Kapitel 7

Chemische Charakterisierung der Cu $(Mo_xW_{1-x})O_4$ -Mischkristalle

7.1 Elektronen-Strahl-Mikro-Analyse an Kristallschnittoberflächen

Zur korrekten Beschreibung der Korrelation zwischen Struktur und den physikalischen Eigenschaften, hier insbesondere der magnetischen Eigenschaften als Funktion des mittleren Molybdänanteils $\langle x \rangle$, ist ebenfalls die Untersuchung der Molybdänverteilung erforderlich. In vorangegangenen Arbeiten [20] standen lediglich Cu(Mo_xW_{1-x})O₄-Pulverproben zur Verfügung, und die Untersuchung der Molydänverteilung erfolgte auf der Ebene des Vergleichs des Molybdänanteils verschiedener Kristallite bzw. Pulverkörner. Der Molybdängehalt wurde dabei unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs von Metrikparametern und Stöchiometrie x mittels Profilanalyse hochaufgelöster Synchrotrondaten bestimmt. Hierbei stellen kohärent streuende Kristallite im Pulver die Ortsauflösungsgrenze dar. Die abgeleitete sehr breite Verteilung bezüglich des Molybdänanteils in einzelnen Pulverkörnern, die auch noch aus mehreren Kristalliten bestehen können, wurde mit TEM-EDX bestätigt.

In dieser Arbeit konnten einkristalline $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ -Mischkristalle mit verzerrter Wolframitstruktur hergestellt werden, deren Abmessungen ausreichend groß sind, um deren magnetische Eigenschaften mit Magnetisierungsmessungen und Neutronenstreuexperimenten zu untersuchen. Die Beschreibung der Molybdänverteilung erfolgt hier innerhalb *eines* Kristalles, dessen Abmessungen mehr als ein Kubikmillimeter misst, statt wie die Kristallite der Pulverproben Bruchteile eines Kubikmikrometers. Im folgenden wird beschrieben, wie die Molydänverteilung eines Kristalls, der durch chemischen Transport hergestellt wurde (siehe Tabelle 7.1 für mehr Informationen) mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) hinsichtlich der Mo/W-Verteilung charakterisiert wird. Für eine grundlegende Beschreibung der Methode wird auf [31] verwiesen.

Der Kristall, dessen Flächen, wie auf den unten folgenden Sekundärelektronen(SE)-Bildern zu erkennen ist, schön ausgebildet sind, wird mit einer Drahtsäge in mehrere Scheiben gesägt (Abbildung 7.1). Die Kristallscheiben

Bezeichnung	ESMA_1
Abmessungen Kristall	$2 \cdot 2 \cdot 0.7 \text{ mm}^3$
Quellkörper	vorges interter Pulverpressling mit $\langle x \rangle = 0.25$
Masse $TeCl_4$	ca. 180 mg
Quarzampulle	Länge: ca. 20 cm; D.: ca. 1 cm
Temperaturdifferenz	nominell: $T_{min} = 750^{\circ}C; T_{max} = 810^{\circ}C$
Wachstumszeit	1 Woche
Abkühlung	Frei im Ofen
Ofen	Drei-Zonen-Ofen, davon zwei Zonen genutzt

Tabelle 7.1: Syntheseparameter und Beschreibung des Mischkristalls "ESMA_1", der zu den in diesem Kapitel vorgestellten ESM-Analysen verwendet wurde.



Abbildung 7.1: Skizze zur Präparation des Mischkristalls "ESMA_1". Mit einer Drahtsäge wurde der Kristall $(2 \cdot 2 \cdot 0.7 \text{ mm}^3)$ in mehrere Scheiben geschnitten.

werden aufeinanderfolgend mit Polierfolien abnehmender Körnung (30, 15, 12, 9, 6, 3 und 1 μ m) auf der zu untersuchenden Seite nass poliert und mit der anderen Seite auf einen selbstklebenden, elektrisch leitenden Carbonfilm geklebt, der selbst wiederum mit dem Probenträger verbunden ist. Die glatte Oberfläche garantiert, dass sowohl der in das Material eindringende Elektronenstrahl als auch die emittierten Röntgenstrahlen unabhängig vom Ort der Analyse den gleichen Gangweg durch die Probe und zum Detektor haben. Da die elementspezifischen Röntgenstrahlen aufgrund ihrer differierenden Energie unterschiedliches Absorptionsverhalten haben, hätte eine nicht definierte rauhe Oberfläche allein, nachträglich praktisch nicht separierbare Effekte auf die gemessenen Intensitäten. Wie unten ausgeführt, besitzen die Kristallschnittflächen vereinzelt Makro-Poren; die Quantifizierung an diesen Stellen kann nicht auf den Chemismus in der Probe allein zurückgeführt werden und ist deswegen nicht verwertbar. Zudem erfolgt die Energiebestimmung der emittierten Röntgenstrahlen bei der ESM-Analyse wellenlängendispersiv; die emittierte Röntgenstrahlung unterschiedlicher Probenhöhen findet andere Beugungsbedingungen am Analysator-Kristall vor, wodurch ebenfalls eine nicht auflösbare Korrelation zwischen Probenhöhe und Quantität des

Röntgensignals entsteht. Die Kalibrierung für die quantitative Analyse erfolgt mittels Standards: Für Wolfram wird ein Wolfram-Metall-, für Molybdän ein Molybdän-Metall-, für Kupfer ein Kupfer-Metall- und für Sauerstoff ein Siliziumoxid-Standard verwendet. Die einzelnen Elemente in der Probe werden unabhängig voneinander quantifiziert, das heißt es wird zwar eine matrixspezifische ZAF¹-Korrektur durchgeführt, aber es gilt bei der Auswertung der relativen Anteile der einzelnen Elemente nicht die Nebenbedingung, dass die Summe der Anteile aller vorgegebenen Elemente gleich Eins sein muss. Damit stellt die Überprüfung, ob die Summe der Anteile aller vorgegebener Elemente tatsächlich gleich Eins ist, ein Kriterium dar, mit dem überprüft werden kann, wie verlässlich die Quantifizierung ist. Diese Überprüfung wird nach der Vorstellung der Ergebnisse präsentiert.

An drei Kristallschnittoberflächen des Mischkristalls "ESMA_1" werden ESM-Analysen durchgeführt. Von jeder Kristallschnittoberfläche wird ein SE-Bild aufgenommen, um topographische Informationen wie zum Beispiel die Lage von Makro-Poren über die Schnittfläche zu erhalten. Für jede Kristallschnittoberfläche werden drei Messpunktanordnungen gewählt:

- **Großes Messgitter:** Die Messpunktanordnung ist quadratisch primitiv mit einem Abstand von etwa 50 μ m und erstreckt sich über einen weiten Bereich der Kristallschnittoberfläche.
- Kleines Messgitter: Die Messpunktanordnung ist rechteckig primitiv mit einem horizontalen Abstand von etwa 10 μ m und einem vertikalen Abstand von etwa 20 μ m. Dieses Gitter befindet sich in einem Abschnitt des großen Messgitters (die Lage ist in diesem mit einem schwarzen Rahmen gekennzeichnet) und gibt diesen mit entsprechend erhöhter

¹Ordnungszahl(Z), Absorption, Fluoreszenz

Auflösung wieder. Die Punktabstände variieren z.T. zwischen den unterschiedlichen Kristallschnittoberflächen.

Linienscan: Die Messpunkte befinden sich auf einer Geraden und erstrecken sich quer über einen weiten Teil der Oberfläche.

Der Elektronenstrahldurchmesser auf der Oberfläche ist kleiner als ein Mikrometer und verweilt jeweils für etwa drei Minuten an einem Messpunkt. Durch die Aufwärmung der Probenoberfläche am Ort des Elektronenstrahls lagern sich Öl, das in Spuren in der Vakuum-Probenkammer vorhanden ist, bzw. dessen Umwandlungsprodukte an dem Ort des Elektronenstrahls ab und verbleiben dort. Diese Verunreinigung an der Oberfläche ist im SE-Bild als kleiner punktförmiger Kontrast eines leichteren Elements zu sehen und dient als Anhaltspunkt, um in den SE-Bildern die Lage der Messpunkte nachträglich bildbearbeitungstechnisch hervorzuheben. In jedem SE-Bild sind also die Messpunkte sowohl des großen und des kleinen Messgitters als auch des Linienscans als schwarze Punkte dargestellt. Die tatsächliche Lage einzelner Messpunkte weicht durch die manuelle Festlegung von der eines strengen periodischen Gitters unwesentlich ab. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form zweidimensionaler Verteilungskarten: Über einem maßstabsgetreuen Flächengitter mit rechtwinkliger Masche, das die Messpunktanordung idealisiert, also ohne kleinere Abweichungen von der strengen Periodizität darstellt, ist der Molybdänanteil quantitativ übersetzt sowohl als Abstand des Punktes von dem Flächengitter als auch als Farbwert einer jeweils in den Abbildungen angegebenen Farbskala dargestellt. Zu beachten ist, dass der Wertebereich des Molybdänanteils in jeder Darstellung den vollen Bereich der Farbskala überstreicht, um so jeweils einen maximalen Kontrast zu erzielen. Die Farbwerte unterschiedlicher Verteilungskarten repräsentieren also

nicht die gleichen Molybdängehalte. Es ist jeweils eine Projektion der Verteilungskarte entlang der Werteachse auf das Flächengitter angegeben, um die relative Lage der Messpunkte im SE-Bild, im *großen* und im *kleinen* Messgitter optimal vergleichen zu können. Zur deutlicheren Darstellung der Topographie der Molybdänverteilung gibt es zu jedem Messgitter zusätzlich eine Verteilungskarte mit anderer Perspektive. Wichtig ist der Hinweis, dass die Informationstiefe bei der ESMA nur wenige Mikrometer beträgt. Jeder Messpunkt mittelt also über ein Probenvolumen im Bereich von einem Kubikmikrometer. Für die Darstellung des Verlaufs des Molybdänanteils entlang der Linie wird ein herkömmliches x-y-Diagramm verwendet. Es werden folgend die ESMA-Ergebnisse der einzelnen Kristallschnittoberflächen beschrieben:

Kristallschnittoberfläche I: Abbildung 7.2 zeigt den Sekundärelektronenkontrast (20kV, 20nA) der Kristallschnittoberfläche I. Die Punkte des großen und des kleinen Messgitters als auch die des Linienscans sind deutlich als schwarze Punkte gekennzeichnet. Die Molybdänanteil-Verteilungskarte des großen Messgitters der Kristallschnittoberfläche I (Abbildung 7.3) zeigt Molybdänanteile von x = 0.15 bis x = 0.45. Allerdings liegt der Messpunkt (1,1) ganz links oben sehr wahrscheinlich gar nicht mehr auf der Probe und eine tatsächliche untere Grenze von 0,3 wäre in diesem Fall realistischer. Der horizontale/vertikale Messpunktabstand beträgt etwa 50 μ m. Auf einer Längendimension von mehreren Hundert Mikrometern finden Änderungen des Molybdänanteils von etwa 15 % statt. In der Flächenmitte finden diese Änderungen auf kleiner Längenskala relativ abrupt statt, während sie zu den Flächenrändern sanfter realisiert sind. Die Molybdänanteil-Verteilungskarte des kleinen Messgitters der Kristallschnittoberfläche I (Abbildung 7.4) gibt den in Abbildung 7.3 durch einen Rahmen markierten Bereich mit erhöhter Auflösung (horizontaler/vertikaler Messpunktabstand 10 μ m/20 μ m) wie-



Abbildung 7.2: Sekundärelektronenkontrast der Kristallschnittoberfläche I. Punkte, an denen eine Elektronenstrahlmikroanalyse durchgeführt wurde, sind als solche nachträglich bildbearbeitungstechnisch hervorgehoben worden.



Abbildung 7.3: Molybdänanteil-Verteilungskarte des großen Messgitters der Kristallschnittoberfläche I , dargestellt in Abbildung 7.2. Die Farbskala repräsentiert Molybdänanteile von x = 0,15 bis x = 0,45. Der schwarze Rahmen oben verdeutlicht die Lage des kleinen Messgitters, dessen Analyse in Abbildung 7.4 gezeigt ist. Unten ist zur Verdeutlichung der Topographie der Verteilung eine andere Perspektive gewählt. Der horizontale/vertikale Messpunktabstand beträgt etwa 50 μ m.

der. Die Molybdän-Konzentration liegt in diesem Bereich zwischen 0,3 und 0,45. Zunächst wird bei genauerem Vergleich die Konsistenz der Molybdän-Verteilungsinformation beider Messgitter offensichtlich. Jedoch zeigt das höher aufgelöste *kleine* Messgitter z.B. in dem Bereich vom Messpunkt (7,4) bis (7,10) ein ausgeprägtes lokales Minimum der Molybdänkonzentration, das bei gröberer Auflösung nicht zu erkennen ist. Es sind noch weitere Bereiche zu erkennen, in denen Konzentrationsschwankungen vorhanden sind, die im großen Messgitter nicht zu erkennen sind. Der Linienscan in Abbildung 7.5 verläuft mit einem Messpunktabstand von etwa 35 μ m quer über die Probe und zeigt ebenfalls die Mo-Konzentrationsschwankungen im 100 μ m-Bereich.

Kristallschnittoberfläche II: Abbildung 7.6 zeigt den Sekundärelektronenkontrast der Kristallschnittoberfläche II. Im Unterschied zur Kristallschnittoberfläche I sind hier zwei relativ große Makro-Poren zu erkennen. Die Molybdänanteil-Verteilungskarte des großen Messgitters der Kristallschnittoberfläche II (Abbildung 7.7) zeigt Molybdänanteile von x = 0.05 bis x = 0.25. Im Bereich der Makro-Pore um den Messpunkt (9,5) ist die minimale Molybdän-Konzentration von 0,05 verwirklicht. Da, wie oben ausgeführt, die Mo-Strahlung jedoch energieärmer als die W-Strahlung ist, kommt sie in der aus der Vertiefung emittierten Röntgenstrahlung unterrepräsentiert vor, resultierend in einem sehr gering bestimmten Molybdänanteil. Die Molybdänanteil-Verteilungskarte des kleinen Messgitters der Kristallschnittoberfläche II (Abbildung 7.8) gibt den in Abbildung 7.7 durch einen Rahmen markierten Bereich in erhöhter Auflösung (horizontaler/vertikaler Messpunktabstand 10 μ m/20 μ m) wieder. Die Molybdän-Konzentration liegt in diesem Bereich zwischen 0,09 und 0,16. Es findet eine große Konzentrationsänderung näherungsweise entlang einer Linie statt. Die Lage der Messpunkte



Abbildung 7.4: Molybdänanteil-Verteilungskarte der Kristallschnittoberfläche I des *kleinen* Messgitters, dargestellt in Abbildung 7.2 und 7.3. Die Farbskala repräsentiert Molybdänanteile von x = 0,3 bis x = 0,45. Unten ist zur Verdeutlichung der Topographie der Verteilung eine andere Perspektive gewählt. Der horizontale/vertikale Messpunktabstand beträgt etwa $10\mu m/20\mu m$.



Abbildung 7.5: Molybdänanteil-Linienscan über die Kristallschnittoberfläche I; in Abbildung 7.2 ist die Lage der auf einer Linie liegenden Messpunkte verdeutlicht. Der Messpunktabstand beträgt etwa 35μ m.



Abbildung 7.6: Sekundärelektronenkontrast der Kristallschnittoberfläche II. Punkte, an denen eine Elektronenstrahlmikroanalyse durchgeführt wurde, sind als solche nachträglich bildbearbeitungstechnisch hervorgehoben worden.



Abbildung 7.7: Molybdänanteil-Verteilungskarte der Kristallschnittoberfläche II des großen Messgitters, dargestellt in Abbildung 7.6. Die Farbskala repräsentiert Molybdänanteile von x = 0.05 bis x = 0.25. Der schwarze Rahmen oben verdeutlicht die Lage des *kleinen* Messgitters, dessen Analyse in Abbildung 7.8 gezeigt ist. Unten ist zur Verdeutlichung der Topographie der Verteilung eine andere Perspektive gewählt. Der horizontale/vertikale Messpunktabstand beträgt etwa 50 μ m.



Abbildung 7.8: Molybdänanteil-Verteilungskarte der Kristallschnittoberfläche II des *kleinen* Messgitters, dargestellt in Abbildung 7.6 und 7.7. Die Farbskala repräsentiert Molybdänanteile von x = 0.09 bis x = 0.16. Unten ist zur Verdeutlichung der Topographie der Verteilung eine andere Perspektive gewählt. Der horizontale/vertikale Messpunktabstand beträgt etwa $10\mu m/20\mu m$.

des Linienscans der Kristallschnittoberfläche II in Abbildung 7.9 konnte nicht mehr genau rekonstruiert werden. Er wird durch die Linie repräsentiert. Der Messpunktabstand betrug auch etwa 35 μ m.



Abbildung 7.9: Molybdänanteil-Linienscan über die Kristallschnittoberfläche II; in Abbildung 7.6 zeigt eine Linie den Pfad an, auf dem die Messpunkte gleichmässig verteilt sind.

Kristallschnittoberfläche III: Abbildung 7.10 zeigt den Sekundärelektronenkontrast der Kristallschnittoberfläche III. Die Molybdänanteil-Verteilungskarte des großen Messgitters der Kristallschnittoberfläche III (Abbildung 7.11) zeigt Molybdänanteile von x = 0,2 bis x = 0,38. Auch hier sind starke Molybdän-Konzentrationsschwankungen von bis zu 15 % auf Längenskalen von einigen 100 μ m neben sanft verlaufenden Konzentrationsänderungen zu den Flächenrändern hin ausgebildet. Hier fällt das ausgeprägte lokale Minimum der Molybdän-Konzentration nicht wie bei Kristallschnittfläche II mit einer im SE-Bild erkennbaren Makro-Pore zusammen, das heißt hier muss es mit dem Chemismus erklärt werden. In der Molybdänanteil-Verteilungskarte des kleinen Messgitters der Kristallschnittoberfläche III (Abbildung 7.12) liegt die Molybdän-Konzentration zwischen 0,2 und 0,38. Auffällig ist, dass



Abbildung 7.10: Sekundärelektronenkontrast der Kristallschnittoberfläche III. Punkte, an denen eine Elektronenstrahlmikroanalyse durchgeführt wurde, sind als solche nachträglich bildbearbeitungstechnisch hervorgehoben worden.



Abbildung 7.11: Molybdänanteil-Verteilungskarte der Kristallschnittoberfläche III des großen Messgitters, dargestellt in Abbildung 7.2. Die Farbskala repräsentiert Molybdänanteile von x = 0.2 bis x = 0.38. Der schwarze Rahmen oben verdeutlicht die Lage des *kleinen* Messgitters, dessen Analyse in Abbildung 7.12 gezeigt ist. Unten ist zur Verdeutlichung der Topographie der Verteilung eine andere Perspektive gewählt. Der horizontale/vertikale Messpunktabstand beträgt etwa 50 μ m.

Gebiete im 100 μ m-Bereich mit in sich nahezu konstanter Molybdän-Konzentration vorhanden sind. Der Übergang zwischen diesen Gebieten mit Konzentrationsänderungen von bis zu 15 % erfolgt innerhalb weniger Mikrometer. Dieser Sachverhalt wird im Linienscan der Kristallschnittoberfläche III (7.13) sehr deutlich. Im Abstand von 350 bis 400 μ m ändert sich die Molybdän-Konzentration alternierend sehr abrupt zwischen etwa 35 % und 23 %. Dieser Konzentrationsverlauf soll herangezogen werden, um die Verlässlichkeit der vorgestellten Molybdän-Konzentrationen zu überprüfen. In Abbildung 7.14 sind dazu die atomaren Konzentrationen der Elemente Kupfer, Wolfram, Molybdän und Sauerstoff dargestellt. Das entscheidende Resultat ist, dass die Konzentrationen der Elemente Wolfram und Molybdän wie erwartet entgegengesetzt alternieren, während die der Elemente Kupfer und Sauerstoff näherungsweise konstant bleiben. Das ist die offensichtliche Bedingung im Cu(Mo_xW_{1-x})O₄-Mischsystem, in dem sich Wolfram und Molybdän eine Lage teilen. Abbildung 7.15 fasst diese Aussage zusammen, indem sie die Summe (hier in gew.%) aller Elementkonzentrationen darstellt. Sie weicht nur wenig von 100 % ab, was belegt, dass tatsächlich nur Kupfer, Wolfram, Molybdän und Sauerstoff in den untersuchten Probenstellen vorhanden sind. Sie kann überhaupt nur von 100 % abweichen, da bei der Ausgabe der Elementkonzentrationen nicht die Randbedingung vorgegeben wurde, dass diese Summe 100 % sein muss. Insgesamt rechtfertigen diese Ergebnisse die Bestimmung des Molybdänanteils jeweils aus dem Verhältnis des absoluten Molybdänanteils zur Summe des absoluten Molybdän- und Wolframanteils. Auch die Tatsache, dass die Molybdän-Konzentrationen des höher aufgelösten kleinen Messgitters konsistent sind mit denen des großen Messgitters des gleichen Bereichs und des Linienscans, heißt, dass die Messzeit ausreichend ist, um messstatistische Einflüsse unwesentlich erscheinen zu lassen. In Ka-



Abbildung 7.12: Molybdänanteil-Verteilungskarte der Kristallschnittoberfläche III des *kleinen* Messgitters, dargestellt in Abbildung 7.10 und 7.11. Die Farbskala repräsentiert Molybdänanteile von x = 0,2 bis x = 0,38. Unten ist zur Verdeutlichung der Topographie der Verteilung eine andere Perspektive gewählt. Der horizontale/vertikale Messpunktabstand beträgt etwa $10\mu m/20\mu m$.



Abbildung 7.13: Molybdänanteil-Linienscan über die Kristallschnittoberfläche III; in Abbildung 7.10 ist die Lage der auf einer Linie liegenden Messpunkte verdeutlicht.



Abbildung 7.14: Die Konzentrationen aller Elemente des Linienscans über die Kristallschnittoberfläche III; in Abbildung 7.10 ist die Lage der auf einer Linie liegenden Messpunkte verdeutlicht.



Abbildung 7.15: Die Summe der Kupfer-, Wolfram-, Molybdän- und Sauerstoffkonzentrationen in Gewichtsprozent des Linienscans über die Kristallschnittoberfläche III; in Abbildung 7.10 ist die Lage der auf einer Linie liegenden Messpunkte verdeutlicht. Die Elementkonzentrationen werden unabhängig voneinander bestimmt und die Summe sollte 100 gew.% betragen.

pitel 6.2 wird beschrieben, dass der Mo-Gehalt der Kristallite entlang des Temperaturgradienten zum kälteren Ende hin zunimmt. Zudem wird in der Literatur [32] für den Transport von metallischem Wolfram und Molybdän davon berichtet, dass die synthetisierten Kristalle einen radialsymmetrischen Mo-Konzentrationsgradienten aufweisen, was mit einem zeitlich verlaufenden Gradienten der Stärke des Mo-Einbaus erklärt wird. Weder ein örtlicher oder zeitlicher Gradient des Ausmaßes des Mo-Einbaus in den Kristall noch die Kombination beider können jedoch die über die ESM-Analyse gefundenen Konzentrationsvariationen, die eben nicht ausschließlich graduell verlaufen, erklären, wenngleich auch sie zusätzlich eine Rolle spielen mögen. Um zu klären, ob sich diese Schwankungen des Mo/W-Verhältnisses während des freien Abkühlens im Syntheseofen ausbilden, wurden die bereits charakterisierten Kristallschnitte erneut für acht Stunden bei 800°C getempert und bei dieser Temperatur schnell aus dem Ofen entnommen. Eine erneut durchgeführte ESM-Analyse zeigt, dass sich die Mo-Verteilung nicht wesentlich verändert hat. Die Konzentrationsvariationen haben sich durch die Temperung also nicht zurückgebildet, weswegen man davon ausgehen kann, dass sie bereits während der Synthese entstehen. Die kristallchemischen Ursachen für ein inselartiges Wachsen Mo-reicherer und -ärmerer Bereiche ist in dieser Arbeit nicht weiter untersucht worden. Neben den ESM-Analysen wurden auch TEM-EDX²-Analysen an $\rm Cu(Mo_xW_{1-x})O_4-$ Einkristallen durchgeführt, um die Homogenität der Molybdänverteilung zu untersuchen. Abbildung 7.16(a) zeigt eine Hellfeld-TEM-Abbildung des durch chemischen Transport hergestellten, ionengedünnten Mischkristalls "EK ID", die am TEM PHILIPS CM20 (200 kV) erstellt wurde. Der dargestellte Probenbereich ist relativ klein und beträgt wenig mehr als ein Quadratmikrometer. Die in gleicher Richtung verlaufenden unterbrochenen linienartigen Kontrasterscheinungen werden durch die in Kapitel 8.1 beschriebenen Kristalldefekte erzeugt. An den mit schwarzen Kreisscheiben markierten Stellen wurde jeweils eine TEM-EDX-Analyse mit einer Messdauer von etwa 10 Minuten je Messpunkt durchgeführt. Es wurden dazu sowohl die Intensitäten der Mo_L- und der W_M- (\circ /) als auch der Mo_K- und der W_L-Linie (/ \circ) herangezogen. Der Molybdänanteil, der aus dem Mo_L-W_M -Verhältnis bestimmt wird, variiert im Bereich zwischen 32,6 % und 34,6 %, der aus dem Mo_K-W_L-Verhältnis bestimmte zwischen 33,6 % und 34,6 %. Unter der Annahme eines Fehlers von ± 1 % heißt das, dass die Molybdän-Konzentration auf dieser Längenskala als konstant angenommen werden kann. Abbildung 7.16(b) zeigt das Ergebnis der entsprechenden Untersuchung auf einem Probenbereich von etwa 25 Quadratmikrometern. Der Molybdänanteil, der aus dem Mo $_L\text{-}W_M\text{-}$ Verhältnis bestimmt wurde, variiert im Bereich zwischen 23,4 % und 36,6 %, der aus dem Mo_K-W_L-Verhältnis bestimmte variiert zwischen 32,3% und 35,8 %. Da die Konzentration, die aus dem Mo_K-W_L -Verhältnis bestimmt wurde, ebenfalls nahezu konstant ist und die Konzentration, die aus dem Mo_L - W_M -Verhältnis bestimmt wurde, nur an vereinzelten, topographisch in

²Transmission-Elektron-Microscope-Energy-Dispersive-X-Ray

keinem erkennbaren Zusammenhang stehenden Stellen vom Mittelwert abweicht, kann angenommen werden, dass auch auf dieser Längenskala eine nahezu konstante Molybdän-Konzentration vorhanden ist. Diese Annahme wird durch eine weitere TEM-EDX-Analyse am gleichen Mischkristall, deren Ergebnis in Tabelle 7.2 aufgelistet ist, bestätigt. Diese Messungen wurden in einem etwa 100 · 100 μ m²-großen Probenbereich an jeweils durchstrahlbaren Stellen durchgeführt. Auch hier ist die Molybdän-Konzentration innerhalb des Fehlers näherungsweise konstant. Der mittels chemischem Transport her-

Probenstelle	\mathbf{x} [%] (Mo _L /W _M)	$x [\%] (Mo_K/W_L)$
1	32,8	31,7
2	32,2	30,7
3	$33,\!5$	$31,\!8$
4	32,4	30,7
5	31,8	30,8
6	33,3	32,4

Tabelle 7.2: TEM-EDX-Analyse am Mischkristall "EK ID". Angegeben ist jeweils der Molybdänanteil $\mathbf{x} \cdot 100$. Es wurden dazu sowohl die Intensitäten der Mo_L- und der W_M- als auch der Mo_K- und der W_L-Linie herangezogen.

gestellte Mischkristall "EK 10" (etwa 1 mg) wird für die TEM-EDX-Analyse zunächst in einem Achat-Mörser pulverisiert und dann in einer Methanol-Lösung dispergiert auf ein als Probenträger dienendes Kupfer-Netzchen mit Kohlenstoff-Folie aufgetropft. Kleine, durchstrahlbare Kristallite werden mit einer Messdauer von je ungefähr fünf Minuten analysiert. Tabelle 7.3 zeigt die nach aufsteigender Molybdän-Konzentration sortierten Ergebniswerte, die zwischen 23,6 % und 26,8 % liegen. Der in gleicher Weise für die TEM-EDX-Analyse präparierte Mischkristall "EK 17" (etwa 1,7 mg) zeigt hingegen die in Tabelle 7.4 aufgelisteten Mo-Konzentrationen, die nach aufsteigender Molybdän-Konzentration sortiert sind. Sie reichen von 22,9 % bis 37,1 %. Auch bei Berücksichtigung eines Fehlers von $\pm 1\%$ ist hier eine inhomogene



Abbildung 7.16: TEM-EDX-Analyse am Mischkristall "EK ID". Angegeben ist jeweils der Molybdänanteil x · 100. Es wurden dazu sowohl die Intensitäten der Mo_L- und der W_M- (\circ /) als auch der Mo_K- und der W_L-Linie (/ \circ) herangezogen. Die Messzeit pro Punkt betrug etwa 10 Minuten.

Kristallit	\mathbf{x} [%] (Mo _K /W _L)
8	23,6
5	24,1
7	24,3
2	24,8
1	26,4
3	26,4
4	26,7
6	26,8

Tabelle 7.3: TEM-EDX-Analyse am Mischkristall "EK 10". Angegeben ist jeweils der Molybdänanteil x · 100. Es wurden dazu die Intensitäten der Mo_K- und der W_L-Linie herangezogen.

Verteilung von Kristallit zu Kristallit innerhalb eines Konzentrationsfensters von 15 % Breite gegeben. Auch der Mischkristall "EK 36" (etwa 3,6 mg), der

Kristallit	$\mathbf{x} \ [\%] \ \mathrm{Mo}_K/\mathrm{W}_L$
6	22,9
5	23,5
3	$23,\!8$
4	$27,\!8$
2	31,1
1	37,1

Tabelle 7.4: TEM-EDX-Analyse am Mischkristall "EK 17". Angegeben ist jeweils der Molybdänanteil x · 100. Es wurden dazu die Intensitäten der Mo_K- und der W_L -Linie herangezogen.

zuvor durch Magnetisierungsmessungen charakterisiert wurde (siehe Kapitel 9.2), zeigt Inhomogenitäten von Kristallit zu Kristallit über einen Bereich von mehr als 10 %. Insgesamt werden die Ergebnisse der ESMA bestätigt. Über den ganzen Kristall können Mo-Konzentrationsschwankungen von über 15 % auftreten, während in zusammenhängenden Bereichen von bis zu einigen Hundert Mikrometern eine konstante Konzentration realisiert ist.

Kristallit	${ m x}~[\%]~({ m Mo}_L/{ m W}_M)$	$\mathbf{x} \ [\%] \ (\mathrm{Mo}_K/\mathrm{W}_L)$
1	$35,\!6$	32,7
2	33,2	29,2
3	33,1	28,2
4	29,0	27,7
5	28,1	30,2
6	26,0	27,3
7	25,2	27,7
8	23,9	26,8
9	$23,\!8$	25,9
10	$22,\!6$	$23,\!5$

Tabelle 7.5: TEM-EDX-Analyse am Mischkristall "EK 36". Angegeben ist jeweils der Molybdänanteil x · 100. Es wurden dazu sowohl die Intensitäten der Mo_L- und der W_M- als auch der Mo_K- und der W_L-Linie herangezogen.

7.3 Thermische Analyse

Die Thermische Analyse (TA) ist der Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzund/oder Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden. Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe T_P und Vergleichsprobe T_R während des Aufheizens oder Abkühlens gemessen. Sie ist proportional zur Differenz der vom Ofen zur Probe bzw. Referenz fließenden Wärmeströme Φ_{OP} und Φ_{OR} :

$$\Delta \Phi = \Phi_{OP} - \Phi_{OR} = -K(T) \cdot (T_P - T_R) \tag{7.1}$$

Sofern der temperaturabhängige Proportionalitätsfaktor K(T) kalibrierbar ist, geht die qualitative bzw. halbquantitative DTA in die Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (auch Differential Scanning Calorimetry, DSC) über. Sie eignet sich besonders zur Charakterisierung von Phasenumwandlungen, da das Integral des Wärmestrompeaks identisch mit der Phasenumwandlungsenthalpie ist. Mittels Thermogravimetrie (TG) wird die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der DSC- und der TG-Messungen der nach der Pechini-Methode hergestellten Proben mit $\langle x \rangle = 0,25, 0,35$ und 0,45 als auch der über Festkörperreaktion hergestellten Proben mit $\langle x \rangle = 0,25$ und 0,35 dargestellt, die an dem STA-Gerät "Netzsch STA 429" durchgeführt wurden. Motivation dieser Messungen waren dokumentierte DSC-Messungen der gleichen über Festkörperreaktion hergestellten Proben, die nicht erklärte Wärmestrompeaks aufwiesen. Weder diese Proben noch die Pechini-Proben gaben jedoch in den erneut durchgeführten DSC- und TG-Messungen einen Hinweis auf eine Phasenumwandlung zwischen Zimmertemperatur und 700°C.



Abbildung 7.17: DSC- (links) und TG-Messung (rechts) der Pechini-Pulverprobe mit $\langle x \rangle = 0.25$.



Abbildung 7.18: DSC- (links) und TG-Messung (rechts) der Pechini-Pulverprobe mit $\langle x \rangle = 0.35$.



Abbildung 7.19: DSC- (links) und TG-Messung (rechts) der Pechini-Pulverprobe mit $\langle x \rangle = 0.45$.



Abbildung 7.20: DSC- (links) und TG-Messung (rechts) einer mit Festkörperreaktion hergestellten Pulverprobe mit $\langle x \rangle = 0.25$.



Abbildung 7.21: DSC- (links) und TG-Messung (rechts) einer mit Festkörperreaktion hergestellten Pulverprobe mit $\langle x \rangle = 0.35$.

7.4 Rietveld-Verfeinerung anhand hochaufgelöster Synchrotron-Pulverdiffraktogramme

Eine repräsentative Analyse der Mo/W-Verteilung in dem Sinne, dass alle Kristallite einer Pulverprobe erfasst werden, wird durch eine Rietveld-Verfeinerung eines solchen Modells unter Verwendung hochaufgelöster Synchrotron-Diffraktionsmessungen³ erreicht. Zur Bestimmung einer Mo/W-Verteilungsfunktion werden bis zu 13 Phasen definiert, deren Mo-Gehalt sich in Schritten von $\Delta x = 0.05$ ändert. Die Atomkoordinaten werden vom CuWO₄ übernommen und lediglich die Mo-Besetzung wird entsprechend angepasst und während der Verfeinerung festgehalten. Entscheidend für die Verfeinerung sind die Metrikparameter, die für jede Phase entsprechend ihrer Stöchiometrie aus einer linearen Interpolation der Metrikparameter der beiden Randglieder $CuWO_4$ und $CuMoO_4$ -III erhalten werden (Tabelle 7.6). Die Halbwertsbreiten und Profilparameter werden durch einen Standard bestimmt (hier LaB₆) und als feste Werte in die Verfeinerung übernommen. Der beobachtete Verlauf der Halbwertsbreite mit dem Beugungswinkel ist bestimmt durch die Variation der stöchiometriesensitiven Metrikparameter α und γ und unterscheidet sich wesentlich von der Winkelabhängigkeit der Halbwertsbreiten durch Kristallitgröße oder Dehnung. Die verfeinerten Skalenfaktoren der 13 Phasen von x = 0 bis x = 0.6 ergeben, aufgetragen über x, eine Annäherung an die Mo/W-Verteilungsfunktion. In Kapitel 2.3 wurden bereits die Ergebnisse der Proben vorgestellt, die über Festkörperreaktion hergestellt wurden. Vergleichsweise werden hier die Ergebniss der Cu(Mo_xW_{1-x})O₄-Proben präsentiert, die nach der Pechini-Methode hergestellt wurden, also eine höhere Homogenität erwarten lassen. Abbildung 7.22 zeigt Ausschnitte der hoch-

 $^{^3\}mathrm{Die}$ Messungen wurden am Messstand B2 HASYLAB/DESY durchgeführt.

aufgelösten Synchrotron-Diffraktogramme dieser Proben zusammen mit den theoretisch berechneten Diffraktogrammen (schwarze Linie), den Reflexlagen (grüne Marker) und dem Differenzplot (blaue Linie) für zwei verschieden gemittelte Mo-Anteile $\langle x \rangle = 0.25$ und $\langle x \rangle = 0.35$. Die Position des 020-Reflexes zeigt im Vergleich zum 111- oder 111-Reflex eine viel geringere Empfindlichkeit gegenüber der Stöchiometrie. Die Kationenverteilungsfunktion der mittels Festkörperreaktion hergestellten Probe mit $\langle x \rangle = 0.25$ ist sehr breit und erstreckt sich mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit von x = 0.15 bis 0.45 (Abbildung 2.9 auf S. 28). Diese breite Verteilung lässt sich auch unmittelbar am 111-Reflex erkennen, der statt eines Gauß/Lorentz-Charakters schon eine Art breite Kastenfunktion aufweist (Abbildung 2.8 auf S. 27). Im Vergleich dazu besitzt der 111-Reflex der Probe, die nach der Pechini-Methode hergestellt wurde, eine viel geringere Halbwertsbreite. Die aus der Rietveldverfeinerung erhaltenen Kationenverteilungsfunktionen (Abbildung 7.23) zeigen folglich, dass die Pechini-Proben eine vergleichsweise engere Verteilung besitzen, sprich homogener sind. Der 111-Reflex der Pechini-Probe zu $\langle x \rangle = 0.35$ zeigt hingegen eine Profilanomalie in Form einer ausgeprägten Ausbeulung zu kleineren Beugungswinkeln hin. Die Auswertung ergibt eine Kationenverteilungsfunktion mit angedeutetem bimodalem Charakter, also zwei ausgebildeten Maxima. Der 111-Reflex kann mit zwei wohl separierten Pseudo-Voigt-Profilen angepasst werden (Abbildung 7.24). Bezugnehmend auf den in [20] postulierten scharfen Übergang der Magnetstrukturen bei x = 0.28, könnte dies ein Hinweis auf einen isosymmetrischen strukturellen Phasenübergang bei gleicher Stöchiometrie sein, wie er auch in Kapitel 2.3 bereits diskutiert wurde. Die Darstellung in Abbildung 7.25 beschreibt die stöchiometrieabhängige Profilform unter der Annahme eines isostrukturellen Phasenübergangs. Der Verlauf des Winkels γ als Funk-



Abbildung 7.22: Ausschnitte hochaufgelöster Synchrotron-Diffraktogramme von $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ für zwei verschiedene gemittelte Mo-Anteile $\langle x \rangle = 0,25$ und $\langle x \rangle = 0,35$. Die Proben sind nach der Pechini-Methode hergestellt. Gemessen: rote Kreise, Simuliert: schwarze Linie, Differenzplot: blaue Linie.

Gitterparameter p	p_0	dp/dx
a	$4,70640(6)\text{\AA}$	$0,0213(3)\text{\AA}$
b	$5,84155(4)\text{\AA}$	$0,0162(2){ m \AA}$
С	4,88096(2)Å	-0,0124(9)Å
α	$91,\!658(2)^{\circ}$	$-0,503(12)^{\circ}$
eta	$92,\!498(1)^{\circ}$	$-0,080(4)^{\circ}$
γ	$82,782(2)^{\circ}$	$-1,443(12)^{\circ}$

Tabelle 7.6: Abhängigkeit der Gitterparameter von der Stöchiometrie x, $p({\bf x})=p_0+{\bf x}\cdot\frac{{\rm d}{\bf p}}{{\rm d}{\bf x}}$



Abbildung 7.23: Kationen-Verteilungsfunktion für zwei Proben (nach Pechini-Methode hergestellt) mit der durchschnittlichen Zusammensetzung $\langle x \rangle = 0,25$ und $\langle x \rangle = 0,35$, die aus der hochaufgelösten Synchrotron-Diffraktionsmessung erhalten werden. Die relativen Mengen sind proportional zu den Skalenfaktoren der 13 konzentrationsdiskreten Phasen, die zur Näherung der kontinuierlichen Verteilungsfunktion verwendet werden.



Abbildung 7.24: Der Ausschnitt des hochaufgelösten Synchrotron-Diffraktogramms zeigt den $1\overline{1}1$ -Reflex einer Probe mit $\langle x \rangle = 0.35$, die mittels der Pechini-Methode hergestellt wurde. Die Messung dieses Reflexes wurde von Zimmertemperatur bis 700°C in 100°-Schritten durchgeführt. Die Abbildung zeigt stellvertretend die Messung bei Zimmertemperatur. Gemessen: rote Kreise, Simuliert: grüne, rote und schwarze Linie, Differenzplot: blaue Linie.

tion der Stöchiometrie ist als durchgezogene Linie dargestellt. γ wird mit zunehmendem Mo-Gehalt zunächst wie unter Annahme eines linearen Verlaufs kleiner, springt aber bei der kritischen Stöchiometrie x_c, bei der der Phasenübergang angenommen wird, wieder auf einen höheren Wert, um bei weiterer Erhöhung des Mo-Gehalts erneut kleiner zu werden. Bewegt man nun den Schwerpunkt einer gaußförmigen Stöchiometrieverteilung in Richtung höherer Mo-Gehalte, in der Abbildung repräsentiert durch die verschiedenen grau-schattierten Gaußverteilungen, dann bildet der γ -x-Verlauf die Stöchiometrieverteilung auf eine γ -Verteilung ab, die direkt in eine Streuwinkelverteilung übertragen werden kann. Obwohl man also den mittleren Mo-Gehalt erhöht, bewirkt der Phasenübergang und der damit verbundene stöchiometrieabhängige Verlauf der Metrik, dass Anteile der Probe Intensität zu vergleichsweise kleineren Beugungswinkeln streuen. Die Änderung



Abbildung 7.25: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen isosymmetrischem Phasenübergang, des damit verbundenen nicht-linearen hypothetischen Verlaufs des γ -Winkels und der daraus abgeleiteten Profilform von Reflexen mit starker Sensitivität der Position von der Stöchiometrie.

der Profilform aufgrund dieser Annahme ist im linken Bereich der Abbildung dargestellt. Zur näheren Untersuchung dieses Sachverhaltes wurde bei Zimmertemperatur beginnend, in 100°C-Schritten bis 700°C der Diffraktogrammausschnitt gemäß Abbildung 7.22 einer Probe mit $\langle x \rangle = 0,35$ in einer Kapillare hochaufgelöst am Synchrotron gemessen. Stellvertretend ist in Abbildung 7.24 der 111-Reflex bei Zimmertemperatur inklusive eines Fits durch zwei Pseudo-Voigt-Profile gezeigt. Abbildung 7.26 zeigt die Position



Abbildung 7.26: Temperaturabhängige Position der beiden für den Fit des $1\overline{1}1$ -Reflexes (Abbildung 7.24) verwendeten Pseudo-Voigt-Profile.

der beiden Fitprofile als Funktion der Temperatur. Beide Profile ändern in gleichem Sinne reversibel ihre Position, das heißt sie befinden sich nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur erneut auf ihrer Ausgangsposition. Dies kann mit trivialer thermischer Ausdehnung erklärt werden, obwohl für diese Annahme prinzipiell das gesamte Diffraktogramm untersucht werden müsste. Entscheidender für die Charakterisierung ist der temperaturabhängige relative Anteil des bei größeren Beugungswinkeln liegenden Fitprofils am Gesamtfit, der in Abbildung 7.27 aufgetragen ist. Innerhalb des Fehlers kann



Abbildung 7.27: Temperaturabhängiger relativer Anteil eines für den Fit des $1\overline{1}1$ -Reflexes (Abbildung 7.24) verwendeten Gauß-Lorentz-Profils.

keine Änderung des Anteils angenommen werden. Sollte also tatsächlich ein isostruktureller Phasenübergang vorliegen, besäße er nach Interpretation der Messergebnisse keine Temperaturabhängigkeit, verliefe also in einem *T*-x-Phasendiagramm vertikal. Zur weiteren Untersuchung entlang der Stöchiometrieachse bei Zimmertemperatur werden die Messungen um weitere Stöchiometrien zur Reihe $\langle x \rangle = 0,25, 0,30, 0,35$ und 0,50 komplettiert. Da von den zusätzlichen Stöchiometrien nur kleine Ausschnitte der Diffraktogramme vorliegen, soll lediglich eine qualitative Beurteilung mit Hilfe der Profilform des 11-Reflexes durchgeführt werden (Abbildung 7.28). Insbesondere die Proben mit $\langle x \rangle = 0,30, 0,35$ und 0,50 zeigen zu kleineren Beugungswinkeln hin ebenfalls eine Verbreiterung. Unter der Annahme eines isosymmetrischen Phasenübergangs mit den beschriebenen Auswirkungen auf die Stöchiometrie-Metrik-Beziehung hätte sich jedoch die Profilform der Proben mit steigendem Mo-Gehalt gemäß den Darstellungen in Abbildung 7.25 än-



Abbildung 7.28: Ausschnitt hochaufgelöster Synchrotron-Diffraktogramme von $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ für $\langle x \rangle = 0,25, 0,3, 0,35$ und 0,5. Die Proben sind nach der Pechini-Methode hergestellt.

dern müssen. Die integrale Intensität des Reflexes hätte sich verstärkt auf den bei kleineren Beugungswinkeln liegenden Teil verschieben müssen. Dies ist in der Messreihe nicht zu erkennen. Vielmehr deutet die Messung darauf hin, dass alle gemessenen Stöchiometrien einen mehr oder weniger ausgeprägten bimodalen Kationenverteilungscharakter besitzen. Der größte Teil der Kristallite scheint, verglichen mit den Proben, die über Festkörperreaktion hergestellt wurden, in einem engen Stöchiometriebereich zu liegen, während ein kleinerer Teil der Kristallite einen verminderten Mo-Gehalt besitzt. Zusätzlich zu dem Bereich, in dem die Reflexe liegen, die die größte Stöchiometriesensitivität besitzen, wurde ein Bereich gemessen, in dem die starken Reflexe 111 und 201 der γ -Cu(Mo_xW_{1-x})O₄-Phase liegen (Abbildung 7.29). Die verschiedenen Diffraktionsausschnitte wurden auf die Maximalintensität des 1 0 0-Reflexes der verzerrten Wolframitstruktur normiert, dessen Intensität vergleichsweise schwach vom Mo-Gehalt abhängt. Trotzdem bleibt der Informationsgehalt in erster Linie qualitativ. Es kann festgehalten werden, dass die Probe, die einen mittleren Mo-Gehalt von $\langle x \rangle = 0.25$ besitzt, noch keine erkennbaren kristallinen Anteile der γ -Cu(Mo_xW_{1-x})O₄-Phase besitzt. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe, die über Festkörperreaktion hergestellt wurde und den gleichen mittleren Mo-Gehalt besitzt, bereits deutlich erkennbar die Zweitphase. Ab einem Mo-Gehalt von etwa $\langle x \rangle = 0,30$ zeigen aber auch die Proben, die nach Pechini hergestellt wurden, Anteile dieser Fremdphase; die Probe mit $\langle x \rangle = 0.5$ in vergleichsweise höherem Maße. Da sowohl das ausgeprägte Auftreten der Profilanomalie des $1\overline{1}1$ -Reflexes als auch das Vorhandensein der Mo-reichen γ -Cu(Mo_xW_{1-x})O₄-Phase ab einem Mo-Gehalt von $\langle x \rangle \approx 0.30$ beginnt, kann geschlussfolgert werden, dass es einen Zusammenhang gibt. Nach der Keimbildung der γ -Cu(Mo_xW_{1-x})O₄-Phase, bedeutet ein Keimwachstum, dass Molybdän aus der Wolframit-Phase



Abbildung 7.29: Ausschnitt hochaufgelöster Synchrotron-Diffraktogramme von $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ für $\langle x \rangle = 0,25, 0,3, 0,35$ und 0,5. Markiert sind der 011- und der 101-Reflex der verzerrten Wolframitstruktur und der 111- und der 201-Reflex der Zweitphase γ -Cu $(Mo_xW_{1-x})O_4$. Die Proben sind nach der Pechini-Methode hergestellt.

zu den Keimen diffundiert. Sofern die Keimbildung hinreichend inhomogen ist, also nur an einem kleinen Bruchteil der Wolframit-Kristallite stattfindet, reichert sich auch lediglich dieser Teil an Molybdän ab. Dies resultiert zum einen natürlich im Auftreten der γ -Cu(Mo_xW_{1-x})O₄-Phase und zum anderen in der Profilanomalie, da ein kleiner Bruchteil der Kristallite durch die Ausscheidung molybdänärmer geworden ist.

Kapitel 8

Realstrukturanalyse der $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ -Mischkristalle

8.1 TEM-Realstrukturuntersuchung

Die Kristalle, die durch chemischen Transport hergestellt wurden, haben eine ausreichende Größe, um sie für TEM-Dünnschliffuntersuchungen präparieren zu können. Kristalle definierter Orientierung werden sukzessive mittels Diamantpolierscheiben abnehmender Körnung (30 μ m bis 2 μ m) bis auf eine Dicke von etwa 80 μ m dünnpoliert. Durch die sich anschließende Ionendünnung werden Teile der Probe auf die für TEM-Untersuchungen geeignete Durchstrahlungsdicke von weniger als etwa 100 nm gebracht. Da die Kristalle sehr spröde sind, muss die Polierung vor Erreichen einer Probendicke von etwa 80 μ m abgebrochen werden, um nicht durch einen Probenbruch die weitere Probenpräparation unmöglich zu machen. Daraus resultieren lange Ionendünnzeiten und Teile des aus Kupfer gefertigten Probenhalters werden auf die Probe gesputtert. Dies erfordert eine chemische Nachbehandlung, in der mit einer Mischung aus Salpetersäure und Salzsäure der Kupferauftrag wieder abgelöst wird.

Abbildung 8.1 zeigt eine TEM-Hellfeldabbildung mit hohem Streukontrast (kleine Objektivaperturblende) entlang [001] des Mischkristalls "EK ID" mit $x \approx 0.3$ (siehe dazu auch S. 79). Es sind mehrere linienartige, entlang der kristallographischen *b*-Achse ausgerichtete, unterbrochene Bereiche erhöhten Streukontrastes zu erkennen, die sich in dieser Art über die gesamte Probe verteilen. Die Abstände zueinander betragen etwa 50 bis 100 nm. Des weiteren ist eine Vielzahl kleiner punktartiger Bereiche erhöhten Streukontrastes ausgebildet, die durch die nicht vollständig entfernten Cu-Metallaufträge während des Ionendünnens erklärt werden können. Um den kristallographi-



Abbildung 8.1: Hellfeld-TEM-Aufnahme des Mischkristalls "EK IG" entlang [001].

schen Ursprung für diese Kontrastentstehung zu untersuchen, wurde eine TEM-Dunkelfeldabbildung der gleichen Probenstelle aufgenommen (Abbildung 8.2). Die Beugungsbedingungen und Blendenanordnung für die Dunkelfeldabbildung sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Die Probe wurde leicht



Abbildung 8.2: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme des Mischkristalls "EK IG" entlang [001]. Die Objektivblende wurde dazu, wie in Abbildung 8.3 gezeigt, gesetzt.

um \vec{a}^* verkippt, so dass die Reflexe, die zur Dunkelfeldabbildung beitragen (innerhalb des Kreises) nicht exakt die Braggbedingung erfüllen und mit einem größeren Anregungsfehler streuen. Der relativ starke Kontrast in der Dunkelfeldabbildung konnte nur erhalten werden, wenn durch die Objektivblende ein relativ großer Bereich in b^* -Richtung der Fokusierungsebene zur Bildentstehung ausgewählt wurde. Um dieses Ergebnis mit der Art des Kristallbaufehlers in Verbindung zu setzen, soll kurz auf die Kontrastentstehung durch gestörte Kristallstellen in der Transmissionsmikroskopie eingegangen werden. Die Elektronen, die beim Durchgang durch den Kristall auf Atome treffen, die um einen Vektor $\Delta \vec{r}$ vom Ortsvektor \vec{r} des Atoms im perfekten Gitter entfernt liegen, erzeugen einen zusätzlichen Phasenfaktor von $\Phi = 2\pi \vec{g} \Delta \vec{r}$ im Ausdruck der Streuamplitude, wobei \vec{g} der reziproke Gittervektor des perfekten Gitters ist [33]. Ein Kontrast von einer Verzerrung $\Delta \vec{r}$ ist also nur dann zu erwarten, wenn $\Phi \neq 0$ ist. Da die zur Dunkelfeldabbil-



Abbildung 8.3: Beugungsbild zum Kristallausschnitt, der in Abbildung 8.1 gezeigt wird. Durch Setzten der Objektivblende, wie durch den schwarzen Kreis schematisch gezeigt, erhält man die in Abbildung 8.2 gezeigte Dunkelfeld-Abbildung.

dung ausgewählten Streuvektoren \vec{g} in b*-Richtung liegen, müssen ebenfalls die Gitterverzerrungen $\Delta \vec{r}$ etwa in kristallographischer b-Richtung liegen. Abbildung 8.4 zeigt eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme einer dieser Kristallbaufehler. Um die Art des Defektes besser erkennen zu können, wurde das Bild in a-Richtung auf 10 % gestaucht (Abbildung 8.4 (Mitte)). Von einer (010)-Ebene aus wurden rechts vom Defekt 70 Ebenen nach oben gezählt und die dortige (010)-Ebene markiert. Links vom Defekt zählt man 71 Gitterebenen, um zur gleichen Ebene zu gelangen. Die zweite markierte Ebene ist aus diesem Grund nicht parallel zur ersten. In Abbildung 8.4 (rechts) ist ein vergrößerter Ausschnitt des gestauchten Bildes dargestellt. Man erkennt, dass eine Art räumlich begrenzte, kontinuierlich verlaufende Antiphasenbeziehung ausgebildet wird, die, wie aus den Bedingungen für den Dunkelfeldkontrast abgeleitet, Gitterverzerrungen in b-Richtung bewirken. Es handelt sich dabei aber weniger um eine zusätzlich eingeschobene (010)-Gitterebene in einen ansonsten perfekten Kristall, gleichbedeutend mit einer Stufenversetzung mit Versetzungslinie in c-Richtung und Burgersvektor [0b0], sondern vielmehr um



Abbildung 8.4: Links: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines Kristallbaufehlers wie sie in Abbildung 8.1 und 8.2 in größerer Anzahl zu finden sind. Mitte: Horizontale Stauchung auf 10 % des linken Bildes zur Verdeutlichung des horizontalen Netzebenenverlaufs. Direkt links vom Defekt verläuft eine Netzebene mehr als direkt rechts vom Defekt. Rechts: Vergrößerung des mittleren Bildes.

Fehlanpassungen von zueinander in Kleinwinkelbeziehung stehenden Kristallbereichen. Abbildung 8.5 zeigt zur Erläuterung eine schematische Darstellung eines Gitterfehlers und das resultierende Spannungsfeld, wenn Kristallbereiche mit leicht unterschiedlicher Orientierung aufeinander treffen. Die Beobachtungen lassen sich jedoch nicht eindeutig klassifizieren, da nur eine Minderheit aller vorhandenen linienartigen Kontrasterscheinungen dieser Art überhaupt diese stark ausgeprägte Form eines Kristallbaufehlers aufweisen, wie die exemplarische Analyse der in Abbildung 8.6 dargestellten Kontraste zeigen wird. Von den Markierungen ii) und iii), sind in Abbildung 8.7



Abbildung 8.5: Schematische Darstellungen eines Gitterfehlers und resultierendes Spannungsfeld, wenn Kristallbereiche mit leicht unterschiedlicher Orientierung aufeinander treffen.

die zugehörigen hochaufgelösten TEM-Hellfeldabbildungen gezeigt. Obwohl der Ausschnitt ii) einen Streukontrast analog dem der anderen Defekte zeigt, ist der Gitteraufbau entlang des Kontrastes nur leicht gestört und in dieser Abbildung kaum zu erkennen. Der Kristallaufbau des Ausschnittes iii) ist hingegen stärker gestört, jedoch ergibt eine Auswertung entsprechend des Defektes aus Abbildung 8.4, dass sich die Zahl von Netzebenen links und rechts der Kontrastlinie nicht unterscheidet. Dies trifft auf die Mehrzahl aller dieser Kontrasterscheinungen zu. Um die relative Orientierung der einzelnen Kristallabschnitte, die durch die linienartigen Defekte voneinander ab-



Abbildung 8.6: Konventionelle TEM-Hellfeldabbildung des Mischkristalls "MK ID" mit x \approx 0,3.



Abbildung 8.7: Hochaufgelöste TEM-Hellfeldabbildung von Kristallbaufehlern des Mischkristalls "MK IG".

getrennt sind, zu untersuchen, wurde der Ausschnitt iii) aus Abbildung 8.6 Fourier-transformiert. Er zeigt keine erkennbare Aufspaltung von Reflexen, jedoch sind die 110-Reflexe leicht verbreitert (Abbildung 8.8). Eine gedankliche Aufteilung dieser Reflexe entlang der Verbreiterung in zwei Teile und die jeweilige inverse Fourier-Transformation der Anteile ergibt zwar reflex-



Abbildung 8.8: Fourier-Transformation des Ausschnittes i) aus Abbildung 8.6.

anteilige Intensitätsverteilungen im Realraum, die jedoch überhaupt nicht mit der Defektlinienanordnung in Zusammenhang gebracht werden können. Eine weitere Möglichkeit, die relative Orientierung zu untersuchen, ist die bildbearbeitungstechnische Stauchung des Ausschnittes iii) ungefähr entlang einer gemittelten *a*-Richtung. Für den oberen und mittleren Bereich des Ausschnittes iii) ist dies in Abbildung 8.9 dargestellt. Es wird jeweils im äußerst linken und rechten Bereich zwischen zwei Defektlinien auf eine Netzebene ein Punkt gesetzt und diese werden mit einer verlängerten Geraden verbunden, um so die Orientierung der (010)-Netzebenen unterschiedlicher Probenbereiche besser miteinander vergleichen zu können. Zum einen ist ersichtlich,



(a) Ausschnitt der Abbildung 8.6 i); oberer (b) Ausschnitt der Abbildung 8.6 i); unterer Bereich Bereich

Abbildung 8.9: In a-Richtung auf 10 % gestauchter Ausschnitt der Abbildung 8.6 i). Die Linien markieren die kristallographische Ausrichtung in dieser Richtung.

dass die Netzebenen links und rechts einer Defektlinie zueinander verkippt sind. Diese Verkippung beträgt bei normalem Seitenverhältnis bis zu etwa 0,5° und ist durch die Stauchung entsprechend verstärkt. Zum anderen wird aber, besonders beim Vergleich der am Bildrand liegenden Netzebenrichtungen, deutlich, dass sich der tatsächlich vorhandenen Verkippung benachbarter Netzebenen auch ein TEM-Abbildungsfehler, der das ganze Bild spiralförmig verzerrt, überlagert [34]. Es ist definitiv keine alternierende Verkippung in a-Richtung aufeinander abfolgender Probenbereiche festzustellen, die auf eine Domänenbildung hätte schließen lassen können. Unter der Annahme eines isosymmetrischen Phasenübergangs für $x \approx 0.3$, der nach [35] notwendigerweise erster Ordnung hätte sein müssen, und der damit einhergehenden diskontinuierlichen Änderung der Metrikparameter hätte die translationengleiche¹ Beziehung beider Phasen zur Domänenbildung führen können. Die relative Orientierung beider Domänen hätte allerdings in diesem triklinen System keinen Freiheitsgrad, das heißt eine sich wiederholende Abfolge der beiden Domänen hätte notwendigerweise alternierender Form sein müssen. Dann hätten die Verkippungen der Netzebenen alternierend und jeweils von gleicher Stärke sein müssen, was beides nicht beobachtet wurde.

Abbildung 8.10 zeigt eine weitere Form eines ausgebildeten Defektes. Entlang der kristallographischen *a*-Achse verläuft in der TEM-Hellfeldabbildung linienförmig ein Bereich erhöhten Streukontrastes, der zwei kristallographische Bereiche voneinander abtrennt. Das zur Abbildung korrekt orientierte Beugungsbild erlaubt die Bestimmung der relativen Verkippung beider Kristallbereiche zu etwa 2,8°. Die Orientierung der Verkippungsachse verläuft nicht entlang ausgezeichneter kristallographischer Achsen, weshalb diese Art

¹in diesem Fall trikliner Symmetrie ebenfalls klassengleiche



(a) Hellfeld-TEM-Abbildung mit kleiner Objektiv- (b) Beugungsbild in korblende. rekter relativer Orientierung zu 8.10(a)

Abbildung 8.10: TEM-Hellfeld und -Beugungsbild am Mischkristall "MK IG".

von Kristalldefekt nicht mit den bereits beschriebenen Defekten in Beziehung gesetzt werden kann.

Wie die TEM-EDX-Analyse am gleichen Kristall (Kapitel 7.2) zeigt, kann die beschriebene Realstruktur sowie die in Kapitel 8.2 beschriebene Zwillingsbildung nicht unmittelbar auf Mo/W-Stöchiometrieschwankungen auf der Längenskala der Defektabstände zurückgeführt werden. Da eine nicht zu vernachlässigende Beziehung zwischen Mo-Gehalt und Metrikparameter besteht, ist allerdings auch nicht auszuschließen, dass sich Scherspannungsfelder aufgrund der beobachteten Stöchiometrieschwankungen auf größerer Längenskala (teilweise mehrere Hundert Mikrometer) in der Ausbildung solcher Gitterfehler äußern. Auf der anderen Seite wurde für die vorgestellte TEM-Analyse ein relativ großer (mehrere Kubikmillimeter) und damit in der Präparation leicht handhabbarer Kristall verwendet. Zu dessen Entstehung war eine hohe Wachstumsrate erforderlich, die auch Ursache der Gitterfehler sein kann. Bei kleineren Kristallen, zu deren Entstehung weitaus geringere Wachstumsraten erforderlich sind, können diese Gitterdefekte nicht beobachtet werden, weshalb der Wachstumsrate als Ursache ein größerer Einfluss beigemessen wird.