

KfK 2851
September 1979

**Strukturuntersuchungen an
dem eindimensionalen
Li-Ionenleiter β -Eukryptit
(LiAlSiO₄) mit Hilfe von
Neutronenbeugung**

H. Guth
Institut für Angewandte Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Angewandte Kernphysik
KfK 2851

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN DEM EINDIMENSIONALEN LI-IONENLEITER
 β -EUKRYPTIT (LiAlSiO_4) MIT HILFE VON NEUTRONENBEUGUNG*

Helmut Guth

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*) von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Neutron Diffraction Investigation of the Crystal Structure of the One Dimensional Li^+ Conductor β -Eucryptite (LiAlSiO_4)

Abstract

β -eucryptite shows a very high Li^+ conductivity parallel to the distinguished \underline{c} -axis especially at high temperatures: $\sigma_{||\underline{c}} \approx 10^{-1} |\Omega\text{cm}|^{-1}$. At temperatures above 482°C β -eucryptite crystallizes in a structure of high quartz type with space group $P6_22$ or $P6_422$. Compared with quartz the \underline{c} lattice constant is doubled due to an ordered distribution of $\underline{\text{Al}}$ and $\underline{\text{Si}}$. The charge compensating Li^+ -ions are situated in structural channels parallel to \underline{c} . In the disordered structure of the high temperature phase Li^+ -ions occupy only the two symmetrically independent sites of tetrahedral oxygen coordination with probabilities of 68 % and 22 %.

Below 482°C an ordering of the Li^+ in neighbouring channels occurs. The ordered room temperature modification is characterized by doubled \underline{a} and \underline{b} lattice constants. From the observation of (00ℓ) -reflections, forbidden in space group $P6_22$ or $P6_422$, one has to conclude a lower than hexagonal symmetry for the room temperature modification of β -eucryptite; e.g. $C222$ or $P112$. These reflections indicate a slightly distorted Li distribution within the structure channels. Between 482°C and 457°C an additional intermediate phase was found which is caused by a modulation of the Li^+ occupation probabilities.

Zusammenfassung

β -Eukryptit zeigt bei hohen Temperaturen eine sehr große Li^+ -Leitfähigkeit in Richtung der ausgezeichneten \underline{c} -Achse: $\sigma_{||\underline{c}} \approx 10^{-1} |\Omega\text{cm}|^{-1}$. Oberhalb von 482°C kristallisiert β -Eukryptit in einer dem Hochquarz ähnlichen Struktur mit der Raumgruppe $P6_22$ bzw. $P6_422$. Die \underline{c} -Gitterkonstante ist gegenüber Quarz verdoppelt, was von einer geordneten Verteilung von $\underline{\text{Al}}$ und $\underline{\text{Si}}$ herührt. Die für den Ladungsausgleich benötigten Li^+ -Ionen sind in sogenannten Strukturkanälen angeordnet, die parallel zu \underline{c} verlaufen. In der fehlgeordneten Struktur der Hochtemperaturmodifikation werden bei 530°C Li^+ -Besetzungen von 68 % und 22 % für die zwei kristallographisch nicht äquivalenten tetraedisch von Sauerstoff koordinierten Lagen gefunden.

Unterhalb von 482°C setzt eine Ordnung der Li^+ in benachbarten Kanälen ein. Für die geordnete Raumtemperaturphase ist eine Verdoppelung der \underline{a} und \underline{b} Gitterkonstanten kennzeichnend. Da (00ℓ) -Reflexe beobachtet werden, die in der Raumgruppe $P6_22$ bzw. $P6_422$ verboten sind, muß die wahre Symmetrie der Raumtemperaturmodifikation von β -Eukryptit erniedrigt sein; es kommen die Raumgruppen $C222$ oder $P112$ in Frage. Diese Reflexe geben eine leichte Verzerrung der Li -Verteilung innerhalb der Strukturkanäle an. Zusätzlich wird zwischen 482°C und 457°C eine Zwischenphase beobachtet, die durch eine Modulation der Li -Besetzungen zustandekommt.

INHALTSVERZEICHNIS	Seite
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1. Vorbemerkungen	4
2. NEUTRONENBEUGUNGSUNTERSUCHUNGEN AN β -EUKRYPTIT, EXPERIMENTELLES	
2.1. Vergleich von Röntgen- und Neutronenbeugung, Problem der Absorption und Extinktion	9
2.2. Hochtemperatureinrichtungen für Vierkreis- diffraktometer	13
2.3. Über die Messung dreidimensionaler Intensitäts- datensätze	16
2.3.1 Intensitätsmessung von β -Eukryptit in der Hochtemperaturphase	19
2.3.2 Intensitätsmessung von β -Eukryptit in der Zimmertemperaturphase	21
3. EGBNISSE DER STRUKTURVERFEINERUNGEN VON β -EUKRYPTIT	23
3.1. Hochtemperaturmodifikation	24
3.2. Zimmertemperaturmodifikation (Auswertung in der hexagonalen Raumgruppe $P6_22$)	30
3.3. Zimmertemperaturmodifikation (Beschreibung in einer niedrigersymmetrischen Raumgruppe)	39
3.4. Vergleich der Strukturmodelle von β -Eukryptit	50
4. DTA- UND KRISTALLOPTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LiAlSiO_4	
4.1 Differentialthermoanalyse	54
4.2 Kristalloptische Beobachtungen	56
5. UNTERSUCHUNGEN DES PHASENÜBERGANGS	
5.1 Intensitätsmessungen entlang bestimmter Geraden im reziproken Raum bei definierter Auflösung	57
5.2 Bestimmung der Phasenübergangstemperatur	64
5.3 Untersuchung der Satelliten	71
6. ZUSAMMENFASSUNG	77
7. LITERATURVERZEICHNIS	

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

In neuerer Zeit hat sich im Rahmen von Energiespeicherungsproblemen das Interesse vor allem den Ionenleitern zugewandt. Solche Festkörper sind bezüglich ihrer Energiedichte und einige noch bezüglich ihres Gewichts interessante Materialien für neuartige Batteriekonzepte. Als schnelle oder Superionenleiter bezeichnet man solche Festkörper, deren ionische Leitfähigkeit bei $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ oder höher liegt.

Als solcher Ionenleiter hat sich kristallines LiAlSiO_4 , β -Eukryptit genannt, erwiesen. Leitfähigkeitsmessungen, die am Max Planck Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt wurden und deren Ergebnisse in Abbildung 1.-A dargestellt sind, zeigten, daß β -Eukryptit bei hohen Temperaturen durchaus als Superionenleiter bezeichnet werden kann (V. ALPEN 1977).

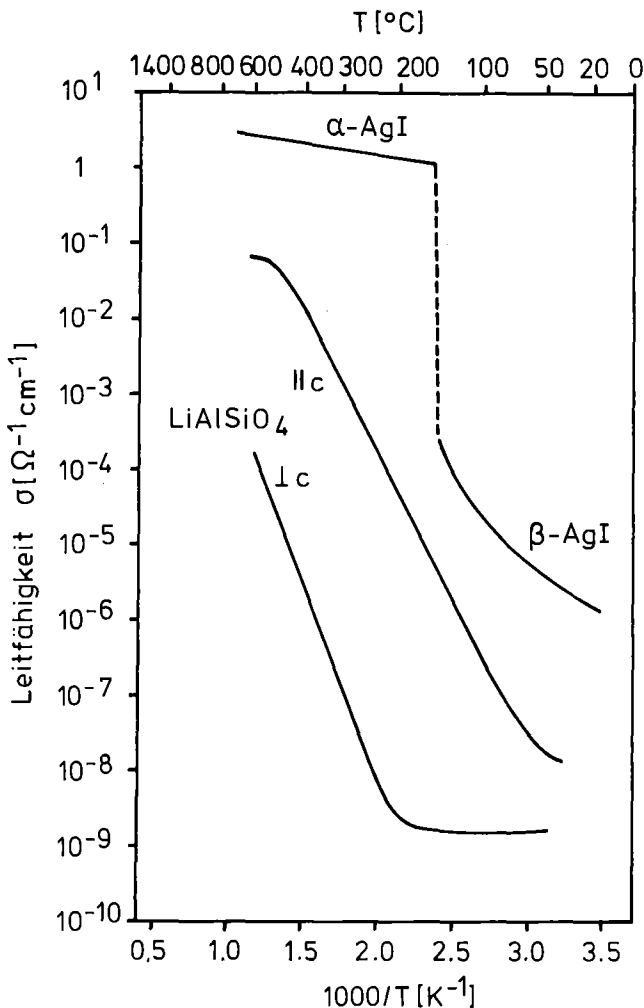


Abb. 1.-A Ergebnisse der Ionenleitfähigkeitsmessungen an β -Eukryptit im Vergleich zu AgI. Das Abbiegen der $\log \sigma(1/T)$ -Kurve aus der Messung $||c$ etwas unterhalb von 600°C hat nach Angaben der Experimentatoren seine Ursache in einer teilweisen Verdampfung der bei der Messung benutzten Elektroden. Dementsprechend kann man davon ausgehen, daß eine Extrapolation der Kurve nach höheren Temperaturen möglich ist.

Berücksichtigt man die Anisotropie der Leitfähigkeiten (bei 600°C ergibt sich $\sigma_{\text{tot}} \approx 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ parallel zur hexagonalen c -Achse und $\sigma_{\text{tot}} \approx 2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ senkrecht zu dieser Achse), so kann man von β -Eukryptit als von einem eindimensionalen Ionenleiter sprechen. Die Ionenleitung geschieht bei diesem Material durch die Diffusion der in sogenannte Strukturkanäle ($\parallel c$) eingebauten und innerhalb dieser Kanäle bei hohen Temperaturen relativ leicht beweglichen Li^+ -Ionen. Dementsprechend läßt sich eine kanalisierte und damit eindimensionale Ionenleitung vorstellen. Aus der, verglichen mit anderen Ionenleitern, relativ großen Steigung der $\log \sigma(1/T)$ -Kurve für LiAlSiO_4 aus Abbildung 1.-A kann auf eine hohe notwendige Anregungsenergie für die Ionenleitung geschlossen werden. Es finden also hierbei keine Einteilchendiffusionen sondern Kollektivprozesse mit sehr vielen Ionen statt. Aus Abbildung 1.-A ist ebenfalls zu ersehen, daß bei β -Eukryptit, anders als bei AgI , bei dem am strukturellen Phasenübergang bei 148°C ein deutlicher Sprung der Ionenleitfähigkeit auftritt, keine Änderung der $\log \sigma(1/T)$ -Kurve erfolgt. Dieser Sachverhalt läßt darauf schließen, daß es sich bei dem knapp unterhalb 500°C erwarteten Phasenübergang um einen kontinuierlichen handelt, der die Li-Beweglichkeit nicht ändert.

Zielsetzung:

β -Eukryptit ist, wie man gesehen hat, ein Beispiel für einen eindimensionalen Ionenleiter mit extrem großer Li-Ionenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Von SCHULZ 1972 und PILLARS 1973 wurden aus Röntgenbeugungsuntersuchungen für die Hochtemperaturmodifikation unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Li-Verteilung angegeben.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit war, anhand von Neutronenbeugungsuntersuchungen die offenen Fragen bezüglich der Li-Verteilung oberhalb des strukturellen Phasenübergangs zu klären.

Wegen der unterschiedlichen Angaben bei den verschiedenen Untersuchungen an β -Eukryptit sollte abgeklärt werden, in wie weit es ein einheitlich gültiges Verhalten für LiAlSiO_4 überhaupt gibt. Dazu wurde eine Folge von Neutronenbeugungsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt.

Schließlich sollte der Phasenübergang bei etwa 482°C näher untersucht und die Ergebnisse mit allen verfügbaren Informationen aus anderen Untersuchungen verglichen werden, um insbesondere auch die Bedeutung des Übergangs für die Li-Ionenleitung zu ermitteln.

1.1 VORBEMERKUNGEN

Der Name Eukryptit ist von dem griechischen Wort "ευκρυπτός" (=wohlverborgen) abgeleitet, weil der in der Natur vorkommende Eukryptit als skelettförmige Verwachsung mit Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) auftritt. Erst vergrößert unter dem Mikroskop konnte er als eigenständiger Bestandteil erkannt werden. Winkler hat als erster mit der Fluxmethode synthetisierte LiAlSiO_4 -Kristalle kristallographisch untersucht (WINKLER 1948). Es hat sich später herausgestellt, daß zwar die Zusammensetzung nicht aber die Struktur des synthetisierten und des natürlichen Eukryptits übereinstimmen. Es handelt sich bei dem in der Natur vorkommenden um α - oder Tief-Eukryptit (Raumgruppe: $R\bar{3}$, $a_{\text{Rh}}=8,37 \text{ \AA}$, $\alpha=107^\circ 52'$; hexagonale Aufstellung: $a_0=13,53 \text{ \AA}$, $c_0=9,04 \text{ \AA}$ (WINKLER 1953)) und bei dem von Winkler gezüchteten um β - oder Hoch-Eukryptit, der in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden soll.

β -Eukryptit kristallisiert in der Hochtemperaturphase - oberhalb 482°C - in einer quarzähnlichen Struktur mit der Raumgruppe $P6_22$ bzw. $P6_422$. Abbildung 1.1-A zeigt schematisch den Vergleich zwischen Hoch-Quarz (SiO_2) und β -Eukryptit (LiAlSiO_4). Dabei ist die Hälfte der Si^{4+} -Ionen des Quarzes bei β -Eukryptit durch Al^{3+} ersetzt. Durch die geordnete Verteilung von Si bzw. Al in abwechselnden Schichten senkrecht zur hexagonalen c -Achse wird eine Verdoppelung dieser Quarz- c -Gitterkonstanten erreicht. Die räumliche Struktur des β -Eukryptit bilden eckenverknüpfte SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder, die in abwechselnder Reihenfolge schraubenförmig um die c -Achse angeordnet sind und Strukturkanäle bilden.

In Abbildung 1.1-B sind zur Verdeutlichung eines solchen Strukturkanals vier benachbarte Elementarzellen der Hochtemperaturmodifikation in einer Projektion auf die a - b -Ebene dargestellt.

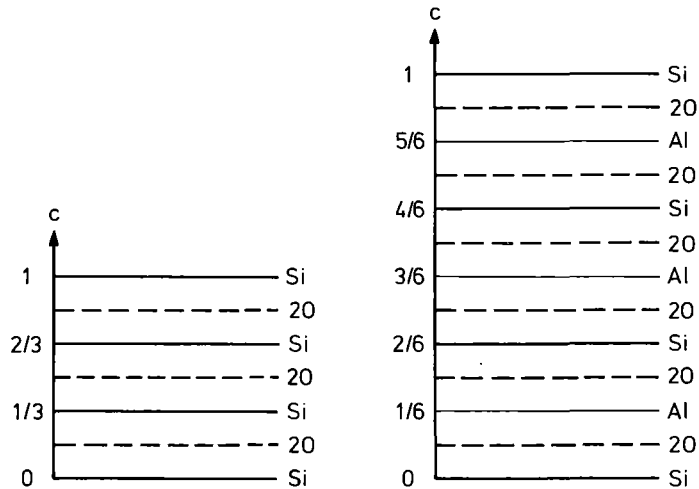


Abb. 1.1-A Schematischer Vergleich zwischen Quarz (links) und β -Eukryptit (rechts). Verdeutlichung der Kationen-Anionenfolgen in Schichten senkrecht zu c .

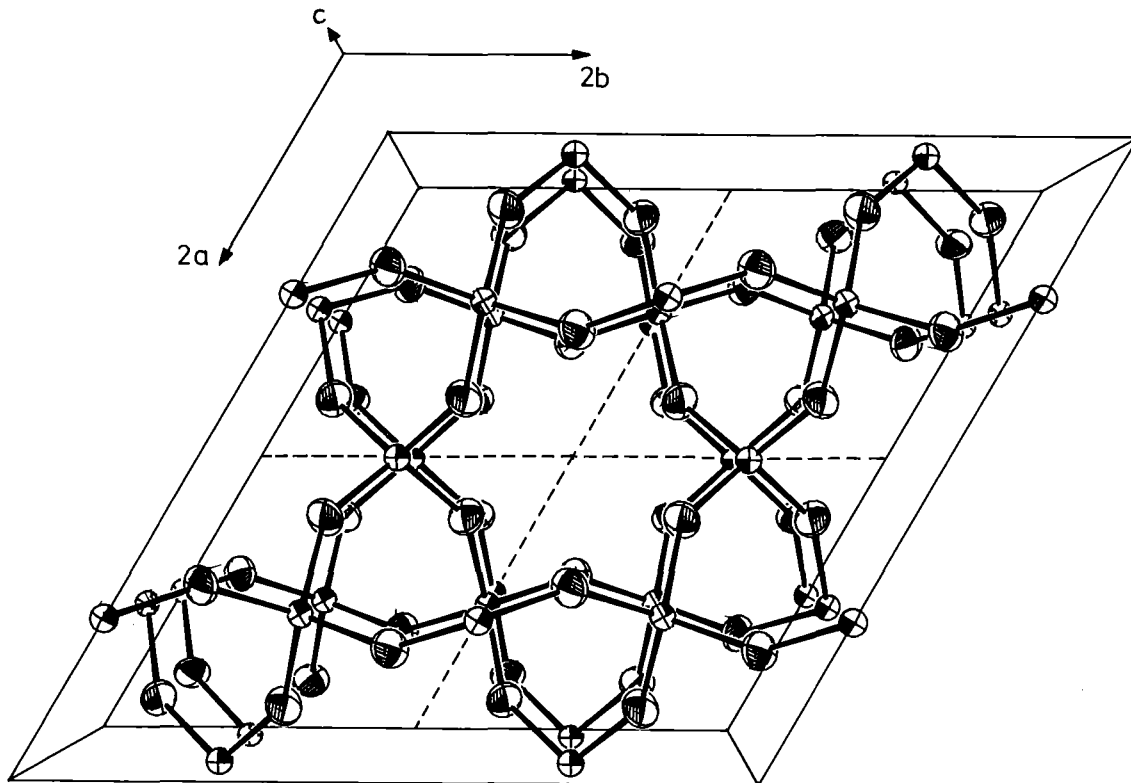


Abb. 1.1-B Darstellung von vier benachbarten Elementarzellen der Hochtemperaturmodifikation als ORTEP-Plot zur Verdeutlichung eines Strukturkanals in der Mitte des Plots. Projektion auf (001).

Diese Strukturkanäle bieten auf tetraedrisch von Sauerstoffen umgebenen Lagen Platz für kleine Kationen (in diesem Fall Li^+), die notwendig sind, um in dieser Struktur das Ladungsgleichgewicht herzustellen. Für diesen Ladungsausgleich wird pro Formeleinheit nur ein Kation benötigt (die Elementarzelle der Hochtemperaturmodifikation enthält drei Formeleinheiten). In den Strukturkanälen stehen jedoch zwei und zwar symmetrisch nicht äquivalente tetraedrisch koordinierte Platzsorten zur Verfügung: 3a $0,0,0;0,0,1/3$ und $0,0,2/3$ und 3b $0,0,1/6;0,0,1/2$ und $0,0,5/6$.

Für die Verteilung der Li^+ -Ionen in den Strukturkanälen bei hohen Temperaturen bestanden bisher die in Abbildung 1.1-C schematisch dargestellten und auf röntgenographische Strukturuntersuchungen gestützte Modellvorschläge. Nach dem einen Modell von Schulz und Tscherry sind die Li^+ -Ionen auf alle möglichen tetraedrisch koordinierten Plätze in den Strukturkanälen, also auf die Lagen 3a und 3b, statistisch verteilt (SCHULZ 1972, SCHULZ 1974).

Bei dem anderen Modell von Pillars und Peacor findet man eine Vollbesetzung nur der Lage 3a, während die Lage 3b leer bleibt (PILLARS 1973).

Beide Modelle passen in die Raumgruppe $P6_222$ bzw. $P6_422$ mit der verdoppelten Quarz-c-Gitterkonstanten und dadurch, daß alle Strukturkanäle gleichwertig sind, mit nur leicht veränderten Quarz-a₁,a₂-Gitterkonstanten.

Die Zimmertemperaturstruktur von β -Eukryptit ist dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb eines strukturellen Phasenübergangs bei etwa 482°C sogenannte a-Überstrukturreflexe auftreten. Es handelt sich dabei um Reflexe (hkl) mit $l = 2n+1$; $h, k = 2n+1$ oder $h+k = 2n+1$ (Indizierung in der Raumtemperaturmodifikation). Verantwortlich für diese Überstrukturreflexe sind unterschiedliche Li-Verteilungen in den einzelnen Strukturkanälen, wie sie in Abbildung 1.1 -C schematisch dargestellt werden. Im Gegensatz zur Li-Verteilung in der Hochtemperaturmodifikation werden für die Li-Verteilung bei Zimmertemperatur aus röntgenographischen Untersuchungen sowohl von Tscherry, Schulz und Laves (TSCHERRY 1972) als auch von Pillars und Peacor (PILLARS 1973)

Schematische Darstellung der Li-Verteilung in β -Eukryptit

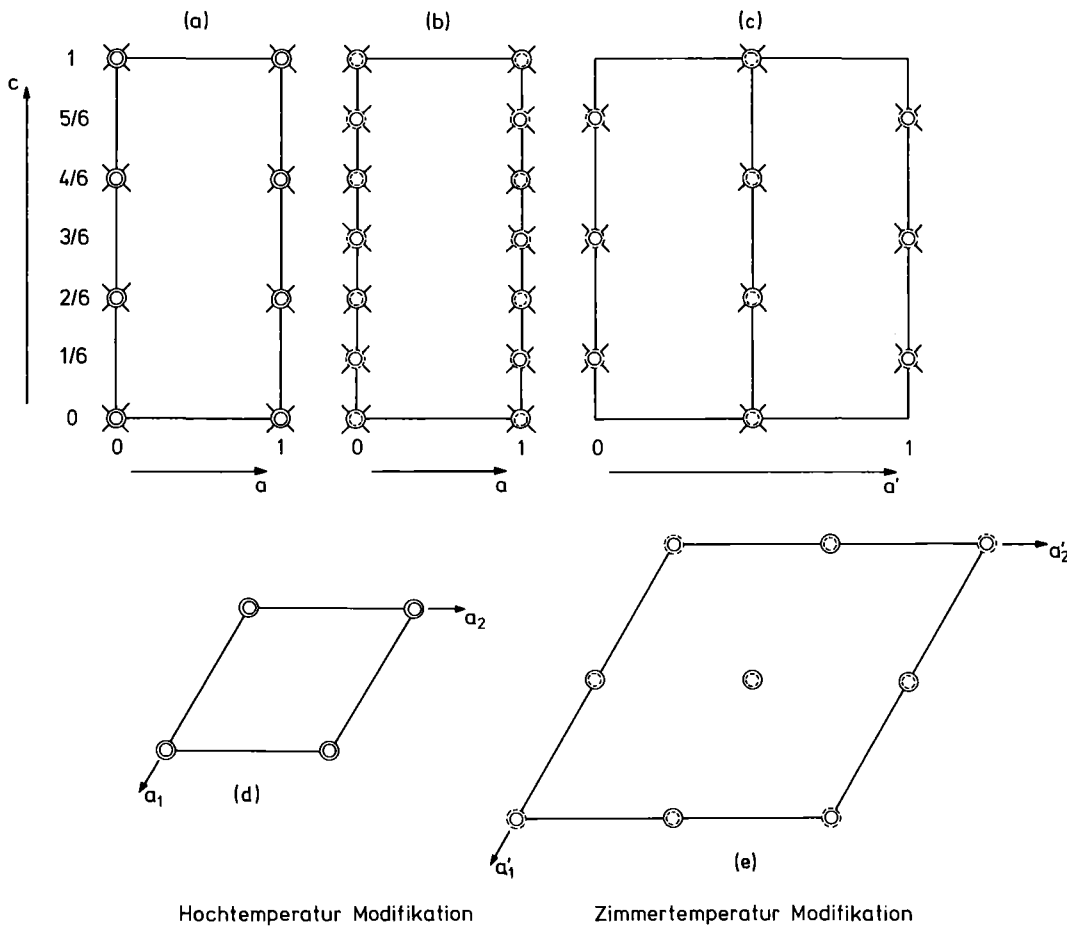


Abb. 1.1-C

Hochtemperaturmodifikation:

- a) Geordnete Li-Verteilung in der $\underline{a-c}$ -Ebene nach dem Modell von Pillars und Peacor
- b) Statistische Li-Verteilung in der $\underline{a-c}$ -Ebene nach dem Modell von Schulz und Tscherry (\odot und \ominus kennzeichnen nichtäquivalente Lagen)
- d) Projektion der äquivalenten Strukturkanäle auf die $\underline{a_1-a_2}$ -Ebene

Zimmertemperaturmodifikation:

- c) Geordnete Li-Verteilung in der $\underline{a'-c'}$ -Ebene
- e) Projektion der nichtäquivalenten Strukturkanäle auf die $\underline{a'_1-a'_2}$ -Ebene

\odot : Hauptkanal, \ominus : Nebkanal

übereinstimmende Modelle angegeben. Danach unterscheidet man in der Raumtemperaturphase von β -Eukryptit zwei Arten von Strukturkanälen: einen sogenannten Hauptkanal mit den Koordinaten $(x,y)=(0,0)$ und drei Nebenkanälen mit den Koordinaten $(x,y)=(1/2,0)$; $(0,1/2)$; $(1/2,1/2)$ pro Elementarzelle. Im Hauptkanal besetzen die Li-Ionen Lagen mit $z=1/6, 1/2, 5/6$ (Lage 3b) und in den Nebenkanälen die Positionen mit $z=0, 1/3, 2/3$ (3c und 6f). Auf diese Weise erhält man, verglichen mit dem Hochtemperaturmodell, eine Vergrößerung der Identitätsperiode und somit eine Verdoppelung der a_1 - bzw. a_2 -Gitterkonstanten. Beibehalten kann man mit der c -Gitterkonstanten auch die Raumgruppe $P6_22$ bzw. $P6_422$ für diese Zimmertemperaturmodifikation.

Ein von diesem Modell, bezüglich der Li-Verteilung, abweichender Strukturvorschlag wird von HORNYAK 1969 angegeben. Bei diesem Vorschlag wird ebenfalls eine Unterscheidung zwischen Hauptkanal und Nebenkanälen gemacht: im Hauptkanal besetzen die Li-Ionen Positionen mit $z=0, 1/3, 2/3$ (Lage 3a), in den Nebenkanälen dagegen ist Li über sämtliche tetraedrisch von Sauerstoff umgebene Plätze statistisch verteilt.

2. NEUTRONENBEUGUNGSUNTERSUCHUNGEN AN β -EUKRYPTIT; EXPERIMENTELLES

2.1 VERGLEICH VON RÖNTGEN- UND NEUTRONENBEUGUNG, PROBLEM DER ABSORPTION UND EXTINKTION

Untersuchungen zur Struktur von β -Eukryptit wurden bisher, soweit bekannt, ausschließlich mit Hilfe von Röntgenbeugung durchgeführt (WINKLER 1948, BUEGER 1948, BUEGER 1954, SCHULZ 1972, TSCHERRY 1972, PILLARS 1973). Im Röntgenfall ist Li^+ , wie in Abbildung 2.1-A gezeigt, im Verhältnis zu den übrigen Ionen Al^{3+} , Si^{4+} und O^{2-} ein sehr schwacher Streuer, der erfahrungsgemäß bei Strukturbestimmungen schwierig nachzuweisen ist, da bei der Festlegung der Phasen die übrigen stärkeren Streuer sehr viel stärker ins Gewicht fallen. Um wieviel schwieriger dies noch wird, wenn man, wie bei der Hochtemperaturmodifikation von β -Eukryptit erwartet, mit einer Teilbesetzung durch Li zu rechnen hat, läßt sich leicht abschätzen. Aus diesem Grund ist es besser, solche Untersuchungen mit Hilfe von Neutronenbeugung durchzuführen.

Dabei erfolgt die Beugung der Neutronenstrahlen am punktförmig anzunehmenden Kern und nicht wie bei der Röntgenbeugung an der relativ weit ausgedehnten Elektronenhülle. Demzufolge sind die Streulängen über den gesamten $(\sin\theta)/\lambda$ -Bereich konstant. Die bei einer Strukturuntersuchung zu messenden Reflexintensitäten werden - ohne Berücksichtigung von Extinktion, Absorption und TDS - mit steigendem Beugungswinkel nur vom Temperaturfaktor $(\exp\{-B \cdot ((\sin\theta)/\lambda)^2\})$ und dem Lorentzfaktor beeinflusst.

Li ist zwar auch bei der Neutronenbeugung der schwächste Streuer der beteiligten Atome, das Verhältnis der Streulängen ist jedoch günstiger als das Verhältnis der Formfaktoren im Röntgenfall. Außerdem hat Li im Neutronenfall eine besondere Eigenschaft, die es von den übrigen Atomen der Struktur abhebt: es besitzt eine

negative Streulänge. Man kann also bei später zu berechnenden Differenzfouriersynthesen, wenn Li gesucht wird, anstatt positiver Peaks wie für die übrigen Atome, negative Peaks an Orten mit Li-Besetzung erwarten.

Die bei den Auswertungen benutzten Streulängen entstammen den Angaben von WILLIS 1973 und haben folgende Werte: 5.80 (O), 4.15 (Si), 3.45 (Al) und -2.33 (${}^7\text{Li}$), wobei alle Werte in fermis (10^{-15}m) angegeben sind.

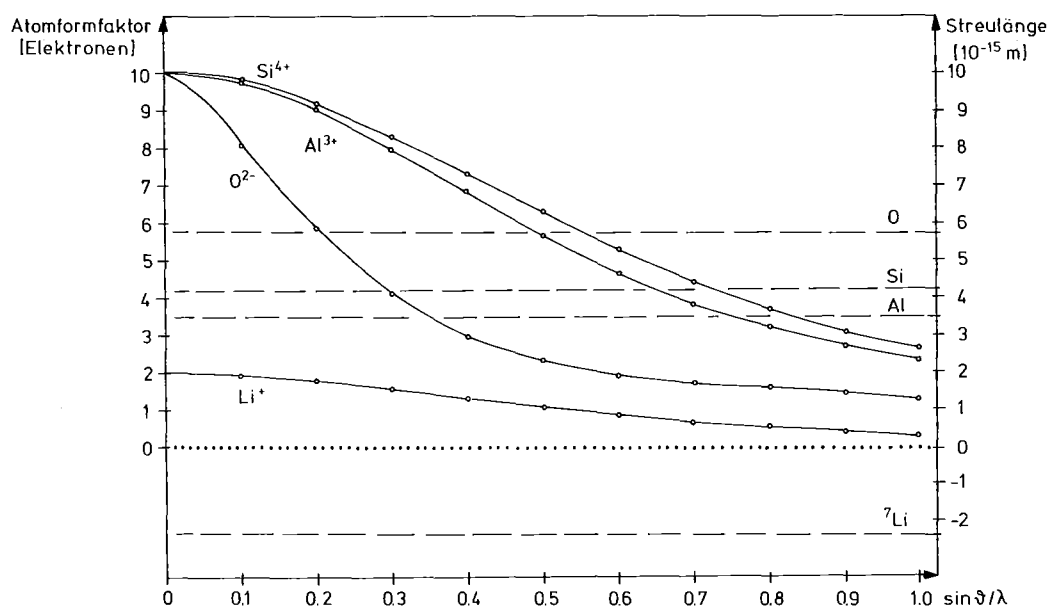


Abb. 2.1-A Darstellung der Streudaten zum Vergleich von Röntgen- und Neutronenbeugung.

Die durchgezogenen Linien sind die Atomformfaktoren der Ionen im Röntgenfall und beziehen sich auf die linke Skala. Die Werte für Li^+ , Al^{3+} und Si^{4+} sind den INT, TABLES 1968 entnommen. Die Werte für O^{2-} stammen von SCHWARZ 1978, wobei ein Watson-Radius von 1.4 \AA angenommen wurde. Die gestrichelten Linien entsprechen den Streulängen von WILLIS 1973 im Neutronenfall; sie sind in fermis angegeben und beziehen sich auf die rechte Skala.

Natürliches Li besteht aus einer Mischung der Isotope ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ mit Anteilen von 7,5 % ${}^6\text{Li}$ und 92,5 % ${}^7\text{Li}$. Für thermische Neutronen besitzt das Isotop ${}^6\text{Li}$ einen sehr großen Absorptionsquerschnitt von $\sigma_A = 570 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$ (INT. TABLES 1968), der von n, α -Prozessen herrührt. Trotz des geringen Isotopenanteils von 7,5 % ${}^6\text{Li}$ ergibt sich für natürliches Li noch ein 'wahrer' Absorptionsquerschnitt von $40 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$ ($\sigma(0) = 0.0001 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$, $\sigma(\text{Al}) = 0.13 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$ und $\sigma(\text{Si}) = 0.06 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$). Deshalb wurden im Max Planck Institut für Festkörperforschung in Stuttgart nach der Flux-Methode β -Eukryptit-Einkristalle gezüchtet, die reines ${}^7\text{Li}$ enthalten. Diese Kristalle waren als unvollständige hexagonale Bipyramiden mit den Flächen $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ ausgebildet (Abb. 2.1-B).

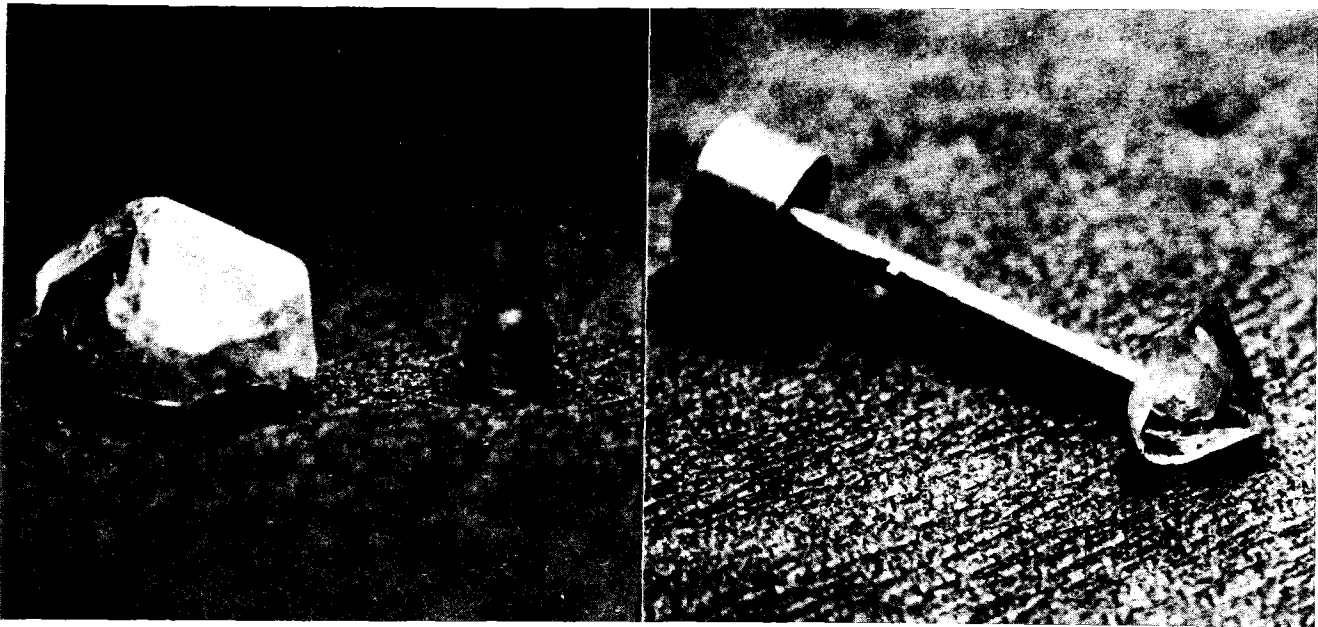


Abb. 2.1-B Abbildung der verwendeten Kristalle

Links : ${}^7\text{LiAlSiO}_4$ -Einkristall der zur Untersuchung der Satelliten benutzt wurde. Größte Abmessung: ca. 12mm.

Mitte : Bearbeitete ${}^7\text{LiAlSiO}_4$ -Einkristallkugel für die Routine-messungen der Hochtemperaturmodifikation und der Zimmertemperaturphase (\varnothing 3,5 mm)

Rechts: Für Testmessungen verwendeter Einkristall mit natürlichem Li auf einem gebräuchlichen Aluminiumprobenhalter. Größte Abmessung des Kristalls: ca. 7 mm

Bei Testmessungen wurde festgestellt, daß es sich bei den LiAlSiO_4 -Einkristallen um nahezu ideale Kristalle handelt; die Halbwertsbreiten der Reflexe waren nur unwesentlich breiter als die von Ge-Einkristallen, die zur Bestimmung der Auflösungskurve für das Vierkreisdiffraktometer aufgenommen wurden. Um den daraus resultierenden Extinktionseffekten aus dem Weg zu gehen, wurden die Kristalle in flüssigem Stickstoff abgeschreckt, um durch die dabei entstehenden mechanischen Verspannungen das Kristallgefüge zu stören und den Kristall realer zu machen. Bei Auswertungen stellte sich heraus, daß dies noch nicht die gewünschten Verbesserungen brachte. Daher wurde ein $^7\text{LiAlSiO}_4$ -Einkristall, der für die späteren Intensitätsmessungen benutzt wurde, eine Woche lang in einer Kugelschleifapparatur bearbeitet und zu einer Kugel mit einem Durchmesser von etwa 3.5mm geschliffen (Abb.2.1-B). Diese Prozedur hat anscheinend das Kristallgefüge des fast idealen Kristalls soweit gestört, daß bei den anschließenden Intensitätsmessungen keine nennenswerten Extinktionseffekte mehr auftraten.

2.2 HOCHTEMPERATUREINRICHTUNGEN FÜR VIERKREISDIFFRAKTOMETER

Für Intensitätsmessungen an Einkristallen bei höheren Temperaturen besteht die Möglichkeit, im FR2 vorhandene aus Aluminium selbstgefertigte Öfchen zu benutzen.

Da mit solchen Öfchen jedoch nur Temperaturen bis etwa 350°C erreicht werden können und die Intensitätsmessung an β -Eukryptit oberhalb des strukturellen Phasenübergangs bei über 500°C durchgeführt werden sollte, wurde von der Firma OXFORD INSTRUMENTS ein anderer Hochtemperaturofen beschafft (Oxford-Ofen).

Den Sockel dieses Ofens bildet eine runde Edelstahlplatte. Auf diese Grundplatte ist ein Rohr geschweißt, in dem die benötigten elektrischen Zuführungen verlegt sind. Oben auf dem Rohr sitzt ein massiver Kupferzylinder als Heizblock, in dem eine Heizpatrone (LötKolbenprinzip) einzementiert ist. Auf diesem Heizblock ist ein Probenhalter aus Edelstahl angeschraubt, an dessen Spitze ein Thermoelement befestigt ist. Auf diese Weise dient das Thermoelement als eigentlicher Probenhalter, so daß die Temperatur direkt am Probenort gemessen werden kann. Über diese Anordnung wird, um einigermaßen homogene Temperaturverhältnisse im Probenraum zu erreichen, ein doppelwandiger oben abgeschlossener Edelhohlzylinder gestülpt und an der Grundplatte des Ofens verschraubt. Der Probenraum kann mit einem Schutzgas (Stickstoff oder Argon), das gleichzeitig als Wärmeübertragungsmedium dient, geflutet werden. Zur Wärmeisolation nach außen wird der Raum zwischen den zwei Wandungen des Hohlzylinders evakuiert. Der Ofen ist auf einem großen Goniometerkopf angeschraubt. Mit dieser Anordnung wurden Temperaturen bis 550°C erreicht. Der Nachteil dabei ist, daß während der Messungen dauernd eine Verbindung zu einem Vakuumpumpstand bestehen muß, was die Bewegungsmöglichkeiten im Vierkreisdiffraktometer einschränkt.

Ein dritter Hochtemperaturofen, der gegenüber dem oben beschriebenen einige Vorteile bringt, wurde am kristallographischen Institut der TH Aachen gebaut (Aachener Ofen, siehe Abbildung 2.2-A). Es handelt sich dabei um einen sogenannten Rohrofen. Dieser Ofen hat einen Aluminiumsockel, durch den eine Wasserkühlschlange geführt ist. Auf diesem Sockel befindet sich ein Aluminiumoxidkeramikstab, an dem ein Thermoelement zur Spitze geführt wird, als Probenhalter. Diesen Probenhalter umgibt, nach oben abnehmbar, ein Aluminiumoxidrohr mit einem Specksteindeckel, das bifilar von einem Heizleiter umwickelt ist. Den Abschluß nach außen bildet ein oben geschlossener Aluminiumhohlzylinder mit einer Wandstärke von 1 mm, der auf die Grundplatte aufgeschraubt wird. Der Ofen ist nicht auf einem Goniometerkopf, sondern auf zwei Kreuzschlitten befestigt, die eine Zentrierung der Probe im Vierkreisdiffraktometer ermöglichen. Die Vorteile gegenüber der vorher beschriebenen Hochtemperatureinrichtung (Oxford-Ofen) sind:

1. Nur Aluminium- bzw. Aluminiumoxidkeramikmaterial ist im Neutronenstrahl, so daß keine erhebliche Schwächung der Intensitäten zu erwarten ist.
2. Mit diesem Ofen sollen 1000°C am Probenort erreicht werden.
3. Es ist keine dauernde Verbindung zu einem Vakuumpumpstand notwendig, sondern lediglich ein dünner Schlauch für die Wasserkühlung, die die Wärme vom Ofen abführt. Auf diese Weise müssen keine oder nur unerhebliche Einschränkungen in der Bewegungsmöglichkeit des Hochtemperaturofens im Vierkreisdiffraktometer in Kauf genommen werden.

Zur Temperaturregelung stehen für alle Heizungen Regelgeräte der Firma THOR zur Verfügung.

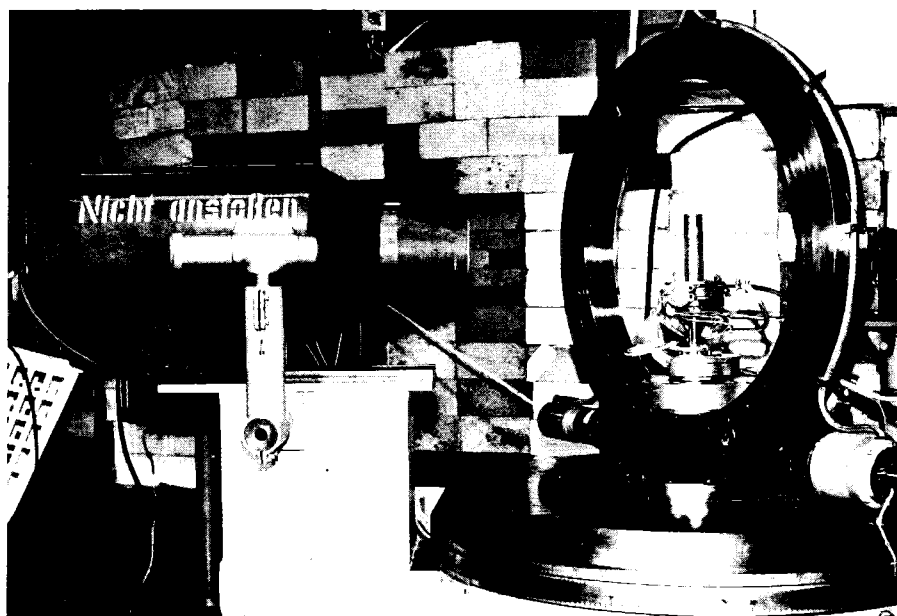
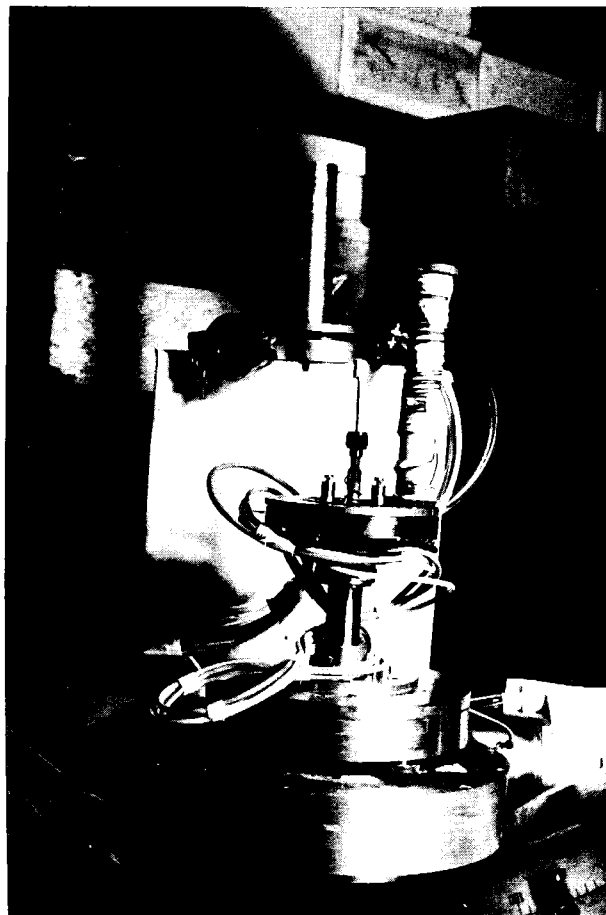


Abb. 2.2-A Abbildungen des zuletzt beschriebenen (Aachener) Hochtemperaturofens in der Eulerwiege des Vierkreisdiffraktometers P32.

2.3 ÜBER DIE MESSUNG DREIDIMENSIONALER INTENSITÄTSDATENSÄTZE

Die für Strukturbestimmungen erforderlichen Intensitätsmessungen wurden an den Neutronenvierkreisdiffraktometern P32 und P110 im FR2 des Kernforschungszentrums durchgeführt.

Das Vierkreisdiffraktometer P32 war während meiner Meßzeiten mit einem 1.5 K-Rechner der Firma Dietz ausgestattet. (Inzwischen wird dieses Vierkreisdiffraktometer mit Hilfe eines Nova 2/10 32 K-Rechners der Firma Data General gesteuert). Für diese Rechnerversion standen keine Programme zur automatischen Justierung eines Probenkristalls bzw. zur Berechnung von Parametern, die für eine automatische Datenerfassung erforderlich sind, zur Verfügung. So mußten die zu untersuchenden Kristalle im Handbetrieb getestet und justiert werden; am IBM-Großrechner des Rechenzentrums wurde dann die Orientierungsmatrix, die Eulerwinkel usw. für die einzelnen Reflexe berechnet und ein Steuerlochstreifen für das Vierkreisdiffraktometer erstellt.

Die einzelnen Diffraktometerkreise werden mit Hilfe von Schrittmotoren bewegt. Dementsprechend erfolgt die Messung der Reflexintensitäten durch Step-Scans. Da aus Intensitätsgründen die volle Primärstrahldivergenz ausgenutzt wird, ist die Halbwertsbreite der Reflexe stark vom Beugungswinkel abhängig (HEGER 1978). Daher werden die Winkelintervalle zwischen den einzelnen Stützstellen so gewählt, daß jeder Reflex mit etwa der gleichen Anzahl von Stützstellen pro Halbwertsbreite gemessen wird. Auf diese Weise können die verschiedenen Reflexprofile mit vergleichbarer Genauigkeit aufgenommen werden. Die Ausgabe der Meßdaten erfolgte auf einer Konsolenschreibmaschine.

Da der Primärstrahl bei der Messung von Reflexintensitäten neben dem Probenkristall noch weitere Materialien wie z.B. Probenhalter und eventuell Einrichtungen zur Variation der Proben temperatur durchläuft, bietet sich die ω -Scan-Meßmethode bei feststeh-

dem Zählrohr an. Der Effekt dabei ist, daß während des ω -Scans immer entlang eines von dem zusätzlichen Material erzeugten Pulverringes gemessen wird, so daß die Reflexintensität gut von diesem Untergrund separiert werden kann. Daß dies in der Realität nicht immer der Fall ist, weil während der Messung einer Reflexintensität sich die im Strahl befindende Materialmenge der Temperatureinrichtung ändert, wird bei der Intensitätsmessung von β -Eukryptit in der Hochtemperaturphase deutlich. Trotzdem ist in diesem Fall im Gegensatz zu einer θ - 2θ -Messung durch eine Auswertung der Reflexprofile eine Intensitätsbestimmung möglich.

Das Vierkreisdiffraktometer P110/FR2 ist mit einem Nova 2/10 32K-Rechner der Firma Data General ausgestattet; es können also alle Funktionen (Reflexsuche, Erstellen der Orientierungsmatrix, Berechnung der Eulerwinkel für die Reflexe bei der Intensitätsmessung, etc.) vollautomatisch mit Hilfe dieses Rechners ausgeführt werden. Das Programm für diesen Rechner ist in der Programmiersprache Basic geschrieben. Es ist als Quellprogramm zusammen mit dem Basic-Interpreter ständig im Kernspeicher vorhanden und muß daher bei jeder Benutzung zuerst übersetzt werden. Daraus ergeben sich zwar längere Rechenzeiten, dafür sind jedoch jederzeit Änderungen im Quellprogramm möglich. Als Steuerprogramm für Diffraktometer ist dies günstig, weil man trotz längerer Rechenzeit noch ein sehr gutes Verhältnis von Rechen- zu Fahrzeit hat. Das Meßverfahren für die Erfassung der Intensitäten ist dasselbe wie bei P32/FR2. Zur Ein- und Ausgabe steht ein Texas Instruments Silent Printer und eine Magnetbandeinheit der Firma Data General zur Verfügung.

Da der Neutronenfluß in einem Reaktor zeitlichen Schwankungen unterliegt, werden die Meßzeiten für die einzelnen Stützstellen eines Reflexprofils mit Hilfe eines "Monitors" gesteuert. Dabei geht der monochromatische Neutronenstrahl vor der Probe durch eine Uran-Hexafluorid-Spaltkammer, wobei ein konstanter Anteil der Neutronen von etwa 10^{-4} registriert wird. Der Zeit-

maßstab bei Neutronenspektrometern wird also durch den Neutronenfluß des Primärstrahls festgelegt. An beiden Vierkreisdiffraktometern erfolgt die Intensitätsmessung durch BF_3 -Zählrohre. Für beide Geräte ist die Strahlführung und damit die Monochromatorkonfiguration fest vorgegeben. An P32 beträgt der Abstrahlwinkel des Monochromators $2\theta \approx 57^\circ$, an P110 ist $2\theta \approx 43^\circ$. Um Neutronenwellenlängen von etwa 1 \AA zu erhalten wird deshalb an P32 ein $\text{Cu}(311)$ - und an P110 ein $\text{Cu}(220)$ -Monochromator benutzt. Damit ergibt sich eine Neutronenwellenlänge $\lambda_N = 1.0327(5) \text{ \AA}$ (P32), $\lambda_N = 0.9327(5) \text{ \AA}$ (P110).

2.3.1 INTENSITÄTSMESSUNG VON β -EUKRYPTIT IN DER HOCHTEMPERATURPHASE

Um Aufschluß über die Li-Verteilung in den Strukturkanälen bei hohen Temperaturen (oberhalb des strukturellen Phasenübergangs bei 482°C) zu erhalten und um die eingangs dargelegten Hochtemperaturmodelle zu überprüfen, wurde mit Hilfe des in Abschnitt 2.2 beschriebenen (Oxford-)Hochtemperaturofens bei 530°C ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. Die Messung erfolgte an dem zur Kugel geschliffenen ${}^7\text{LiAlSiO}_4$ -Einkristall am P32 bei einer Neutronenwellenlänge von $\lambda_N = 1.0327 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstanten wurden zu

$$\underline{a}=\underline{b}= 5.260(5) \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\underline{c}=11.095(10) \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\alpha=\beta= 90^\circ$$

$$\gamma=120^\circ$$

bestimmt.

Es wurden in einem Bereich $(\sin\theta)/\lambda \leq 0.68 \text{ \AA}^{-1}$ 314 Reflexintensitäten mit $-4 \leq h \leq 3$, $-6 \leq k \leq 6$ und $-15 \leq l \leq 10$ aufgenommen. Da die den Kristall umgebende Stahlisolierung der Hochtemperatureinrichtung nicht vollständig von dem Neutronenstrahl ausgeleuchtet wurde, änderte sich während eines ω -Scans die im Strahl befindliche Menge des Isoliermaterials und erzeugte so, wie in 2.3 angedeutet, eine von ω abhängige Untergrundintensität. Daher mußten die Stützstellenintensitäten der Reflexe größtenteils einzeln ausgewertet werden. Nach einer Mittelung über die in der Raumgruppe $P6_22$ symmetrisch äquivalenten Reflexe verblieben 160 symmetrisch unabhängige Reflexe, von denen 154 als beobachtet ($I_{hkl} > 3\sigma(I_{hkl})$) eingestuft werden konnten. σ wird dabei folgendermaßen berechnet:

$$\sigma(I_{hkl}) = ((0.02 \cdot I_k)^2 + I_{\text{ges}} + U)^{1/2}$$

Dabei ist I_{ges} die integrale Gesamtintensität, U der integrale Untergrund und I_k die integrale und untergrundkorrigierte Intensität eines Reflexes; der Term $(0.02 \cdot I_k)^2$ steht deshalb in der Formel, weil es sich gezeigt hat, daß die Intensität mit zusätzlichen Fehlern, z.B. inhomogene Strahlverteilung, inhomogener Kristall, Fehler in der Zentrierung, elektronische Instabilitäten etc, behaftet ist, die mit der üblichen Fehlerrechnung nicht erfaßt werden.

Der bei der Mittelung für die symmetrisch gleichwertigen Reflexe errechnete R-Wert

$$R_{IM} = \frac{\sum |I_{hkl} - I_{gem}|}{\sum I_{hkl}}$$

betrug 0.031.

2.3.2 INTENSITÄTSMESSUNGEN VON β -EUKRYPTIT IN DER ZIMMERTEMPERATURPHASE

Um die Raumtemperaturstruktur von β -Eukryptit zu studieren wurde an der ⁷Li-reinen Einkristallkugel eine Serie von Intensitätsmessungen bei Zimmertemperatur (ZT) durchgeführt. Die spezielle Folge der Messungen der dreidimensionalen Intensitätsdatensätze sollte zeigen, ob infolge von Temperaturbehandlung eine Veränderung der Struktur auftritt.

Die erste Untersuchung erfolgte an dem nicht hitzebehandelten Kristall (ZVOR). Die zweite Intensitätsmessung wurde nach langsamen Abkühlen (1/2 Tag) aus der Hochtemperaturphase und nach einer Ruhezeit von einem halben Jahr durchgeführt (ZHALB). Die letzte ZT-Messung erfolgte an der β -Eukryptitkristallkugel, unmittelbar nachdem sie schnell (Hochtemperaturofen abgeschaltet und Temperaturisolation entfernt) aus der Hochtemperaturphase abgekühlt worden war (ZSOFORT). Die wichtigen Meßdaten sind in der Tabelle 2.3.2-A zusammengefaßt.

Bei allen Zimmertemperaturuntersuchungen wurden an den Reflexpositionen (00 $\bar{2}$), $l \neq 3n$ Intensitäten beobachtet, die in der Raumgruppe $P6_222$ bzw. $P6_422$ ausgelöscht sein müßten. Die Vermutung, daß diese Intensitäten durch Umweganregung (Renninger-Effekt) zustandekommen, konnte ausgeschlossen werden nachdem während der Messung dieser Intensitäten der Kristall um den Beugungsvektor gedreht worden war (Ψ -Scan) und dabei die Intensität sich nicht geändert hatte. Es handelt sich also um "echte" Reflexe, die sich auch in ihrer Halbwertsbreite nicht von den anderen bei diesen Beugungswinkeln auftretenden Reflexen unterscheiden. Auf Grund dessen ist davon auszugehen, daß β -Eukryptit bei Zimmertemperatur nicht in der hexagonalen Raumgruppe $P6_222$ oder $P6_422$ vorliegt, sondern daß diese durch Verzwillingung einer orthorhombischen oder monoklinen Untergruppe vorgetäuscht wird. Darüber hat bereits **BUERGER 1948** und **BUERGER 1954** berichtet.

Tabelle 2.3.2-A Zusammenstellung der wichtigen Meßdaten aus den Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur

Gitterkonstanten: $\underline{a}=\underline{b}=10.502(5)\overset{\circ}{\text{Å}}$, $\underline{c}=11.185(5)\overset{\circ}{\text{Å}}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

Messung:	ZVOR	ZHALB	ZSOFORT
benutztes Vierkreisdiffraktometer	P32	P110	P32
Neutronenwellenlänge $\overset{\circ}{\text{Å}}$	1.0327(5)	0.9327(5)	1.0327(5)
$(\sin\theta)/\lambda$ -Bereich $\overset{\circ}{\text{Å}}^{-1}$	0.74	0.77	0.71
h_{\min}	0	0	0
h_{\max}	13	11	12
k_{\min}	10	0	0
k_{\max}	13	13	12
l_{\min}	0	0	0
l_{\max}	16	16	16
Anzahl der gemessenen Reflexe	2150	1433	1449
Reflexzahl nach der Mittelung	760	748	668
Anzahl der 'beobachteten' Reflexe	441	412	368
R-Wert R_{IM} (siehe Seite 20) für symm. gleichwertige Reflexe	0.033	0.022	0.019

Daß trotz Verzwilligung die hexagonale Metrik ($a=b$, $\gamma=120^\circ$) beibehalten werden kann, zeigt ein Vergleich der Halbwertsbreiten von Reflexen der Raumtemperaturmodifikation mit den entsprechenden der Hochtemperaturmodifikation. Es konnte bei Zimmertemperatur keinerlei Aufspaltung oder Verbreiterung der Reflexe beobachtet werden.

3. ERGEBNISSE DER STRUKTURUNTERSUCHUNGEN VON β -EUKRYPTIT

Nach der Mittelung über die Intensitäten von symmetrisch äquivalenten Reflexen stand für die Weiterverarbeitung der Meßdaten das Programmsystem X-RAY'76 (STEWART 1976) auf dem Computer IBM 370/168 des Rechenzentrums im Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung. Es wurden im einzelnen folgende Programmteile des X-RAY-Systems benutzt.

DATRDN zur Reduktion der Meßdaten
LOADAT zur Eingabe der Strukturmodelle in das Programmsystem
WTLSSQ für die Wichtung der einzelnen Reflexe
CRYLSQ zur Least-Squares-Verfeinerung der Strukturmodelle
BONDLA zur Berechnung der interatomaren Abstände und Winkel
RLIST zur Berechnung von R-Werten spezieller Reflexgruppen
FOURR zur Durchführung von Fouriersynthesen
CONTRS zur graphischen Darstellung von Fouriermaps auf einem Plotter
ORTEP zur Herstellung von Bildern von Kristallstrukturen mit thermischen Ellipsoiden
LISTFC zum Auflisten der Strukturparameter für Publikationen

Die in den folgenden Strukturparametertabellen gelisteten Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren wurden nach der Gleichung:

$$T = \exp \left\{ -2\pi^2 \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} \cdot h_i \cdot h_j \cdot a_i^* \cdot a_j^* \right\}$$

$$\begin{array}{l} \text{mit } h_1, h_2, h_3 = h, k, l \\ \quad * \quad * \quad * \quad * \quad * \quad * \\ a_1, a_2, a_3 = a, b, c \end{array}$$

berechnet; diejenigen der isotropen Temperaturfaktoren nach:

$$T = \exp \left\{ -8\pi^2 \cdot U \cdot \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 \right\}.$$

In der vorliegenden Arbeit wurde auf das Aufführen von Formeln weitgehend verzichtet. Sie sind der einschlägigen Literatur zu entnehmen: INT, TABLES 1968, WOOLFSON 1970, STEWART 1976.

3.1 HOCHTEMPERATURMODIFIKATION

Ausgangspunkt für die Verfeinerung des Hochtemperaturmodells waren die Lageparameter der Gerüststruktur (O, Si, Al) aus den röntgenographischen Arbeiten (SCHULZ 1972, PILLARS 1973). Mit Hilfe einer Differenzfouriersynthese, die in Abbildung 3.1-A als Konturplot dargestellt ist, ließen sich die Positionen der noch fehlenden Li-Ionen bestimmen. Dieses Strukturmodell wurde nach dem Least-Squares Verfahren in der Raumgruppe $P6_22$ bis zu einem R-Wert $R=0.060$ verfeinert; der mitvarierte Extinktionskoeffizient war mit $G=0.49 \cdot 10^{-5}$ relativ klein, was man nach der in 2.1 beschriebenen Vorbehandlung des Kristalls auch erwartet hatte. Die erhaltenen Strukturparameter sind in der Tabelle 3.1-B zusammengefaßt.

Im Laufe der Verfeinerung des Strukturmodells konnte die voll geordnete Verteilung von Si und Al in abwechselnden Schichten senkrecht zur hexagonalen Achse \underline{c} und damit die Verdoppelung der Quarz- \underline{c} -Gitterkonstante bestätigt werden (Besetzungswahrscheinlichkeit war im Rahmen der Fehlergrenzen jeweils 100 %). Einen Hinweis für diese Ordnung liefern auch die Si-O- und Al-O-Abstände (Tabelle 3.1-C) innerhalb der SiO_4^- bzw. AlO_4^- Tetraeder. Außerdem sind die Temperaturfaktoren (Tabelle 3.1-B) bzw. die thermischen Auslenkungen (Tabelle 3.1-D) der Gerüstatome, in denen sich eine nicht geordnete Al-Si-Verteilung auch niederschlagen würde, in diesem Temperaturbereich nicht zu groß, wie ein Vergleich mit den von ARNOLD 1976 angegebenen Werten für Quarz zeigt. Für die Verteilung von Li ergab sich ein Bild, das zwischen einer Vollbesetzung jeder zweiten (PILLARS 1973) und einer statistischen Besetzung jeder Tetraederlage (SCHULZ 1972) in den Strukturkanälen liegt. Es wurde eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 68 % für die Lage $3a(0,0,0;0,0,1/3;0,0,2/3)$ und von 22 % für die Lage $3b(0,0,1/2;0,0,5/6;0,0,1/6)$ gefunden. Da diese beiden Plätze ähnlich koordiniert sind, könnte man vermuten, daß angeglichenere Besetzungswahrscheinlichkeiten gefunden werden, wenn eine Strukturuntersuchung bei noch höheren Temperaturen (800°C) durchgeführt werden würde.

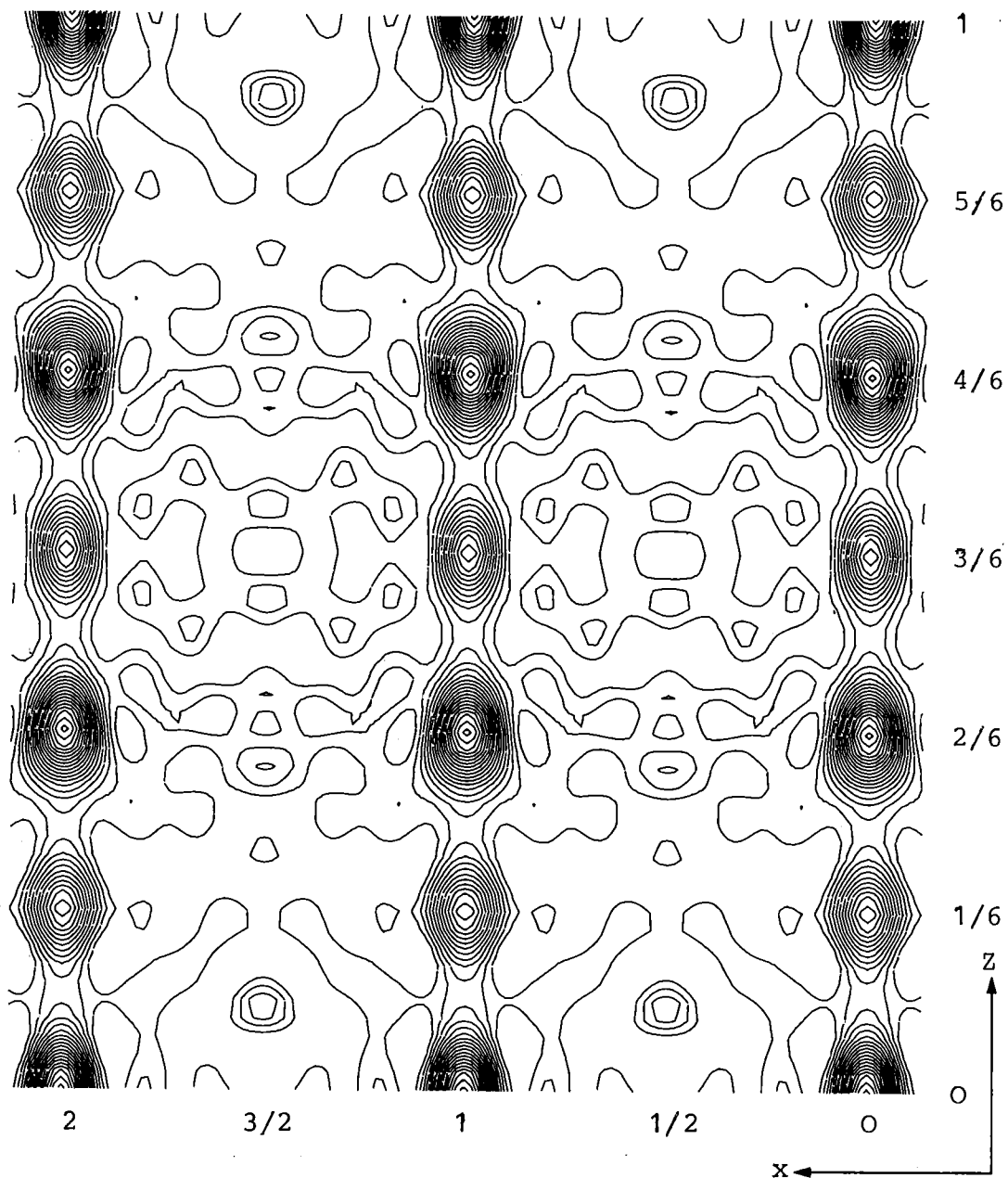


Abb. 3.1-A Konturzeichnung einer Differenzfouriersynthese zur Lokalisierung der Li-Verteilung in der Hochtemperaturmodifikation als Schnitt bei $y=0$. Zum besseren Vergleich mit entsprechenden Plots der Zimmertemperaturphase ist ein Schnitt durch zwei Elementarzellen der Hochtemperaturmodifikation (in x -Richtung) dargestellt. Die Einheiten der Höhenschichtlinien sind $0.038 \cdot p_n / \text{Å}^3$ mit $p_n = 10^{-15} \text{m}$. Gezeigt werden die Li-Lagen in den Strukturkanälen bei $x=0, 1$ bzw. 2 . Da es hauptsächlich auf die Li-Lagen ankam, wurde nur auf negative Höhenschichtlinien Wert gelegt. Positive Höhenschichtlinien würden gestrichelt erst ab $0.187 \cdot p_n / \text{Å}^3$ auftreten.

TABELLE 3.1 - B STRUKTURPARAMETER DER HOCHTEMPERATURMODIFIKATION

ATOM	x	y	z	U'_{11}	U'_{22}	U'_{33}	U'_{12}	U'_{13}	U'_{23}	PP
Li(1)	0.0	0.0	0.0	3,8(8)	2 * U'_{12}	10(2)	4(1)	0.0	0.0	0,68(5)
Li(2)	0.0	0.0	0.5	1(1)	2 * U'_{12}	7(3)	2(1)	0.0	0.0	0,22(3)
Si	0.5	0.0	0.0	1,6(2)	2 * U'_{12}	3,0(2)	0,8(1)	0.0	0.0	1.0
Al	0.5	0.0	0.5	1,6(2)	2 * U'_{12}	2,0(2)	0,7(1)	0.0	0.0	1.0
O	0,2111(5)	0,4046(5)	0,2540(2)	2,7(2)	3,3(2)	4,7(1)	1,4(1)	-1,28(9)	0,69(9)	1.0

$$U'_{ij}=100*U_{ij} [\text{\AA}^2]$$

Tabelle 3.1 - C Interatomare Abstände und Winkel der Hochtemperaturmodifikation

XO_4 -Tetraeder	Abstände (X-O) [\AA]	Winkel (O-X-O) [$^\circ$]
SiO ₄ :	1.604(5)	113.5(2) 101.9(2) 113.3(2)
AlO ₄ :	1.727(4)	111.7(1) 104.5(2) 112.3(1)
Li(1)O ₄ :	2.043(5)	129.0(1) 75.1(2) 128.9(2)
Li(2)O ₄ :	2.083(5)	124.5(1) 81.9(1) 125.0(1)

Winkel (Al-O-Si) : 149.7(2) $^\circ$

Tabelle 3.1 - D Aus den Temperaturparametern für die einzelnen Atome der Hochtemperaturmodifikation berechnete mittlere thermische Auslenkungen mit den entsprechenden Winkeln zu den Referenzvektoren aus dem Kristallsystem.

Atom	Mittlere Auslenkung [Å]	Winkel zu den Referenzvektoren		
		a	b*	c
Li (1)	0.16 (5)	180.0°	90.0°	90.0°
	0.28 (5)	90.0°	0.0°	90.0°
	0.32 (5)	90.0°	90.0°	180.0°
Li (2)	0.06 (5)	30.0°	60.0°	90.0°
	0.18 (5)	60.0°	150.0°	90.0°
	0.27 (5)	90.0°	90.0°	0.0°
O	0.13 (1)	32.9°	94.5°	57.6°
	0.18 (1)	101.7°	164.3°	79.7°
	0.25 (1)	59.8°	105.0°	145.6°
Si	0.13 (1)	90.0°	0.0°	90.0°
	0.13 (1)	180.0°	90.0°	90.0°
	0.17 (1)	90.0°	90.0°	0.0°
Al	0.12 (1)	90.0°	0.0°	90.0°
	0.13 (1)	0.0°	90.0°	90.0°
	0.14 (1)	90.0°	90.0°	180.0°

Da bei der Verfeinerung der Besetzungsparameter für Li eine Gesamtbesetzung von 90 % anstatt 100 % erhalten wurde, wurde versucht, mit einer Teilbesetzung der oktaedrisch von Sauerstoffen umgebenen Lagen (0,0,z; mit $z=m/12$ und $m=2n+1$) durch Li zu rechnen. Dies war jedoch nicht möglich: es konnte keine Signifikanz für eine Li-Besetzung dieser Lagen gefunden werden. Eine überlagerte kontinuierliche Verteilung von Li in den Strukturkanälen zwischen den oben gefundenen Positionen würde nur Intensitätsbeiträge zu den (hk0)-Reflexen liefern. Dies würde bedeuten, daß die Intensitäten dieser Reflexe im Vergleich zu den aus dem obigen Modell berechneten zu hoch sind. Ein Vergleich der entsprechenden Intensitäten ergab jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung, so daß auch für eine kontinuierliche Li-Verteilung in den Kanälen keine Signifikanz besteht.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß im X-RAY-System nur mit der harmonischen Näherung gerechnet werden kann. Anharmonische Effekte, wie sie bei Diffusionsprozessen zu erwarten sind, werden dabei nicht berücksichtigt. Sie können aber teilweise, besonders für den hier vorliegenden eindimensionalen Fall, bei einer Auswertung mit anisotropen Temperaturfaktoren erfaßt werden. Daß anharmonische Effekte in der Hochtemperaturphase von β -Eukryptit eine Rolle spielen, ist in der Differenzfouriermap, die in Abbildung 3.1-A als Konturplot dargestellt ist, zu erkennen. Dabei zeigen sich bei den Hauptschnitten der thermischen Ellipsoide deutliche Abweichungen von der idealen elliptischen Form. Trotzdem lassen sich die Li-Atome mit Hilfe der harmonischen Näherung mit anisotropen Temperaturfaktoren recht gut beschreiben, wie eine nach der endgültigen Verfeinerung durchgeführte Differenzfouriersynthese zeigte.

Somit ergibt sich für die Hochtemperaturmodifikation von β -Eukryptit bei 530°C das Bild, das in Abbildung 3.1-E als Ortep-Plot dargestellt ist.

Aus den in Kapitel 3.2 beschriebenen Ergebnissen der Strukturuntersuchungen am selben Kristall bei Raumtemperatur vor und nach der Hochtemperaturmessung wird ein gesamter Li-Gehalt von etwa 97% (gemittelter Wert) gefunden. Daher ist auch für den Fall der Hochtemperaturuntersuchung von einem entsprechenden Li-Gehalt auszugehen, der signifikant größer ist, als der in der Analyse gefundene Wert. Dieser Li-Unterschuß von etwa 7% zusammen mit den relativ großen Werten der Temperaturparameter von Li in Richtung der Strukturkanäle kann als Hinweis für die Li-Diffusion gewertet werden, die aufgrund der Ionenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen stattfindet. Hierbei wirkt sich offenbar die Nichtberücksichtigung von anharmonischen Effekten und der Sprungdiffusion aus.

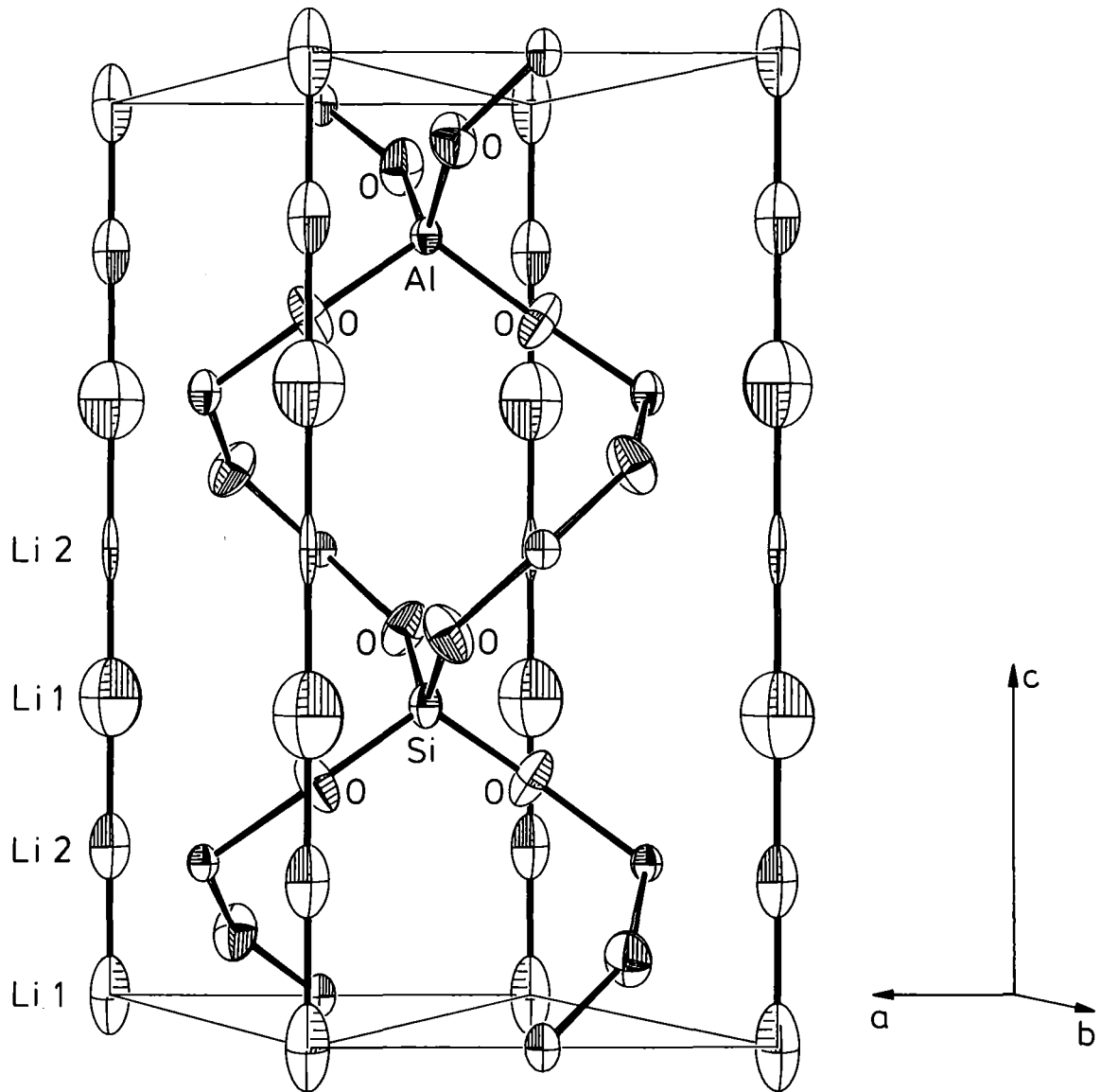


Abb. 3.1-E Darstellung des Inhalts einer Elementarzelle der Hochtemperaturmodifikation von β -Eukryptit als ORTEP-PLOT (Projektion auf (010)).

3.2 ZIMMERTEMPÉRATURMODIFIKATION (AUSWERTUNG IN DER HEXAGONALEN RAUMGRUPPE $P6_22$)

Obwohl bei den verschiedenen Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur (ZVOR, ZHALB, ZSOFORT) eine Reihe von Reflexen auftrat, die in der hexagonalen Raumgruppe $P6_22$ verboten sind ((00ℓ) , $\ell \neq 3n$), wurden für diese drei Datensätze Mittelungen über die Intensitäten der in dieser hexagonalen Raumgruppe symmetrisch gleichwertigen Reflexe durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die Intensitäten solcher äquivalenten Reflexe im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind; die bei den Mittelungen errechneten R_{IM} -Werte mit $R_{IM} = \Sigma |I_{hk\ell} - I_{gem}| / \Sigma I_{hk\ell}$ lagen zwischen 0.019 und 0.033. Daraus läßt sich schließen, daß die Streubeiträge der angenommenen Zwillingsdomänen annähernd gleich sind, so daß man möglicherweise von einer gemittelten hexagonalen Struktur des β -Eukryptit bei Raumtemperatur ausgehen kann. Daher wurde das aus den röntgenographischen Untersuchungen (Tscherry 1972, Pillars 1973) vorgeschlagene Strukturmodell mit Hilfe der drei aus den Zimmertemperaturmessungen stammenden Datensätze (ohne die verbotenen Reflexe) in der hexagonalen Raumgruppe $P6_22$ verfeinert.

Bei den Least-Squares-Verfeinerungen wurden für die einzelnen Reflexe Gewichte

$$w(hk\ell) = 1/\sigma^2(F_O(hk\ell)) \quad \text{benutzt;}$$

dabei gilt: $\sigma(F_O(hk\ell)) = (F_O^2(hk\ell) + K^2 \cdot \sigma(I(hk\ell)) / L)^{1/2} - F_O(hk\ell)$

mit $K =$ Skalierungsfaktor

$$L = \text{Lorentzfaktor} = 1/\sin^2\theta$$

Die Strukturmodelle konvergierten bei den im Folgenden angegebenen R-Werten:

		$R = \Sigma F_O - F_C / \Sigma F_O $	(normaler R-Wert)
		$R_w = (\Sigma w(F_O - F_C)^2 / \Sigma w F_O^2)^{1/2}$	(gewichteter R-Wert)
ZVOR	:	R=0.038, $R_w=0.056$	
ZHALB	:	R=0.033, $R_w=0.028$	
ZSOFORT:		R=0.037, $R_w=0.037$	

Daß man mit den bei diesen Verfeinerungen angesetzten Gewichten und damit mit den für die Intensitäten angegebenen Fehlern σ einigermaßen richtig liegt, zeigen die Werte von S, die nach jedem Least-Squares-Lauf berechnet werden:

$$S = (\sum w(F_o - F_c)^2 / (NREF - NV))^{1/2}$$

NREF = Anzahl der bei der Verfeinerung benutzten Reflexe

NV = Anzahl der bei der Verfeinerung variierten Parameter

Vorausgesetzt, daß das Strukturmodell stimmt, müßte für S bei richtig gewählten Gewichten ein Wert von etwa 1 berechnet werden. Die Werte betragen für die einzelnen Auswertungen:

ZVOR : S=3.49

ZHALB : S=1.11

ZSOFORT: S=1.69

Die im Least-Squares-Programm CRYLSQ angepaßten Extinktionsparameter G lagen für die drei Datensätze zwischen $0.074 \cdot 10^{-4}$ und $0.106 \cdot 10^{-4}$.

Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in den Tabellen 3.2-A bis 3.2-C zusammengefaßt.

Mit Hilfe des Programms RLIST, das für spezielle Reflexgruppen R-Werte errechnet, konnte festgestellt werden, daß diese für diejenigen Gruppen, in denen die sogenannten a-Reflexe enthalten sind, höhere Werte hatten ($R \approx 0.11$ (ZVOR)) als für die Gruppen, die keine a-Reflexe enthalten ($R \approx 0.05$ (ZVOR)). Diese Tatsache ist jedoch nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, daß diese a-Reflexe den Hauptanteil der Less-Than-Reflexe (Reflexe mit $I \leq 3\sigma(I)$) ausmachen.

Im Verlauf der Verfeinerung wurde bei Differenzfouriersynthesen, die als Konturplots in den Abbildungen 3.2-D und 3.2-E dargestellt sind, festgestellt, daß zwischen den großen negativen Peaks (die die Lagen der Li-Ionen entsprechend Tabelle

3.2-A angeben) innerhalb eines Strukturkanals noch weitere 'Löcher' vorhanden sind. Dies trifft sowohl für den Hauptkanal als auch für die Nebenkanäle zu. Obwohl diese Dichteverteilungen keinerlei Ähnlichkeit mit einem Ellipsoidschnitt haben, könnte man vermuten, daß diese Orte, die ja tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert sind, durch Li teilbesetzt sind. Dementsprechend wurde versucht, ein Modell mit einer Li-Teilbesetzung dieser Lagen zu verfeinern. Es konnte jedoch dabei im Rahmen der Fehler keine Besetzung durch Li gefunden werden. Außerdem besteht speziell bei dem Modell ZVOR, von dem die gezeigten Konturplots stammen, stöchiometrisches Atomverhältnis vorausgesetzt, keine Möglichkeit noch Li unterzubringen. Außerdem waren die unförmigen 'Löcher' nach der endgültigen Verfeinerung der Parameter bei der Differenzfouriersynthese verschwunden.

Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf eine Darstellung der Elementarzelle der Raumtemperaturmodifikation als Ortep-Plot verzichtet; stattdessen werden in Abbildung 3.2-F die verschiedenen Tetraeder der Struktur gezeigt.

TABELLE 3.2 - A STRUKTURPARAMETER DER ZIMMERTEMPATURMODIFIKATION AUS DEN VERSCHIEDENEN INTENSITÄTSMESSUNGEN ($U_{ij}^1=100 \cdot U_{ij}(\text{\AA}^2)$)

ZVOR:

ATOM	x	y	z	U_{11}^1	U_{22}^1	U_{33}^1	U_{12}^1	U_{13}^1	U_{23}^1	PP
O (1)	0,1120(3)	0,1985(3)	0,2421(2)	1,64(8)	1,6 (1)	1,76(8)	0,87(7)	-0,63(6)	-0,18(6)	1,0
O (2)	0,0969(3)	0,6983(2)	0,2603(2)	1,50(8)	1,61(8)	1,93(8)	0,67(7)	-0,48(7)	0,31(8)	1,0
O (3)	0,6008(3)	0,7073(2)	0,2623(2)	1,50(9)	1,80(8)	1,73(8)	0,88(7)	-0,55(8)	0,03(8)	1,0
O (4)	0,6098(2)	0,2010(3)	0,2506(1)	1,6 (1)	1,7 (1)	1,92(9)	0,83(8)	-0,48(8)	0,10(5)	1,0
Si(1)	0,2481(4)	0,0	0,0	1,2 (1)	2 * U_{12}	0,9 (1)	0,52(7)	0,05(7)	2 * U_{13}	1,0
Si(2)	0,2480(2)	2 * x	0,0	1,1 (1)	2 * U_{12}	1,2 (1)	0,53(8)	-0,2 (1)	0,0	1,0
Al(1)	0,2510(5)	0,0	0,5	1,2 (1)	2 * U_{12}	1,2 (1)	0,62(9)	0,04(9)	2 * U_{13}	1,0
Al(2)	0,2517(3)	2 * x	0,5	1,2 (1)	2 * U_{12}	0,8 (1)	0,48(8)	-0,3 (1)	0,0	1,0
Li(1)	0,0	0,0	0,5	1,8 (3)	2 * U_{12}	3,3 (4)	1,5 (3)	0,0	0,0	0,99(2)
Li(2)	0,5	0,0	0,0	2,0 (4)	2 * U_{12}	3,9 (5)	0,9 (3)	0,0	0,0	0,99(2)
Li(3)	0,5	0,0	0,3271(7)	1,7 (3)	2,7 (4)	2,8 (3)	0,9 (3)	0,0	0,0	0,99(2)

ZHALB:

O (1)	0,1112(3)	0,1989(4)	0,2427(1)	1,27(8)	1,2 (1)	1,40(8)	0,65(8)	-0,66(7)	-0,04(6)	1,0
O (2)	0,0983(3)	0,6986(2)	0,2595(2)	0,88(8)	1,05(8)	1,74(8)	0,38(7)	-0,52(7)	0,32(7)	1,0
O (3)	0,6011(3)	0,7079(3)	0,2625(2)	1,11(8)	1,77(9)	1,57(9)	0,77(7)	-0,37(8)	0,08(8)	1,0
O (4)	0,6088(3)	0,2000(4)	0,2503(1)	1,3 (1)	1,3 (1)	2,1 (1)	0,80(9)	-0,52(9)	0,24(5)	1,0
Si(1)	0,2470(5)	0,0	0,0	0,7 (1)	2 * U_{12}	0,7 (1)	0,39(7)	0,02(9)	2 * U_{13}	1,0
Si(2)	0,2484(3)	2 * x	0,0	0,6 (1)	2 * U_{12}	0,8 (1)	0,23(7)	0,1 (1)	0,0	1,0
Al(1)	0,2508(6)	0,0	0,5	0,6 (1)	2 * U_{12}	0,6 (2)	0,37(8)	0,0 (1)	2 * U_{13}	1,0
Al(2)	0,2513(4)	2 * x	0,5	0,5 (1)	2 * U_{12}	0,8 (2)	0,16(8)	0,1 (2)	0,0	1,0
Li(1)	0,0	0,0	0,5	0,6 (3)	2 * U_{12}	2,9 (4)	0,6 (2)	0,0	0,0	1,00(2)
Li(2)	0,5	0,0	0,0	3,6 (6)	2 * U_{12}	3,5 (5)	1,7 (4)	0,0	0,0	0,93(3)
Li(3)	0,5	0,0	0,3283(6)	1,5 (3)	1,0 (3)	3,2 (3)	0,2 (2)	0,0	0,0	0,93(2)

ZSOFORT:

O (1)	0,1110(3)	0,1988(4)	0,2428(1)	1,8 (1)	2,0 (1)	2,01(9)	0,98(9)	-0,64(7)	-0,07(6)	1,0
O (2)	0,0975(4)	0,6980(3)	0,2595(3)	1,6 (1)	1,76(9)	2,32(8)	0,71(9)	-0,46(9)	0,24(9)	1,0
O (3)	0,6024(3)	0,7075(3)	0,2622(2)	1,9 (1)	2,6 (1)	2,3 (1)	1,20(9)	-0,52(9)	0,08(9)	1,0
O (4)	0,6091(3)	0,2009(6)	0,2504(1)	1,7 (1)	2,1 (2)	2,6 (1)	1,0 (1)	-0,6 (1)	0,26(6)	1,0
Si(1)	0,2475(5)	0,0	0,0	1,2 (1)	2 * U_{12}	1,4 (1)	0,51(8)	0,0 (1)	2 * U_{13}	1,0
Si(2)	0,2481(3)	2 * x	0,0	1,2 (1)	2 * U_{12}	1,7 (2)	0,55(9)	0,0 (2)	0,0	1,0
Al(1)	0,2508(6)	0,0	0,5	1,3 (1)	2 * U_{12}	1,3 (2)	0,7 (1)	0,0 (1)	2 * U_{13}	1,0
Al(2)	0,2509(4)	2 * x	0,5	1,3 (1)	2 * U_{12}	1,5 (2)	0,7 (1)	-0,1 (2)	0,0	1,0
Li(1)	0,0	0,0	0,5	1,5 (3)	2 * U_{12}	3,8 (4)	1,4 (3)	0,0	0,0	0,99(2)
Li(2)	0,5	0,0	0,0	3,4 (5)	2 * U_{12}	4,1 (5)	2,3 (4)	0,0	0,0	0,91(3)
Li(3)	0,5	0,0	0,3297(6)	2,5 (4)	2,1 (4)	3,6 (3)	0,9 (3)	0,0	0,0	0,95(2)

Tabelle 3.2 - B Interatomare Abstände und Winkel der Raumtemperaturmodifikation von β -Eukryptit
 Atomlagen mit der Punktsymmetrie 222 haben einen Abstand und drei verschiedene Tetraederwinkel, La-
 gen mit der Punktsymmetrie 2 haben zwei verschiedene Abstände und entsprechend vier Winkel

XO ₄ -Tetraeder	ZVOR		ZHALB		ZSOFORT	
	Abstände (X-O) [$\overset{\circ}{\text{Å}}$]	\angle (O-X-O) [°]	Abstände (X-O) [$\overset{\circ}{\text{Å}}$]	\angle (O-X-O) [°]	Abstände (X-O) [$\overset{\circ}{\text{Å}}$]	\angle (O-X-O) [°]
Si(1)O ₄	1.621 (6)	111.4 (2)	1.626 (6)	111.8 (2)	1.612 (6)	111.5 (2)
	1.615 (5)	101.2 (3)	1.611 (6)	100.9 (3)	1.615 (7)	101.0 (4)
		113.7 (2)		113.1 (3)		113.5 (3)
		105.8 (3)		106.4 (4)		106.0 (4)
Si(2)O ₄	1.615 (5)	114.5 (2)	1.612 (5)	114.1 (27)	1.615 (6)	114.2 (3)
	1.611 (5)	100.1 (2)	1.615 (6)	100.0 (3)	1.616 (8)	100.1 (3)
		113.5 (2)		113.6 (2)		114.1 (3)
		114.9 (2)		115.8 (3)		114.9 (4)
Al(1)O ₄	1.746 (5)	113.6 (1)	1.739 (6)	113.7 (1)	1.737 (7)	113.6 (2)
	1.720 (5)	98.5 (3)	1.725 (5)	99.0 (4)	1.723 (6)	99.0 (4)
		113.0 (1)		112.8 (1)		113.1 (2)
		105.4 (3)		105.2 (4)		104.9 (4)
Al(2)O ₄	1.732 (4)	109.0 (1)	1.727 (4)	109.0 (2)	1.734 (5)	109.3 (2)
	1.734 (4)	106.5 (2)	1.735 (5)	106.4 (3)	1.737 (6)	106.5 (3)
		113.7 (1)		113.8 (2)		113.8 (2)
		112.2 (1)		112.4 (1)		111.6 (2)
Li(1)O ₄	1.997 (5)	130.0 (1)	2.003 (6)	129.7 (1)	2.002 (6)	129.7 (1)
		83.0 (2)		82.6 (2)		82.5 (2)
		118.6 (1)		119.3 (1)		119.4 (1)
Li(2)O ₄	2.046 (5)	134.3 (1)	2.051 (6)	134.5 (1)	2.048 (6)	134.3 (1)
		75.5 (2)		75.4 (2)		74.8 (2)
		123.5 (2)		123.4 (2)		124.3 (2)
Li(3)O ₄	2.021 (4)	129.9 (4)	2.019 (4)	128.8 (4)	2.033 (5)	128.3 (4)
	2.009 (4)	75.7 (1)	2.010 (4)	75.7 (1)	1.998 (4)	75.8 (1)
		128.4 (1)		128.8 (1)		128.5 (2)
		127.7 (4)		128.0 (4)		128.6 (4)

Tabelle 3.2-C Mittlere Auslenkungen der Atome in Å (Längen der Halbachsen der thermischen Ellipsoide)

Atom	ZVOR	HALB	SOFORT
O(1):	0.101 0.126 0.153	0.075 0.110 0.144	0.106 0.140 0.160
O(2):	0.101 0.123 0.163	0.072 0.098 0.153	0.115 0.129 0.169
O(3):	0.096 0.134 0.150	0.087 0.129 0.140	0.117 0.159 0.168
O(4)	0.107 0.132 0.156	0.078 0.118 0.159	0.109 0.142 0.177
Si(1):	0.092 0.105 0.113	0.084 0.089 0.079	0.120 0.101 0.114
Si(2):	0.098 0.103 0.115	0.096 0.068 0.078	0.132 0.105 0.113
Al(1):	0.105 0.107 0.113	0.075 0.078 0.088	0.114 0.114 0.117
Al(2):	0.078 0.099 0.118	0.093 0.057 0.069	0.126 0.115 0.109
Li(1):	0.118 0.171 0.180	0.062 0.113 0.170	0.101 0.167 0.195
Li(2):	0.133 0.142 0.196	0.183 0.191 0.187	0.214 0.171 0.201
Li(3):	0.130 0.166 0.171	0.147 0.179 0.093	0.171 0.189 0.142

Als Fehlerwerte können angenommen werden:
für die Gerüstatome O, Si und Al: 5 in der dritten Dezimalen
für die Li-Atome: 1 in der zweiten Dezimalen

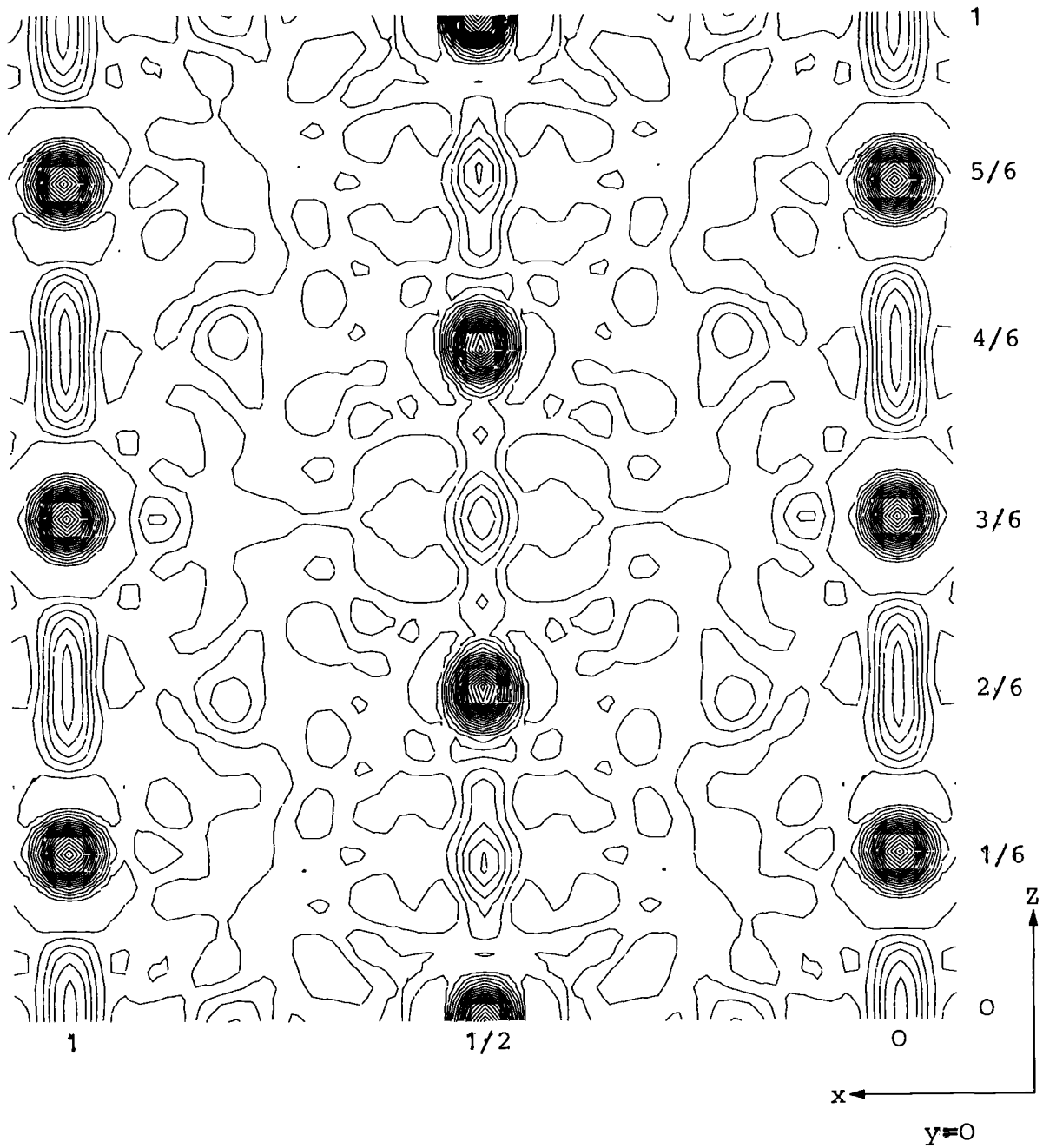


Abb. 3.2-D Konturzeichnung einer Differenzfouriersynthese der Raumtemperaturmodifikation als Schnitt bei $y=0$. Gezeigt wird der Hauptkanal bei $x=0$ bzw. 1 und ein Nebkanal bei $x=1/2$. Höhenschichtlinien in Einheiten $0.093 \cdot p_n / A^3$. Entsprechend Abb. 3.1-A würden positive Höhenschichtlinien erst ab $0.31 \cdot p_n / A^3$ auftreten.

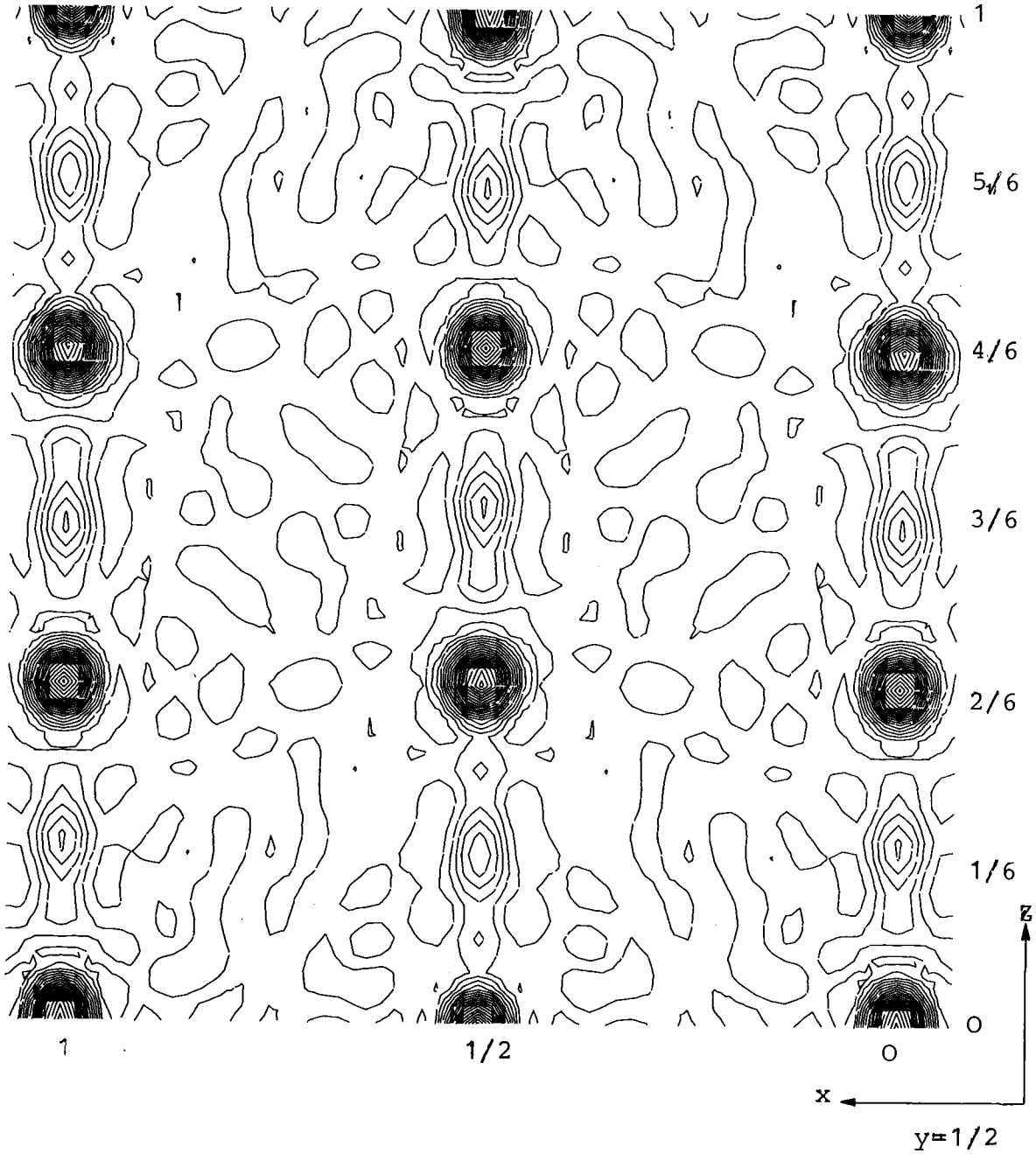


Abb. 3.2-E Konturzeichnung einer Differenzfouriersynthese als Schnitt bei $y=1/2$ zur Darstellung der Nebenkänäle bei $x=0, 1/2$ und 1 . Höhengschichtlinien in Einheiten $0.093 \cdot p_n / A^3$.

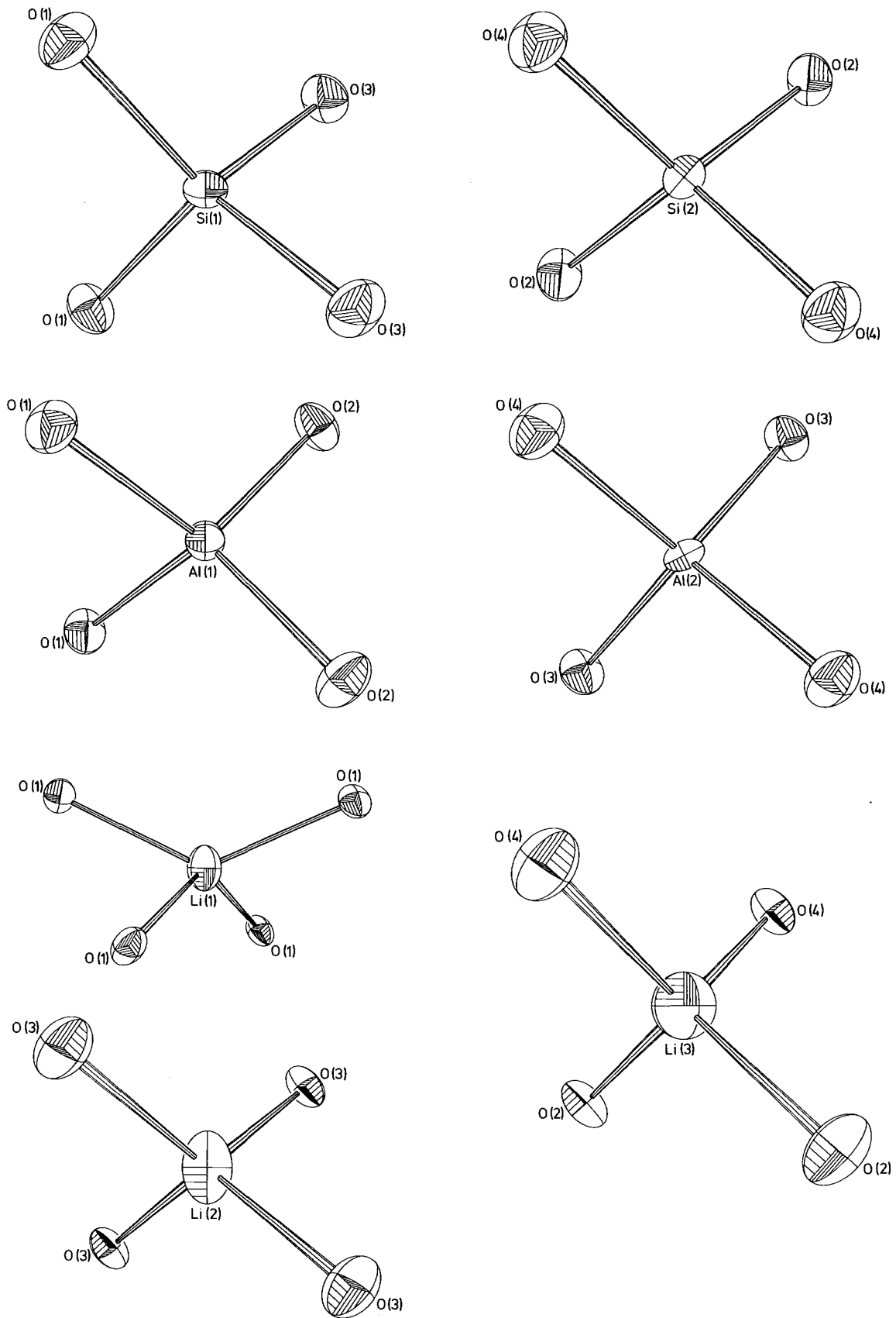


Abb. 3.2-F Darstellung der SiO_4^- , AlO_4^- und LiO_4^- -Tetraeder der Zimmertemperaturmodifikation. Abstände und Winkel (jedoch ohne Unterscheidung der Sauerstoffatome) sind in Tabelle 3.2-B aufgeführt.

3.3 ZIMMERTEMPERATURMODIFIKATION (BESCHREIBUNG IN EINER NIEDRIGERSYMMETRISCHEN RAUMGRUPPE)

Obwohl sich die Zimmertemperaturstruktur von β -Eukryptit gut in der hexagonalen Raumgruppe $P6_22$ beschreiben läßt, ist dies (wegen des Auftretens der verbotenen (00ℓ) -Reflexe) eine über viele niedrigersymmetrische verzwillingte Bereiche gemittelte Struktur. Daher wurde versucht eine Auswertung in einer solchen Raumgruppe durchzuführen, in der die (00ℓ) -Reflexe mit $\ell \neq 3n$ erlaubt sind.

Da nach 4.1 und 5.2 keine Anzeichen für einen diskontinuierlichen Phasenübergang in dem in Frage kommenden Temperaturbereich gefunden wurden, für einen kontinuierlichen Phasenübergang (Übergang 2. Ordnung) nach LANDAU 1971 aber die beiden Phasen in einer Obergruppen-Untergruppenbeziehung zueinander stehen müssen, wurde mit Hilfe der Tafeln von Neubüser und Wondratschek (NEUBÜSER 1966) nach dem in Abb. 3.3-A gezeigten Schema eine Raumgruppe gesucht, in die die in $P6_22$ verbotenen (00ℓ) -Reflexe passen.

Bei der Untersuchung des Phasenübergangs (5.2) konnte nicht festgestellt werden, ob mit steigender Temperatur zuerst die die a - und b -Gitterkonstanten verdoppelnden a -Reflexe oder die symmetriebrechenden (00ℓ) -Reflexe verschwinden. Daher wurde versucht ein vollständiges Diagramm von der hexagonalen bis zur monoklinen Raumgruppe zu erstellen.

Nach diesem Schema findet man also, will man nicht bis zur triklinen Raumgruppe $P1$ gehen, unter anderem eine orthorhombische ($C222$) und eine monokline ($P112$) Raumgruppe, die beide die in $P6_22$ verbotenen (00ℓ) -Reflexe zulassen. Entsprechend den symmetrieeerniedrigenden Übergängen hat man sich die in 3.2 beschriebene gemittelte hexagonale Raumtemperatur-Struktur von β -Eukryptit, wie in Abbildung 3.3-B dargestellt, als eine Verdrillung einer orthorhombischen oder monoklinen Struktur vorzustellen.

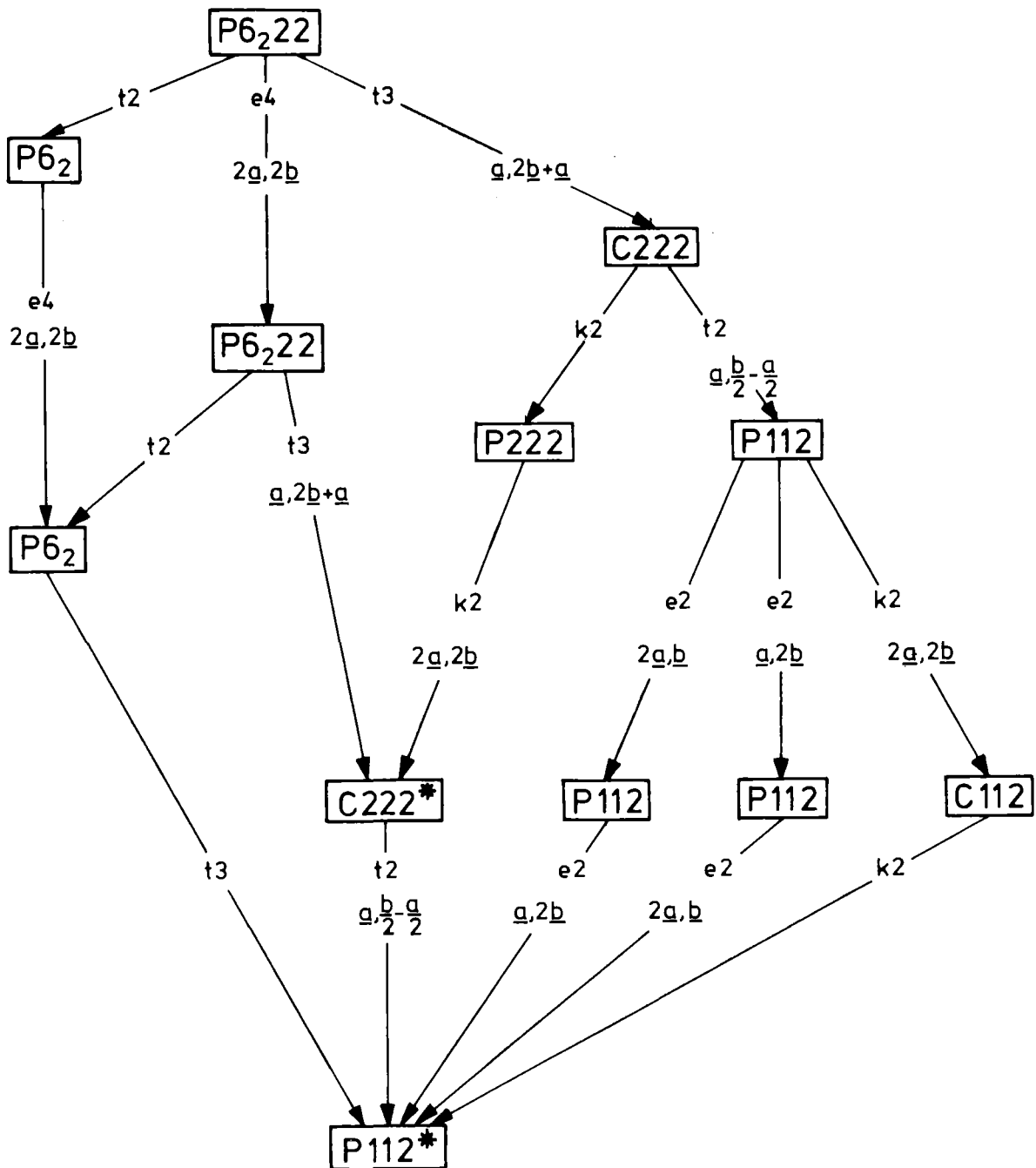


Abb. 3.3-A Darstellung der Gruppe-Untergruppen-Beziehungen nach den Tafeln von Neubüser und Wondratschek für den Übergang von der Hochtemperatur- in die Raumtemperaturmodifikation von β -Eukryptit. Die Buchstaben e, t und k stehen für Äquivalenz-, translationengleichen und klassengleichen Übergang. * Die in diesem Kapitel behandelten Strukturverfeinerungen wurden in diesen Raumgruppen durchgeführt.

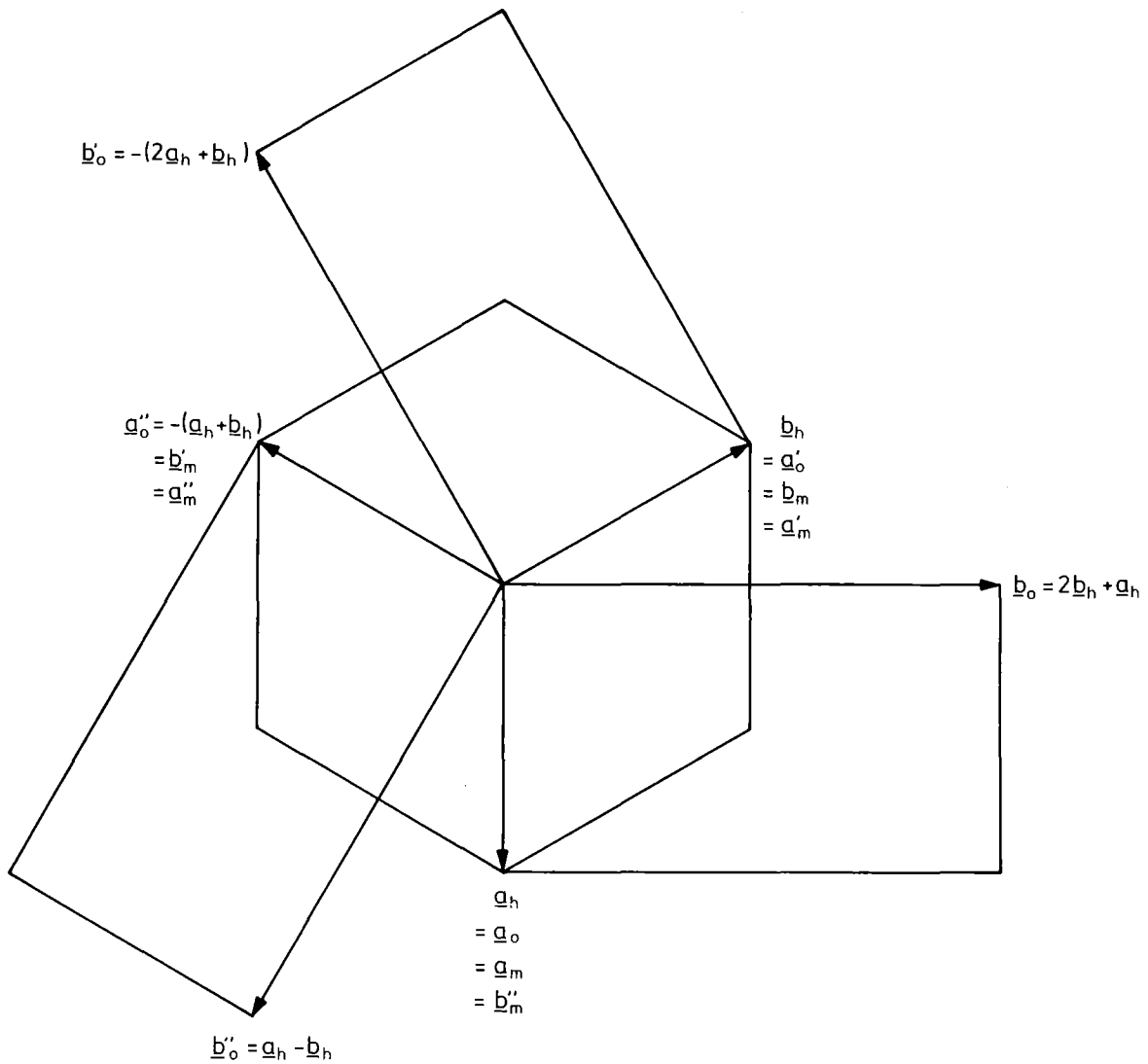


Abb. 3.3-B Darstellung einer hexagonalen Zelle mit um die Verzwillingungsachse herum angeordneten orthorhombischen und monoklinen Individuen. Dabei bedeuten h, o, m hexagonal, orthorhombisch und monoklin. Die einfach und doppelt gestrichenen Gitterkonstanten stehen für zweite bzw. dritte Domäne.

Bei der monoklinen Raumgruppe P112 muß man noch eine Verzwilligung der Drillinge annehmen, was jedoch der Übersichtlichkeit wegen in Abbildung 3.3-B nicht dargestellt wurde.

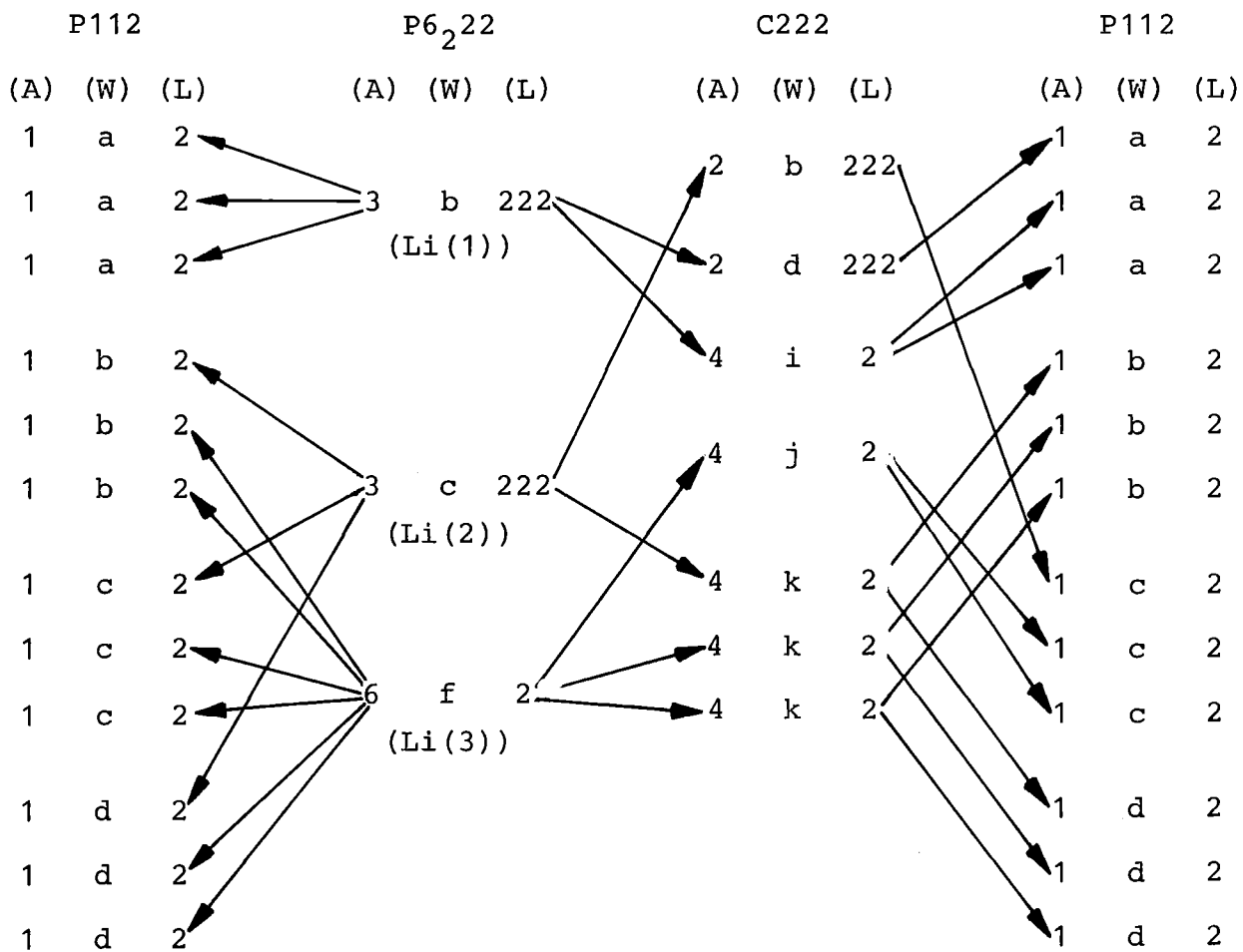
Wie in 2.3 erwähnt wurde, konnte keinerlei Verbreiterung oder Aufspaltung der Reflexe bei den Zimmertemperaturmessungen festgestellt werden, die ein Trennen der Intensitätsbeiträge der einzelnen Domänen eventuell ermöglichen könnte. Trotzdem schien es interessant, zu erfahren, was passiert, wenn einige (C222) oder alle (P112) Symmetriestriktionen senkrecht zur ausgezeichneten c -Richtung wegfallen.

Dementsprechend wurden die Parameter der Zimmertemperaturstruktur für eine Beschreibung in der orthorhombischen und monoklinen Raumgruppe umgerechnet. Die Zuordnung der Li-Punktlagen zwischen den einzelnen Raumgruppentypen in der Zimmertemperaturphase ist aus dem Diagramm in Tabelle 3.3-C ersichtlich. Als Datensatz wurde jeweils der aus der Intensitätsmessung ZVOR stammende benutzt, weil nur bei dieser Messung genügend viele Reflexintensitäten aufgenommen wurden, die eine sinnvolle Verfeinerung der großen Anzahl von Parametern in der Raumgruppe P112 gewährleisten. Für die Anpassung der 196 variierbaren Parameter in der orthorhombischen Raumgruppe C222 standen 1531 symmetrisch unabhängige Reflexe zur Verfügung; für die 349 in P112 waren es 2034. Bei beiden Verfeinerungen wurden für alle Reflexe Einheitsgewichte ($w=1$) benutzt. Für die Li-Positionen wurden in beiden Fällen Besetzungswahrscheinlichkeiten von 100 % angenommen. In C222 wurden die Temperaturparameter aller Atome anisotrop verfeinert, während in P112 die Temperaturparameter der Li nur isotrop verfeinert wurden, um die Parameterzahl so niedrig wie möglich zu halten. Ein Test mit anisotroper Verfeinerung zeigte, daß dies eine vernünftige Näherung war. Die Modelle konvergierten bei $R=0.056$ (C222) und $R=0.053$ (P112).

Es ist schwierig, anhand der relativ kleinen Intensitäten der wenigen (00ℓ) -Reflexe mit $\ell \neq 3n$, die bei einer Verfeinerung

sicher nicht sehr stark ins Gewicht fallen, eine Aussage darüber zu machen, welche die richtige Raumgruppe für die Beschreibung der Raumtemperaturstruktur von β -Eukryptit ist.

Tabelle 3.3-C Zusammenhänge zwischen den Punktlagen von Li für die verschiedenen Raumgruppentypen in der Zimmertemperaturphase. (Da die Elementarzelle für den Raumgruppentyp C222 gegenüber $P6_222$ und P112 verdoppelt ist, ist auch die doppelte Anzahl von Lagen vorhanden). Die Pfeile zeigen die Zuordnung der Punktlagen zwischen den einzelnen Raumgruppen. (A)=Anzahl der Lagen, (W)=Wyckoff-Notation, (L)=Lagesymmetrie



Bei der Betrachtung der in der Tabelle 3.3-D aufgeführten R-Werte für die (00 ℓ)-Reflexe sieht man, daß die Werte für die (00 ℓ)-Reflexe mit $\ell=3n$ gut übereinstimmen, während diejenigen für $\ell \neq 3n$ beträchtliche Unterschiede aufweisen.

Tabelle 3.3-D Interne R-Werte für (00 ℓ)-Reflexe mit
 $R_x = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

R_x	C222	P112	beitragende (00 ℓ)-Reflexe
R_1	0.050	0.049	$\ell=3n$
R_2	0.645	0.487	$\ell \neq 3n$ ohne Less-Than-Reflexe
R_3	0.669	0.605	nur Less-Than-Reflexe
R_4	0.104	0.089	alle ohne Less-Than-Reflexe
R_5	0.123	0.106	alle

Wenn man bedenkt, daß die in der hexagonalen Raumgruppe verbotenen Reflexe hauptsächlich durch L_i verursacht werden (die Gerüststruktur bleibt bei den Verfeinerungen praktisch unverändert), so könnte der Unterschied in den R-Werten ein Hinweis auf die monokline als richtige Raumgruppe sein. Einen weiteren Hinweis dafür könnte ein Vergleich von L_i -Positionen aus der monoklinen Verfeinerung liefern, die in der Raumgruppe C222 symmetrisch äquivalent wären:

Durch eine zweizählige Achse $||b^*$ (hexagonales Koordinatensystem) würde die Atomlage von $L_i(31)$ 0, 0.5, -0.0106; in die Lage 0.5, 0.5, 0.0106; überführt werden. Dieser Lage entspricht jedoch im monoklinen Fall die Position von $L_i(41)$ 0.5, 0.5, 0.0010. Damit ergibt sich ein Unterschied von 0.107 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ zwischen 'erzeugter' und echter Lage für das Atompaar $L_i(31)$ und $L_i(41)$.

Die wichtigsten Strukturdaten aus der Verfeinerung in P112 sind in den Tabellen 3.3-E und 3.3-F zusammengefaßt.

Entsprechend den Auswertungen der Hochtemperaturmodifikation und der Zimmertemperaturmodifikation in $P6_22$ wurden auch für die Raumtemperaturauswertung in P112 Differenzfouriersynthesen durchgeführt, wobei nur die Atomparameter der Gerüstatome O, Si und Al eingegeben und verfeinert wurden. In Abbildung 3.3-G und 3.3-H sind die x-z-Schnitte, die die Strukturkanäle beinhalten, als Konturzeichnungen dargestellt. Es zeigte sich, daß auch hier zwischen den negativen Peaks, die die Lagen der Li-Atome angeben, noch 'Löcher' auftraten, die jedoch, wie sich bei der Verfeinerung herausstellte, keinen Li-Lagen entsprachen und nach der endgültigen Verfeinerung verschwunden waren.

TABELLE 3,3 - E STRUKTURPARAMETER AUS DER VERFEINERUNG DES MODELLS IN DER MONOKLINEN RAUMGRUPPE P112

ATOM	x	y	z	U ₁₁ '	U ₂₂ '	U ₃₃ '	U ₁₂ '	U ₁₃ '	U ₂₃ '
O (1)	0,11151(7)	0,19743(6)	0,24192(6)	1,62(3)	1,61(3)	1,52(3)	0,75(2)	-0,93(2)	0,00(2)
O (11)	0,80182(7)	0,91348(7)	0,91014(6)	1,89(3)	1,51(3)	1,71(3)	0,67(2)	-0,37(2)	-0,55(2)
O (12)	0,08645(6)	0,88839(6)	0,57550(6)	1,48(3)	1,30(3)	2,07(3)	0,82(2)	0,61(2)	0,90(2)
O (13)	0,19844(7)	0,11152(7)	0,42576(7)	1,80(3)	1,80(3)	1,78(3)	0,57(2)	0,65(2)	0,18(2)
O (14)	0,88852(6)	0,08656(6)	0,09192(6)	1,49(3)	1,19(3)	2,09(3)	0,89(2)	-0,30(2)	-0,68(2)
O (15)	0,91350(7)	0,80166(6)	0,75718(6)	1,74(3)	1,31(3)	1,53(3)	0,48(2)	0,17(2)	-0,21(2)
O (2)	0,09733(6)	0,69874(6)	0,25982(5)	1,43(3)	1,87(3)	1,29(3)	0,71(2)	-0,53(2)	0,26(2)
O (21)	0,30082(6)	0,39821(6)	0,92633(5)	1,46(3)	1,86(3)	1,65(3)	0,97(2)	-0,13(2)	-0,87(2)
O (22)	0,60372(6)	0,90223(6)	0,59344(6)	1,47(3)	1,74(3)	2,00(3)	0,70(2)	0,48(2)	1,04(2)
O (23)	0,69834(6)	0,09741(6)	0,40654(6)	1,91(3)	1,31(3)	1,84(3)	0,36(2)	-0,55(2)	0,38(2)
O (24)	0,90351(6)	0,60116(6)	0,07236(6)	1,82(3)	1,75(3)	2,34(3)	0,69(2)	-0,21(2)	-0,72(2)
O (25)	0,39922(7)	0,30208(6)	0,74004(6)	1,76(3)	1,51(3)	2,30(3)	1,17(2)	0,97(2)	0,28(3)
O (3)	0,59992(6)	0,70684(6)	0,26217(5)	1,84(3)	1,74(3)	1,10(3)	1,17(2)	-0,84(2)	-0,01(2)
O (31)	0,29281(6)	0,89285(6)	0,92914(5)	2,18(3)	1,43(3)	1,63(3)	0,56(2)	0,23(2)	-0,81(2)
O (32)	0,10631(6)	0,39895(6)	0,59597(5)	1,87(3)	1,32(3)	1,74(3)	0,61(2)	0,69(2)	0,54(2)
O (33)	0,70767(6)	0,60102(6)	0,40353(6)	1,42(3)	1,62(3)	2,13(3)	0,61(2)	0,11(2)	0,30(2)
O (34)	0,39652(6)	0,10772(6)	0,07046(5)	1,30(3)	1,78(3)	1,75(3)	0,52(2)	-0,38(2)	-0,37(2)
O (35)	0,89378(6)	0,29224(6)	0,73729(5)	1,45(3)	1,89(3)	2,01(3)	1,15(2)	0,40(2)	-0,06(2)
O (4)	0,60968(6)	0,20139(7)	0,25011(6)	2,02(3)	1,67(3)	2,21(3)	0,92(2)	-0,80(2)	-0,08(2)
O (41)	0,79946(7)	0,40933(6)	0,91792(6)	2,04(3)	1,67(3)	1,47(3)	1,03(2)	0,47(2)	-0,82(2)
O (42)	0,59056(7)	0,39087(6)	0,58433(6)	2,02(3)	1,41(3)	1,74(3)	0,40(2)	0,57(2)	0,70(2)
O (43)	0,20043(7)	0,60911(6)	0,41689(7)	1,69(3)	1,59(3)	2,05(3)	0,92(2)	-0,62(3)	0,30(2)
O (44)	0,39004(7)	0,59064(6)	0,08377(7)	2,27(3)	1,26(3)	2,09(3)	0,52(2)	-0,02(3)	-0,46(2)
O (45)	0,40888(6)	0,79890(6)	0,74966(5)	1,77(3)	1,59(3)	1,98(3)	0,95(2)	0,67(2)	0,11(2)
Si(1)	0,24692(8)	0,00119(9)	0,00019(9)	1,07(3)	1,08(3)	0,75(3)	0,74(3)	-0,29(3)	-0,14(3)
Si(11)	0,00166(9)	0,24703(8)	0,66755(9)	1,36(3)	0,92(3)	1,00(3)	0,03(3)	-0,38(3)	0,05(3)
Si(12)	0,75364(9)	0,75276(9)	0,33401(9)	1,33(3)	1,46(4)	0,94(3)	0,66(3)	0,03(3)	-0,34(3)
Si(2)	0,24838(9)	0,49589(9)	0,00016(9)	1,27(3)	0,94(3)	1,17(3)	0,66(3)	0,08(3)	0,69(3)
Si(21)	0,50300(9)	0,75179(9)	0,6673(1)	0,96(3)	1,24(3)	1,43(3)	0,28(3)	-0,55(3)	-0,35(3)
Si(22)	0,24721(8)	0,75273(8)	0,33380(8)	1,18(3)	1,07(3)	1,15(3)	0,31(2)	-0,28(3)	0,15(3)
Al(1)	0,2509 (1)	0,0011 (1)	0,4993 (1)	1,35(4)	1,46(4)	0,91(3)	0,57(3)	-0,16(4)	-0,37(4)
Al(11)	0,0018 (1)	0,2495 (1)	0,1670 (1)	1,07(4)	1,16(4)	1,45(4)	0,14(3)	-0,59(4)	-0,09(4)
Al(12)	0,7507 (1)	0,7488 (1)	0,8343 (1)	1,52(4)	1,22(4)	0,79(4)	0,49(3)	-0,16(4)	-0,23(4)
Al(2)	0,2523 (1)	0,5027 (1)	0,5006 (1)	0,83(4)	0,70(3)	1,20(3)	0,33(3)	-0,20(4)	0,73(4)
Al(21)	0,4958 (1)	0,7483 (1)	0,1679 (1)	1,17(4)	1,39(4)	1,00(3)	0,17(3)	-0,73(4)	-0,24(4)
Al(22)	0,2517 (1)	0,74896(9)	0,83371(8)	1,99(4)	0,97(4)	0,78(3)	0,37(3)	-0,03(3)	-0,04(3)
Li(11)	0,0	0,0	0,1704 (2)	2,55(4)					
Li(12)	0,0	0,0	0,5007 (2)	2,73(4)					
Li(13)	0,0	0,0	0,8319 (2)	2,11(4)					
Li(21)	0,5	0,0	0,0009 (2)	2,82(4)					
Li(22)	0,5	0,0	0,3247 (2)	2,12(4)					
Li(23)	0,5	0,0	0,6705 (2)	2,67(4)					
Li(31)	0,0	0,5	-0,0106 (2)	2,85(4)					
Li(32)	0,0	0,5	0,3350 (2)	2,52(4)					
Li(33)	0,0	0,5	0,6661 (2)	2,76(4)					
Li(41)	0,5	0,5	0,0010 (2)	2,74(4)					
Li(42)	0,5	0,5	0,3327 (2)	2,72(4)					
Li(43)	0,5	0,5	0,6563 (2)	2,38(4)					

FÜR LI ENTSpricht U₁₁' DEM ISOTROPEN TEMPERATURFAKTOR U_{iso}'

$$U'_{ij} = 100 \cdot U_{ij} \left[\frac{\text{\AA}^2}{\text{O}^2} \right]$$

$$U'_{iso} = 100 \cdot U_{iso} \left[\text{\AA}^2 \right]$$

Tabelle 3.3 - F Interatomare Abstände der Raumtemperaturmodifikation von β -Eukryptit aus der Verfeinerung der Daten von ZVOR in der monoklinen Raumgruppe P112

Wegen der Menge der Parameter werden in diesem Fall nur gemittelte Abstände innerhalb der Tetraeder angegeben. Auf die Angabe der Winkel wird verzichtet, weil sie in denselben Bereichen liegen wie die entsprechenden aus den übrigen Raumtemperaturmodellen (ZVOR, ZHALB, ZSOFORT). Die Fehlerangaben in Klammern entsprechen den Varianzen aus der Mittelung.

SiO₄-Tetraeder

Si(1)-O:1.615(22)[○]Å
 Si(11)-O:1.615(20)[○]Å
 Si(12)-O:1.623(15)[○]Å
 Si(2)-O:1.612(3)[○]Å
 Si(21)-O:1.612(9)[○]Å
 Si(22)-O:1.615(12)[○]Å

AlO₄-Tetraeder

Al(1)-O:1.727(17)[○]Å
 Al(11)-O:1.732(9)[○]Å
 Al(12)-O:1.734(21)[○]Å
 Al(2)-O:1.735(4)[○]Å
 Al(21)-O:1.730(14)[○]Å
 Al(22)-O:1.735(11)[○]Å

LiO₄-Tetraeder

Li(11)-O:1.989(22)[○]Å
 Li(12)-O:1.992(2)[○]Å
 Li(13)-O:2.000(9)[○]Å
 Li(21)-O:2.061(14)[○]Å
 Li(22)-O:2.019(5)[○]Å
 Li(23)-O:2.030(5)[○]Å

Li(31)-O:2.009(17)[○]Å
 Li(32)-O:2.018(28)[○]Å
 Li(33)-O:2.047(5)[○]Å
 Li(41)-O:2.022(31)[○]Å
 Li(42)-O:2.044(5)[○]Å
 Li(43)-O:2.009(23)[○]Å

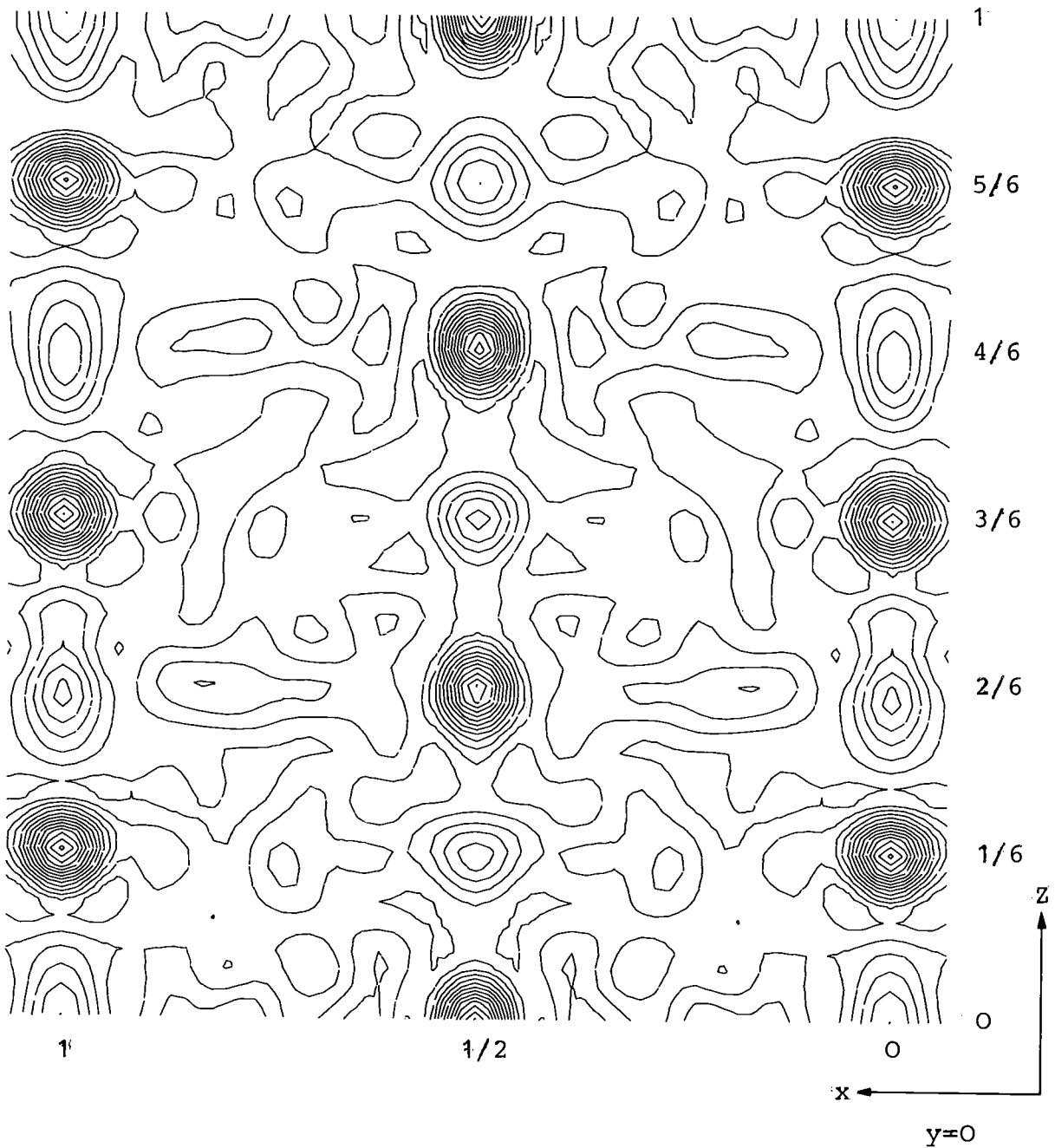


Abb. 3.3-G Konturzeichnung einer Differenzfouriersynthese der Raumtemperaturmodifikation (verfeinert in P112) als Schnitt bei $y=0$. Gezeigt wird der Hauptkanal bei $x=0$ bzw. 1 und ein Nebkanal bei $x=1/2$. Höhengschichtlinien in Einheiten: $0.093 \cdot p_n / A^3$. Gezeichnet wurden nur negative Höhengschichtlinien. Positive würden gestrichelt erst ab $0.310 \cdot p_n / A^3$ auftreten.

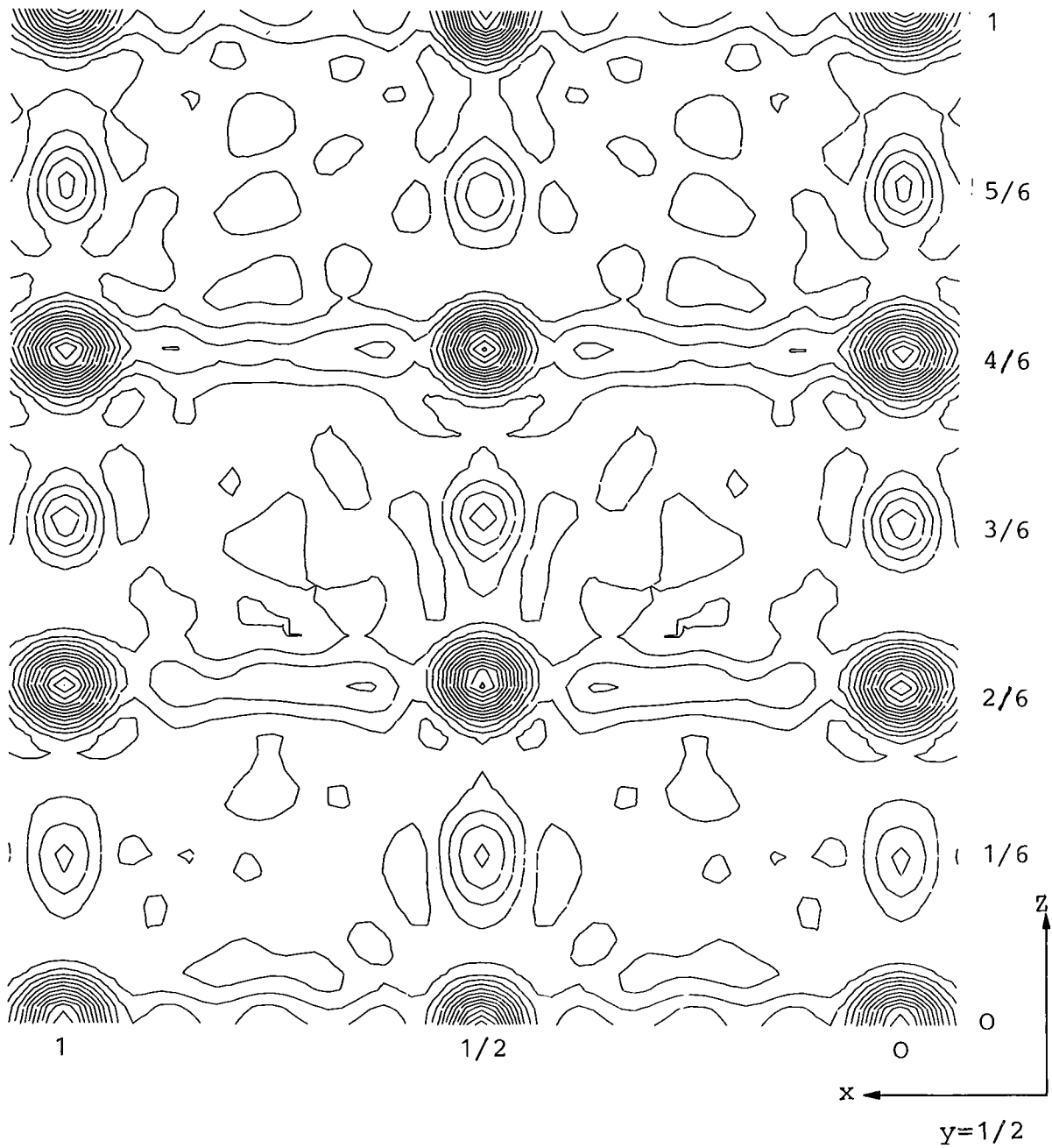


Abb. 3.3-H Konturzeichnung einer Differenzfouriersynthese. x-z-Schnitt bei $y=1/2$ zur Darstellung der Nebenchäle mit den Koordinaten $x=0, 1/2$ und 1 . Einheiten der Höhenschichtlinien wie in Abb. 3.3-F

3.4 VERGLEICH DER STRUKTURMODELLE VON β -EUKRYPTIT

Wie in 2.3.2 erwähnt wurde, sollte durch die spezielle Folge der Intensitätsmessungen an β -Eukryptit bei Zimmertemperatur (ZVOR, ZHALB, ZSOFORT) überprüft werden, ob infolge von verschiedener Temperaturbehandlung eine Veränderung der Struktur von LiAlSiO_4 auftritt. Tabelle 3.2-A, in der die Strukturparameter der Zimmertemperaturmodifikation aus den Auswertungen der verschiedenen Intensitätsmessungen aufgelistet sind, zeigt, daß sich die Lageparameter der entsprechenden Atome nach den Verfeinerungen nur unwesentlich unterscheiden. Der größte Unterschied bei diesen drei Modellen ist im z-Parameter von Li(3) beim Vergleich von ZVOR und ZSOFORT zu finden. Diese Abweichung von 0.029\AA liegt jedoch weit innerhalb der durch den Koeffizienten U_{33} des Temperaturfaktors von Li(3) (ZVOR) angegebenen mittleren Auslenkung von 0.166\AA in z-Richtung. In Tabelle 3.4-A sind die Lageparameter aus den verschiedenen Auswertungen - zum besseren Vergleich in das erste Viertel der ZT-Elementarzelle ($0 \leq x \leq 0.5$ und $0 \leq y \leq 0.5$) verschoben und gemittelt - dargestellt. Der Vollständigkeit wegen sind auch die Parameter der in der monoklinen Raumgruppe P112 (ZMONOK) ausgewerteten Daten von ZVOR und diejenigen aus der Hochtemperaturmodifikation (HT) aufgeführt.

Bei diesem Vergleich ist eine sehr gute Übereinstimmung aller entsprechenden Lageparameter festzustellen. Dementsprechend sind auch die in der Tabelle 3.4-B aufgeführten gemittelten interatomaren Abstände gleich.

Lediglich beim Vergleich der Hochtemperatur- und der Raumtemperaturmodifikation findet man leichte Unterschiede. Die Abstände innerhalb der SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder sind bei HT etwas kürzer und die innerhalb der LiO_4 -Tetraeder länger. Das bedeutet, daß in der Hochtemperaturphase die Strukturkanäle aufgeweitet sind und Li sich dadurch leichter in diesen Kanälen bewegen kann. Die leichte Veränderung der Struktur bewirkt auch eine Änderung der Gitterkonstanten. Die \underline{a} - bzw. \underline{b} -Gitterkonstante wird mit steigender Temperatur größer ($\underline{a}_{\text{ZT}} = 10.502\text{\AA}$, $2 \cdot \underline{a}_{\text{HT}} = 10.520\text{\AA}$) und die \underline{c} -

Gitterkonstante kleiner ($c_{ZT} = 11.185 \text{ \AA}$, $c_{HT} = 11.095 \text{ \AA}$). Insgesamt ergibt sich damit ein negativer Ausdehnungskoeffizient, auf dessen Angabe in dieser Arbeit wegen der ungenauen Gitterkonstantenbestimmung verzichtet wird. SCHULZ 1974 gibt für den Ausdehnungskoeffizienten β Werte von $-1.4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ und $-2.1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ an.

Tabelle 3.4-A Lageparameter der verschiedenen Auswertungen in das erste Viertel der ZT-Elementarzelle mit $0 \leq x \leq 0.5$ und $0 \leq y \leq 0.5$ verschoben und gemittelt. Für Li sind jeweils die z-Parameter angegeben, da die übrigen bei allen Auswertungen aus Symmetriegründen fest sind.

Atom	Parameter	ZVOR	ZHALB	ZSOFORT	ZMONOK	HT
O:	x:	0.1049	0.1049	0.1050	0.1042	0.10555
	y:	0.2013	0.2014	0.2013	0.2014	0.2023
	z:	0.2538	0.2538	0.2537	0.2538	0.2540
Si:	x:	0.2481	0.2477	0.2478	0.2474	0.25
	y:	0.0	0.0	0.0	0.0004	0.0
	z:	0.0	0.0	0.0	0.0005	0.0
Al:	x:	0.2514	0.2511	0.2509	0.2510	0.25
	y:	0.0	0.0	0.0	0.0005	0.0
	z:	0.5	0.5	0.5	0.5005	0.5
Li:	z_1 :	-0.0041	-0.0033	-0.0024	-0.0026	0.0
	z_2 :	0.1667	0.1667	0.1667	0.1677	0.1667

Tabelle 3.4-B Aufgeführt werden die Kationen-Anionen-Abstände aus den Strukturmodellen der Raumtemperaturphase, der Hochtemperaturphase und zum Vergleich diejenigen von Tief-Quarz (TQ) und Hochquarz (HQ). Die Werte für Quarz sind aus den Angaben von ARNOLD 1976 berechnet.

	ZVOR	ZHALB	ZSOFORT	ZMONOK	HT	TQ	HQ
(Si-O) [Å]:	1.616	1.616	1.615	1.615	1.604	1.606	1.590
(Al-O) [Å]:	1.733	1.732	1.733	1.732	1.726		
(Li-O) [Å]:	2.019	2.023	2.022	2.020	2.063		

Ebenso vergleichbar sind die Winkel (Si-O-Al) zwischen den einzelnen Tetraedern der Gerüststruktur. Sie streuen zwischen 146.1° und 151.6° mit einem Mittelwert von 148.2° (ZVOR), zwischen 146.9° und 151.5° mit einem Mittelwert von 148.4° (ZHALB) und zwischen 146.8° und 151.4° mit einem Mittelwert von 148.4° (ZSOFORT). Für die monokline Auswertung der Daten von ZVOR liegen die Werte zwischen 145.8° und 153.4° , bilden jedoch ebenso wie die übrigen einen Mittelwert von 148.3° ; der für die Hochtemperaturmodifikation berechnete Winkel kommt mit 149.7° sehr nahe an diese Mittelwerte. Zum Vergleich: die Winkel (Si-O-Si) von Quarz haben die Werte 143.9° (TQ) und 152.8° (HQ).

Bei einer Betrachtung der Temperaturfaktoren (Tabelle 3.2-A) bzw. der den Halbachsen der thermischen Ellipsoide entsprechenden mittleren Auslenkungen (Tabelle 3.2-C) der verschiedenen Raumtemperatur-Strukturmodelle stellt man fest, daß die Ergebnisse von ZSOFORT am größten und die von ZHALB am kleinsten sind; bei ZVOR liegen die Werte etwas unterhalb von denen aus ZSOFORT. Die Temperaturfaktoren aus der Auswertung der Daten von ZVOR in der monoklinen Raumgruppe P112 unterscheiden sich nicht wesentlich von denen von ZVOR in der hexagonalen Raumgruppe.

Es ist anzunehmen, daß die Reduzierung der Temperaturfaktoren von ZHALB gegenüber ZVOR und ZSOFORT nicht auf eine Veränderung der Struktur infolge von Temperaturbehandlung zurückzuführen ist, wenn man folgende Betrachtung anstellt:

Auch bei Zimmertemperatur ist bei β -Eukryptit aufgrund der Dynamik eine thermisch diffuse Streuung (TDS) zu erwarten. Diese TDS, die bei den Intensitätsmessungen mit erfaßt wird, ist unter anderem abhängig von der Wellenlänge λ_N des monochromatischen Neutronenstrahls (die Messungen wurden auf zwei verschiedenen Vierkreisdiffraktometern mit unterschiedlichen λ_N durchgeführt), vom Beugungswinkel, bei dem ein Reflex vermessen wird und von der speziellen Reflexintensität (WILLIS 1975). Da die Temperaturfaktoren auch zum Teil von diesen Größen abhängig sind, sind damit die unterschiedlichen Ergebnisse erklärbar.

Trotz der Unterschiede der Temperaturfaktoren wurde zum Beispiel bei den Sauerstoffatomen festgestellt, daß die Richtungen der längsten Halbachsen der thermischen Ellipsoide jeweils etwas senkrecht zu den Ebenen stehen, die von den entsprechenden Si, O und Al gebildet werden. Die Abweichungen von diesen Senkrechten lagen bei den Sauerstoffen der Zimmertemperauswertungen zwischen 3.6° und 19.8° ; bei der Hochtemperaturmodifikation war dieser Wert 14.0° .

Was die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Atomlagen betrifft, so wurde bei den Auswertungen der Raumtemperaturdaten (ZVOR, ZHALB, ZSOFORT) für die Gerüstatome O, Si und Al keine Abweichung von der Vollbesetzung gefunden. Ebenso wurde im Rahmen der Fehlergrenzen für Li im Hauptkanal (Li(1)) bei den drei Verfeinerungen Vollbesetzung festgestellt. Während für die Nebenkanäle von ZVOR eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 99(2)% angegeben wird, zeigt sich bei den Nebenkanälen von ZHALB und ZSOFORT (also nachdem der Kristall für einige Zeit in der Hochtemperaturmodifikation gehalten worden war) eine leichte Unterbesetzung von Li. Für die Gesamtbesetzungswahrscheinlichkeiten der drei Auswertungen ergeben sich die folgenden Werte: 99(2)%(ZVOR), 95(2)%(ZHALB) und 95(2)%(ZSOFORT).

Berücksichtigt man die Fehler dieser Besetzungsparameter, so sind die Unterschiede der Gesamtbesetzungen nicht als signifikant zu betrachten.

4. DTA- UND KRISTALLOPTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LiAlSiO_4

4.1 DIFFERENTIAL-THERMO-ANALYSE

Aus röntgenographischen Untersuchungen bei höheren Temperaturen wurde von SCHULZ 1977 berichtet, daß bei etwa 225°C an den sogenannten α -Reflexen Satellitenreflexe, ähnlich den in 5.3 beschriebenen, auftreten. Dies könnte ein Hinweis auf eine zusätzliche Modifikation in diesem Temperaturbereich sein. Mit Hilfe von Neutronenbeugung konnten diese Satelliten bei 225°C nicht nachgewiesen werden. Um abzuklären, ob bei dieser Temperatur nicht doch eine weitere Phase vorliegt, und um zu erfahren, ob es außer dem Phasenübergang bei etwa 482°C eventuell noch andere gibt, wurden am Institut für Kristallographie der Universität Freiburg an gepulvertem $^7\text{LiAlSiO}_4$ Differential-Thermo-Analysen von -196°C bis 600°C durchgeführt.

Bei der DTA wird mit Hilfe von Thermoelementen die Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe und einem Referenzmaterial (z.B. Al_2O_3 , SiO_2 , etc.) gemessen, während beide gemeinsam aufgeheizt bzw. abgekühlt werden. Bei einem eventuellen Phasenübergang der Probe wird, wenn man die gemessene Temperaturdifferenz über der Temperatur aufträgt, je nachdem ob man abkühlt oder aufheizt, der monotone Verlauf dieser Kurve durch einen positiven bzw. negativen "Peak" unterbrochen.

Für die Messung bei tiefen Temperaturen wurden die Proben in Glasröhrchen in einen Silberblock, der für homogene Temperaturverhältnisse sorgen sollte, gebracht. Dieser Silberblock wurde zuerst mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und dann kontinuierlich bis zur Raumtemperatur aufgeheizt. Für die Messung zu hohen Temperaturen hin wurden die Proben in kleinen Aluminiumtiegel in eine Thermowaage, die auch für DTA benutzt wird, gebracht und bis 600°C aufgeheizt.

Bei diesen Untersuchungen konnte trotz guter Auflösung (die Apparatur war ca. 50 mal empfindlicher eingestellt als für den Nachweis des α - β -Quarzübergangs notwendig) im gesamten Temperaturbereich keine reproduzierbare Abweichung von der Monotonie im Kurvenverlauf festgestellt werden. Für Phasenübergänge zweiter Ordnung (der in 5. beschriebene ist ein solcher) ist diese Tatsache nicht ungewöhnlich, zumal der Übergang über einen großen Temperaturbereich 'verschmiert' ist, und die Aufheizgeschwindigkeit bei der DTA im Verhältnis zu diesem Bereich klein war.

4.2 KRISTALLOPTISCHE BEOBACHTUNGEN

Nachdem bei den Intensitätsmessungen an β -Eukryptit bei Raumtemperatur (00 ℓ)-Reflexe mit $\ell \neq 3n$ beobachtet worden waren, die nicht in die hexagonale Raumgruppe $P6_22$ bzw. $P6_422$ passen, lag es nahe, optische Untersuchungen an LiAlSiO_4 durchzuführen. Als Methode, mit der man zwischen der hexagonalen Raumgruppe und deren orthorhombischer bzw. monokliner Untergruppe unterscheiden kann, bot sich die konoskopische Untersuchung an.

Zu diesem Zweck wurden aus einem Einkristall Scheibchen mit etwa 0.3 bis 1.3 mm Dicke senkrecht zur \underline{c} -Achse geschnitten. Bei den in den konoskopischen Strahlengang eines Mikroskops gebrachten Scheibchen wurde jeweils ein Isogyrenkreuz, wie es für optisch einachsige Kristalle typisch ist, beobachtet. Bei stärkerer Vergrößerung konnte bei dem dickeren Scheibchen festgestellt werden, daß der Schnittpunkt des Isogyrenkreuzes verwischt ist. Eine eindeutige optische Zweiachsigkeit*, die man für eine orthorhombische oder monokline Raumgruppe erwartet hätte, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Dementsprechend ist davon auszugehen, daß β -Eukryptit bei Raumtemperatur, aufgrund des Auftretens der in der hexagonalen Raumgruppe verbotenen (00 ℓ)-Reflexe zwar in einer niedrigersymmetrischen Raumgruppe vorliegt, daß aber durch geeignete Verzwillingung sehr kleiner Domänen auch bei den konoskopischen Untersuchungen eine hexagonale Symmetrie vorgetäuscht wird.

* Tscherry und Schmid berichten, daß an einer 6,58 mm dicken Scheibe, die aus einem von ihnen gezüchteten β -Eukryptit-Einkristall senkrecht zur \underline{c} -Achse geschnitten wurde, eine schwache Zweiachsigkeit mit $2V \approx 4^\circ$ beobachtet wurde (TSCHERRY 1971).

5. UNTERSUCHUNG DES PHASENÜBERGANGS VON β -EUKRYPTIT

5.1 INTENSITÄTSMESSUNGEN ENTLANG BESTIMMTER GERADEN IM REZI- PROKEN RAUM BEI DEFINIERTER AUFLÖSUNG

Bei neueren Neutronenstreuuntersuchungen an β -Eukryptit (KFA Jülich) bei hohen Temperaturen wurden in einem Temperaturbereich von etwa 60 K um die Phasenübergangstemperatur bei den sogenannten α -Reflexen Satellitenreflexe gefunden (PRESS 1977). Um abzuklären, ob verschiedene β -Eukryptit-Kristalle (die in Jülich untersucht wurden in Münster gezüchtet, unsere in Stuttgart) ein einheitliches Verhalten zeigen, wurden an einer unserer ${}^7\text{LiAlSiO}_4$ -Proben entsprechende Untersuchungen durchgeführt. Aus Intensitätsgründen wurde dazu die größte bei uns vorhandene Probe mit etwa 250 mm^3 benutzt (Abbildung 2.1-B)

Um die Satellitenstruktur mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers nachweisen zu können, war es notwendig, dessen horizontale Winkelkollimation zu verbessern. Dies geschah mit Hilfe eines Kollimators (Abbildung 5.1-A), der an die Stelle des zusätzlichen Strahlenschiebers am Vierkreisdiffraktometer P32 in den Primärstrahl gebracht und justiert werden konnte. Dieser Kollimator besteht aus 20 cm langen mit Bor beschichteten Blechen, die in einem Abstand von 3 mm zueinander angebracht sind. Mit dieser Anordnung wurde eine maximale Primärstrahldivergenz von 0.86° erreicht.

Um die Satellitenreflexe mit den zugehörigen α -Reflexen in einem Scan erfassen zu können, mußte entlang bestimmter Geraden im reziproken Raum gemessen werden. An dem Diffraktometer wurde nur die horizontale Winkelkollimation verbessert. Daher mußte, um optimale Auflösung zu erhalten, während der Messung entlang einer Geraden diese in der Beugungsebene des Diffraktometers liegen.

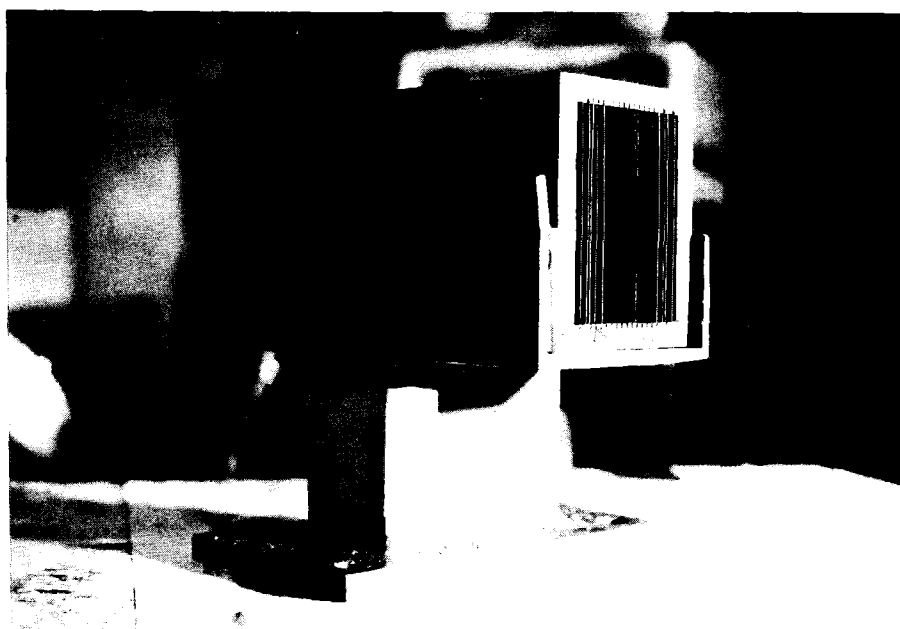


Abb. 5.1-A Kollimator, der zur Veränderung der horizontalen Primärstrahldivergenz bei der Untersuchung des Phasenübergangs benutzt wurde.

Da nun die Geraden im reziproken Raum, entlang denen gemessen werden sollte, nicht durch den Ursprung des reziproken Gitters gehen, müßten während eines Scans, falls das Routine-Meßprogramm benutzt würde, die Winkel der Diffraktometerkreise χ und φ variiert werden. Aus diesem Grund wurde ein zusätzliches Meßprogramm entwickelt und in das Routine-Diffraktometer-Steuerprogramm eingefügt; damit konnten mit dem Vierkreisdiffraktometer q-Scans wie mit einem Drei-Achsen-Spektrometer durchgeführt werden. Ein Flußdiagramm dieses Programmteils mit Erläuterungen findet man in Abbildung 5.1-B.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden die Satelliten, die in $\pm a^*$ -Richtung beiderseits des a-Reflexes (303) auftreten, untersucht. Dazu mußte der Kristall im Diffraktometer so positioniert werden, daß die Gerade, die durch die Punkte $(3-1/2 \cdot U \cdot \Delta h \ 0 \ 3)$ und $(3+1/2 \cdot U \cdot \Delta h \ 0 \ 3)$ mit U =Anzahl der Meßschritte geht, in der Beugungsebene lag. Dies wurde dadurch erreicht,

daß mit Hilfe des Routine-Meßprogramms die Diffraktometerwinkel χ und ρ für einen Reflex berechnet wurden, dessen Ortsvektor senkrecht auf der Ebene steht, die durch die zu messende Gerade und den Ursprung des reziproken Gitters festgelegt wird. In diesem Fall (hexagonales Koordinatensystem) war das der Reflex $(1 \bar{2} 0)$. Um die oben geforderte reziproke Ebene in die Beugungsebene zu bringen, mußte nur der für den Reflex $(1 \bar{2} 0)$ berechnete Winkel ρ beibehalten und der Winkel χ um 90° gedreht werden.

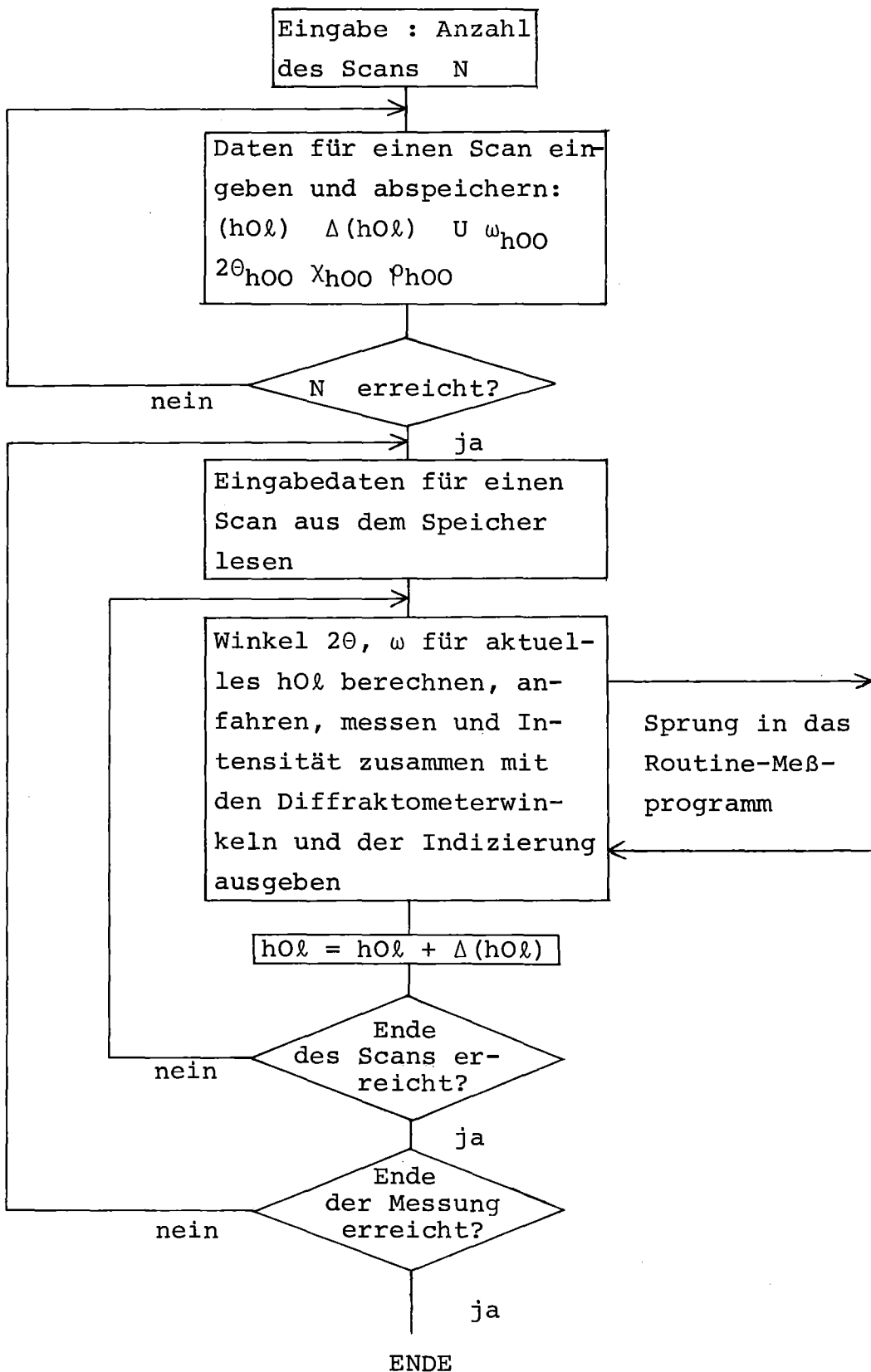


Abb. 5.1-B (Beschreibung nächste Seite)

Abb. 5.1-B Flußdiagramm des Programmteils, der in das Routine-
meßprogramm zum Messen entlang bestimmter Geraden
im reziproken Raum eingefügt wurde.

$(h0\ell)$ ist die Indizierung des Anfangspunktes des
durchzuführenden Scans.

$\Delta(h0\ell)$ sind die Intervalle zwischen den einzelnen
Meßschritten des Scans.

U ist die Anzahl der Meßschritte.

ω_{h00} $2\theta_{h00}$ χ_{h00} ρ_{h00} sind die Diffraktometerwinkel
bei denen ein Reflex $(h00)$ in der speziellen Beu-
gungsebene (durch χ_{h00} und ρ_{h00} charakterisiert) ge-
messen werden könnte.

Der aktuelle Beugungswinkel $2\theta_{h0\ell}$ wird im Routine-
meßprogramm berechnet.

Der aktuelle Winkel $\omega_{h0\ell}$ wird nach folgender Formel,
die aus der Ewald'schen Konstruktion in Abb. 5.1-C
abgeleitet werden kann, berechnet.

$\omega_{h0\ell} = \omega_{h00} - \theta_{h00} + \alpha + \theta_{h0\ell}$, wobei ω_{h00} und θ_{h00} aus den
Winkelangaben für den Reflex $(h00)$ stammen.

α ist der Winkel zwischen den Ortsvektoren des Re-
flexes $(h00)$ und dem zu messenden Punkt $h0\ell$ im re-
ziproken Raum.

$\theta_{h0\ell}$ ist der halbe Beugungswinkel für den zu messen-
den Punkt $h0\ell$.

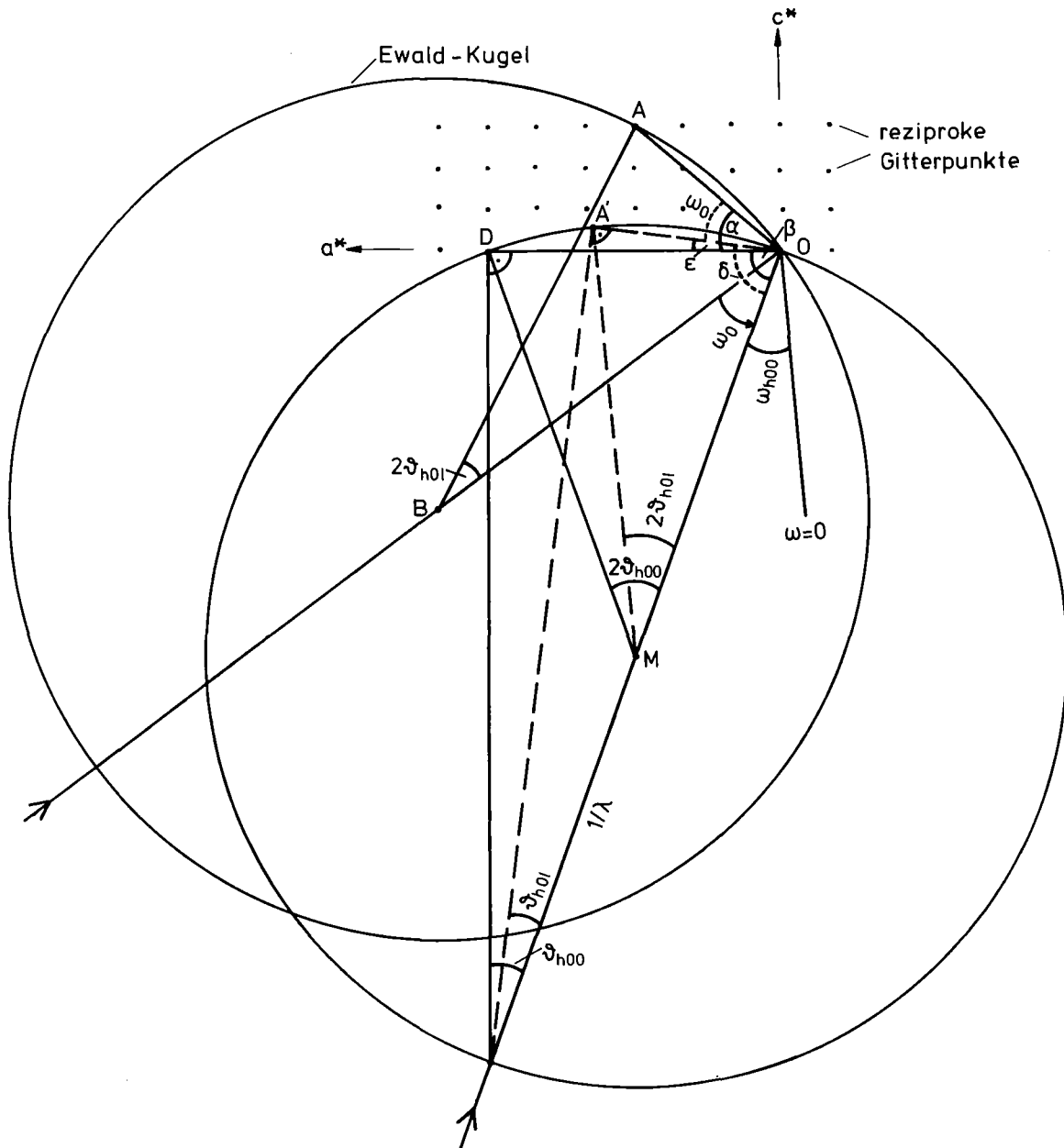


Abb. 5.1-C In dieser Abbildung wird mit Hilfe der Ewald'schen Konstruktion einmal die Beugungsbedingung für einen Reflex $(h00)$ (hier $(600) \hat{=}$ Punkt D) und einmal für einen Reflex $(h0l)$ (hier $(303) \hat{=}$ Punkt A) dargestellt. Die Gerade \overline{MO} gibt die Richtung des Primärstrahls und \overline{MD} die Richtung des abgebeugten Strahls (Reflex $(h00)$) an. Damit sind die Winkel θ_{h00} bzw. $2\theta_{h00}$ festgelegt. Beugung für den Reflex $(h0l)$ ($\hat{=}$ Punkt A) erhält man bei festgehaltenem Kristall dann, wenn der

Primärstrahl die Richtung \overline{BO} und der abgebeugte Strahl die Richtung \overline{BA} hat.

Da in der Realität nicht der Primärstrahl um den Ursprung des reziproken Gitters gedreht werden kann, muß der Kristall und damit das reziproke Gitter in der Weise um den Ursprung gedreht werden, daß der Punkt A auf A' und damit die Strecke \overline{BO} auf \overline{MO} fällt. Der Winkel ω_0 dieser Drehung gibt dann an, um wieviel man bei festgehaltenen χ - und ρ -Werten den Diffraktometerwinkel ω von $(h00)$ aus drehen muß, um Beugungsbedingung für beliebige Punkte $h0l$ im reziproken Raum zu erhalten. Wie aus der Abbildung zu sehen ist, läßt sich dieser Winkel ω_0 leicht berechnen:

$$\omega_0 = \alpha - \varepsilon \quad \text{mit: } \alpha = \arctg(l \cdot c^* / h \cdot a^*)$$

$$\varepsilon = \delta - \beta = \theta_{h00} - \theta_{h0l}$$

Damit ergibt sich der aktuelle Wert:

$$\omega_{h0l} = \omega_{h00} - \theta_{h00} + \arctg(l \cdot c^* / (h \cdot a^*)) + \theta_{h0l}$$

5.2 BESTIMMUNG DER PHASENÜBERGANGSTEMPERATUR

Wie in 1.1 dargelegt wurde, unterscheidet sich die Raumtemperaturmodifikation von β -Eukryptit von der Hochtemperaturphase in der Weise, daß die a - und b -Gitterkonstanten verdoppelt sind. Dementsprechend werden unterhalb des Phasenübergangs sogenannte a -Reflexe beobachtet. Daher wurde zur Bestimmung der Übergangstemperatur die Intensität des a -Reflexes (303) in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Der in Abbildung 5.2-A dargestellte Intensitätsverlauf zeigt, daß es sich um einen kontinuierlichen Phasenübergang handelt.

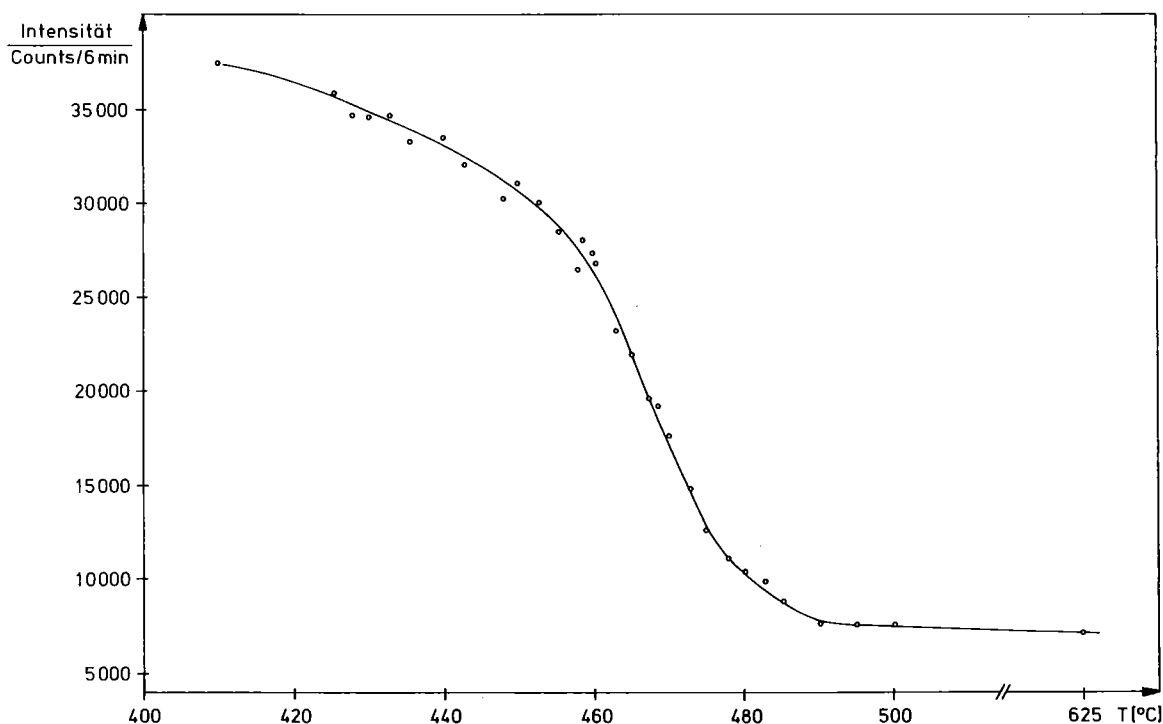


Abb. 5.2-A Temperaturabhängigkeit der Peakintensität des a -Reflexes (303). Die aufgetragenen Intensitäten sind bezüglich des Untergrunds und der kritischen Streuung nicht korrigiert.

Als Temperatur des Phasenübergangs wird die Temperatur angenommen, bei der gerade die a-Reflexe verschwinden. Unter Berücksichtigung der auftretenden kritischen Streuung wurde aus dem Intensitätsverlauf in Abbildung 5.2-A ein Wert von $T_c = (482 \pm 2)^\circ\text{C}$ extrapoliert.

Bei einem kontinuierlichen Phasenübergang kann das kritische Verhalten durch die Temperaturabhängigkeit eines Ordnungsparameter (OP) in der Umgebung der Übergangstemperatur T_c durch den folgenden Potenzansatz beschrieben werden:

$$OP \sim (1 - T/T_c)^\beta$$

wobei β als kritischer Exponent bezeichnet wird (STANLEY 1971). Für den betrachteten Phasenübergang bei β -Eukryptit wird der Strukturfaktor eines a-Reflexes als Ordnungsparameter angesehen. Damit folgt z.B. für den (303)-Reflex:

$$I_{(303)}(T) \sim (1 - T/T_c)^{2\beta}$$

In Abbildung 5.2-B wurde im doppellogarithmischen Maßstab die Intensität des Reflexes (303) über der reduzierten Temperatur $(1 - T/T_c)$ aufgetragen. Bei diesem Maßstab sollten die Meßpunkte näherungsweise auf einer Geraden liegen. Betrachtet man die Abbildung 5.2-B, so stellt man fest, daß der Verlauf der Meßpunkte durch zwei Geraden angepaßt werden kann, die sich bei etwa 457°C schneiden. Unterhalb dieser Temperatur erhält man für β einen Wert von 0.14 und oberhalb einen Wert von 0.54. Bemerkenswert ist, daß auch Meßpunkte außerhalb eines Temperaturbereichs von $(1 - T/T_c) \approx 0.1$ ($\approx 75\text{K}$) bis hin zur Zimmertemperatur im Rahmen ihrer Meßgenauigkeit auf der Geraden mit der Steigung $2\beta = 0.28$ liegen. Das ungewöhnliche Verhalten, gekennzeichnet durch zwei stark unterschiedliche Steigungen des temperaturabhängigen Intensitätsverlaufs im doppellogarithmischen Maßstab, muß in Zusammenhang mit folgenden zusätzlichen Informationen gewertet werden:

1. Wie in 5.3 beschrieben wird, treten in der Umgebung der Phasenübergangstemperatur T_C bei den a-Reflexen Satelliten auf.
2. Die Satelliten zeigen nur Braggkomponenten für Temperaturen, die oberhalb von 457°C liegen (siehe 5.3).

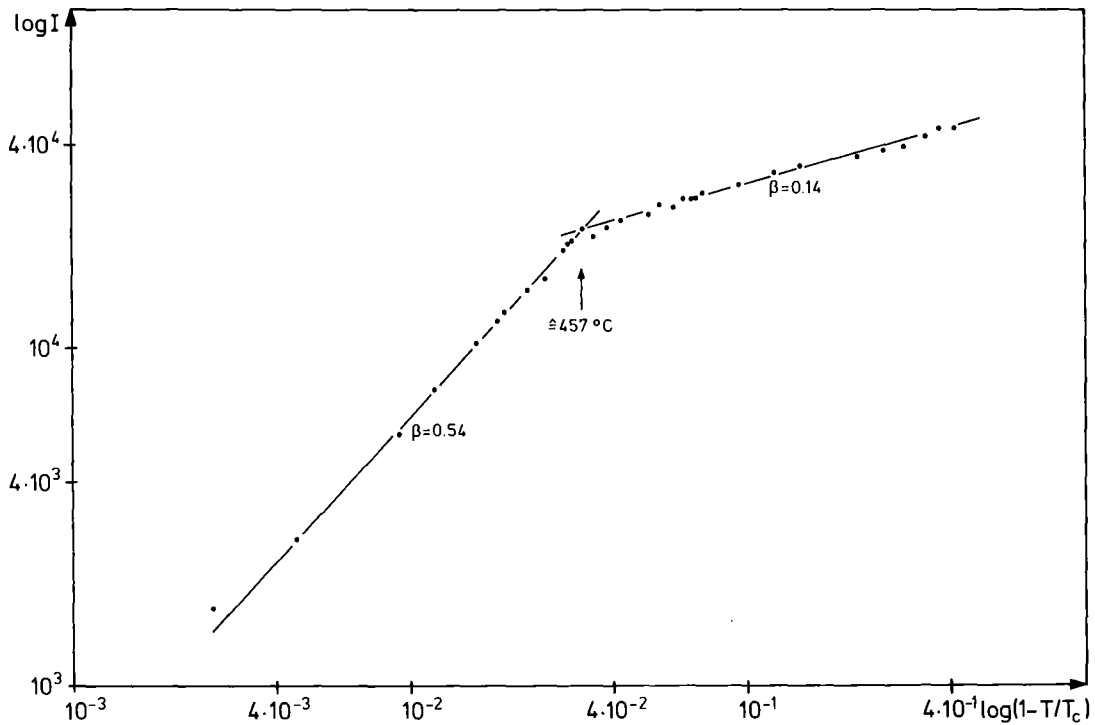


Abb. 5.2-B Untergrundkorrigierte Peakintensitäten des a-Reflexes (303) über der reduzierten Temperatur im doppellogarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Werte für β wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\beta = \frac{1}{2} \cdot \frac{\log(I_1/I_2)}{\log((1-T_1/T_C)/(1-T_2/T_C))}$$

Aufgrund dessen kann man davon ausgehen, daß der Übergang von der Raumtemperatur- zur Hochtemperaturphase nicht in einem Schritt abläuft. Es ist anzunehmen, daß in einem Temperaturbereich $457^\circ\text{C} \leq T \leq 482^\circ\text{C}$ eine Zwischenphase vorliegt, die im Beugungsbild durch das Auftreten und Verschwinden der scharfen Komponente der Satelliten gekennzeichnet ist (siehe 5.3).

Darüberhinaus wurde bei dieser Untersuchung die Intensität des Reflexes (008) in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Eine Untersuchung dieses Reflexes war deshalb von Bedeutung, weil er zusammen mit anderen noch auftretenden (00 l)-Reflexen mit $l \neq 3n$ der 6_2 -Schraubenachse und damit der Raumgruppe $P6_222$ widerspricht. Wie in Abbildung 5.2-C, in der die Intensität dieses Reflexes über der Temperatur aufgetragen wurde, zu sehen ist, nimmt die Intensität mit steigender Temperatur ab und nähert sich zur Phasenübergangstemperatur, die mit Hilfe des α -Reflexes (303) festgelegt wurde, einem konstanten Untergrund. Der Temperaturverlauf der Intensität dieses Reflexes ist nicht mit dem des untersuchten α -Reflexes vergleichbar. Es war nicht möglich aus diesem Verlauf einen kritischen Exponenten zu bestimmen.

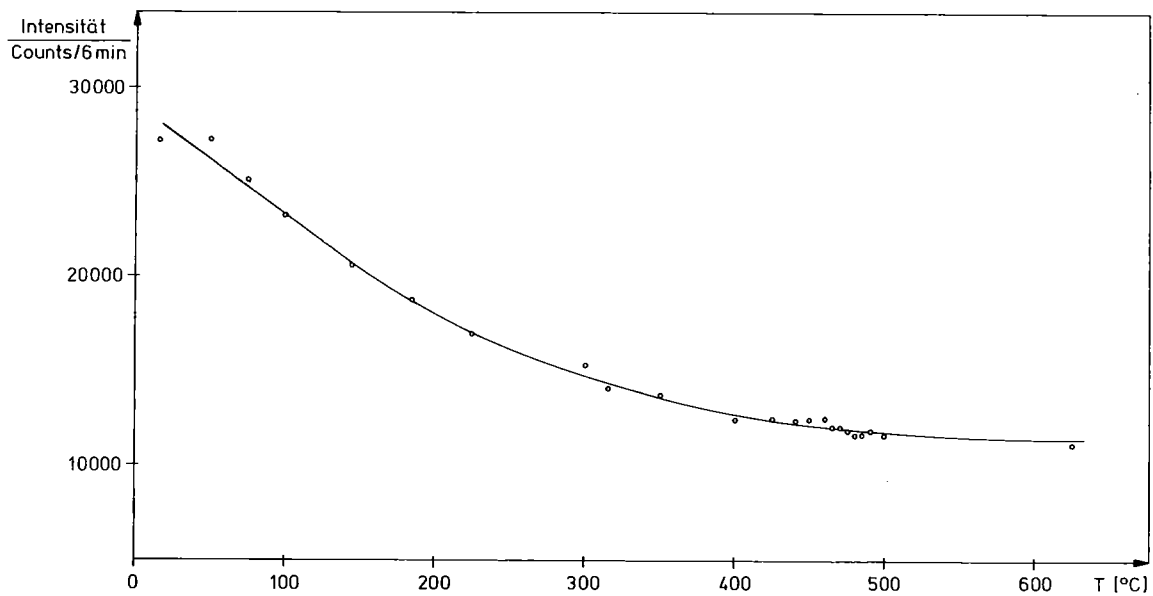


Abb. 5.2-C Intensitätsverlauf des in der hexagonalen Raumgruppe $P6_222$ verbotenen Reflexes (008). Die aufgetragenen Werte sind bezüglich des Untergrunds und der kritischen Streuung nicht korrigiert.

In den Abbildungen 5.2-D und 5.2-E sind zum Vergleich die Reflexprofile des Reflexes (008) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Aus Abbildung 5.2-D ist ersichtlich, daß der Bragg-Anteil des Reflexes bei einer Temperatur knapp unterhalb

des Phasenübergangs gegenüber Raumtemperatur nicht verbreitert ist. Es ist jedoch bei hoher Temperatur eine deutliche thermisch diffuse Untergrundstreuung (TDS) zu erkennen, die, wie in Abbildung 5.2-E zu sehen ist, mit steigender Temperatur höher wird, während der Bragg-Anteil der Intensität abnimmt. Oberhalb der mit Hilfe des α -Reflexes festgelegten Phasenübergangstemperatur ist nur noch ein Anteil, der durch kritische Streuung erzeugt wird, über dem thermisch diffusen Untergrund vorhanden. Aufgrund der Tatsache, daß der Bragg-Anteil oberhalb des Phasenübergangs verschwunden ist, kann man davon ausgehen, daß β -Eukryptit in der Hochtemperaturmodifikation in der hexagonalen Raumgruppe $P6_22$ bzw. $P6_422$ vorliegt.

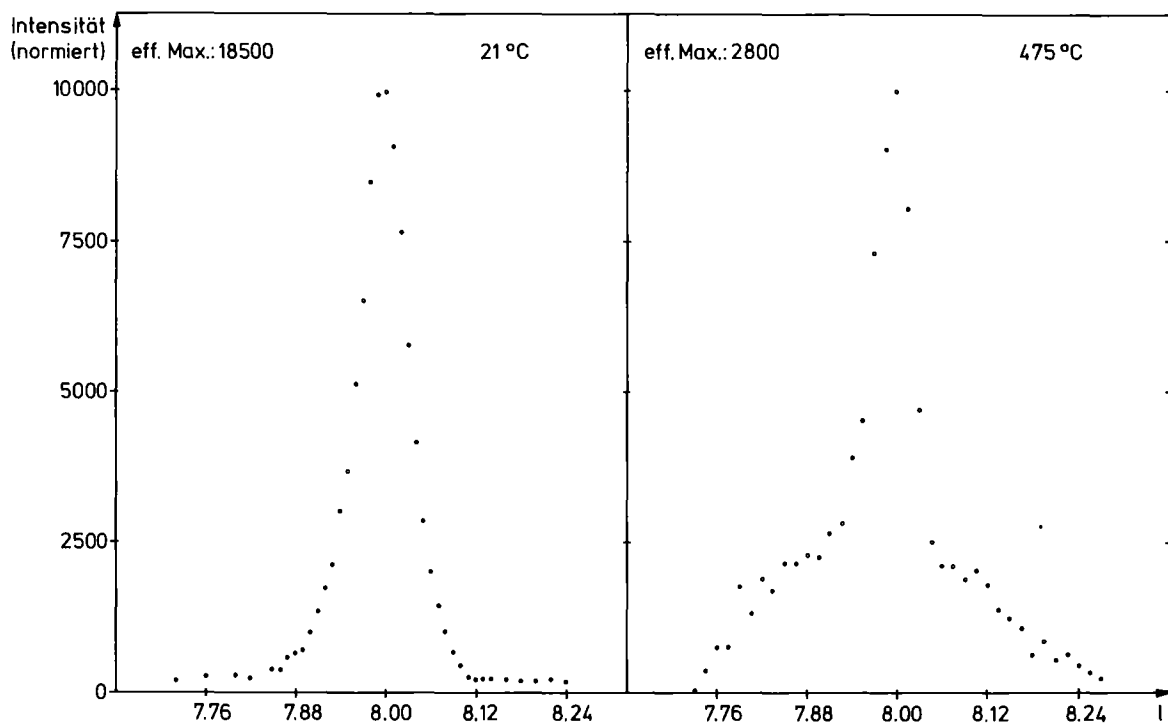


Abb. 5.2-D Intensitätsprofile des untersuchten Reflexes (008) bei Raumtemperatur und bei 475°C. Die Intensitäten, die jeweils ein effektives Maximum von 18500 Impulse/6 min bzw. 2800 Impulse/6 min. hatten (Untergrund ist korrigiert), sind beide auf 10000 normiert. Gemessen wurde jeweils in der Richtung \underline{c}^* des reziproken Raumes.

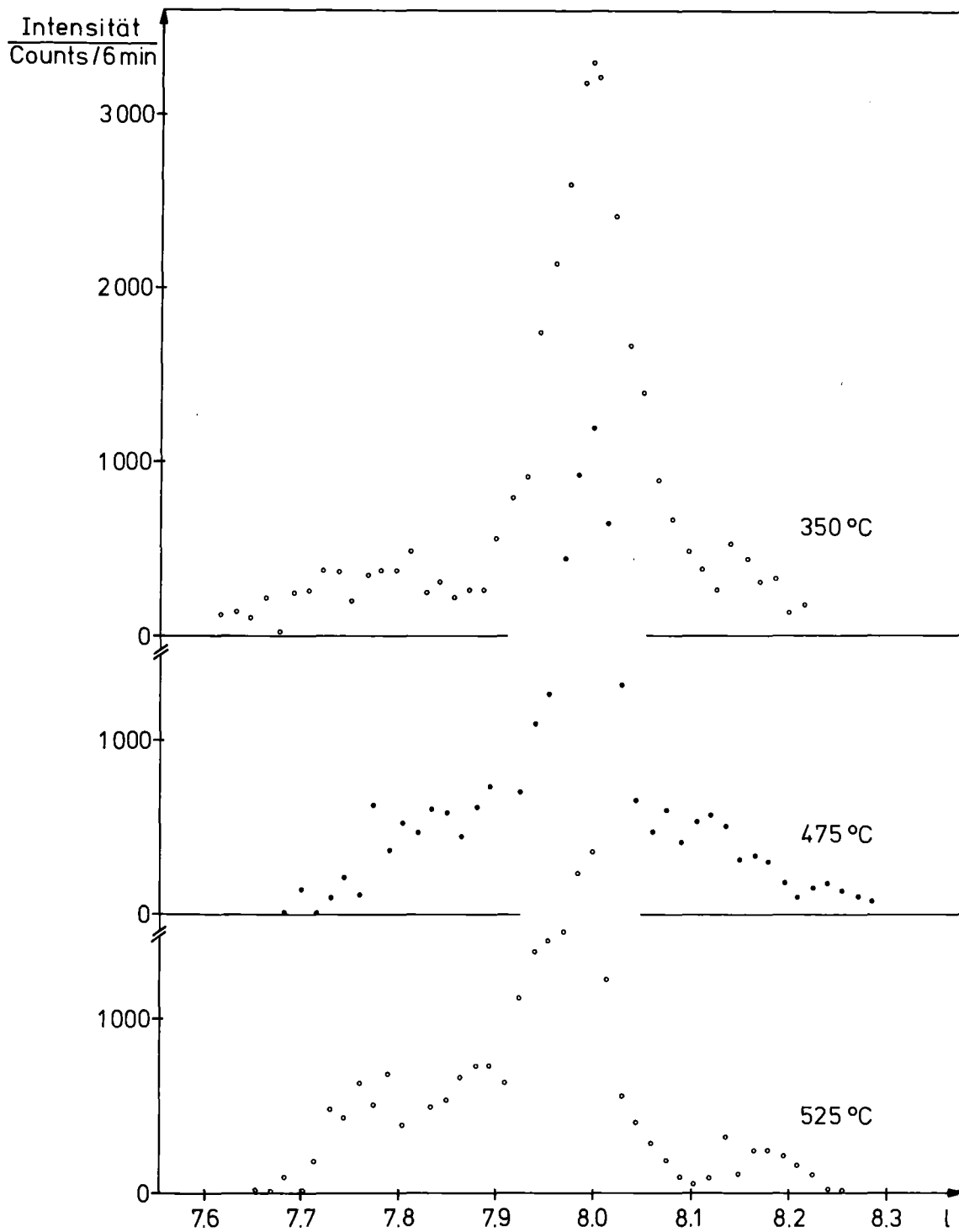


Abb. 5.2-E Intensitätsprofile des (008)-Reflexes bei verschiedenen Temperaturen. Die Reflexe wurden jeweils in c^* -Richtung gemessen. Sie sind bezüglich des Untergrunds, der vom Hochtemperaturofen herrührt, korrigiert.

Wenn man annimmt, daß im wesentlichen die Li-Verteilung zu diesen in der hexagonalen Raumgruppe verbotenen (00 l)-Reflexen beiträgt, kann man sich die Streuintensität dieser Reflexe bei verschiedenen Temperaturen aus folgenden Beiträgen zusammengesetzt vorstellen:

1. Bragg-Anteil: rührt von der Abweichung der geordneten Verteilung der Li von der hexagonalen 6_2 -Symmetrie her.
2. Thermisch diffuse Streuung: man kann davon ausgehen, daß Li in der Kettenrichtung ($||\underline{c}$) schwächer gebunden ist als senkrecht dazu. Dementsprechend sollte die Steigung der zugehörigen akustischen Moden klein sein, womit sich bei einem q -Scan in 00 l -Richtung starke Beiträge zur TDS ergeben. Wegen eines fehlenden gitterdynamischen Modells kann über eine temperaturabhängige Änderung der TDS - abgesehen von dem, was in Abb. 5.2-E zu sehen ist - nichts ausgesagt werden.
3. Kritische Streuung: rührt von der Nahordnung von Bruchstücken der Li-Ketten $||\underline{c}$ her. Wegen der nicht ausreichenden Auflösung kann die unter den Braggreflexen sich befindende kritische Streuung nicht von den Bragg-Anteilen separiert werden.

5.3 UNTERSUCHUNG DER SATELLITEN

In 5.1 wurde bereits erwähnt, daß bei Neutronenstreuuntersuchungen an β -Eukryptit in der KFA-Jülich Satelliten in der Temperaturumgebung von T_C bei den sogenannten a-Reflexen beobachtet wurden. Diese Messungen wurden mit Hilfe eines Dreiachsenspektrometers an LiAlSiO_4 -Kristallen durchgeführt, die an der Universität Münster gezüchtet worden waren. An (bei Temperaturen oberhalb 1100°C) getemperten β -Eukryptitproben wurden bei Röntgenbeugungsuntersuchungen bei Zimmertemperatur ebenfalls Satelliten bei den a-Reflexen gefunden (LENZ 1977). Aus diesen Röntgenmessungen ergibt sich die in Abbildung 5.3-A gezeigte Satellitenkonfiguration.

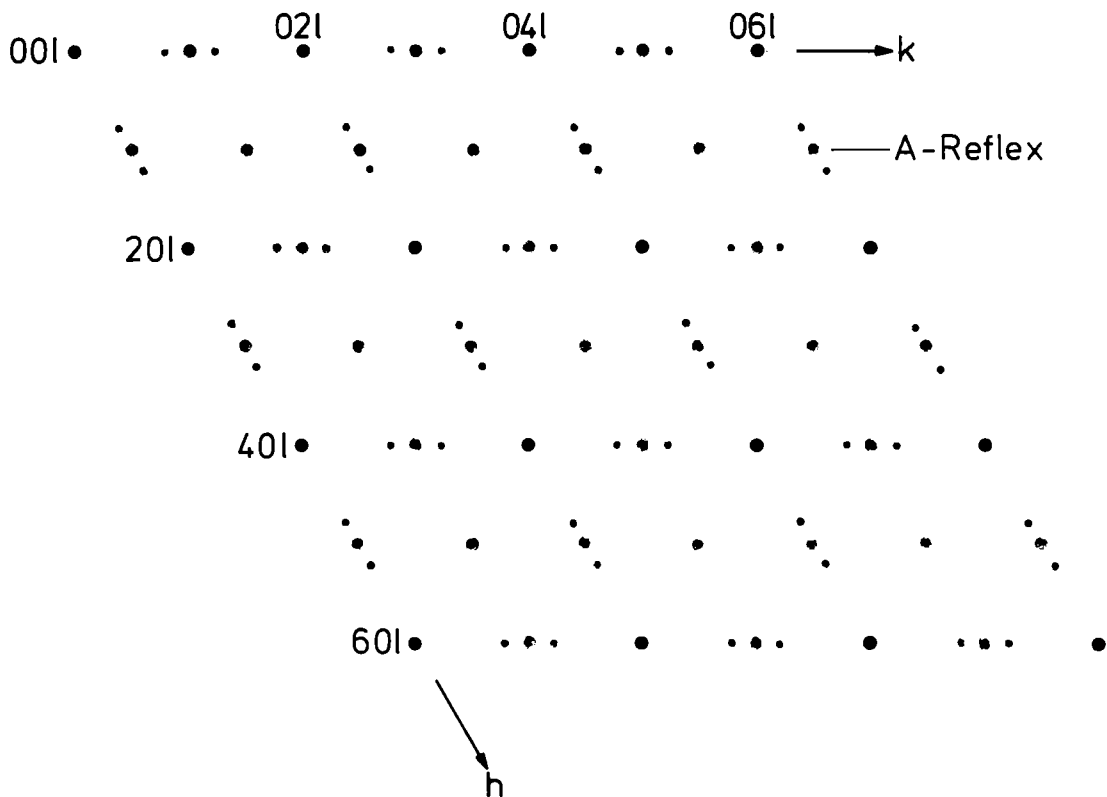


Abb. 5.3-A Schematische Darstellung der Satelliten bei den a-Reflexen ($(hk\ell)$; $h+k = 2n+1$; $\ell = 2n+1$). Bei den a-Reflexen mit $h+k = 2n$, $\ell = 2n+1$ sind nach dieser Darstellung keine Satelliten zu erwarten (LENZ 1977).

Nach PRESS 1977 kann man sich die Intensitätsverteilung im reziproken Raum bezüglich der Satelliten in der Umgebung eines a-Reflexes nahe bei T_C so, wie in Abbildung 5.3-B schematisch dargestellt, vorstellen. Dabei beziehen sich die Angaben auf die $h03$ -Richtung in der Umgebung des (303)-Reflexes der Raumtemperaturphase.

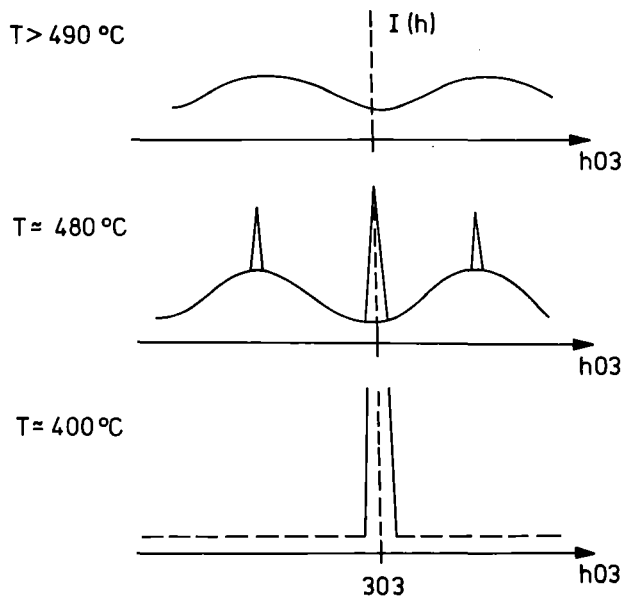


Abb. 5.3-B Schematische Darstellung der Intensitätsverteilung im reziproken Raum bezüglich der Satelliten in der Umgebung des a-Reflexes (303) bei verschiedenen Temperaturen. (PRESS 1977)

In der Hochtemperaturphase, knapp oberhalb der Übergangstemperatur T_C , werden nur Intensitätsbeiträge von den Satelliten beobachtet. Bei T_C findet man gleichzeitig mit dem Auftreten der zentralen (303)-Bragg-Reflexe auch scharfe Intensitätsbeiträge bei den Satelliten, entsprechend einer teilweise geordneten modulierten Struktur von β -Eukryptit. Ungewöhnlich dabei ist, daß am Ort des a-Reflexes selbst keine kritische Streuung zu beobachten ist. Wird die Temperatur weiter abgesenkt, so verschwinden zuerst die Braggkomponenten der Satelliten und unterhalb eines kritischen Bereichs von etwa 65°K auch die quasi-elastische Streuung in den Satelliten. Es bleibt zu tieferen Temperaturen hin nur noch der a-Reflex erhalten, dessen Intensität entsprechend Abbildung 5.2-A mit sinkender Temperatur ansteigt.

Unsere Untersuchungen wurden temperaturabhängig an einem ${}^7\text{LiAlSiO}_4$ -Kristall durchgeführt, der am Max Planck Institut für Festkörperforschung in Stuttgart gezüchtet worden war.

Nahe bei T_C konnten dabei die von Press angegebenen Ergebnisse prinzipiell bestätigt werden. Bei einem Vergleich von Messungen am (303)- und ($\bar{3}\bar{3}\bar{3}$)-Reflex konnte darüberhinaus gezeigt werden, daß die von Lenz angegebene Satellitenkonfiguration zumindest im Rahmen unserer Meßgenauigkeit auch für die ungetemperten β -Eukryptitproben in der Umgebung des Phasenübergangs zutreffend ist. Entsprechend Abbildung 5.3-A wurden für $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ ($h+k=2n$) keine Satelliten nachgewiesen.

Zum Vergleich unserer Untersuchungen mit denjenigen von Press sind noch einige Bemerkungen zu machen:

1. Durch den Einsatz des Kollimators zwischen Monochromator und Probenkristall wurde die q -Auflösung am Vierkreisdiffraktometer P32/FR2 soweit verbessert, daß sie nahezu mit der des von Press benutzten Dreiachsenspektrometers vergleichbar ist. (Die Halbwertsbreiten des Bragg-Reflexes (303) aus den Angaben von Press und aus unseren Ergebnissen sind etwa gleich groß).
2. Wegen der schlechten Energieauflösung am P32/FR2 von etwa 2.5 meV sind die Satelliten durch kritische Streuung deutlich verbreitet.
3. Wegen des fehlenden Sekundärspektrometers (Analysator) waren die Untergrundverhältnisse bei den Messungen am Vierkreisdiffraktometer sehr ungünstig. Hier ist besonders die von der Hochtemperatureinrichtung herrührende Streuung zu erwähnen. Um mit Hilfe von guter Zählstatistik einigermaßen zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, wurden die einzelnen Meßpunkte der q -Scans mit einer typischen Meßzeit von 6 Minuten vermessen.

In Abbildung 5.3-C sind einige Ergebnisse der q -Scans entlang der reziproken Geraden von 2.5 \AA^{-1} bis 3.5 \AA^{-1} - also in der Umgebung des a -Reflexes (303) - dargestellt. Diese Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 170°C und 625°C durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der $3\pm q \text{ \AA}^{-1}$ -Satelliten zusammen mit dem a -Reflex (303) zu erfassen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Press zeigt sich dabei, daß der a -Reflex über den gesamten Temperaturbereich Braggcharakter besitzt und keinen Beitrag von kritischer Streuung hat. Ebenfalls ist in Abbildung 5.3-C deutlich zu sehen, daß auf einem breiten Untergrund, der im wesentlichen auf kritische Streuung zurückzuführen ist, bei den Satelliten Braggkomponenten aufsitzen (jedenfalls bei dem $3-q \text{ \AA}^{-1}$ -Satelliten). Bei den Untersuchungen mit dem Dreiachsenspektrometer kommen die elastischen Streubeiträge der Satelliten wesentlich deutlicher heraus.

In Abbildung 5.3-D ist der Abstand q der Satelliten von der Position des (303)-Reflexes als Funktion der Temperatur aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß die Temperatur T_C des Phasenübergangs gerade mit einem Wert $|q| = 1/6$ (bezogen auf die Elementarzelle der Raumtemperaturmodifikation) zusammenfällt.

Alle vorliegenden Ergebnisse lassen sich dahingehend interpretieren, daß sowohl oberhalb von T_C als auch unterhalb 457°C (=Temperatur, bei der sich die beiden Geraden aus Abbildung 5.2-B schneiden) keine Braggstreuung an den Satelliten vorhanden ist, die auf eine geordnete Struktur hinweisen würde. Dementsprechend wird ein zweistufiger Phasenübergang angenommen, der zuerst von der Hochtemperaturmodifikation in eine Phase mit einer bezüglich der Li-Verteilung von Strukturkanal zu Strukturkanal teilgeordneten, modulierten Struktur führt. Erst unterhalb 457°C stellt sich dann die Raumtemperaturstruktur ein.

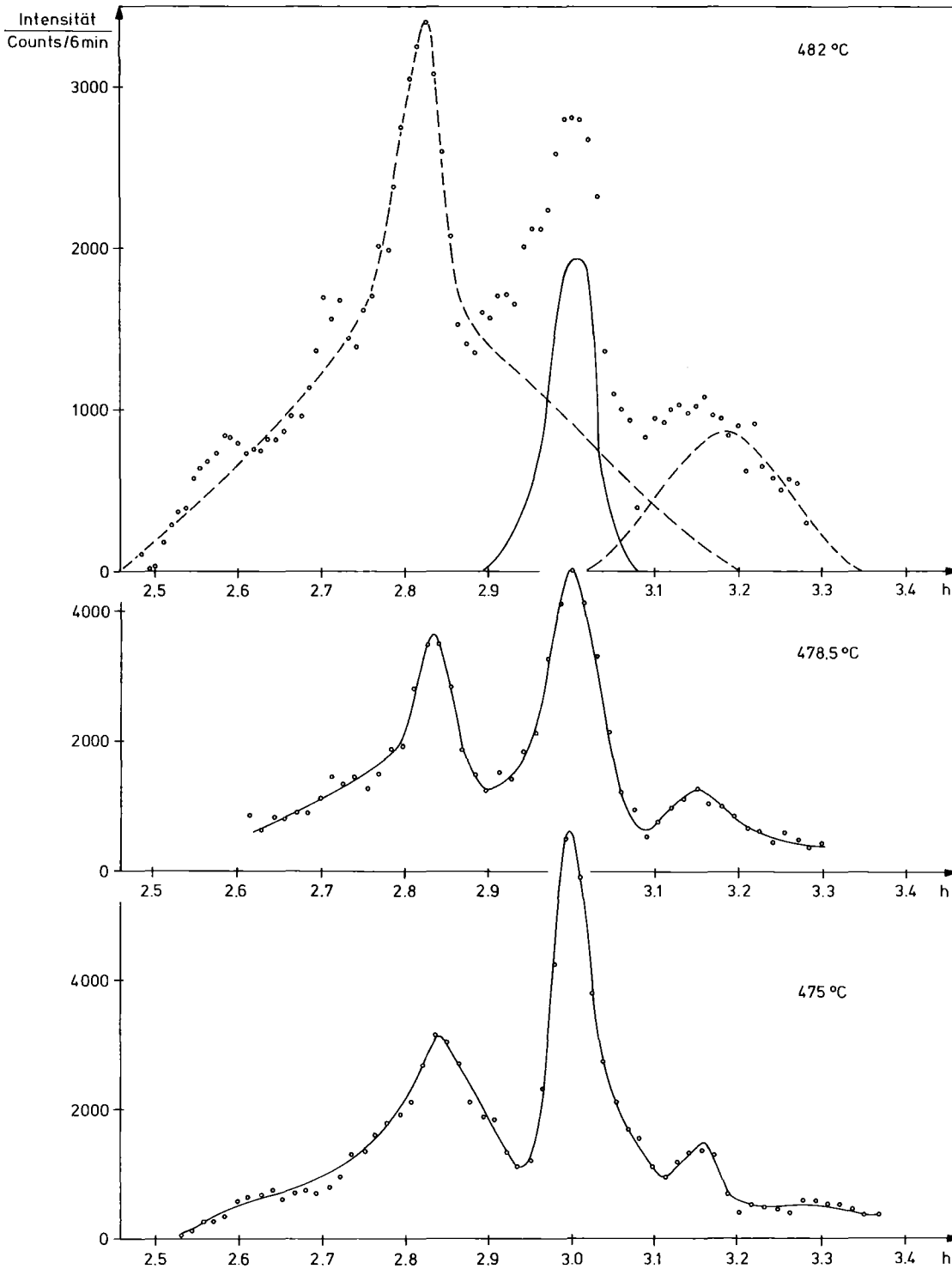


Abb. 5.3-C Ergebnisse einiger q -Scans entlang der reziproken Geraden auf der die Punkte 2.5 0 3 und 3.5 0 3 liegen. Um bei der oberen Intensitätsverteilung (482°C) die zentrale Komponente des (303)-Reflexes herauszuarbeiten, wurde von den Meßpunkten die gestrichelte 'Verteilung' abgezogen.

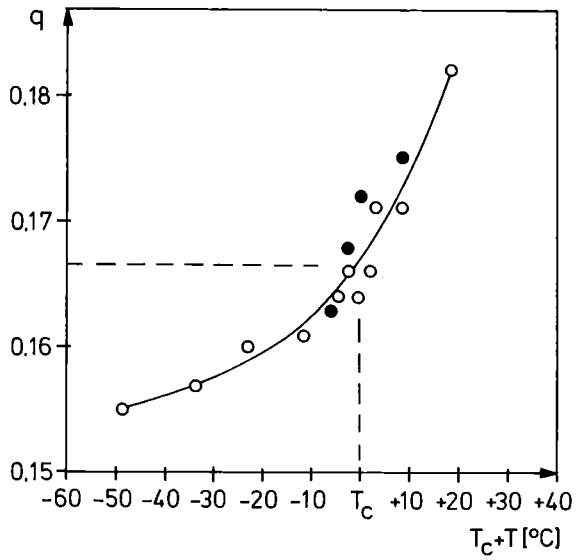


Abb. 5.3-D Gezeigt wird der Abstand q des Satelliten 3-q 0 3 als Funktion der Temperatur.

- sind Ergebnisse aus unseren Untersuchungen
- sind Ergebnisse von PRESS 1977

6. ZUSAMMENFASSUNG

β -Eukryptit wurde strukturell mit Hilfe von Neutronenbeugung bei 530°C, also oberhalb des Phasenübergangs, und bei Raumtemperatur untersucht.

Bei der Untersuchung der Hochtemperaturstruktur ergab sich für zwei ähnlich koordinierte benachbarte Li-Lagen im Strukturkanal eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 68% bzw. 22% (bei den beiden bisher bestehenden Modellen war die eine Lage vollbesetzt und die benachbarte leer, bzw. Li war auf beide Lagen statistisch verteilt). Vermutlich würde man bei höheren Temperaturen angeglichenere Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Lagen erhalten. Deshalb wäre es sinnvoll, eine weitere Strukturuntersuchung bei etwa 800°C durchzuführen.

Um abzuklären, ob infolge verschiedener Temperaturbehandlung eine Veränderung der Raumtemperaturstruktur auftritt, wurden bei Zimmertemperatur drei Intensitätsmessungen durchgeführt. Bei einem Vergleich der Ergebnisse der entsprechenden Strukturverfeinerungen in der hexagonalen Raumgruppe $P6_22$ wurden keine wesentlichen Unterschiede untereinander und zu dem bisher bestehenden Modell festgestellt. Da bei den Intensitätsmessungen bei Zimmertemperatur Reflexintensitäten beobachtet wurden, die in der Raumgruppe $P6_22$ ausgelöscht sein müssten, wurde eine Beschreibung der Struktur von β -Eukryptit in einer niedriger-symmetrischen Raumgruppe versucht. Dabei wurde im wesentlichen eine leichte Verzerrung der Li-Verteilung in den Strukturkanälen gefunden, die vermutlich zu einer Stabilisierung und damit zu einer geringeren Beweglichkeit der Li-Ionen bei Raumtemperatur führt.

In einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 625°C wurden spezielle Untersuchungen durchgeführt, um abzuklären, ob unsere β -Eukryptit-Kristalle, die in Stuttgart gezüchtet wurden, gleiches Verhalten zeigen wie Kristalle, die in Münster gezüchtet wurden.

Zu diesem Zweck wurde die horizontale Winkelkollimation eines Vierkreisdiffraktometers verbessert und, um diese Verbesserung optimal ausnützen zu können, das Steuerprogramm für dieses Vierkreisdiffraktometer entsprechend modifiziert. Damit war man in der Lage, φ -Scans wie mit einem Dreiachsenspektrometer durchzuführen. Auf diese Weise wurden ein (00 l)-Reflex, der in der hexagonalen Raumgruppe $P6_22$ bzw. $P6_422$ verboten ist, und ein Vertreter der sogenannten a -Reflexe, die von der Verdoppelung der a - und b -Gitterkonstanten in der Raumtemperaturphase herrühren, untersucht. Dabei wurde die Temperatur des Phasenübergangs von der Raumtemperatur- in die Hochtemperaturmodifikation zu $(482 \pm 2)^\circ\text{C}$ bestimmt. Außerdem konnte bei dieser Untersuchung die am Phasenübergang auftretende Satellitenkonfiguration bestätigt werden, die bei Kristallen, die in Münster gezüchtet worden waren, beobachtet wurde. Diese Satellitenstruktur deutet auf eine Zwischenphase mit einer bezüglich der Li-Verteilung von Strukturkanal zu Strukturkanal teilgeordneten, modulierten Struktur hin. Dementsprechend kann man auch verstehen, daß der Phasenübergang keinen Einfluß auf die Li-Ionenleitfähigkeit hat.

Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß es ein für β -Eukryptit typisches Verhalten gibt.

Die Listen der Struktur Faktoren aus den einzelnen Verfeinerungen sind am Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe hinterlegt.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- U. v. Alpen, E. Schönherr, H. Schulz and G. H. Talat (1977) *Elektrochimica Acta* 22, 805 - 807
- H. Arnold (1976) *Habilitationsschrift*, Technische Hochschule Aachen
- M. J. Buerger (1948) *Amer. Mineral.* 33, 751
- M. J. Buerger (1954) *Amer. Mineral.* 39, 600
- G. Heger (1978) *Habilitationsschrift*, Universität Marburg
- E. J. Hornyak (1969) *Ph.D. Thesis*, University of Michigan
- International Tables for X-RAY Crystallography* (1968) Vol. I, II, III, IV, Kynoch Press, Birmingham, England
- L. D. Landau und E. M. Lifschitz (1971) "Lehrbuch der theoretischen Physik", Bd. V, 4. Auflage, Akademie Verlag, Berlin
- H. Lenz und H. Böhm (1977) private Mitteilung
- J. Neubüser und H. Wondratschek (1966) *Kristall und Technik* 1, 529 - 543, Ergänzende Tabellen (unveröffentlicht):
"Maximal subgroups of the space groups", 2nd typing, April 1969
- W. W. Pillars and D. R. Peacor (1973) *Amer. Mineral.* 58, 681
- W. Press und B. Renker (1977) private Mitteilung
- H. Schulz and V. Tscherry (1972) *Acta Cryst.* B28, 2174
- H. Schulz (1974) *Journal of the American Ceramic Society* 57 No 7, 313
- H. Schulz (1977) private Mitteilung
- K. Schwarz and H. Schulz (1978) *Acta Cryst.* B34, 994
- H. E. Stanley (1971) "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Clarendon Press, Oxford
- J. M. Steward (1976) "The X-RAY System, Version of 1976", Technical Report TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland

V. Tscherry und R. Schmid (1971) Zeitschr. für Krist. 133,
110 - 113

V. Tscherry, H. Schulz and F. Laves (1972) Zeitschr. für
Krist. 135, 175 - 198

B. T. M. Willis (1973) "Chemical Applications of Thermal
Neutron Scattering", Oxford University Press

B. T. M. Willis and A. W. Pryor (1975) "Thermal Vibrations
in Crystallography", Cambridge University Press

H. G. F. Winkler (1948) Acta Cryst. 1, 27

H. G. F. Winkler (1953) Acta Cryst. 6, 99

M. M. Woolfson (1970) "An Introduction to X-RAY Crystallo-
graphy", Cambridge University Press