Aufnahmen erfolgten bei einer Kameralänge von 30 cm auf einem Agfa Scientia Planfilm der Größe 6.5 x 9 cm. Der Einsatz im Probenhalter ist aus Beryllium gefertigt, um Röntgenstreustrahlung bei Röntgenmikroanalyse-Untersuchungen zu vermeiden. Die Probenpräparation und Einführung in das Transmissionselektronenmikroskop erfolgte wie in Kapitel 3.3.1.2 beschrieben.

Im gut justierten Transmissionselektronenmikroskop wurde im Abbildungsmodus ein hinreichend dünner, durchstrahlbarer Kristall gesucht. Durch Einführen der Beugungsblende wurde der zu beugende Bereich des Kristalls eingegrenzt und das Mikroskop auf den Beugungsmodus umgeschaltet. Durch Kippung der Probe um die zwei Goniometerachsen wurde die Probe so orientiert, dass eine Zonenachse mit dem einfallenden Elektronenstrahl zusammenfiel. Dies erkennt man auf dem Leuchtschirm daran, dass das Beugungsbild symmetrisch um den Ursprung (erzeugt durch den nicht gebeugten Strahl) verteilt ist. Nach vollständigem Ausrichten des Kristalls wurde die Kameralänge auf einen größeren Bereich (optimal 30 cm) umgeschaltet und es wurden Fotonegative aufgenommen.

3.8.1.2 Auswertung

Zielsetzung der Auswertung von HEED-Aufnahmen ist die möglichst eindeutige Indizierung aller auf der Aufnahme erscheinenden Reflexe. Da HEED Kleinwinkelbeugung (mit Beugungswinkeln $\theta < 2°$) darstellt, bildet Gl. 22 (siehe Abschnitt 2.2.1.2) die Grundlage zur Indizierung der einzelnen Reflexe. Die Kamerakonstante würde theoretisch bei einer Kameralänge L von 30 cm und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV (ergibt λ_{El} = 0.025 Å) 7.50 Å·mm ergeben. Die Kameralänge ist jedoch keine “feste Größe“. Sie ist eine elektronisch vorgegebene Größe und ist nicht mit der Länge der Säule des Elektronenmikroskops zu verwechseln, sondern sie kann trotz sorgfältiger Justage zwischen einzelnen Aufnahmen um ca. ±6% variieren. Diese Schwankungen sind in erster Linie auf eine Änderung der Lage des Kristalls zum Elektronenstrahl bei Drehung um eine oder beide Goniometerachsen zurückzuführen, wenn dieser nicht exakt im euzentrischen Punkt (d.h. Schnittpunkt beider Goniometerachsen) liegt. Auch Schräglagen des Films können zu Schwankungen der Kamerakonstanten von bis zu 3% führen [Greis 99].

Zur Indizierung werden im Allgemeinen drei Reflexe benötigt. Aus den Abständen der einzelnen Reflexe zum Ursprung, den R_{hkl}-Werten, werden d_{hkl}-Werte berechnet. Für diese ist jedoch aufgrund der Schwankungen der Kameralänge nach oben und nach unten ein gewisser Toleranzbereich zu setzen. Die einzelnen d_{hkl}-Wertebereiche werden mit theoretischen d_{hkl}-Werten, die aus den Gitterparametern und dem Bravais-Typ berechnet werden, verglichen. Die Beziehung der drei Reflexe zueinander kann durch die Summe ihrer Richtungsvektoren ausgedrückt werden:

(36) $$c \cdot \vec{R}_3 = a \cdot \vec{R}_1 + b \cdot \vec{R}_2$$

a, b, c: ganze Zahlen

Aus den drei d_{hkl}-Wertelisten werden alle Möglichkeiten erfasst, die diese Bedingung erfüllen. Ferner kann noch der Winkel zwischen $\vec{R}_1$ und $\vec{R}_2$ bestimmt und mit den theoretischen Werten verglichen werden. Dabei sollte der Unterschied kleiner als 3° betragen [Ziel 95]. Die aus den gemessenen Abständen R_{hkl} und den theoretischen Netzebenenabständen berechneten experimentellen Kamerakonstanten sollten um nicht mehr als ±2% innerhalb einer Aufnahme voneinander abweichen.

3.8.2 Vermessung der Aufnahmen und Indizierung der Hauptreflexe

Es wurden alle Reflexe eines Films vermessen und drei ausgesuchte Reflexe, für die Gl. 36 zutraf, zur Bestimmung der Zone und damit Indizierung der Aufnahme herangezogen. Zur Berechnung der Indizierung dieser drei Reflexe wurde das Programm HEED von R. Ziel [HEED] verwendet. Nach Indizierung der gesamten Aufnahmen konnte für jeden Reflex eine experimentelle Kamerakonstante bestimmt werden. Die tabellarische Auflistung der Vermessungsergebnisse sämtlicher Reflexe ist im Anhang (Tab A1-4) aufgeführt. Die für die Auswertung verwendeten theoretischen d_{hkl}-Werte sind im Anhang (Tab. A-5) aufgelistet. Für die Indizierung der Hauptreflexe ohne Berücksichtigung der Überstrukturreflexe wurde als Strukturmodell die Basisstruktur des Rheniumoxidtyps mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ herangezogen. Für sie wurde der Index `b´ (für Basis) verwendet.

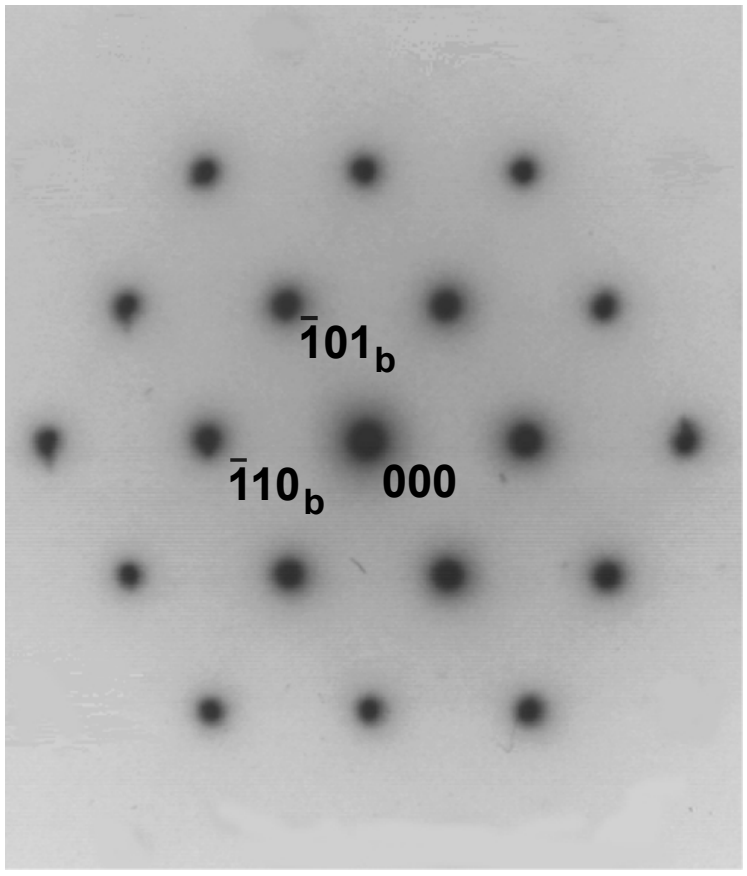


Abb. 60: Zone $[111]_b$ ohne Überstrukturreflexe

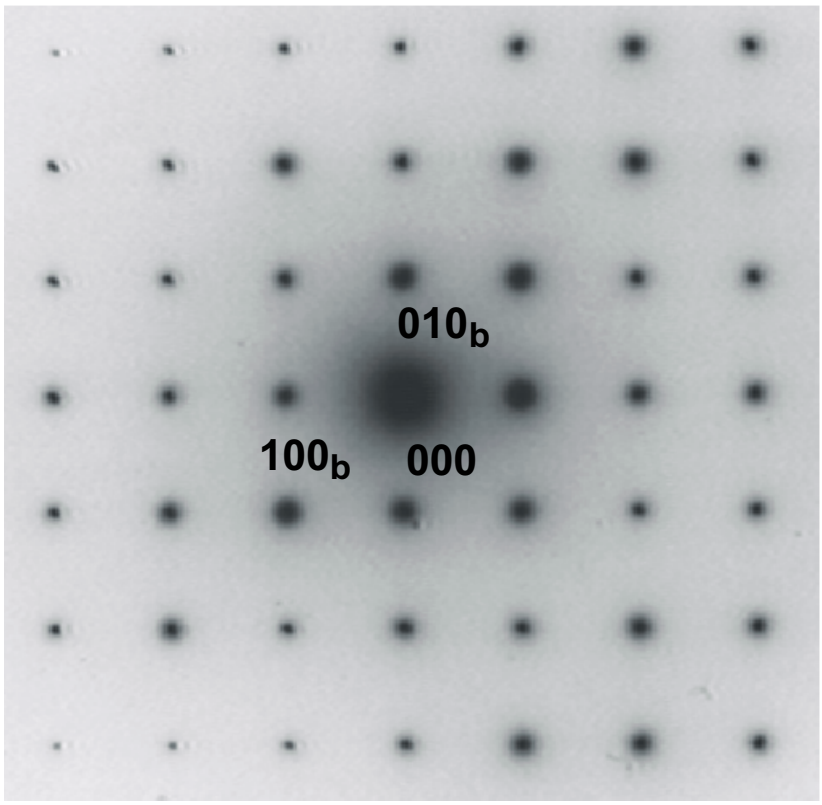


Abb. 61: Zone $[001]_b$ ohne Überstrukturreflexe

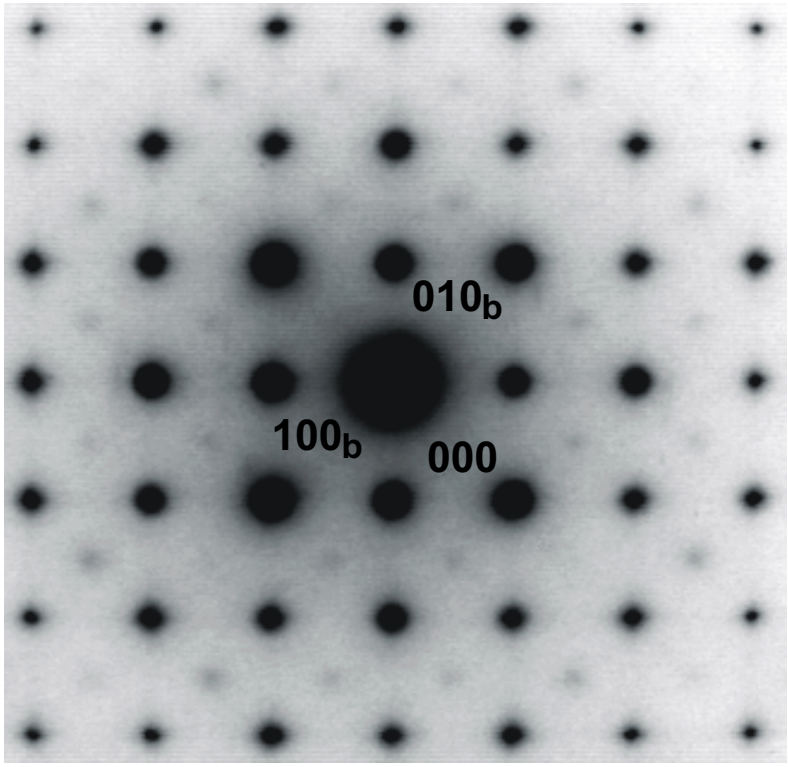


Abb. 62: Zone $[001]_b$ mit Überstrukturreflexen (Der Bildkontrast wurde elektronisch verstärkt.)

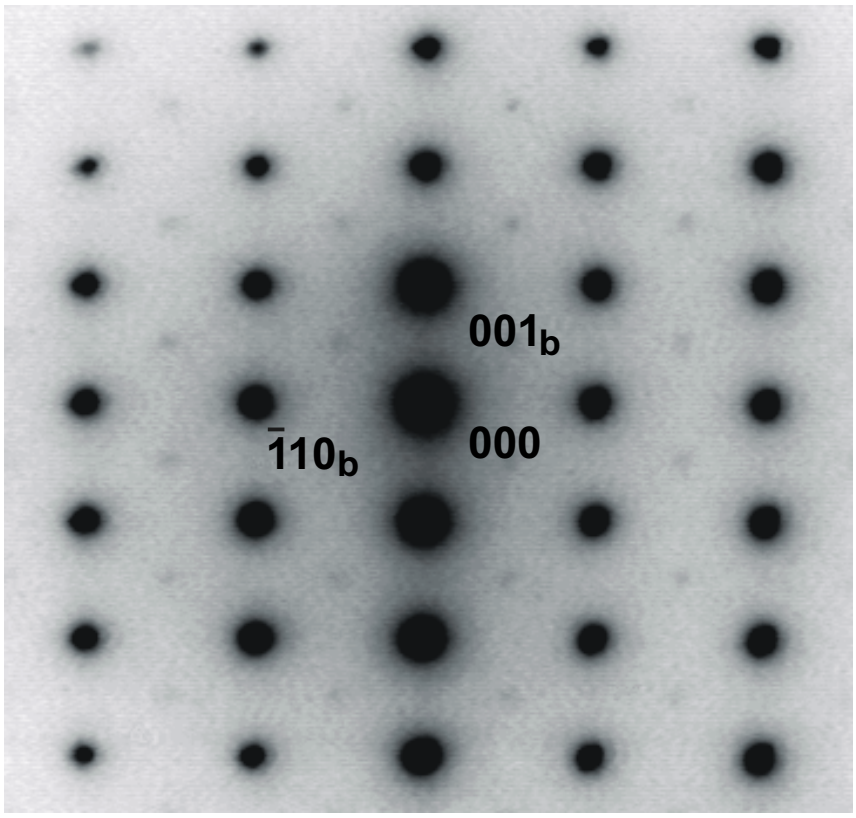


Abb. 63: Zone $[110]_b$ mit Überstrukturreflexen (Der Bildkontrast wurde elektronisch verstärkt.)

Ergebnis:
Die Zonen [111] und [210] lassen sich ohne Probleme mit der Basisraumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) indizieren. Ein Teil der Aufnahmen der Zone [001] enthält schwache Überstrukturreflexe in der [110]-Richtung und in dazu äquivalenten Richtungen, die sich nicht mit der Basisstruktur erklären lassen. Dieselbe Art von Überstrukturreflexen wurde in einer Aufnahme der [110]-Zone gefunden. Die Tatsache, dass die Überstrukturreflexe nur in einem Teil der Aufnahmen auftreten, kann damit erklärt werden, dass nur einige Domänen diese Überstruktur besitzen.

3.8.3 Überlegungen zur vorliegenden Überstruktur

Die in Abb. 64 schematisch dargestellte HEED-Aufnahme stellt die Zone [001] der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) dar, aufgespannt durch die Reflexe (100) und (010). In der Mitte der Flächendiagonalen erscheinen schwache Überstrukturreflexe. Sie können nur unter Zugrundelegen einer größeren Elementarzelle indiziert werden.

Überstrukturen sind bei einer Gruppe verwandter Verbindungen – den Perowskiten – sehr häufig. Sie werden oft durch wechselseitiges gegeneinander Verdrehen oder Neigen der Koordinationsoktaeder verursacht. Strukturchemisch führt das gegenseitige Verkippen und Verdrehen der Oktaeder zu einer kompakteren Ionenanordnung im Kristall und damit zu einer Erhöhung der Gitterenergie.

Annahme:
Die aus den Elektronenbeugungsaufnahmen der Zonen [110] und [001] festgestellte Überstruktur von Scandiumtrifluorid wird ebenfalls durch ein wechselseitiges Verdrehen und Verkippen der ScF_6-Oktaeder erzeugt.

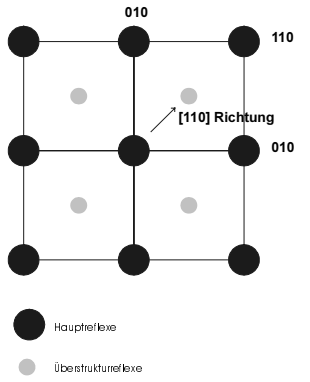


Abb. 64: schematische Darstellung der Überstrukturreflexe auf einer HEED-Aufnahme der [001]-Zone

Randbedingungen:
1) Es sollen in der Kristallstruktur keine verzerrten oder gestauchten Oktaeder enthalten sein. Alle Sc-F-Bindungslängen innerhalb eines Oktaeders sollen gleichlang sein.
2) Die Überstruktur soll sich in alle drei Raumrichtungen gleich ausbreiten. Da die Pulveraufnahmen keine Linienaufspaltungen zeigen, muss von einem kubischen Kristallsystem ausgegangen werden. Ein Verdrehen der Oktaeder in eine Richtung führt zu einer Stauchung der Kristallstruktur in diese Richtung. Die Kristallstruktur muss bei Beibehaltung der kubischen Symmetrie in alle drei Raumrichtungen gleichmäßig gestaucht werden.

Vorgehensweise:
Wird die Überstruktur durch Rotation der ScF_6-Oktaeder erzeugt, so können die Scandiumatome auf ihren ursprünglichen Lagen bleiben, während die Fluoratome leicht verschoben werden. Aus Randbedingung 2) folgt bei einer zweifachen Überstruktur ($a_{cs} = 2a_b$) eine Verdopplung der Zellkonstanten in alle drei Richtungen also eine Verachtfachung der Basisstruktur mit einer Summenformel von Sc_8F_{24}. Als erster Schritt wird in jeder kubischen Raumgruppe nach Wykoff-Lagen gesucht, mit denen man eine Sc_8F_{24}-Einheit bilden kann, die genau der Basisstruktur vom ReO_3-Typ entspricht, wie in Abb. 65 dargestellt. Weiterhin muss mindestens ein Ortsparameter für die F-Atomlagen frei wählbar sein, um durch Vergabe eines anderen Wertes als für die Basisstruktur die Überstruktur zu erzeugen. Führt die Variation frei wählbarer Ortsparameter für die Fluoratome zu Verzerrungen der ScF_6-Koordinationspolyeder, so wird die Struktur ausgeschlossen.

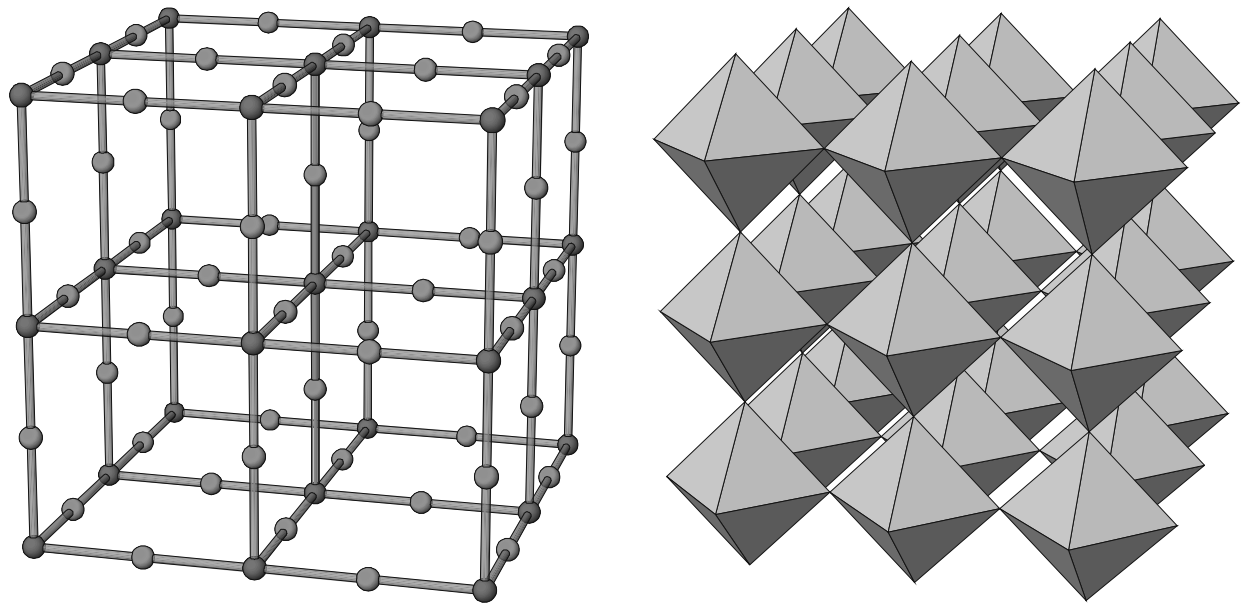


Abb. 65: Sc_8F_{24}-Struktur, in der die festen und variablen Ortsparameter der Fluoratome so gewählt wurden, dass genau die Basisstruktur erzeugt wird.

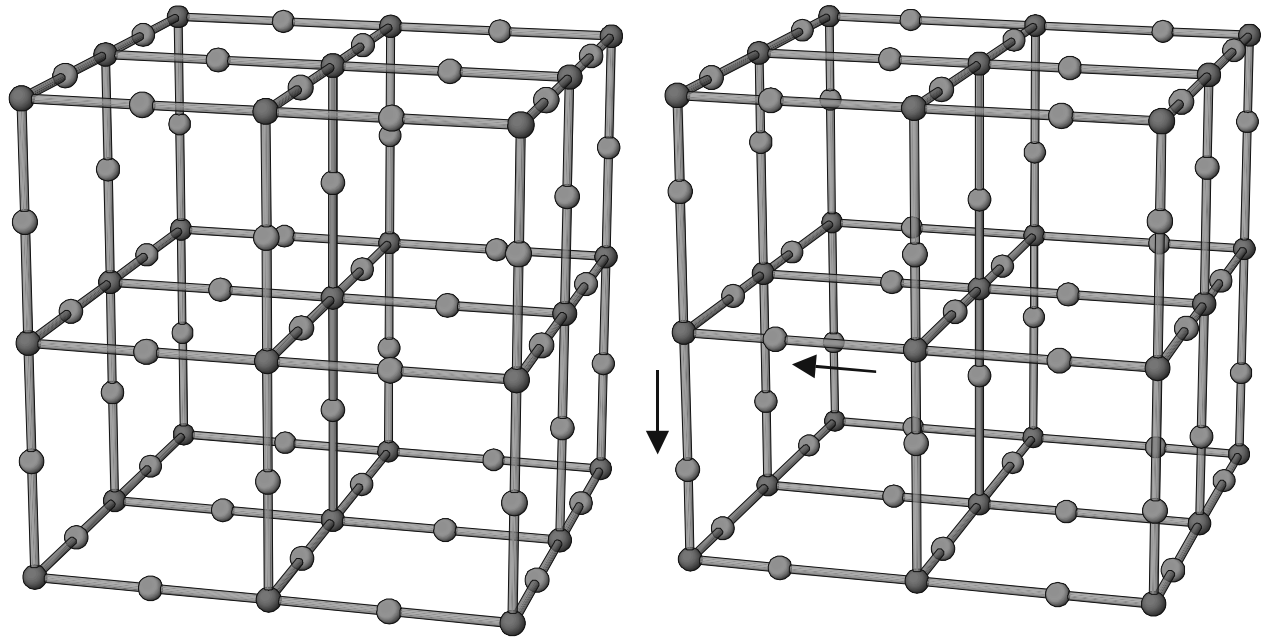
Resultat:
Bezüglich der Bewegung der Fluoratome beim Übergang von der zur Basisstruktur äquivalenten Sc_8F_{24}-Einheit zur Überstruktur lassen sich die Strukturen in drei Kategorien aufteilen:

1) Die Fluoratome bewegen sich auf den Würfelkanten der ursprünglichen Elementarzellen, verlassen also die Kantenmitten, ohne sich von der Würfelkante zu entfernen. Dies ist am Beispiel einer Überstruktur, die aus Raumgruppe $Im\bar{3}$ (Nr. 204) abgeleitet wurde, in Abb. 66 illustriert. Die Bewegung der Fluoratome muss zu einer Dehnung bzw. Stauchung der Oktaeder führen und sollte daher auszuschließen sein.
2) Die Fluoratome bewegen sich in Richtung der Flächenmitten der Basisstruktur. Abb. 67 zeigt als Beispiel hierfür die Überstruktur der Raumgruppe $I2_13$ (Nr. 199).
3) Die Fluoratome bewegen sich in Richtung Würfelmitte. Dies ist strukturchemisch am sinnvollsten, da die Basisstruktur innen "hohl" ist (Fehlen des Zentralatoms gegenüber dem Perowskitstrukturtyp).

Sämtliche drei Kategorien lassen sich mit kubischen Raumgruppen erzeugen. Tabelle 24 liefert einen Überblick über alle zunächst verwendbaren Raumgruppen. Die Ergebnisse für jede der 36 kubischen Raumgruppen sind in Tabelle A-6 im Anhang aufgeführt. Lediglich eine Aufstellung der Raumgruppe $Pn\bar{3}$ (Nr. 201) erfüllt die Randbedingung unverzerrter ScF_6-Oktaeder. Ihre Struktur und Wyckhoff-Lagen sind in Abb. 68 und 69 dargestellt. Sie führt zu unverzerrten Oktaedern, wenn für die Fluorlage folgende Bedingung erfüllt ist: $y_F = - z_F$. Mit dieser Raumgruppe lassen sich die Aufnahmen, die Überstrukturreflexe zeigen, vollständig indizieren (Abb. 70, 71).

Überstrukturtyp I		Überstrukturtyp II		Überstrukturtyp III	
Nr.	Symbol	Nr.	Symbol	Nr.	Symbol
195	P23	199	$I2_13$	198	$P2_13$
196	F23	206	$Ia\bar{3}$	201	$Pn\bar{3}$
197	I23			205	$Pa\bar{3}$
200	$Pm\bar{3}$			222	$Pn\bar{3}n$
202	$Fm\bar{3}$			224	$Pn\bar{3}m$
204	$Im\bar{3}$				
207	P432				
209	F432				
215	$P\bar{4}3m$				
216	$F\bar{4}3m$				
221	$Pm\bar{3}m$				
225	$Fm\bar{3}m$				

Tab. 24: Alle kubischen Raumgruppen, die eine Sc_8F_{24}-Überstruktur zulassen
Überstrukturtyp I: Raumgruppen, die eine Überstruktur für Sc_8F_{24} ermöglichen, indem die F-Atome entlang der Würfelkanten der Elementarzelle der Basisstruktur verschoben werden.
Überstrukturtyp II: Raumgruppen, die eine Überstruktur für Sc_8F_{24} ermöglichen, indem die F-Atome in Richtung Flächenmitten der Elementarzelle der Basisstruktur verschoben werden.
Überstrukturtyp III: Raumgruppen, die eine Überstruktur für Sc_8F_{24} ermöglichen, indem die F-Atome in Richtung Zentrum der Elementarzelle der Basisstruktur verschoben werden.



zur Basisstruktur äquivalent					Raumgruppe $Im\bar{3}$, No. 204					Überstruktur				
Sc:	2a	0	0	0	Sc:	2a	0	0	0	Sc:	2a	0	0	0
	6b	0	½	½		6b	0	½	½		6b	0	½	½
F:	12d	¼	0	0	F:	12d	x	0	0	F:	12d	x≠¼	0	0
	12e	¼	0	½		12e	x	0	½		12e	x≠¼	0	½

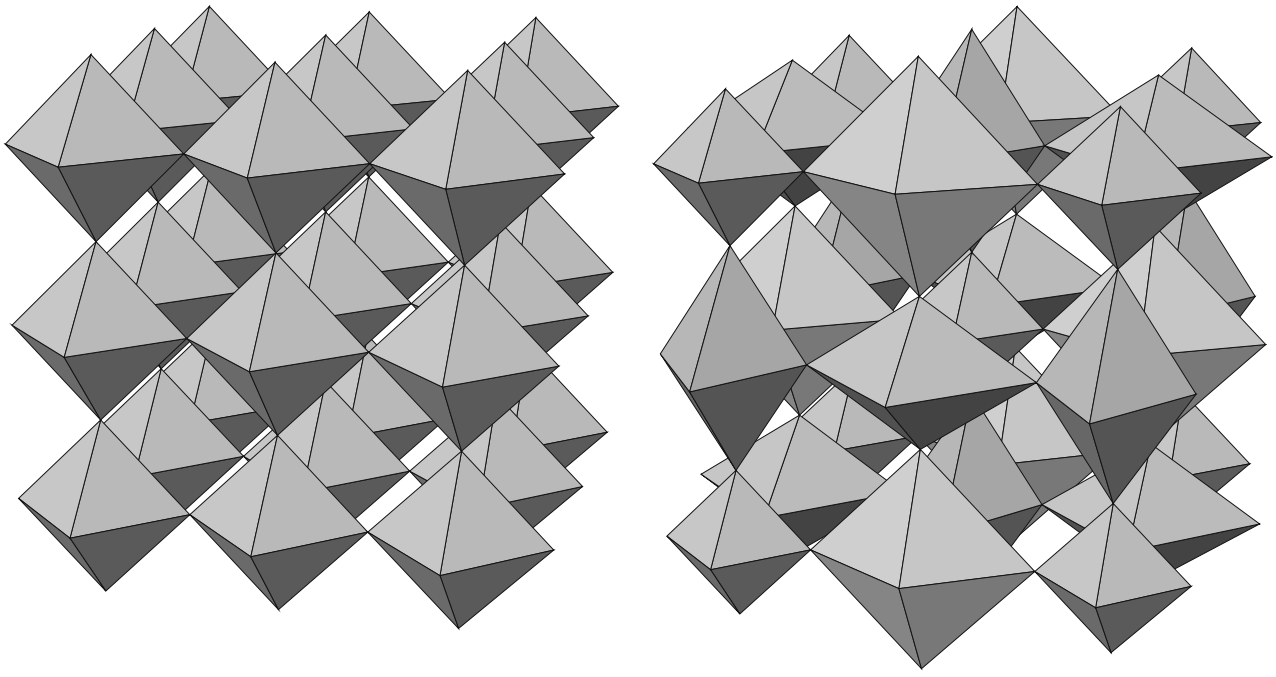
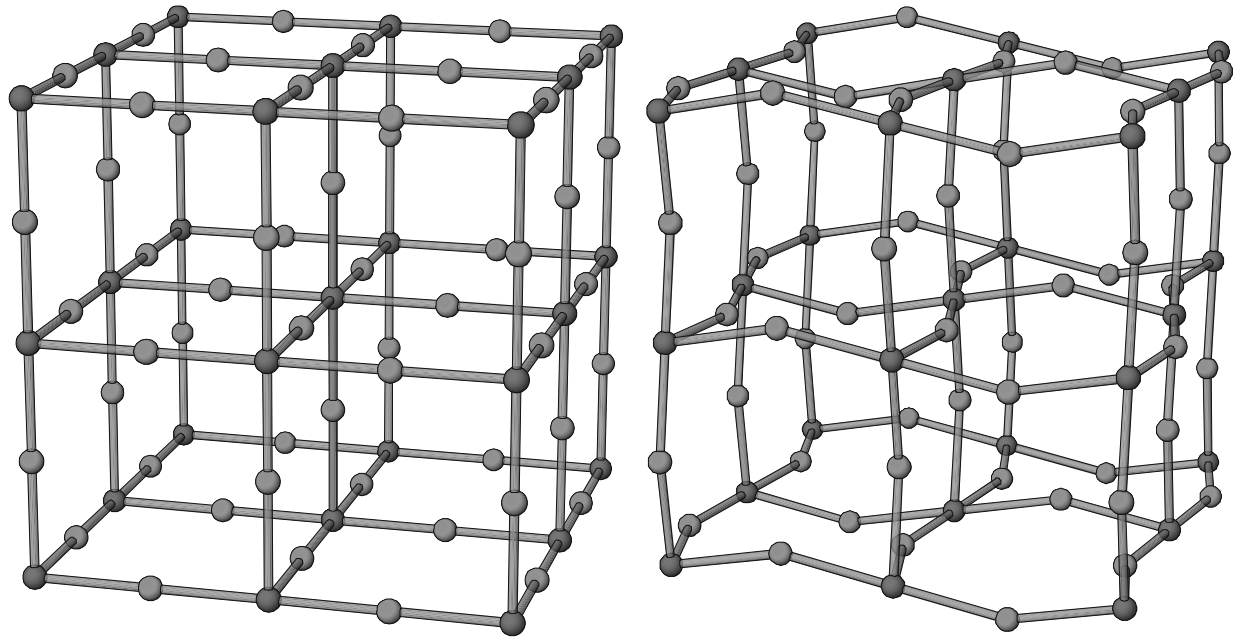


Abb. 66: Bildung einer zweifachen Überstruktur in alle drei Raumrichtungen, die durch das Verschieben der F-Atome auf den Würfelkanten entsteht; Raumgruppe $Im\bar{3}$ (Nr. 204).



zur Basisstruktur äquivalent					Raumgruppe $I2_13$, No. 199					Überstruktur				
Sc:	8a	0	0	0	Sc:	8a	x	x	x	Sc:	8a	0	0	0
F:	12b	0	0	¼	F:	12b	x	0	¼	F:	12b	x≠0	0	¼
	12b	½	0	¼		12b	x	0	¼		12b	x≠½	0	¼

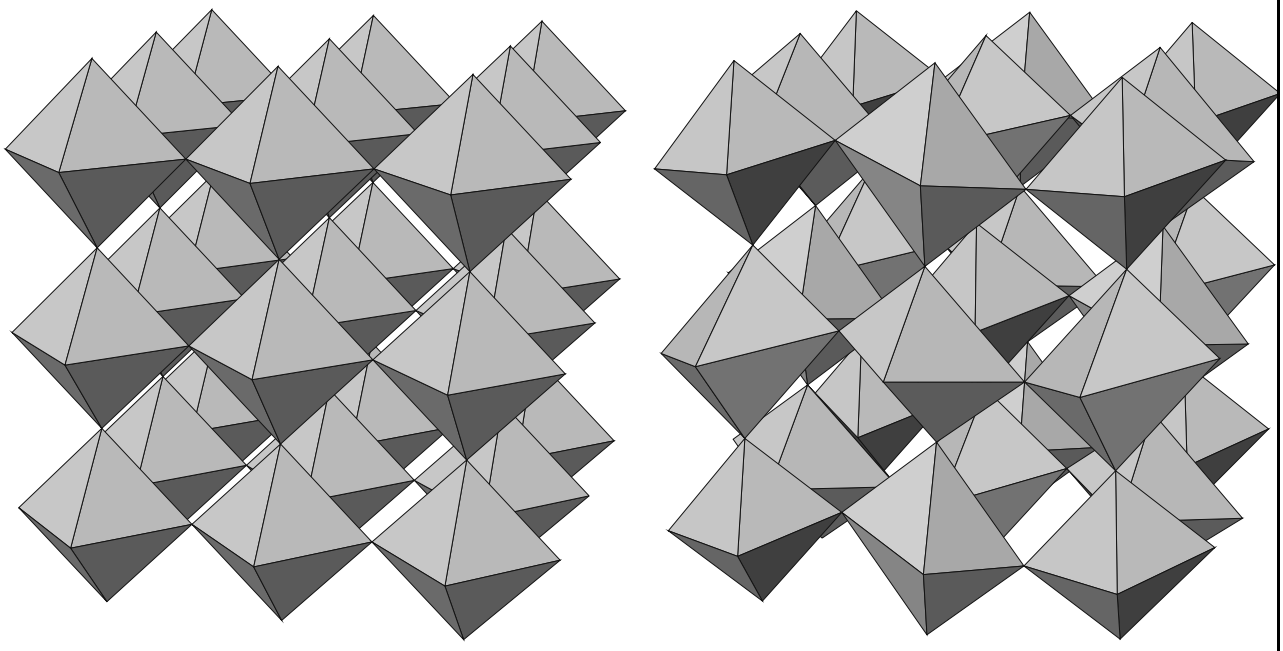
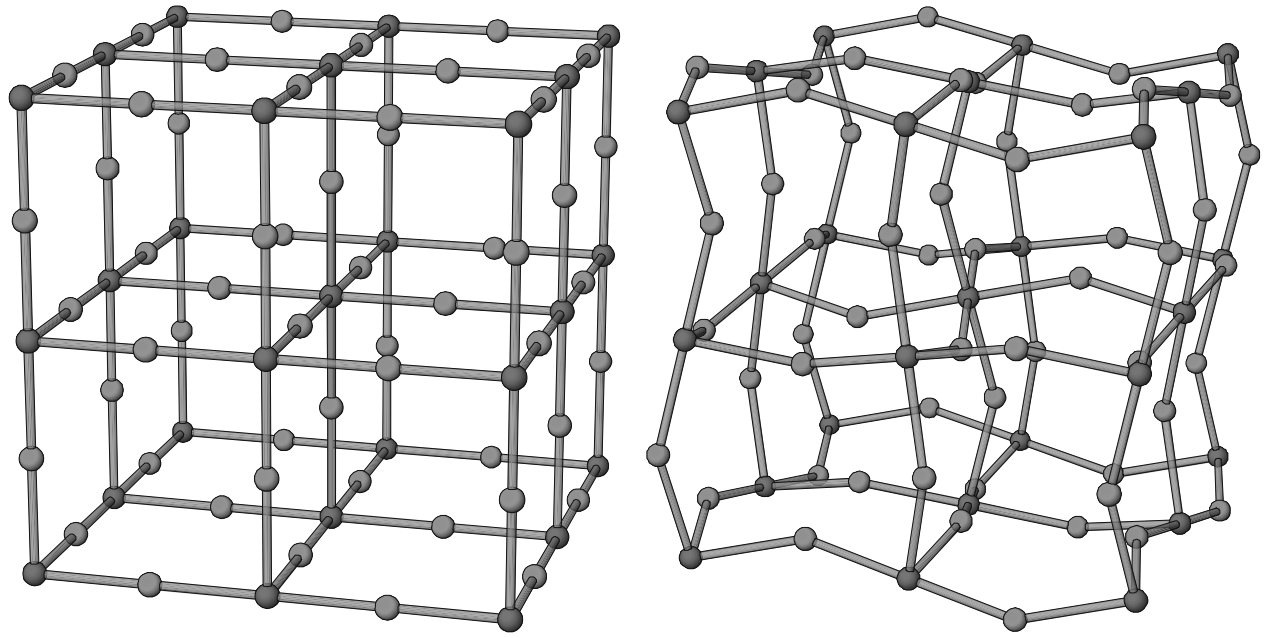


Abb. 67: Bildung einer zweifachen Überstruktur in alle drei Raumrichtungen, die durch das Verschieben der F-Atome auf den Würfelflächen entsteht; Raumgruppe $I2_13$ (Nr 199).



zur Basisstruktur äquivalent					Raumgruppe $Pn\bar{3}$, No. 201					Überstruktur				
Sc:	4b	0	0	0	Sc:	4b	0	0	0	Sc:	4b	0	0	0
	4c	½	½	½		4c	½	½	½		4c	½	½	½
F:	24h	¼	0	0	F:	24h	x	y	z	F:	24h	¼	y≠0	z=-y

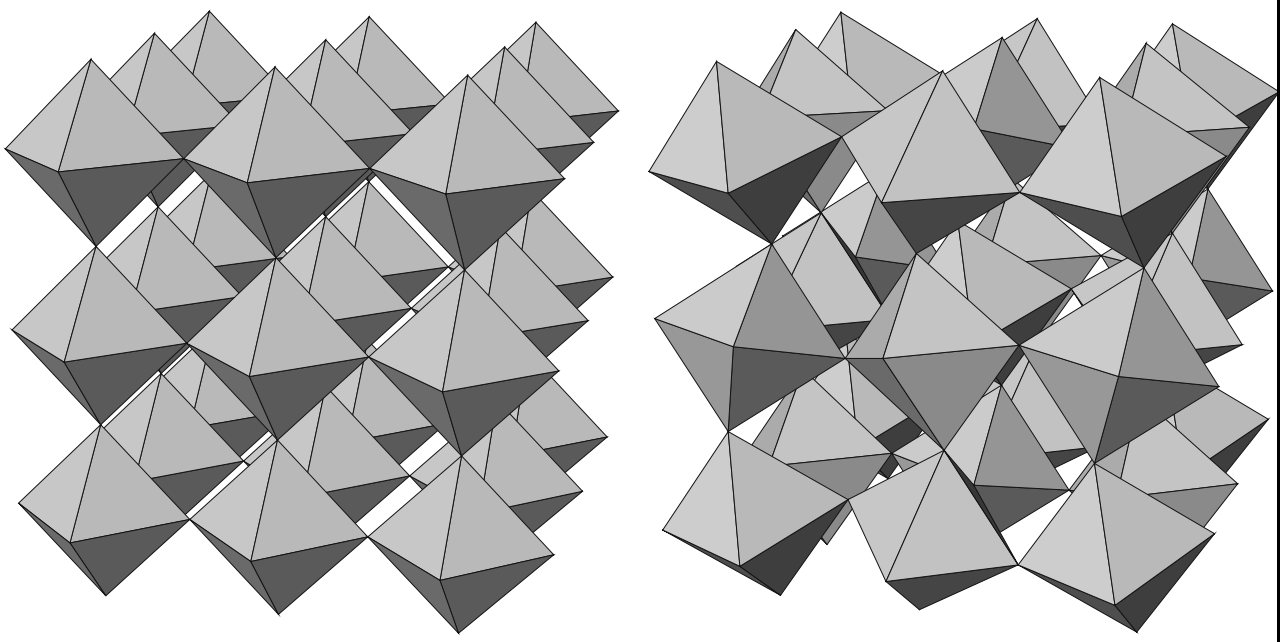


Abb. 68: Bildung einer zweifachen Überstruktur in alle drei Raumrichtungen, die durch das Verschieben der F-Atome auf den Würfelmitten entsteht; Raumgruppe $Pn\bar{3}$ (Nr. 201).

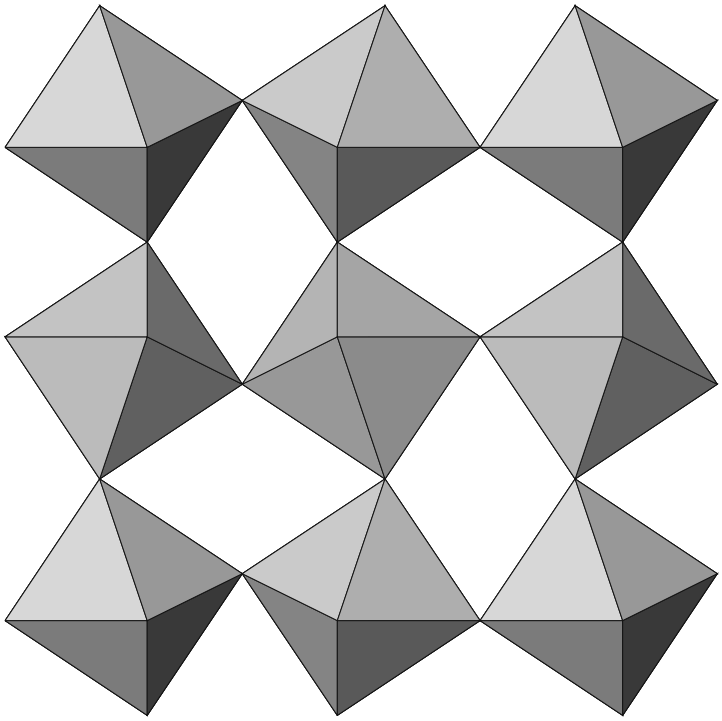


Abb. 69: Projektion der von Raumgruppe $Pn\bar{3}$ erzeugten Überstruktur in [001]-Richtung

Reflektionsbedingungen der Raumgruppe $Pn\bar{3}$ (Nr. 201):

$$\left.\begin{array}{l} 0kl : k + l = 2n \\ h00 : h = 2n \end{array}\right\} \text{h, k, l zyklisch vertauschbar}$$

Beide Bedingungen sind, wie in den Abb. 70 und 71 anhand hervorgehobener Reflexe zu sehen ist, erfüllt. Zur Kennzeichnung des Überstrukturmodels bei der Indizierung der HEED-Zonen wurde der Index `cs´ (cubic superstructure) verwendet. Die aufgenommenen Überstrukturzonen $[001]_{cs}$ und $[110]_{cs}$ lassen sich mit der Raumgruppe $Pn\bar{3}$ (Nr. 201) indizieren. Die Ergebnisse der HEED-Untersuchungen an ScF_3 sind in Tab. 25 zusammengefasst.

Ergebnisse der HEED-Untersuchungen für ScF_3

Neben Domänen ohne Überstruktur besitzen andere eine schwach ausgeprägte Überstruktur. Aus ihren HEED-Mustern lässt sich folgendes Strukturmodell für die Überstruktur postulieren:

1) Die Überstruktur-Domänen kristallisieren in $Pn\bar{3}$ (Nr. 201) mit einer Verdopplung der kubischen Mutterstruktur-Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen ($a_{cs} = 2a_b$). Dies führt zu einer achtfach vergrößerten Elementarzelle mit der Zusammensetzung Sc_8F_{24} (Z = 8).

2) Die Verdopplung der Elementarzelle ist eine Folge der alternierenden Rotation der ScF_6-Oktaeder. Durch sie bewegen sich die Fluoratome leicht in Richtung der leeren Würfelmitten der Mutterstruktur.

Tab. 25: Zusammenfassung der HEED-Ergebnisse für ScF_3

3.8.4 Indizierung mit Raumgruppe $Pn\bar{3}$ (Nr. 201):

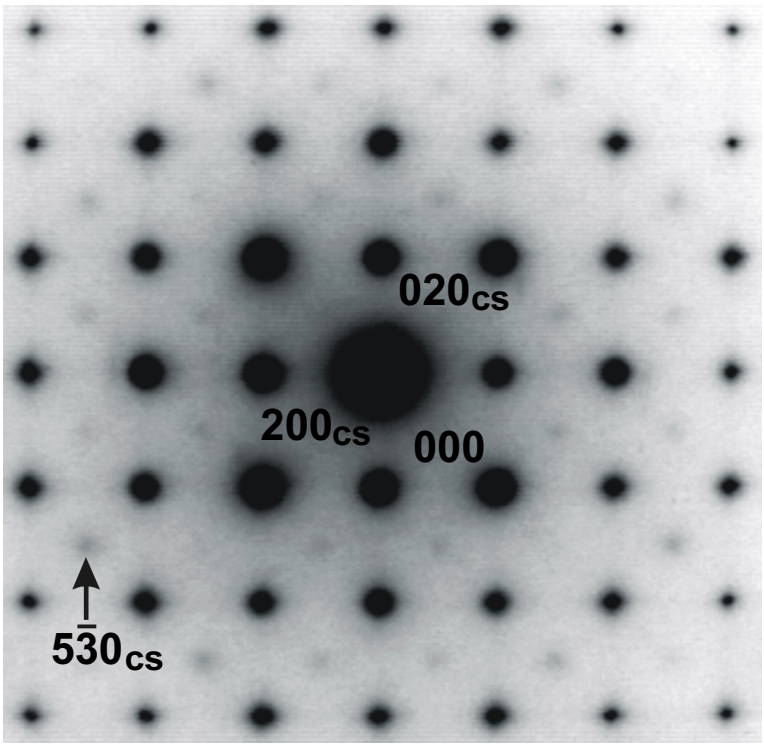


Abb. 70: Überstruktur-Zone $[001]_{cs}$. (Der Bildkontrast wurde elektronisch verstärkt.)

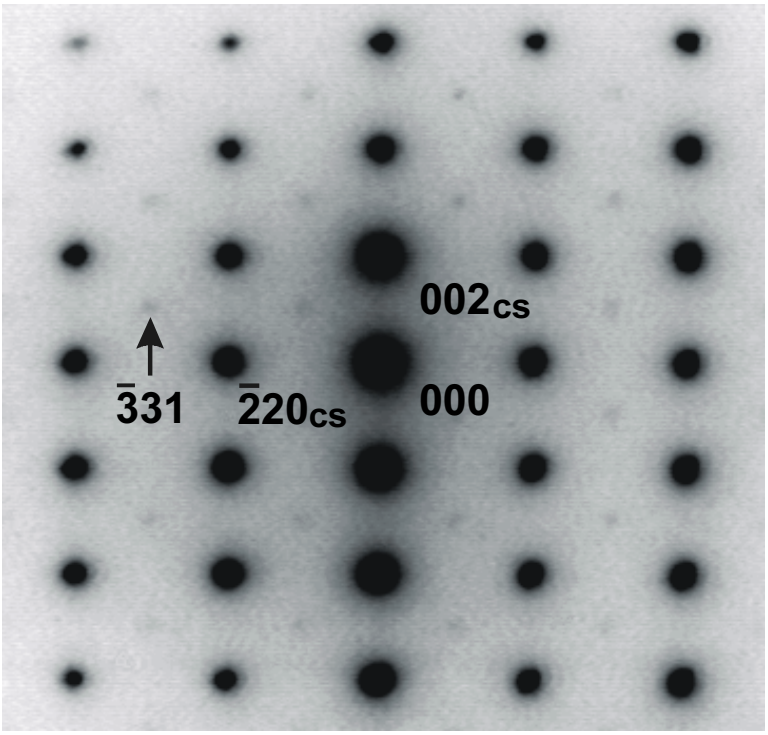


Abb. 71: Überstruktur-Zone $[110]_{cs}$ (Der Bildkontrast wurde elektronisch verstärkt.)

3.9 Zusammenfassung für Scandiumtrifluorid

Scandiumtrifluorid wurde durch Fällungsreaktion mit Flusssäure in Gegenwart eines Überschusses an Ammoniumfluorid dargestellt. Überschüssiges Ammoniumfluorid wurde bei 925°C unter Inertgas und anschließendem Vakuum unter sorgsamen Ausschluss von Luftfeuchtigkeit zersetzt. Das erhaltenen Produkt wurde bei 1060°C und 1170°C in einer Knudsen-Effusionszelle im Hochvakuum sublimiert.

EDXS-Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop zeigten schwache Sauerstoff-Peaks. Das Intensitätsverhältnis dieser Sauerstoff-Peaks zum Kohlenstoff-Peak, der aus der Kohlefilmbeschichtung des Probenhalters resultierte, war jedoch kleiner als bei Spektren, die als Blindproben vom Kohlenstofffilm auf dem Kupfernetz aufgenommen wurden. Die Röntgenmikroanalyse von größeren Probenpartikeln im Rasterelektronenmikroskop zeigte keinerlei Sauerstoff-Peaks mehr, so dass im Rahmen der Messgenauigkeit eine Kontamination der präparierten Probe mit Sauerstoff ausgeschlossen werden kann.

Das synthetisierte Scandiumtrifluorid zeigte im Rasterelektronenmikroskop starke Verwachsungen. Als einzige ausgebildete Kristallform konnten nicht vollständig ausgewachsene Oktaeder identifiziert werden. Diese Kristallform ist ein Indiz für ein kubisches Kristallsystem.

Guinierfilmaufnahmen der sublimierten sowie der nicht sublimierten Probe zeigten keine Linienaufspaltungen, weshalb andere Kristallsysteme als das kubische ausgeschlossen werden konnten. Für die unsublimierte Probe wurde ein Kristallparameter von a = 4.0143(3) Å und von 4.0129(4) Å für die sublimierte Substanz in sehr guter Übereinstimmung zu Greis et al. [Greis 91] (4.0127(1) Å) erhalten.

Kristallstrukturuntersuchungen wurden mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie, der Röntgeneinkristallanalyse sowie mittels Elektronenbeugung (HEED) am Transmissionselektronenmikroskop vorgenommen. Für die Pulverstrukturberechnungen wurden die Intensitäten der einzelnen Reflexe und nicht das Spektrenprofil (Rietveld-Methode) herangezogen. Im Pulverdiagramm waren keine Überstrukturreflexe vorhanden. Strukturelle Berechnungen wurden mit dem Programm POWLS vorgenommen. Hier ergab sich mit einer Kristallstruktur vom Rheniumoxid-Typ (Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$, Nr. 221) ein R_{Fhkl}-Wert von 13.2% für sämtliche Reflexe, deren Intensitäten ≥ 0.5% waren.

Es wurden von Prof. Kopf Intensitätsmessungen an einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer bei Raumtemperatur und -120°C aufgenommen. Auch hier konnten keine Intensitäten für Überstrukturreflexe gemessen werden. Berechnungen mit dem Parameter-Verfeinerungsprogramm SHELXL 93 für einen kubische Kristallstruktur vom Rheniumoxidtyp führten zu guten R-Werten ($R_{Fhkl} < 2.5\%$, $R_{Int} < 6.5\%$). Dabei zeigte sich, dass der konventionelle R-Wert kaum Änderungen bezüglich der eingesetzten Formfaktoren (Atome, Ionen) besaß, jedoch R_{Int} deutlich in Richtung ionogener Formfaktoren abnahm. So besaß die Raumtemperaturmessung ein Minimum, wenn die gemischten Formfaktoren sich zu 90% aus den Formfaktoren für Ionen zusammensetzen, während bei der Tieftemperaturmessung der Ionenanteil für das Minimum 100% betrug. Die Schwingungsellipsoide der Fluoratome wiesen eine signifikante Verzerrung senkrecht zu den Sc-F-Sc-Bindungen auf. Die Komponenten des anisotropen Temperaturfaktors für die Fluoratome in diese Richtung waren dabei ca. fünfmal größer als entlang der Sc-F-Bindungen($U_{22} = U_{33} \approx 5U_{11}$). Die Richtung entlang der Sc-F-Sc-Verbindung entspricht der Würfelkante der kubischen Elementarzelle.

Elektronenbeugung von Scandiumtrifluorid lieferte für die Zone [001] Beugungsmuster mit schwachen Überstrukturreflexen sowie Aufnahmen ohne Überstrukturreflexe. Es ist daher anzunehmen, dass eine Überstruktur nur in einigen Domänen auftritt. Aufgrund des durch Pulverdiffraktometrie ermittelten kubischen Kristallsystems für die Substanz, muss sich die Überstruktur in alle drei Achsenrichtungen gleich ausbilden, was bei Verdopplung der Elementarzelle in alle drei Richtungen zu einer Sc_8F_{24}-Einheit führt. Unter der Randbedingung völlig unverzerrter ScF_6-Koordinationspolyeder konnte in den kubischen Raumgruppen mit $Pn\bar{3}$ (Nr. 201) nur eine Raumgruppe gefunden werden, die passende Wyckhoff-Lagen für dieses Strukturmodell bietet. Die Verdopplung der Elementarzellen in jede der drei Raumrichtungen ist eine Folge der wechselseitigen Rotation der ScF_6-Oktaeder. Die F-Atome werden hier in Richtung Zentren der Basis-Elementarzellen verschoben. Dies ist strukturchemisch sinnvoll, da die Rheniumoxidstruktur im Zentrum der Elementarzelle leer ist. Überstrukturreflexe, die in den Zonen [001] und [110] auftraten, konnten mit dieser Raumgruppe indiziert werden. Die Auswahlregeln dieser Raumgruppe stehen in keinem Widerspruch zu den Reflexanordnungen der Elektronenbeugungsaufnahmen. Tab. 26 gibt einen Überblick über die Strukturuntersuchungen an ScF_3.

Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an ScF_3

1) Röntgen-Pulverdiffraktometrie:
   Strukturmodell: kubische ReO_3-Mutterstruktur
   Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)
   Formeleinheiten: Z = 1, ScF_3
   R-Werte: R_{Fhkl} = 13.2% R_{Int} = 10.9%

2) Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:
   Strukturmodell: kubische ReO_3-Mutterstruktur
   Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)
   Formeleinheiten: Z = 1, ScF_3
   R-Werte: R_{Fhkl} = 2.16% R_{Int} = 3.99%
   Stark verzerrte Schwingungsellipsoide der Fluoratome aus den Sc-F-Sc-Verbindungsachsen (= Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur) heraus

3) HEED:
   Überstruktur mit Verdopplung der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen
   Raumgruppe: $Pn\bar{3}$ (Nr. 201)
   Formeleinheiten: Z = 8 für ScF_3 (entspricht: Sc_8F_{24})
   Unverzerrte Oktaeder, die alternierend rotieren, wobei die Fluoratome in die leeren Würfelmitten der Mutterstruktur vom ReO_3-Strukturtyp drehen.

Tab. 26: verschiedene Kristallstrukturmodelle für ScF_3 als Resultate unterschiedlicher Kristallstrukturuntersuchungsmethoden

4. Lanthanstrontiummanganit

4.1 Eigenschaften von Lanthanstrontiummanganit

Lanthanstrontiummanganit stellt eine technisch relevante Verbindung dar. Daher ist die Anzahl der Publikationen über diese Substanz und verwandte Phasen sehr umfangreich. Dieses Kapitel kann deshalb nur einen kleinen Anteil der Publikationen wiedergeben, die sich insbesondere mit den Anwendungen und der Kristallchemie beschäftigen.

Anwendung in Brennstoffzellen

$(La_{1-x}Sr_x)_{1-\delta}MnO_3$ ist von technologischer Bedeutung für die Verwendung in Brennstoffzellen [Millini 94] und Katalysatoren [Chan 94], [Jaenicke 92]. Es wird als Kathodenmaterial in so genannten "Solid Oxide Fuel Cells", die bei 1000°C betrieben werden, verwendet. Unter den dortigen Bedingungen (Sauerstoffpartialdruck, Temperatur) liegt nach van Roosmalen das System als Sauerstoffüberschussverbindung vor und muss mit der Summenformel "$La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$" beschrieben werden [van Roosmalen 94-1]. (Aus dieser Formel sollen jedoch keine strukturchemischen Aussagen gezogen werden, und etwa das Vorhandensein von interstitionellen Sauerstoff suggeriert werden! Reine Summenformeln werden daher im folgenden in Anführungszeichen gesetzt.) "$(La,Sr)MnO_{3+\delta}$" lässt sich bei den oben beschriebenen Betriebstemperaturen aus den folgenden Gründen gut einsetzen: Übereinstimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit dem des gängigen Festkörperelektrolyten (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid "YSZ") [Takeda 91], chemische Inertheit in Gegenwart von YSZ [Sammes 93]; ferner besitzt es als Elektrodenmaterial extrem niedrige Überspannungen für die Sauerstoffreduktion bei hohen Temperaturen und hohe elektronische und ionische Leitfähigkeiten [Takeda 91]. Es wird daher für verschiedene technische Ausführungen der Festoxid-Brennstoffzellen (Röhrenform, z.B. Westinghouse) und plattenförmig (z.B. ABB, Siemens, ECN) eingesetzt [Millini 94].

Wichtige Materialeigenschaften von $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_3$ lassen sich mit dem Sr-Gehalt x einstellen. Nach Millini kann dieser als feste Lösung zwischen x = 0 und 0.7 variieren [Millini 94]. Es zeigt sich, dass die Bildungstemperatur von $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_3$ mit Zunahme des Strontiumgehaltes abnimmt [Zhong-Tai 95]. Ein weiterer wichtiger Parameter stellt der elektrische Widerstand des Kathodenmaterials dar, der 65% des Widerstandes der Zelle ausmacht [Zhong-Tai 95]. Deshalb sollte die Leitfähigkeit der Kathode möglichst hoch sein, um die Leistung der Zelle zu erhöhen. Zhong-Tai et al. fanden einen maximalen Wert für die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_3$ an der Luft bei 1000°C (der Betriebstemperatur der Zelle) von 200 S/cm bei einer Zusammensetzung von x = 0.5 [Zhong-Tai 95].

Die elektrische Leitfähigkeit von $(La_{1-x}Sr_x)_{1.00}MnO_3$ wird stark vom Strontiumgehalt beeinflusst. Tragendes Element der elektrischen Leitung sind Elektronenlöcher, die mit wachsendem Sr-Gehalt

zunehmen. Andererseits verursacht die Substitution von La durch Sr eine Abnahme der Dichte der gesinterten Proben, was eine Reduzierung der Leitfähigkeit zur Folge hat. Daher wird mit Zunahme des Strontiumgehaltes die Leitfähigkeit allmählich steigen, ein Maximum erreichen und dann wieder abnehmen [Zhong-Tai 95].

Li et al. [Li 93-2] untersuchten gesinterte Probekörper der Zusammensetzung $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. Dabei maßen sie hohe spezifische elektrische Leitfähigkeiten im Zusammensetzungsgebiet $0.3 \leq x \leq 0.7$ mit für metallische Leitung symptomatischer negativer Leitfähigkeits-Temperatur-Beziehung. Proben anderer Zusammensetzung zeigten geringere Leitfähigkeit und eine positive Leitfähigkeits-Temperatur-Beziehung. Diese Autoren konnten ferner durch Plasmasprühen Schichtkathoden mit einer porösen homogenen Struktur und guten Haftungseigenschaften herstellen. Wegen des schnellen Kühlens unter den Sprühbedingungen sind die gesprühten Produkte weniger kristallin. Die höchste Leitfähigkeit wurde hier bei 1000°C für eine Zusammensetzung x = 0.35 gemessen. Mit Ausnahme von $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$-Schichten haben alle Schichten ähnlich wie Halbleiter einen positiven σ-T-Koeffizienten [Li 93-1]. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung liegt die Leitfähigkeit der gesinterten massiven Proben bei 1000°C zwischen 40 und 485 S/cm und die der LPS-Schichten zwischen 50 und 201 S/cm. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass es sich bei den von Li et al. untersuchten Proben im Gegensatz zu den Untersuchungen von Zhong-Tai um Sauerstoffmangel-Verbindungen handelt.

Die Übereinstimmung der thermischen Ausdehnung mit dem Festkörper-Elektrolyten (YSZ) wird benötigt, um Stress an der Grenzfläche zu vermeiden, die zur Zerstörung der Elektrode während des Abkühlens führen würde. Die thermische Ausdehnung nimmt mit dem Anteil an Substitution im Gegensatz zu Beobachtungen bei $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ zu. Die Ausdehnungscharakteristika von schwach dotierten Material stimmt gut mit YSZ überein [Hammouche 89]. So muss zwischen optimaler Leitfähigkeit und optimaler Anpassung der thermischen Ausdehnung des Kathodenmaterials ein Kompromiss gefunden werden.

Anwendung als Katalysator

Perowskite sind für eine Vielzahl von Prozessen als Katalysatoren interessant. Nach Chan sind Mangan- und Kobalt-enthaltende Perowskite sehr aktive Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen. Interesse an ihren katalytischen Eigenschaften liegt daher vor, um sie bei Verbrennungsprozessen bei niedrigen Temperaturen in Energiekraftwerken zu nutzen und die thermische NO_x-Produktion zu vermeiden [Chan 94]. Perowskite, speziell mit Seltenerdionen auf den A-Positionen, sind aufgrund guter katalytischer Eigenschaften und guter bis exzellenter thermischer Stabilität sowie Korrosionsresistenz für eine Vielzahl von Anwendungen wie Autokatalysatoren, Elektroden für Brennstoffzellen sowie katalytische Photodissoziation von Wasser im Gespräch [Jaenicke 92].

Eine nützliche Eigenschaft der Perowskite als Oxidationskatalysatoren ist die Leichtigkeit mit der Sauerstoff der Struktur reversibel entnommen und wieder zugefügt werden kann. Die Oxidation von Kohlenmonoxid schreitet selbst bei Abwesenheit von Sauerstoff im Gasstrom weiter, was zeigt, dass sich die Reaktion auf Gittersauerstoff stützt [Chan 94].

Bei Verwendung eines stöchiometrischen Gemisches aus CO und O_2 fanden Chan et al., dass unterhalb von 200°C innerhalb der Reihe $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ $La_{0.4}Sr_{0.6}MnO_3$ der am meisten aktive Katalysator ist; oberhalb von 200°C wurde die maximale Aktivität bei $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ beobachtet [Chan 94].

White konnte Brennstoffzellen mit $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$-Kathodenmaterial zur Dimerisierung von Methan in kommerziell wertvolleres Ethen verwenden [White 92].

Während der katalytischen Reaktion bildet sich durch Reduktion die Oberfläche des Perowskits um. Durch Entfernen eines größeren Sauerstoffanteils von der Oberfläche kommt es zur Umordnung von Mn-Ionen auf der (111)-Oberfläche. Dabei entstehen Mn_2-Paare mit einem Abstand von 317 pm. Dieser ist kleiner als der dichteste Abstand von Mn-Ionen in der Perowskitstruktur zueinander. Diese Paare bilden die aktiven Zentren für die CO-Oxidation und O-Chemisorption. Solche Metall-Metall-Paare werden nicht im Perowskitgitter gefunden, sind aber ein struktureller Bestandteil von den nahe verwandten hexagonalen Vierschichtpackungen der $SrMnO_3$-Struktur [Jaenicke 92].

Kristallchemie

Alle Verbindungen des Systems $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ sind Derivate der Perowskitstruktur. Die Phase der Zusammensetzung "$LaMnO_{3+\delta}$" kann abhängig von δ entweder orthorhombisch oder rhomboedrisch kristallisieren. $LaMnO_{3.0}$ kristallisiert mit orthorhombischer Symmetrie (Pnma, Nr. 62), wie von Elemans et al. durch Neutronenbeugung bestimmt [Elemans 71]. Bei großen Werten von δ kristallisiert "$LaMnO_{3+\delta}$" in rhomboedrischer Symmetrie ($R\bar{3}c$, Nr. 167). Dies wurde von Tofield und Scott [Tofield 74] mittels Neutronenbeugung für eine Probe der Zusammensetzung"$LaMnO_{3.12}$" gezeigt und von van Roosmalen et al. an einer Probe der Zusammensetzung"$LaMnO_{3.158}$" bestätigt [van Roosmalen 94-1]. Mizusaki erhielt bei Hochtemperaturdiffraktion unter kontrolliertem Sauerstoffpartialdruck die rhomboedrische Modifikation und nur unter reduzierender Atmosphäre zwei verschiedene orthorhombische Beugungsmuster [Mizusaki 95]. Takeda konnte rhomboedrisches $LaMnO_{3.09}$ und zwei unterschiedliche orthorhombische Modifikationen ("$LaMnO_{3.04}$" und "$LaMnO_{2.99}$") synthetisieren [Takeda 91]. Van Roosmalen erhielt für Verbindungen mit kleinem δ drei verschiedene orthorhombische Beugungsmuster. Ob diese verschiedenen Beugungsmuster auf verschieden stark ausgeprägte Oktaederrotationen oder unterschiedliche Arten von Rotationen zurückzuführen sind, ist nicht geklärt [van Roosmalen 95]. Für den Übergang zwischen den einzelnen Strukturtypen ist nach van Roosmalen der Gehalt an Mn^{4+} verantwortlich. Für "$LaMnO_{3+\delta}$" geschieht der Übergang zwischen zwei unterschiedlichen orthorhombischen Beugungsmustern bei einem Gehalt an Mn^{4+} von 16% und ein weiterer Phasenübergang zur rhomboedrischen Modifikation bei 25% Mn^{4+}. Für Verbindungen des Systems "$La_{1.03}MnO_{3+\delta}$" wurden alle drei orthorhombischen Beugungsmuster beobachtet, während Verbindungen der allgemeinen Summenformel $La_{0.91}MnO_{3+\delta}$ nur eine orthorhombische Modifikation enthalten [van Roosmalen 95].

Die kooperative Ordnung der Jahn-Teller verzerrten MnO_6-Oktaeder führt zur orthorhombischen Struktur von $LaMnO_{3.0}$. Diese Ordnung wird durch Zunahme des Mn^{4+}-Gehaltes zerstört, welcher den Haupteinfluss auf die Raumtemperaturstruktur von "$LaMnO_{3+\delta}$" hat. Die Zunahme des Mn^{4+}-Anteils entspricht der Zunahme des Sauerstoffgehaltes [van Roosmalen 95].

Kleinere Abweichungen von der kubischen Symmetrie ergeben Rotation der Oktaeder um die <111>-Achse des Perowskitwürfels. Auf sie ist die rhomboedrisch verzerrte Struktur zurückzuführen. Dies geschieht bei $LaMnO_{3+\delta}$ mit $\delta > 0.105$, bei dem die Oxidation von einigen Mn^{3+}-Ionen zu Mn^{4+}-Ionen eine weitreichende Ausrichtung Jahn-Teller verzerrter MnO_6-Oktaeder verhindert [Tofield 74].

Die durch verschiedene Sauerstoffgehalte erzwungene Änderung des Kristallsystems kann auch durch Temperaturerhöhung nahezu stöchiometrischer Verbindungen erreicht werden. Bei 800°C ist $LaMnO_{2.980}$ rhomboedrisch, bei 700°C besitzt $LaMnO_{2.988}$ eine orthorhombische Struktur und geht bei 400°C in eine weitere orthorhombische Struktur über [Mizusaki 95]. Bei Temperaturen oberhalb von 800°C besitzt das System immer die Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) unabhängig von der Sauerstoffstöchiometrie [Mizusaki 95].

Zhong-Tai fand für das System $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ drei verschiedene Gittertypen in Abhängigkeit vom Strontiumanteil: orthorhombisch ($0 \le x \le 0.15$), hexagonal ($0.15 \le x \le 0.45$) und kubisch ($x \ge 0.45$) [Zhong-Tai 95]. Li fand jedoch für das Sauerstoffmangelsystem $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ einen rhomboedrischen Gittertypen für den Bereich ($0 \le x \le 0.5$) sowie tetragonal für $x = 0.5$ und kubisch für $x = 0.7$ [Li 93-2]. Die rhomboedrische Phase ist an Luft für $x \le 0.2$ bis 1000°C stabil, während Verbindungen mit höheren Strontiumanteil im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000°C einen Phasenübergang zur kubischen Modifikation vollziehen [Li 93-2]. Für Plasma gesprühte Schichten fand er einen kleineren rhomboedrische Zusammensetzungsbereich ($x \le 0.35$) und im Bereich $0.35 < x \le 0.7$ eine kubische Modifikation [Li 93-1]. Hashimoto züchtete mit dem Zonenschmelzverfahren Einkristalle von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (mit $0 \le x \le 0.4$). Röntgenographische Untersuchungen ergaben eine orthorhombische Struktur im Bereich $0 \le x \le 0.1$ ($P222_1$, Nr. 17) sowie eine monokline Struktur für $x \ge 0.2$ [Hashimoto 87].

Millini nutzte die lineare Abhängigkeit des Volumens der Elementarzelle vom Strontiumgehalt zur Bestimmung der Stöchiometrie von $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ im Bereich $0.1 \le x \le 0.5$. Dort ist strontiumdotiertes Lanthanmanganit $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ gekennzeichnet durch eine hexagonal-rhomboedrisch verzerrte Perowskit-Struktur, die sich von der idealen kubischen Symmetrie durch Rotation der MnO_6-Oktaeder um dreizählige Achsen ableitet [Millini 94]. Das Ausmaß der Verzerrung und das Volumen der Elementarzelle hängen vom Sr-Gehalt ab. Er kann zwischen $x = 0$ und 0.7 variieren [Millini 94].

Mit Zunahme des Sr-Gehaltes ändert sich die $[(La,Sr)O_{12}]$-Koordination hin zur regulären kuboktaedrischen Geometrie, was durch die fortschreitende Abnahme der Gitterverzerrung angezeigt wird. Wenn der Strontiumgehalt zunimmt, nimmt der Rotationswinkel der Oktaeder ab, was ein fortschreitender Übergang von der rhomboedrischen Symmetrie zum kubischen Gitter bedeutet [Millini 94].

Hashimoto interpretierte die Abnahme der Anisotropie der Elementarzellendimensionen im orthorhombischen $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, wenn x von 0 auf 0.1 steigt, mit dem Entstehen eines Anteils an Mn^{4+}, der als Inhibitor für die Jahn-Teller-Deformation wirkt [Hashimoto 87]. Hammouche stellte im hexagonal kristallisierten $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ eine lineare Abnahme des Gitterparameters a_h in Abhängigkeit vom Strontiumgehalt x fest, die mit der Zunahme des Gehaltes an Mn^{4+}, das einen kleineren Ionenradius als Mn^{3+} besitzt, erklärt wurde [Hammouche 89]. Ferner führte der Einbau von Strontium zu einer Abnahme der Verzerrung der Elementarzelle und der Mn-O-Bindungslänge. Demgegenüber blieb c_h fast konstant, was mit dem etwas größeren Radius der Sr^{2+}-Ionen, die entlang der z-Achse angeordnet sind, gegenüber der La^{3+}-Ionen erklärt wurde [Hammouche 89].

Sauerstoffgehalt, Nichtstöchiometrie und Defektmodelle

Das Verhalten der Reihen fester Lösungen von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ wird bestimmt durch das Endglied "$LaMnO_{3\pm\delta}$" [van Roosmalen 94-1]. "$LaMnO_{3+\delta}$" ist das einzige System der Lanthan-Übergangs-

metall-Peroskite, welches einen weiten Bereich der Sauerstoffnichtstöchiometrie beinhaltet [Tofield 74], [van Roosmalen 94-1]. Nach Tofield liegt die Ursache in der Elektronenkonfiguration des Mn^{3+}-Ions, welches bei Oxidation das einzige e_g σ-antibindende Elektron verliert [Tofield 74]. Der Sauerstoffgehalt von "$LaMnO_{3+\delta}$" ist eine Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks. Unterhalb von 630°C ist der Austausch von Sauerstoff mit der umgebenden Gasatmosphäre so klein, dass dieser Effekt auf δ vernachlässigbar ist. Unter stärker reduzierbarer Atmosphäre kann Sauerstoff bei niedrigeren Temperaturen aus dem Gitter entfernt werden [Abbattista 81]. Durch Auswahl der richtigen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücke und darauf folgendem schnellen Abkühlen nach der Gleichgewichtsbildung kann ein breiter Bereich an Sauerstoffgehalten bei Raumtemperatur erhalten werden [van Roosmalen 95].

Als Kathodenmaterial in Brennstoffzellen wird $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ an Luft-Atmosphäre oder reinem Sauerstoff bei ca. 1000°C verwendet [van Roosmalen 94-1]. Bei diesen Bedingungen liegt die Phase der Zusammensetzung "$La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$" im Sauerstoffüberschusszustand vor ($\delta > 0$ für $0 \le x \le 0.4$). Unter bestimmten Darstellungsbedingungen (niedrige Sauerstoffpartialdrücke) ist es nach van Roosmalen [van Roosmalen 91] möglich Sauerstoffmangelverbindungen, die durch die Summenformel $LaMnO_{3-\delta}$ beschrieben werden können, darzustellen. Die maximale Größe von δ wird mit 0.055 für Sauerstoffpartialdrücke von 10^{-8} atm) angegeben [van Roosmalen 91].

Die theoretische Beschreibung des Kurvenverlaufs der Phasendiagramme (Sauerstoffmangel δ gegen Sauerstoffpartialdruck) von $LaMO_{3-\delta}$ (mit M = Mn, Co) mit Hilfe eines Defektmodells nach van Roosmalen et al. lieferte gute Übereinstimmung mit den Messkurven. Demnach wird der fehlende Sauerstoff durch Reduktion der Mn^{3+}-Ionen in Mn^{2+}-Ionen kompensiert und es bilden sich Defektcluster bestehend aus zwei Mn^{2+}-Ionen um eine Sauerstoffleerstelle. Gleichgewichtskurven, die aus einer statistischen Verteilung der Defekte folgten, konnten nicht an das Phasendiagramm angepasst werden [van Roosmalen 91].

Im Sauerstoffüberschussgebiet wurden keine ausgedehnten Defekte (Cluster oder kristallographische Scherung), sondern eine statistische Verteilung der Defekte als Metallleerstellen gefunden [van Roosmalen 94-1]. Strukturelle Untersuchungen konnten interstionelle Sauerstoffionen ausschließen [Tofield 74], [van Roosmalen 94-1 und [Habekost 94]. Tofield und Scott untersuchten eine Probe mit der Zusammensetzung "$LaMnO_{3.12}$" und beschrieben die Defektstruktur aus den Ergebnissen der Neutronenbeugung und chemischen Analyse mit $La_{0.94}Mn^{3+}_{0.745}Mn^{4+}_{0.235}O_3$. Dies bedeutet dreimal soviel Leerstellen auf den La-Lagen wie auf den Mn-Lagen. Van Roosmalen erhielt für eine Verbindung, deren Summenformel durch chemische Analyse auf "$LaMnO_{3.158}$" bestimmt wurde, durch Auswertung von Neutronenbeugungsdaten mit der Rietveld-Methode einen gleichen Anteil an Leerstellen auf den A- und B-Lagen. Daraus resultierte die strukturelle Formel $La_{0.95}Mn_{0.95}O_3$, die allgemeiner für die Summenformel "$LaMnO_{3+\delta}$" als $La_{1-\gamma}Mn_{1-\gamma}O_3$ mit $\gamma = \delta/(3+\delta)$ beschrieben werden kann [van Roosmalen 94-1]. Van Roosmalen konnte dieses Defektmodel durch Messungen der verschiedenen Dichten des Systems $La_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$ (mit A = Ca, Sr, Ba) untermauern [van Roosmalen 94-2]. Habekost erhielt durch Glühen bei 1100°C an der Luft ein Lanthanmanganit, dessen Fehlstellen er durch Verfeinerung mittels Rietveldmethode von Neutronen- und Röntgendiffratkionsdaten auf der Grundlage des von Tofield entwickelten Strukturmodells [Tofield 74] mit der Formel $La_{0.93}Mn_{1.00}O_{2.99}$ beschrieb [Habekost 94].

Van Roosmalen entwickelte ein Modell zur Erklärung der Defektchemie, das auf der Disproportionierung von Mn^{3+}-Ionen beruht [van Roosmalen 94-3]. Eine Charakteristikum der Defektchemie des Systems "$La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$" ist die maximale Menge an Mn^{4+}-Ionen, die etwa 40% des Gesamtanteils an Mangan beträgt. Dies könnte durch die Disproportionierung von Mn^{3+} in Mn^{4+} und Mn^{2+}

erklärt werden. Bei Einbau von Überschusssauerstoff geht Mn^{2+} dann in Mn^{3+} über. Literaturwerte von $LaMnO_{3+\delta}$ übersteigen nicht $\delta = 0.2$. Auf der Grundlage dieses Modells konnten gute Kurvenanpassungen an die experimentell erhaltenen Werte für Sauerstoffpartialdruck gegen Sauerstoffüberschuss δ der einzelnen Verbindungen des Systems erhalten werden. Für "$La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$" kann das gleiche Defektmodell wie für "$LaMnO_{3+\delta}$" herangezogen werden. Die maximale Menge an Sauerstoffüberschuss nimmt mit dem Strontiumgehalt x ab und erreicht bei $x = 0.4$ den Wert Null. Die Gesamtmenge an Mn^{4+} ergibt sich aus $[Mn^{4+}] = 2\delta + x$ [van Roosmalen 94-3]. Aus Pulverdiffraktometrie-Messungen des Systems "$La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$" stellte Andersen fest, dass das Volumen der Elementarzelle im Zusammensetzungsbereich $0 \leq x \leq 0.2$ kaum abnimmt, während es deutlich für $x > 0.25$ mit x abnimmt. Dieses Verhalten wurde von Andersen damit gedeutet, dass im ersten Bereich der relative Sauerstoffanteil kleiner wird, so quasi die Lücken im Gitter gefüllt werden. Im zweiten Bereich sind die Leerstellen vollständig gefüllt und das System reagiert auf zusätzliches Sr mit der Oxidation von Mn^{3+} zu Mn^{4+}. Aufgrund des kleineren Ionenradiuses von Mn^{4+} gegenüber Mn^{3+} nimmt das Volumen der Elementarzelle im Schnitt deutlich ab. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der chemischen Analyse: Im Bereich $0 \leq x \leq 0.3$ fällt δ kontinuierlich von 0.14 nach 0 ab für Proben, die durch Calcinieren der Metallacetate an Luft bei 1100°C erhalten wurden. Dabei bleibt der relative Mn^{4+}-Anteil konstant. Für $x > 0.3$ bleibt δ null, während der Mn^{4+}-Anteil mit dem Sr-Gehalt zunimmt [Andersen 94].

Takeda führte Röntgenpulveruntersuchungen mit Proben des Systems "$(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3+\delta}$" durch, die bei hohen Temperaturen auf Raumtemperatur abgeschreckt wurden. Dabei zeigte sich, dass der maximal erzielbare Leerstellenanteil auf den A-Lagen mit zunehmender Strontiumsubstitution abnimmt (10% für $x = 0$, 5% für $x = 0.05$ und 2.5% für $x = 0.40$) [Takeda 91].

4.2 Präparation

Als Edukte für die $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$-Proben wurden Lanthansesquioxid (La_2O_3), Strontiumcarbonat und Mangandioxid verwendet. Da La_2O_3 aufgrund seiner Basizität Kohlendioxid aus der Luft absorbiert, wurde es vor Beginn der Präparation für zwei Stunden bei 1200°C gesintert. Die eingewogenen Edukte wurden in einem Achatmörser zusammengeführt. Daraufhin wurden sie mit einem Achatpistill fein verrieben. Das so erhaltene Eduktgemisch wurde in ein Aluminiumoxid-Schiffchen überführt und sechs Stunden bei 1350°C in einem Ofen mit programmierbaren Temperaturverlauf (siehe Abb. 72) entsprechend der unten angegebenen Reaktionsgleichung umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzes Pulver, in dem optisch keine weiteren Phasen erkennbar waren, erhalten.

$$1\ MnO_2 + 0.2\cdot(1 - x)\ SrCO_3 + 0.4\cdot(1 - x)\ La_2O_3 \longrightarrow 1\ (La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3 + (0.2 - 0.2\ x)\ CO_2 + (0.2 - 0.7\ x)\ O_2$$

Es wurden verschieden zusammengesetzte Eduktgemische mit einen theoretischen Lanthan-Strontiumleerstellengehalt von 0, 5, 8, 10, 20, 30 und 40% hergestellt.

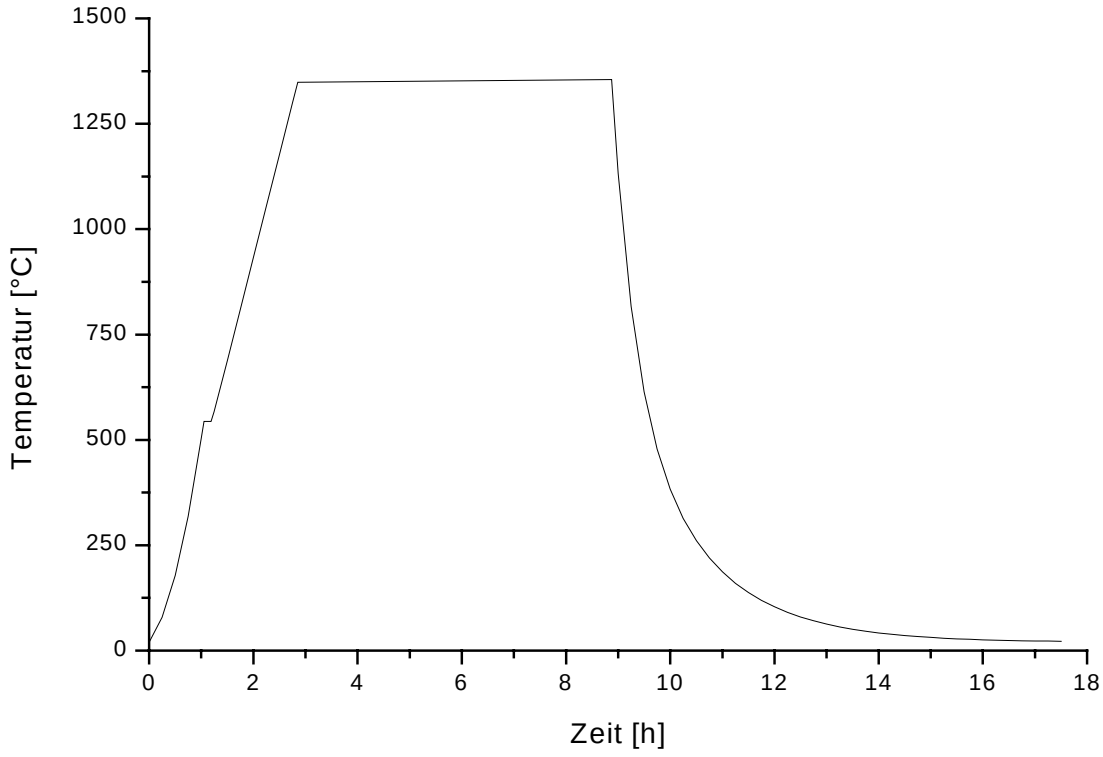


Abb. 72: Temperaturprogramm für die Darstellung von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$

4.3 Phasenbestimmung mit Hilfe von Guinierfilmaufnahmen

Es wurden die nach Abschnitt 4.2 hergestellten Proben (siehe Tab. 27) mit Hilfe von Guinieraufnahmen charakterisiert. Es sollte anhand der Auswertung der Guinierfilme geklärt werden, ob unter den gegebenen Versuchsbedingungen das System $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$ nur eine so genannte "Strich"-Phase (daltonide Phase) mit einer stark eingegrenzten Spanne an Leerstellengehalten zulässt oder ob sich einphasige Präparate über einen größeren Bereich an nicht aufgefüllten Lagen für die Zentralionen erstrecken (nichtstöchiometrische Phasen mit signifikanter Phasenbreite). Ferner wurden für jede Probe die genauen Gitterparameter bestimmt.

Leerstellengehalt [%]	x	Formel $[(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3]$
0	0.00	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1.00}MnO_3$
5	0.05	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$
8	0.08	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$
10	0.10	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.90}MnO_3$
20	0.20	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.80}MnO_3$
30	0.30	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.70}MnO_3$
40	0.40	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.60}MnO_3$

Tab. 27: Aufstellung der untersuchten Proben

4.3.1 Experimentelles

Die Guinierfilme wurden – wie in Abschnitt 3.5 beschrieben – für einen Messbereich von $0° \leq 2\theta \leq 80°$ausgewertet. Dabei wurden alle messbaren Reflexlinien herangezogen, die sich von eng benachbarten Linien eindeutig trennen ließen. Die gemessenen und mit LSUCRE verfeinerten 2θ-Werte sowie Vergleiche zu Literaturwerten für die d-Werte sind im Anhang in den Tabellen A7 bis A20 im Anhang aufgeführt.

4.3.2 Gefundene Reflexe von Fremdphasen

x	$2\theta_{fremd}$ [°]	d_{fremd} [Å]	Int_{Film}	d_{JCPDS} [Å]	Int_{JCPDS}	Fremdphase
0.00	-	-	-	-	-	-
0.05	-	-	-	-	-	-
0.08	-	-	-	-	-	-
0.10	36.0372	2.4903	sehr schwach	2.487	100%	Mn_3O_4
0.20	36.0953	2.4864	schwach	2.487	100%	Mn_3O_4
0.30	28.8350	3.0938	sehr schwach	3.089	40%	Mn_3O_4
	36.1563	2.4823	schwach	2.487	100%	Mn_3O_4
	59.8593	1.5439	schwach	1.5443	50%	Mn_3O_4
0.40	28.8423	3.0930	schwach	3.089	40%	Mn_3O_4
	30.9990	2.8825	sehr schwach	2.8825	17%	Mn_3O_4
	36.0911	2.4867	mittel	2.487	100%	Mn_3O_4
	44.4083	2.0383	sehr schwach	2.0369	20%	Mn_3O_4
	64.6196	1.4412	sehr schwach	1.4405	20%	Mn_3O_4

Tab. 28: ausgewertete Fremdreflexe in den Guinierfilmen der verschiedenen Proben; JCPDS: 24-734 Mn_3O_4

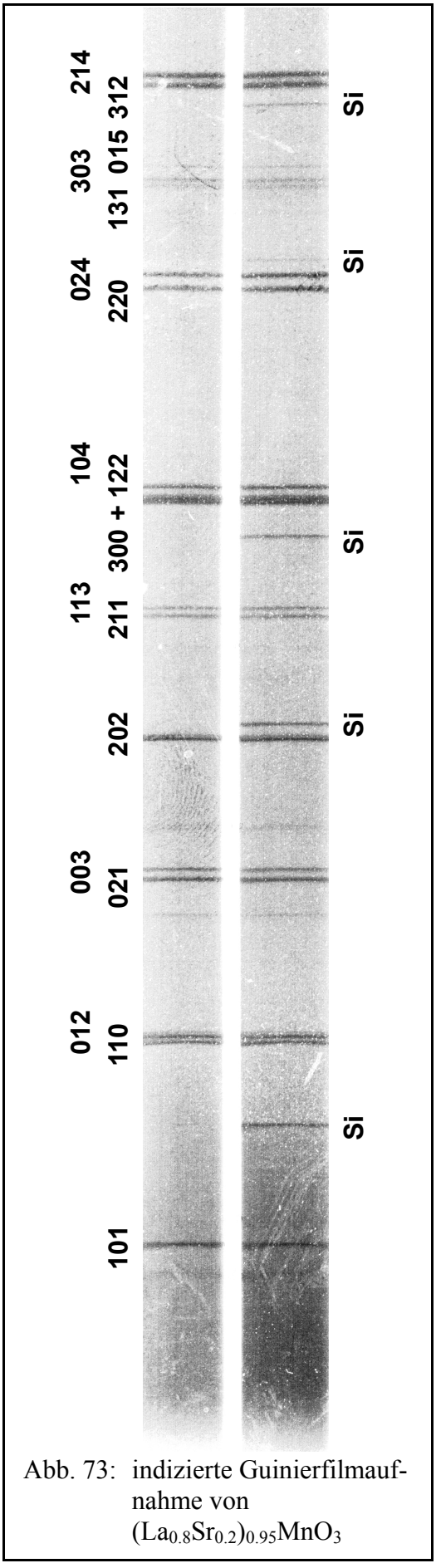


Abb. 73: indizierte Guinierfilmaufnahme von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$

4.3.3 Gitterparameter

Aufgrund des Aufspaltungsmusters der Reflexe wurde zur Indizierung der Guinierfilme die rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), eine direkte Untergruppe der kubischen Basis-Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) verwendet.

x	a [Å]	$3\cdot\sigma_a$ [Å]	c [Å]	$3\cdot\sigma_c$ [Å]	V [Å^3]	$3\cdot\sigma_V$ [Å^3]	d_{101} [Å]*	rV
0.00	5.5239(6)	0.00192	6.6818(8)	0.00232	176.57(4)	0.1168	3.8897	1.0083
0.05	5.5265(3)	0.00097	6.6828(6)	0.00193	176.76(2)	0.0619	3.8911	1.0085
0.08	5.5235(12)	0.00348	6.6780(19)	0.00574	176.44(7)	0.2227	3.8888	1.0086
0.10	5.5255(5)	0.00155	6.6849(7)	0.00236	176.75(3)	0.0936	3.8910	1.0082
0.20	5.5249(6)	0.00180	6.6823(10)	0.00288	176.65(4)	0.1085	3.8903	1.0084
0.30	5.5273(14)	0.00423	6.6814(13)	0.00385	176.78(8)	0.2451	3.8912	1.0087
0.40	5.5277(8)	0.00245	6.6830(12)	0.00366	176.85(5)	0.1442	3.8917	1.0086

Tab. 29: mit Guiniermessungen ermittelte Gitterparameter für $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$; als Maß für die Genauigkeit wurden die dreifachen Standardabweichungen aus LSUCRE verwendet.
$^{*)}$ d_{101} für die Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) entspricht d_{100} für die kubische Basisstruktur

Die rhomboedrische Verzerrung rV wurde definiert als:

(37) $$rV = \sqrt{3} \cdot \frac{d_{101}}{c}$$

mit rV = 1 , wenn keine rhomboedrische Verzerrung vorliegt (Kristallsystem kubisch).

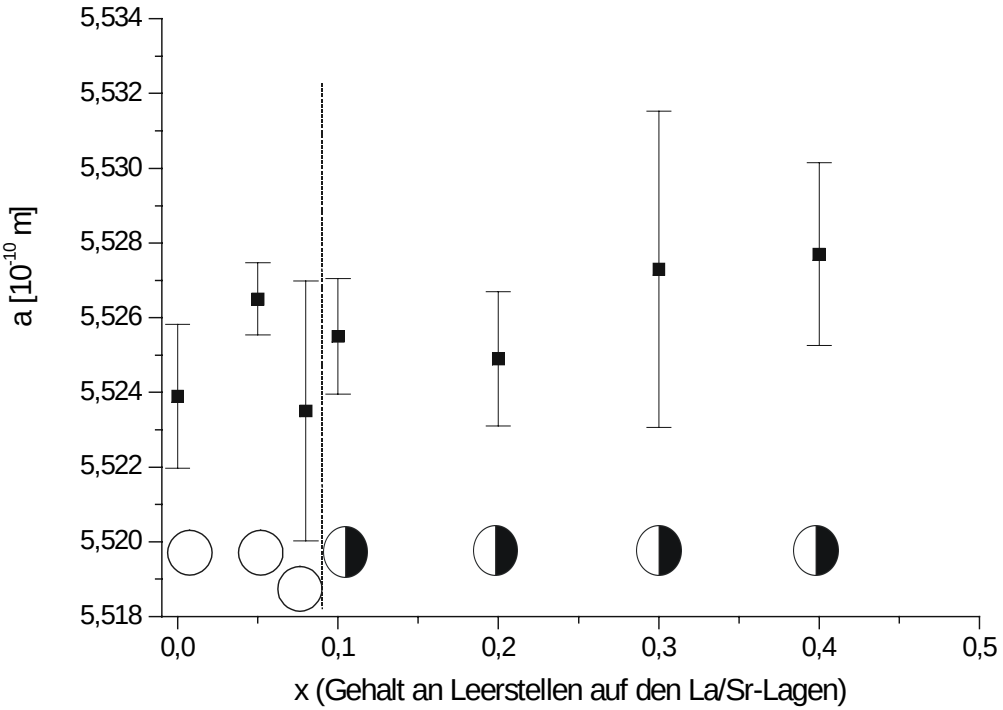


Abb. 74: Zellparameter a in Abhängigkeit vom präparierten Leerstellengehalt auf den La/Sr-Lagen

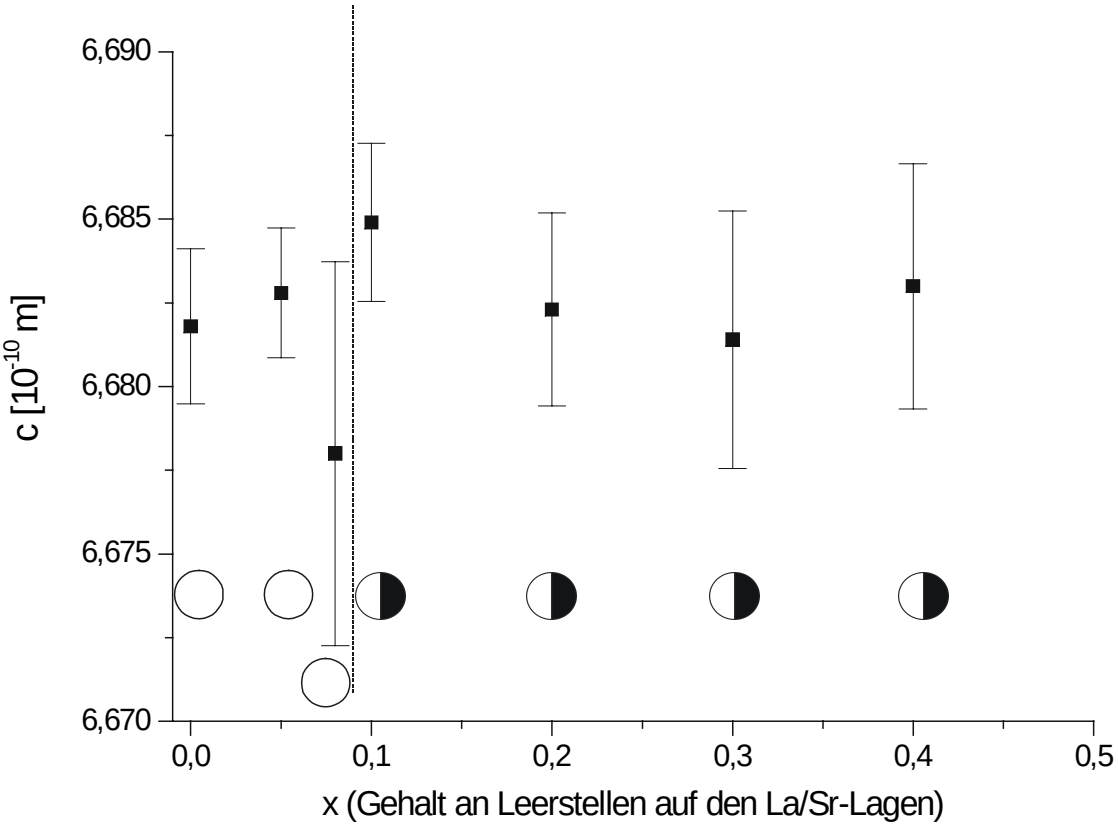


Abb. 75: Zellparameter c in Abhängigkeit vom präparierten Leerstellengehalt auf den La/Sr-Lagen

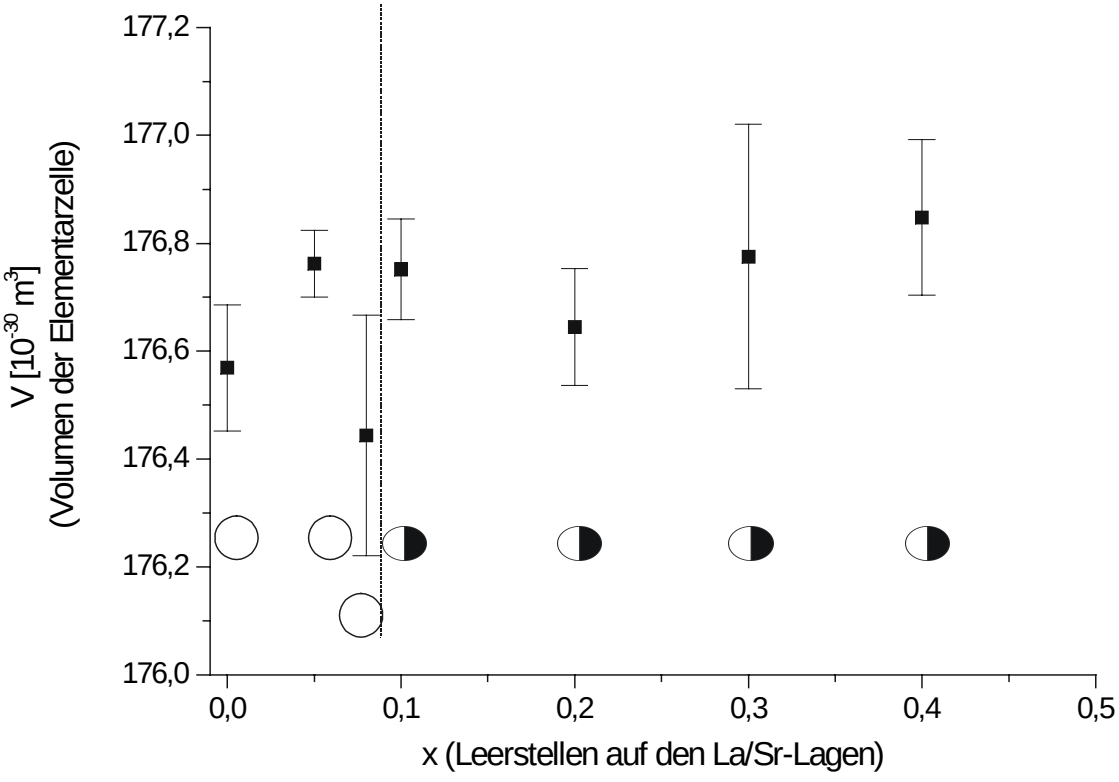


Abb. 76: Volumen der Elementarzelle in Abhängigkeit vom präparierten Leerstellengehalt auf den La/Sr-Lagen

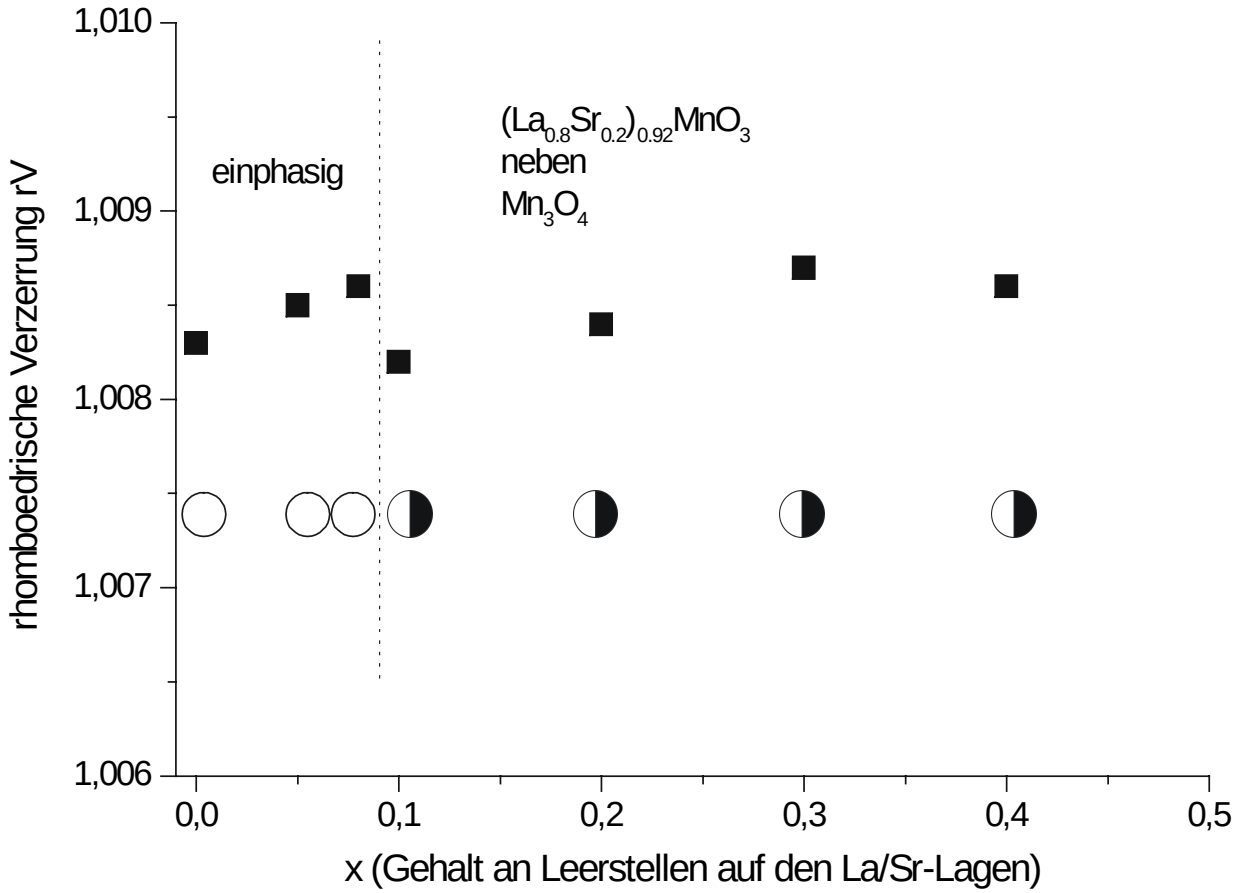


Abb. 77: Rhomboedrische Verzerrung rV in Abhängigkeit vom präparierten Leerstellengehalt auf den La/Sr-Lagen

4.3.4 Zusammenfassung:

Für Proben, die auf einen Leerstellengehalt von kleiner oder gleich 8% auf den La/Sr-Positionen präpariert wurden, konnten Produkte erhalten werden, die keine Fremdphase in den Guinierfilmen vorwiesen. Für größere Werte wurde mit Zunahme der zu präparierenden Leerstellen immer zahlreichere und intensivere Reflexe von Mn_3O_4 in den Guinierfilmen gefunden. Dies deutet auf eine unter den angeführten Reaktionsbedingungen stabile Phase im Bereich $0 \leq x \leq 0.08$ hin, die mit der Formel $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$ beschrieben werden könnte.

Von den gemessenen Gitterparametern sind die ersten drei Messwerte jeder Grafik besonders interessant, da nur sie einphasige Proben repräsentieren. Die Gitterparameter a und c sowie das Volumen der Elementarzelle zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit, die in den Abbildungen durch Fehlerbalken angedeutet ist, keine Abhängigkeit vom präparierten Leerstellengehalt; sie können als nahezu konstant angesehen werden. Lediglich die rhomboedrische Verzerrung rV zeigt für die ersten drei Proben (die einzigen einphasigen) eine leichte Zunahme mit Zunahme der unbesetzten La/Sr-Positionen.

4.4 Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie

4.4.1 Experimentelles:

Für die Untersuchungen wurde eine Probe, die auf `$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$´ mit 5% Leerstellen präpariert wurde, verwendet. Die Messungen wurden mit einem Seifert XRD 3003 Pulverdiffraktometer, das mit einer Cu-Anode und Szintillationsdetektor ausgerüstet war, durchgeführt. Zur besseren Trennung der einzelnen Reflexe wurde mit einem primären Quarzmonochromator unter Entfernung sämtlicher $Cu_{K_\alpha 2}$-Strahlung gearbeitet. Zur Vermeidung größerer Divergenzen des Sekundärstrahls wurden sekundäre Sollerblenden in einem Abstand von 0.2 mm eingesetzt. Um möglichst gute Zählraten zu erhalten, wurde im Schrittmodus mit $\Delta(2\theta) = 0.03°$ bei 60 Sekunden Verweilzeit gemessen.

4.4.2 Auswertung:

Die Auswertung des erhaltenen Pulverdiffraktogramms erfolgte mit dem Programm SPECTRA 2 [SPECTRA 2] der Firma RICH. SEIFERT & CO. Nach manueller Eingabe von Stützpunkten wurde vom Programm eine nichtlineare Untergrundlinie berechnet und das Diagramm vom Untergrund bereinigt. Die Eingabe der einzelnen Integrationsgrenzen erfolgte manuell. Da die Substanz eine schwache rhomboedrische Verzerrung zeigte, konnten nicht alle Reflexe von ihren direkten Nachbarreflexen sauber getrennt werden. Daher wurden für ein paar Reflexe Summenintegrale von mehreren dicht benachbarten Reflexen genommen.

Strukturelle Berechnungen wurden (wie im Abschnitt 3.6.3 beschrieben) mit dem Programm POWLS [POWLS-80] durchgeführt.

4.4.3 Ergebnisse:

Da sowohl die Guinierfilme als auch das Pulverdiagramm ein rhomboedrisches Aufspaltungsmuster der Reflexe zeigten, wurde die rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), eine direkte Untergruppe der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221), mit der die Basisstruktur beschrieben wird, herangezogen. Unter Verwendung der hexagonalen Aufstellung erhält man folgende Atomlagen zur Beschreibung der Struktur:

Raumgruppe $R\bar{3}m$ *(Nr. 166), hexagonale Aufstellung:*

Atomlagen:

La/Sr:	3b	0	0	½
Mn	3a	0	0	0
O	9d	½	0	½

Tab. 30: Atomlagen für die POWLS-Berechnungen

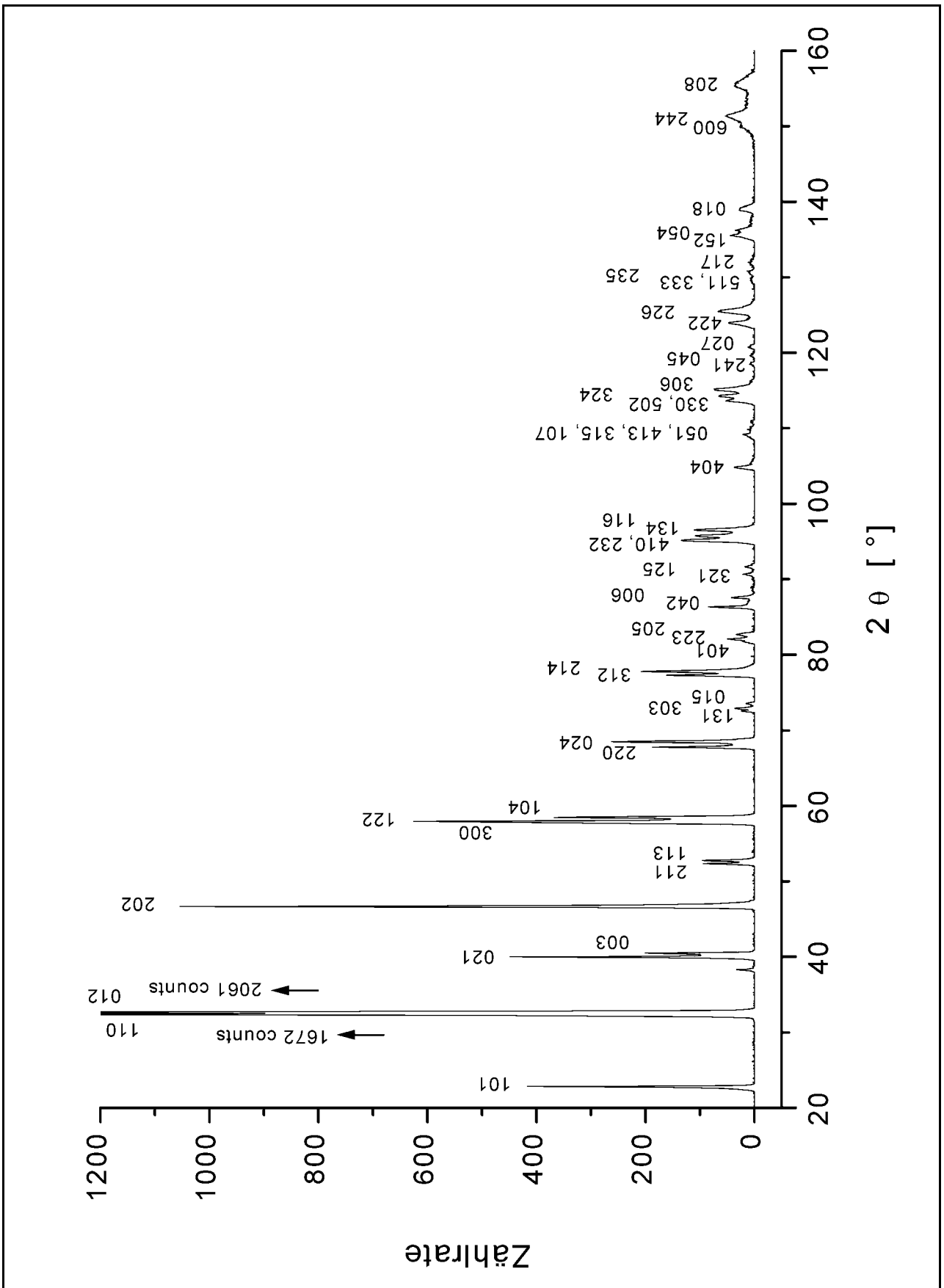


Abb. 78: Pulverdiagramm von Lanthanstrontiummanganat indiziert mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166).

Endresultat:

Ermittelte Kristallstrukturparameter:

Raumgruppe: $R\bar{3}m$, (Nr. 166)

Atomlagen:

Mn	0	0	0
O	½	0	½
La	0	0	½
Sr	0	0	½

Besetzungen:

Mn	3.000
O	9.000
La	2.208 (92%)
Sr	0.552 (92%)

Temperaturfaktoren:

B(Mn)	=	0.525 Å^2
B(O)	=	2.652 Å^2
B(La)	=	0.404 Å^2
B(Sr)	=	0.404 Å^2

Gitterparameter: (hex. Aufstellung)

a	=	5.526(1) Å
c	=	6.683(1) Å
V	=	176.7(1) Å^3
Z	=	3

Skalierungsfaktor:
Sk = 0.0114

Texturkorrektur:
Vorzugsebene: (001)
P = 0

R-Werte:

R_{Int}	=	4.03%
R_{Fhkl}	=	2.31%
$R_{Int,exp}$	=	4.02%
$R_{Fhkl,exp}$	=	2.33%

Tab. 31: Strukturmodell für $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ auf der Grundlage der Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Es wurden hinreichend gute R-Werte für die Strukturfaktoren wie für die Intensitäten erhalten. In Abb. 79 sind die Verhältnisse der mit POWLS berechneten zu den experimentellen Intensitäten der einzelnen Reflexe dargestellt. Ferner sind die berechneten zu den experimentellen Strukturfaktoren in Tab. 32 gegenübergestellt. Dabei weichen fast alle berechneten Intensitäten nur um weniger als 20% von den experimentellen Intensitäten ab. Textureffekte konnten nicht beobachtet werden.

Auffällig ist, dass die berechneten Leerstellen auf den La/Sr-Lagen mit 8% etwas größer sind als angenommen (5%). Dies müsste zu einer zweiten Phase führen. Als systematische Fehler kommen hier jedoch zwei Faktoren in Betracht: Die Kohlendioxid-Absorption von Lanthanoxid lässt einen etwas höheren Lanthangehalt der präparierten Substanz vermuten als tatsächlich vorhanden ist. Des weiteren ergeben sich bei der Verfeinerung des Strukturparameters Atomlagenbesetzungen immer Probleme, da dieser mit den Temperaturfaktoren korreliert ist.

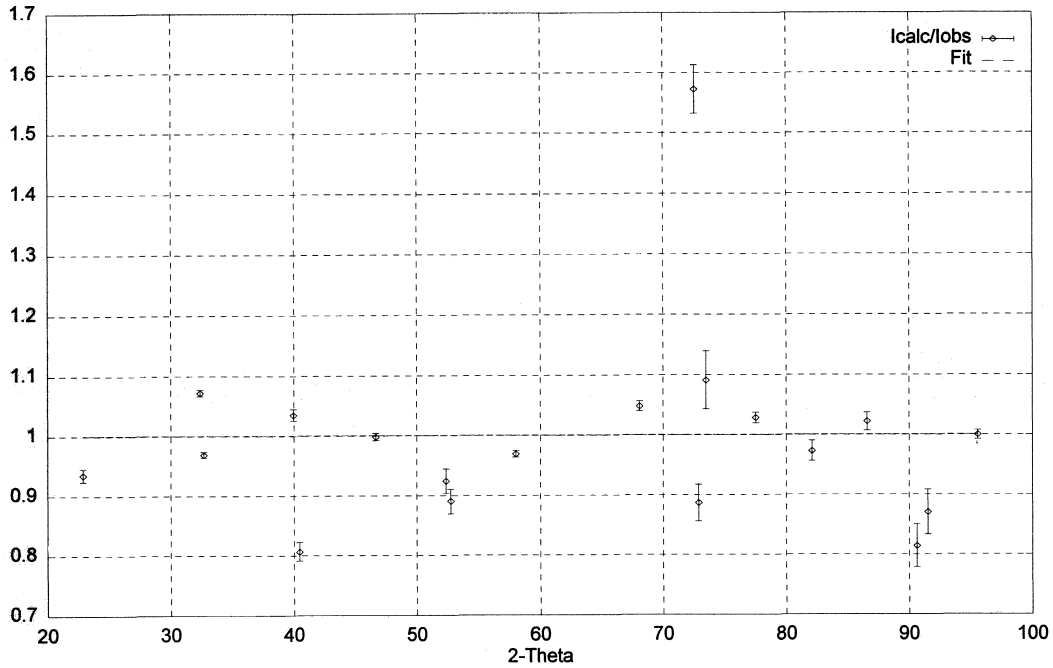


Abb. 79: Verhältnis von berechneten zu gemessenen Intensitäten des Pulverdiffraktogramms von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$

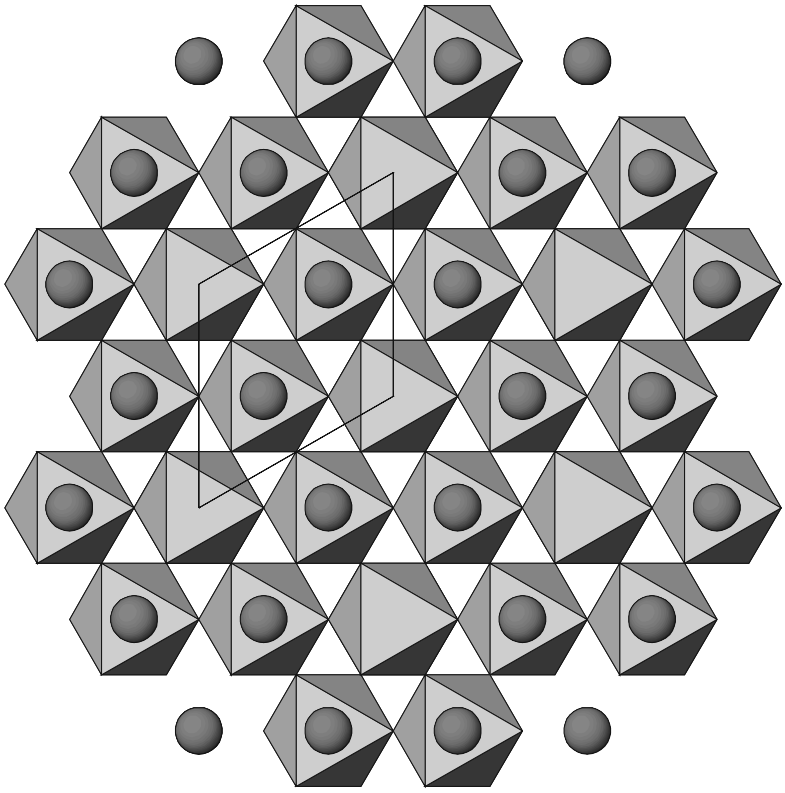


Abb. 80: Strukturmodell von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ projiziert auf die (001)-Ebene. Die Striche deuten die Elementarzelle an.

Nr.	2 θ [°]	h	k	l	d [Å]	Int_{calc}	Int_{exp}	F_{calc}	F_{exp}	ΔF	
1	22.84	1	0	1	3.8909	8131	8360	49.48	50.02	-0.54	
2	32.38	1	1	0	2.7630	40079	37470	158.44	152.76	5.68	
3	32.66	0	1	2	2.7397	39204	40570	158.16	160.43	-2.27	
4	39.99	0	2	1	2.2528	10793	10375	103.20	100.89	2.31	
5	40.46	0	0	3	2.2277	3454	4260	102.41	113.41	-11.00	
6	46.65	2	0	2	1.9455	26590	26820	191.70	191.98	-0.28	
7	52.36	2	1	1	1.7460	2226	2335	44.52	45.47	-0.95	
8	52.74	1	1	3	1.7342	2186	2380	44.47	46.28	-1.81	
9	57.75	3	0	0	1.5952	8004	8282	132.85	134.75	-1.90	⎤
10	57.93	1	2	2	1.5907	15859	16409	132.67	134.57	-1.90	⎥
11	58.46	1	0	4	1.5774	7711	7979	132.14	134.02	-1.88	⎦
12	67.78	2	2	0	1.3815	7392	7094	150.87	147.37	3.50	⎤
13	68.43	0	2	4	1.3699	7154	6866	149.83	146.36	3.47	⎦
14	72.55	1	3	1	1.3019	993	615	41.72	32.74	8.98	
15	72.87	0	3	3	1.2970	984	1080	41.67	43.56	-1.89	
16	73.51	0	1	5	1.2873	482	430	41.58	39.17	2.41	
17	77.28	3	1	2	1.2336	6766	6599	114.98	113.23	1.75	⎤
18	77.75	2	1	4	1.2273	6660	6496	114.62	112.87	1.75	⎦
19	81.70	4	0	1	1.1777	875	890	60.96	61.30	-0.34	⎤
20	82.01	2	2	3	1.1741	1732	1762	60.79	61.13	-0.34	⎥
21	82.62	2	0	5	1.1669	848	863	60.46	60.80	-0.34	⎦
22	86.29	0	4	2	1.1264	3556	3499	127.03	125.63	1.40	⎤
23	87.51	0	0	6	1.1138	1144	1126	125.71	124.34	1.37	⎦
24	90.63	3	2	1	1.0834	646	775	39.15	42.75	-3.60	
25	91.55	1	2	5	1.0750	638	715	39.02	41.20	-2.18	
26	95.06	4	1	0	1.0443	4270	4285	101.98	101.86	0.12	⎤
27	95.21	2	3	2	1.0431	4259	4274	101.88	101.75	0.13	⎥
28	95.67	1	3	4	1.0393	4227	4241	101.57	101.45	0.12	⎥
29	96.43	1	1	6	1.0331	4176	4190	101.08	100.96	0.12	⎦

Tab. 32: Ergebnisse der POWLS-Verfeinerung. Die Klammern rechts kennzeichnen mehrere Reflexe, die als Summenreflex in POWLS eingegeben wurden.

4.5 Bestimmung der Überstruktur mit HEED

4.5.1 Allgemeines

4.5.1.1 Experimentelles und Auswertung:

Die HEED-Experimente wurden wie in Abschnitt 3.8.1.1 beschrieben durchgeführt. Die Auswertung erfolgte entsprechend Abschnitt 3.8.1.2. Die Elektronenbeugung wurde mit der auf 5% Leerstellen präparierten Probe ($(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$) durchgeführt.

Eine möglichst hohe Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Lage der einzelnen Reflexe ist wegen der schwachen rhomboedrischen Verzerrung der Kristallstruktur notwendig. Die Abstände der einzelnen Reflexe zum Ursprung konnten mit einer Genauigkeit von ±0.05mm bestimmt werden. Als vorteilhaft erwies es sich, nicht den direkten Abstand eines Reflexes zum Ursprung zu messen, sondern den Abstand zwischen zwei scharfen, möglichst weit voneinander entfernten Reflexen. Durch Teilung der so ermittelten Strecke durch die Anzahl der kleinsten Reflexabstände werden dann die Abstände der Reflexe zum Ursprung mit größerer Genauigkeit ermittelt. Bei Strecken von ≥ 1 cm ergibt sich damit eine relative Messgenauigkeit von 0.5%. Durch Messung mehrerer paralleler Reflexreihen kann die Genauigkeit etwas verbessert werden.

4.5.1.2 Besonderheiten, die bei der Auswertung der HEED-Negative von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ zu berücksichtigen sind:

Bei der Indizierung der HEED-Negative von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ kann auf die Resultate von Guinierfilmmessungen und Strukturberechnungen aus den Daten von Pulverdiffraktogrammen zurückgegriffen werden. Wichtige Vorabinformationen sind:

1) Sowohl Guinierfilme als auch Pulverdiffraktogramme zeigen eine – wenn auch nur geringe – rhomboedrische Aufspaltung der Reflexlinien. Aus der Verfeinerung der Guinierfilmaufnahmen wurden die hexagonalen Kristallparameter $a_{hb} = 5.5265(3)$ Å und $c_{hb} = 6.6828(6)$ Å mit Z = 3 bestimmt.
2) Strukturmodellberechnungen mit den Intensitäten von Pulverdiffraktogrammen ergeben ein von der Perowskitstruktur abgeleitetes Strukturmodell mit rhomboedrisch verzerrter Elementarzelle.

Diese zwei Bedingungen haben folgende Konsequenzen für die Indizierung der Negative:

- Es müssen Raumgruppen ausgewählt werden, die die Besetzung der Atomlagen für eine Perowskitstruktur (ABX_3) ermöglichen.
- Aufgrund der nur schwachen rhomboedrischen Aufspaltung sollten alle Hauptreflexe, die nicht auf einer Vergrößerung der Elementarzelle beruhen, in erster Näherung mit der Raumgruppe der Perowskit-Mutterstruktur $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) indizierbar sein.
- Eine präzisere Auswertung der Messergebnisse (geringste Streuung der experimentellen Kamerakonstanten) sollte mit einer rhomboedrisch verzerrten hexagonalen Basisstruktur mit den aus Guiniermessungen erzielten Gitterparametern erreichbar sein. Diese beruht auf $R\bar{3}m$ (Nr. 166), einer direkten Untergruppe von $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221). Mit ihr können ebenfalls keine Überstrukturreflexe indiziert werden.

Ferner geht aus der Auswertung der HEED-Negative hervor, dass die Überstrukturreflexe entlang der Raumdiagonalen durch die kubische Elementarzelle angeordnet sind. Dabei liegen sie genau zwischen zwei Hauptreflexen. Für rhomboedrische/hexagonale Strukturmodelle würde daraus eine Vervielfachung der Elementarzelle durch Verdopplung in c-Richtung resultieren.

Die HEED-Filme werden daher mit drei Indizierungsmodellen bearbeitet:

1) kubische Mutterstruktur: Dieses Modell geht von der unverzerrten Perowskitmutterstruktur aus (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, Nr. 221). Mit ihm können nur die Hauptreflexe erklärt und indiziert werden. Der Gitterparameter wird aus dem durch Guiniermessungen ermittelten Volumen der hexagonalen Elementarzelle erhalten ($a_m = \sqrt[3]{V_{hb}/3}$). Zur Kennzeichnung wurden die Indizes `m´ (Mutterstruktur) gewählt.
2) Hexagonale Basisstruktur: Entsteht durch Verkürzung einer Raumdiagonalen der kubischen Mutterstruktur (= Richtung der hexagonalen c-Achse). Für sie werden die aus Guiniermessungen ermittelten Gitterkonstanten herangezogen. Als Raumgruppe dient mit $R\bar{3}m$ (Nr. 166, eine direkte Untergruppe von $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)). Auch mit diesem Indizierungsmodell kann man die Überstrukturreflexe weder kristallchemisch erklären, noch auf den einzelnen Aufnahmen indizieren. Zur Kennzeichnung wurden die Indizes `hb´ (hexagonale Basisstruktur) gewählt.
3) Hexagonale Überstruktur: Zur Indizierung der Überstrukturreflexe ist eine Verdopplung der Elementarzelle der hexagonalen Basisstruktur entlang der c-Achse notwendig. Die Metrik der Überstrukturzelle lässt sich daher mit $a_{hs} = a_{hb}$ und $c_{hs} = 2c_{hb}$ beschreiben. Dabei wird noch nicht eine spezielle Raumgruppe zugrunde gelegt. Vielmehr sollen die Indizierungen der Überstrukturreflexe unter Berücksichtigung der speziellen Auslöschungsgesetze Aufschluss über eine sinnvolle Raumgruppe geben. Zur Kennzeichnung wurden die Indizes `hs´ (hexagonal superstructure) gewählt.

4.5.2 Vermessung und experimentelle Auswertung der Negative

4.5.2.1 Zone $[241]_{hs}$ (bzw. $[211]_{hb}$, bzw. $[001]_m$)

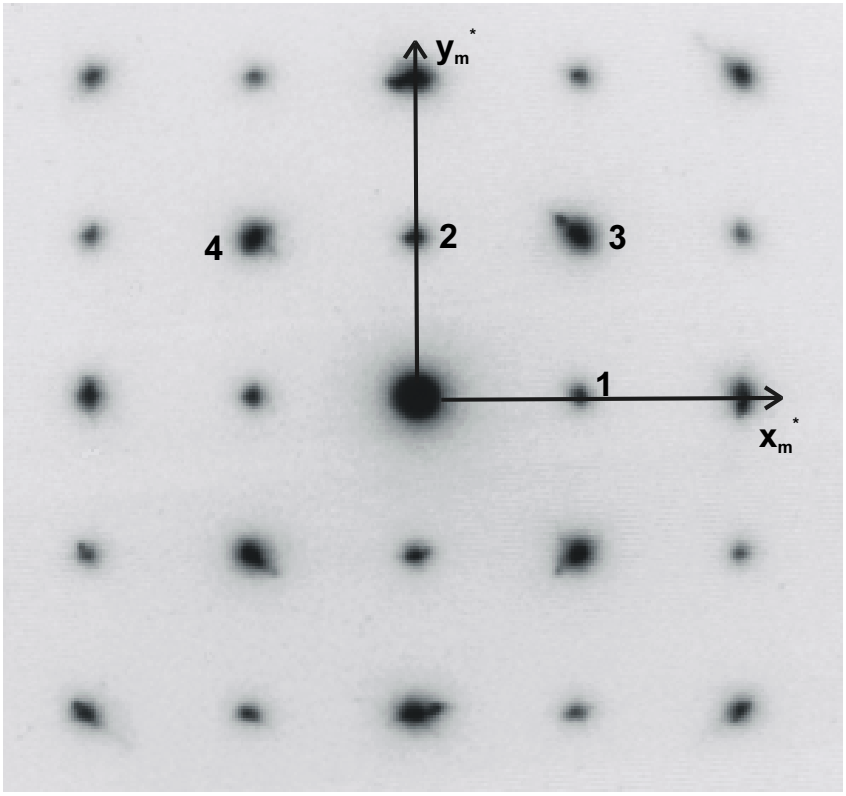


Abb. 81: HEED-Muster von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ mit den eingezeichneten Richtungen $[100]_m$ und $[010]_m$ des reziproken Gitters des kubischen Basisstrukturmodells.

Kubische Basisstruktur:

Aufgrund der experimentell ermittelten d-Werte können die Reflexe 1 und 2 nur Netzebenen repräsentieren, die dem 100-Reflex der Guiniermessung zuzuordnen sind. Die Reflexe 1 und 2 in Abb. 81 können den Netzebenen 100 und 010 zugeordnet werden, so dass die von 1 und 2 aufgespannte Fläche eine Fläche der kubischen Elementarzelle des reziproken Gitters bildet. Die Beziehungen zwischen den mit Zahlen hervorgehobenen Reflexen lautet:

$$\vec{1} + \vec{2} = \vec{3}$$

und

$$\vec{2} - \vec{1} = \vec{4}$$

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: 100_m	1.970 mm	3.807 Å	3.8913 Å	7.666 Å·mm
2: 010_m	1.966 mm	3.815 Å	3.8913 Å	7.650 Å·mm
3: 110_m	2.777 mm	2.701 Å	2.7515 Å	7.641 Å·mm
4: -110_m	2.796 mm	2.682 Å	2.7515 Å	7.693 Å·mm

Zone $[001]_m$

Hexagonale Basisstruktur:

Die Reflexe 3 und 4 entsprechen den Netzebenen entlang der Flächendiagonalen der kubischen Mutterstruktur. Ihre d-Werte werden als Folge der rhomboedrischen Verzerrung aufgespalten. Der d-Wert von Reflex 3 ist um 0.7% größer als der von Reflex 4. Aus der Guiniermessung geht hervor, dass die d-Werte um 0.85% aufgespalten sind ($d_{110} > d_{012}$). Es ist daher nahe liegend, Reflex 3 einer Permutation von 110_{hb} und Reflex 4 einer Permutation von 012_{hb} zuzuordnen. Eine auf dieser Annahme beruhende Indizierung des HEED-Musters liefert für Variante 1 eine kleinere Streuung der experimentellen Kamerakonstanten als die umgekehrte Zuordnung (Variante 2) der Reflexe 3 und 4 zu (110)- und (012)-äquivalenten Netzebenen.

Bestmögliche Zuordnung (Variante 1):

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: 01-1_{hb}	1.970 mm	3.807 Å	3.8911 Å	7.665 Å·mm	
2: -111_{hb}	1.966 mm	3.815 Å	3.8911 Å	7.650 Å·mm	
3: -120_{hb}	2.777 mm	2.701 Å	2.7633 Å	7.674 Å·mm	
4: -102_{hb}	2.796 mm	2.682 Å	2.7398 Å	7.660 Å·mm	Δ = 0.024 Å·mm
Zone $[211]_{hb}$					

Schlechtere Zuordnung (Variante 2)

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: 1-1-1_{hb}	1.970 mm	3.807 Å	3.8911 Å	7.665 Å·mm	
2: 01-1_{hb}	1.966 mm	3.815 Å	3.8911 Å	7.650 Å·mm	
3: 10-2_{hb}	2.777 mm	2.701 Å	2.7398 Å	7.608 Å·mm	
4: -120_{hb}	2.796 mm	2.682 Å	2.7633 Å	7.726 Å·mm	Δ = 0.118 Å·mm
Zone $[211]_{hb}$					

Hexagonale Überstruktur:

Überträgt man die Ergebnisse der Indizierung des Negativs mit der hexagonalen Basisstruktur auf das hexagonale Überstrukturmodell, so erhält man:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1:-102_{hs}	1.970 mm	3.807 Å	3.8911 Å	7.665 Å·mm
2: -11-2_{hs}	1.966 mm	3.815 Å	3.8911 Å	7.650 Å·mm
3: -210_{hs}	2.777 mm	2.701 Å	2.7633 Å	7.674 Å·mm
4: 01-4_{hs}	2.796 mm	2.682 Å	2.7398 Å	7.660 Å·mm
Zone: $[241]_{hs}$				

Die Werte für die experimentellen Kamerakonstanten ändern sich gegenüber der optimalen Lösung für die hexagonale Basisstruktur nicht.

Diese Zone enthält keine Überstrukturreflexe. Zwar besitzen die Reflexe 1 und 2 deutlich niedrigere Intensitäten als die Reflexe 3 und 4, jedoch zeigt die Simulation des Röntgenpulverdiagramms der kubischen Mutterstruktur mit dem Programm POWDER CELL 1.8 [POWDER CELL] einen deutlich stärkeren 110-Reflex gegenüber dem 100-Reflex (Intensitätsverhältnis: 11.2 : 1). Die Auswertung des Pulverdiagramms ergab ein Intensitätsverhältnis von 1 : 4.5 : 4.9 für die Reflexe $012_{hs} : 110_{hs} : 104_{hs}$. Dieses Verhältnis wird tendenziell in dem Beugungsmuster wiedergegeben.

Auch deshalb sind die Reflexe 1 und 2 keine Überstrukturreflexe. Eine vollständige Indizierung der Überstrukturzone $[241]_{hs}$ befindet sich im Anhang (Tab. A21).

Da die Reflexe 1 und 2 gleiche theoretische d-Werte besitzen, die experimentell ermittelten d-Werte aber um 0.2% auseinander liegen, ergibt sich, dass die experimentelle Varianz der Vermessung (z.B. Neigung oder Wölbung des Films) der HEED-Negative sich in dieser Größenordnung bewegt.

4.5.2.2 Zone $[010]_{hs}$ (bzw. $[010]_{hb}$, bzw. $[1\text{-}10]_{m}$)

Kubische Basisstruktur:

Aus dem Vergleich der experimentellen d-Werte des HEED-Negativs (Abb. 82) mit dem Resultat aus der Guiniermessung geht hervor, dass die Reflexe 2 und 4 Netzebenen zuzuordnen sind, die in den 111_m Reflex eingehen. Die Richtungen 1 und 2 bilden dann die Raumdiagonalen durch die reziproke kubische Elementarzelle. Die Überstrukturreflexe können mit dem Modell der kubischen Basisstruktur nicht indiziert bzw. erklärt werden.
Bei einer theoretischen Kamerakonstanten von 7.50 Å·mm ergibt sich für die Reflexe 2 und 4 für das kubische Strukturmodell:

Reflex	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
2	3.337 mm	2.248 Å	2.2466 Å	7.497 Å·mm	(Richtung 1)
4	3.295 mm	2.276 Å	2.2466 Å	7.403 Å·mm	(Richtung 2)

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: 112_m	4.642 mm	1.616 Å	1.5886 Å	7.374 Å·mm
2: $\text{-}1\text{-}11_m$	3.337 mm	2.248 Å	2.2466 Å	7.497 Å·mm
3: 003_m	5.733 mm	1.308 Å	1.2971 Å	7.436 Å·mm
4: $\text{-}1\text{-}1\text{-}1_m$	3.295 mm	2.276 Å	2.2466 Å	7.403 Å·mm

Zone: $[1\text{-}10]_m$

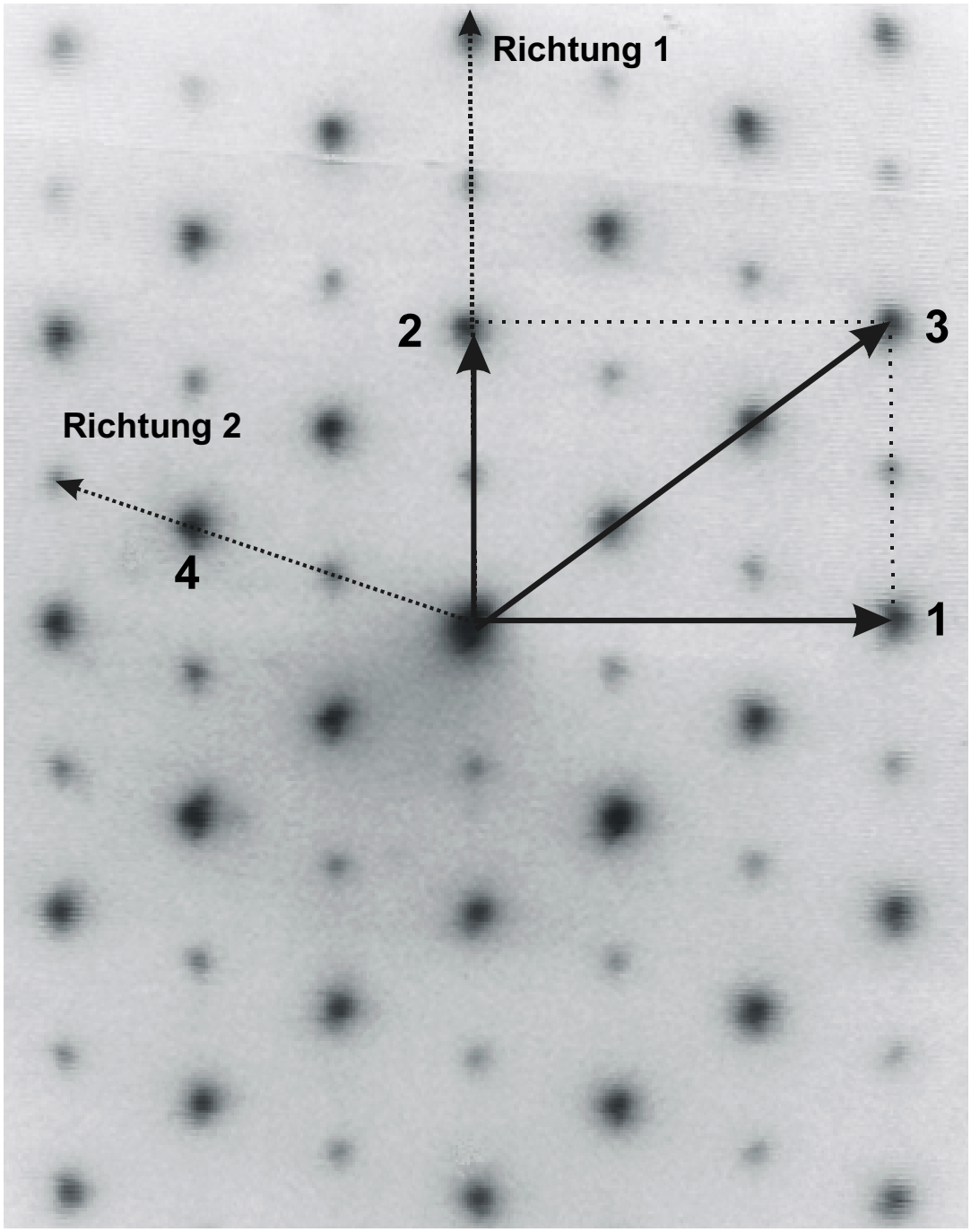


Abb. 82: HEED-Beugungsmuster von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ mit Richtungen, die den Würfeldiagonalen des kubischen Basisstrukturmodells entsprechen.

Hexagonale Basisstruktur:

Bei der rhomboedrischen Verzerrung der kubischen Mutterstruktur wird eine Würfeldiagonale gestaucht. Sie entspricht der c-Achse der hexagonalen Aufstellung. Die drei anderen Würfeldiagonalen werden leicht gestreckt. Für die rhomboedrische Basisstruktur (hexagonaler Aufstellung, Indizes `hb´) ergeben sich daher hinsichtlich der Würfeldiagonalen zwei Möglichkeiten:

1) Die Richtungen 1 und 2 entsprechen beide gestreckten Würfeldiagonalen. Aufgrund gleicher Netzebenenabstände der drei Netzebenenscharen, sollten die Abstände der Punkte 2 und 4 zum Ursprung im Idealfall gleich sein.
2) Richtung 1 stellt die beim Übergang von der kubischen zur hexagonalen Basisstruktur gestauchte Würfeldiagonale dar. Sie liegt auf der c-Achse der Elementarzelle und entspricht z* im reziproken Gitter. Wegen des reziproken Charakters der HEED-Beugungsaufnahmen, müsste diese Richtung leicht gegenüber den anderen ursprünglichen Würfeldiagonalen gedehnt sein. Dies hat zur Folge, dass die gemessenen Abstände für die Reflexe 2 und 4 in Abb. 82 in dem Maße voneinander abweichen müssten wie die Netzebenenabstände entlang der gestauchten und gedehnten Diagonalen voneinander abweichen, da im reziproken Gitter die Abstandsvektoren der Gitterpunkte umgekehrt proportional den Netzebenenabständen sind.

Es ist zu erwarten, dass bei HEED-Aufnahmen beide Sorten von Zonen aus statistischen Gründen im Häufigkeitsverhältnis von 1:1 vorkommen. Eine genaue Vermessung der Filmnegative ist daher unabdingbar.

Variante 1:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $-23-2_{hb}$	4.642 mm	1.616 Å	1.5908 Å	7.384 Å·mm	
2: $20-1_{hb}$	3.337 mm	2.248 Å	2.2530 Å	7.518 Å·mm	
3: $03-3_{hb}$	5.733 mm	1.308 Å	1.2970 Å	7.436 Å·mm	
4: $2-21_{hb}$	3.295 mm	2.276 Å	2.2530 Å	7.424 Å·mm	Δ = 0.134 Å·mm

Zone: $[122]_{hb}$

Variante 2:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: 300_{hb}	4.642 mm	1.616 Å	1.5954 Å	7.406 Å·mm	
2: 003_{hb}	3.337 mm	2.248 Å	2.2276 Å	7.434 Å·mm	
3: 303_{hb}	5.733 mm	1.308 Å	1.2970 Å	7.436 Å·mm	
4: -201_{hb}	3.295 mm	2.276 Å	2.2530 Å	7.424 Å·mm	Δ = 0.030 Å·mm

Zone: $[010]_{hb}$

Möglichkeit 2 (Zone $[010]_{hb}$) führt zu einer weit geringeren Streuung der experimentellen Kamerakonstanten als die andere Indizierung. Sie ist daher auf diese Aufnahme anzuwenden.

Aus Guiniermessungen geht hervor, dass das Verhältnis der d-Werte der Netzebenenscharen (201) (entlang der gestreckten Würfeldiagonalen) zu (003) (entlang der gestauchten Würfeldiagonalen) genau 1.011 beträgt. Nach genauestem Vermessen des Negativs wurde ein Verhältnis der Abstände der Reflexe 2 und 4 zum Ursprung von 1.01 festgestellt! Hier ist eindeutig geklärt, dass die Richtung 1 in Abb. 82 mit der c^*-Achse der reziproken hexagonalen Elementarzelle zusammenfällt.

Interessant an dieser Zone ist, dass sie aus c^* und a^* aufgespannten Grundflächen der reziproken hexagonalen Elementarzellen aufgebaut ist. Die Gerade durch den Nullpunkt und Reflex 1 (= 300_{hb})

stellt a^* und die Linie durch den Ursprung und den Reflex 2 stellt c^* der reziproken Elementarzelle dar. Dies ist in Abb. 83 dargestellt.

Hexagonale Überstruktur:

Überträgt man die Ergebnisse der Indizierung des Negativs mit der hexagonalen Basisstruktur auf das hexagonale Überstrukturmodell, so erhält man:

Mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: -300_{hs}	4.642 mm	1.616 Å	1.5954 Å	7.406 Å·mm
2: 006_{hs}	3.337 mm	2.248 Å	2.2276 Å	7.434 Å·mm
3: -306_{hs}	5.733 mm	1.308 Å	1.2970 Å	7.436 Å·mm
4: 202_{hs}	3.295 mm	2.276 Å	2.2530 Å	7.424 Å·mm

Zone: $[010]_{hs}$

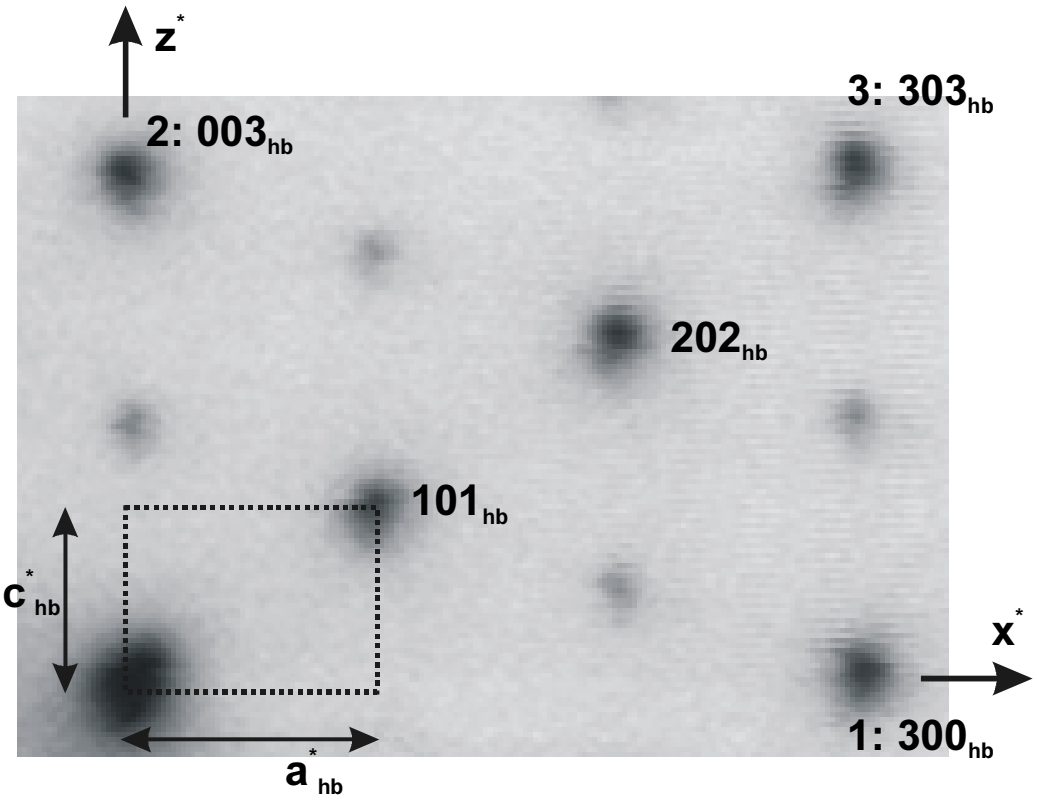


Abb. 83: Grundfläche der reziproken hexagonalen Elementarzelle, die durch a^*_{hb} und c^*_{hb} aufgespannt wird.
Alle Reflexindizierung erfüllen die Auswahlregel für das obverse setting ($-h + k + l = 3 \cdot n$) der hexagonalen Elementarzelle. Zone: $[010]_{hb}$

An den Werten für die experimentellen Kamerakonstanten ändert sich gegenüber der optimalen Lösung für die hexagonale Basisstruktur nichts. Mit diesem Strukturmodell sind aber alle Überstrukturreflexe dieser Zone indizierbar. In Abb. 84 ist dies anhand eines Ausschnittes der Zone $[010]_{hs}$ gezeigt. Die Überstrukturreflexe sind durch Pfeile markiert.

Als Endresultat ergibt sich damit:

1: 112_m entspricht 300_{hb} entspricht -300_{hs}
2: $-1-11_m$ entspricht 003_{hb} entspricht 006_{hs}
3: 003_m entspricht 303_{hb} entspricht -306_{hs}
4: $-1-1-1_m$ entspricht -201_{hb} entspricht 202_{hs}

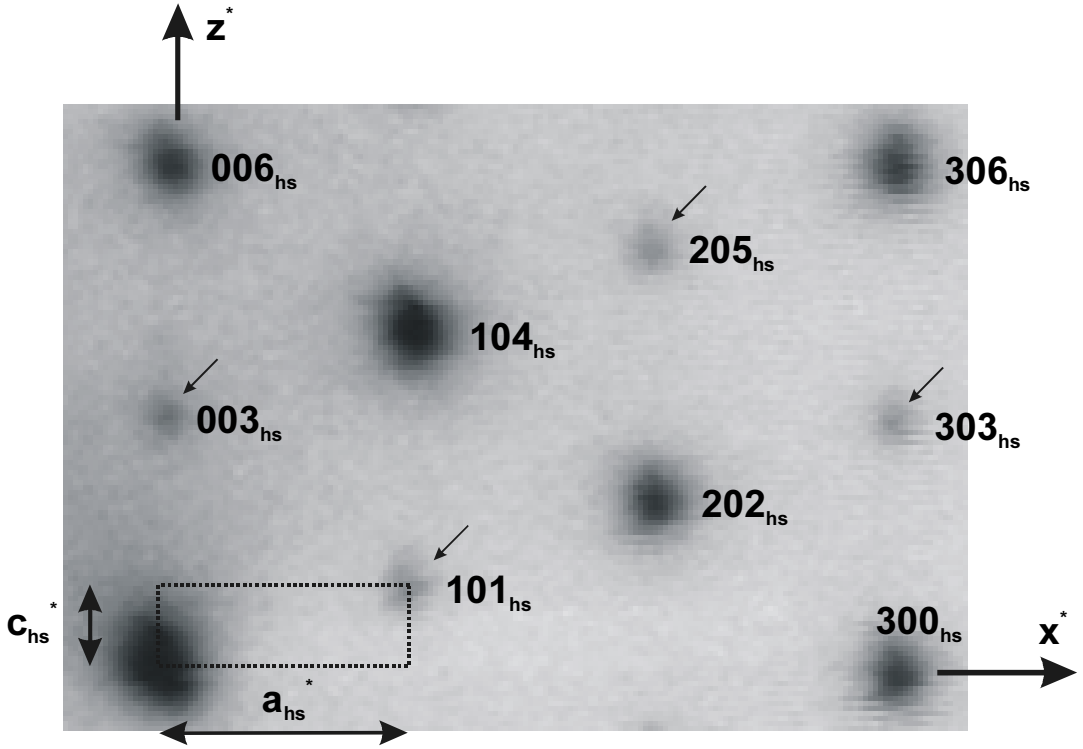


Abb. 84: Ausschnitt aus dem Beugungsmuster mit der Indizierung der Überstrukturreflexe (Pfeile). Zone $[010]_{hs}$

4.5.2.3 Zone $[211]_{hs}$ (bzw. $[122]_{hb}$, bzw. $[1\text{-}10]_{m}$)

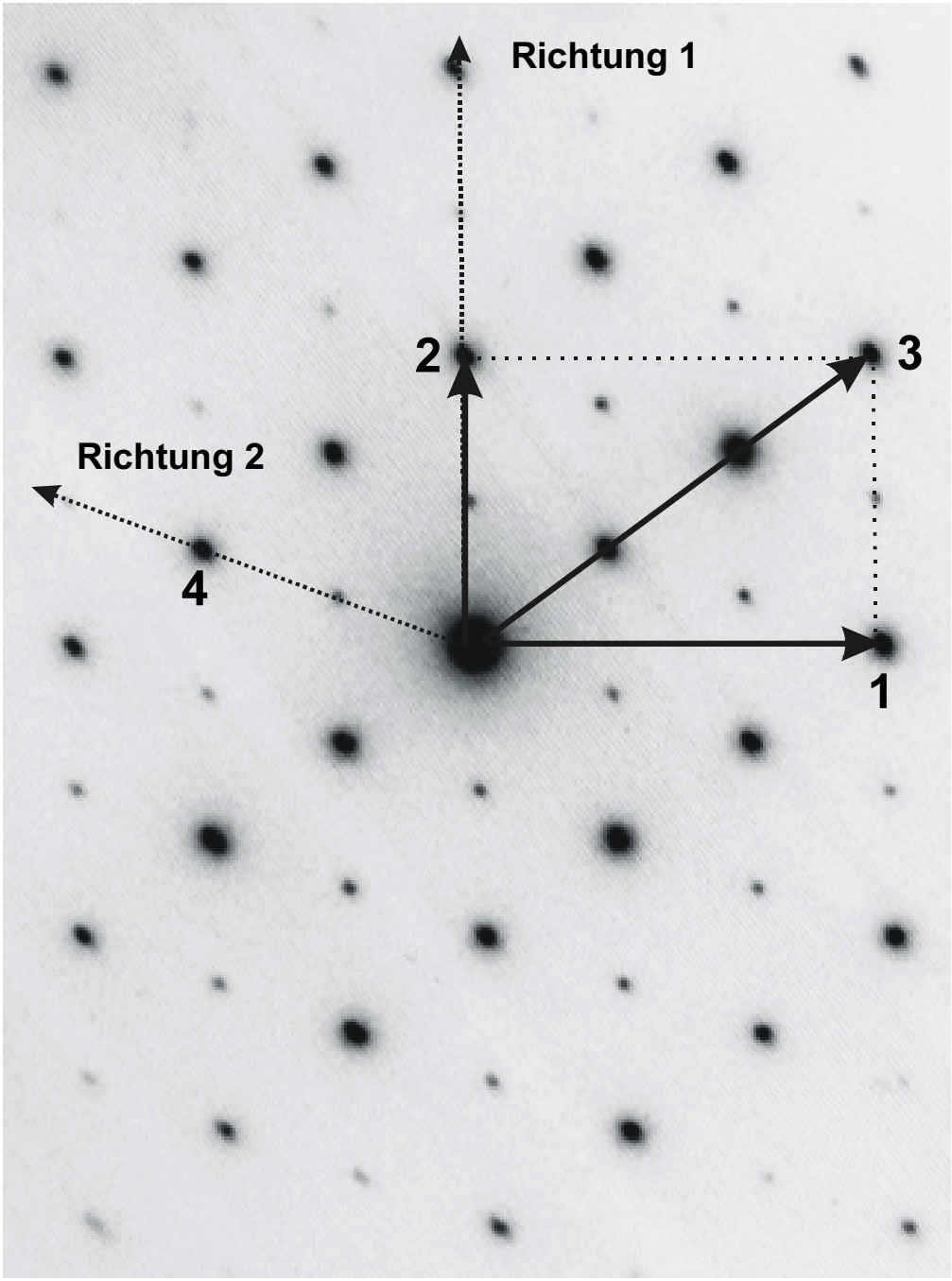


Abb. 85: HEED-Beugungsmuster von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$, das zwei Richtungen beinhaltet, die den Würfeldiagonalen des kubischen Basisstrukturmodells entsprechen.

Allgemeine Anmerkungen:

Das Beugungsmuster sieht der Zone $[010]_{hs}$ zum Verwechseln ähnlich. Für die kubische Mutterstruktur ergeben sich auch keine Unterschiede bei der Indizierung der beiden Aufnahmen. Die

Richtungen 1 und 2 repräsentieren zwei Raumdiagonalen durch die kubische Elementarzelle des reziproken Gitters. Sehr genaue Messung der R-Werte der Reflexe 2 und 4 führen aber zu einer unterschiedlichen Indizierung für die hexagonale Basisstruktur und die hexagonale Überstruktur. Bei einer Kamerakonstanten von 7.50 Å·mm ergibt sich für die Reflexe 2 und 4 für das kubische Strukturmodell:

Reflex	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
2	3.414 mm	2.197 Å	2.2466 Å	7.670 Å·mm	Richtung 1
4	3.410 mm	2.199 Å	2.2466 Å	7.661 Å·mm	Richtung 2

Kubisches Basisstrukturmodell:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: 112_m	4.833 mm	1.552 Å	1.5886 Å	7.678 Å·mm
2: $-1-11_m$	3.414 mm	2.197 Å	2.2466 Å	7.670 Å·mm
3: 003_m	5.897 mm	1.272 Å	1.2971 Å	7.649 Å·mm
4: $-1-1-1_m$	3.410 mm	2.199 Å	2.2466 Å	7.661 Å·mm

Zone: $[1-10]_m$

Hexagonale Basisstruktur:

Wie bei den Erläuterungen zur Indizierung der Zone $[010]_{hs}$ beschrieben, gibt es für die zwei Würfeldiagonalen des reziproken Gitters zwei Möglichkeiten, die überprüft werden müssen. Reflex 2 könnte die Netzebenen entlang der verkürzten oder der verlängerten Würfeldiagonalen repräsentieren. Er könnte daher mit einer zu 003_{hb} oder mit einer zu 021_{hb} entsprechenden Indizierung versehen werden.

Variante 1:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: 300_{hb}	4.833 mm	1.552 Å	1.5954 Å	7.711 Å·mm	
2: 003_{hb}	3.414 mm	2.197 Å	2.2276 Å	7.605 Å·mm	
3: 303_{hb}	5.897 mm	1.272 Å	1.2970 Å	7.649 Å·mm	
4: -201_{hb}	3.410 mm	2.199 Å	2.2530 Å	7.683 Å·mm	Δ = 0.106 Å·mm

Zone: $[010]_{hb}$

Variante 2:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $-23-2_{hb}$	4.833 mm	1.552 Å	1.5908 Å	7.689 Å·mm	
2: $20-1_{hb}$	3.414 mm	2.197 Å	2.2530 Å	7.692 Å·mm	
3: $03-3_{hb}$	5.897 mm	1.272 Å	1.2970 Å	7.649 Å·mm	
4: -221_{hb}	3.410 mm	2.199 Å	2.2530 Å	7.683 Å·mm	Δ = 0.043 Å·mm

Zone: $[122]_{hb}$

Resultat:
Zone $[122]_{hb}$ ergibt niedrigere Streuung der experimentellen Kamerakonstanten. Die gestreckten Würfeldiagonalen (201) der Mutterstruktur sind nach Guinierfilmauswertung um ca. 1% länger als

die gestauchte Diagonale (003). Die Abstände der Reflexe 2 und 4 zum Ursprung sollten daher ebenfalls um ca. 1% differieren, wenn Reflex 2 003_{hb} darstellt. Nach genauest möglichen Vermessen des Negativs war nur eine Differenz von 0.1% festzustellen. Diese wird ihre Ursachen eher in der Messgenauigkeit (ca. 0.2%) als in einem Unterschied des Abstandes der beiden Reflexe zum Ursprung haben. Es kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Reflexe äquidistant zum Nullpunkt sind und somit Zone $[122]_{hb}$ zu einer korrekten Indizierung führt.

Hexagonale Überstruktur:

Überträgt man die Ergebnisse der Indizierung des Negativs mit der hexagonalen Basisstruktur auf das hexagonale Überstrukturmodell, so erhält man:

Mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: $3\text{-}2\text{-}4_{hs}$	4.833 mm	1.552 Å	1.5908 Å	7.689 Å·mm
2: $02\text{-}2_{hs}$	3.414 mm	2.197 Å	2.2530 Å	7.692 Å·mm
3: $30\text{-}6_{hs}$	5.897 mm	1.272 Å	1.2970 Å	7.649 Å·mm
4: -222_{hs}	3.410 mm	2.199 Å	2.2530 Å	7.683 Å·mm

Zone: $[211]_{hs}$

An den Werten für die experimentellen Kamerakonstanten ändert sich gegenüber der optimalen Lösung für die hexagonale Basisstruktur nichts. Mit diesem Strukturmodell sind alle Überstrukturreflexe dieser Zone indizierbar. Abb. 86 zeigt beispielhaft die Indizierung eines Überstrukturreflexes.

Als Endresultat ergibt sich damit:

Reflex 1:	$2\text{-}11_m$	entspricht	$-23\text{-}2_{hb}$	entspricht	$3\text{-}2\text{-}4_{hs}$
Reflex 2:	$11\text{-}1_m$	entspricht	$20\text{-}1_{hb}$	entspricht	$02\text{-}2_{hs}$
Reflex 3:	300_m	entspricht	$03\text{-}3_{hb}$	entspricht	$30\text{-}6_{hs}$
Reflex 4:	$-11\text{-}1_m$	entspricht	$2\text{-}21_{hb}$	entspricht	-222_{hs}

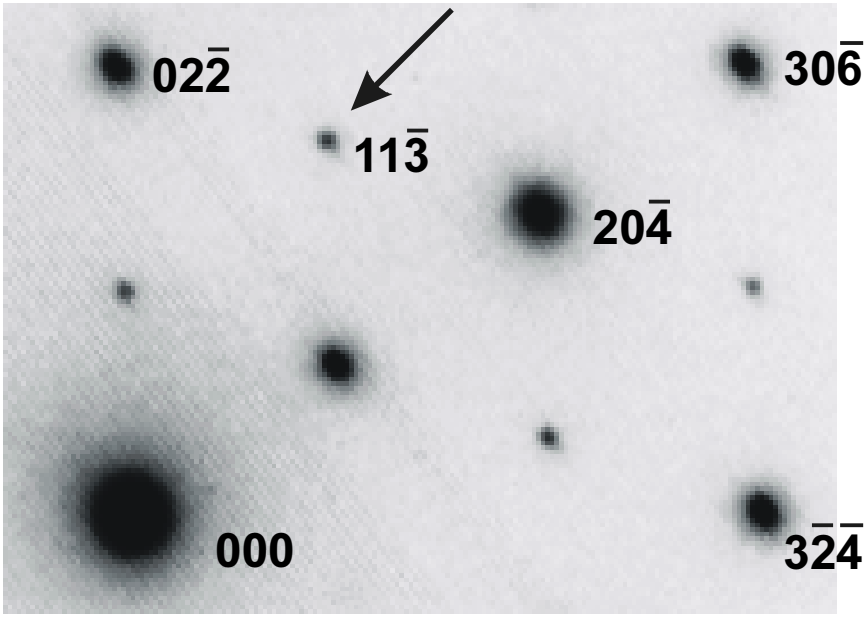


Abb. 86: Ausschnitt aus dem Beugungsmuster mit der Indizierung eines Überstrukturreflexes (Pfeil). Zone $[211]_{hs}$

4.5.2.4 Zone $[122]_{hs}$ (bzw. $[214]_{hb}$, bzw. $[2\text{-}11]_m$)

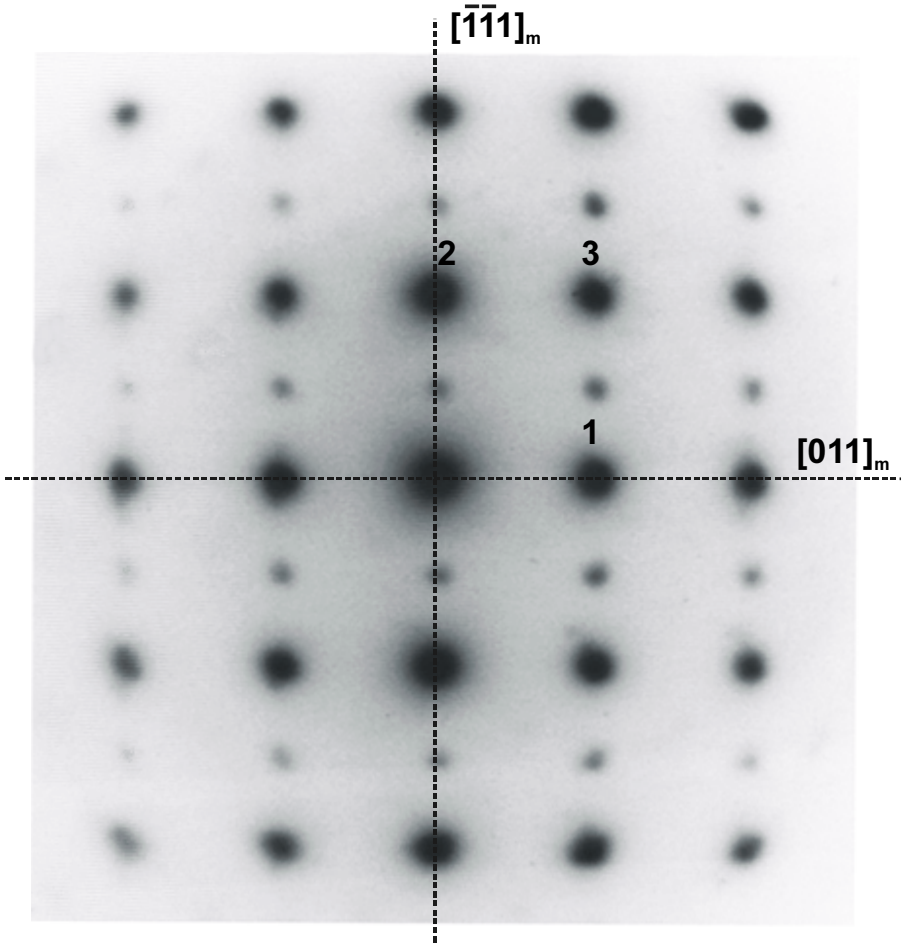


Abb. 87: HEED-Beugungsmuster von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$: Richtung $[011]_m$ entspricht der Flächendiagonalen, die mit $[\text{-}1\text{-}11]_m$ gekennzeichnete Richtung einer Raumdiagonalen des reziproken Gitters der kubischen Mutterstruktur.

Kubisches Basisstrukturmodell:

Aus dem Vergleich der experimentellen d-Werte des HEED-Negativs mit dem Resultat aus der Guiniermessung geht hervor, dass die Reflexe 1 und 2 Netzebenen zuzuordnen sind, die in die Reflexe 110_m und 111_m eingehen. Die Gerade durch den Ursprung und Reflex 1 bildet eine Flächendiagonale, während die durch den Ursprung und Reflex 2 verlaufende Gerade eine Raumdiagonale für die reziproke kubische Elementarzelle bildet. Die Überstrukturreflexe können mit dem Modell der kubischen Basisstruktur nicht indiziert bzw. erklärt werden.

Bei einer theoretischen Kamerakonstanten von 7.50 Å·mm ergibt sich für die hervorgehobenen Reflexe in Abb. 87 für das kubische Strukturmodell:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: 011_m	2.766 mm	2.711 Å	2.7515 Å	7.611 Å·mm
2: $-1-11_m$	3.383 mm	2.217 Å	2.2466 Å	7.600 Å·mm
3: -102_m	4.372 mm	1.715 Å	1.7402 Å	7.608 Å·mm

Zone: $[2-11]_m$

Hexagonale Basisstruktur:

Durch die rhomboedrische Aufspaltung ist für Reflex 1 eine Indizierung entsprechend einer Netzebene, die im Guinier-Diagramm in den Reflex 110 oder 012 eingeht, möglich. Für Reflex 2 sind Permutationen aus den Guinier-Reflexen 021 und 003 möglich. Ferner müssen die Reflexe 1 und 2 mit dem Ursprung einen Winkel 90° einschließen. Es ergeben sich daraus die unten aufgeführten Varianten:

Variante 1:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: -120_{hb}	2.766 mm	2.711 Å	2.7633 Å	7.643 Å·mm	
2: $20-1_{hb}$	3.383 mm	2.217 Å	2.2530 Å	7.622 Å·mm	
3: $12-1_{hb}$	4.372 mm	1.715 Å	1.7461 Å	7.634 Å·mm	Δ = 0.021 Å·mm

Zone: $[214]_{hb}$

Variante 2:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: -120_{hb}	2.766 mm	2.711 Å	2.7633 Å	7.643 Å·mm	
2: 003_{hb}	3.383 mm	2.217 Å	2.2276 Å	7.536 Å·mm	
3: -123_{hb}	4.372 mm	1.715 Å	1.7343 Å	7.582 Å·mm	Δ = 0.107 Å·mm

Zone: $[210]_{hb}$

Variante 3:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $-11-2_{hb}$	2.766 mm	2.711 Å	2.7398 Å	7.578 Å·mm	
2: $20-1_{hb}$	3.383 mm	2.217 Å	2.2530 Å	7.622 Å·mm	
3: $11-3_{hb}$	4.372 mm	1.715 Å	1.7343 Å	7.582 Å·mm	Δ = 0.044 Å·mm

Zone: $[152]_{hb}$

Variante 4:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: -11-2$_{hb}$	2.766 mm	2.711 Å	2.7398 Å	7.578 Å·mm	
2: -201$_{hb}$	3.383 mm	2.217 Å	2.2530 Å	7.622 Å·mm	
3: -31-1$_{hb}$	4.372 mm	1.715 Å	1.7461 Å	7.634 Å·mm	Δ = 0.056 Å·mm

Zone: [152]$_{hb}$

Variante 1 (Zone [214]$_{hb}$) führt zu einer geringeren Streuung der experimentellen Kamerakonstanten als die anderen Indizierungen. Sie ist daher auf diese Aufnahme anzuwenden.

Hexagonale Überstruktur:

Überträgt man die Ergebnisse der Indizierung des Negativs mit der hexagonalen Basisstruktur auf das hexagonale Überstrukturmodell, so erhält man:

Mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: -210$_{hs}$	2.766 mm	2.711 Å	2.7633 Å	7.643 Å·mm
2: 02-2$_{hs}$	3.383 mm	2.217 Å	2.2530 Å	7.622 Å·mm
3: -23-2$_{hs}$	4.372 mm	1.715 Å	1.7461 Å	7.634 Å·mm

Zone: [122]$_{hs}$

An den Werten für die experimentellen Kamerakonstanten ändert sich gegenüber der optimalen Lösung für die hexagonale Basisstruktur nichts. Mit diesem Strukturmodell sind aber alle Überstrukturreflexe dieser Zone indizierbar.

Als Endresultat ergibt sich damit:

1: 011$_m$ entspricht -120$_{hb}$ entspricht -210$_{hs}$
2: -1-11$_m$ entspricht 20-1$_{hb}$ entspricht 02-2$_{hs}$
3: -102$_m$ entspricht 12-1$_{hb}$ entspricht -23-2$_{hs}$

4.5.3 Zusammenfassung und Wahl der Raumgruppe

Die Hauptreflexe aller aufgenommenen Zonen sind mit der kubischen Mutterstruktur-Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) indizierbar. Die experimentellen Kamerakonstanten innerhalb einer Aufnahme streuen etwas weniger beim Übergang zur symmetrieerniedrigten rhomboedrischen Struktur der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), einer direkten Untergruppe von $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221). Dies steht in Übereinstimmung mit den beobachteten Linienaufspaltungen, die in Guinierfilmaufnahmen und Pulverdiffraktogrammen der Substanz gefunden wurden.

Die Zone [241]$_{hs}$ stellt einen Sonderfall dar, weil sie keine Überstrukturreflexe enthält. Sämtliche in ihr vorkommenden Reflexe können mit dem Modell der kubischen Mutterstruktur ($Pm\bar{3}m$, Nr. 221) und der hexagonalen Basisstruktur indiziert werden.

Die restlichen sechs untersuchten Zonen, von denen drei im Anhang aufgeführt sind, zeigen Überstrukturreflexe. Diese sind entlang der Richtung $[111]_m$ und ihrer kubischen Permutationen positioniert. Sie liegen jeweils genau zwischen zwei Hauptreflexen. Für die rhomboedrischen Strukturmodelle bedeutet dies eine Verdopplung des c-Parameters gegenüber des Basisstrukturmodells ($c_{hs} = 2c_{hb}$).

Für die Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167), die eine direkte Untergruppe von $R\bar{3}m$ (Nr. 166) darstellt, ist diese Bedingung erfüllt. Die Zellparameter ändern sich gegenüber $R\bar{3}m$ (Nr. 166) entsprechend: a´ = -a; b´ = -b, c´ = 2c [Int Tab A 89].

Fünf der Zonen mit Überstrukturreflexen besitzen sowohl Überstrukturreflexe, die in $R\bar{3}c$ (Nr. 167) erlaubt sind als auch Überstrukturreflexe, die aufgrund der speziellen Auswahlregel für die Gleitspiegelebene c dieser Raumgruppe nicht vorkommen dürften. Diese verbotenen Überstrukturreflexe zeigen meist eine geringere Intensität als die erlaubten Überstrukturreflexe. Nahe liegend wäre daher, diese Reflexe auf Mehrfachanregung (multiple diffraction) zurückzuführen. Tatsächlich lassen sich sämtliche verbotenen Reflexe dieser fünf Zonen durch Vektoraddition aus erlaubten Reflexen generieren. Entscheidendes Ausschlusskriterium für diese Raumgruppe ist jedoch, dass in Zone $[010]_{hs}$ alle Überstrukturreflexe in $R\bar{3}c$ (Nr. 167) verboten sind, weil ihre Indizierungen der Auswahlregel für die Gleitspiegelebene c widersprächen. Sie können innerhalb dieser Zone nicht durch Mehrfachanregung erzeugt werden. Alle in der Zone $[010]_{hs}$ vorkommenden Überstrukturreflexe besitzen die allgemeine Indizierung h0l mit l ungerade. Dies widerspricht der speziellen Auswahlregel für Gleitspiegelebenen mit der Orientierung (010). Die Aufnahmen müssen mit Untergruppen von $R\bar{3}c$ (Nr. 167), die keine Gleitspiegelebene mit (010)-Orientierung enthalten indiziert werden. Nimmt man Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) – eine direkten Untergruppe von $R\bar{3}c$ (Nr. 167) – an, so lassen sich mit ihr alle Haupt- und Überstrukturreflexe der in dieser Arbeit vorliegenden Aufnahmen indizieren.

4.5.4 Kristallchemische Aussagen

Mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) wird durch geeignete Wahl der Wyckhoff-Lagen für die einzelnen Atomsorten die kubische Perowskit-Mutterstruktur erzeugt. Alle Wyckhoff-Lagen für die verschiedenen Strukturmodelle sind in Tabelle 34 aufgeführt. Die tatsächliche Struktur ist jedoch rhomboedrisch. Die Basisstruktur mit $R\bar{3}m$ (Nr. 166) kann hierfür jedoch keine strukturchemische Ursache geben. Alle Parameter für die Atomlagen sind fixiert, d.h. nicht frei wählbar. In ihrer hexagonalen Aufstellung verdreifacht sich die Anzahl der Atome in der Elementarzelle gegenüber der kubischen Mutterstruktur (Z = 3; $(La,Sr)_3Mn_3O_9$).

In der Überstruktur-Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) existiert erstmals mit x_O ein frei wählbarer Atomparameter. Für $x_O \neq ½$ resultiert eine gegeneinander alternierende Verdrehung der MnO_6-Oktaeder. Dies ist die strukturchemische Ursache für die Verdopplung der Elementarzelle in z-Richtung. Diese Zellverdopplung ist in Abb. 89 dargestellt. Ferner zeigen die Abb. 88 und 90 diese Verdrehungen der Oktaeder für größer ausgedehnte Schichten.

Aufgrund der hohen Symmetrie von $R\bar{3}c$ (Nr. 167) müssten wegen der Gleitspiegelebene c eine Reihe von Überstrukturreflexen ausgelöscht sein. Da aber alle Überstrukturreflexe beobachtet werden, muss die Substanz noch eine weitere Abweichung von der idealen Perowskitstruktur aufweisen. Als wichtigen neuen strukturchemischen Freiheitsgrad gegenüber der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) bietet die Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) frei wählbare z-Koordinaten für die La-Atome. Da

die Sauerstoffatome durch die Oktaeder-Rotation leicht in ihren z-Koordinaten verschoben werden, wäre es sinnvoll, wenn die La-Atome nachrücken würden. Das leichte Ändern der z-Koordinaten der Sauerstoffatome durch Oktaeder-Rotation ist in Abb. 91 anhand zweier beispielhaft hervorgehobener O-Atome dargestellt. Darunter ist in Abb. 92 das Nachrücken der La-Atome durch Freigabe ihrer z-Koordinate in $R\bar{3}$ (Nr. 148) abgebildet.

Einzelne Überstrukturreflexe, die auf die Oktaeder-Rotation beruhen, sind im Pulverdiagramm nachweisbar. Jedoch ist keiner der in $R\bar{3}c$ (Nr. 167) verbotenen Reflexe im Pulverdiagramm zu erkennen. Offensichtlich ist die Verschiebung der Lanthanatome so geringfügig, dass die darauf beruhenden Überstrukturreflexe im Pulverdiffraktogramm nicht nachweisbar sind. Tatsächlich würde eine durch $x_O = 0.55$ eingeführte Oktaeder-Rotation (für $x_O = ½$ rotieren die Oktaeder nicht) die z-Positionen der O-Atome um etwa 0.008 Å ändern. Eine Änderung der z-Koordinaten der La-Atome in dieser Größenordnung führt, wie PC1.8-Simulationen [POWDER CELL] zeigen, zu keinen nachweisbaren zusätzlichen Überstrukturreflexen.

Raumgruppe	**Kristallchemische Aussagen**
$Pm\bar{3}m$ (Nr. 211)	Kubische Perowskit-Mutterstruktur, Z = 1
↓	
$R\bar{3}m$ (Nr. 166)	Hexagonale Basisstruktur, Z = 3 Rhomboedrische Verzerrung, Stauchung einer Raumdiagonale der kub. Mutterstruktur
↓	
$R\bar{3}c$ (Nr. 167)	Verdopplung der Elementarzelle in z-Richtung durch wechselseitige MnO_6-Oktaeder-Rotation. Freigabe x_O, Z = 6
↓	
$R\bar{3}$ (Nr. 148)	Zusätzlich ist ein Verschieben der La-Atome in z-Richtung möglich. Freigabe z_{La} Freigabe y_O, z_O möglich, Z = 6

Tab. 33: Die einzelnen Raumgruppen und die dazugehörigen Strukturmodelle. Die Pfeile stellen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen dar.

kubische Mutterstruktur					**hexagonale Überstruktur mit Oktaederrotation**				
Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)					Raumgruppe: $R\bar{3}c$ (Nr. 167)				
La/Sr:	1b	½	½	½	La/Sr:	6a	0	0	¼
Mn	1a	0	0	0	Mn	6b	0	0	0
O	3d	½	0	0	O	18e	x	0	¼ ($x \neq ½$)
hexagonale Basisstruktur					**hexagonale Überstruktur mit Oktaeder-Rotation und Verschieben der La-Atome**				
Raumgruppe: $R\bar{3}m$ (Nr. 166)					Raumgruppe: $R\bar{3}$ (Nr. 148)				
La/Sr:	3b	0	0	½	La/Sr:	6c	0	0	z ($z \neq 0$)
Mn	3a	0	0	0	Mn-1	3a	0	0	0
O	9d	½	0	½	Mn-2	3b	0	0	½
					O	18f	x	y	z ($x \neq ½, y = 0, z = ¼$)*

Tab. 34: Aufführung aller Raumgruppenmodelle mit ihren Wyckhoff-Lagen

*: für $y \neq 0$ oder $z \neq ¼$ würde eine Verzerrung der MnO_6-Oktaeder folgen.

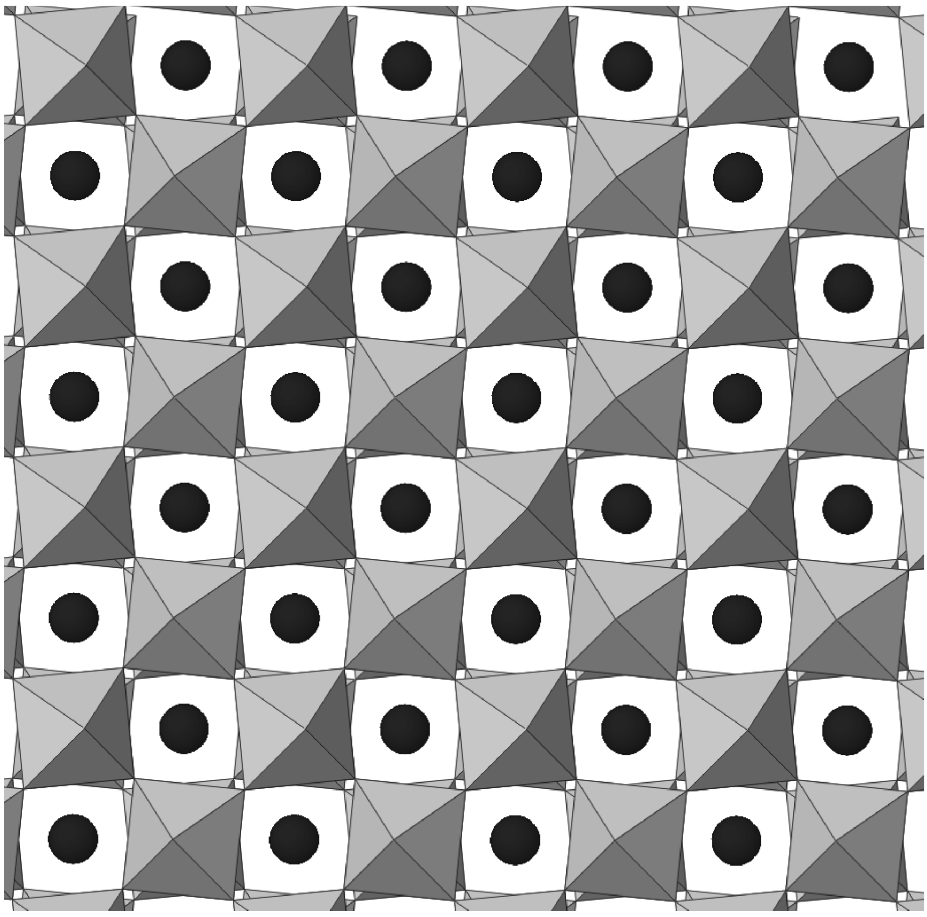


Abb. 88: Projektion auf die (012)-Ebene von zwei $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$-Schichten. Diese Projektion entspricht der Projektion auf die (100)-Ebene in der kubischen Basisstruktur.

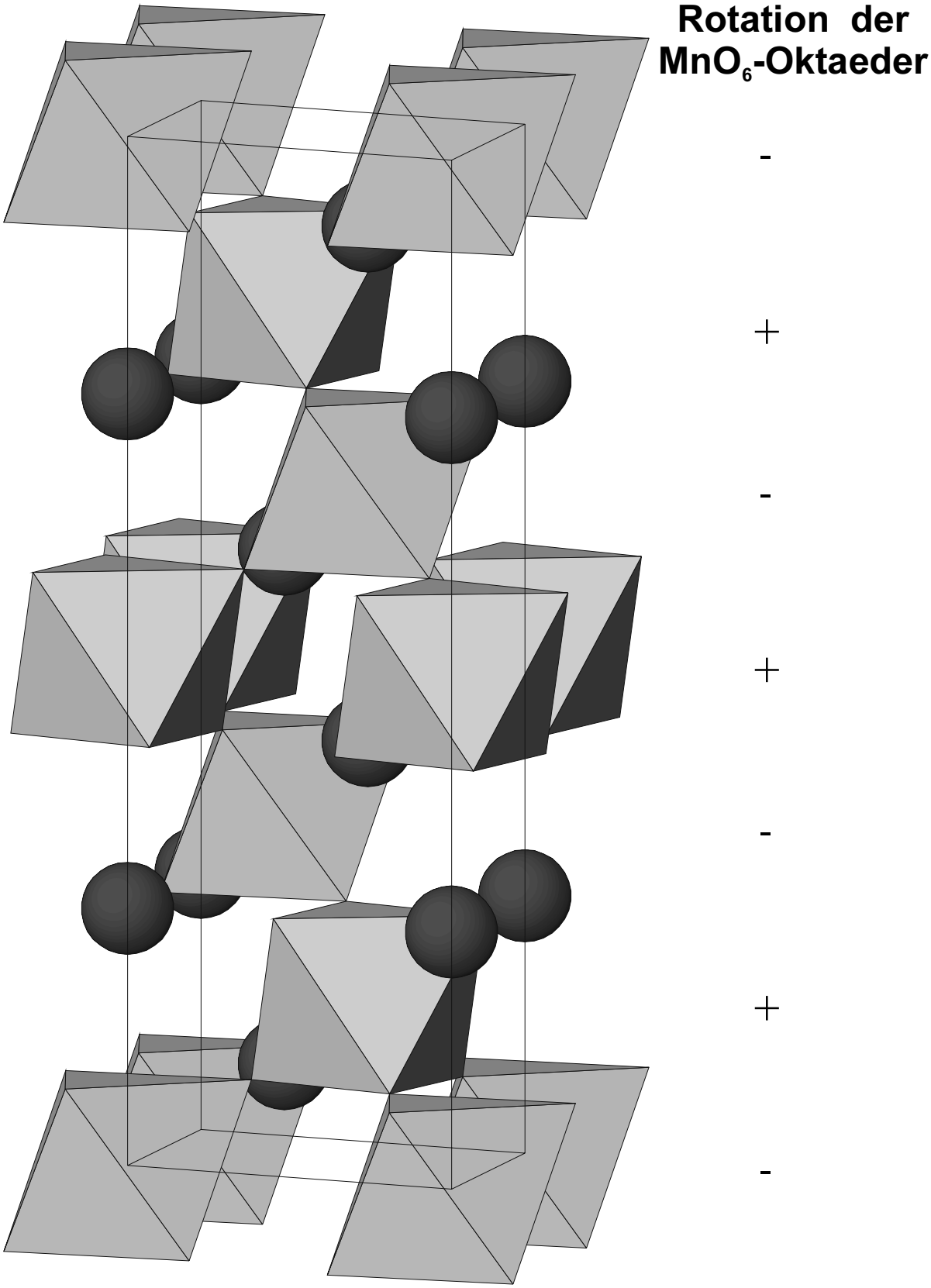


Abb. 89: Elementarzelle von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$; die Verdopplung der Elementarzelle in z-Richtung kommt durch ein wechselseitiges Verdrehen der MnO_6-Oktaeder zustande.

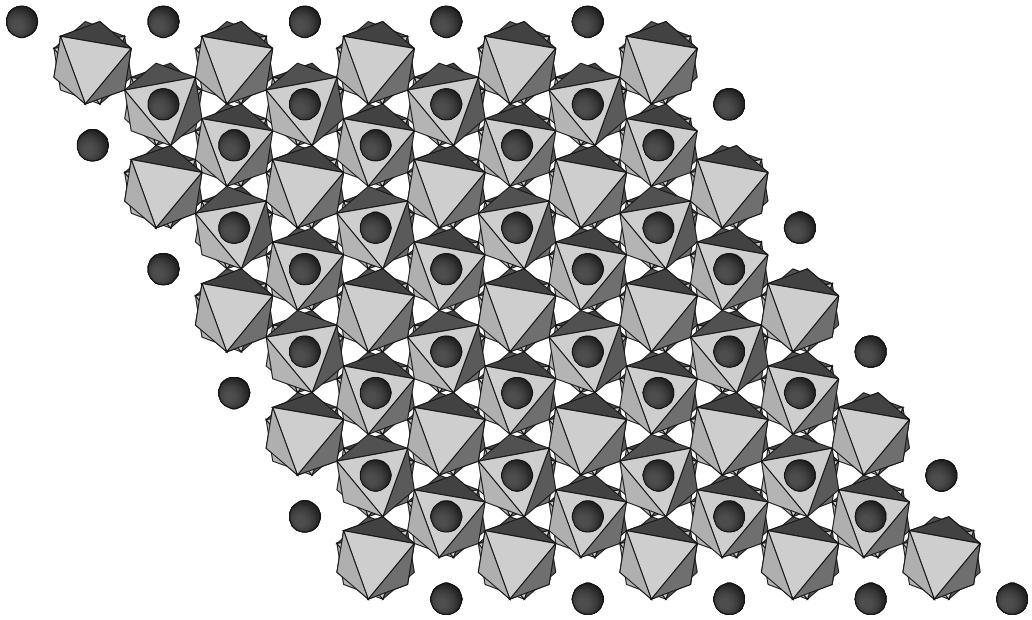


Abb. 90: (001)-Projektion von zwei $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$-Schichten zeigt die alternierende Oktaeder-Rotation.

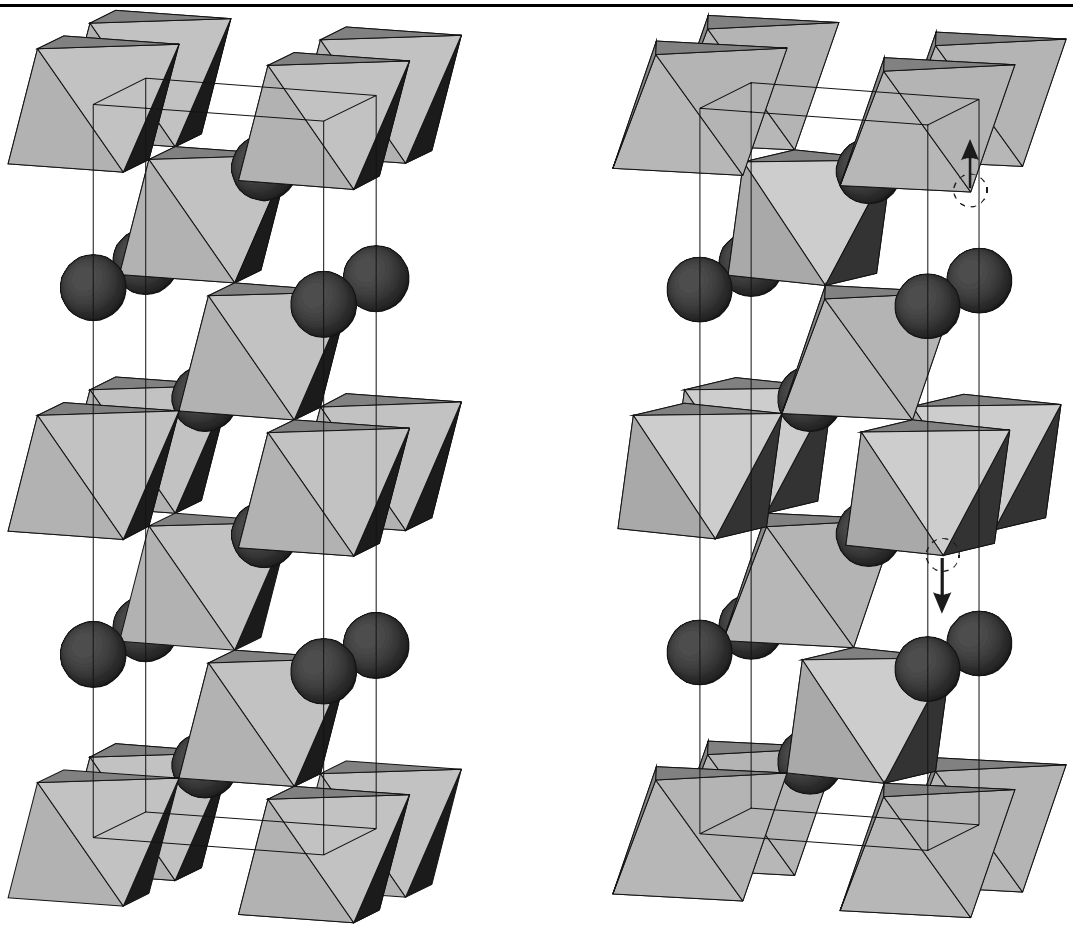


Abb. 91: Beschreibt die Änderung der z-Koordinaten der O-Atome durch die Oktaeder-Rotation. Zwei O-Atome sind durch Kreise hervorgehoben und die Änderung ihrer z-Lage durch Pfeile dargestellt.

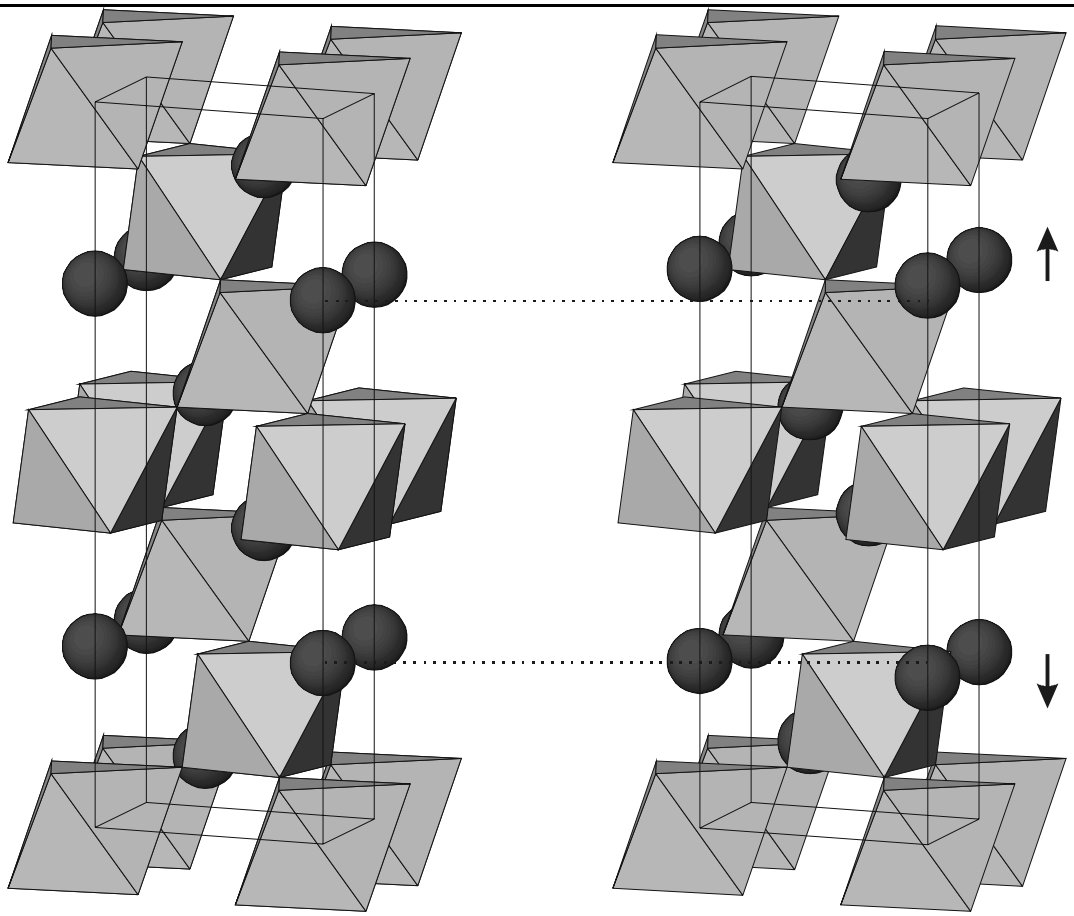


Abb. 92: Skizziert die Änderung der z-Koordinaten der La-Atome. Die Änderung der z-Lagen zweier La-Schichten ist durch Pfeile dargestellt.

4.5.5 Kombination der HEED-Ergebnisse mit den röntgenographischen Daten

Da ohne Kenntnis der aus der Elektronenbeugung nachgewiesenen Überstruktur aus den Daten des Pulverdiagramms ein Strukturmodell berechnet wurde, wurden die POWLS-Berechnungen nochmals mit dem aus den Beugungsaufnahmen geschlossenen Strukturmodell wiederholt. Tab. 35 zeigt, dass hiermit eine deutliche Verbesserung der R-Werte und der Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome möglich war.

Ermittelte Kristallstrukturparameter:

Raumgruppe: $R\bar{3}$ (Nr. 148)

Gitterparameter

a	=	5.526(1) Å
c	=	13.366(2) Å
V	=	353.5(2) Å^3
Z	=	6

Atomlagen:

Mn-1	0	0	0
Mn-2	0	0	½
O	0.5451	0	¼
La	0	0	0.2501
Sr	0	0	0.2501

Besetzungen:

Mn-1	3.000	
Mn-2	3.000	
O	18.000	
La	4.416	(92%)
Sr	1.104	(92%)

Temperaturfaktoren:

B(Mn-1)	=	0.555 Å^2
B(Mn-2)	=	0.555 Å^2
B(O)	=	1.003 Å^2
B(La)	=	0.406 Å^2
B(Sr)	=	0.406 Å^2

Skalierungsfaktor:
Sk = 0.0029

Texturkorrektur:
Vorzugsebene: (001)
P = 0

R-Werte:

R_{Int}	=	2.65%
R_{Fhkl}	=	1.65%
$R_{Int,exp}$	=	2.62%
$R_{Fhkl,exp}$	=	1.64%

Tab. 35: Strukturmodell für $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ auf Grundlage der Röntgen-Pulverdiffraktometrie und HEED-Daten

Nr.	2 θ [°]	h	k	l	d [Å]	Int_{calc}	Int_{exp}	F_{calc}	F_{exp}	ΔF	
1	19.69	1	0	1	4.5056	0	0	0.17	-	-	*s
2	19.91	0	0	3	4.4553	0	0	0.50	-	-	*s
3	22.84	0	1	2	3.8909	8560	8360	101.41	100.17	1.24	
4	32.38	1	1	0	2.7630	38938	37470	311.99	305.90	6.09	
5	32.66	1	0	4	2.7397	39502	40570	317.16	321.27	-4.11	
6	38.18	0	2	1	2.3554	0	0	0.14	-	-	*s
7	38.30	1	1	3	2.3481	339	317	34.85	33.71	1.14	s ⎤
8	38.30	1	1	-3	2.3481	356	333	35.72	34.54	1.18	s ⎦
9	38.55	0	1	5	2.3338	0	0	0.72	-	-	*s
10	39.99	2	0	2	2.2528	10578	10375	204.10	202.04	2.06	
11	40.46	0	0	6	2.2277	3718	4260	212.27	227.11	-14.84	
12	46.65	0	2	4	1.9455	26607	26820	383.10	384.45	-1.35	
13	50.90	2	1	1	1.7925	90	40	24.50	-	-	*s
14	50.90	1	2	-1	1.7925	88	40	24.24	-	-	*s
15	51.20	2	0	5	1.7829	0	0	0.65	-	-	*s
16	51.49	1	0	7	1.7735	0	0	0.90	-	-	*s
17	52.36	1	2	2	1.7460	1178	1167	91.52	91.06	0.46	⎤
18	52.36	2	1	-2	1.7460	1178	1167	91.52	91.06	0.46	⎦
19	52.74	1	1	6	1.7342	986	1190	84.39	92.67	-8.28	⎤
20	52.74	1	1	-6	1.7342	986	1190	84.39	92.67	-8.28	⎦
21	57.75	3	0	0	1.5952	8687	8772	276.49	277.71	-1.22	⎤
22	57.93	2	1	4	1.5907	8021	8100	266.57	267.75	-1.18	⎥
23	57.93	1	2	-4	1.5907	8021	8100	266.57	267.75	-1.18	⎥
24	58.46	0	1	8	1.5774	7623	7698	262.47	263.62	-1.15	⎦
25	61.71	0	3	3	1.5019	0	0	0.36	-	-	*s
26	61.89	1	2	5	1.4981	39	15	19.98	-	-	*s
27	61.89	2	1	-5	1.4981	35	15	18.80	-	-	*s
28	62.14	0	2	7	1.4925	0	0	0.83	-	-	*s
29	62.49	0	0	9	1.4851	0	0	1.06	-	-	*s
30	67.78	2	2	0	1.3815	7135	6862	296.11	290.24	5.87	⎤
31	68.43	2	0	8	1.3699	7380	7098	304.03	298.01	6.02	⎦
32	71.35	1	3	1	1.3208	71	4	31.10	-	-	*s
33	71.35	3	1	-1	1.3208	72	4	31.32	-	-	*s
34	71.43	2	2	3	1.3195	1	7	3.03	-	-	*s
35	71.43	2	2	-3	1.3195	0	7	2.37	-	-	*s
36	71.83	2	1	7	1.3132	21	2	16.89	-	-	*s
37	71.83	1	2	-7	1.3132	17	2	15.36	-	-	*s
38	72.15	1	1	-9	1.3081	24	6	18.40	-	-	*s
39	72.15	1	1	9	1.3081	20	6	16.44	-	-	*s

Tab. 36, Teil 1: Ergebnisse der POWLS-Verfeinerung: Die Klammern rechts kennzeichnen mehrere Reflexe, die als Summenintensitäten in POWLS eingegeben wurden. Ein `s´ steht für einen Überstrukturreflex, ein `*´ für Reflexe deren Intensität zu schwach war, um in die Berechnungen mit aufgenommen zu werden.

Nr.	2 θ [°]	h	k	l	d [Å]	Int_{calc}	Int_{exp}	F_{calc}	F_{exp}	ΔF	
40	72.55	3	1	2	1.3019	426	308	77.22	65.56	11.66	⎤
41	72.55	1	3	-2	1.3019	426	308	77.22	65.56	11.66	⎦
42	72.87	3	0	6	1.2970	1172	1080	90.91	87.22	3.69	
43	73.51	1	0	10	1.2873	461	430	81.27	78.43	2.84	
44	77.28	1	3	4	1.2336	3194	3211	223.17	223.68	-0.51	⎤
45	77.28	3	1	-4	1.2336	3194	3211	223.17	223.68	-0.51	⎥
46	77.75	1	2	8	1.2273	3318	3336	228.58	229.08	-0.50	⎥
47	77.75	2	1	-8	1.2273	3318	3336	228.58	229.08	-0.50	⎦
48	80.54	4	0	1	1.1917	0	0	0.10	-	-	*s
49	80.77	3	1	5	1.1888	42	18	26.60	-	-	*s
50	80.77	1	3	-5	1.1888	46	18	27.63	-	-	*s
51	81.70	0	1	11	1.1777	0	0	1.12	-	-	*s
52	81.70	0	4	2	1.1777	807	821	116.96	117.89	-0.93	⎤
53	82.01	2	2	6	1.1741	851	865	120.34	121.30	-0.96	⎥
54	82.01	2	2	-6	1.1741	851	865	120.34	121.30	-0.96	⎥
55	82.62	0	2	10	1.1669	948	964	127.68	128.70	-1.02	⎦
56	86.29	4	0	4	1.1264	3435	3396	249.42	247.84	1.58	⎤
57	87.51	0	0	12	1.1138	1244	1229	261.78	260.15	1.63	⎦
58	89.49	3	2	1	1.0942	5	10	9.70	-	-	*s
59	89.49	2	3	-1	1.0942	5	10	9.50	-	-	*s
60	89.72	0	4	5	1.0920	0	0	0.48	-	-	*s
61	89.95	1	3	7	1.0899	29	38	23.19	-	-	*s
62	89.95	3	1	-7	1.0899	32	38	24.54	-	-	*s
63	90.25	0	3	9	1.0870	0	0	0.87	-	-	*s
64	90.63	2	0	11	1.0834	0	0	1.06	-	-	*s
65	90.63	2	3	2	1.0834	405	388	87.61	85.60	2.01	⎤
66	90.63	3	2	-2	1.0834	405	388	87.61	85.60	2.01	⎦
67	91.55	1	2	-10	1.0750	315	358	77.48	82.51	-5.03	⎤
68	91.55	2	1	10	1.0750	315	358	77.48	82.51	-5.03	⎦
69	95.06	1	4	0	1.0443	4256	4300	203.40	204.35	-0.95	⎤
70	95.21	3	2	4	1.0431	2298	2322	211.43	212.39	-0.96	⎥
71	95.21	2	3	-4	1.0431	2298	2322	211.43	212.39	-0.96	⎥
72	95.67	3	1	8	1.0393	1988	2008	196.80	197.71	-0.91	⎥
73	95.67	1	3	-8	1.0393	1988	2008	196.80	197.71	-0.91	⎥
74	96.43	1	1	12	1.0331	1991	2015	197.18	198.23	-1.05	⎥
75	96.43	1	1	-12	1.0331	1991	2015	197.18	198.23	-1.05	⎦

Tab. 36, Teil 2: Ergebnisse der POWLS-Verfeinerung: Die Klammern rechts kennzeichnen mehrere Reflexe, die als Summenintensitäten in POWLS eingegeben wurden. Ein `s´ steht für einen Überstrukturreflex, ein `*´ für Reflexe deren Intensität zu schwach war, um in die Berechnungen mit aufgenommen zu werden.

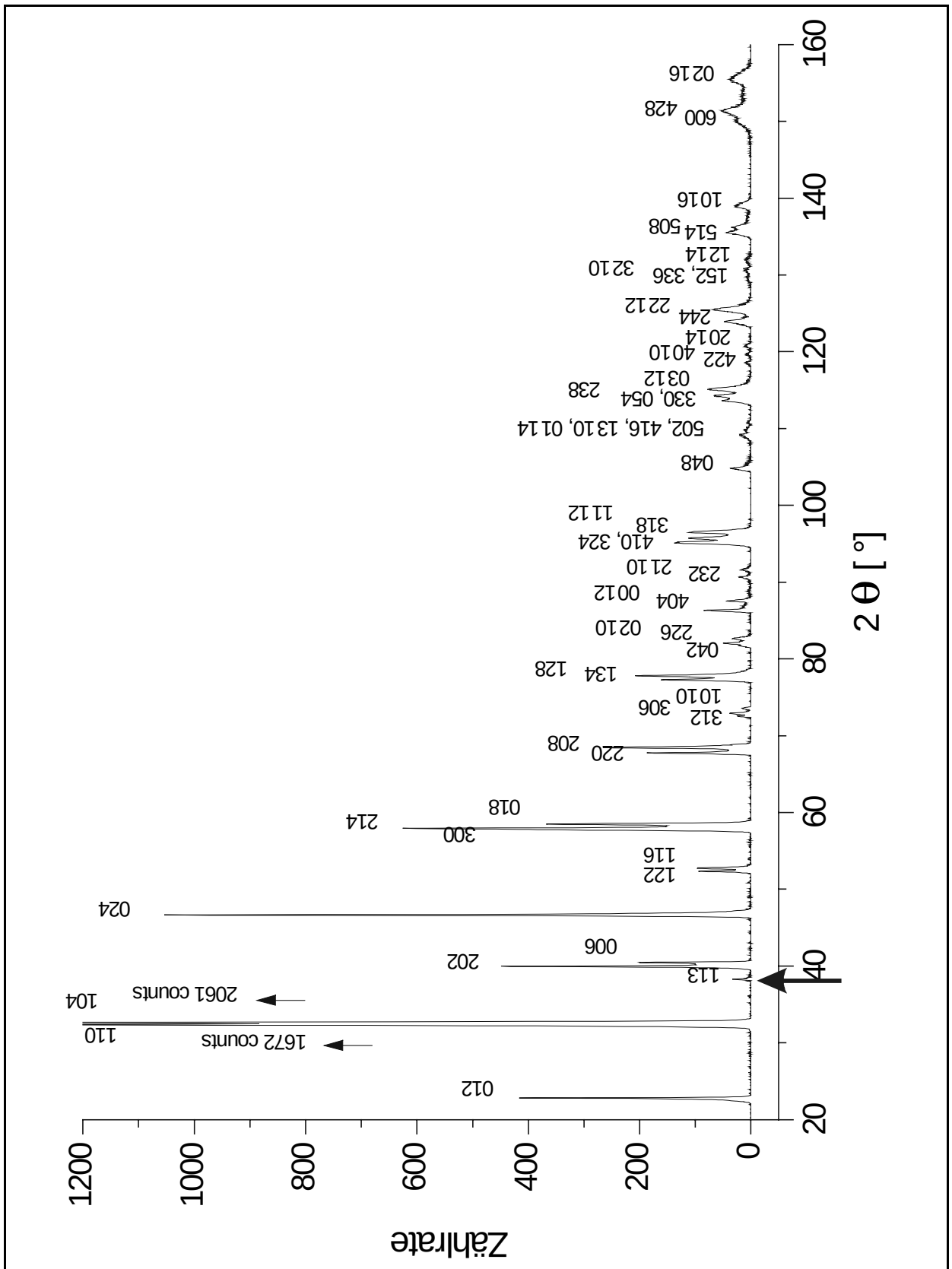


Abb. 93: Pulverdiffraktogramm von Lanthanstrontiummanganit indiziert mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148); der Pfeil auf den Reflex 113 zeigt den einzigen hinreichend genau messbaren Überstrukturreflex im Pulverdiffraktogramm. Reflexpaare (hkl und hk-l) wurden wegen der Übersichtlichkeit zu hkl vereinfacht. (So wurde z.B. 11-3 und 113 mit 113 indiziert.)

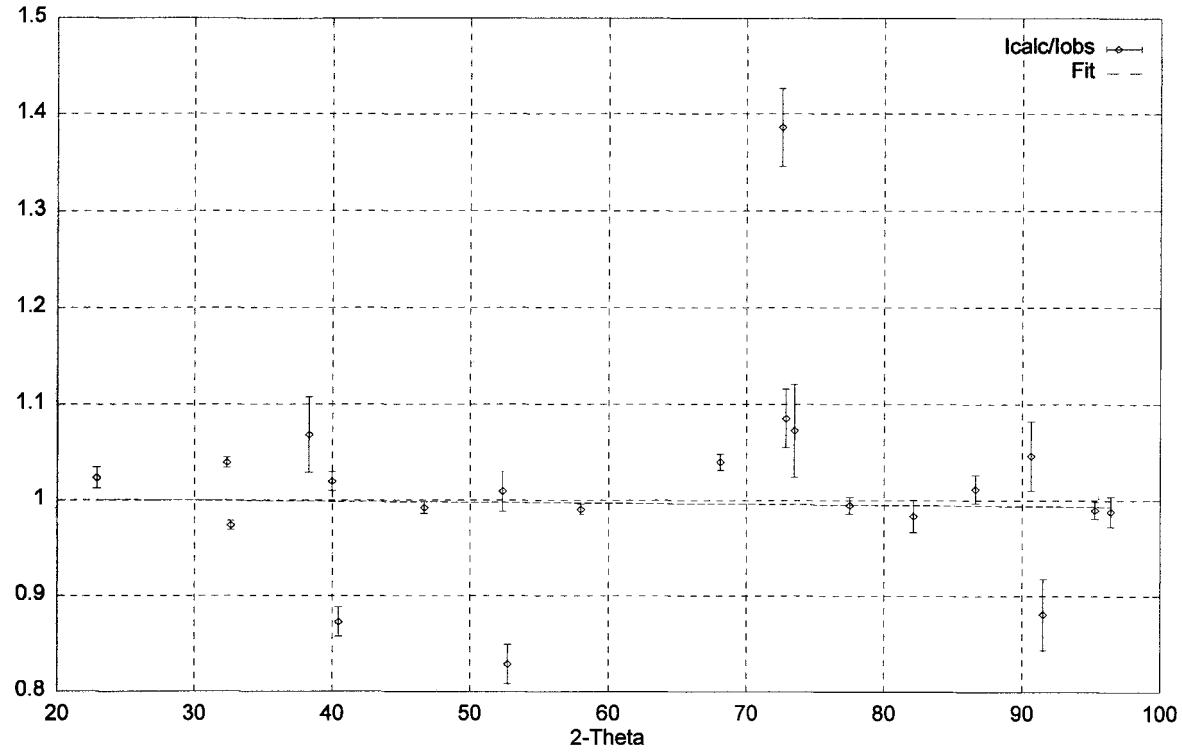


Abb. 94: Verhältnisse von berechneten zu gemessenen Intensitäten des Pulverdiffraktogramms von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$

4.5.6 Zusammenfassung

Fast alle aufgenommenen Zonen zeigen durch Überstrukturreflexe eine zweifache Überstruktur an. Diese kann durch ein Pulverdiffraktogramm nicht detektiert werden, da die Überstrukturreflexe in der Röntgenbeugung meist zu schwach sind. Der einzige Überstrukturreflex, der im Pulverdiagramm im Nachhinein auffällt, besitzt gegenüber dem stärksten Reflex eine relative Intensität von 1.6%. Alle übrigen liegen deutlich unter 1% relative Intensität, so dass sie leicht übersehen werden.

Ein Teil der Überstrukturreflexe konnte strukturchemisch durch eine zweifache Überstruktur mit einer Zellverdopplung des c-Parameters gedeutet werden. Entscheidend für die Zellverdopplung ist eine gegeneinander alternierende Verdrehung der MnO_6-Oktaeder. Die Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) – eine direkte Untergruppe von $R\bar{3}m$ (Nr. 166) – liefert hierfür die Atomlagen. Der andere Teil muss mit einer niedersymmetrischeren Raumgruppe erklärt werden. Mit $R\bar{3}$ (Nr. 148) – einer direkten Untergruppe von $R\bar{3}c$ (Nr. 167) – lassen sich alle in den Aufnahmen gefundenen Überstrukturreflexe indizieren. Sie liefert als zusätzlichen strukturchemischen Freiheitsgrad die frei wählbare z-Ortskoordinate der Lanthanatome. Dies ist kristallchemisch sinnvoll, da durch die Oktaederrotation sich die z-Koordinaten der O-Atome leicht ändern. Die La-Atome können nun "nachrücken". Hier ist die Verschiebung der Atome in z-Richtung jedoch so klein, dass keine Überstrukturreflexe, die auf ihr beruhen, im Pulverdiagramm messbar sind. Das auf der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) beruhende Strukturmodell liefert bei Verfeinerung seiner Parameter daher optimale R-Werte für diese Verbindung und kann alle Überstrukturreflexe, die in der Elektronenbeugung auftreten, erklären.

4.6 Thermische Untersuchungen

4.6.1 Thermogravimetrie

Eine gut zermahlene stöchiometrische Mischung aus La_2O_3, $SrCO_3$ und MnO_2 (mit einem theoretischen Leerstellengehalt von 8%) wurde erstellt. Sie wurde von Herrn Dipl.-Ing. B. Hormann im Arbeitskreis Prof. Dr. Petzel an der Bundeswehr-Universität Hamburg in einer Thermowaage (STA 429 Firma Netzsch) in CO_2-freier, trockener Luftatmosphäre zur Reaktion gebracht. In Abb. 95 ist das Temperaturprogramm dargestellt und Tab. 37 gibt die Eckwerte des Temperaturprogramms wieder.

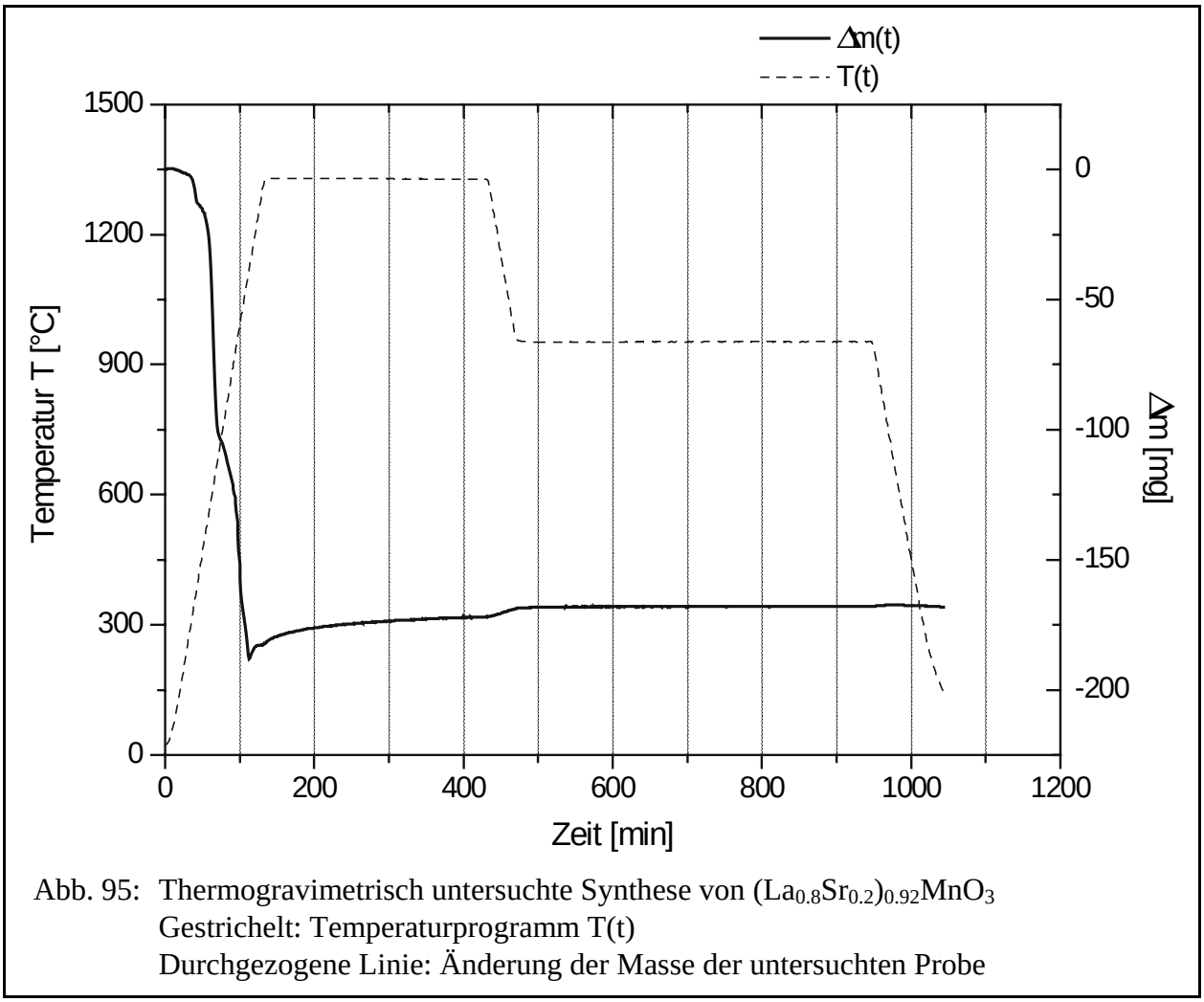


Abb. 95: Thermogravimetrisch untersuchte Synthese von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$
Gestrichelt: Temperaturprogramm T(t)
Durchgezogene Linie: Änderung der Masse der untersuchten Probe

Zeit [min]	T [°C]		Heizrate [°C/min]
0	22.800	↑	9.4
139	1329.850		
139	1329.850	→	0
432	1328.000		
432	1328.000	↓	-8.3
477	953.784		
477	953.784	→	0
947	952,603		
947	952,603	↓	-8.4
1043	143.600		

Tab. 37: Eckwerte des Temperaturprogramms für die thermogravimetrische Messung

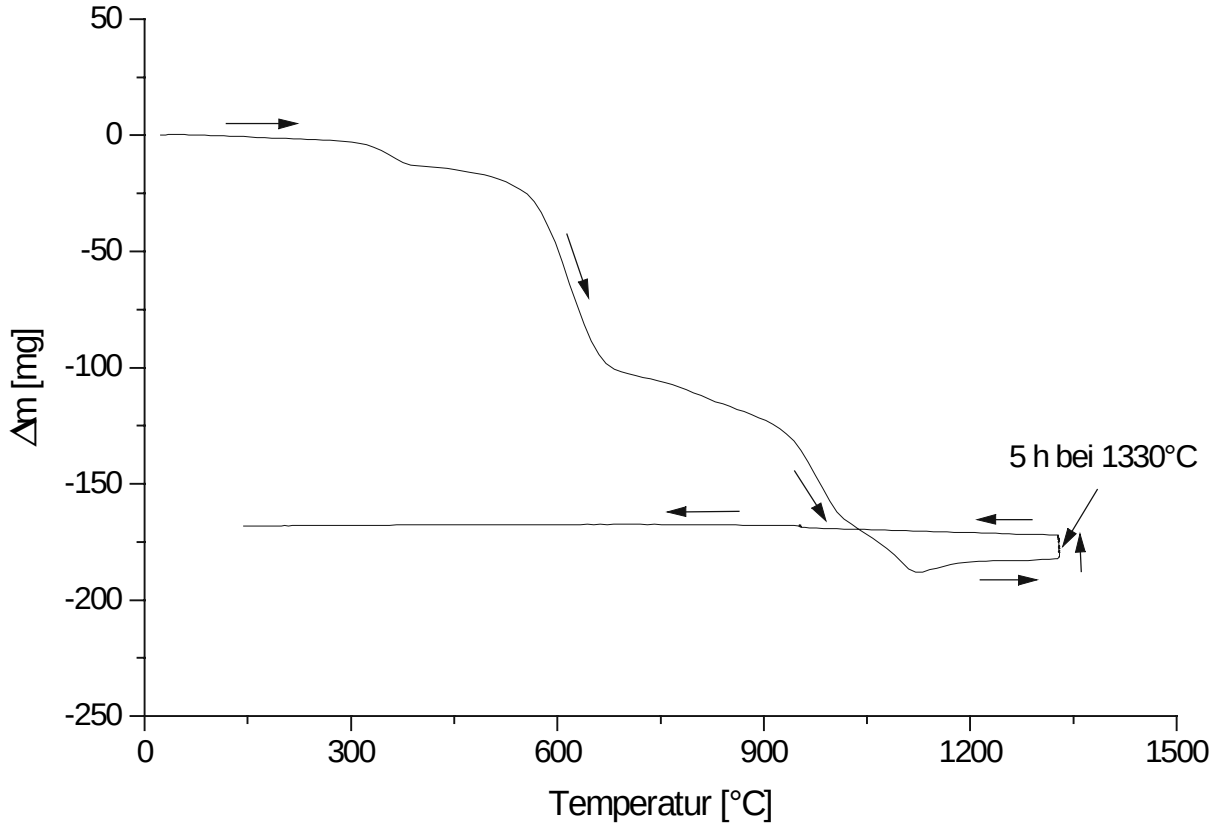


Abb. 96: Verlauf der thermogravimetrischen Messung; die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf der Messung an.

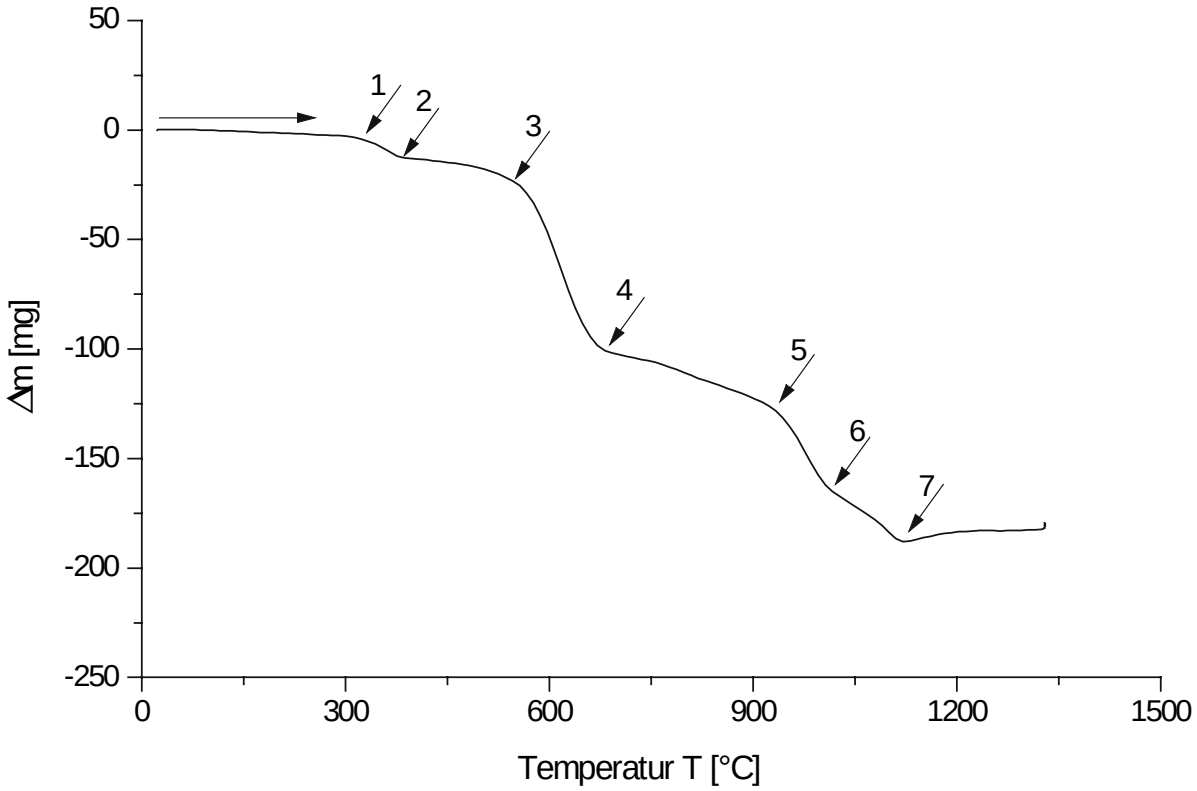


Abb. 97: Verlauf der thermogravimetrischen Messung während der Aufheizphase; die numerierten Pfeile zeigen auf markante Punkte, bei denen Reaktionen einsetzen bzw. enden.

Zwischen den einzelnen mit Pfeilen markierten Punkten in Abb. 97 wurden folgende Massenveränderungen an der Probe festgestellt:

Punkte	Temperaturbereich	Massenänderung
1 – 2	316°C – 381°C	-8.6 mg
3 – 4	545°C – 682°C	-77.5 mg
5 – 6	931°C – 1014°C	-36.6 mg
6 – 7	1014°C – 1121°C	-23.7 mg
7 – 8	1121°C – 1216°C	+4.8 mg
8 – 9	1216°C – 958°C	+14.4 mg
9 – 10	958°C – 952°C	+0.8 mg

Tab. 38: Massenänderungen der Probe zwischen markanten Punkten. Die Massenänderungen für die Abkühlphase (ab Punkt 8) sind in Abb. A-4 im Anhang graphisch dargestellt.

Deutung der Massenänderungen der Probesubstanz während der Durchführung der thermogravimetrischen Messung:

Die Zerfallsreaktionen lassen sich qualitativ in eine kleine Stufe bei ca. 350°C (zwischen 1 und 2 in Abb. 97) und drei größeren Stufen (3-4, 5-6, 6-7 in Abb. 97) einteilen. Aus Vorversuchen mit den Eduktsubstanzen lässt sich abschätzen, dass die kleine Stufe auf eine geringfügige Verunreinigung des Lanthanoxids mit Kohlendioxid zurückzuführen ist. Mangan(IV)oxid wurde unter gleichen Messbedingungen bei ca. 650°C zu Mn_2O_3 und bei ca. 950°C zu Mn_3O_4 reduziert. Ferner zersetzt sich Strontiumcarbonat ab ca. 900°C.

Bei den eingesetzten Mengen an Edukten (1.19802 g La_2O_3 (3.677 mmol), 0.27141 g $SrCO_3$ (1.838 mmol), 0.86864 g MnO_2 (9.992 mmol) entspricht dies 9.992 mmol der Verbindung ($(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$) und würde bei der angestrebten Reaktion

$$0.368\ La_2O_3 + MnO_2 + 0.184\ SrCO_3 \longrightarrow (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3 + 0.184\ CO_2 + 0.144\ O_2$$

zu einem Verlust von 80.9 mg CO_2 und 46.0 mg O_2 führen. Die drei großen Zersetzungsstufen addieren sich zu einer Massenabnahme von 137.8 mg, also einem höheren Wert, als aufgrund der Reaktionsgleichung (126.9 mg) vermutet werden kann. Dies muss auf eine weitreichendere Reduktion des Mangans, als es für die angestrebte Reaktion notwendig ist, zurückzuführen sein. Die folgenden Stufen, die eine Sauerstoffaufnahme anzeigen, könnten eine Re-Oxidation der Mangankationen bedeuten. Die nachfolgenden Sauerstoffaufnahmen führen zu einer Massenzunahme von 20.0 mg. Damit hätte die Probe dann 9.1 mg Sauerstoff mehr Sauerstoffgehalt als die stöchiometrische Substanz. Dies könnte mit einer Erhöhung der Leerstellen auf den La/Sr-Lagen und gleichzeitigem Ausscheiden von Lanthanoxid erklärt werden. Eine andere Möglichkeit wäre die Ausweitung des O-Teilgitters unter gleichzeitiger Ausdünnung der Besetzungen auf allen Kationenplätzen. Zusätzlich zu den präparativ gewollten Leerstellen auf den La/Sr-Lagen würden Leerstellen auf den B-Plätzen (Mn-Ionen) kommen. Zu berücksichtigen ist ferner die Messungenauigkeit, die aus der Überlagerung mehrerer großer Zersetzungsstufen im Diagramm und dem systematischen Fehler resultiert (eines Auftriebs der Probezelle, zu erkennen an der nicht waagerechten Basislinie während eines größeren Temperaturbereichs). So bleibt unklar, ob zwischen den Punkten 4 und 5 in Abbildung 97 ein Zerfall stattfindet oder die Neigung der Basislinie auf einen nicht ausgeglichenen Auftriebseffekt der Probenkammer zurückzuführen ist. Eine exakte quantitative Auswertung und genaue stöchiometrische Berechnungen der Reaktionsprodukte auf der Grundlage des Thermogravimetrie-Diagramms verbieten sich daher. Sehr wahrscheinlich scheint jedoch, dass das Mangan unter den beschriebenen Versuchsbedingungen in einem ersten Schritt weiter reduziert wird, als es für die Bildung der stöchiometrischen Perowskitverbindung notwendig wäre und dann erst die Bildung des Lanthanstrontiummanganits einsetzt.

4.6.2 DSC-Messungen

Von der mit Thermogravimetrie untersuchten Probe wurden ferner zwei DSC-Diagramme durch Herrn Dipl.-Ing. B. Hormann an der BW-Uni Hamburg im Arbeitskreis Prof. Dr. Petzel aufgenommen. Vor der eigentlichen DSC-Messung wurde die Probe ausgeheizt, um eventuell an der Oberfläche adsorbiertes Wasser und Kohlendioxid zu entfernen. Nach Aufnahme der Messung wurde die Probe eine Woche an der Luft liegengelassen und dann ein weiteres Diagramm gemessen. Beide Messungen wurden unter trockener kohlendioxidfreier Atmosphäre durchgeführt.

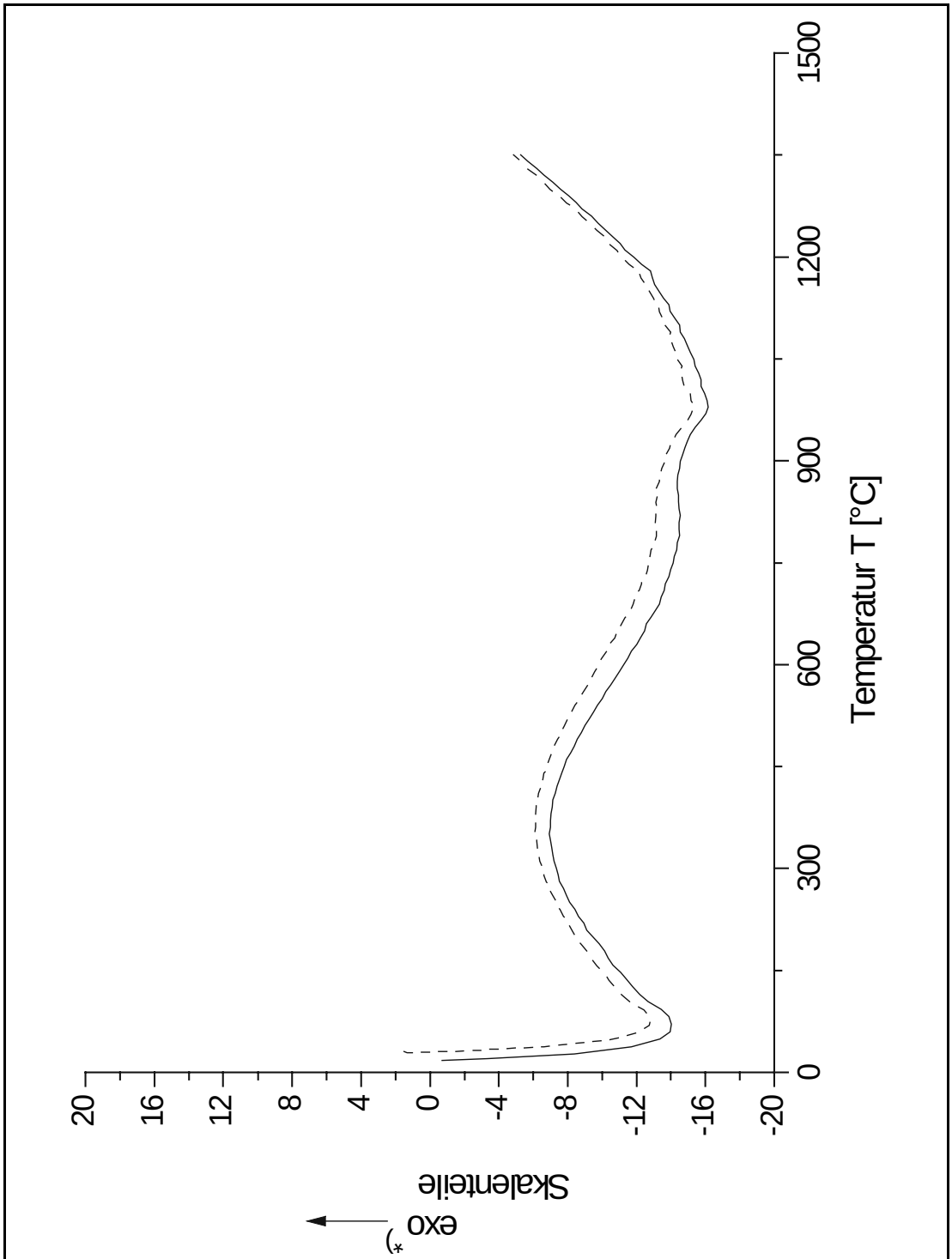


Abb. 98: DSC-Diagramm von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$; *); die durchgezogene Linie zeigt die erste Messung; die gestrichelte Linie die Messung nach Liegenlassen der Probe an der Luft für mehrere Tage.

*) Anmerkung zur Beschriftung der y-Achse: Das als Skalenteile aufgetragene Messsignal stellt weder die Temperaturdifferenz noch die Enthalpieänderung der Probe direkt dar. Die Messsonde wurde entgegen der üblichen Konvention so kalibriert, dass ein Auslenken der Kurve in positive Achsenrichtung einen exothermen Prozess darstellt. Umgekehrt stellt ein Auslenken zu negativen y-Werten einen endothermen Prozess dar.

Deutung der DSC-Kurven:

Beide Kurven gleichen sich in allen Einzelheiten. Dies spricht dafür, dass die präparierte Substanz an der Luft stabil ist. Da beide Messungen mit der gleichen Substanz durchgeführt wurden und gleiche Kurven liefern, müssen beim Abkühlen die Umkehrprozesse zur Aufheizphase stattfinden (vollständig reversible Prozesse).

Beide Kurven zeigen keine scharfen Peaks und somit kein Schmelzen, Erstarren oder keine Kristallstrukturumwandlungen gemäß eines Phasenübergangs erster Ordnung.

Das Diagramm liefert zwei sehr breite endotherme "Banden". Da der erste endotherme Prozess bereits bei ca. 70°C sein Maximum erreicht, ist es plausibel anzunehmen, dass es sich hierbei um die Abgabe von Feuchtigkeit oder Kohlendioxid durch die Probe handelt. Der zweite Peak, der sich über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Grad verteilt, muss einer kontinuierlichen Reaktion der Probe mit Sauerstoff zuzuordnen sein. Thermogravimetrie-Messungen, die an dieser Substanz im Arbeitskreis von Prof. Dr. Petzel durchgeführt wurden, zeigten in der Aufheizphase eine Abnahme der Probenmasse und während des Abkühlvorgangs eine Massenzunahme. In Tab. 39 sind die Massenänderungen der Probe für mehrere Thermogravimetrie-Durchgänge aufgeführt. Aus ihnen wird die Tendenz der Verbindung nach Sauerstoffabgabe beim Erhitzen und nach Wiederaufnahme von Sauerstoff beim Abkühlen deutlich. Diese Reaktion sollte jedoch bei dem in Abb. 98 dargestellten Versuch reversibel verlaufen sein, da die einmal aufgeheizte und abgekühlte Probe bei der zweiten Messung ein identisches DSC-Diagramm lieferte. So zeigt der erste Durchlauf in Tab. 39 bis 1330°C (dieselbe Maximaltemperatur wie in Abb. 98) fast identische Ab- und Zunahme der Probenmasse. Erst der zweite und dritte Durchlauf mit höheren Aufheiztemperaturen (bis 1530°C) zeigen eine etwas größere Sauerstoffabgabe beim Aufheizen als Aufnahme beim Abkühlen.

Temperaturbereich [°C]		Δm [mg]
870 - 1330	↑	-2.1
1330 - 880	↓	+2.5
880 - 1530	↑	-5.0
1530 - 880	↓	+3.0
1000 - 1530	↑	-3.3
1530 - 880	↓	+2.5

Tab. 39: Thermogravimetrie-Zyklen durchgeführt an 2167.24 mg $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$, ↑: Heizphase, ↓ Kühlphase

4.7 Zusammenfassung für Lanthanstrontiummanganit

Es ist gelungen, aus Lanthanoxid, Mangan(IV)oxid sowie Strontiumcarbonat durch sorgfältiges Mahlen und anschließende Festkörperreaktion des Gemisches bei 1350°C unter Luftatmosphäre Proben der Zusammensetzung $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$ darzustellen, die im Bereich $0 \leq x \leq 0.08$ in Guinierfilmaufnahmen nur eine Phase zeigten. Bei Proben mit einem größeren Anteil an Leerstellen auf den La(Sr)-Lagen waren optisch keine zwei Phasen zu erkennen, jedoch zeigten die auf zunehmenden Fehlstellenanteil hergestellten Präparate auf den Guinierfilmaufnahmen einen zunehmenden Anteil an Mn_3O_4-Reflexen. Dies deutet auf einen unter den oben angegebenen Präparationsbedingungen stabilen Zusammensetzungsbereich hin, der mit der Formel $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$ mit $0 \leq x \leq 0.08$ beschrieben werden kann.

Die Reflexe auf allen Filmen zeigten eine rhomboedrische Aufspaltung der Perowskitmutterstruktur. Die aus den ermittelten d-Werten berechneten hexagonalen Gitterparameter a und c sowie das Volumen der Elementarzelle lieferten keine klare Tendenz in Abhängigkeit von der Besetzung der A-Kationenpositionen. Sie können im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant angesehen werden. Lediglich die rhomboedrische Verzerrung zeigt im Bereich zwischen x = 0 und 0.08 eine leichte Zunahme mit steigendem Leerstellengehalt auf den La(Sr)-Positionen.

Zur Berechnung der Kristallstruktur wurde in einer Langzeitmessung eine Röntgenpulveraufnahme für eine auf die Zusammensetzung $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ präparierte Probe aufgenommen. Auch dieses zeigte wie die Guinieraufnahmen ein rhomboedrisches Aufspaltungsmuster der Reflexe. Es wurde daher eine rhomboedrisch verzerrte Perowskitstruktur, die sich von der grundlegenden kubischen Perowskitbasisstruktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, Nr. 221) durch Stauchung bzw. Dehnung entlang der [111]-Richtung ableitet, als Strukturmodell (Raumgruppe $R\bar{3}m$, Nr. 166, direkte Untergruppe von $Pm\bar{3}m$) angenommen. Aufgrund der aus den Guinieraufnahmen ermittelten Kristallparameter muss es sich um eine Stauchung der Basisstruktur entlang der [111]-Achse handeln. Es wurde eine statistische Verteilung der Lanthan- und Strontiumatome sowie der Leerstellen auf den A-Positionen des Perowskitgitters angenommen. Das Strukturmodell liefert für die gemessenen Intensitäten einen hinreichend guten R-Wert von $R_{Fhkl} = 2.3\%$.

Die Elektronenbeugung liefert für fast alle Zonen eine zweifache Überstruktur. Die in den HEED-Aufnahmen deutlich sichtbaren Überstrukturreflexe sind aufgrund ihrer geringen Intensitäten im Pulverdiffraktogramm nicht detektierbar oder können leicht übersehen werden. Der stärkste im Pulverdiagramm gemessene Überstrukturreflex besitzt eine relative Intensität von 1.6%.

Die Überstrukturreflexe sind entlang der Würfeldiagonalen der kubischen Perowskit-Mutterstruktur angeordnet ($[111]_m$ und ihren kubischen Permutationen). Dies muss zu einer Verdopplung des c-Parameters der hexagonal aufgestellten Elementarzelle der rhomboedrischen Struktur führen. Das mit Hilfe der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167, direkte Untergruppe von $R\bar{3}m$, Nr. 166 mit der die rhomboedrische Basisstruktur aufgestellt wurde) abgeleitete Strukturmodell liefert eine solche Verdopplung der Elementarzelle. Strukturchemisch verantwortlich für diese Verdopplung ist eine gegeneinander alternierende Verdrehung der MnO_6-Oktaeder, die in dieser Raumgruppe durch die Freigabe eines Ortsparameters der O-Atome (x_O) erzielt wird. Ein Teil der Überstrukturreflexe kann mit dieser Raumgruppe indiziert werden. Für fünf aufgenommene Zonen dieser Verbindung konnten die übrigen Überstrukturreflexe durch Mehrfachanregung (multiple diffraction) aus den erlaubten Reflexen hergeleitet werden. Jedoch waren in der Zone $[010]_{hs}$ sämtliche Überstrukturreflexe für die Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) verboten. Somit fällt die Mehrfachanregung zur Erklärung der in $R\bar{3}c$ verbotenen Überstrukturreflexe aus.

Alle in der Zone $[010]_{hs}$ vorkommenden Überstrukturreflexe widersprechen der speziellen Auswahlregel für Gleitspiegelebenen mit der Orientierung (010). Es musste daher eine niedersymmetrischere Raumgruppe gesucht werden. Mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) – einer direkten Untergruppe von $R\bar{3}c$ (Nr. 167) – lassen sich alle Reflexe auf den Aufnahmen indizieren. Als strukturchemische Änderung gegenüber dem auf der Raumgruppe $R\bar{3}c$ basierenden Modell bietet sie einen frei wählbaren z-Ortsparameter für die La-Atome. Dies ist strukturchemisch sinnvoll, da jetzt die Lanthanatome auf die leichte Ortsänderung der O-Atome durch die MnO_6-Oktaeder durch "Nachrücken" reagieren können. Jedoch ist dieser Effekt erheblich kleiner als das Verdrehen der MnO_6-Oktaeder.

Für das auf dem Verdrehen der Oktaeder beruhende Strukturmodell wurde ein gleicher Leerstellengehalt sowie statistische Verteilung der La/Sr-Atome wie im vorherigen Modell angenommen. Der R-Wert verbessert sich für die gemessenen Intensitäten des Pulverdiffraktogramms auf R_{Fhkl} = 1.7%. Auffällig ist, dass die Strukturverfeinerung für dieses Modell einen isotropen Temperaturfaktor für die Sauerstoffatome liefert, der grob etwa doppelt so groß ist wie der für die Kationen. Dies ist plausibler als das Verhältnis der Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome und Kationen im Nichtüberstrukturmodell. Hier ist der Temperaturfaktor der Sauerstoffatome etwa fünfmal so groß wie die Temperaturfaktoren der Kationen.

Eine thermogravimetrische Messung wurde für die Reaktion von einem Eduktgemisch aus MnO_2, La_2O_3 und $SrCO_3$, das in einem stöchiometrischen Mengenverhältnis für ein $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$-Präparat vorlag, durchgeführt. Dabei wurde zwischenzeitlich im Verlauf der Heizphase vor Erreichen der maximalen Temperatur von 1350°C ein größerer Massenverlust gemessen als für die Reaktion zur Bildung von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ nötig gewesen wäre. Im weiteren Verlauf des Temperaturprogramms setzt eine Massenzunahme ein, die zu einem Massenüberschuss an Sauerstoff führt, so dass die Summenformel des Präparates, die keinerlei strukturelle Relevanz besitzt, unter der Annahme, dass nur eine Phase existiert, mit "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_{3.057}$" beschrieben werden kann.

Es wurden von der in der Thermowaage synthetisierten Probe zwei DSC-Messungen im zeitlichen Abstand von einigen Tagen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1350°C durchgeführt. Da beide Messkurven nahezu identisch waren, wurden die beim Aufheizen erzwungenen Änderungen der Substanz beim Abkühlen reversibel aufgehoben und es tritt keine Veränderung der Substanz beim mehrtägigen Lagern bei Raumtemperatur an der Luft auf. Die DSC-Kurven zeigen keine scharfen Peaks, daher liefert das Präparat keine scharfen Phasenübergänge innerhalb des vermessenen Temperaturbereichs. Sie zeigt aber während des Aufheizens zwei breite endotherme Banden. Da die erste Bande bei circa 70°C ihr Maximum erreicht, ist es plausibel anzunehmen, dass es sich bei diesem Prozess um die Abgabe von adsorbierten Wasser oder Kohlendioxid handelt. Bei der zweiten Bande die sich von circa 350°C über den gesamten gemessenen Temperaturbereich ausdehnt, muss es sich um eine kontinuierliche reversible Abgabe von Sauerstoff handeln.

5. Diskussion

5.1 Scandiumtrifluorid

Es ist gelungen, Scandiumtrifluorid in sehr reiner Form darzustellen. Weder konnten durch EDX-Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit Sauerstoffverunreinigungen nachgewiesen werden, noch zeigten Guinieraufnahmen oder Pulverdiffraktogramme des dargestellten Präparats Fremdphasen an. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die untersuchten Proben einphasig und ohne nennenswerte Verunreinigungen vorlagen. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit keine für die Einkristallstrukturuntersuchung hinreichend großen Kristalle synthetisiert werden. Deshalb wurden in dieser Arbeit auf Kristalle, die von W. Redlich und T. Petzel früher durch Transportreaktion hergestellt wurden [Redlich 83], zurückgegriffen. Auch Fedorov berichtete von der Schwierigkeit, größere Scandiumtrifluorid-Kristallite zu synthetisieren. Er führte diese Probleme auf die geringere Dichte des festen Scandiumtrifluorids gegenüber seiner flüssigen Phase und der damit verbundenen Ausdehnung beim Erstarren der Substanz zurück [Fedorov 95].

Während die von Redlich und Petzel mittels Transportreaktion [Redlich 83] synthetisierten Scandiumtrifluoridkristalle einen säulenförmigen Habitus und Abmessungen von einigen Zehntel Millimetern besaßen, zeigten die in der Knudsen-Effusionszelle hergestellten Kristallite starke Verwachsungen und die wenigen Kristalle mit klar strukturiertem Habitus konnten erst im Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden. Sie wiesen nicht vollständig ausgewachsene Oktaeder als Form auf, die typisch für kubische Symmetrie sind. Warum die dargestellten Kristalle signifikant unterschiedliche Kristallformen zeigten, ist nicht klar.

Das auf Guinierfilmaufnahmen und Röntgen-Pulverdiffraktometrie anhand des Reflexlinienmusters festgestellte kubische Kristallsystem stimmt mit der Mehrzahl der Veröffentlichungen [Jack 57], [Jack 59], [Petzel 96], [Redlich 83], [Spedding 74], [Rinehard 83] und [Muetterties 61] überein. Es steht im Gegensatz zu Veröffentlichungen von [Nowacki 39], [Ippolitov 70] und [Lösch 82], die als Kristallstruktur für ScF_3 eine schwache rhomboedrische Verzerrung des ReO_3-Strukturtyps publizierten. Daniel veröffentlichte für eine Reihe von dreiwertigen Übergangmetallfluoriden einen Phasenübergang von einer rhomboedrischen Tieftemperaturphase zu einer kubischen Phase für höhere Temperaturen [Daniel 90]. Ippolitov veröffentlichte einen polymorphen Phasenübergang für ScF_3 bei 1475°C [Ippolitov 70]. Dieser konnte jedoch von Spedding nicht bestätigt werden [Spedding 74]. Da auch Petzel mit DTA- und DSC-Messungen bis zum Schmelzpunkt (1822 K) keinen Phasenübergang messen konnte [Petzel 96], erscheinen verschiedene Modifikationen von Scandiumtrifluorid als Ursache für die oben benannten Unterschiede unwahrscheinlich. Die von Nowacki vermessene Probe zeigte im Pulverdiagramm neben der als ScF_3 bezeichneten Phase Sc_2O_3 als Verunreinigung. Es könnte daher auch die `ScF_3´-Phase mit Sauerstoff kontaminiert sein und sich damit die Abweichungen vom Kristallsystem erklären lassen. Ippolitov veröffentlichte Pulverdiagramme, die sich eindeutig kubisch indizieren lassen. Ferner zeigte seine ScF_3-Probe unter dem Polarisationsmikroskop keinerlei Lichtdurchlässigkeit bei gekreuzten Polarisatoren – ein Indiz für

ein kubisches hochsymmetrisches Kristallsystem. Für eine bessere rechnerische Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten d-Werten wurde das Pulverdiagramm dann rhomboedrisch indiziert unter der Annahme einer schwachen nicht messbaren rhomboedrischen Verzerrung der Elementarzelle. Sie lässt sich jedoch aus dem Aufspaltungsmuster seiner Beugungsdiagramme nicht erkennen. Lösch nahm das in früheren Artikeln publizierte rhomboedrische Kristallsystem als gegeben an. Er führte keine Pulvermessungen durch und konnte daher auch nicht am Aufspaltungsmuster der Röntgenlinien das Kristallsystem exakt überprüfen. Er erhielt aus Intensitätsmessungen am Einkristalldiffraktometer für eine schwach rhomboedrisch verzerrte Elementarzelle (α_{rho} = 89.87°) gute R-Werte, die er als Beleg für eine schwache rhomboedrische Verzerrung der Kristallstruktur annahm.

Der für die synthetisierten Proben durch Guiniermessungen bestimmten Gitterparameter (a = 4.0143(3) Å für die nicht sublimierte Probe und a = 4.0129(4) Å für die in der Knudsenzelle bei 1060°C sublimierte Probe) stimmen mit den von Greis et al. [Greis 91] ermittelten Gitterparameter (a = 4.0127(1) Å) sehr gut überein.

Die Ergebnisse aus der Verfeinerung der Einkristallreflexe liefern deutlich bessere R-Werte als die Pulverdiffraktometriemessung (ca. 2.5% gegenüber 13.2%). Dies kann auf nicht korrigierbare Textureffekte in der Pulvermessung zurückzuführen sein. Mit R_{Fhkl} für die Einkristallmessungen kleiner als 2.5% wurden gute Werte erzielt. Verfeinerungen der Einkristalldaten auf der Grundlage mit ionischen Formfaktoren liefern erkennbar bessere R-Werte als unter Verwendung von Formfaktoren für ungeladene Atome (90% Ionenanteil bei Raumtemperatur und 100% Ionenanteil bei –120°C). Dies ist für eine Metallfluoridverbindung zu erwarten und stimmt mit den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen von Fedorov [Fedorov 95] überein, der aufgrund der Leitfähigkeits-Temperaturkurve von Ionenleitung für diese Substanz ausging.

Während mit röntgenographischen Methoden keine Überstrukturreflexe detektierbar waren, wiesen einige HEED-Beugungsmuster sehr schwache Überstrukturreflexe auf. Es zeigte sich, dass einige Domänen Überstrukturreflexe besaßen, andere nicht. Dieser Sachverhalt lässt sich nur mit einer so hochauflösenden Methode wie der Elektronenbeugung zeigen. Sie kann Mikrostrukturen von 20 bis 80 Å erfassen. Ferner ist aufgrund der erheblich stärkeren Wechselwirkung der Elektronen diese Methode sensibel genug, um Reflexe zu messen, die bei Röntgenmethoden immer eine Intensität von “Null“ haben. Aufgrund der röntgenographischen Messergebnisse musste auch für die Domänen, die in der Elektronenbeugung eine Überstruktur zeigten, ein kubisches Kristallsystem angenommen werden. Die in Abschnitt 3.8 hergeleitete Überstruktur ergab sich aus Plausibilitätsüberlegungen heraus unter den Randbedingungen, dass keine Oktaeder-Verzerrung auftritt und zu einer Überstruktur führt. Durch gegeneinander alternierende Rotation der unverzerrten ScF_6-Oktaeder wird eine in alle drei Raumrichtungen verdoppelte Elementarzelle erzeugt. Diese Struktur ermöglicht eine geringfügige Bewegung der Fluoratome in Richtung der leeren Mitten der Mutterstruktur-Elementarzellen, die zu einer Verdichtung der Struktur führt. Das wechselseitige Verdrehen der Koordinationspolyeder ist ein bei dem verwandten Verbindungenstyp der Perowskite hinlänglich bekanntes Phänomen. Es tritt häufig bei zu kleinen A-Kationen auf und führt zu einer kompakteren Kristallstruktur. Da die Überstruktur zu schwach war, um sie mit röntgenographischen Messungen nachweisen zu können und nur in einem Teil der Domänen auftritt, blieb sie auch für das Strukturmodell zur Interpretation der Einkristall- und Pulverintensitäten unberücksichtigt. Jedoch weisen die signifikanten Verzerrungen der Schwingungsellipsoide der Fluoratome auf ihre Tendenz hin, sich aus den Sc-F-Sc-Verbindungslinien (= Kanten der kubischen Elementarzellen des ReO_3-Strukturtyps) herauszubewegen. Die Komponenten der anisotropen Schwingungsellipsoide, die die Auslenkung der F-Atome senkrecht zu den Kanten der Elementarzellen beschreiben, sind fünf-

fach (!) größer als die Komponenten für die kantenparallele Bewegung der F-Atome. Die Schwingungsellipsoide können aus formal-mathematischen Gründen nicht in die Mitten der leeren Elementarzellen ausgerichtet sein. Sie hätten sonst die Form von "Kleeblättern". Trotzdem bleibt die Verzerrung der Schwingungsellipsoide ein gewichtiges Indiz für ein Verschieben der Fluoratome in die leeren Mitten der Elementarzellen. Die daraus resultierende Überstruktur lässt sich jedoch nur mit Elektronenbeugung nachweisen.

5.2 Lanthanstrontiummanganit

Das durch die Summenformel "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_{3+\delta}$" gekennzeichnete System stellt unter den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Darstellungsbedingungen keine Strichphase dar. Vielmehr existiert aufgrund der gemessenen Guinierfilmaufnahmen für Proben unterschiedlicher Stöchiometrie ein Zusammensetzungsbereich von etwa $0 \le x \le 0.08$, in dem die Perowskitphase stabil ist. Die aus den Guinierfilmmessungen ermittelten hexagonalen Kristallparameter, die im Bereich von $a = 5.5235(12) - 5.5277(8)$ Å und $c = 13.3560(38) – 13.3698(14)$ Å liegen, liefern gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten ähnlicher Verbindungen ("$LaMnO_{3.09}$", $a_h = 5.531$ Å, $c_h = 13.344$ Å, [Takeda 91]; $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$: $a_h = 5.5133(1)$ Å, $c_h = 13.3660(3)$ Å, [Millini 94]). Das Fehlen einer messbaren Ab- bzw. Zunahme der Kristallparameter und des Volumens der Elementarzelle mit dem Leerstellengehalt auf den A-Lagen kann mit dem Beibehalten eines Netzwerkes aus eckenverknüpften MnO_6-Oktaedern, das für die räumliche Ausdehnung des Kristallgitters verantwortlich ist, erklärt werden.

Da sowohl Guinierfilme als auch Pulverdiffraktogramme eine rhomboedrische Aufspaltung der Reflexe zeigten, wurde für die Strukturberechnungen eine Elementarzelle angenommen, die sich von der kubischen Perowskit-Basisstruktur direkt ableitet, indem sie entlang der [111]-Richtung gestaucht wurde. Dieses in der hexagonalen Aufstellung der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) berechnete Modell liefert einen guten R-Wert von 2.3%. Die mit POWLS durchgeführten Strukturverfeinerungen führen zu brauchbaren Temperaturfaktoren für die Kationen ($B_{La/Sr} = 0.40$, $B_{Mn} = 0.52$) aber zu etwas zu großen Temperaturfaktoren für die Sauerstoffatome ($B_O = 2.65$). Ein weiterer Nachteil dieses Strukturmodells ist, dass es keinen kristallchemischen Grund liefert, warum sich die Elementarzelle verzerren sollte.

Die in den Elektronenbeugungsaufnahmen beobachtete zweifache Überstruktur ist die Folge einer wechselseitigen Verkippung der MnO_6-Oktaeder gegeneinander. Das so ermittelte Modell einer Überstruktur stimmt mit Ergebnissen von strukturchemischen Untersuchungen anhand von Neutronenbeugungsexperimenten an $La_{0.94}Mn_{0.98}O_3$ [Tofield 74] und Millini aus pulverdiffraktometrischen Messungen an $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [Millini 94] überein. Diese von beiden publizierte Überstruktur konnte durch zahlreiche für dieses Strukturmodell nötige Überstrukturreflexe in HEED-Aufnahmen direkt bewiesen werden. Weiterhin wurde ein Teil der Überstrukturreflexe, der sich strukturchemisch nicht mit der Oktaeder-Rotation erklären ließ, auf ein Verschieben (= "Nachrücken") der Lanthanatome in Richtung O-Atome zurückgeführt und das Modell wesentlich verbessert.

Die auf der Oktaeder-Rotation beruhenden Überstrukturreflexe können bei röntgenographischen Untersuchungen leicht übersehen werden, da sie relative Intensitäten besitzen, die bei den vorliegenden Proben kleiner als 2% sind. Die in der niedersymmetrischen Raumgruppe durch Verschieben der La-Atome entstehenden Überstrukturreflexe sind wegen der minimalen Bewegung der Atome aus ihren z-Lagen (Größenordnung ca. 0.008 Å) mit Röntgenbeugung nicht mehr detektier-

bar. In Elektronenbeugungsaufnahmen sind diese Reflexe aber aufgrund des stärkeren Streuvermögens der Atome gegenüber Elektronen deutlich sichtbar. HEED stellt also eine wichtige Ergänzung zu röntgenographischen Methoden dar. Die von Cerva [Cerva 95-1] publizierten Überstrukturreflexe der Substanz konnten ebenfalls gemessen und nun mit einem Strukturmodell erklärt werden.

Dieses wesentlich verbesserte Strukturmodell hob die Schwächen des "pulverdiffraktometrisch ermittelten Strukturmodells" auf. Dieses Modell macht die Stauchung der Perowskit-Basisstruktur entlang der [111]-Richtung und damit die auf Guinierfilmen gemessene Zellmetrik als Resultat gegenseitiger Oktaederkippungen plausibel. Verfeinerung des Strukturmodells auf der Grundlage der ermittelten Überstruktur führt zu einem verbesserten R-Wert (R_{Fhkl} = 1.6%) und zu besseren isotropen Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome (B_O = 1.00 Å^2, bei fast gleich bleibenden Temperaturfaktoren für die Kationen B_{Mn} = 0.56 Å^2, $B_{La/Sr}$ = 0.41 Å^2). Diese Werte stimmen von der Größenordnung mit einer etwas größeren Abweichung bei den La-Atomen mit den durch Neutronenbeugung an $La_{0.94}Mn_{0.98}O_3$ ermittelten Temperaturfaktoren überein (B_O = 1.10 Å^2, B_{Mn} = 0.50 Å^2, B_{La} = 0.92 Å^2) [Tofield 74].

Die thermogravimetrisch ermittelte Summenformel "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_{3.057}$" liefert eine Sauerstoffüberschussverbindung. Sauerstoffüberschuss wurde von van Roosmalen [van Roosmalen 94-1] für das System $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3+\delta}$ bei 1000°C unter Luftatmosphäre beobachtet. Auch das System "$LaMnO_{3+\delta}$" zeichnet sich durch Sauerstoffüberschuss aus. Strukturelle Untersuchungen der Defektchemie von "$LaMnO_{3+\delta}$" konnten interstitiellen Sauerstoffionen ausschließen [Tofield 74], [van Roosmalen 94-1] und Habekost 94]. Tofield konnte auf eine synthetisierte Verbindung der Summenformel "$LaMnO_{3.12}$" aus Neutronenbeugungsexperimenten und chemischer Analyse eine Besetzungsformel $La_{0.94}Mn^{3+}_{0.745}Mn^{4+}_{0.235}O_3$ angeben [Tofield 74]. Van Roosmalen ermittelte gleichen Leerstellenanteil auf den Lanthan und Mangan-Lagen für eine Probe der Summenformel $LaMnO_{3.158}$. Würde interstitieller Sauerstoff und eine zweite Phase ausgeschlossen, so würde mit Sauerstoffaufnahme eine Ausdünnung beider Kationengitter resultieren. Eine Formel, die die Besetzungsverhältnisse in der untersuchten Probe beschreibt, würde $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.90}Mn_{0.98}O_3$ lauten. Dies wirft die Frage nach den ermittelten Besetzungen der einzelnen Atomlagen auf: Für eine auf $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ präparierte Probe wird mittels Thermogravimetrie eine Stöchiometrie von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.90}Mn_{0.98}O_3$ ermittelt. Das beste Pulvermodell liefert für eine auf $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ präparierte Substanz Besetzungsverhältnisse, die sich in der Formel $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ widerspiegeln. Beide Auswertungen liefern etwas zu niedrige Besetzungen auf den A-Lagen. Dies könnte ein Indiz für eine geringfügige CO_2-Adsorption des Lanthanoxids vor der Präparation sein. Jedoch sind beide hier angewandten Methoden bezüglich der Analyse der Besetzungen der Atomlagen mit Fehlerquellen behaftet. Für die Auswertung von Röntgendaten ist dies die starke Wechselwirkung zwischen den Besetzungen der einzelnen Atomlagen und den dazugehörigen Temperaturfaktoren [Habekost 94], die eine sehr exakte Bestimmung der Besetzungen schwierig macht. Die Methode wird ferner weniger sensibel auf eventuelle Manganleerstellen kleineren Ausmaßes als auf Leerstellen auf den A-Lagen reagieren, da die A-Lagen mit Ionen höherer Ordnungszahl besetzt sind. Bei der thermogravimetrischen Messung ergaben sich Probleme mit der Basislinie, die auf Auftriebseffekte zurückzuführen sein könnten, so dass sich hier eine Herleitung der exakten Stöchiometrie verbietet.

DSC-Messungen zeigen, dass Sauerstoffabgabe beim Heizen und Sauerstoffaufnahme beim Kühlen der untersuchten Substanz völlig reversibel verlaufen. Aufgrund dieser Eigenschaft eignet sich diese und ähnliche Verbindungen als Redox-Katalysator [Chan 94]. Dabei beginnt der Sauerstoffaustausch mit der Umgebung ab einer Temperatur von 350°C und liegt damit deutlich unterhalb der von van Roosmalen [van Roosmalen 95] ermittelten Temperatur von 630°C für das System "$LaMnO_{3+\delta}$".

6. Anhang

6.1 Literaturübersicht

[Abbattista 81] F. Abbattista, M. L. Borlera, Ceramics International **7(4)** (1981) 137-41.

[Andersen 94] I. G. Andersen, E. K. Anderson, P. Norby, E. Skou, Journal of Solid State Chemistry **113** (1994) 320-6.

[Arnold 98] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, J. F. Nixon, Journal of the Chemical Society – Chemical Communications (1998) 797-8.

[Atabaeva 77] E. Ya. Atabaeva, N. A. Bendeliani, Soviet Physics Doklady **22(3)** (1977) 110-1.

[Banks 58] C. V. Banks, K. E. Burke, Analytica Chimica Acta **19** (1958) 239-43.

[Bednorz 86] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **64** (1986) 189-93.

[Beeston 90] B. E. P. Beeston, R. W. Horne, R. M. Markham, Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques, ed. A. M. Glauert, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1990, 4. Auflage.

[Bendeliani 75] N. A. Bendeliani, Soviet Physics Doklady **20**(1975) 847.

[Bethge 82] H. Bethge, J. Heydenreich: Elektronenmikroskopie in der Festkörper-physik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.

[v. Borris 49] B. v. Borris, Die Übermikroskopie, Saenger Verlag, Berlin 1949.

[Brauer 75] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Erster Band, ed. G. Brauer, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1975.

[Brüderl 94] G. Brüderl, Strukturauflösung und Strukturverfeinerung mit der Guinier-methode, Dissertation, 1994, Universität Erlangen-Nürnberg.

[Cashion 73] J. D. Cashion, D. B. Prowse, A. Vas, Journal of Physics C: Solid State Physics **6** (1973) 2611-23.

[Cashion 74] J. D. Cashion, M. A. Coulthard, D. B. Prowse, Journal of Physics C: Solid State Physics (1974) 3620-32.

[Cerva 95-1] H. Cerva, Journal of Solid State Chemistry **120** (1995) 175-81.

[Cerva 95-2] H. Cerva, Journal of Solid State Chemistry **114** (1995) 211-8.

[Chan 94] K. S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G. K. Chuah, J. Y. Lee, Applied Catalysis **A107** (1992) 201-27.

[Daniel 90] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, M. Leblanc, Physical Review B: Condensed Matter **42(16-B)** (1990) 10545-52.

[Doerffel 94] K. Doerffel, R. Geyer, H. Müller, Analytikum, 9. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart 1994.

[Elemans 71] J. B. A. A. Elemans, B. van Laar, K. R. van der Veen, B. O. Loopstra, Journal of Solid State Chemistry **3** (1971) 238-42.

[Elvers 93] Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ausgabe, Vol. **A22**, ed.: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz, VCH, Weinheim 1993.

[Fedorov 95] P. P. Fedorov, V. Trnovcova, G. I. Kocherba, B. P. Sobolev, Crystallography Reports **40(4)** (1995) 663-6.

[Fischer 37] W. Fischer, K. Brünger, H. Grieneisen, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **231** (1937) 54-62.

[Fischer 42] W. Fischer, R. Bock, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **249** (1942) 146-97, 157.

[Flegler 95] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens: Elektronenmikroskopie, Spektrum akademischer Verlag Heidelberg 1995.

[Galasso 59] F. Galasso, L. Katz, R. Ward, Journal of the American Chemical Society **81** (1959) 820-6.

[Galasso 90] F. Galasso, Perovskites and High T_c Superconductors, Goron and Breach Science Publishers, New York 1990.

[Glazer 72] A. M. Glazer, Acta Crystallographica Section B: **28** (1972) 3384-92.

[Gmelin 73] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Auflage, Seltenerdelemente, Teil A 2: Scandium: Geschichtliches – Vorkommen, begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. E. Pietsch, A. Kotowski, M. Becke-Goehring, K.-C. Buschbeck, herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1973.

[Gmelin 76] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Auflage, Seltenerdelemente Teil C 3: Sc, Y, La und die Lanthanoide: Verbindungen, begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft von R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowski, fortgeführt von M. Becke-Goehring, herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 1976.

[Goldschmidt 26] V. M. Goldschmidt, Skrifter Nordske Videnskap-Akad Oslo, I. Mat. Naturv. **Kl 8** (1926).

[Goldstein 00] J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Roming Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 2.Auflage, Plenum Pub. Corp. August 2000.

[Goodhew 91] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, Elektronenmikroskopie, McGraw-Hill Book Company, London 1991.

[Greis 74] O. Greis, T. Petzel, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **403** (1974) 1-96.

[Greis 76] O. Greis, Präparative, strukturelle und thermochemische Untersuchungen an Selten-Erd-Fluoriden unter besonderer Berücksichtigung der Elemente Samarium, Europium, Thulium und Ytterbium, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1976.

[Greis 82] O. Greis , J. M. Haschke in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 5, 387-460, ed: K. A. Gschneider Jr., L. Eyring, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1982.

[Greis 91] O. Greis, R. Ziel, H. J. Klammer, C. Sassin, A. Haase, B. Breidenstein, T. Petzel, JCPDS-ICDD 46-1243 (1991).

[Greis 99] mündliche Mitteilung von Prof. Dr. Dr. rer. nat. habil. O. Greis.

[Greulich 98] Lexikon der Physik, Herausgeber: W. Greulich, Spektrum akademischer Verlag GmbH, Heidelberg – Berlin 1998.

[Habekost 94] S. Habekost, P. Norby, J. E. Jörgensen, B. Lebech, Acta Chemica Skandinavica **48** (1994) 377-81.

[Hammouche 89] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, Materials Research Bulletin **24** (1989) 367-80.

[Hashimoto 87] T. Hashimoto, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, Journal of Crystal Growth **84** (1987) 207-211.

[Hazen 88] R. M. Hazen, Scientific American, June 1988 52-61.

[v. Heimendahl 70] M. v. Heimendahl, Einführung in die Elektronenmikroskopie, Vieweg Verlag, Braunschweig 1970.

[Hemminger 89] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag, Berlin 1989.

[Hepworth 57] M. A. Hepworth, K. H. Jack, Acta Crystallographica **10** (1957) 345.

[Hofmann 99] W. Hofmann, Höchstauflösende Pulverdiffraktometrie mit einer neuentwickelten Guinier-Bildplattenkamera, Dissertation 1999, TU-Clausthal.

[Hollemann 95] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, ed.: N. Wiberg, deGruyter Verlag Berlin – New York 1995.

[Horiuchi 87] H. Horiuchi, E. Ito, D. J. Weidner, American Mineralogist **72** (1987) 357-60.

[ICDD] ICDD-International Centre of Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273 USA, Internet Adresse: www.icdd.com.

[Int Tab A 89] International Tables for Crystallography, Vol A, ed. T. Hahn, Second revised edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1989, S. 536.

[Int Tab C 95-1] International Tables for Crystallography, Vol. C, ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1995, Tab. 4.2.6.8, 219-22.

[Int Tab C 95-2] International Tables for Crystallography, Vol. C, ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1995, Tab. 4.2.4.2, 193-9.

[Ippolitov 70] E. G. Ippolitov, A. G. Maklachkov, Russian Journal of Inorganic Chemistry **15(6)** (1970) 753-5.

[Ito 86] E. Ito, D. J. Weidner, Geophysical Research Letters **13** (1986) 464-6.

[Jack 57] K. H. Jack, Acta Crystallographica **10** (1957) 780.

[Jack 59] K. H. Jack, Structure Reports **23** (1959) 288-9.

[Jaenicke 92] S. Jaenicke, G. K. Chuah, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie **96(1)** (1992) 1-9.

[Jong, de 32] W. F. de Jong, Zeitschrift für Kristallographie **81** (1932) 314-5.

[Kleber 90] W. Kleber, J.-H. Bautsch, J. Bohm, Einführung in die Kristallographie, 17. Auflage, Verlag Technik GmbH Berlin 1990, S. 346.

[Kopf 86] J. Kopf, Beiträge zur Lösung strukturchemischer Probleme durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, Habilitationsschrift, Universität Hamburg 1986.

[Krischner 94] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-Methode, 5. Auflage, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.

[Kudoh 87] Y. Kudoh, E. Ito, H. Takeda, Physics and Chemistry of Minerals **14** (1987) 350-4.

[Lange 81] R. H. Lange, J. Blödorn, Das Elektronenmikroskop TEM + REM, Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York 1981.

[Li 93-1] Z. Li, L. Fuerst, D. Stöver, Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, June 1993, 343-6.

[Li 93-2] Z. Li, M. Behruzi, D. Stöver, Proceedings of the Electrochemical Society **93-4** (1993) 171-5.

[Lösch 82] R. Lösch, C. Hebecker, Z. Ranft, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **491** (1982) 199-202.

[Lui 75] L. Lui, Geophysical Research Letters **2** (1975) 417-9.

[Lundin 66] A. G. Lundin, S. P. Gabuda, Soviet Physics – Solid State **8(6)** (1966) 1495-9.

[Massa 96] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, B. G. Teubner Verlag Stuttgart 1996.

[Megaw 46] H. D. Megaw, Proceedings of the Physical Society **58** 133, 326 (1946).

[Meyer 14] R. J. Meyer, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **86** (1914) 257-90, 274.

[Millini 94] R. Millini, M. F. Gagliardi, G. Piro, Journal of Materials Sciences **29** (1994) 4065-9.

[Mizusaki 95] J. Mizusaki, H. Minamiue, T. Hashimoto, Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells **95-1** (1995) 444-53.

[Muetterties 61] E. L. Muetterties, J. E. Castle, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **18** (1961) 148-53.

[Müller 92] U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Verlag Stuttgart 1992.

[NatRu 75] Naturwissenschaftliche Rundschau **28** (1975) 221.

[Nowacki 39] W. Nowacki, Zeitschrift für Kristallographie **101** (1939) 273-83.

[Petzel 73] T. Petzel, Zeitschrift für Anorgische und Allgemeine Chemie **395** (1973) 1-18.

[Petzel 96] T. Petzel, F. Schneider, B. Hormann, Thermochimica Acta **276** (1996) 1-6.

[Redlich 83] W. Redlich, T. Petzel, Revue de Chimie Minerale **20** (1983) 54-9.

[Rinehart 83] G. H. Rinehart, R. G. Behrens, Journal of Less-Common Metals **75** (1980) 65-78.

[Ringwood 62] E. A. Ringwood, Journal of Geophysical Research **67(10)** (1962) 4005-10.

[Römpp 90] Römpp Chemie Lexikon, ed.: J. Falbe, M. Regitz, Thieme Verlag Stuttgart – New York, 9.Auflage 1990.

[Römpp 91] Römpp Chemie Lexikon, ed.: J. Falbe, M. Regitz, Thieme Verlag Stuttgart – New York, 9. Auflage, 1991.

[Römpp 98] Römpp Chemie Lexikon, ed.: J. Falbe, M. Regitz, Thieme Verlag Stuttgart – New York, 10. Auflage, 1998.

[van Roosmalen 91] J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, Journal of Solid State Chemistry **93** (1991) 212-9.

[van Roosmalen 94-1] J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholdt, Journal of Solid State Chemistry, **110** (1994) 100-5.

[van Roosmalen 94-2] J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, Journal of Solid State Chemistry **110** (1994) 106-8.

[van Roosmalen 94-3] J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, Journal of Solid State Chemistry **110** (1994) 109-112.

[van Roosmalen 95] J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, W. L. Ijdo, Journal of Solid State Chemistry **114** (1995) 516-23.

[Rösler 79] H. J. Rösler, Lehrbuch der Mineralogie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979.

[Sammes 93] N. M. Sammes, M. B. Philpps, Journal of Materials Science Letters **12** (1993) 829-30.

[Shannon 76] R. D. Shannon, Acta Crystallographica **A32** (1976) 751-67.

[Smagina 68] E. I. Smagina, V. S. Kutsev, I. E. Krauze, Nauchn. Tr. Nauchn. Issled. Proekt. Inst. Redkometal. Prom. **20** (1968) 58-68, 59-63. Chemical Abstracts **70** (1969) 118558.

[Spedding 74] F. H. Spedding, B. J. Beaudry, D. C. Henderson, J. Moorman, Journal of Chemical Physics **68** (1974) 1578-88.

[Takeda 91] Y. Takeda, T. Kojima, R. Kanno, N. Imanishi, G. Q. Shen, O. Yamamoto, Materials Research Bulletin **26** (1991) 153-62.

[Thakkar 92-1] Thakkar, Smith, in: International Tables of Crystallography Volume C, ed.: A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1995, Tab. 6.1.1.1, S. 479.

[Thakkar 92-2] Thakkar, Smith, in: International Tables of Crystallography Volume C, ed.: A J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1995, Tab. 6.1.1.3, S. 488.

[Tofield 74] B. C. Tofield, W. R. Scott, Journal of Solid State Chemistry **10** (1974) 183-94.

[Vogel 95] H. Vogel, Gerthsen Physik, 18. Auflage, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg 1995.

[West 92] A. R. West, Grundlagen der Festkörperchemie, VCH Weinheim, New York, Cambridge, Basel 1992.

[White 92] J. H. White, E. A. Needham, R. L. Cook, A. F. Sammells, Solid State Ionics **53-56** (1992) 149-61.

[Wu 87] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Physical Review Letters **58** (1987) 908-10.

[Zerr 95] A. Zerr, Schmelztemperaturen von (Mg,Fe)SiO_3-Perowskit und von MgO bei hohen Drücken, Dissertation, Universität Mainz 1995.

[Zhong-Tai 95] Z. Zhong-Tai, O. Lin, T. Zi-Long, Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells **95-1** (1995) 502-11.

[Ziel 95] R. Ziel, Programmanleitung zu HEED, Version 3.1 (Programm zur Indizierung von Elektronenbeugungsaufnahmen), 1995.

6.1.a Verwendete Programme

[ATOMS] A Computer Program for Displaying Atomic Structures, Version 3.1, Copyright E. Dowty.

[EGUIN-PC] Program for Length Corrections of Powder Diffraction Patterns with Internal Standards, O. Greis, P. Stede, H. Andreas, J.-H. Müller (1980).

[HEED] HEED version 3.1, Programm zur Indizierung von Elektronenbeugungs-aufnahmen, copyright R. Ziel 1995.

[LSUCRE] PC-Version von: Computer Program for Least Squares Unit Cell Refinements, H. T. Evans, D. E. Appleman, D. S. Handwerker, American Crystallographic Association, Cambridge, USA (1963).

[ORIGIN] Microcal Origin, Version 5.0 SR2, Microcal Software, Inc. Northampton, USA 1997.

[POWDER CELL] Programm zur Manipulation von Kristallstrukturen und Berechnung der Röntgendiffraktogramme für polykristalline Proben, Version 1.8, W. Kraus, G. Nolze, Bundesamt für Materialforschung und -prüfung, Berlin 1995.

[POWLS-80] Program for Calculation and Refinement of Powder Diffraction Data, G. Will, E. Jansen, W. Schäfer, KFA Jülich, Institut für Festkörper-forschung, 1983.

[POWLS-80-Erweiterungen] Programmzusätze für POWLS-80 durch R. Ziel, u.a. Einführung eines exponentiellen Korrekturfaktors in Abhängigkeit von 2θ für jede Intensität sowie die Ausgabe von konventionellen R-Werten (R_{Fhkl}), 1994.

[RAYFLEX] X-Ray Diffraction Software, Version 2.22, Rich.Seifert & Co. GmbH &Co KG, Ahrensburg, 1997.

[SHELXL 93] Röntgenstrukturanalyse-Programmsystem zur Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Diffraktionsdaten, G. Sheldrick 1993.

[SPECTRA 2] Automatic and interactive spectrum analysis, SEIFERT XDAL 3000 Software, Rich.Seifert & Co. GmbH &Co KG, Ahrensburg 1993.

6.2 Scandiumtrifluorid

6.2.1 Auswertung der HEED-Negative

hkl	R [mm]	d_{exp}	d_{ber}	K_{exp}
11-2	4.758	1.576	1.6383	7.795
12-3	7.283	1.030	1.0725	7.811
01-1	2.770	2.708	2.8375	7.860
-13-2	7.358	1.019	1.0725	7.891
-12-1	4.825	1.554	1.6383	7.905
-23-1	7.392	1.015	1.0725	7.928
-110	2.821	2.659	2.8375	8.005
-321	7.500	1.000	1.0725	8.044
-211	4.858	1.544	1.6383	7.959
-312	7.442	1.008	1.0725	7.981
-101	2.793	2.685	2.8375	7.925
-2-13	7.342	1.022	1.0725	7.874

Tabelle A-1: Vermessung der Zone $[111]_B$

Mittelwert $\overline{K}_{exp}$ = 7.915 Å·mm

Standardabweichung: σ_n = 0.072 Å·mm

$K_{exp,max}$ = 8.044 Å·mm

$K_{exp,min}$ = 7.795 Å·mm

Δ = 0.249 Å·mm

hkl	R [mm]	d_{exp}	d_{ber}	K_{exp}
100	1.784	4.204	4.0129	7.159
4-10	7.358	1.019	0.9733	7.161
3-10	5.658	1.326	1.2690	7.180
2-10	4.006	1.872	1.7946	7.189
3-20	6.492	1.155	1.1130	7.225
1-10	2.548	2.943	2.8375	7.230
2-30	6.525	1.149	1.1130	7.262
1-20	4.038	1.857	1.7946	7.247
1-30	5.750	1.304	1.2690	7.297
1-40	7.508	0.999	0.9733	7.307
010	1.820	4.121	4.0129	7.303
140	7.525	0.997	0.9733	7.324
130	5.775	1.299	1.2690	7.328
120	4.063	1.846	1.7946	7.292
230	6.575	1.141	1.1130	7.318
110	2.573	2.915	2.8375	7.301
320	6.517	1.151	1.1130	7.253
210	4.025	1.863	1.7946	7.223
310	5.725	1.310	1.2690	7.265
410	7.375	1.017	0.9733	7.178

Tabelle A-2: Vermessung der Zone $[001]_B$

Mittelwert $\overline{K}_{exp}$ = 7.252 Å·mm

Standardabweichung: σ_n = 0.055 Å·mm

$K_{exp,max}$ = 7.328 Å·mm

$K_{exp,min}$ = 7.159 Å·mm

Δ = 0.169 Å·mm

hkl	R [mm]	d_{exp}	d_{ber}	K_{exp}
100	1.980	3.788	4.0129	7.946
310	6.267	1.197	1.2690	7.953
210	4.456	1.683	1.7946	7.997
320	7.208	1.041	1.1130	8.022
110	2.837	2.644	2.8375	8.050
230	7.250	1.034	1.1130	8.069
120	4.500	1.667	1.7946	8.076
130	6.367	1.178	1.2690	8.080
010	2.008	3.735	4.0129	8.058
-130	6.325	1.186	1.2690	8.026
-120	4.483	1.673	1.7946	8.045
-230	7.217	1.039	1.1130	8.032
-110	2.812	2.667	2.8375	7.979
-320	7.133	1.051	1.1130	7.939
-210	4.417	1.698	1.7946	7.927
-310	6.250	1.200	1.2690	7.931

Tabelle A-3: Vermessung der Zone $[001]_B$

Mittelwert $\overline{K}_{exp}$ = 8.008 Å·mm

Standardabweichung: σ_n = 0.053 Å·mm

$K_{exp,max}$ = 8.080 Å·mm

$K_{exp,min}$ = 7.927 Å·mm

Δ = 0.153 Å·mm

hkl	R [mm]	d_{exp}	d_{ber}	K_{exp}
-110	2.538	2.955	2.8375	7.202
-221	5.400	1.389	1.3376	7.223
-111	3.130	2.396	2.3168	7.252
-223	7.500	1.000	0.9733	7.300
-112	4.483	1.673	1.6383	7.344
-113	6.092	1.231	1.2099	7.371
001	1.857	4.039	4.0129	7.452
1-13	6.125	1.224	1.2099	7.411
1-12	4.506	1.664	1.6383	7.382
2-23	7.575	0.990	0.9733	7.373
1-11	3.153	2.379	2.3168	7.305
2-21	5.444	1.378	1.3376	7.282

Tabelle A-4: Vermessung der Zone $[110]_B$

Mittelwert $\overline{K}_{exp}$ = 7.325Å·mm

Standardabweichung: σ_n = 0.074 Å·mm

$K_{exp,max}$ = 7.452 Å·mm

$K_{exp,min}$ = 7.202 Å·mm

Δ = 0.250 Å·mm

Berechnete d-Werte zur Auswertung der HEED-Aufnahmen

Aus der Auswertung der Guinierfilmaufnahme ergibt sich für den kubischen Gitterparameter:
Basisstrukturmodel: a_b = 4.0129(4) Å
Überstrukturmodel: $a_{cs} = 2a_b$ = 8.0258(8) Å
Indizes: `b´ : Basisstruktur
`cs´ : cubic superstructure

d_{ber} [Å]	h_b	k_b	l_b	h_{cs}	k_{cs}	l_{cs}	d_{ber} [Å]	h_b	k_b	l_b	h_{cs}	k_{cs}	l_{cs}	d_{ber} [Å]	h_b	k_b	l_b	h_{cs}	k_{cs}	l_{cs}
5.6751				1	1	0	1.3764				5	0	3	1.0922				7	2	1
4.6337				1	1	1	1.3764				4	3	3	1.0922				7	1	2
4.0129	1	0	0	2	0	0	1.3566				5	3	1	1.0922				6	3	3
3.2765				2	1	1	1.3566				5	1	3	1.0725	3	2	1	6	4	2
2.8375	1	1	0	2	2	0	1.3376	3	0	0	6	0	0	1.0725				6	2	4
2.6753				2	2	1	1.3376	2	2	1	4	4	2	1.0630				7	2	2
2.5380				3	0	1	1.3020				6	1	1	1.0630				5	4	4
2.5380				3	1	0	1.3020				5	2	3	1.0538				7	0	3
2.4199				3	1	1	1.3020				5	3	2	1.0538				7	3	0
2.3168	1	1	1	2	2	2	1.2690	3	1	0	6	2	0	1.0449				7	3	1
2.1450				3	1	2	1.2690				6	0	2	1.0449				5	5	3
2.1450				3	2	1	1.2534				6	1	2	1.0449				7	1	3
2.0065	2	0	0	4	0	0	1.2534				6	2	1	1.0276				6	3	4
1.9465				3	2	2	1.2534				4	4	3	1.0276				6	4	3
1.8917				4	1	1	1.2384				5	1	4	1.0193				7	2	3
1.8917				3	3	0	1.2384				5	4	1	1.0193				6	1	5
1.8412				3	3	1	1.2239				5	3	3	1.0193				7	3	2
1.7946				4	0	2	1.2099	3	1	1	6	2	2	1.0193				6	5	1
1.7946	2	1	0	4	2	0	1.1964				5	4	2	1.0032	4	0	0	8	0	0
1.7514				4	1	2	1.1964				5	2	4	0.9955				6	2	5
1.7514				4	2	1	1.1833				6	1	3	0.9955				6	5	2
1.7111				3	3	2	1.1833				6	3	1	0.9879				7	4	1
1.6383	2	1	1	4	2	2	1.1584	2	2	2	4	4	4	0.9879				5	5	4
1.5740				4	3	1	1.1465				6	3	2	0.9879				7	1	4
1.5740				5	0	1	1.1465				6	2	3	0.9879				8	1	1
1.5740				4	1	3	1.1350				5	3	4	0.9805				7	3	3
1.5740				5	1	0	1.1350				7	0	1	0.9733				8	0	2
1.5446				3	3	3	1.1350				7	1	0	0.9733	4	1	0	8	2	0
1.5446				5	1	1	1.1350				5	5	0	0.9733	3	2	2	6	4	4
1.4904				4	2	3	1.1350				5	4	3	0.9662				7	4	2
1.4904				4	3	2	1.1238				5	5	1	0.9662				7	2	4
1.4653				5	1	2	1.1238				7	1	1	0.9662				8	2	1
1.4653				5	2	1	1.1130	3	2	0	6	4	0	0.9662				8	1	2
1.4188	2	2	0	4	4	0	1.1130				6	0	4	0.9593				6	3	5
1.3971				4	4	1	1.1024				6	1	4	0.9593				6	5	3
1.3971				5	2	2	1.1024				6	4	1	0.9458	3	3	0	6	6	0
1.3764				5	3	0	1.0922				5	5	2	0.9458	4	1	1	8	2	2

Tab. A-5: d-Werte aus Guinierfilmdaten (Gitterparameter a) und den Raumgruppen $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221, Basisstruktur, `b´) sowie $Pn\bar{3}$ (Nr. 201, kubische Überstruktur `cs´)

6.2.2 Erzeugung der Sc_8F_{24}-Überstruktur

RG	Lagen			Basisstruktur	Überstruktur
Ia-3d 230	16a -3 16b .32 24c 2.22 24d -4.. 32e .3.	0 0 0 1/8 1/8 1/8 1/8 0 ¼ 3/8 0 ¼ x x x	symmetrischte Lage besitzt zu hohe Multiplizität für die Sc-Atome	-	-
Im-3m 229	2a m-3m; 6b 4/mm. m 8c .-3m 12d -4m.2 12e 4m.m 16f .3m 24g mm2.. 24 h 48i ..2	0 0 0 0 ½ ½ ¼ ¼ ¼ ¼ 0 ½ x 0 0 x x x x 0 ½ 0 y y	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage F-Atome F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 2a, 6b F: 12d 12e x=¼	Sc: 2a, 6b F: 12d 12e x≠¼ Jedes 2. F-Atom wird auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben.
Fd-3c 228	16a 23. 32b .32	0 0 0 ¼ ¼ ¼	symmetrischste Lage besitzt zu hohe Multiplizität für Sc-Atome	-	-
Fd-3m 227	8a -43m 8b -43m 16c .-3m 16d .-3m 32e .3m	¾ ¼ ¾ ¼ ¾ ¼ 0 0 0 ½ ½ ½ x x x	Keine Lagen für die Sc-Atome	-	-
Fm-3c 226	8a 432 8b m-3 24c -4m.2 24d 4/m.. 48e mm ..	¼ ¼ ¼ 0 0 0 ¼ 0 0 0 ¼ ¼	nicht passende Lage Sc-Atome F-Atome nicht passende Lage	Sc: 8b F: 24c	keine Freiheitsgerade für F-Atome in den Lagen 24c
Fm-3m 225	4a m-3m 4b m-3m 8c -43m 24d m.mm 24e 4m .m 32f	0 0 0 ½ ½ ½ ¼ ¼ ¼ 0 ¼ ¼ x 0 0	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome	Sc: 4a, 4b F: 24e mit x = ¼	Sc 4a, 4b F: 24 e mit x ≠ ¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben
Pn-3m 224	2a -43m 4b .-3m 4c .-3m 6d -42 .m 8e . 3m 12f 2 . 22 12g 2.mm 24h 2 . 24i . . 2 24j . . 2 24k . . m 48 l	¼ ¼ ¼ 0 0 0 ½ ½ ½ ¼ ¾ ¾ x x x ½ ¼ ¾ x ¼ ¼ x ¼ ¾ ½ y y+ ½ ½ y –y x x z	nicht passende Lage Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome	Sc: 4b, 4c F: 24k mit x=0 und z=¼	Sc: 4a, 4b F: 24k mit x≠0 und z≠¼ F-Atome werden in Richtung der Zentren der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben

Tab. A-6, Teil 1: Erzeugung der Sc_8F_{24}-Überstruktur

RG	Lagen			Basisstruktur	Überstruktur
Pm-3n 223	2a m-3. 6b mmm.. 6c -4m . 2 6d -4m . 2 8e .32 12f mm2.. 12g mm2.. 12h mm2.. 16i .3. 24j . . 2 24k m . . 48l	0 0 0 0 ½ ½ ¼ 0 ½ ¼ ½ 0 ¼ ¼ ¼ x 0 0 x 0 ½ x ½ 0 x x x ¼ y y+ ½ 0 y z	Sc-Atome Sc-Atome F-Atome F-Atome nicht passende Lage F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 2a, 6b F: 6c, 6d 12f mit x=¼	Sc: 2a, 6b F: 6c, 6d 12f mit x≠¼ Jedes 2. F-Atom wird auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben.
Pn-3n 222	2a 432 6b 42.2 8c .-3. 12d -4.. 12e 4.. 16f .3. 24g 2.. 24h ..2 48 i 1	¼ ¼ ¼ ¾ ¼ ¼ 0 0 0 0 ¾ ¼ x ¼ ¼ x x x x ¾ ¼ ¼ y y	nicht passende Lage nicht passende Lage Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome	Sc: 8c F: 24h mit y=0	Sc: 8c F: 24h mit y≠0 F-Atome werden in Richtung der Zentren der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben
Pm-3m 221	1a m-3m 1b m-3m 3c 4/mm.m 3d 4/mm.m 6e 4m .m 6f 4m .m 8g .3m 12h mm2.. 12i m .m 2 12j m .m 2 24k m . . 24l m . . 24m . .m 48n	0 0 0 ½ ½ ½ 0 ½ ½ ½ 0 0 x 0 0 x ½ ½ x x x x ½ 0 0 y y ½ y y 0 y z ½ y z x x z	Sc-Atom Sc-Atom Sc-Atome Sc-Atome F-Atome F-Atome nicht passende Lage F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 1a, 1b, 3c, 3d F: 6e mit x=¼ 6f mit x=¼ 12h mit x=¼	Sc: 1a, 1b, 3c, 3d F: 6e mit x≠¼ 6f mit x≠¼ 12h mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben
I-43d 220	12a -4.. 12b -4.. 16c .3. 24d 2.. 48e 1	3/8 0 ¼ 7/8 0 ¼ x x x x 0 ¼ x y z	zu hohe Multiplizität für die Sc-Atome	-	-
F-43c 219	8a 23. 8b 23. 24c -4.. 24d -4.. 32e .3.	0 0 0 ¼ ¼ ¼ 0 ¼ ¼ ¼ 0 0 x x x	Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome nicht passende Lage	Sc: 8a F: 24d	Lagen der F-Atome sind nicht variabel
P-43n 218	2a 23. 6b 222.. 6c -4.. 6d -4.. 8e .3. 12f 2 . . 12g 2 . . 12h 2 . . 24i 1	0 0 0 0 ½ ½ ¼ ½ 0 ¼ 0 ½ x x x x 0 0 x ½ 0 x 0 ½ x y z	Sc-Atome Sc-Atome F-Atome F-Atome nicht passende Lage F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 2a, 6b F: 6c, 6d, 12f mit x=¼	Sc: 2a, 6b F: 6c, 6d, 12f mit x≠¼ Jedes 2. F-Atom wird auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben.

Tab. A-6, Teil 2: Erzeugung der Sc_8F_{24}-Überstruktur

RG	Lagen			Basisstruktur	Überstruktur
I-43m 217	2a -43m 6b -42.m 8c .3m 12d -4.. 12e 2.mm 24f 2 . . 24g . .m 48h 1	0 0 0 0 ½ ½ x x x ¼ ½ 0 x 0 0 x ½ 0 x x z x y z	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage F-Atome F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 2a, 6b F: 12d, 12e mit x=¼	Sc: 2a, 6b F: 12d, 12e mit x≠¼ Jedes 2. F-Atom wird auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben.
F-43m 216	4a -43m 4b -43m 4c -43m 4d -43m 16e .3m 24f 2 .mm 24g 2 .mm 48 ..m 96i 1	0 0 0 ½ ½ ½ ¼ ¼ ¼ ¾ ¾ ¾ x x x x 0 0 x ¼ ¼ x x z x y z	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome nicht passende Lage	Sc: 4a, 4b F: 24f mit x=¼	Sc: 4a, 4b F: 24f mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben
P-43m 215	1a -43m 1b -43m 3c -42 .m 3d -42 .m 4e .3m 6f 2.mm 6g 2.mm 12h 2 . . 12i . .m 24j 1	0 0 0 ½ ½ ½ 0 ½ ½ ½ 0 0 x x x x 0 0 x ½ ½ x ½ 0 x x z x y z	Sc-Atom Sc-Atom Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage F-Atome F-Atome F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 1a, 1b, 3c, 3d F: 6f mit x=¼ 6g mit x=¼ 12h mit x=¼	Sc: 1a, 1b, 3c, 3d F: 6f mit x≠¼ 6g mit x≠¼ 12h mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben
$I4_132$ 214	8a .32 8b .32 12c 2.22 12d 2.22 16e .3. 24f 2.. 24g ..2 24h ..2 48i 1	1/8 1/8 1/8 7/8 7/8 7/8 1/8 0 ¼ 5/8 0 ¼ x x x x 0 ¼ 1/8 y y+¼ 1/8 y -y+¼ x y z	keine passenden Sc-Lagen	-	-
$P4_132$ 213	4a .32 4b .32 8c .3. 12d ..2 24e 1	3/8 3/8 3/8 7/8 7/8 7/8 x x x 1/8 y -y+¼ x y z	keine passenden Sc-Lagen	-	-
$P4_332$ 212	4a .32 4b .32 8c .3. 12d ..2 24e 1	3/8 3/8 3/8 5/8 5/8 5/8 x x x 1/8 y -y+¼ x y z	keine passenden Sc-Lagen	-	-

Tab. A-6, Teil 3: Erzeugung der Sc_8F_{24}-Überstruktur

RG	Lagen			Basisstruktur	Überstruktur
I432 211	2a 432 6b 42.2 8c .32 12d 2.22 12e 4.. 16f .3. 24g 2.. 24h ..2 24i ..2 48j 1	0 0 0 0 ½ ½ ¼ ¼ ¼ ¼ ½ 0 x 0 0 x x x x ½ 0 0 y y ¼ y -y+ ½ x y z	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage F-Atome F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 2a, 6b F: 12d, 12e mit x=¼	Sc: 2a, 6b F: 12d, 12e mit x≠¼ Jedes 2. F-Atom wird auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben.
$F4_132$ 210	8a 23. 8b 23. 16c .32 16d .32 32e .3.	0 0 0 ½ ½ ½ 1/8 1/8 1/8 5/8 5/8 5/8 x x x	keine passenden Lagen	-	-
F432 209	4a 432 4b 432 8c 23. 24d 2.22 24e 4.. 32f .3.	0 0 0 ½ ½ ½ ¼ ¼ ¼ 0 ¼ ¼ x 0 0 x x x	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome	Sc 4a, 4b F: 24e mit x=¼	Sc 4a, 4b F: 24e mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben
$P4_232$ 208	2a 23. 4b .32 4c .32 6d 222.. 6e 2.22 6f 2.22 8g .3. 12h 2.. 12i 2.. 12j 2.. 12k ..2 12l ..2 24m 1	0 0 0 ¼ ¼ ¼ ¾ ¾ ¾ 0 ½ ½ ¼ 0 ½ ¼ ½ 0 x x x x 0 0 x 0 ½ x ½ 0 ¼ y -y+ ½ ¼ y y+ ½ x y z	Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage Sc-Atome F-Atome F-Atome nicht passende Lage F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc. 2a, 6d F: 6e, 6f 12h mit x=¼	Sc. 2a, 6d F: 6e, 6f 12h mit x≠¼ Jedes 2. F-Atom wird auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben.
P432 207	1a 432 1b 432 3c 42.2 3d 42.2 6e 4.. 6f 4.. 8g .3. 12h 2.. 12i ..2 12j ..2 24k 1	0 0 0 ½ ½ ½ 0 ½ ½ ½ 0 0 x 0 0 x ½ ½ x x x x ½ 0 0 y y ½ y y x y z	Sc-Atom Sc-Atom Sc-Atome Sc-Atome F-Atome F-Atome nicht passende Lage F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 1a, 1b, 3c, 3d F: 6e mit x=¼ 6f mit x=¼ 12h mit x=¼	Sc: 1a, 1b, 3c, 3d F: 6e mit x≠¼ 6f mit x≠¼ 12h mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben
Ia-3 206	8a .-3. 8b .-3. 16c .3. 24d 2 48e 1	0 0 0 ¼ ¼ ¼ x x x x 0 ¼ x y z	Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome	Sc: 8a F: 24d mit x=0	Sc: 8a F: 24d mit x≠0 F-Atome werden in Richtung der Flächenmitten der Elementarzellen der Basisstruktur verschoben

Tab. A-6, Teil 4: Erzeugung der Sc_8F_{24}-Überstruktur

RG	Lagen			Basisstruktur	Überstruktur
Pa-3 205	4a .-3. 4b .-3. 8c .3. 24d 1	0 0 0 ½ ½ ½ x x x x y z	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage F-Atome	Sc: 4a, 4b F: 24d ¼ 0 0	Sc: 4a, 4b F: 24d y,z≠0, auch x≠¼ möglich F-Atome werden in Richtung der Zentren der Elementarzellen der Basisstruktur ver-schoben
Im-3 204	2a m-3. 6b mmm.. 8c .-3. 12d mm2.. 12e mm2.. 16f .3. 24g m.. 48h 1	0 0 0 0 ½ ½ ¼ ¼ ¼ x 0 0 x 0 ½ x x x 0 y z x y z	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage F-Atome F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 2a, 6b F: 12d mit x= ¼ 12e mit x= ¼	Sc: 2a, 6b F: 12d x≠ ¼ 12e x≠ ¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementar-zellen der Basisstruktur verschoben
Fd-3 203	8a 23. 8b 23. 16c .-3. 16d .-3. 32e .3.	1/8 1/8 1/8 5/8 5/8 5/8 0 0 0 ½ ½ ½ x x x	keine passenden Lagen	-	-
Fm-3 202	4a m-3. 4b m-3. 8c 23. 24d 2/m.. 24e mm2.. 32f .3.	0 0 0 ½ ½ ½ ¼ ¼ ¼ 0 ¼ ¼ x 0 0 x x x	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome	Sc: 4a, 4b F: 24e mit x=¼	Sc: 4a, 4b F: 24e mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementar-zellen der Basisstruktur verschoben
Pn-3 201	2a 23. 4b .-3. 4c .-3. 6d 222.. 8e .3. 12f 2.. 12g 2.. 24h 1	¼ ¼ ¼ 0 0 0 ½ ½ ½ ¼ ¾ ¾ x x x x ¼ ¼ x ¾ ¼ x y z	nicht passende Lage Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome	Sc: 4b, 4c F: 24h = ¼ 0 0	Sc: 4b, 4c F: 24h = ¼ y z, mit y,z≠0 und y=-z (keine Oktaeder-Verzerrung) F-Atome werden in Richtung der Zentren der Elementarzellen der Basisstruktur ver-schoben
Pm-3 200	1a m-3. 1b m-3. 3c mmm.. 3d mmm.. 6e mm2.. 6f mm2.. 6g mm2.. 6h mm2.. 8i .3. 12j m.. 12k m.. 24l 1	0 0 0 ½ ½ ½ 0 ½ ½ ½ 0 0 x 0 0 x 0 ½ x ½ 0 x ½ ½ x x x 0 y z ½ y z x y z	Sc-Atom Sc-Atom Sc-Atome Sc-Atome F-Atome F-Atome F-Atome F-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage	Sc: 1a, 1b 3c, 3d F: 6e, 6f, 6g, 6h} mit x=¼ für alle Lagen	Sc: 1a, 1b 3c, 3d F: {6e, 6f, 6g, 6h} mit x≠¼ für alle Lagen F-Atome werden auf den Kanten der Elementar-zellen der Basisstruktur verschoben

Tab. A-6, Teil 5: Erzeugung der Sc_8F_{24}-Überstruktur

RG	Lagen			Basisstruktur	Überstruktur
$I2_13$ 199	8a .3. 12b 2.. 24c 1	x x x x 0 ¼ x y z	Sc-Atome F-Atome nicht passende Lage	Sc: 8a 0 0 0 F: 12b 0 0 ¼ ½ 0 ¼	Sc: 8a 0 0 0 F: 12b 0.05 0 ¼ 0.55 0 ¼ (x≠0, ½) F-Atome werden in Richtung der Flächen-mitten der Elementar-zellen der Basisstruktur verschoben
$P2_13$ 198	4a .3. 12b 1	x x x x y z	Sc-Atome F-Atome	Sc: 2 x: 4a 0 0 0 ½ ½ ½ F: 2x: 12b ¼ 0 0 ¼ ½ ½	Sc: 2 x: 4a 0 0 0 ½ ½ ½ F: 2 x: 12b, ¼ y≠0 z≠0 ¼ y≠½ z≠½ F-Atome werden in Richtung der Zentren der Elementarzellen der Basisstruktur ver-schoben
I23 197	2a 23. 6b 222.. 8c .3. 12d 2.. 12e 2.. 24f 1	0 0 0 0 ½ ½ x x x x 0 0 x ½ 0 x y z	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage F-Atome F-Atome nicht passende Lage	Sc: 2a, 6b F: 12d mit x=¼ 12e mit x=¼	Sc: 2a, 6b F: 12d mit x≠¼ 12e mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementar-zellen der Basisstruktur verschoben
F23 196	4a 23. 4b 23. 4c 23. 4d 23. 16e .3. 24f 2.. 24g 2.. 48h 1	0 0 0 ½ ½ ½ ¼ ¼ ¼ ¾ ¾ ¾ x x x x 0 0 x ¼ ¼ x y z	Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage nicht passende Lage nicht passende Lage F-Atome nicht passende Lage	Sc: 4a, 4b F: 24f mit x=¼	Sc: 4a, 4b F: 24f mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementar-zellen der Basisstruktur verschoben
P23 195	1a 23. 1b 23. 3c 222.. 3d 222.. 4e .3. 6f 2.. 6g 2.. 6h 2.. 6i 2.. 12j 1	0 0 0 ½ ½ ½ 0 ½ ½ ½ 0 0 x x x x 0 0 x 0 ½ x ½ 0 x ½ ½ x y z	Sc-Atom Sc-Atom Sc-Atome Sc-Atome nicht passende Lage F-Atome F-Atome F-Atome F-Atome nicht passende Lage	Sc: 1a, 1b, 3c,3d F: 6f mit x=¼ 6g mit x=¼ 6h mit x=¼ 6i mit x=¼	Sc: 1a, 1b, 3c,3d F: 6f mit x≠¼ 6g mit x≠¼ 6h mit x≠¼ 6i mit x≠¼ F-Atome werden auf den Kanten der Elementar-zellen der Basisstruktur verschoben

Tab. A-6, Teil 6: Erzeugung der Sc_8F_{24}-Überstruktur

6.3 Lanthanstrontiummanganit

6.3.1 Auswertung der Guinierfilme

N	H	K	L	D CALC [Å]	D OBS [Å]	LAMBDA [Å]	2-THETA CALC [°]	2-THETA OBS [°]	2-THETA DIFF [°]	WEIGHT
1	1	0	1	3.889703	3.889674	1.5406	22.84423	22.8444	-0.00017	1
2	1	1	0	2.761939	2.762588	1.5406	32.38892	32.3811	0.00782	1
3	0	1	2	2.739074	2.739550	1.5406	32.66682	32.6610	0.00583	1
4	0	2	1	2.251970	2.251801	1.5406	40.00438	40.0075	-0.00312	1
5	0	0	3	2.227283	2.227798	1.5406	40.46707	40.4573	0.00977	1
6	2	0	2	1.944852	1.944117	1.5406	46.66562	46.6843	-0.01868	1
7	2	1	1	1.745341	1.745125	1.5406	52.37963	52.3866	-0.00697	1
8	1	1	3	1.733773	1.734707	1.5406	52.75600	52.7254	0.03060	1
9	3	0	0	1.594606	-	1.5406	57.77167	-	-	-
10	1	2	2	1.590169	-	1.5406	57.94815	-	-	-
11	1	0	4	1.577077	1.577217	1.5406	58.47556	58.4699	0.00566	1
12	2	2	0	1.380970	1.381023	1.5406	67.80710	67.8041	0.00300	1
13	0	2	4	1.369537	1.369679	1.5406	68.45119	68.4431	0.00809	1
14	1	3	1	1.301385	-	1.5406	72.58504	-	-	-
15	3	0	3	1.296568	1.296500	1.5406	72.89799	72.9024	-0.00440	1
16	0	1	5	1.287092	1.286740	1.5406	73.52234	73.5458	-0.02346	1
17	3	1	2	1.233111	1.234051	1.5406	77.31742	77.2476	0.06982	R, 1
18	2	1	4	1.226976	1.227823	1.5406	77.77651	77.7128	0.06371	R, 1

Tab. A-7: Verfeinerung der mit Guinierfilmaufnahmen gemessenen d-Werte mit LSUCRE
R: `rejected´; nicht zur Verfeinerung der Gitterparameter herangezogene Reflexe.
Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1.00}MnO_3$" präparierte Probe

H	K	L	d_{LSUCRE} [Å]	d_{EGUIN} [Å]	$2\theta_{exp}$ [°]	Int_{Film}	d_{JCPDS} [Å]	Int_{JCPDS}
1	0	1	3.889703	3.889674	22.8444	stark	3.8983	13
1	1	0	2.761939	2.762588	32.3811	stark	2.7680	67
0	1	2	2.739074	2.739550	32.6610	stark	2.7422	100
0	2	1	2.251970	2.251801	40.0075	stark	2.2563	19
0	0	3	2.227283	2.227798	40.4573	mittel	2.2291	8
2	0	2	1.944852	1.944117	46.6843	stark	1.9479	47
2	1	1	1.745341	1.745125	52.3866	schwach	1.7487	4
1	1	3	1.733773	1.734707	52.7254	schwach	1.7357	5
3	0	0	1.594606	-	-	-	1.5980	14
1	2	2	1.590169	-	-	stark *)	1.5930	21
1	0	4	1.577077	1.577217	58.4699	stark	1.5782	17
2	2	0	1.380970	1.381023	67.8041	mittel	1.3837	8
0	2	4	1.369537	1.369679	68.4431	mittel	1.3709	15
1	3	1	1.301385	-	-	-	1.3039	1
3	0	3	1.296568	1.296500	72.9024	sehr schwach	1.2985	2
0	1	5	1.287092	1.286740	73.5458	sehr schwach	1.2880	1
3	1	2	1.233111	1.234051	77.2476	stark	1.2354	9
2	1	4	1.226976	1.227823	77.7128	stark	1.2285	8

Tab. A-8: Vergleich der Daten des gemessenen Guinierfilms mit Literaturdaten
Experimentelle Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1.00}MnO_3$" präparierte Probe
Literaturdaten: JCPDS: 40-1100 (T. Hashimoto et al., J. Cryst. Growth **84** (1987) 207)
*) Da die Reflexe für die Netzebenen (300) und (122) auf dem Guinierfilm zusammenfielen, wurden sie nicht für die Auswertung herangezogen.

N	H	K	L	D CALC [Å]	D OBS [Å]	LAMBDA [Å]	2-THETA CALC [°]	2-THETA OBS [°]	2-THETA DIFF [°]	WEIGHT
1	1	0	1	3.891111	3.890699	1.5406	22.83585	22.8383	-0.00245	1
2	1	1	0	2.763258	2.763942	1.5406	32.37304	32.3648	0.00824	1
3	0	1	2	2.739754	2.739289	1.5406	32.65849	32.6642	-0.00571	1
4	0	2	1	2.252958	2.252957	1.5406	39.98609	39.9861	-0.00001	1
5	0	0	3	2.227587	2.227761	1.5406	40.46131	40.4580	0.00331	1
6	2	0	2	1.945555	1.945655	1.5406	46.64774	46.6452	0.00254	1
7	2	1	1	1.746134	1.746005	1.5406	52.35404	52.3582	-0.00416	1
8	1	1	3	1.734242	1.734634	1.5406	52.74062	52.7278	0.01282	1
9	3	0	0	1.595368	1.595881	1.5406	57.74150	57.7212	0.02030	1
10	1	2	2	1.590806	1.590604	1.5406	57.92277	57.9308	-0.00803	1
11	1	0	4	1.577351	1.577462	1.5406	58.46443	58.4599	0.00453	1
12	2	2	0	1.381629	1.381382	1.5406	67.77034	67.7841	-0.01376	1
13	0	2	4	1.369877	1.369681	1.5406	68.43185	68.4430	-0.01115	1
14	1	3	1	1.301989	1.301992	1.5406	72.54597	72.5458	0.00018	1
15	3	0	3	1.297037	1.297276	1.5406	72.86738	72.8518	0.01558	1
16	0	1	5	1.287300	1.288122	1.5406	73.50855	73.4539	0.05465	1
17	3	1	2	1.233643	1.233566	1.5406	77.27793	77.2836	-0.00567	1
18	2	1	4	1.227336	1.227231	1.5406	77.74940	77.7573	-0.00790	1

Tab. A-9: Verfeinerung der mit Guinierfilmaufnahmen gemessenen d-Werte mit LSUCRE
R: `rejected´; nicht zur Verfeinerung der Gitterparameter herangezogene Reflexe.
Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$" präparierte Probe

H	K	L	d_{LSUCRE} [Å]	d_{EGUIN} [Å]	$2\theta_{exp}$ [°]	Int_{Film}	d_{JCPDS} [Å]	Int_{JCPDS}
1	0	1	3.891111	3.890699	22.8383	stark	3.8983	13
1	1	0	2.763258	2.763942	32.3648	sehr stark	2.7680	67
0	1	2	2.739754	2.739289	32.6642	sehr stark	2.7422	100
0	2	1	2.252958	2.252957	39.9861	stark	2.2563	19
0	0	3	2.227587	2.227761	40.4580	mittel	2.2291	8
2	0	2	1.945555	1.945655	46.6452	sehr stark	1.9479	47
2	1	1	1.746134	1.746005	52.3582	mittel	1.7487	4
1	1	3	1.734242	1.734634	52.7278	mittel	1.7357	5
3	0	0	1.595368	1.595881	57.7212	stark	1.5980	14
1	2	2	1.590806	1.590604	57.9308	sehr stark	1.5930	21
1	0	4	1.577351	1.577462	58.4599	stark	1.5782	17
2	2	0	1.381629	1.381382	67.7841	stark	1.3837	8
0	2	4	1.369877	1.369681	68.4430	stark	1.3709	15
1	3	1	1.301989	1.301992	72.5458	schwach	1.3039	1
3	0	3	1.297037	1.297276	72.8518	schwach	1.2985	2
0	1	5	1.287300	1.288122	73.4539	schwach	1.2880	1
3	1	2	1.233643	1.233566	77.2836	stark	1.2354	9
2	1	4	1.227336	1.227231	77.7573	stark	1.2285	8

Tab. A-10: Vergleich der Daten des gemessenen Guinierfilms mit Literaturdaten
Experimentelle Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$" präparierte Probe
Literaturdaten: JCPDS: 40-1100 (T. Hashimoto et al., J. Cryst. Growth **84** (1987) 207

N	H	K	L	D CALC [Å]	D OBS [Å]	LAMBDA [Å]	2-THETA CALC [°]	2-THETA OBS [°]	2-THETA DIFF [°]	WEIGHT
1	1	0	1	3.888771	3.888666	1.5406	22.84978	22.8504	-0.00062	1
2	1	1	0	2.761748	2.761128	1.5406	32.39122	32.3987	-0.00748	1
3	0	1	2	2.737959	2.737348	1.5406	32.68051	32.6880	-0.00749	1
4	0	2	1	2.251685	2.257012	1.5406	40.00965	39.9112	0.09845	R, 1
5	0	0	3	2.226008	2.227661	1.5406	40.49125	40.4599	0.03135	1
6	2	0	2	1.944386	1.943488	1.5406	46.67746	46.7003	-0.02283	1
7	2	1	1	1.745161	1.746625	1.5406	52.38546	52.3382	0.04726	1
8	1	1	3	1.733124	1.732197	1.5406	52.77726	52.8077	-0.03044	1
9	3	0	0	1.594496	-	1.5406	57.77604	-	-	-
10	1	2	2	1.589878	-	1.5406	57.95977	-	-	-
11	1	0	4	1.576261	1.576924	1.5406	58.50877	58.4818	0.02697	1
12	2	2	0	1.380874	1.380683	1.5406	67.81242	67.8231	-0.01068	1
13	0	2	4	1.368979	1.368461	1.5406	68.48296	68.5125	-0.02954	1
14	1	3	1	1.301270	-	1.5406	72.59247	-	-	-
15	3	0	3	1.296257	-	1.5406	72.91828	-	-	-
16	0	1	5	1.286403	-	1.5406	73.56824	-	-	-
17	3	1	2	1.232941	1.233056	1.5406	77.33004	77.3215	0.00854	1
18	2	1	4	1.226558	1.225235	1.5406	77.80801	77.9079	-0.09988	R, 1

Tab. A-11: Verfeinerung der mit Guinierfilmaufnahmen gemessenen d-Werte mit LSUCRE
R: `rejected´; nicht zur Verfeinerung der Gitterparameter herangezogene Reflexe.
Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$" präparierte Probe

H	K	L	d_{LSUCRE} [Å]	d_{EGUIN} [Å]	$2\theta_{exp}$ [°]	Int_{Film}	d_{JCPDS} [Å]	Int_{JCPDS}
1	0	1	3.888771	3.888666	22.8504	stark	3.8983	13
1	1	0	2.761748	2.761128	32.3987	sehr stark	2.7680	67
0	1	2	2.737959	2.737348	32.6880	sehr stark	2.7422	100
0	2	1	2.251685	2.257012	39.9112	stark	2.2563	19
0	0	3	2.226008	2.227661	40.4599	mittel	2.2291	8
2	0	2	1.944386	1.943488	46.7003	stark	1.9479	47
2	1	1	1.745161	1.746625	52.3382	sehr schwach	1.7487	4
1	1	3	1.733124	1.732197	52.8077	sehr schwach	1.7357	5
3	0	0	1.594496	-	-	-	1.5980	14
1	2	2	1.589878	-	-	sehr stark[*)]	1.5930	21
1	0	4	1.576261	1.576924	58.4818	stark	1.5782	17
2	2	0	1.380874	1.380683	67.8231	mittel	1.3837	8
0	2	4	1.368979	1.368461	68.5125	mittel	1.3709	15
1	3	1	1.301270	-	-	-	1.3039	1
3	0	3	1.296257	-	-	-	1.2985	2
0	1	5	1.286403	-	-	-	1.2880	1
3	1	2	1.232941	1.233056	77.3215	mittel	1.2354	9
2	1	4	1.226558	1.225235	77.9079	mittel	1.2285	8

Tab. A-12: Vergleich der Daten des gemessenen Guinierfilms mit Literaturdaten
Experimentelle Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$" präparierte Probe
Literaturdaten: JCPDS: 40-1100 (T. Hashimoto et al., J. Cryst. Growth **84** (1987) 207
[*)] Da die Reflexe für die Netzebenen (300) und (122) auf dem Guinierfilm zusammenfielen, wurden sie nicht für die Auswertung herangezogen.

N	H	K	L	D CALC [Å]	D OBS [Å]	LAMBDA [Å]	2-THETA CALC [°]	2-THETA OBS [°]	2-THETA DIFF [°]	WEIGHT
1	1	0	1	3.891046	3.890699	1.5406	22.83624	22.8383	-0.00206	1
2	1	1	0	2.762740	2.763111	1.5406	32.37927	32.3748	0.00447	1
3	0	1	2	2.740169	2.739289	1.5406	32.65341	32.6642	-0.01079	1
4	0	2	1	2.252665	2.252260	1.5406	39.99151	39.9990	-0.00749	1
5	0	0	3	2.228292	2.228283	1.5406	40.44794	40.4481	-0.00016	1
6	2	0	2	1.945523	1.945655	1.5406	46.64856	46.6452	0.00336	1
7	2	1	1	1.745867	1.745206	1.5406	52.36266	52.3840	-0.02134	1
8	1	1	3	1.734447	1.734444	1.5406	52.73391	52.7340	-0.00009	1
9	3	0	0	1.595069	-	1.5406	57.75334	-	-	-
10	1	2	2	1.590689	-	1.5406	57.92741	-	-	-
11	1	0	4	1.577764	1.577644	1.5406	58.44764	58.4525	-0.00486	1
12	2	2	0	1.381370	1.381673	1.5406	67.78477	67.7679	0.01687	1
13	0	2	4	1.370085	1.370351	1.5406	68.42004	68.4049	0.01514	1
14	1	3	1	1.301770	-	1.5406	72.56013	-	-	-
15	3	0	3	1.297015	1.296917	1.5406	72.86879	72.8752	-0.00641	1
16	0	1	5	1.287660	-	1.5406	73.48458	-	-	-
17	3	1	2	1.233496	1.232688	1.5406	77.28881	77.3489	-0.06009	1
18	2	1	4	1.227440	1.226276	1.5406	77.74160	77.8293	-0.0877	1

Tab. A-13: Verfeinerung der mit Guinierfilmaufnahmen gemessenen d-Werte mit LSUCRE R: `rejected´; nicht zur Verfeinerung der Gitterparameter herangezogene Reflexe. Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.90}MnO_3$" präparierte Probe

H	K	L	d_{LSUCRE} [Å]	d_{EGUIN} [Å]	$2\theta_{exp}$ [°]	Int_{Film}	d_{JCPDS} [Å]	Int_{JCPDS}
1	0	1	3.891046	3.890699	22.8383	stark	3.8983	13
1	1	0	2.762740	2.763111	32.3748	sehr stark	2.7680	67
0	1	2	2.740169	2.739289	32.6642	sehr stark	2.7422	100
0	2	1	2.252665	2.252260	39.9990	stark	2.2563	19
0	0	3	2.228292	2.228283	40.4481	mittel	2.2291	8
2	0	2	1.945523	1.945655	46.6452	sehr stark	1.9479	47
2	1	1	1.745867	1.745206	52.3840	schwach	1.7487	4
1	1	3	1.734447	1.734444	52.7340	schwach	1.7357	5
3	0	0	1.595069	-	-	-	1.5980	14
1	2	2	1.590689	-	-	sehr stark *)	1.5930	21
1	0	4	1.577764	1.577644	58.4525	stark	1.5782	17
2	2	0	1.381370	1.381673	67.7679	stark	1.3837	8
0	2	4	1.370085	1.370351	68.4049	stark	1.3709	15
1	3	1	1.301770	-	-	sehr schwach	1.3039	1
3	0	3	1.297015	1.296917	72.8752	sehr schwach	1.2985	2
0	1	5	1.287660	-	-	-	1.2880	1
3	1	2	1.233496	1.232688	77.3489	stark	1.2354	9
2	1	4	1.227440	1.226276	77.8293	stark	1.2285	8

Tab. A-14: Vergleich der Daten des gemessenen Guinierfilms mit Literaturdaten
Experimentelle Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.90}MnO_3$" präparierte Probe
Literaturdaten: JCPDS: 40-1100 (T. Hashimoto et al., J. Cryst. Growth **84** (1987) 207
*) Da die Reflexe für die Netzebenen (300) und (122) auf dem Guinierfilm zusammen fielen, wurden sie nicht für die Auswertung herangezogen.

N	H	K	L	D CALC [Å]	D OBS [Å]	LAMBDA [Å]	2-THETA CALC [°]	2-THETA OBS [°]	2-THETA DIFF [°]	WEIGHT
1	1	0	1	3.890256	3.889019	1.5406	22.84094	22.8483	-0.00736	1
2	1	1	0	2.762445	2.762763	1.5406	32.38282	32.3790	0.00382	1
3	0	1	2	2.739353	2.738921	1.5406	32.66341	32.6687	-0.00529	1
4	0	2	1	2.252352	2.252136	1.5406	39.99731	40.0013	-0.00399	1
5	0	0	3	2.227421	2.227086	1.5406	40.46444	40.4708	-0.00636	1
6	2	0	2	1.945128	1.945285	1.5406	46.65859	46.6546	0.00399	1
7	2	1	1	1.745647	1.745924	1.5406	52.36977	52.3608	0.00897	1
8	1	1	3	1.733963	1.733077	1.5406	52.74976	52.7788	-0.02905	1
9	3	0	0	1.594898	-	1.5406	57.76009	-	-	-
10	1	2	2	1.590417	-	1.5406	57.93827	-	-	-
11	1	0	4	1.577196	1.577708	1.5406	58.47073	58.4499	0.02083	1
12	2	2	0	1.381222	1.381203	1.5406	67.79299	67.7941	-0.00111	1
13	0	2	4	1.369677	1.370033	1.5406	68.44325	68.4230	0.02026	1
14	1	3	1	1.301617	-	1.5406	72.57001	-	-	-
15	3	0	3	1.296752	-	1.5406	72.88597	-	-	-
16	0	1	5	1.287183	-	1.5406	73.51629	-	-	-
17	3	1	2	1.233317	1.233399	1.5406	77.30215	77.2960	0.00615	1
18	2	1	4	1.227121	1.226864	1.5406	77.76563	77.7850	-0.01937	1

Tab. A-15: Verfeinerung der mit Guinierfilmaufnahmen gemessenen d-Werte mit LSUCRE
R: `rejected´; nicht zur Verfeinerung der Gitterparameter herangezogene Reflexe.
Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.80}MnO_3$" präparierte Probe

H	K	L	d_{LSUCRE} [Å]	d_{EGUIN} [Å]	$2\theta_{exp}$ [°]	Int_{Film}	d_{JCPDS} [Å]	Int_{JCPDS}
1	0	1	3.890256	3.889019	22.84094	stark	3.8983	13
1	1	0	2.762445	2.762763	32.38282	sehr stark	2.7680	67
0	1	2	2.739353	2.738921	32.66341	sehr stark	2.7422	100
0	2	1	2.252352	2.252136	39.99731	stark	2.2563	19
0	0	3	2.227421	2.227086	40.46444	mittel	2.2291	8
2	0	2	1.945128	1.945285	46.65859	stark	1.9479	47
2	1	1	1.745647	1.745924	52.36977	schwach	1.7487	4
1	1	3	1.733963	1.733077	52.74976	schwach	1.7357	5
3	0	0	1.594898	-	57.76009		1.5980	14
1	2	2	1.590417	-	57.93827	sehr stark *)	1.5930	21
1	0	4	1.577196	1.577708	58.47073	stark	1.5782	17
2	2	0	1.381222	1.381203	67.79299	mittel	1.3837	8
0	2	4	1.369677	1.370033	68.44325	stark	1.3709	15
1	3	1	1.301617	-	72.57001		1.3039	1
3	0	3	1.296752	-	72.88597		1.2985	2
0	1	5	1.287183	-	73.51629		1.2880	1
3	1	2	1.233317	1.233399	77.30215	stark	1.2354	9
2	1	4	1.227121	1.226864	77.76563	stark	1.2285	8

Tab. A-16: Vergleich der Daten des gemessenen Guinierfilms mit Literaturdaten
Experimentelle Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.80}MnO_3$" präparierte Probe
Literaturdaten: JCPDS: 40-1100 (T. Hashimoto et al., J. Cryst. Growth **84** (1987) 207)
*) Da die Reflexe für die Netzebenen (300) und (122) auf dem Guinierfilm zusammenfielen, wurden sie nicht für die Auswertung herangezogen.

N	H	K	L	D CALC [Å]	D OBS [Å]	LAMBDA [Å]	2-THETA CALC [°]	2-THETA OBS [°]	2-THETA DIFF [°]	WEIGHT
1	1	0	1	3.891198	3.896103	1.5406	22.83534	22.8062	0.02914	1
2	1	1	0	2.763641	2.764341	1.5406	32.36842	32.3600	0.00842	1
3	0	1	2	2.739502	2.739525	1.5406	32.66158	32.6613	0.00028	1
4	0	2	1	2.253183	2.250437	1.5406	39.98193	40.0328	-0.05087	R, 1
5	0	0	3	2.227132	2.226348	1.5406	40.46993	40.4848	-0.01487	1
6	2	0	2	1.945599	1.941871	1.5406	46.64663	46.7415	-0.09487	R, 1
7	2	1	1	1.746335	1.745993	1.5406	52.34755	52.3586	-0.01105	1
8	1	1	3	1.734122	1.734175	1.5406	52.74455	52.7428	0.00175	1
9	3	0	0	1.595589	-	1.5406	57.73273	-	-	-
10	1	2	2	1.590903	-	1.5406	57.91890	-	-	-
11	1	0	4	1.577088	1.577524	1.5406	58.47514	58.4574	0.01774	1
12	2	2	0	1.381821	1.380373	1.5406	67.75967	67.8404	-0.08073	R, 1
13	0	2	4	1.369751	1.369537	1.5406	68.43900	68.4512	-0.01220	1
14	1	3	1	1.302153	-	1.5406	72.53541	-	-	-
15	3	0	3	1.297066	-	1.5406	72.86549	-	-	-
16	0	1	5	1.287068	-	1.5406	73.52392	-	-	-
17	3	1	2	1.233756	1.232302	1.5406	77.26952	77.3776	-0.10809	R, 1
18	2	1	4	1.227279	1.226745	1.5406	77.75371	77.7939	-0.04019	R, 1

Tab. A-17: Verfeinerung der mit Guinierfilmaufnahmen gemessenen d-Werte mit LSUCRE
R: `rejected´; nicht zur Verfeinerung der Gitterparameter herangezogene Reflexe.
Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.70}MnO_3$" präparierte Probe

H	K	L	d_{LSUCRE} [Å]	d_{EGUIN} [Å]	$2\theta_{exp}$ [°]	Int_{Film}	d_{JCPDS} [Å]	Int_{JCPDS}
1	0	1	3.891198	3.896103	22.8062	stark	3.8983	13
1	1	0	2.763641	2.764341	32.3600	sehr stark	2.7680	67
0	1	2	2.739502	2.739525	32.6613	sehr stark	2.7422	100
0	2	1	2.253183	2.250437	40.0328	stark	2.2563	19
0	0	3	2.227132	2.226348	40.4848	mittel	2.2291	8
2	0	2	1.945599	1.941871	46.7415	sehr stark	1.9479	47
2	1	1	1.746335	1.745993	52.3586	schwach	1.7487	4
1	1	3	1.734122	1.734175	52.7428	schwach	1.7357	5
3	0	0	1.595589	-	-	-	1.5980	14
1	2	2	1.590903	-	-	sehr stark *)	1.5930	21
1	0	4	1.577088	1.577524	58.4574	stark	1.5782	17
2	2	0	1.381821	1.380373	67.8404	mittel	1.3837	8
0	2	4	1.369751	1.369537	68.4512	stark	1.3709	15
1	3	1	1.302153	-	-	-	1.3039	1
3	0	3	1.297066	-	-	sehr schwach	1.2985	2
0	1	5	1.287068	-	-	-	1.2880	1
3	1	2	1.233756	1.232302	77.3776	mittel	1.2354	9
2	1	4	1.227279	1.226745	77.7939	mittel	1.2285	8

Tab. A-18: Vergleich der Daten des gemessenen Guinierfilms mit Literaturdaten
Experimentelle Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.70}MnO_3$" präparierte Probe
Literaturdaten: JCPDS: 40-1100 (T. Hashimoto et al., J. Cryst. Growth **84** (1987) 207)
*) Da die Reflexe für die Netzebenen (300) und (122) auf dem Guinierfilm zusammenfielen, wurden sie nicht für die Auswertung herangezogen.

N	H	K	L	D CALC [Å]	D OBS [Å]	LAMBDA [Å]	2-THETA CALC [°]	2-THETA OBS [°]	2-THETA DIFF [°]	WEIGHT
1	1	0	1	3.891739	3.893071	1.5406	22.83212	22.8242	0.00792	1
2	1	1	0	2.763874	2.764599	1.5406	32.36563	32.3569	0.00873	1
3	0	1	2	2.740032	2.740741	1.5406	32.65509	32.6464	0.00869	1
4	0	2	1	2.253413	2.253011	1.5406	39.97766	39.9851	-0.00744	1
5	0	0	3	2.227680	2.227951	1.5406	40.45953	40.4544	0.00513	1
6	2	0	2	1.945870	1.945273	1.5406	46.63976	46.6549	-0.01514	1
7	2	1	1	1.746501	1.744278	1.5406	52.34219	52.4140	-0.07181	R, 1
8	1	1	3	1.734439	1.733529	1.5406	52.73418	52.7640	-0.02982	1
9	3	0	0	1.595723	-	1.5406	57.72742	-	-	-
10	1	2	2	1.591095	-	1.5406	57.91124	-	-	-
11	1	0	4	1.577448	1.577111	1.5406	58.46047	58.4742	-0.01373	1
12	2	2	0	1.381937	1.381511	1.5406	67.75320	67.7769	-0.02370	1
13	0	2	4	1.370016	1.37001	1.5406	68.42394	68.4243	-0.00036	1
14	1	3	1	1.302270	-	1.5406	72.52782	-	-	-
15	3	0	3	1.297246	-	1.5406	72.85372	-	-	-
16	0	1	5	1.287371	-	1.5406	73.50383	-	-	-
17	3	1	2	1.233887	1.234174	1.5406	77.25979	77.2385	0.02129	1
18	2	1	4	1.227490	1.227857	1.5406	77.73784	77.7102	0.02764	1

Tab. A-19: Verfeinerung der mit Guinierfilmaufnahmen gemessenen d-Werte mit LSUCRE
R: `rejected´; nicht zur Verfeinerung der Gitterparameter herangezogene Reflexe.
Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.60}MnO_3$" präparierte Probe

H	K	L	d_{LSUCRE} [Å]	d_{EGUIN} [Å]	$2\theta_{exp}$ [°]	Int_{Film}	d_{JCPDS} [Å]	Int_{JCPDS}
1	0	1	3.891739	3.893071	22.8242	stark	3.8983	13
1	1	0	2.763874	2.764599	32.3569	sehr stark	2.7680	67
0	1	2	2.740032	2.740741	32.6464	sehr stark	2.7422	100
0	2	1	2.253413	2.253011	39.9851	sehr stark	2.2563	19
0	0	3	2.227680	2.227951	40.4544	stark	2.2291	8
2	0	2	1.945870	1.945273	46.6549	sehr stark	1.9479	47
2	1	1	1.746501	1.744278	52.4140	mittel	1.7487	4
1	1	3	1.734439	1.733529	52.7640	mittel	1.7357	5
3	0	0	1.595723	-	-	-	1.5980	14
1	2	2	1.591095	-	-	sehr stark *)	1.5930	21
1	0	4	1.577448	1.577111	58.4742	sehr stark	1.5782	17
2	2	0	1.381937	1.381511	67.7769	stark	1.3837	8
0	2	4	1.370016	1.370010	68.4243	sehr stark	1.3709	15
1	3	1	1.302270	-	-	-	1.3039	1
3	0	3	1.297246	-	-	-	1.2985	2
0	1	5	1.287371	-	-	-	1.2880	1
3	1	2	1.233887	1.234174	77.2385	sehr stark	1.2354	9
2	1	4	1.227490	1.227857	77.7102	sehr stark	1.2285	8

Tab. A-20: Vergleich der Daten des gemessenen Guinierfilms mit Literaturdaten
Experimentelle Daten: auf "$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.60}MnO_3$" präparierte Probe
Literaturdaten: JCPDS: 40-1100 (T. Hashimoto et al., J. Cryst. Growth **84** (1987) 207)
*) Da die Reflexe für die Netzebenen (300) und (122) auf dem Guinierfilm zusammenfielen, wurden sie nicht für die Auswertung herangezogen.

6.3.2 Messung der HEED-Negative von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$

hkl	R [mm]	d_{exp} [Å]	d_{ber} [Å]	K_{exp} [Å·mm]
-102	1.970	3.807	3.8911	7.665
-516	8.158	0.919	0.9456	7.714
31-10	8.125	0.923	0.9418	7.652
-414	6.233	1.203	1.2336	7.689
21-8	6.247	1.201	1.2273	7.667
-312	4.410	1.701	1.7461	7.700
11-6	4.421	1.696	1.7343	7.667
-522	7.113	1.054	1.0835	7.707
12-10	7.125	1.053	1.0750	7.659
-732	9.750	0.769	0.7814	7.619
13-14	9.850	0.761	0.7751	7.635
-210	2.777	2.701	2.7633	7.674
01-4	2.796	2.682	2.7398	7.660
-74-2	9.875	0.759	0.7814	7.716
-14-14	9.950	0.754	0.7751	7.712
-53-2	7.083	1.059	1.0835	7.674
-13-10	7.118	1.054	1.0750	7.652
-32-2	4.394	1.707	1.7461	7.672
-12-6	4.432	1.692	1.7343	7.686
-43-4	6.233	1.203	1.2336	7.689
-23-8	6.232	1.203	1.2273	7.649
-54-6	8.125	0.923	0.9456	7.683
-34-10	8.142	0.921	0.9418	7.668
-11-2	1.966	3.815	3.8911	7.650

Tab. A-21: Vermessung der Zone $[241]_{hs}$

Mittelwert: $\overline{K}_{exp} = 7.673$ Å·mm

Standardabweichung: $\sigma_n = 0.025$ Å·mm

$K_{exp,max} = 7.716$ Å·mm
$K_{exp,min} = 7.619$ Å·mm
$\Delta = 0.097$ Å·mm

hkl	R [mm]	d_{exp} [Å]	d_{ber} [Å]	K_{exp} [Å·mm]
-300	4.642	1.616	1.5954	7.405
-402	6.297	1.192	1.1778	7.417
-504	8.067	0.930	0.9202	7.423
-102	1.911	3.924	3.8911	7.436
-40 14	9.875	0.759	0.7463	7.369
-30 12	8.120	0.924	0.9133	7.416
-20 10	6.400	1.172	1.1669	7.468
-108	4.717	1.590	1.5774	7.440
-10 14	7.933	0.945	0.9362	7.427
006	3.337	2.248	2.2276	7.433
10 16	9.000	0.833	0.8229	7.406
10 10	5.800	1.293	1.2873	7.466
20 14	8.358	0.897	0.8867	7.412
104	2.708	2.769	2.7398	7.420
309	6.850	1.095	1.0870	7.446
40 10	8.342	0.899	0.8915	7.436
306	5.733	1.308	1.2970	7.436
508	8.883	0.844	0.8306	7.378
202	3.295	2.276	2.2530	7.424
502	7.800	0.962	0.9476	7.391

Tab. A-22: Vermessung der Zone $[010]_{hs}$

Mittelwert: $\overline{K}_{exp} = 7.422$ Å·mm

Standardabweichung: $\sigma_n = 0.025$ Å·mm

$K_{exp,max} = 7.468$ Å·mm
$K_{exp,min} = 7.369$ Å·mm
$\Delta = 0.099$ Å·mm

hkl	R [mm]	d_{exp} [Å]	d_{ber} [Å]	K_{exp} [Å·mm]
3-2-4	4.833	1.552	1.5908	7.689
4-2-6	6.517	1.151	1.1741	7.651
5-2-8	8.333	0.900	0.9176	7.646
4-1-7	7.025	1.068	1.0899	7.657
10-2	1.966	3.815	3.8911	7.649
31-7	7.075	1.060	1.0899	7.711
21-5	5.100	1.471	1.4982	7.641
32-8	8.342	0.899	0.9176	7.6584
22-6	6.513	1.152	1.1741	7.647
12-4	4.833	1.552	1.5908	7.689
14-6	8.125	0.923	0.9456	7.683
02-2	3.414	2.197	2.2530	7.692
-16-4	9.225	0.813	0.8325	7.680
-14-2	5.917	1.268	1.3020	7.703
-26-2	8.588	0.873	0.8963	7.697
-120	2.785	2.693	2.7633	7.696
-462	8.542	0.8788	0.8963	7.656
-342	5.900	1.271	1.3020	7.682
-564	9.250	0.811	0.8325	7.701
-222	3.410	2.199	2.2530	7.683
-546	8.125	0.923	0.9456	7.683

Tab. A-23: Vermessung der Zone $[211]_{hs}$

Mittelwert: $\overline{K}_{exp}$ = 7.676 Å·mm

Standardabweichung: σ_n = 0.022 Å·mm

$K_{exp,max}$ = 7.711 Å·mm
$K_{exp,min}$ = 7.641 Å·mm
Δ = 0.070 Å·mm

hkl	R [mm]	d_{exp} [Å]	d_{ber} [Å]	K_{exp} [Å·mm]
-210	2.766	2.711	2.7633	7.643
-43-1	5.813	1.290	1.3209	7.678
-44-2	6.487	1.156	1.1778	7.640
-45-3	7.517	0.998	1.0168	7.643
-23-2	4.372	1.715	1.7461	7.634
-24-3	5.770	1.300	1.3196	7.614
-25-4	7.288	1.029	1.0431	7.602
02-2	3.383	2.217	2.2530	7.622
4-1-1	5.813	1.290	1.3209	7.678
40-2	6.499	1.154	1.1778	7.655
41-3	7.533	0.996	1.0168	7.660
21-2	4.394	1.707	1.7461	7.672
22-3	5.804	1.292	1.3196	7.659
23-4	7.342	1.022	1.0431	7.658

Tab. A-24: Vermessung der Zone $[122]_{hs}$

Mittelwert: $\overline{K}_{exp} = 7.647$ Å·mm

Standardabweichung: $\sigma_n = 0.022$ Å·mm

$K_{exp,max} = 7.678$ Å·mm
$K_{exp,min} = 7.602$ Å·mm
$\Delta = 0.076$ Å·mm

Zone $[514]_{hs}$ (bzw. $[158]_{hb}$ bzw. $[1\text{-}43]_m$)

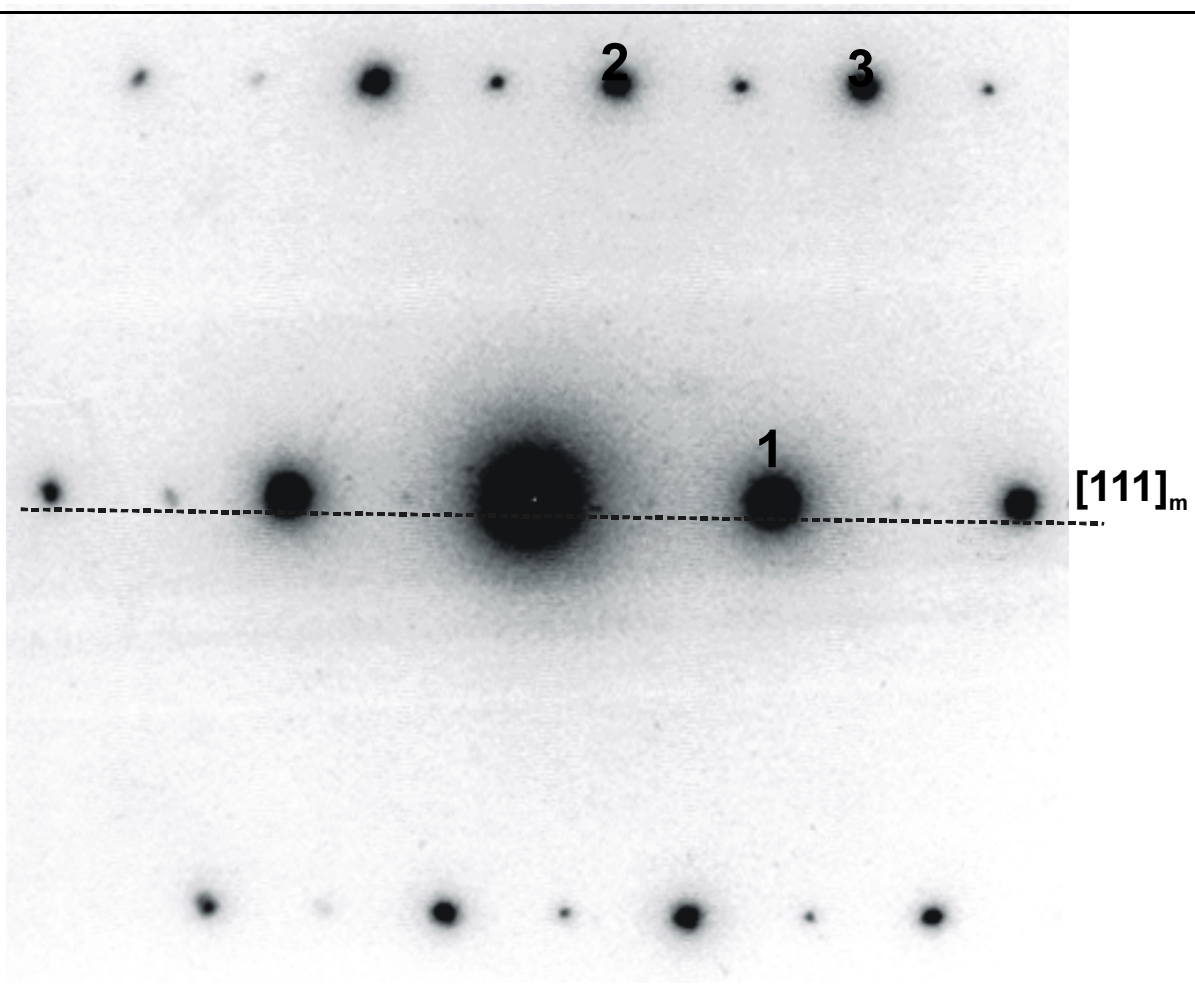


Abb. A-1: HEED-Beugungsmuster von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$
Die gestrichelte Linie zeigt die Richtung einer Raumdiagonalen der kubischen Mutterstruktur.

Kubische Indizierung:

Die gestrichelte Linie in Abb. A-1 zeigt eine Würfeldiagonale des reziproken Gitters der kubischen Basisstruktur. Weitere Richtungen in der HEED-Aufnahme außer die durch $[111]_m$ gekennzeichnete ergeben sich aus weniger stark besetzten Richtungen des reziproken Gitters.

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: 111_m	3.339 mm	2.246 Å	2.2466 Å	7.501 Å·mm
2: -212_m	5.763 mm	1.301 Å	1.2971 Å	7.475 Å·mm
3: -123_m	7.225 mm	1.038 Å	1.0310 Å	7.449 Å·mm

Zone: $[1\text{-}43]_m$

Hexagonale Basisstruktur:

Die Raumdiagonale der kubischen Mutterstruktur spaltet sich in der hexagonalen Basisstruktur in die c*-Achse 003_{hb} und Richtungen entlang gestreckter Würfeldiagonalen 202_{hb} – im reziproken Gitter verkürzter Diagonalen – auf. Für den Reflex -212_m kommen bei der hexagonalen Basisstruktur aufgrund des experimentell bestimmten d-Wertes Netzebenen, die in den Röntgenpulverreflexen 131, 303 und 015 vorkommen, in Betracht. Der Winkel zwischen Reflex 1, dem Nullpunkt und Reflex 2 beträgt ca. 80°. Dadurch fallen zwei der sechs Kombinationen raus.

Für die in der Grafik mit 1, 2 und 3 hervorgehobenen Reflexe wurden für die übrigen vier Kombinationen die experimentellen Kamerakonstanten angegeben. Die Zone $[158]_{hb}$ zeigt die geringsten Schwankungen der experimentellen Kamerakonstanten und wird deshalb als die richtige Zone angenommen.

Variante 1:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $-22-1_{hb}$	3.339 mm	2.246 Å	2.2530 Å	7.523 Å·mm	
2: $-3-11_{hb}$	5.763 mm	1.301 Å	1.3020 Å	7.503 Å·mm	
3: -510_{hb}	7.225 mm	1.038 Å	1.0444 Å	7.546 Å·mm	Δ = 0.043 Å·mm

Zone: $[158]_{hb}$

Variante 2:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $-22-1_{hb}$	3.339 mm	2.246 Å	2.2530 Å	7.523 Å·mm	
2: -303_{hb}	5.763 mm	1.301 Å	1.2970 Å	7.475 Å·mm	
3: -522_{hb}	7.225 mm	1.038 Å	1.0431 Å	7.536 Å·mm	Δ = 0.061 Å·mm

Zone: $[232]_{hb}$

Variante 3:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $-22-1_{hb}$	3.339 mm	2.246 Å	2.2530 Å	7.523 Å·mm	
2: $10-5_{hb}$	5.763 mm	1.301 Å	1.2873 Å	7.419 Å·mm	
3: $-12-6_{hb}$	7.225 mm	1.038 Å	1.0330 Å	7.463 Å·mm	Δ = 0.104 Å·mm

Zone: $[10\ 11\ 2]_{hb}$

Variante 4:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: 003_{hb}	3.339 mm	2.246 Å	2.2276 Å	7.438 Å·mm	
2: $4-31_{hb}$	5.763 mm	1.301 Å	1.3020 Å	7.503 Å·mm	
3: $4-34_{hb}$	7.225 mm	1.038 Å	1.0393 Å	7.509 Å·mm	Δ = 0.071 Å·mm

Zone: $[340]_{hb}$

Hexagonale Überstruktur:

Für -22-1_{hb} (Reflex 1) und -3-11_{hb} (Reflex 2) werden Reflexe mit gleichen d-Werten zur Indizierung für die hexagonale Überstruktur herangezogen. An den experimentellen Kamerakonstanten ändert sich nichts.

Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: -222_{hs}	3.339 mm	2.246 Å	2.2530 Å	7.523 Å·mm
2: 13-2_{hs}	5.763 mm	1.301 Å	1.3020 Å	7.503 Å·mm
3: -150_{hs}	7.225 mm	1.038 Å	1.0444 Å	7.546 Å·mm

Zone: $[514]_{hs}$

Alle gemessenen Reflexe:

hkl	R [mm]	d_{exp} [Å]	d_{ber} [Å]	K_{exp} [Å·mm]
-222	3.339	2.246	2.2530	7.523
13-2	5.763	1.301	1.3020	7.503
-150	7.225	1.038	1.0444	7.546
04-1*	6.250	1.200	1.1918	7.449
22-3	5.700	1.316	1.3196	7.522
31-4	6.075	1.235	1.2336	7.494
40-5*	6.913	1.085	1.0921	7.549
5-1-6	7.925	0.946	0.9456	7.494

Tab. A-25: Messung der Zone [514]
*: sehr schwache Reflexe und damit ungenaue Messung; diese Reflexe wurden nicht für die Ermittlung des Mittelwertes für K verwendet.

Mittelwert: $\overline{K}_{exp}$ = 7.514Å·mm

Standardabweichung: σ_n = 0.019 Å·mm

$K_{exp,max}$ = 7.546 Å·mm
$K_{exp,min}$ = 7.494 Å·mm
Δ = 0.052 Å·mm

Zone $[271]_{hs}$ (bzw. $[2\text{-}5\text{-}2]_{hb}$ bzw. $[031]_b$)

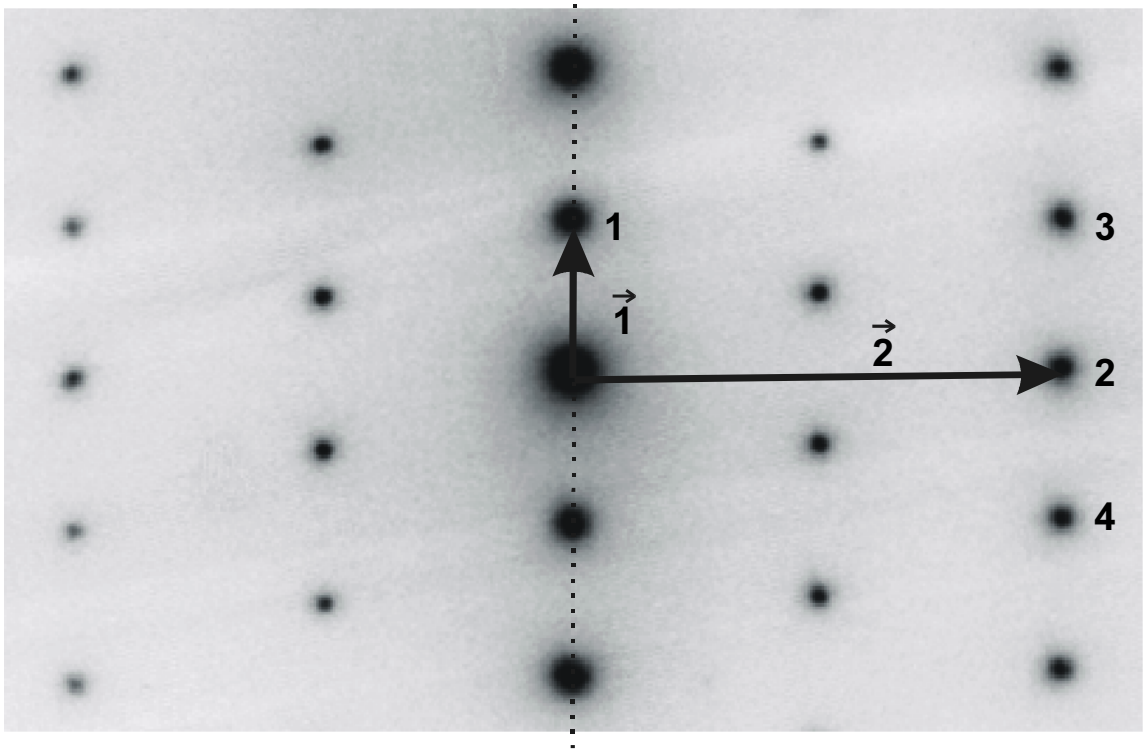


Abb. A-2: HEED-Beugungsmuster von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$:
Reflex 1 entspricht der Netzebene 100 für das kubische Basismodell. Die gestrichelte Linie liegt auf der x^*-Achse des reziproken kubischen Gitters.

Indizierung mit dem kubischen Basisstrukturmodell:

Aus dem Vergleich der experimentellen d-Werte des HEED-Negativs mit dem Resultat aus der Guiniermessung geht hervor, dass die Reflexe 1 und 2 Permutationen der Guinier-Reflexe 100_m und 310_m zuzuordnen sind. Zur Indizierung des Beugungsmusters wurde für Reflex 1 100_m verwendet, so dass die gestrichelte Linie in Abb. A-2, die durch den Ursprung und Reflex 1 verläuft, auf der x*-Achse des reziproken kubischen Gitters liegt.

Zwischen den vorgehobenen Reflexen bestehen folgende Beziehungen:

$$\vec{1} + \vec{2} = \vec{3}$$
$$\vec{2} - \vec{1} = \vec{4}$$

Zusätzlich beträgt der Winkel zwischen $\vec{1}$ und $\vec{2}$ ca. 90°. Aus den experimentell ermittelten d-Werten und den erwähnten Beziehungen zwischen den hervorgehobenen Reflexen kann das Negativ wie folgt indiziert werden:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: 100_m	1.910 mm	3.928 Å	3.8913 Å	7.431 Å·mm
2: $01\text{-}3_m$	6.094 mm	1.231 Å	1.2305 Å	7.499 Å·mm
3: $11\text{-}3_m$	6.382 mm	1.175 Å	1.1733 Å	7.488 Å·mm
4: $\text{-}11\text{-}3_m$	6.375 mm	1.176 Å	1.1733 Å	7.480 Å·mm

Zone: $[031]_m$

Hexagonale Basisstruktur:

Durch die rhomboedrische Aufspaltung ist für Reflex 2 eine Indizierung entsprechend der Permutationen der Guinierreflexe 132_{hb} und 214_{hb} möglich. Ferner müssen die Reflexe 1 und 2 mit dem Ursprung einen Winkel von ca. 90° einschließen. Es ergeben sich daraus die unten aufgeführten Varianten:

Variante 1:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $0\text{-}11_{hb}$	1.910 mm	3.928 Å	3.8911 Å	7.430 Å·mm	
2: $\text{-}432_{hb}$	6.094 mm	1.231 Å	1.2336 Å	7.518 Å·mm	
3: $\text{-}423_{hb}$	6.382 mm	1.175 Å	1.1741 Å	7.493 Å·mm	
4: $\text{-}441_{hb}$	6.375 mm	1.176 Å	1.1778 Å	7.508 Å·mm	Δ = 0.088 Å·mm

Zone: $[544]_{hb}$

Variante 2:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $0\text{-}11_{hb}$	1.910 mm	3.928 Å	3.8911 Å	7.430 Å·mm	
2: $4\text{-}3\text{-}2_{hb}$	6.094 mm	1.231 Å	1.2336 Å	7.518 Å·mm	
3: $4\text{-}4\text{-}1_{hb}$	6.382 mm	1.175 Å	1.1778 Å	7.517 Å·mm	
4: $4\text{-}2\text{-}3_{hb}$	6.375 mm	1.176 Å	1.1741 Å	7.485 Å·mm	Δ = 0.088 Å·mm

Zone: $[544]_{hb}$

Variante 3:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $\text{-}10\text{-}1_{hb}$	1.910 mm	3.928 Å	3.8911 Å	7.430 Å·mm	
2: $\text{-}1\text{-}24_{hb}$	6.094 mm	1.231 Å	1.2273 Å	7.480 Å·mm	
3: $\text{-}2\text{-}23_{hb}$	6.382 mm	1.175 Å	1.1741 Å	7.493 Å·mm	
4: $0\text{-}25_{hb}$	6.375 mm	1.176 Å	1.1669 Å	7.439 Å·mm	Δ = 0.063 Å·mm

Zone: $[2\text{-}5\text{-}2]_{hb}$

Variante 4:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $\text{-}10\text{-}1_{hb}$	1.910 mm	3.928 Å	3.8911 Å	7.430 Å·mm	
2: $12\text{-}4_{hb}$	6.094 mm	1.231 Å	1.2273 Å	7.480 Å·mm	
3: $02\text{-}5_{hb}$	6.382 mm	1.175 Å	1.1669 Å	7.447 Å·mm	
4: $22\text{-}3_{hb}$	6.375 mm	1.176 Å	1.1741 Å	7.485 Å·mm	Δ = 0.055 Å·mm

Zone: $[2\text{-}5\text{-}2]_{hb}$

Variante 4 (Zone $[2\text{-}5\text{-}2]_{hb}$) führt zu einer geringeren Streuung der experimentellen Kamerakonstanten als die anderen Indizierungen. Sie ist daher auf diese Aufnahme anzuwenden.

Hexagonale Überstruktur:

Überträgt man die Ergebnisse der Indizierung des Negativs mit der hexagonalen Basisstruktur auf das hexagonale Überstrukturmodell, so erhält man:

Mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: 10-2$_{hs}$	1.910 mm	3.928 Å	3.8911 Å	7.430 Å·mm
2: -32-8$_{hs}$	6.094 mm	1.231 Å	1.2273 Å	7.480 Å·mm
3: -22-10$_{hs}$	6.382 mm	1.175 Å	1.1669 Å	7.447 Å·mm
4: -42-6$_{hb}$	6.375 mm	1.176 Å	1.1741 Å	7.485 Å·mm

Zone: $[271]_{hs}$

An den Werten für die experimentellen Kamerakonstanten ändert sich gegenüber der optimalen Lösung für die hexagonale Basisstruktur nichts. Mit diesem Strukturmodell sind aber alle Überstrukturreflexe dieser Zone indizierbar.

Als Endresultat ergibt sich damit:

1:	100$_m$	entspricht	-10-1$_{hb}$	entspricht	-102$_{hs}$
2:	01-3$_m$	entspricht	12-4$_{hb}$	entspricht	-32-8$_{hs}$
3:	11-3$_m$	entspricht	02-5$_{hb}$	entspricht	-2210$_{hs}$
4:	-11-3$_m$	entspricht	22-3$_{hb}$	entspricht	-42-6$_{hs}$

hkl	R [mm]	d_{exp} [Å]	d_{ber} [Å]	K_{exp} [Å·mm]
10-2	1.910	3.928	3.8911	7.430
-411	5.675	1.322	1.3209	7.496
11-9	5.675	1.322	1.3081	7.424
-720	9.750	0.769	0.7664	7.472
12-16	9.750	0.769	0.7584	7.394
01-7	4.175	1.796	1.7735	7.404
-31-1	4.167	1.800	1.7926	7.470
-12-12	7.225	1.038	1.0330	7.463
-52-4	7.200	1.042	1.0431	7.510
-11-5	3.191	2.350	2.3338	7.446
-21-3	3.188	2.352	2.3483	7.485
-32-8	6.094	1.231	1.2273	7.479

Tab. A-26: Vermessung der Zone $[271]_{hs}$

Mittelwert: $\overline{K}_{exp}$ = 7.456 Å·mm

Standardabweichung: σ_n = 0.035 Å·mm

$K_{exp,max}$ = 7.510 Å·mm
$K_{exp,min}$ = 7.394 Å·mm
Δ = 0.116 Å·mm

Zone $[181]_{hs}$ (bzw. $[182]_{hb}$ bzw. $[1\text{-}32]_m$)

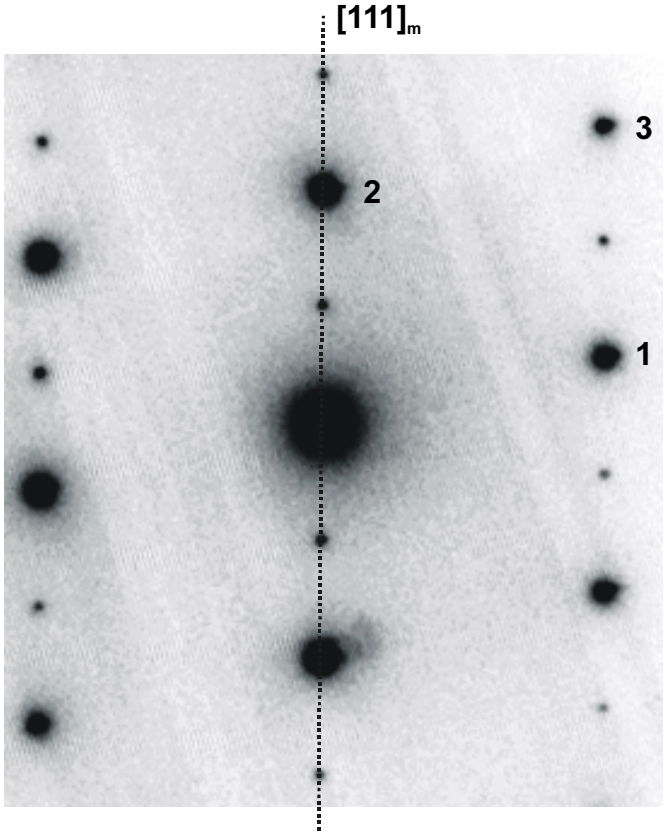


Abb. A-3: HEED-Beugungsmuster von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$: Die gestrichelte Linie zeigt eine Raumdiagonale durch das reziproke kubische Gitter der Mutterstruktur.

Indizierung mit dem kubischen Basisstrukturmodell

Aus dem Vergleich der experimentellen d-Werte des HEED-Negativs mit dem Resultat aus der Guiniermessung geht hervor, dass die Reflexe 1 und 2 Permutationen der Guinier-Reflexe 210_m und 111_m zuzuordnen sind. Die gestrichelt hervorgehobene Linie stellt daher eine Raumdiagonale des reziproken kubischen Gitters dar.

Zwischen den vorgehobenen Reflexen bestehen folgende Beziehungen:

$$\vec{1} + \vec{2} = \vec{3}$$

Zusätzlich beträgt der Winkel zwischen $\vec{1}$ und $\vec{2}$ ca. 76°. Aus den experimentell ermittelten d-Werten und den erwähnten Beziehungen zwischen den hervorgehobenen Reflexen kann das Negativ wie folgt indiziert werden:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: $20\text{-}1_m$	4.306 mm	1.742 Å	1.7402 Å	7.494 Å·mm
2: 111_m	3.321 mm	2.258 Å	2.2466 Å	7.462 Å·mm
3: 310_m	6.050 mm	1.240 Å	1.2305 Å	7.445 Å·mm

Zone: $[1\text{-}32]_m$

Hexagonale Basisstruktur:

Durch die rhomboedrische Aufspaltung ist für Reflex 1 eine Indizierung entsprechend der Permutationen der Guinierreflexe 211_{hb} oder 113_{hb} und für Reflex 2 entsprechend der Permutationen 021_{hb} oder 003_{hb} möglich. Ferner müssen die Reflexe 1 und 2 mit dem Ursprung einen Winkel von ca. 76° einschließen. Es ergeben sich daraus die unten aufgeführten Varianten:

Variante 1:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: -231_{hb}	4.306 mm	1.742 Å	1.7461 Å	7.519 Å·mm	
2: 003_{hb}	3.321 mm	2.258 Å	2.2276 Å	7.398 Å·mm	
3: -234_{hb}	6.050 mm	1.240 Å	1.2273 Å	7.425 Å·mm	Δ = 0.121 Å·mm

Zone: $[320]_{hb}$

Variante 2:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $12\text{-}1_{hb}$	4.306 mm	1.742 Å	1.7461 Å	7.519 Å·mm	
2: $-22\text{-}1_{hb}$	3.321 mm	2.258 Å	2.2530 Å	7.483 Å·mm	
3: $-14\text{-}2_{hb}$	6.050 mm	1.240 Å	1.2336 Å	7.463 Å·mm	Δ = 0.056 Å·mm

Zone: $[012]_{hb}$

Variante 3:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $11\text{-}3_{hb}$	4.306 mm	1.742 Å	1.7343 Å	7.468 Å·mm	
2: $-22\text{-}1_{hb}$	3.321 mm	2.258 Å	2.2530 Å	7.483 Å·mm	
3: $-13\text{-}4_{hb}$	6.050 mm	1.240 Å	1.2273 Å	7.425 Å·mm	Δ = 0.058 Å·mm

Zone: $[574]_{hb}$

Variante 4:

mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}	
1: $-21\text{-}3_{hb}$	4.306 mm	1.742 Å	1.7343 Å	7.468 Å·mm	
2: -201_{hb}	3.321 mm	2.258 Å	2.2530 Å	7.483 Å·mm	
3: $-41\text{-}2_{hb}$	6.050 mm	1.240 Å	1.2336 Å	7.463 Å·mm	Δ = 0.020 Å·mm

Zone: $[182]_{hb}$

Variante 4 (Zone $[182]_{hb}$) führt zu einer geringeren Streuung der experimentellen Kamerakonstanten als die anderen Indizierungen. Sie ist daher auf diese Aufnahme anzuwenden.

Hexagonale Überstruktur:

Überträgt man die Ergebnisse der Indizierung des Negativs mit der hexagonalen Basisstruktur auf das hexagonale Überstrukturmodell, so erhält man:

Mögliche Indizierung:

	Abstand	d_{exp}	d_{theo}	K_{exp}
1: -21-6_{hb}	4.306 mm	1.742 Å	1.7343 Å	7.468 Å·mm
2: -202_{hb}	3.321 mm	2.258 Å	2.2530 Å	7.483 Å·mm
3: -41-4_{hb}	6.050 mm	1.240 Å	1.2336 Å	7.463 Å·mm

Zone: $[181]_{hs}$

An den Werten für die experimentellen Kamerakonstanten ändert sich gegenüber der optimalen Lösung für die hexagonale Basisstruktur nichts. Mit diesem Strukturmodell sind aber alle Überstrukturreflexe dieser Zone indizierbar.

Als Endresultat ergibt sich damit:

1: 20-1_m entspricht -21-3_{hb} entspricht -21-6_{hs}
2: 111_m entspricht -201_{hb} entspricht -202_{hs}
3: 310_m entspricht -41-2_{hb} entspricht -41-4_{hs}

hkl	R [mm]	d_{exp} [Å]	d_{ber} [Å]	K_{exp} [Å·mm]
-21-6	4.306	1.742	1.7343	7.468
-31-5	4.992	1.503	1.4982	7.478
-41-4	6.050	1.240	1.2336	7.464
-51-3	7.425	1.010	1.0168	7.550
-61-2	8.800	0.852	0.8526	7.503
-71-1	10.400	0.721	0.7288	7.579
-810	11.750	0.638	0.6339	7.449
-202	3.321	2.258	2.2530	7.483
-4-1 12	9.850	0.761	0.7619	7.504
-3-1 11	8.325	0.901	0.8963	7.461
-2-1 10	6.992	1.073	1.0750	7.516
-1-19	5.763	1.302	1.3081	7.538
0-18	4.760	1.576	1.5774	7.508
1-17	4.225	1.775	1.7735	7.493

Tab. A-27: Vermessung der Zone $[181]_{hs}$

Mittelwert $\overline{K}_{exp}$ = 7.500 Å·mm
Standardabweichung: σ_n = 0.036 Å·mm

$K_{exp,max}$ = 7.579 Å·mm
$K_{exp,min}$ = 7.449 Å·mm
Δ = 0.130 Å·mm

Berechnete d-Werte zur Auswertung der HEED-Aufnahmen

Aus der Auswertung der Guinierfilmaufnahme ergibt sich für die Gitterparameter:

kubische Mutterstruktur: Indizes: `m´ : a_m = 3.8913(3) Å, *)
hexagonales Basisstrukturmodel: Indizes: `hb´ : a_{hb} = 5.5265(3) Å, c_{hb} = 6.6828(6) Å
hexagonale Überstruktur: Indizes: `hs´ : a_{hs} = 5.5265(3) Å, c_{hs} = 13.3656(16) Å

*) $a_m = \sqrt[3]{\frac{V_{hb}}{3}}$

d_{ber} [Å]	h_{cb}	k_{cb}	l_{cb}	d_{ber} [Å]	h_{cb}	k_{cb}	l_{cb}	d_{ber} [Å]	h_{cb}	k_{cb}	l_{cb}
3.8913	1	0	0	1.1733	3	1	1	0.8701	4	2	0
2.7515	1	1	0	1.1233	2	2	2	0.8491	4	2	1
2.2466	1	1	1	1.0792	3	2	0	0.8296	3	3	2
1.9456	2	0	0	1.0310	3	2	1	0.7943	4	2	2
1.7402	2	1	0	0.9728	4	0	0	0.7783	5	0	0
1.5886	2	1	1	0.9438	4	1	0	0.7783	4	3	0
1.3758	2	2	0	0.9438	3	2	2	0.7631	5	1	0
1.2971	3	0	0	0.9172	4	1	1	0.7631	4	3	1
1.2971	2	2	1	0.9172	3	3	0	0.7489	5	1	1
1.2305	3	1	0	0.8927	3	3	1	0.7489	3	3	3

Tab. A-28: berechnete Netzebenenabstände für das kubische Strukturmodel von Lanthanstrontiummanganit

d_{ber} [Å]	h_{hb}	k_{hb}	l_{hb}	h_{hs}	k_{hs}	l_{hs}	d_{ber} [Å]	h_{hb}	k_{hb}	l_{hb}	h_{hs}	k_{hs}	l_{hs}	d_{ber} [Å]	h_{hb}	k_{hb}	l_{hb}	h_{hs}	k_{hs}	l_{hs}
4.5059				1	0	1	1.5908				1	2	-4	1.2873	0	1	5	1	0	10
4.4552				0	0	3	1.5774	1	0	4	1	0	-8	1.2336				3	1	-4
3.8911	1	0	1	1	0	-2	1.5020				3	0	-3	1.2336	3	1	2	1	3	4
2.7633	1	1	0	1	1	0	1.5020				3	0	3	1.2273				2	1	-8
2.7398	0	1	2	1	0	4	1.4982				1	2	5	1.2273	2	1	4	1	2	8
2.3556				2	0	-1	1.4982				2	1	-5	1.1918				4	0	1
2.3483				1	1	-3	1.4925				2	0	-7	1.1889				3	1	5
2.3483				1	1	3	1.4851				0	0	9	1.1889				1	3	-5
2.3338				1	0	-5	1.3816	2	2	0	2	2	0	1.1778	4	0	1	4	0	-2
2.2530	0	2	1	2	0	2	1.3699	0	2	1	2	0	8	1.1777				1	0	-11
2.2276	0	0	3	0	0	6	1.3209				1	3	1	1.1741				2	2	-6
1.9456	2	0	2	2	0	-4	1.3209				3	1	-1	1.1741	2	2	3	2	2	6
1.7926				2	1	1	1.3196				2	2	-3	1.1669	2	0	5	2	0	-10
1.7926				1	2	-1	1.3196				2	2	3	1.1265	0	4	2	4	0	4
1.7830				2	0	5	1.3132				1	2	-7	1.1138	0	0	6	0	0	12
1.7735				1	0	7	1.3132				2	1	7	1.0943				3	2	1
1.7461	2	1	1	1	2	2	1.3081				1	1	-9	1.0943				2	3	-1
1.7461				2	1	-2	1.3081				1	1	9	1.0921				4	0	-5
1.7343				1	1	-6	1.3020				1	3	-2	1.0899				3	1	-7
1.7343	1	1	3	1	1	6	1.3020	1	3	1	3	1	2	1.0899				1	3	7
1.5954	3	0	0	3	0	0	1.2970				3	0	-6	1.0870				3	0	-9
1.5908	1	2	2	2	1	4	1.2970	0	3	3	3	0	6	1.0870				3	0	9

Tab. A-29, Teil 1: berechnete Netzebenenabstände für das hexagonale Basisstrukturmodel und die hexagonale Überstruktur von Lanthanstrontiummanganit

d_{ber} [Å]	h_{hb}	k_{hb}	l_{hb}	h_{hs}	k_{hs}	l_{hs}	d_{ber} [Å]	h_{hb}	k_{hb}	l_{hb}	h_{hs}	k_{hs}	l_{hs}	d_{ber} [Å]	h_{hb}	k_{hb}	l_{hb}	h_{hs}	k_{hs}	l_{hs}
1.0835	3	2	1	2	3	2	0.8867	0	2	7	2	0	14	0.7779				3	0	15
1.0835				3	2	-2	0.8731				4	2	-4	0.7758				1	0	-17
1.0834				2	0	11	0.8731	4	2	2	2	4	4	0.7751	1	3	7	3	1	14
1.0750	1	2	5	2	1	10	0.8671				2	2	-12	0.7751				1	3	-14
1.0750				1	2	-10	0.8671	2	2	6	2	2	12	0.7664	5	2	0	5	2	0
1.0444	4	1	0	4	1	0	0.8578				1	5	-1	0.7664				2	5	0
1.0431				2	3	-4	0.8578				5	1	1	0.7659				3	4	-4
1.0431	2	3	2	3	2	4	0.8568				2	4	-5	0.7659	3	4	2	4	3	4
1.0393				1	3	-8	0.8568				4	2	5	0.7644				5	1	-8
1.0393	1	3	4	3	1	8	0.8557				5	0	-7	0.7644	5	1	4	1	5	8
1.0330	1	1	6	1	1	12	0.8543				1	4	9	0.7619	1	4	6	4	1	12
1.0330				1	1	-12	0.8543				4	1	-9	0.7619				1	4	-12
1.0168				4	1	3	0.8526				5	1	-2	0.7584	1	2	8	2	1	16
1.0168				1	4	-3	0.8526	5	1	1	1	5	2	0.7584				1	2	-16
1.0157				2	3	5	0.8526				4	0	-11	0.7553				5	2	3
1.0157				3	2	-5	0.8512	3	3	3	3	3	6	0.7553				2	5	3
1.0139				4	0	7	0.8512				3	3	-6	0.7553				2	5	-3
1.0116				2	2	9	0.8484	2	3	5	3	2	10	0.7553				5	2	-3
1.0116				2	2	-9	0.8484				2	3	-10	0.7548				4	3	-5
1.0087				1	2	11	0.8480				1	1	-15	0.7548				3	4	5
1.0087				2	1	-11	0.8480				1	1	15	0.7519				5	0	11
1.0052				1	0	13	0.8443	2	1	7	1	2	14	0.7510	6	0	3	6	0	6
0.9728	4	0	4	4	0	-8	0.8443				2	1	-14	0.7510				6	0	-6
0.9548				5	0	-1	0.8325	1	5	2	5	1	4	0.7505				2	3	-13
0.9518				2	3	-7	0.8325				1	5	-4	0.7505				3	2	13
0.9518				3	2	7	0.8306	0	5	4	5	0	8	0.7491	4	2	5	2	4	10
0.9476	0	5	1	5	0	2	0.8229	0	1	8	1	0	16	0.7491				4	2	-10
0.9456				4	1	-6	0.8183				5	1	-5	0.7488				2	2	-15
0.9456	1	4	3	1	4	6	0.8183				1	5	5	0.7488				2	2	15
0.9446				2	0	-13	0.8174				2	4	7	0.7469				2	0	17
0.9418				3	1	-10	0.8174				4	2	-7	0.7463	4	0	7	4	0	-14
0.9418	3	1	5	1	3	10	0.8147				2	3	11	0.7425	0	0	9	0	0	18
0.9362	1	0	7	1	0	-14	0.8147				3	2	-11	0.7288				6	1	-1
0.9211	3	3	0	3	3	0	0.8128				3	1	-13	0.7288				1	6	1
0.9202	5	0	2	5	0	-4	0.8128				1	3	13	0.7275				4	3	7
0.9176	3	2	4	2	3	8	0.7977	6	0	0	6	0	0	0.7275				3	4	-7
0.9176				3	2	-8	0.7954				2	4	-8	0.7256	1	6	1	6	1	2
0.9133				3	0	-12	0.7954	2	4	4	4	2	8	0.7256				1	6	-2
0.9133	0	3	6	3	0	12	0.7887	2	0	8	2	0	-16	0.7255				4	2	11
0.9024				2	4	1	0.7855				4	3	1	0.7255				2	4	-11
0.9024				4	2	-1	0.7855				3	4	-1	0.7247	2	5	3	5	2	6
0.9020				3	3	-3	0.7852				6	0	3	0.7247				5	2	-6
0.9020				3	3	3	0.7852				6	0	-3	0.7230				1	5	-10
0.9012				5	0	5	0.7838				5	1	7	0.7230	1	5	5	5	1	10
0.8963				2	4	-2	0.7838				1	5	-7	0.7211				1	2	17
0.8963	2	4	1	4	2	2	0.7828				3	3	9	0.7211				2	1	-17
0.8963				3	1	11	0.7828				3	3	-9	0.7204				3	2	-14
0.8963				1	3	-11	0.7814	4	3	1	3	4	2	0.7204	3	2	7	2	3	14
0.8939				2	1	13	0.7814				4	3	-2	.....						
0.8939				1	2	-13	0.7798				4	0	13	.....						
0.8915	0	4	5	4	0	10	0.7782	5	0	5	5	0	-10	0.6339	7	1	0	7	1	0
0.8910				0	0	15	0.7779				3	0	-15							

Tab. A-29, Teil 2: berechnete Netzebenenabstände für das hexagonale Basisstrukturmodel und die hexagonale Überstruktur von Lanthanstrontiummanganit

6.3.3 Thermogravimetrie

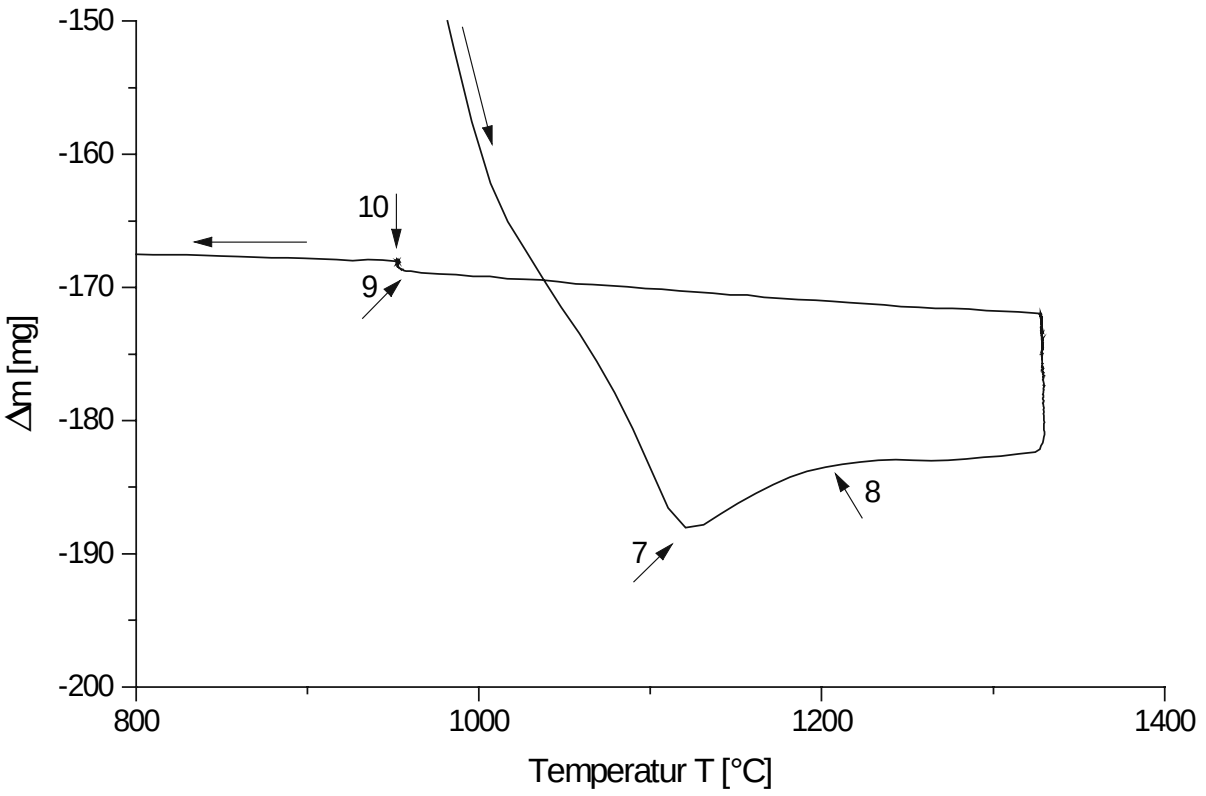


Abb. A-4: Verlauf des hinteren Teils der thermogravimetrischen Messung von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$; die nummerierten Pfeile zeigen auf markante Punkte.

Punkte	Temperaturbereich	Massenänderung
6 – 7	1014°C – 1121°C	-23.7 mg
7 – 8	1121°C – 1216°C	+4.8 mg
8 – 9	1216°C – 958°C	+14.4 mg
9 – 10	958°C – 952°C	+0.8 mg

Tab. A-30: Massenänderungen von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$ während des hinteren Teils der thermogravimetrischen Messung.

6.4 Variablenbezeichnungen

a:	Asymmetriefaktor
A1, A2:	Intensitäten $Cu_{K_{\alpha}1}$ und $Cu_{K_{\alpha}2}$-Peak
a, b, c:	Abmessungen eines Kristalls
$\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$:	Gittervektoren der Elementarzelle
$\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$:	reziproke Gittervektoren der Elementarzelle
a_i, b_i, c:	Parameter für die Anpassungskurve für die Formfaktorkurven
a, b, c, α, β, γ:	Gitterparameter
B:	Temperaturfaktor
C_G^L, C_G^R:	Parameter für die Gaußfunktion
C_L^L, C_L^R:	Parameter für die Lorentzfunktion
d, d_{hkl}:	Netzebenenabstand
d_{exp}:	experimenteller Netzebenenabstand
d_{theo}:	theoretischer Netzebenenabstand
f:	Abstand Objekt – Objektiv, Brennweite Objektiv
$F(\vec{h})$, F_{hkl}:	Strukturfaktor
$f(\theta,Z)$, $f(\theta)$, $f(\vec{r})$:	Streufaktor, Atomformfaktor
f´, f´´:	Dispersionskorrekturen
F_c:	berechneter Strukturfaktor
$F_{c,korr}$:	mit Korrekturterm behandelter berechneter Strukturfaktor
f_n:	Amplitude einer einzelnen Welle
Fo^2:	Quadrat des aus den gemessenen Intensitäten berechneten Strukturfaktors
$\vec{g}$:	Punkt des reziproken Gitters
G(θ):	Gaußfunktion
GooF, S:	Goodness of Fit, Gütefaktor für die berechneten Strukturfaktorquadrate
h:	Plancksches Wirkungsquant
$\vec{h}$:	Indexvektor
$\vec{h}_r$:	Beugungsvektor
h, k, l:	reziproke Indizes, ganze Zahlen
I, I_0:	Intensität
I_{hkl}:	Intensität eines Beugungsreflexes
k:	Skalierungsfaktor
K:	Kamerakonstante
$\vec{k}$, $\vec{k}_0$:	Wellenvektoren
K_{exp}:	experimentelle Kamerakonstante
K_{korr}:	`Korrekturfaktor´, Zusammenfassung aller physikalischen und statistischen Korrekturfaktoren
L:	Kameralänge
L(θ):	Lorentzfunktion
$Lp(\vec{h})$:	Lorentz-Polarisationskorrektur
m:	Masse
m, n, p:	ganzzahlige Zahlen
m, b:	Geradensteigung, y-Achsenabschnitt

m:	Parameter zur Berücksichtigung von Mosaikeffekten im Kristallmonochromator für die Berechnung der Lp-Korrektur
M:	Atomgewicht
$Mu(\vec{h})$:	Multiplizität eines Reflexes
n:	Brechungsindex
n:	Anzahl der Reflexe
OM:	Orientierungsmatrix
p:	Impuls
p:	Anzahl der zu verfeinernden Parameter
P:	Textur-Parameter
P:	Parameter zur Berechnung der Gewichtung einzelner Reflexe
$Po(\vec{h})$:	Faktor zur Berücksichtigung von Textureffekten
PV(θ):	Pseudo-Voigt-Funktion
r:	Radius der Objektivblende
r:	Ionenradius
$\vec{r}$:	Ortsvektor des realen Punktgitters
R:	Abstand
R, R_{hkl}:	Abstand (eines Reflexes vom Nullpunkt)
$\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$:	Abstandsvektoren
r_A, r_B:	Kationenradien
R_{Fhkl}, R:	R-Wert (Gütefaktor) für Strukturfaktoren
$R_{Fhkl,exp}$:	R-Wert (Gütefaktor) für Strukturfaktoren unter Einbeziehung eines von θ abhängigen exponentiellen Korrekturfaktors
R_{hkl}:	Abstand des Reflexes hkl zum Nullpunkt der HEED-Aufnahme
R_{Int}:	R-Wert (Gütefaktor) für Intensitäten
$R_{Int,exp}$:	R-Wert (Gütefaktor) für Intensitäten unter Einbeziehung eines von θ abhängigen exponentiellen Korrekturfaktors
rV:	rhomboedrische Verzerrung
r_X:	Anionenradius A, A_0: resultierende Wellenamplitude mehrerer Teilwellen
wR2:	gewichteter R-Wert für die Quadrate der Strukturfaktoren
Sk:	Skalierungsfaktor
$\vec{s}$:	räumliche Abweichung
s_x, s_y, s_z:	Komponenten der räumlichen Abweichung
Sc:	Skalierungsfaktor
T:	Temperatur
[uvw]:	Zonensymbol
U_{ij}:	anisotrope Temperaturfaktoren
V:	Volumen der Elementarzelle
V_0:	Volumen
w:	Gewichtung einzelner Strukturfaktoren
x:	Kanalzahl
x, y, z:	allgemeine Atomkoordinaten
x1, x2:	Wichtungsparameter
x_c:	Schwerpunkt Gaußfunktion
x_c, y_c, z_c:	Komponenten des Kristallkoordinatensystems

x_j, y_j, z_j:	Ortskoordinaten
x_{min}:	Auflösung
y:	Zählrate
y_0, A, w:	Parameter für Gaußfunktion
Z:	Formeleinheiten pro Elementarzelle

$\alpha(\vec{h})$:	Winkel zwischen Streuvektor und Texturvektor
Δ:	Differenz
ε:	Extinktionsparameter
η:	Gewichtungsfaktor
φ_n, α_j:	Phasen
λ:	Wellenlänge
μ:	Wirkungsquerschnitt
θ:	Beugungswinkel
θ, ω, χ, φ:	Einstellwinkel eines Vierkreisdiffraktometers
θ_0:	Parameter für Lorentz- und Gaußfunktion (Schwerpunkt)
ρ:	Dichte
σ, σ_n:	Standardabweichung
ϖ_G^{left}, ϖ_G^{right}:	Parameter für die Lorentzfunktion
ϖ_L^{left}, ϖ_L^{right}:	Parameter für die Lorentzfunktion

6.5 Gefahrstoffanhang

Stoffbezeichnung	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Ammoniumfluorid	T	23/24/25	26-45
Argon	-	As *)	9-23
Fluorwasserstoffsäure (40%)	T+, C	26/27/28-35	7/9-26-28-36/37/39-45
Lanthan(III)-oxid	-	-	22-24/25
Mangan(IV)-oxid	Xn	20/22	25
Salzsäure (37%)	C	34-37	26-36/37/39-45
Scandium(III)-oxid	-	-	-
Strontiumcarbonat	-	-	-

Tab A-31: Gefahrkennzeichnung, Gefahrhinweise (R-Sätze) und Sicherheitsratschläge (S-Sätze) für die eingesetzten Chemikalien; *): Erstickend in hohen Konzentrationen.

Publikationsliste

Teile dieser Dissertationsarbeit wurden auf Tagungen als Posterbeiträge vorgestellt; endgültige Publikationen sind in Vorbereitung.

[1] Greis O., Priese M., Petzel T., Breidenstein B., Haase A.: “Preparation and Structural Characterisation of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$”, Posterbeitrag zur EPDIC 1998 (in Budapest).

[2] Greis O., Priese M., Petzel T., Breidenstein B., Haase A.: “Preparation and Structural Investigations of Scandium Trifluoride“, Posterbeitrag zur EPDIC 1998 (in Budapest).

[3] Greis O., Priese M.: “Preparation and Characterisation of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$, Posterbeitrag zur GDCh-Tagung: “Syntheseprinzipien in der Festkörperchemie“ (1998, Saarbrücken).

[4] Greis O., Priese M., Petzel T.: “Preparation and Characterisation of Scandium Trifluoride”, Posterbeitrag zur GDCh-Tagung: “Syntheseprinzipien in der Festkörperchemie“ (1998, Saarbrücken).

[5] Greis O., Priese M.: “Preparation and Structural Characterisation of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$”, European Journal of Inorganic Chemistry – in Vorbereitung – (2003).

[6] Greis O., Petzel T., Kopf J., Priese M.: “Preparation and Characterisation of Scandium Trifluoride”, European Journal of Inorganic Chemistry – in Vorbereitung – (2003).

Lebenslauf von Martin Priese aus Lüneburg

2. Juni 1967	geboren als Sohn von Werner Alfred Manfred Priese und Elke Priese, geb. Garbers, in Lüneburg
1973 – 1977	Besuch der Grundschule (Anne-Frank-Schule) in Lüneburg
1977 – 1986	Besuch des Gymnasiums (Wilhelm-Raabe-Schule) in Lüneburg
10. Juni 1986	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife
Juli 1986 – September 1987	Ableistung des Wehrdienstes
Oktober 1987	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
30. Januar 1990	Vordiplom im Fach Chemie
August 1994	mündliche Hauptdiplomprüfungen im Fach Chemie
Oktober 1994 – Juni 1995	Anfertigung einer Diplomarbeit mit dem Thema *"Festkörperanalytische Untersuchungen zur Charakterisierung von Eisenoxid- und Magnesiumferritspinellpartikeln auf einem Silicagelträgermaterial"* im Arbeitskreis von Prof. Dr. rer. nat. habil. B. Kastening unter Betreuung von Dr. rer. nat. R. Rüffler im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
30. Juni 1995	Zuerkennung des Diploms im Fach Chemie
Januar 1996 – Dezember 1999	Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft im Zentralbereich Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Durchführung der experimentellen Arbeiten zur Promotion an der Technischen Universität Hamburg-Harburg im Zentralbereich Elektronenmikroskopie und an der Bundeswehr-Universität Hamburg im Arbeitskreis für Anorganische Chemie von Prof. Dr. rer. nat. T. Petzel.
Februar 2000 – März 2001	Tätigkeit in der EDV-Beratung bei der Firma Veridicom GmbH
April 2002 – November 2002	Mitarbeit bei Programmtests in der Mathematik-Abteilung der Volksfürsorge-Versicherung in Hamburg
bis Dezember 2002	Anfertigung einer Dissertation mit dem Thema *"Präparation und strukturelle Charakterisierung der perowskitverwandten Überstrukturphasen ScF_3 und $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO_3$"* im Zentralbereich Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Hamburg-Harburg unter Betreuung von Prof. Dr. Dr. rer. nat. habil. O. Greis und Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Kopf im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Dank

Mein Dank gilt besonders Herrn Prof. Dr. Dr. rer. nat. habil. Ortwin Greis, dem Leiter des Zentralbereichs Elektronenmikrokopie der Technischen Universität Hamburg-Harburg, für die Überlassung des sehr interessanten Themas sowie seine intensive Betreuung.

Ich danke Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Kopf vom Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg für seine Arbeit als Mitgutachter für den Fachbereich Chemie der Universität Hamburg. Ferner möchte ich ihm für seine Messungen am Einkristall-Röntgendiffraktometer sowie seine fachliche Unterstützung bei der Auswertung der Einkristall-Messdaten danken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Petzel, der mir die Laboratorien und Einrichtungen des Fachbereichs der Anorganischen Chemie der Universität der Bundeswehr Hamburg zur Präparation von Scandiumtrifluorid zur Verfügung gestellt hat mitsamt der dort vorhandenen festkörperanalytischen Analysemethoden. Herrn Dipl.-Ing. Bernd Hormann danke ich für die technische Assistenz an der Hochvakuum-Sublimations-Apparatur mit Induktionsofen und Knudsen-Effusionszelle sowie für die Anfertigung von TG- und DSC-Aufnahmen. Herrn Hans-Joachim Hertzer danke ich für die Durchführung von Guinierfilmaufnahmen.

Für die technische Assistenz am Transmissionselektronenmikroskop und am EDX-Spektrometer danke ich Herrn Dipl.-Ing. Farhad Riazi und Herrn Dipl.-Ing. Martin Sattler.

Danken möchte ich der Firma RICH. SEIFERT & Co. und speziell Herrn Dr. rer. nat. Andreas Haase und Herrn Dr. rer. nat. Bernd Breidenstein für die Durchführung von Langzeitmessungen an einem hochauflösenden Pulverdiffraktometer.