

Die Chemie des nicht-kristallinen Zustands

Von Stephen R. Elliott, C. N. R. Rao und John M. Thomas*

Feststoffe, die weitgehend fehlgeordnet sind – nicht-kristalline oder amorphe Stoffe – haben besondere chemische und physikalische Eigenschaften. Ein Schlüssel zum Verständnis des Verhaltens solcher Materialien ist die Kenntnis ihrer Nahordnung. Unser heutiges Wissen über nicht-kristalline Systeme stammt aus vielen Quellen, z. B. Röntgenbeugungsexperimenten, EXAFS-Spektren, MAS-NMR-Untersuchungen und Modellstudien. So läßt sich der Übergang zwischen flüssigem und glasartigem Zustand, der bei Unterkühlung einer Flüssigkeit auftritt, z. B. anhand von thermodynamischen Modellen oder Clustermodellen diskutieren. Die Fehlordnung wirkt sich auch auf die elektronischen Eigenschaften aus; neue Entwicklungen tragen zum Verständnis der Elektronen-Lokalisierung an topologischen Fehlstellen und von Transportprozessen bei. Als Anwendungsbeispiel seien Lichtleitfasern für Kommunikationsnetze genannt; superionenleitende Gläser dürften sich für Festkörperbatterien eignen.

1. Einleitung

Viele Katalysatoren, die meisten Lichtleitfasern und zahlreiche andere optische Bauelemente, einige Photorezeptoren in der Xerographie, Dünnschicht-Transistoren, großflächige Solarzellen, ein erheblicher Teil der Bio-Mineralien – diese und viele andere Stoffe von technischer und biologischer Bedeutung haben eins gemeinsam: Sie sind nicht-kristallin. Chemiker sind häufig so stark an ein einfaches Bild der Strukturchemie gewöhnt, daß sie sich durchaus vorstellen können, in festen Stoffen fehle jegliche strukturelle Unregelmäßigkeit; im Unterbewußtsein hält sich die Meinung, daß feste Stoffe aus gleichartigen Elementarzellen bestehen, die regelmäßig im Raum angeordnet sind. Aber sogar kristalline Substanzen weisen Punktdefekte (Fehlstellen, Besetzung von Zwischengitterplätzen) und Versetzungsdefekte auf, welche die mikrokristallinen Mosaikblöcke verschiedener Orientierung trennen. Chemiker verstehen es jedoch seit langem, nicht-kristalline Materialien herzustellen, auch wenn deren strukturelle Feinheiten wohl oft im Dunkeln blieben. Das Paradebeispiel ist Silicatglas, aber auch Flüssigkeiten wie Isopentan und Ethanol bilden Gläser, wenn sie unter 65 bzw. 90 K abgekühlt werden (wie jeder weiß, der sich mit dem Beweis des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik beschäftigt hat). Viele andere Materialien und sogar Metalle und Legierungen können durch genügend schnelles Abschrecken auf tiefe Temperaturen ebenfalls in einen nicht-kristallinen, isotropen, festen Zustand gebracht werden.

Nicht-kristalline Feststoffe haben keine Fernordnung, das heißt sie haben keine Translationssymmetrie (vgl. Abb. 1). Ihre Struktur kann man sich so vorstellen wie die einer erstarrten Flüssigkeit, nur daß die thermische Bewegung in der Flüssigkeit hier weitgehend zu einer „statischen“ Fehlordnung eingefroren ist. Das hat zur Folge, daß die für Einkristalle und polykristalline Substanzen typischen

scharfen Bragg-Reflexe zu diffusen Halos ausgeschmiert sind. Dieser Effekt wird auch bei sehr kleinen Mikrokristalliten (Durchmesser ≤ 50 Å) beobachtet. Deshalb ist es nicht immer einfach, aus Beugungsdaten allein herzuleiten, ob eine „röntgenamorphe“ Probe wirklich amorph oder nur weitgehend fehlgeordnet ist. In Spezialfällen, z. B. bei Silicium und Germanium, fehlt bei amorphen Proben jedoch der Bragg-Reflex für einen bestimmten Netzebenenabstand des Kristalls^[1], so daß über Kristallinität oder Nicht-Kristallinität wenig Zweifel besteht. Die Atome in einer glasartigen Substanz liegen allerdings nicht völlig regellos vor, wie vereinfachte Vorstellungen implizieren. Man findet im Gegenteil häufig einen erheblichen Anteil *lokaler* oder chemischer Ordnung. Das Ausmaß an struktureller „Ordnung“ in amorphen oder nicht-kristallinen Feststoffen (wir benutzen beide Ausdrücke synonym) wird gegenwärtig viel diskutiert; wir werden darauf in Abschnitt 4 und 5 eingehen.

Eine interessante Entdeckung hat in jüngster Zeit Aufsehen erregt^[2]: In der Legierung $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ bilden sich beim schnellen Abschrecken kleine Bereiche mit fünfzähliger

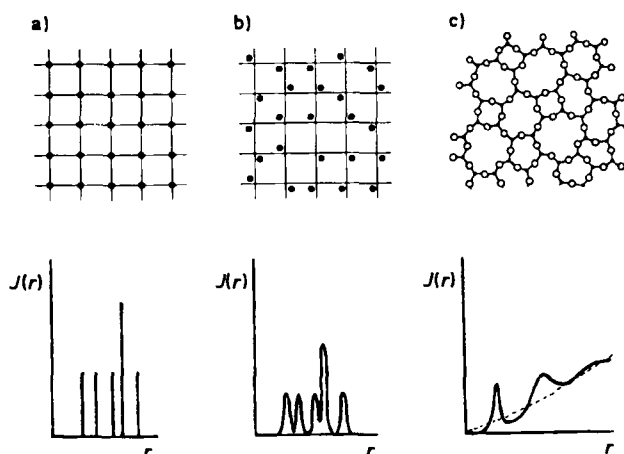


Abb. 1. Beispiele für Fehlordnungstypen: a) geordnetes Gitter; b) Librationsfehlordnung; c) topologische Fehlordnung. Unter jedem Typ sind die zugehörigen Radialverteilungsfunktionen $J(r)$ dargestellt. Die Peakbreiten sind bei Librationsfehlgeordneten Gittern (b) gleich, nehmen jedoch bei topologischer Fehlordnung (c) mit größer werdendem Abstand infolge der statischen Fehlordnung (Änderungen der Bindungswinkel etc.) zu.

[*] Prof. J. M. Thomas, Dr. S. R. Elliott
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (UK)
Prof. C. N. R. Rao
Solid-State and Structural Chemistry Unit
Indian Institute of Science
Bangalore 560012 (Indien)

Punktsymmetrie. Zehnzählige Symmetrieachsen ließen sich aus der Anordnung von scharfen Bragg-Reflexen ableiten, die durch Elektronenbeugung bei bestimmten Orientierungen der Proben erhalten wurden. Die Bedeutung solcher Beobachtungen liegt darin, daß die klassische Kristallographie die Existenz von fünf- oder zehnzähligen Symmetrieachsen bei periodischen Kristallen ausschließt, das heißt bei Kristallen mit Fernordnung aufgrund von Translationssymmetrie. Eine zehnzählige Symmetrieachse kann in Beugungsdiagrammen durch Verzwillingung gewöhnlicher Kristalle vorgetäuscht werden, doch zeigt die hochauflösende Elektronenmikroskopie bei der Al-Mn-Legierung deutlich, daß fünf koexistierende Sätze von Netzebenen vorliegen, deren Normalen auf die Ecken eines regulären Dekaeders weisen. Demnach scheint die pentagonale Symmetrie eine Materialeigenschaft zu sein; Strukturen mit derartigen Symmetrieelementen wurden „Quasi-Kristalle“ genannt^[3]. Die Theorien zur Erklärung der Quasi-Kristallinität (Übersicht siehe ^[4]) befriedigen alle noch nicht vollständig. Diese Theorien machen von zwei unterschiedlichen Ansätzen Gebrauch: Der eine konzentriert sich auf die geometrische Anordnung der Atome im Raum, der andere beschreibt die Struktur durch eine Dichtefunktion $\rho(r)$ (oder bequemer durch eine Fourier-Transformation der Dichte im reziproken Raum, ρ_q) unter Verwendung der Kristallisationstheorie von Landau. Den erstgenannten Ansatz führten Levine und Steinhardt^[3] ein. Nach ihrer Ansicht ist die Struktur ein dreidimensionales Analogon des zweidimensionalen „Penrose-Musters“, das aus zwei Arten von Rhomben zusammengesetzt ist. Dieses dreidimensionale Analogon hat fünfzählige Symmetrie^[5] und ergibt optische Fourier-Transform-Muster mit zehnfacher Symmetrie^[6]. Der Quasi-Kristall zeichnet sich durch zwei charakteristische Längen aus, deren Verhältnis eine irrationale Zahl ist; beim dreidimensionalen Penrose-Muster ergibt sich der goldene Schnitt, $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$. Berechnungen der Beugungsmuster solcher Quasi-Kristalle führen zu scharfen Beugungsflecken mit ikosaedrischer Symmetrie; dies ist in Einklang mit experimentellen Befunden, obwohl die Struktur keine Fernordnung aufgrund von Translationssymmetrie aufweist.

Die Entdeckung von fünfzähliger Symmetrie in Beugungsdiagrammen sonst anscheinend perfekt kristallinen Materials hat nicht nur die Kristallographie verändert; die theoretischen Anstrengungen, die für das Verständnis der Natur solcher quasi-kristalliner Strukturen erforderlich sind, sollten auch dazu beitragen, die Struktur amorpher Stoffe zu erhellen.

Laienhaft betrachtet ist ein Glas einfach ein optisch transparenter Stoff auf Silicatbasis. Viele der heute hergestellten amorphen Materialien, die tatsächlich so zu beschreiben sind, werden sowohl in traditionellen Bereichen (Fensterglas, Gebrauchsgegenstände, Laboratoriumsgeräte) als auch für neue Technologien (Glasfasern für die optische Kommunikation) eingesetzt. Sehr viele andere amorphe Materialien, die nicht silicatartig sind (vgl. Tabelle 1), haben jedoch ebenfalls große technische Bedeutung^[1,7]. Dünne amorphe Selenfilme beispielsweise bilden die lichtempfindliche Schicht, das Herzstück von Xerokopiergeräten; bestimmte organische Gläser werden analog genutzt. Einige halogenhaltige Gläser ergeben vielversprechende Lichtleitfasern für langwelliges Licht; für amorphe Metalle

in Form dünner Schichten und Bänder zeichnet sich eine Vielzahl zukünftiger Anwendungen von Transformator-kernen und Magnetabschirmungen über supraleitende magnetische Spulen bis zu den hochreißfesten Bändern in faserverstärkten Kunststoffen ab; dünne amorphe Materialien mit hohem Chalkogengehalt bieten sich ebenfalls für ein breites Spektrum opto-elektronischer Anwendungen an, unter anderem als Medien für optische Datenspeicher und Resists für die Photo- und Elektronenstrahl-Lithographie. Halbleitende amorphe Siliciumfilme mit etwa 5% Wasserstoffgehalt finden zur Zeit in großflächigen Solarzellen, in der Xerographie und als Dünnschicht-Transistoren Anwendung. Darüber hinaus sind viele Trägerkatalysatoren^[8] (z. B. „V₂O₅“ auf Titandioxid^[9] für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen, vgl. Abschnitt 8) zweifellos amorph im hier betrachteten Sinn.

Tabelle 1. Einige Beispiele für nicht-kristalline Feststoffe, die nach ihren Bindungs- oder Wechselwirkungskräften klassifiziert sind. T_v und T_g sind die Abscheidungs- oder Wechselwirkungstemperatur aus der Gasphase bzw. die Glas- oder Kristallisationstemperatur für die unterkühlten Schmelzen.

Material	Wechselwirkungstyp	T_v [K]	T_g [K]
Tetracen (C ₁₈ H ₁₂)	van der Waals	—	< 180
Isopentan	van der Waals	—	65
H ₂ O	Wasserstoffbrücken	—	140
Selen	kovalent	—	320
SiO ₂	kovalent/ionisch	—	1450
BeF ₂	ionisch	—	600
Bismut	metallisch	< 4	—
Au _{0.8} Si _{0.1} Ge _{0.1}	metallisch	—	300

Ein amorpher Feststoff enthält im Vergleich zu seinem kristallinen Pendant zusätzliche freie Energie und Entropie, die während der Herstellung gespeichert werden. Die Präparation muß also so schnell erfolgen, daß eine Relaxation in den Zustand niedrigster Energie (thermodynamisch stabiler Zustand), sprich Kristallisation, nicht möglich ist. Gase können so schnell abgeschreckt werden, daß dünne amorphe Schichten entstehen^[10,11]. Dazu bedient man sich der Verdampfung, des Sputterns, der Glimmentladung oder auch der thermischen Zersetzung von wenig stabilen Molekülen^[1]. Kristalline Feststoffe lassen sich auch durch strahlungsinduzierte Zerstörung mit hochenergetischen Neutronen oder Elektronen oder anderen Strahlen direkt in einen amorphen Zustand überführen, wie es in den „Sekundär“-Mineralien, z. B. in uranhaltigem Zirkon (ZrSiO₄), der Fall ist. Kristalle können manchmal auch schlicht durch Abziehen des Kristall-Solvens bei niedriger Temperatur amorph werden^[11] (vgl. Abschnitt 5). Auch Festkörperreaktionen mit kristallinen Edukten können zu amorphen Produkten führen. Als neueres Beispiel sei die Wasserstoffaufnahme von kristallinem Zr₃Rh genannt, das dabei ein amorphes hydriertes Produkt bildet^[12]. Offenbar liegt der Grund für dieses bemerkenswerte Verhalten darin, daß die Metallatome langsamer diffundieren als die Wasserstoffatome. Die energetisch stabilsten kristallinen Produkte der Hydrierung sind ZrH₂ und Rh-Metall; ihre Bildung erfordert jedoch eine schnellere Diffusion der Metallatome, die bei niedrigen Temperaturen nicht möglich ist, so daß stattdessen ein (röntgen)amorphes Material entsteht. Das gebräuchlichste Verfahren, um nicht-kristal-

line Feststoffe zu präparieren, ist aber wohl das schnelle Abschrecken einer Flüssigkeit zu einem Glas – ein Verfahren, das auf die Phönizier zurückgeht, die zufällig fanden, wie Glas aus einer Schmelze von Kalkstein, Sand und Soda hergestellt werden kann.

2. Die Glasumwandlung

Gläser unterscheiden sich von anderen amorphen Materialien durch eine charakteristische Umwandlung, die Glasumwandlung^[13]. Bei der Umwandlungstemperatur („Glastemperatur“) T_g , die von der Abkühlgeschwindigkeit q abhängt, gerät die unterkühlte Flüssigkeit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. T_g liegt im allgemeinen bei $0.67 T_m$ (T_m = Schmelztemperatur). Die Glasumwandlung ähnelt in manchem auch Phasenübergängen zweiter Ordnung. So nehmen zum Beispiel die spezifische Wärme C_p und andere zweite Ableitungen der Gibbsschen freien Energie abrupt bei T_g zu. Aus Abbildung 2 geht hervor, daß die Entropie von Flüssigkeit und Kristall schon oberhalb 0 K übereinstimmen würde, wenn es keine Umwandlung gäbe. Dieses Problem wird dadurch umgangen, daß man eine Umwandlung bei einer Temperatur T_0 (thermodynamische Umwandlungstemperatur) postuliert, so daß die Abnahme der Entropie begrenzt wird. Um die paradoxe Situation zu vermeiden, die ohne vorherige Umwandlung bei $T < T_0$ eintreten würde, nimmt man an, daß das Glas bei $T > T_0$ kristallisiert. Interessanterweise ähneln calorimetrisch abgeschätzte Werte (aus Auftragungen C_p gegen $\lg T$) den Werten, die sich aus Gleichung (1) errechnen lassen. Gleichung (1) gibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und anderer dynamischer Größen an:

$$\psi = \psi_0 \exp[A/(T - T_0)] \quad (1)$$

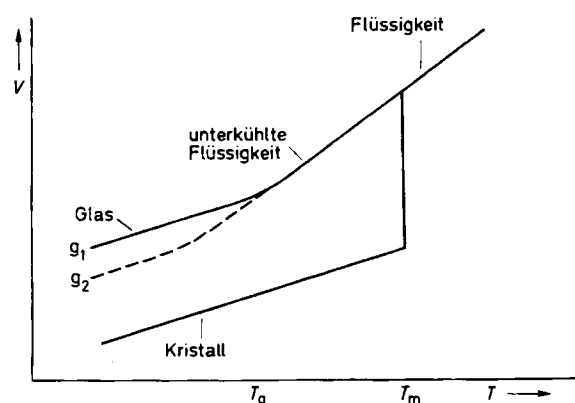


Abb. 2. Schematische Darstellung von Volumenänderungen beim Abkühlen einer Flüssigkeit. Bei T_m kann die Kristallisation einsetzen, oder die Flüssigkeit wird unterkühlt und bildet anschließend ein Glas. Bei T_g , der Glastemperatur, verändert sich die Steigung der Abkühlungskurve. T_g hängt von der Abkühlgeschwindigkeit q ab ($q_1 > q_2$; der eingezeichnete T_g -Wert gilt für q_1).

Ein „ideales“ Glas ist als Glas definiert worden, bei dem T_g sich T_0 annähert. Das Abweichen vom idealen Verhalten kann somit als Maß für die bei T_g eingefrorene Entropie (die bei $T_g = T_0$ verschwindet) herangezogen werden.

Die Existenz einer thermodynamisch getriebenen Umwandlung bei T_0 ist jedoch bisher nicht beobachtet wor-

den, weil die Relaxationszeiten unterhalb von T_g zu lang sind. Der experimentelle Wert von T_g wird dann erreicht, wenn die Relaxationszeit innerhalb der experimentellen Zeitskala konstant wird. Die Eigenschaften von Gläsern in der Nähe von T_g sind bereits mit einer Vielzahl von Relaxationsverfahren sowie spektroskopischen und anderen Verfahren untersucht worden, doch ist die eigentliche Natur der Glasumwandlung immer noch nicht vollständig aufgeklärt^[13,14]. Von den vielen Modellen, die zur Beschreibung solcher Umwandlungen vorgeschlagen wurden, sind das Modell des freien Volumens^[15] und das Modell der Konfigurations-Entropie^[16] erwähnenswert (Übersichten siehe^[13]).

Die Entropie, die unterhalb der Glastemperatur eingefroren vorliegt, weist eine erhebliche Fehlordnungskomponente auf. Der Einfluß einer kollektiven Entropie ist dabei in Betracht gezogen worden; sie soll bei T_g zusammen mit den Eigenschaften der Flüssigkeit verschwinden^[17]. Das würde aber im Gegensatz zur allgemeinen Erfahrung bedeuten, daß die Glasumwandlung von der thermischen Vorgeschichte unabhängig ist. Erst kürzlich wurden bei Computersimulationen^[18] und auch bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen^[19] Hinweise gefunden, daß geordnete Bereiche oder Cluster (mit nicht-kristallinen Motiven) von einer weniger dichten Matrix umgeben sind. Wenn Anzahl und Größe der Cluster zunehmen, tritt unter Erstarren die Glasbildung ein, wobei Konfigurations-Entropie freigesetzt wird; das Matrix-Material kann weiteren Konfigurationsänderungen unterliegen, die deutliche Beiträge zur Konfigurations-Entropie liefern. Ein Clustermodell für die Glasumwandlung mit der relativen Clustergröße als Ordnungsparameter wurde 1982 entwickelt^[20].

Im allgemeinen wird die Bezeichnung Glasumwandlung im Zusammenhang mit Translations- oder Lagenfehlordnungen benutzt; die Glasumwandlung tritt jedoch auch in Festkörpern auf, die andere charakteristische Freiheitsgrade haben. So läßt sich die Orientierungsfehlordnung in plastischen Kristallen durch Abschrecken einfrieren. Dabei entstehen in einer Art Glasumwandlung „glasähnliche Kristalle“^[21]. Fehlordnungen bei Dipol-Wechselwirkungen können unter Bildung von Dipol-Gläsern (ähnlich den Spingläsern) eingefroren werden. Typische Beispiele dafür sind mit CN^- dotiertes KBr oder mit Li^+ dotiertes KTAO_3 ^[22]. Auch bei eingefrorenen Flüssigkristallen findet man eine Art Glasumwandlung^[23]. Zum Glaszustand gehören also Fehlordnungen unterschiedlicher Art mit großer Reichweite, während die Glasumwandlung sich dann manifestiert, wenn die Relaxationszeiten in den Bereich der Meßzeit gelangen.

Die Simulation von lokalen begrenzten Strukturen in Flüssigkeiten basiert auf den klassischen Arbeiten von *Bernal*, der hierfür mechanische Anordnungen benutzte. Nach anderen Untersuchungen sind bestimmte Symmetrien (ikosaedrische oder fünfzählige Symmetrie), die keine vollständige Raumerfüllung ermöglichen, für die Bildung „geordneter“ Aggregate im amorphen Zustand wichtig. Auf die Rolle, die solche Aggregate oder Cluster bei der Glasumwandlung spielen, ist schon früher hingewiesen worden. Sehr nützlich sind die Informationen aus Computersimulationen zum Prototyp der Glasumwandlung von einfachen Flüssigkeiten^[24], wenn auch die hohen Abkühlgeschwindigkeiten die Anwendbarkeit dieser Ergebnisse begrenzen.

Die hohen fiktiven Temperaturen in den simulierten Gläsern führen zu hohen Diffusionsgeschwindigkeiten. Es können sowohl harte als auch weiche Kugeln zu amorphen Anordnungen verdichtet werden; die charakteristische Diskontinuität für C_p fehlt jedoch in beiden Fällen. Die Anordnung harter Kugeln zeigt, daß sich der Diffusionskoeffizient D nicht linear mit dem freien Volumen bei tiefen Temperaturen ändert. Die Größe V_0^D in Gleichung (2)

$$D = A \exp[-B/(V - V_0^D)] \quad (2)$$

scheint die dichte statistische Packung nach *Bernal* im Grenzmodell harter Kugeln widerzuspiegeln, doch müssen die Computersimulationen erst noch deutlich das Charakteristikum der experimentellen Glasumwandlung zeigen: das Überspringen von C_p . Immerhin geben theoretische Untersuchungen zur Moleküldynamik wertvolle Einblicke in die Ionenbewegungen in Gläsern^[25].

3. Glasartiges Wasser oder amorphes Wasser

Wasser ist bei weitem der gewöhnlichste Stoff, den man sich vorstellen kann, und trotzdem wundern wir uns immer wieder über seine außergewöhnlichen Eigenschaften und sein Verhalten. Die vielen Modelle und Voraussagen haben zwar zum Verständnis von flüssigem Wasser beigetragen, in der einen oder anderen Hinsicht aber auch versagt. Amorphes Wasser kann z. B. durch Gasphasenabscheidung von verdünntem Wasserdampf auf einem kalten Substrat hergestellt werden^[26]. Solche Produkte erscheinen glasartig, sind röntgenamorph und weisen eine Glasumwandlung auf^[27]. Die Extrapolation von Meßwerten an Salzlösungen ergab einen T_g -Wert (139 K), der bis vor kurzem mit dem Wert aus thermischen Untersuchungen^[28] konsistent erschien. Die spezifische Wärme von amorphem Wasser zeigt bei der adiabatischen Calorimetrie tatsächlich eine Zunahme, die man für eine Glasumwandlung erwarten würde^[29]. Der zugehörige extrapolierte T_g -Wert jedoch

wurde als unvereinbar mit der spezifischen Wärme des flüssigen Wassers^[28] angesehen.

Die Strukturierung von amorphem Wasser, das man durch Abscheidung aus der Gasphase erhält, unterscheidet sich nicht von der, die man für den Grundzustand des flüssigen Wassers bei tiefen Temperaturen erwartet. Schreckt man flüssiges Wasser in kürzester Zeit ab, so erhält man ein amorphes Material, das dem Abscheidungsprodukt ähnlich ist^[30,31]. Bei 162 K kristallisiert amorphes Wasser. Nach neuesten Untersuchungen^[32] zeigt es dabei erstaunlicherweise keinerlei thermische Effekte in dem Temperaturbereich, den man nach experimentellen Befunden an Salzlösungen für eine Glasumwandlung extrapoliert^[32]. Offenbar ist amorphes Wasser nicht ein bißchen leichter zu verstehen als flüssiges Wasser.

4. Die Struktur amorpher Stoffe

Die Bestimmung der Struktur amorpher Stoffe durch Röntgenbeugung ist seit den ersten Untersuchungen in den dreißiger Jahren eine Herausforderung geblieben. Das Problem besteht darin, daß Stoffe ohne Translationssymmetrie (ohne regelmäßig angeordnete Netzebenen) diffuse Intensitätsverteilungen im Beugungsexperiment (Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenstrahlen) ergeben – ganz im Gegensatz zu Experimenten an Einkristallen, die scharfe Bragg-Reflexe liefern (vgl. Abb. 3 und 4). Solche Intensitäten leiten sich aus den Quadraten von Atomformfaktoren $f^2(k)$ her, die als Funktion des Streuvektors $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ im reziproken Raum von einer Serie breiter gedämpfter Oszillationen überlagert sind. Nachdem die Intensitäten geeignet normalisiert worden sind, kann man über die Fourier-Transformation auch Informationen über die Atomverteilung im realen Raum aus ihnen herleiten. Dabei erhält man die Radialverteilungsfunktion (RVF) $J(r)$, eine Kurve, die entsprechend den mittleren interatomaren Abständen für die erste, zweite, usw. Koordinationssphäre Maxima aufweist (Abb. 3b). Diese sind einer Untergrund-

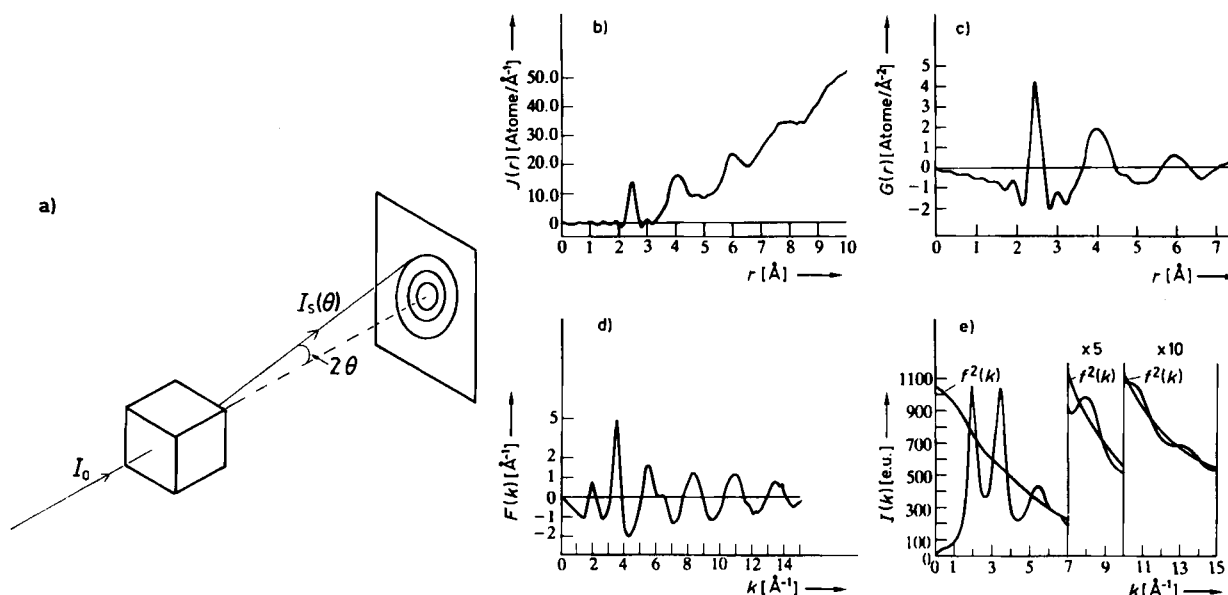


Abb. 3. a) Schematische Darstellung eines Beugungsexperiments; b)–e) Beugungsdaten für α -Germanium (nach [33]). b) Radialverteilungsfunktion (RVF-Kurve) (vgl. Abb. 1c); c) reduzierte Radialverteilungsfunktion; d) reduzierte Intensitätsverteilung; e) korrigierte Gesamtintensitätsverteilung.

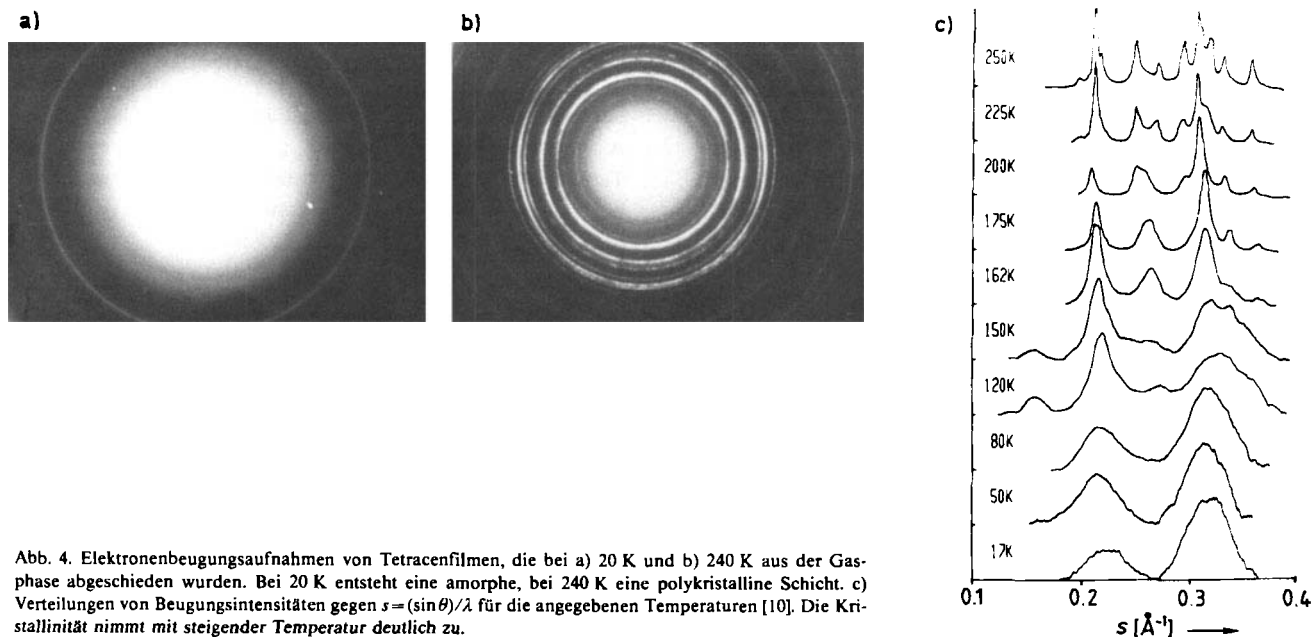


Abb. 4. Elektronenbeugungsaufnahmen von Tetracenfilmen, die bei a) 20 K und b) 240 K aus der Gasphase abgeschieden wurden. Bei 20 K entsteht eine amorphe, bei 240 K eine polykristalline Schicht. c) Verteilungen von Beugungsintensitäten gegen $s = (\sin \theta) / \lambda$ für die angegebenen Temperaturen [10]. Die Kristallinität nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu.

kurve, der mittleren parabolischen Dichte $4\pi r^2 \rho^0$, überlagert. Wenigstens für das erste (und das zweite) Maximum ist die Fläche unter der Kurve ein direktes Maß für die Koordinationszahl. Problematisch wird es jedoch für Maxima, die größere interatomare Abstände repräsentieren und schon Beiträge unterschiedlicher Koordinationssphären enthalten.

Die besondere Schwierigkeit, aus der RVF von amorphen Materialien Strukturinformationen zu gewinnen, liegt darin, daß die RVF einen Durchschnittswert darstellt. Sie beschreibt eine räumlich gemittelte Anordnung und eine mittlere chemische Verteilung aller anwesenden Elemente um ein gegebenes Atom. Wir können aber genau wie bei Flüssigkeiten versuchen, die RVF zur Beschreibung amorpher Festkörper zu verwenden. Nur treten dabei dieselben Hindernisse auf wie bei der Strukturbestimmung von Flüssigkeiten: Die RVF ist, zum Teil wegen ihres räumlich gemittelten Charakters, nicht genügend empfindlich gegenüber Änderungen der Modellstruktur.

Da viele amorphe Materialien mehrere Komponenten enthalten, ist die fehlende chemische Spezifität des konventionellen Beugungsexperiments ein schweres Handicap. Große Erwartungen werden an die chemisch spezifische EXAFS-Methode (extended X-ray absorption fine structure) geknüpft^[34–36]. Man macht sich dabei zunutze, daß Röntgen-Strahlen unterschiedlicher Wellenlängen (z. B. Synchrotron- oder Bremsstrahlung einer konventionellen Röntgen-Röhre) Photoelektronen anregen können, wenn ihre Energie größer ist als die Bindungsenergie von inneren (Core-)Elektronen, z. B. aus der K-Schale. Das Photoelektron wird von den Nachbaratomen gestreut und kann in Abhängigkeit von der Energie der Primärstrahlung (und damit seiner eigenen) mit dem zurückgestreuten Röntgen-Quant interferieren. Auf diese Weise wird der Absorptionskoeffizient der Röntgen-Strahlung moduliert, und es entsteht eine Feinstruktur auf der hochenergetischen Seite der (K-)Absorptionskante (vgl. Abb. 5). Diese Methode ist chemisch spezifisch, weil die Absorptionskanten je nach Element bei verschiedenen Energien liegen.

Deshalb können die EXAFS-Spektren für unterschiedliche Elemente energetisch gut getrennt sein (Abb. 5b). Die Fourier-Transformation dieser Daten, die einer geeigneten Untergrundkorrektur sowie einer Normalisierung unterzogen worden sind, gibt Strukturinformationen.

Die EXAFS-Methode erfaßt insbesondere die erste Koordinationssphäre, liefert jedoch für dritt-nächste Nachbarn

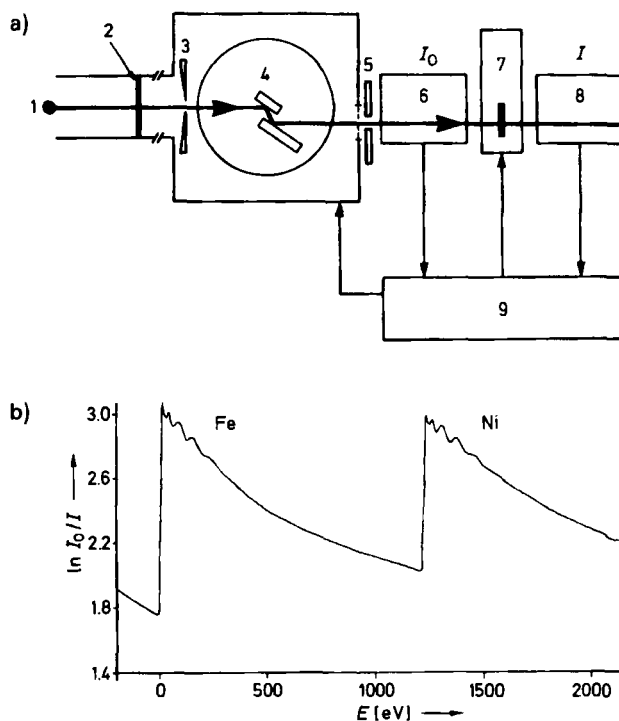


Abb. 5. EXAFS-Untersuchungen: a) Schematische Darstellung einer EXAFS-Apparatur in Transmissionsgeometrie. 1: Punktartige Synchrotronstrahlungsquelle; 2: Be-Fenster; 3: Blende; 4: Monochromatorkristall; 5: Maske; 6, 8: Ionisationskammer 1 bzw. 2, in denen die Intensitäten der Primär- (I_0) bzw. der Transmissionsstrahlung (I) bestimmt werden; 7: Probe; 9: Rechner. b) EXAFS-Spektren an der K-Kante von Eisen und Nickel in $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ -Glas bei 77 K (nach [37]). E bedeutet die Energie oberhalb der Fe-K-Kante.

praktisch keine Korrelationen mehr. Die Methode eignet sich deshalb hervorragend für Strukturuntersuchungen an fehlgeordneten Substanzen, weil sie nicht auf eine Fernordnung angewiesen ist.

Die Compton-Streuung von Elektronen^[38,39] ist ein weiteres Verfahren, um einfache amorphe Materialien strukturell zu charakterisieren. Unabhängig von der Art der Strahlung (γ - oder Röntgen-Strahlen oder hochenergetische Elektronen) bekommt man Informationen über Grundzustands-Wellenfunktionen des untersuchten Stoffes^[39]. Auch wenn keine Fernordnung vorliegt, kann die lokale elektronische Umgebung eines Atomes mit Hilfe des reziproken Formfaktors sondiert werden. Da man die Formfaktoren für entsprechende kristalline Materialien aus unabhängigen Bestimmungen gut kennt, erhält man den reziproken Formfaktor $B(z)$ einfach nach Gleichung (3) aus dem experimentellen Compton-Profil:

$$B(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ip_z \cdot z) J(p_z) dp_z = \iiint \psi(r-z) \psi(r) dr \quad (3)$$

Das heißt, das Compton-Profil $J(p_z)$ [Gleichung (4)], definiert als die Projektion der Impulsdichte $\rho(p)$ bezogen auf den Streuvektor p_z ,

$$J(p_z) = \iint \rho(p) dp_x dp_y \quad (4)$$

kann direkt aus den Meßdaten – dem experimentellen Compton-Profil – hergeleitet werden. Der reziproke Formfaktor ist ein Maß für die Überlappungsintegrale der Grundzustands-Wellenfunktionen in Abhängigkeit vom Abstand r . Mit Hilfe des Formfaktors kann die lokale chemische Bindung in amorphen Stoffen ermittelt werden. Auf diese Art hat man vor kurzem bewiesen, daß in nicht-kristallinem Kohlenstoff keine sp^3 -, sondern sp^2 -Bindungen vorherrschen^[40] (das heißt, das Material ist im wesentlichen graphitisch).

Von außerordentlicher Bedeutung für eine chemisch spezifische Untersuchung amorpher Stoffe ist die NMR-Spektroskopie^[41], die heute mit speziellen Zusatztechniken wie „Magic Angle Spinning“ oder Mehrfach-Puls-Verfahren in modernen Puls(Fourier-Transform)-Spektrometern^[42] so hochaufgelöste Spektren wie von Lösungen liefert. Auch dieses Verfahren spricht im wesentlichen auf die erste Koordinationssphäre an. Die älteren Breitlinienspektren haben zwar korrekte Strukturinformationen erbracht^[43], waren jedoch in ihrer Aussagekraft begrenzt, besonders bei Boratgläsern. Spektren, die man nach dem Magic-Angle-Spinning-Verfahren (MAS-NMR) an ^{29}Si -Kernen erhält, haben sich bei Untersuchungen fester kristalliner und nicht-kristalliner Siliciumverbindungen als äußerst nützlich erwiesen^[44]. Man weiß heute, daß die anisotrope chemische Verschiebung von ^{29}Si (δ -Werte; Standard: Tetramethylsilan) eindeutig mit dem T–O–T-Bindungswinkel ($T \equiv \text{Si}$ oder Al) korreliert ist

$$\delta = -25.44 - 0.5793 (\theta/\text{Grad})^{[45]}$$

und daß die gemessenen chemischen Verschiebungen quantitative Aussagen über lokale Strukturen ermöglichen. Bei der Kristallisation von Zeolith A (einem Aluminosilicat der Zusammensetzung $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) aus

dem amorphen gelartigen Edukt ändert sich $\delta(^{29}\text{Si})$ für die Gruppierung $\text{Si}(\text{O}-\text{Al})_4$ von -85.1 nach -90.8 und zeigt damit die Änderung des T–O–T-Winkels an. Ebenso ändern sich $\delta(^{29}\text{Si})$ und Linienbreiten (Abb. 6), wenn Zeolith A wieder amorph wird. Dies geschieht z. B. bei hohen Temperaturen unter hydrothermalen Bedingungen, wie sie bei Verfahren zum Einschluß von radioaktivem Abfall für die Endlagerung angewendet werden.

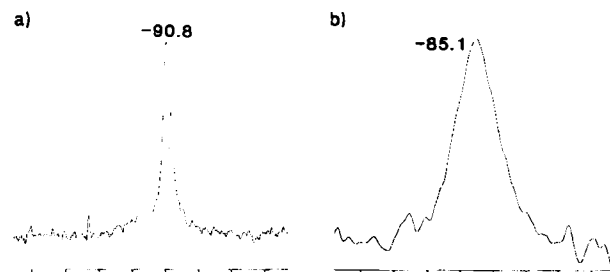


Abb. 6. Ausschnitt aus dem ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith A a) vor und b) nach der Zerstörung der Kristallstruktur (z. B. beim Einschluß radioaktiver Abfälle zur Endlagerung) [8]. δ -Werte, Standard TMS.

Dupree und Pettifer haben kürzlich gezeigt, wie man Linienbreiten in ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren zur Eingrenzung der in Gläsern auftretenden T–O–T-Bindungswinkel nutzen kann^[46].

Die MAS-NMR-Methode eignet sich besonders zur Untersuchung von Veränderungen lokaler Umgebungen und Besetzungswahrscheinlichkeiten, wie sie bei Phasenumwandlungen in Festkörpern auftreten. Bisher sind meistens ^{27}Al -Proben untersucht worden, weil dieser Kern neben seinem Quadrupolmoment gute Relaxationseigenschaften aufweist, die auch bei Kurzzeitexperimenten noch zu Spektren hoher Qualität führen^[44]. Darüber hinaus darf man noch viel von der Erforschung organischer Gläser (über die Kerne ^{13}C , ^1H , ^2H und ^3H) sowie einer Vielzahl anorganischer Systeme mit Hilfe der etwa 60 Kerne erwarten, die akzeptable NMR-Spektren liefern.

5. Modelle für den nicht-kristallinen Zustand

Eines der ersten Modelle für amorphe Systeme hatte Zachariasen 1932 für Feststoffe mit kovalenten Bindungen vorgeschlagen^[47]. Es handelte sich um ein „kontinuierliches statistisches Netzwerk“ aus miteinander verbundenen Polyedern (z. B. aus SiO_4 -Tetraedern in SiO_2), in welchem die Translationssymmetrie durch die freie Rotation benachbarter Polyeder um das Brückenatom zerstört wird. Anders ausgedrückt: Der T–O–T-Winkel ist nicht festgelegt. Der Ausdruck „statistisches Netzwerk“ ist nicht ganz korrekt, weil solche Strukturen im statistischen Sinne nicht wirklich regellos sind. In einem Glas beispielsweise erzeugen die Polyeder eine wohldefinierte lokale Ordnung, und wenn diese Polyeder zusätzlich verknüpft werden, z. B. zu Ringen, wird auch keine statistische Verteilung von Torsionswinkeln auftreten, vielmehr werden bestimmte Winkel bevorzugt.

Polk hat 1971 gezeigt, daß man für tetraedrisch verknüpfte vierbindige Spezies ein großes ungeordnetes Netzwerk aus 440 Atomen als Modell für amorphe Halbleiter,

z. B. aus Silicium oder Germanium, aufbauen kann^[48]. Der entscheidende Punkt dabei war, daß in diesem Modell selbst für Bindungslängen nahe dem Gleichgewichtswert keine untragbaren geometrischen Spannungen auftreten, wenn man mäßige Variationen der Winkel erlaubt. Dieses kontinuierliche Netzwerk enthält fünf-, sechs- und sieben-gliedrige Ringe, während in den Kristallstrukturen nur sechsgliedrige Ringe vorkommen. Wichtiger noch ist der Befund, daß die Dichte der nicht-kristallinen Struktur nur um 1% von der Dichte der Diamantstruktur abweicht. Dies zeigt, daß die Nahordnung in relativ einfachen amorphen Stoffen mit kovalenten Bindungen (Si, Ge, SiO₂, GeO₂ etc.) der in den entsprechenden Kristallen sehr ähnlich ist. (Sogar im ionischen amorphen BeF₂ bleibt die 4:2-Koordination aufgrund des Verhältnisses der Ionenradien ($r_{\text{Be}^{2+}} = 0.27 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}^-} = 1.31 \text{ \AA}$) erhalten: Be²⁺ ist vorzugsweise „tetraedrisch“ von F⁻ umgeben.)

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Ordnung mit mittlerer Reichweite. Diese Ordnung geht über die lokale Ordnung der polyedrischen Koordination in Gläsern hinaus. Man findet mehr und mehr Hinweise auf recht wohl-definierte Cluster aus zehn und mehr Atomen in bestimmten kovalenten Gläsern (z. B. bei Ge-Se-Legierungen). Dies wird durch Schwingungsspektren und Beugungsuntersuchungen belegt, und darüber hinaus können bestimmte Aspekte der Glasumwandlung durch das Auftreten solcher Cluster erklärt werden (siehe Abschnitt 2).

Die meisten *organischen Polymere*, z. B. Polystyrol, Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid, sind nicht-kristallin. Es gehört einiger chemischer Einfallsreichtum dazu, sie zum Kristallisieren zu bringen. Die Polymere werden am besten mit dem Modell ungeordneter interpenetrierender Ketten (homogenes statistisches Knäuel) beschrieben (Abb. 7), das sich ebenso wie das Modell des kontinuierlichen statistischen Netzwerks auf eine einzige homogene Phase bezieht. Damit ist es einem älteren Modell für polymere organische Gläser, dem Mikrokristallit-Modell, weit überlegen, das mikrokristalline polymere Bereiche in einer ungeordneten Polymerumgebung fordert, mit den experimentellen Fakten für organische und für die meisten Arten anderer Gläser aber nicht vereinbar ist. Es gibt jedoch auch partiell kristalline Polymere (z. B. Poly-4-methyl-1-penten und Polyethylenglykol), in denen Bereiche gleich-

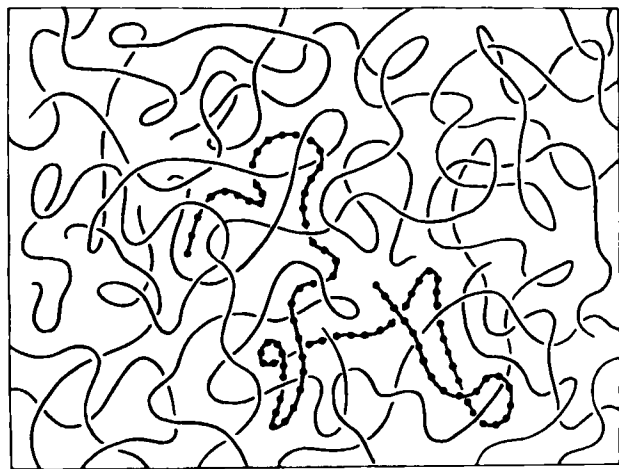


Abb. 7. Schematische Darstellung des Modells ungeordneter interpenetrierender Ketten (homogenes statistisches Knäuel) in Polymergläsern. Eine der Ketten ist optisch hervorgehoben (nach [7]).

gerichteter Polymerketten von ungeordnetem Material umgeben sind. Ebenso weiß man, daß in Polyethylen amorphe ungeordnete Bereiche die regelmäßig gefalteten sogenannten kristallinen Bereiche verknüpfen.

Zu festen nicht-kristallinen Verbindungen mit *ionischen und kovalenten* Bindungen gehören amorphe Zeolithe der allgemeinen Zusammensetzung $M_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot m \text{H}_2\text{O}$. Die kristallinen Stammverbindungen weisen mehrere Niveaus der strukturellen Ordnung auf: eine lokale Ordnung, repräsentiert durch tetraedrisch koordinierte Si⁴⁺- und Al³⁺-Ionen in TO₄-Tetraedern; unterschiedliche Verknüpfungen dieser Tetraeder, wobei eine Vielzahl von größeren polyedrischen Anordnungen entsteht (Abb. 8a); schließlich dreidimensionale Gitter aus diesen Polyedern (Abb. 8b). In teilweise amorphen Zeolith-artigen Strukturen ist

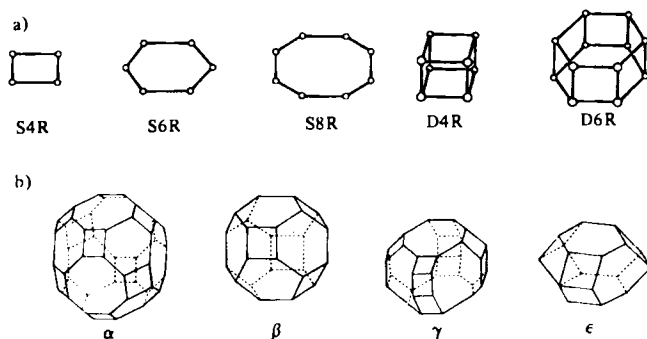


Abb. 8. Einige einfache Grundstrukturen (a) und Polyeder (b), die jeweils aus eckenverknüpften TO₄-Tetraedern aufgebaut werden können. Das Symbol R steht für Ring, S und D bezeichnen Einzel- bzw. Doppelringsysteme. Das hexagonale Prisma erhält danach das Symbol D6R. Der β -Käfig besteht aus acht S6R- und sechs S4R-Anordnungen.

die verbleibende lokale Ordnung immer noch so groß, daß sie für die hochauflösende Elektronenmikroskopie zugänglich ist (Abb. 9a). In den Direktabbildungen können kristalline Inseln sowie mehr oder weniger isolierte Flecken identifiziert werden, die nur aus einem oder wenigen Polyedern bestehen^[49-51]. Darüber hinaus sieht man lokal geordnete Teilbereiche dann besonders gut^[51], wenn stark streuende Ionen (z. B. UO₂²⁺) durch Ionenaustausch in den mikrokristallinen Bereich eines Zeolithglases eingefügt werden (Abb. 9b). Zum Vergleich zeigt Abbildung 9c dehydratisiertes Silicagel, das als Musterbeispiel für das Modell des kontinuierlichen statistischen Netzwerkes gilt^[49].

Die Struktur von *glasartigen Metallen und Legierungen* stellt man sich am besten als eine *dichte regellose Packung* (DRP, *dense random packing*) harter Kugeln vor. Der Begriff DRP spielte in der klassischen Arbeit von Bernal^[52] über die Struktur monoatomarer Flüssigkeiten eine bedeutende Rolle. Bernal hat Kugeln in Gummiballons gepackt, das Ganze durchgeknetet, als Stempel benutzt und die Positionen der Kugeln durch optische Abschätzung und durch Ertasten analysiert. Später sind solche Näherungen als Computersimulationen durchgeführt worden. Diese Versuche haben gezeigt, daß sich ein Modell mit regelloser Packung und ähnlicher Dichte wie experimentell gefunden erzeugen läßt (64% Raumerfüllung verglichen mit 74% bei kubisch oder hexagonal dichtester Kugelpackung). Ein derartiges DRP-Modell enthält keine kristallähnlichen Be-

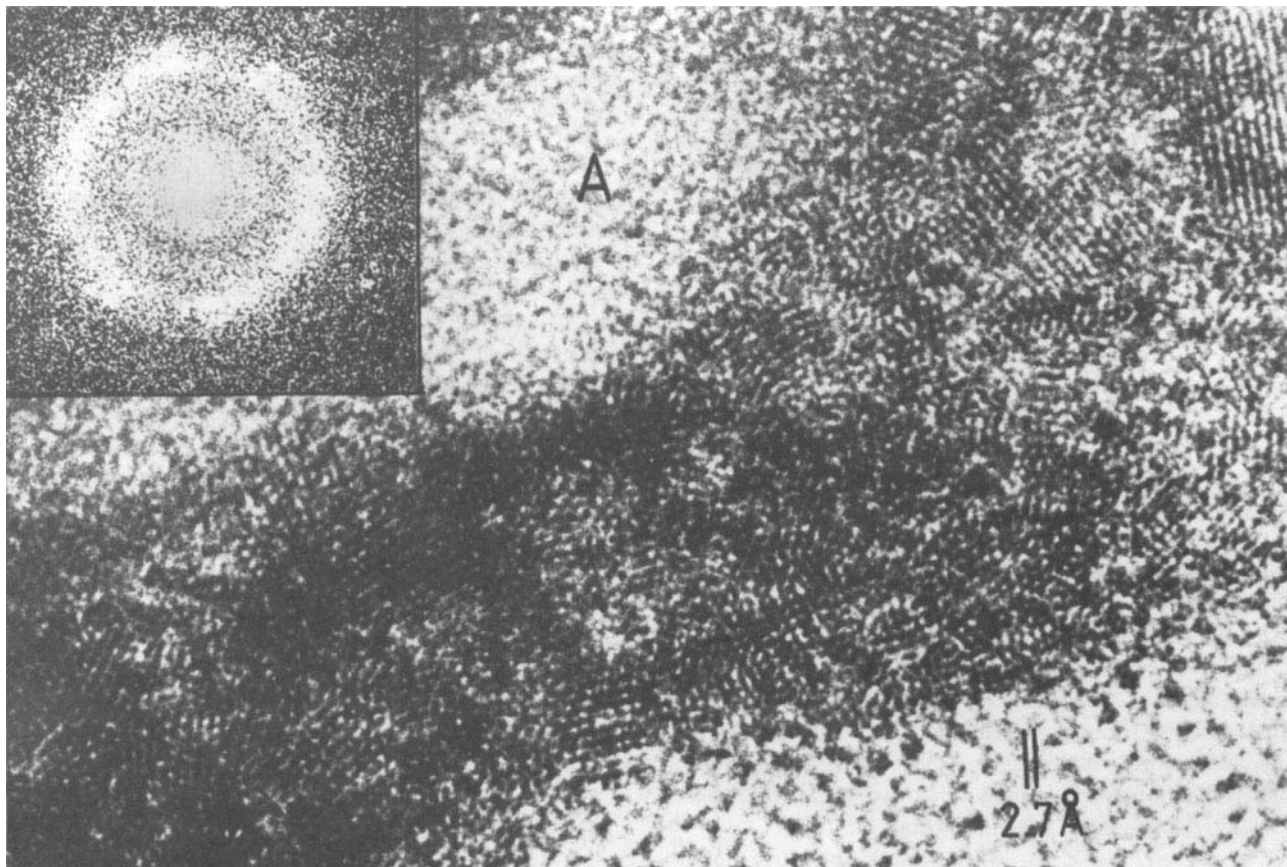


Abb. 9a. Hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von amorphem Zeolith A.

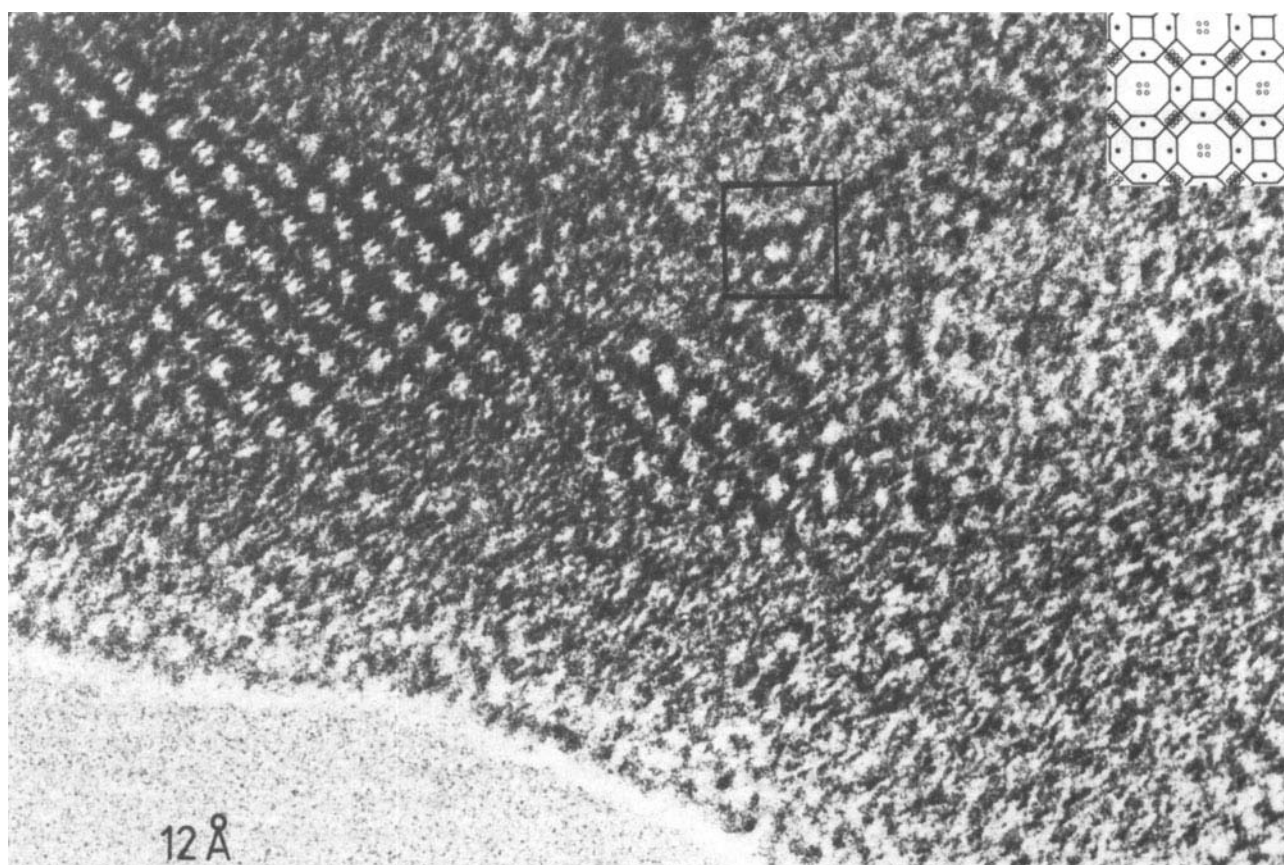


Abb. 9b. Hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mikrokristallinem Zeolith Y. Eingerahmt ist ein „Superkäfig“.

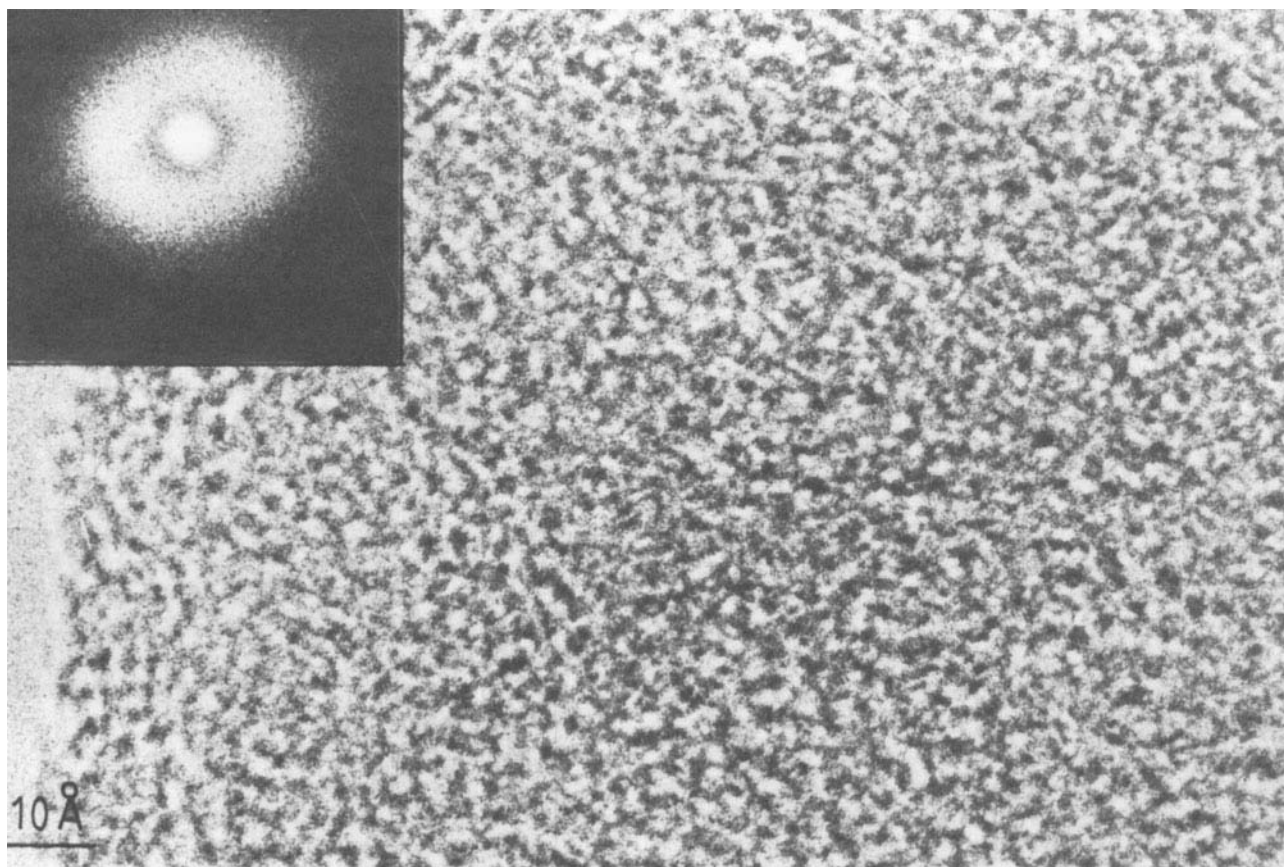


Abb. 9c. Hochauflöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von dehydratisiertem Silicagel (amorpher Bereich mit statistisch verknüpften Bausteinen).

reiche, sofern sich die Kugeln nicht in einem würfel- oder quaderförmigen Kasten befinden (Kugeln, die in einen zylindrischen Kasten geschüttet werden, können jedoch regellos und dicht gepackt sein!).

Es ist bekannt, daß in den dichtesten Kugelpackungen Tetraeder- und Oktaederlücken auftreten (vgl. die Strukturen von Ag, Au und Pt sowie von dicht gepackten Anionen wie in Fe_2O_3 und Fe_3O_4). Nach *Bernal* kommen im DRP-Modell insgesamt fünf Arten von Lücken vor (Abb. 10). Sie alle werden von Polyedern aus gleichseitigen Dreiecken (Deltaedern) begrenzt und sind so klein, daß sie keine weitere gleichgroße Kugel aufnehmen können. Man bezeichnet sie als *Bernal's* kanonische Lücken. Durch Kombination aller fünf Deltaeder sollte sich eine nahezu unendliche Anzahl von Strukturen mit fast gleichen Abständen zu nächsten Nachbarn erzeugen lassen. *Finney* hat eine DRP-Struktur aus 7994 „Atomen“ mit einer Raumerfüllung von 44% konstruiert, deren reduzierte Radialverteilungskurve

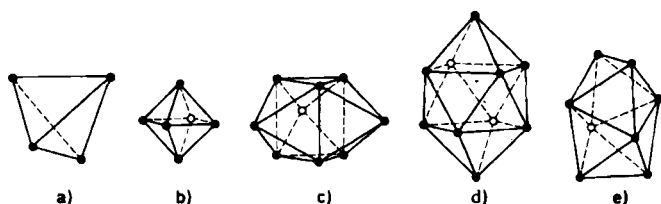


Abb. 10. Die fünf kanonischen Lücken nach *Bernal*: a) Tetraeder; b) Oktaeder; c) überdachtes trigonales Prisma (mit je einem zusätzlichen Nachbarn über den drei quadratischen Flächen); d) überdachtes Archimedisches Antiprisma (mit je einem zusätzlichen Nachbarn über den beiden quadratischen Flächen); e) tetragonales (Trigon-)Dodekaeder.

gut mit der experimentell für amorphes $\text{Ni}_{76}\text{Pt}_{24}$ ermittelten übereinstimmt (Abb. 11a). Die individuellen Paarkorrelationen werden allerdings weniger gut wiedergegeben (Abb. 11b und c).

Mit dem DRP-Modell kann sicherlich die Struktur amorpher Metall-Legierungen, z. B. Zr-Cu, gut beschrieben werden. Es gibt jedoch eine wichtige Klasse amorpher Metall-Legierungen, die offenbar nicht auf diese Weise erklärt werden kann. Dies sind die sogenannten metallischen Gläser („Metglas“), das heißt Legierungen, die aus etwa 80% Übergangsmetall und 20% Halbmetall (z. B. B, Si, P) bestehen und etwa der eutektischen Mischung entsprechen. Sie enthalten anscheinend ein höheres Maß an chemischer Ordnung, als sie das DRP-Modell zu liefern vermag. Ihre Struktur ist bisher nicht genau zu verstehen, wenn man auch vermutet, daß kristalline Motive wie trigonale Prismen in der Glasphase auftreten könnten. Die Strukturen der kristallinen Metall(M)-Halbmetall(T)-Verbindungen wie Zementit (Fe_3C) und Fe_3P sind bekannt (die Zusammensetzung der Gläser weicht etwas ab, z. B. $\approx \text{Fe}_4\text{P}$); diese Verbindungen enthalten unter anderem trigonal-prismatische MT_6 -Gruppen (vgl. Abb. 10c)^[53]. Nach *Gaskell*^[53] sollen auch glasartige Legierungen im wesentlichen aus solchen wohlgeordneten lokalen Einheiten bestehen (vgl. Abb. 11b). Auf diese Weise wird, ebenfalls in Analogie zum experimentellen Befund, erreicht, daß die Halbmetallatome einander nicht zu nahe kommen. Genau das kann das DRP-Modell nicht leisten: Nach diesem Modell verbleiben die kleinen Halbmetallatome, z. B. Phosphoratome, in den kanonischen Lücken, und können

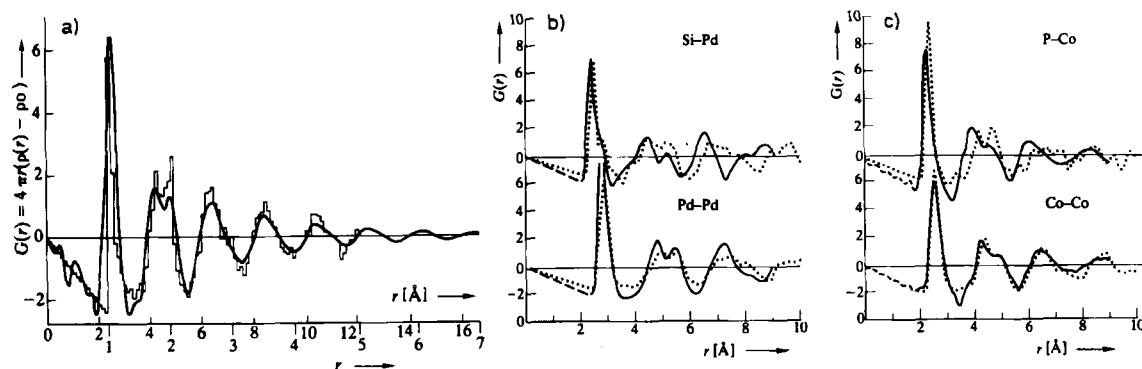


Abb. 11. Reduzierte Radialverteilungskurven $G(r)$ (vgl. Abb. 3c). a) Dünne Kurve: nach dem Finney-Modell für regellos und dicht gepackte Kugeln berechnet (r ist in Einheiten des Kugeldurchmessers angegeben); fette Kurve: an Ni-P-Glas bestimmt; b) und c) gepunktet: nach dem Gaskell-Modell für gepackte trigonale Prismen berechnet; ausgezogene Kurve: an Pd-Si- und Co-P-Glas bestimmt.

durchaus benachbart sein. Interessanterweise kann das Modell gepackter trigonaler Prismen als Bindeglied zwischen dem kontinuierlichen statistischen Netzwerk und der DRP-Näherung angesehen werden. Man kann es als regelloses Netzwerk aus etwas verzerrten, komplett verknüpften trigonalen Prismen betrachten, aber auch als Spezialfall der DRP, in der nur trigonal-prismatische Lücken erlaubt sind. Die wirklichen Strukturen metallischer Gläser sind jedoch immer noch nicht völlig geklärt.

Die Frage nach dem Ausmaß chemischer Ordnung in amorphen Materialien ist von beträchtlichem Interesse. In kristallinen Feststoffen kann man eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung auf unterschiedliche Weise erzeugen^[54]. Aus einigen kristallinen Feststoffen läßt sich eine Komponente nach und nach entfernen; die Struktur wird dabei lockerer, bleibt aber in ihren Grundzügen intakt. So reagieren manche Perowskite (ABO_3), z. B. CaMnO_3 , bei der Reduktion mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen^[55,56] zu einer Phase ABO_{3-x} ($0 < x < 0.5$), in der die Leerstellen geordnete Strukturen bilden. Starke Abweichungen von der Zusammensetzung können auf andere Art lokal in wohldefinierten Bereichen aufgefangen werden, z. B. in Versetzungsebenen, die in bestimmten Intervallen auftreten, während gleichzeitig die lokale Koordination erhalten bleibt. In amorphen Stoffen jedoch kann die Zusammensetzung auf andere Weise variiert werden, da es natürlich keine Translationssymmetrie gibt. Man kann zum Beispiel in Feststoffen mit vorwiegend kovalenten Bindungen eine Atomsorte partiell durch eine andere ersetzen; die Zusammensetzung läßt sich dadurch kontinuierlich verändern.

6. Strukturelle und chemische Veränderungen in nicht-kristallinen Feststoffen

Man darf nicht glauben, daß die Struktur eines amorphen Stoffes unveränderlich ist. Ein Glas z. B., das durch schnelles Abschrecken aus einer Schmelze entsteht, ist in mehrfacher Hinsicht metastabil. Seine Struktur „stabilisiert“ sich, wenn man es genügend lange auf eine Temperatur dicht unterhalb von T_g aufheizt. Das so erhaltene Produkt hat die gleichen Eigenschaften wie ein Glas, das durch langsames Abkühlen erzeugt wird. Abgesehen davon, daß Gläser solche flachen lokalen Potentialminima durchlaufen können, sind sie in jedem Fall bezüglich

des kristallinen Zustands metastabil und kristallisieren auch, wenn man sie lange genug auf Temperaturen nahe T_g erhitzt. Auch dünne amorphe Filme, die durch Abscheidung erzeugt werden, können auf diese Weise strukturell verändert werden.

Es gibt Hinweise, daß in nicht-kristallinen Strukturen beachtliche Bewegungen stattfinden, z. B. Ionenleitung und -agglomeration^[57]. So hat Li^+ in einigen Polyethylenoxid- und Polycarbonat-Gläsern schon bei niedrigen Temperaturen (ca. 60–80°C) eine hohe Beweglichkeit. Diese Beweglichkeit wird in bestimmten Festkörperbatterien ausgenutzt^[58], z. B. in Lithium/Titandisulfid-Zellen: Li^+ wird dabei sehr schnell von TiS_2 aufgenommen.

Es lohnt sich auch, Gläser hinsichtlich ihrer Lösungseigenschaften näher zu untersuchen. Man kann in Gläsern manche Verbindungen präparieren und ausfällen, die normalerweise bei viel höheren Temperaturen hergestellt werden müssen. Eisenmonosulfid, FeS , kristallisiert z. B. aus einem eisenhaltigen As_2S_3 -Glas^[59]. Andere Gläser, die Schwefel oder Selen enthalten, erfahren durch Lichteinwirkung Strukturänderungen^[60], die beim Erhitzen auf T_g wieder verschwinden. Die Natur dieser Vorgänge ist bisher ungeklärt. Neben der Struktur ändern sich auch die optischen und sogar die chemischen Eigenschaften (lichtbeschleunigte Auflösung von Metallen). Solche Effekte dürften vielfältige technische Anwendungen finden. Hier seien nur die optischen Speichermedien und die Resists für die Photo- und die Elektronenstrahl-Lithographie erwähnt.

7. Elektronische Eigenschaften

Auf den ersten Blick scheint die Wirkung struktureller Fehlordnung auf die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern gering zu sein. Man findet metallisches, halbleitendes oder nichtleitendes Verhalten bei Gläsern ebenso wie bei Kristallen; sogar die Bandstruktur von amorphen Stoffen (z. B. Silicium) kann im großen und ganzen derjenigen des zugehörigen kristallinen Zustands ähneln (vgl. Abb. 12). Nicht-kristalline Stoffe weisen jedoch wenigstens zwei Besonderheiten auf^[61–63]. Erstens können Elektronen anhand von topologischen Fehlstellen räumlich *lokalisiert* werden, und zweitens ist der Wellenvektor (Vektor für das reziproke Gitter) k wegen der fehlenden Translationssymmetrie keine gute Quantenzahl mehr. (Nebenbei sei be-

merkt, daß Fehlordnungen genau dieselben Effekte wie vibronische Anregungen (Phononen) ausüben können.)

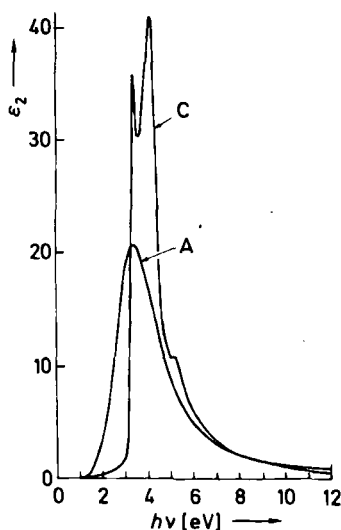


Abb. 12. Optische Absorptionsspektren für kristallines (C) und amorphes (A) Silicium. Die Form der Absorptionsbanden ist mit der vereinigten Zustandsdichte von Grundzustand und angeregtem Zustand korreliert. Bemerkenswert ist das gut aufgelöste Spektrum des Kristalls, das auf die strenge Gültigkeit der k -Abhängigkeit und auf das Auftreten von Singularitäten in der kombinierten Zustandsdichte zurückzuführen ist, und im Vergleich dazu das verschmierte Spektrum des amorphen Materials. (ϵ_2 ist der Imaginäranteil der Dielektrizitätskonstante.)

Selbstverständlich kann es bei Abwesenheit eines *periodischen Translationsgitters*, z. B. in einem ungeordneten Feststoff, kein *reziprokes Gitter* geben. Damit wird der Vektor k als beschreibende Größe für den Stoff und für seine elektronischen oder vibronischen Anregungen überflüssig, und es tritt eine paradoxe Situation auf: Warum nämlich sollte, wie häufig beobachtet wird, eine verbotene Bandlücke zwischen den Bändern in einem amorphen Material auftreten? Silicatglas z. B. ist transparent gegen sichtbares Licht und weist eine Bandlücke von fast 10 eV auf. Das Paradoxon rührt daher, daß man elektronische Zustände in *Kristallen* üblicherweise im Bloch-Formalismus beschreibt. Dies bedeutet, daß die elektronischen Wellenfunktionen als ebene Wellen beschrieben werden, die nach Gleichung (5) durch eine Funktion $\mu_k(r)$ mit der Periodizität des zugehörigen Gitters moduliert werden:

$$\psi_k(r) = \mu_k(r) \exp(i \cdot k \cdot r) \quad (5)$$

Die Bloch-Wellen interferieren zu stehenden Wellen, die nahe den Ionenrümpfen oder zwischen diesen lokalisiert sein können. Solche Zustände sind energetisch unterschiedlich und durch eine Bandlücke getrennt. Für nicht-kristalline Feststoffe kann eine derartige Beschreibung natürlich nicht zutreffen; sie darf nicht aus der Fernordnung, sondern muß aus der *lokalen* Anordnung in einem Glas gewonnen werden. Diese Nahordnung aber ist, wie wir bereits gesehen haben, bei (kovalenten) Feststoffen für amorphe und kristalline Zustände sehr ähnlich. So bestehen Germanium und Silicium in beiden Fällen aus tetraedrisch koordinierten Atomen. Betrachtet man hierbei nur zwei Wechselwirkungen kurzer Reichweite zwischen den sp^3 -Hybridorbitalen, nämlich eine interatomare (V_2), welche

die Aufspaltung von bindenden und antibindenden Zuständen bewirkt, und eine intraatomare Wechselwirkung (V_1), welche die Bandbreiten definiert (siehe Abb. 13), so wird nach *Weaire und Thorpe* immer dann eine Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband vorausgesagt^[63], wenn Beziehung (6) gilt:

$$V_2 > 2 V_1 \quad (6)$$

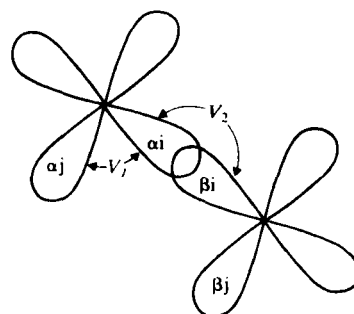


Abb. 13. Weaire-Thorpe-Modell: Interatomare (V_2) und intraatomare Wechselwirkungen (V_1).

Das Auftreten einer Bandlücke in nicht-kristallinen Feststoffen kann demnach mit Hilfe *chemischer* Konzepte verstanden werden.

Aus der Tatsache, daß für ungeordnete Stoffe keine k -Abhängigkeit existiert, ergeben sich zwei weitere wichtige Aspekte: Erstens kann die Elektronen(oder Phononen)-Struktur nicht in Form einer Bandstruktur, E gegen k (oder einer Dispersionskurve, ω gegen q), dargestellt werden. Vielmehr gibt nur die Zustandsdichte Auskunft über amorphe und über kristalline Stoffe (Abb. 14 zeigt hierzu die Dichte der elektronischen Zustände für einen amorphen Halbleiter). Zweitens werden die optischen Spektren durch das Fehlen einer k -Abhängigkeit verändert. In Kristallen verlangt die Periodizität, daß Ausgangs- und Endzustand eines optischen Übergangs zum selben k -Wellenvektor gehören. Dies gilt nicht für amorphe Stoffe, die deshalb nicht die scharfen Strukturen in ihren Spektren aufweisen wie die kristallinen. Diese scharfen Strukturen werden nämlich durch die kritischen Punkte in der kombinierten Zustandsdichte (z. B. für $\nabla_b E = 0$) hervorgerufen, die das Matrixelement für den Übergang beherrschen (vgl. Abb. 12).

Eine weitere wichtige Auswirkung der Fehlordnung auf elektronische Zustände ist die *Lokalisierung* von Elektronen. Obwohl Chemikern solche Effekte durchaus vertraut sind (Lokalisierung von Elektronen in Molekülorbitalen), sind sie für jemanden ungewohnt, der sich mit der konventionellen Festkörpertheorie für *kristalline* Stoffe befaßt. Dies gilt für die meisten Physiker, denn sie gehen bei der Betrachtung der elektronischen Zustände in Festkörpern von völlig freien Elektronen aus, die nur schwach von den Ionenrümpfen gestreut werden. Nach einer Näherung von *Mott et al.*^[61] gibt es in einem amorphen Festkörper eine kritische Energie für Elektronen im Leitungsband; energieärmere Elektronen sind an den Atompositionen räumlich lokalisiert, energiereichere Elektronen sind genau wie im Kristall nicht mehr lokalisiert, obwohl sich die Phasen der Wellenfunktion unregelmäßig von Ort zu Ort verändern. Dies ist in Abbildung 14 dargestellt; die kritischen

Energien E_c im Leitungsband und E_v im Valenzband werden üblicherweise als „Beweglichkeitskanten“ bezeichnet. Elektronen, die sich in nicht-lokalisierten Zuständen befinden, z. B. gerade oberhalb von E_c , benötigen nämlich keine thermische Energie für ihre diffusionsähnliche Bewegung im Band und weisen deshalb relativ hohe Beweglichkeiten auf ($\mu \approx 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Sogenannte lokalisierte Elektronen aber können nur durch Wechselwirkungen mit Gitterschwingungen von Atom zu Atom hüpfen. Sie müssen also aktiviert werden, und ihre Beweglichkeit ist damit viel kleiner ($\mu \approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die tausendfache Änderung der Beweglichkeit (und der elektrischen Leitfähigkeit) bei E_c und E_v definiert die „Mobilitätslücke“, die auch dann vorhanden sein kann, wenn die Dichte der (lokalisierten) elektronischen Zustände bis weit in diesen Bereich oder sogar kontinuierlich durch ihn hindurch reicht (vgl. Abb. 14).

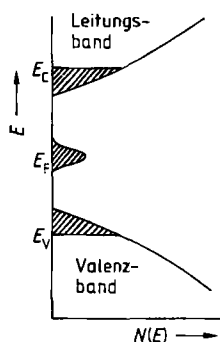


Abb. 14. Schematische Darstellung der Zustandsdichte $N(E)$ eines amorphen Halbleiters. Zwischen den Beweglichkeitskanten E_c und E_v liegen die sogenannten lokalisierten Zustände (schraffierte Bereiche). Das Band am Fermi-Niveau E_F wird durch Defekte hervorgerufen.

In diesem Zusammenhang sollten auch strukturelle Effekte, die zu „dangling bonds“ führen, also gebrochenen Bindungen und freien Valenzen, erläutert werden. Ihre elektronischen Zustände liegen ungefähr in der Mitte der Bandlücke nahe dem Fermi-Niveau E_F . Ein Ladungstransfer zwischen diesen Zuständen kann nur durch Phononen-aktiviertes Tunneln entstehen, wobei die Wahrscheinlichkeit p einer Ladungsübertragung zwischen zwei Zuständen mit dem Abstand R und der Energiedifferenz W (vgl. Abb. 15) durch Gleichung (7) gegeben ist:

$$p = v_{ph} \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \quad (7)$$

v_{ph} ist eine typische Phononenfrequenz. Der erste exponentielle Faktor stellt die Tunnel-Wahrscheinlichkeit zwischen den beiden Positionen mit lokalisierten Wellenfunktionen der Form $\psi \propto \exp(-\alpha r)$ dar, der zweite Faktor berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Phonon mit der Energie W auftritt. Bei sehr niedrigen Temperaturen kann die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronensprung dadurch optimiert werden, daß das Elektron *nicht* zum nächsten Platz, sondern zu einem weiter entfernten, aber

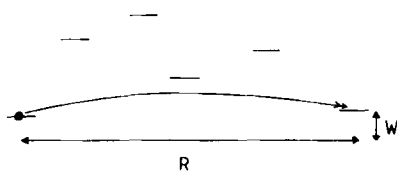


Abb. 15. Schematische Darstellung der variablen Sprungweiten von Elektronen bei tiefen Temperaturen. Diese Effekte treten beim Transport von Elektronen zwischen Defekt-Zuständen nahe am Fermi-Niveau auf.

energetisch ähnlichen tunnelt. Eine Vertiefung solcher Betrachtungsweisen führt zu der berühmten Formel von Mott für „variable Sprungweiten“ [Gleichung (8)]; der Faktor A ist nach Gleichung (9) definiert mit der Zustandsdichte $N(E_F)$ am Fermi-Niveau:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-A T^{-1/4}) \quad (8)$$

$$A = 2.1 [\alpha^3 / kN(E_F)]^{1/4} \quad (9)$$

Man hat dieses Verhalten schon vielfach bei unterschiedlichen amorphen Halbleitern beobachtet. Ein Beispiel^[64] hierzu ist in Abbildung 16 für α -Silicium dargestellt. Mißt man die Leitfähigkeit in einer Anordnung, die

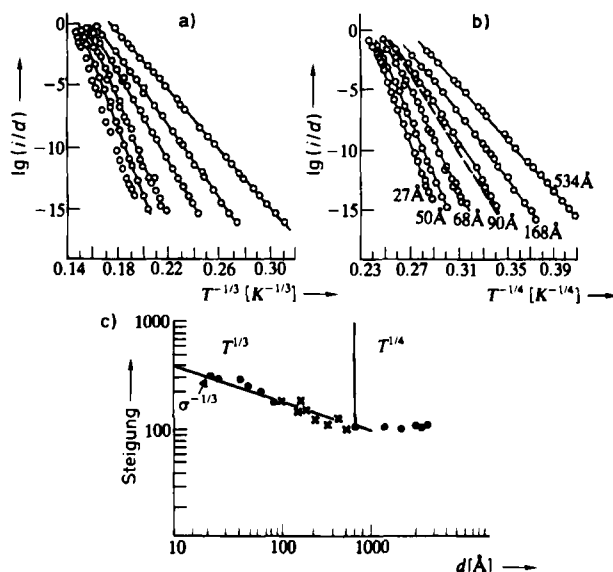


Abb. 16. Elektronische Leitung mit variablen Sprungprozessen in α -Silicium: a) zweidimensionale Leitung mit $T^{-1/3}$ -Charakteristik; b) dreidimensionale Leitung mit $T^{-1/4}$ -Charakteristik; i/d ist der Quotient aus Stromstärke und Dicke der leitenden Schicht (in Å); c) Abhängigkeit des Exponenten von der Dicke d .

dem Leitfähigkeitsmechanismus angepaßt ist, so beobachtet man bei fortschreitender Verringerung der Substratdicke d ein besonders interessantes Phänomen: Wird d der freien Weglänge der Elektronen vergleichbar, so ist der Transportprozeß im wesentlichen zweidimensional, und man erwartet eine spezielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nach Gleichung (10). Die Konstante B wird dabei zunehmend eine Funktion der Dicke des Substratfilms [Gleichung (11)]:

$$\sigma_{2D} = \sigma'_0 \exp(-BT^{-1/3}) \quad (10)$$

$$B = [3\alpha^2 / dkN(E_F)]^{1/3} \quad (11)$$

Die Vorstellung, daß Elektronen eine wohldefinierte Beweglichkeitskante bei hohen Temperaturen in angeregten Zuständen überwinden, ist jedoch umstritten. Eine alternative Theorie, die insbesondere für die Chalkogenidgläser (Legierungen von Germanium, Arsen etc. mit Schwefel und Selen) vorgeschlagen wurde^[62], erklärt die Elektronenleitung mit Hilfe von „Polaronen“. Ein Polaron ist ein Ladungsträger, der erhebliche Störungen des Gitters in seiner Umgebung hervorruft. Das hat zur Folge, daß sich Polaronen in einem selbsterzeugten Potential befinden und dieses bei eventuellen Bewegungen mit sich führen. Eine solche

Bewegung muß thermisch aktiviert werden. Man unterscheidet „elektrostatische“ und „molekulare“ Polaronen (Abb. 17). Die ersteren treten in ionischen Feststoffen auf,

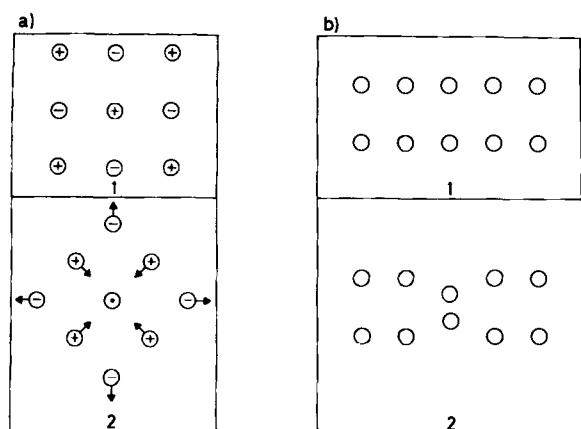


Abb. 17. Schematische Darstellung a) elektrostatischer und b) molekularer Polaronen. 1: Ungestörtes Gitter; 2: Auswirkungen der Polaronen.

bei denen die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Gitter-Ionen und den Polaronen zu Verzerrungen führt; die letzteren findet man in Feststoffen mit kovalenten Bindungen, wenn ein Ladungsträger zwischen den Atomen die Bindungen beeinflusst. Man beobachtet dieses Verhalten in festen Edelgasen und vermutlich auch in Chalkogenidgläsern, wenn ein Elektron aus einem p- π -Orbital im oberen Teil des Valenzbandes entfernt wird und dadurch eine lokale Verzerrung entsteht. Das Polaronen-Modell und das Bändermodell für amorphe Halbleiter unterscheiden sich wesentlich in ihrer Deutung der Definition der Leitfähigkeit σ [Gleichung (12)]

$$\sigma = ne\mu \quad (12)$$

mit der Ladungsträgerkonzentration n , der Elektronenladung e und der Beweglichkeit μ . Im Bändermodell geht man davon aus, daß μ groß und temperaturunabhängig ist, während n klein und temperaturabhängig ist. Die Ladungsträger müssen nämlich erst thermisch aktiviert werden, bevor sie die Bandlücke überwinden und sich in nicht-lokalisierten Zuständen bewegen können. Im Polaronenmodell hingegen geht man von einer kleinen thermisch aktivierten Beweglichkeit μ aus, weil der Transportprozeß erst durch Wechselwirkung mit Phononen möglich wird. Die Ladungsträgerkonzentration n ist allerdings hoch und temperaturunabhängig, da an jedem Atom ein Polaron entstehen kann. Es gibt bisher keine eindeutige Präferenz für das eine oder das andere Modell.

Eine weitere Herausforderung der Mottschen Vorstellung von der elektronischen Struktur nicht-kristalliner Feststoffe betrifft die Beweglichkeitskante. Rechnungen zur Lokalisierung von Elektronen^[65] unter Verwendung der Renormalisierungstheorie (die in ähnlicher Weise auf Phasenübergänge angewendet wird) ergaben, daß sich Beweglichkeit und Leitfähigkeit kontinuierlich und nicht diskontinuierlich beim Durchgang durch den Lokalisierungspunkt ändern. Dies wird durch experimentelle Untersuchungen an kristallinen Phosphor-dotierten Siliciumproben gestützt^[66], in denen die regellos verteilten P^+ -Ionen

als Donoren in Form eines Fehlordnungspotentials auf die Elektronen wirken. Das beobachtete Verhalten ist in Abbildung 18 wiedergegeben. Dabei ist besonders interessant, daß die gemessene Leitfähigkeit *kleiner* ist als die von Mott vorgeschlagene „minimale metallische Leitfähigkeit“, $\sigma_{\min} \approx 500 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diese definiert die Grenzleitfähigkeit für ein fehlgeordnetes Material bei Annäherung an den Lokalisierungsübergang (Mott-Übergang, $E = E_c$; vgl. Abb. 14) aus Richtung des Metalls.

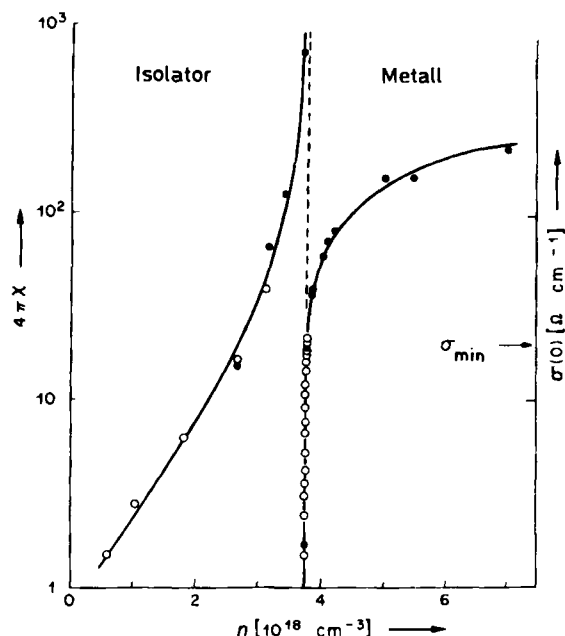


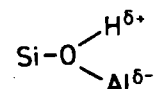
Abb. 18. Kristallines Phosphor-dotiertes Silicium; Verhalten der Leitfähigkeit, σ , und der Suszeptibilität, χ , gegen die Konzentration der Ladungsträger n nahe der Lokalisierungskante für Elektronen.

8. Heterogen-Katalyse und nicht-kristalliner Zustand

Man weiß schon seit langem, daß ein periodischer Aufbau im kristallographischen Sinn bei Heterogen-Katalysatoren zwar oft wünschenswert, aber nicht notwendig ist. Bekannt ist die katalytische Wirkung geschmolzener Salze, die definitionsgemäß keine Fernordnung aufweisen. Geschmolzenes ZnCl_2 zum Beispiel haben *La Bel* et al.^[67] vor mehr als hundert Jahren benutzt, um Hexamethylbenzol in „einstufiger“ Reaktion aus Methanol zu synthetisieren:

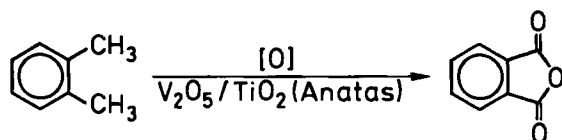


Röntgenamorphe Silicagele (SiO_2) mit Aluminiumoxid-Gehalten von etwa 10 bis 25% waren wohl die gebräuchlichsten und bekanntesten Katalysatoren in der petrochemischen Industrie, bis Mitte der sechziger Jahre die Zeolith-Katalysatoren aufkamen. Ihre variable Zusammensetzung ermöglicht es, die Brønsted-Acidität zu verändern. Diese wird durch aktive Zentren der Art



hervorgerufen, deren Proton leicht auf eine konjugierte Base, z. B. ein Olefin, übertragen wird. Diese Eigenschaft in Verbindung mit der außerordentlich großen Oberfläche (typischerweise $200\text{--}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) ist die Hauptursache der katalytischen Aktivität und ermöglicht die vielfältigen Anwendungen von $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Materialien bei Isomerisierungs-, Hydratations- und Crack-Reaktionen.

Es hat viele Spekulationen darüber gegeben, ob bestimmte Katalysatoren auf Trägern amorph sind oder eine kristallographische Ordnung haben. Tatsächlich sind erst kürzlich plausible Gründe dafür angegeben worden, daß eine große epitaktische Ähnlichkeit zwischen einem kristallinen Träger (oder Substrat) und einer orientierten monomolekularen Katalysatorschicht eine notwendige Voraussetzung für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit oxidischen Katalysatoren ist. Konkret handelt es sich um V_2O_5 -Katalysatoren auf TiO_2 in der Anatas-Modifikation. Sie weisen hervorragende Aktivität und Selektivität für die Umwandlung von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid auf, einem wertvollen Ausgangsstoff zur Herstellung von Anthrachinon und Polyestern, und sind deshalb von bedeutendem kommerziellem Interesse^[9].



Nach EXAFS- und XANES(X-ray absorption near edge structure)-Untersuchungen typischer $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren und verwandter Substanzen ist es ziemlich sicher, daß die katalytisch aktiven monomolekularen Schichten gerade *nicht* epitaktisch auf dem Substrat vorliegen, sondern ungeordnet sind. Dazu wollen wir kurz auf die experimentellen Fakten und ihre Deutung eingehen. Abbildung 19 zeigt das EXAFS-Spektrum jenseits der K-Kante von

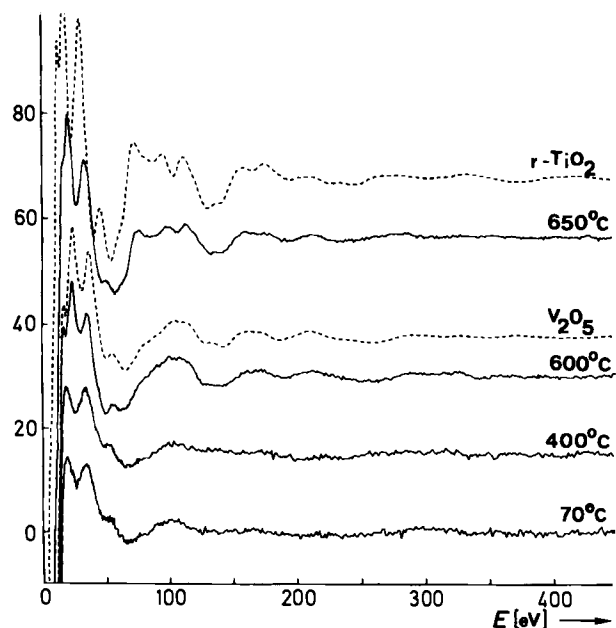


Abb. 19. EXAFS-Spektren an der Absorptionskante von Vanadium für eine monomolekulare V_2O_5 -Schicht auf TiO_2 (Anatas) nach jeweils fünfstündigem Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen. Die zugehörigen Kurven für kristallines V_2O_5 und TiO_2 (Rutil) sind gepunktet. E bedeutet die Energie oberhalb der Absorptionskante von Vanadium. Die Zahlen an der Ordinate kennzeichnen die EXAFS-Amplitude.

Vanadium ($Z=23$) für einen typischen $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (Anatas)-Katalysator nach Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen. Zusätzlich sind auch die Spektren für kristallines V_2O_5 und TiO_2 in der Rutil-Modifikation (jenseits der K-Kante von Titan ($Z=22$)) aufgeführt. Man erkennt deutlich, daß die beiden unteren Spektren praktisch gleich und charakteristisch für wenig kristalline oder amorphe Materialien sind. Erhitzt man dieses System auf 350°C , also fast auf die optimale Katalyse-Temperatur, so stellt man kaum Strukturänderungen fest. Aus der Röntgenbeugung und aus mikrocalorimetrischen Untersuchungen weiß man aber, daß bei weiterem Aufheizen auf über 600°C der feinverteilte Anatas zusammensintert und das Vanadiumoxid freigesetzt wird; es ist dann nach EXAFS-Spektren nicht mehr von *kristallinem* V_2O_5 zu unterscheiden. Bei 650°C entweicht ein Teil des Sauerstoffs, und man erhält Mischkristalle vom Typ $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ mit Rutilstruktur (vgl. die beiden oberen Spektren in Abb. 19). Diese Befunde werden durch XANES-Untersuchungen bestätigt. Quantitative Auswertungen von EXAFS-Daten geben darüber hinaus einen Einblick in die Struktur der katalytisch aktiven, ungeordneten Phase: Es liegen zwei terminale V–O-Bindungen von 1.65 \AA Länge und zwei V–O–Ti-Brücken mit einem V–O-Abstand von 1.90 \AA vor.

Es ist noch zu früh, um aus den Befunden beim $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (Anatas)-System weitergehende Schlußfolgerungen zu ziehen. Man kann zum einen erst dann entscheiden, ob die Fehlordnung im Katalysator von dynamischer oder statischer Art ist, wenn EXAFS-Daten für einen größeren Temperaturbereich unter in-situ-Bedingungen zugänglich werden. Zum anderen wissen wir noch nicht, wie weit das Modell der nicht-kristallinen monomolekularen Schichten von katalytisch aktiven Materialien, die auf kristallinen Substratoberflächen fixiert sind, wirklich tragfähig ist.

9. Zukünftige Anwendungen amorpher Materialien

Eine Vielzahl von Stoffen mit potentieller technischer Bedeutung sind amorph oder nicht-kristallin. Große Hoffnungen setzt man z. B. in amorphes, Wasserstoff-dotiertes Silicium für die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrischen Strom unter Ausnutzung des photovoltaischen Effekts. Magnetische, elektrische und andere Eigenschaften von amorphen Stoffen lassen in Zukunft vielversprechende Anwendungen erwarten. Dabei werden diese Materialien in vielen Fällen auch deshalb attraktiv sein, weil sie leicht herzustellen sind. So gibt es heute Gläser, die für große Bereiche des elektromagnetischen Spektrums transparent sind, Gläser mit Halbleiter-Eigenschaften, solche, die sich wie Ferroelektrika verhalten, und schließlich Gläser mit vorbestimmbaren magnetischen Eigenschaften. Ferroelektrische Gläser (wie LiNbO_3) und Gläser mit einstellbaren anisotropen Eigenschaften sind in jedem Fall eine nähere Untersuchung wert. Wir werden hier jedoch noch kurz auf die superionenleitenden Gläser und die Glasfasern zur optischen Nachrichtenübermittlung eingehen.

Eine der zukunftsreichsten Anwendungen von Glas ist der Ersatz von Telefonleitungen aus Kupfer durch Lichtleitfasern. Das Licht wird dabei unabhängig von der Art der Modulation durch Totalreflexion in der Faser ge-

halten. Dieses Phänomen tritt immer dann auf, wenn das Licht aus einem Medium mit relativ hohem Brechungsindex auf die Grenzfläche zu einem Medium mit relativ kleinem Brechungsindex trifft und dabei einen kritischen Einfallswinkel nicht unterschreitet.

Eine Anwendung der Glasfasern über große Entfernungen verlangt natürlich höchste Transparenz, das heißt, es dürfen nur geringste Verluste bei der Lichtleitung auftreten. Diese entstehen durch Absorptions- und Streuprozesse. Die Lichtstreuung (durch Dichteänderungen des Leitermediums) folgt dem Rayleigh-Gesetz; die gestreute Intensität für eine Wellenlänge λ ist demnach proportional zu λ^{-4} . Die Absorption wird durch zwei unterschiedliche Effekte hervorgerufen, die ebenfalls Wellenlängen-abhängig sind. Kurzwelliges Licht kann Elektronen über die verbottene Bandlücke des Isolators Glas anregen: Die spektrale Abhängigkeit gehorcht dem Urbach-Gesetz, $\alpha = A \exp(B/\lambda)$. Das heißt, das Absorptionsband läuft, exponentiell abfallend, in die Energielücke und weist z.B. für Silicatglas eine Absorptionskante im fernen UV auf. Langwelliges Licht, z.B. aus dem IR-Bereich, regt Phononen (Gitterschwingungen) an und wird ebenfalls nach einem Exponentialgesetz, $\alpha = C \exp(-D/\lambda)$, absorbiert. Daraus resultiert eine V-förmige Beziehung (vgl. Abb. 20) zwischen der Wellenlänge und dem gesamten Lichtverlust in einem Glas. Die durch Rayleigh-Streuung hervorgerufenen Verluste sind also für langwelliges Licht am geringsten, und damit erhält man im Bereich des Schnittpunktes von Rayleigh-Kurve und Mehrphononen-Absorptionskante ein „Fenster“ geringster Lichtverluste. Für SiO_2 liegt es bei $\lambda = 1.6 \mu\text{m}$ mit einem theoretischen Verlust von nur $\approx 0.2 \text{ dB/km}$. Die heute erhältlichen Fasern weisen jedoch noch Werte um 10 dB/km auf, was auf unvermeidliche Verunreinigungen durch Hydroxygruppen zurückzuführen ist.

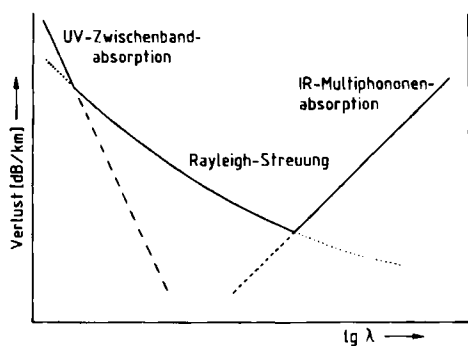


Abb. 20. Vorgänge, die zu Lichtverlusten in Lichtleitfasern führen, in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ .

Die Verluste können jedoch noch weiter verringert werden, wenn man Materialien verwendet, deren Mehrphononen-Absorptionskante bei größeren Wellenlängen liegt als bei SiO_2 , da die Rayleigh-Streuung in dieser Richtung weiter abnimmt (vgl. Abb. 20). Man kann nämlich die Phononenfrequenzen in einem Glas dadurch abstimmen, daß man ein Material mit kleineren Kraftkonstanten oder mit schweren Atomen als z.B. in SiO_2 wählt. Hierzu eignen sich besonders *Fluoridgläser* auf ZrF_4 -Basis, die zusätzlich andere Fluoride wie LaF_3 und BaF_2 enthalten. Fluor ist hier im wesentlichen nur zweifach koordiniert (wie Sauerstoff in SiO_2), die Bindungen zwischen Kationen und An-

ionen sind jedoch schwächer. Solche Gläser weisen außerordentlich kleine theoretische Verluste von $\approx 10^{-3} \text{ dB/km}$ auf, sind jedoch schwierig herzustellen und in Faserform zu bringen, ohne zu kristallisieren. Die andere Möglichkeit, nämlich leichte Atome (Silicium) durch schwerere zu ersetzen (z.B. durch Germanium oder durch Antimon), ist ebenfalls erfolgreich angewendet worden. Für GeO_2 - Sb_2O_3 -Gläser hat man Werte von 5 dB/km erreichen können.

Man kennt heute eine große und ständig wachsende Zahl von Feststoffen, die ungewöhnlich hohe Ionenleitfähigkeiten und kleine Aktivierungsenergien für die Wanderung bestimmter Ionen aufweisen. Typische Beispiele für solche Superionenleiter^[68] sind mit Silberiodid verwandte Iodide sowie Oxide der Art $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ und $\text{Na}_{1-x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$ (β -Aluminiumoxid). Die älteren Arbeiten befaßten sich im wesentlichen mit kristallinen Superionenleitern; in den letzten Jahren hat man aber auch viele Li^+ - oder Ag^+ -leitende Gläser mit vergleichbaren Eigenschaften gefunden. Dabei enthalten die Ag^+ -Superionenleiter fast immer Silberiodid, während Li^+ -Superionenleitung in Systemen mit Gerüststruktur auftritt. Die Ionenleitfähigkeit solcher Gläser steht denen kristalliner Superionenleiter nicht nach (Abb. 21)^[69]. Glasartige Superionenleiter haben jedoch mehrere Vorteile, die unter anderem für die Energiespeicherung nützlich sind. Sie lassen sich leicht herstellen, und ihre Eigenschaften können über die

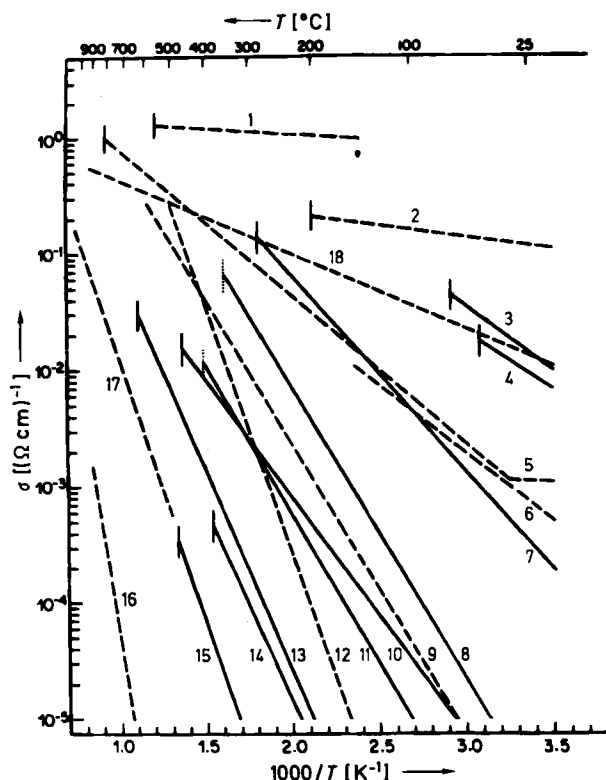


Abb. 21. Ionenleitfähigkeiten am Beispiel einiger amorpher (—) und kristalliner (---) Superionenleiter gegen die Temperatur [69]. Senkrechte Striche: T_g bzw. T_m (siehe Abb. 2); senkrechte Punktreihe: T_g geschätzt. 1: $\alpha\text{-AgI}$; 2: RbAg_4I_5 ; 3: $29.8 \text{ Ag}_2\text{O}-40.4(\text{AgI})_2-29.8 \text{ P}_2\text{O}_5$; 4: $28.6 \text{ Ag}_2\text{O}-42.8(\text{AgI})_2-28.6 \text{ MoO}_3$; 5: Li_3N ; 6: $\beta\text{-PbF}_2-2\% \text{ KF}$; 7: $50 \text{ Ag}_2\text{S}-5 \text{ GeS}-45 \text{ GeS}_2$; 8: $35 \text{ Li}_2\text{O}-30 \text{ Li}_2\text{SO}_4-10(\text{LiCl})_2-12.5 \text{ SiO}_2-12.5 \text{ B}_2\text{O}_3$; 9: $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$; 10: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{LiNbO}_3)$; 11: $26.9 \text{ Li}_2\text{O}-9.0 (\text{LiCl})_2-64.1 \text{ B}_2\text{O}_3(\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl})$; 12: LiAlSiO_4 ; 13: $25 \text{ Li}_2\text{O}-25 \text{ Al}_2\text{O}_3-50 \text{ SiO}_2(\text{LiAlSiO}_4)$; 14: $\text{Zr}_{0.6}\text{Ba}_{0.33}\text{Y}_{0.07}\text{F}_{3.27}$; 15: $25 \text{ Li}_2\text{O}-75 \text{ B}_2\text{O}_3$; 16: LiNbO_3 ; 17: $\text{ZrO}_2-9\% \text{ Y}_2\text{O}_3$; 18: $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (β -Aluminiumoxid).

Zusammensetzung variiert werden. Insbesondere kann das isotope Verhalten von Gläsern von Bedeutung sein.

Eingegangen am 20. September 1984 [A 562]
Übersetzt von Dr. Reinhard Nesper, Stuttgart

- [1] S. R. Elliott: *Physics of Amorphous Materials*. Longman, London 1984.
- [2] D. Shechtman, I. Bleck, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951.
- [3] D. Levine, P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2477.
- [4] D. R. Nelson, B. I. Halperin, *Science* 229 (1985) 233; vgl. auch L. Pauling, *Nature (London)* 317 (1985) 512.
- [5] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* 10 (1974) 266.
- [6] A. L. Mackay, *Physica 114A* (1982) 609; *Sov. Phys. Crystallogr.* 26 (1981) 517.
- [7] R. Zallen: *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York 1983.
- [8] J. M. Thomas, *Proc. 8th Int. Congress on Catalysts, Berlin 1984, Vol. 1*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 31; *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [9] R. Kozłowski, R. F. Pettifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 438; *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5178.
- [10] R. Eltermann, G. M. Parkinson, H. Bässler, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 313; 87 (1983) 544.
- [11] J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* 8 (1982) 13.
- [12] X. L. Yeh, K. Samwer, W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 242.
- [13] R. Parthasarathy, K. J. Rao, C. N. R. Rao, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 36.
- [14] J. Wong, C. A. Angell: *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York 1976.
- [15] M. H. Cohen, G. S. Grest, *Adv. Chem. Phys.* 48 (1981) 455.
- [16] J. H. Gibbs in J. D. Mackenzie (Hrsg.): *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworths, London 1963.
- [17] H. Kanno, *J. Non-Cryst. Solids* 37 (1983) 203.
- [18] M. R. Hoare, J. A. Barker in P. H. Gaskell (Hrsg.): *The Structure of Non-Crystalline Materials*, Taylor and Francis, London 1977.
- [19] P. H. Gaskell, D. J. Smith, C. J. D. Catto, J. R. O. Cleaver, *Nature (London)* 281 (1979) 465; L. A. Bursill, J. M. Thomas, K. J. Rao, *ibid.* 289 (1981) 159.
- [20] K. J. Rao, C. N. R. Rao, *Mater. Res. Bull.* 13 (1982) 1337.
- [21] H. Suga, S. Seki, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 69 (1980) 221; R. Parthasarathy, K. J. Rao, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 49.
- [22] S. Bhattacharya, S. R. Nagel, L. Fleishman, S. Susman, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1984) 1266; U. T. Höchli, H. E. Weibel, L. A. Botner, *J. Phys. C* 12 (1979) L563.
- [23] G. P. Johari, J. W. Goodby, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 565; G. P. Johari, *ibid.* 77 (1982) 4619.
- [24] C. A. Angell, J. H. R. Clarke, L. V. Woodcock, *Adv. Chem. Phys.* 48 (1981) 397; L. Woodcock, C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1980) 1129.
- [25] C. A. Angell in J. M. Honig, C. N. R. Rao (Hrsg.): *Preparation and Characterization of Materials*, Academic Press, New York 1981.
- [26] M. S. Soeats, S. A. Rice in F. Franks (Hrsg.): *Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 7*, 1982.
- [27] J. A. McMillan, S. C. Los, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 529.
- [28] C. A. Angell, E. J. Sare, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1055.
- [29] M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, *J. Chem. Soc. Jpn.* 41 (1968) 2591.
- [30] P. Brugellén, E. Mayer, *Nature (London)* 288 (1980) 569, 579.
- [31] J. Dubochet, J. Lepault, R. Freeman, *J. Microsc. (Oxford)* 128 (1982) 219.
- [32] D. R. MacFarlane, C. A. Angell, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 759.
- [33] R. I. Temkin, G. Connell, W. Baul, *Adv. Phys.* 22 (1973) 581.
- [34] E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 11 (1974) 4836; B. K. Teo, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 412.
- [35] D. R. Sandstrom, F. W. Lytle, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 30 (1979) 215.
- [36] R. Parthasarathy, P. R. Sarode, K. J. Rao, C. N. R. Rao, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad., Part A* 48 (1982) 119.
- [37] J. Wong, *Top. Appl. Phys.* 46 (1981).
- [38] B. G. Williams, G. M. Parkinson, T. G. Sparrow, C. J. Eckhardt, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 434.
- [39] B. G. Williams, J. M. Thomas, *Int. Rev. Phys. Chem.* 3 (1983) 39.
- [40] B. G. Williams, T. G. Sparrow, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1434.
- [41] E. R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 195.
- [42] E. Lippmaa, M. Alla, T. Juherm, *Proc. 19th Ampere Congress Heidelberg 1976*, S. 113.
- [43] P. J. Bray in L. D. Pye, V. D. Frechette, N. J. Kreidl (Hrsg.): *Borate Glasses: Structure, Properties, Applications*, Plenum, New York 1978.
- [44] C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem.* 95 (1983) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 259; J. M. Thomas, J. Klinowski, P. A. Wright, R. Roy, *ibid.* 95 (1983) 643 bzw. 22 (1983) 614.
- [45] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 148; S. Ramdas, J. Klinowski, *Nature (London)* 308 (1984) 521.
- [46] R. Dupree, R. F. Pettifer, *Nature (London)* 308 (1984) 523.
- [47] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841.
- [48] D. E. Polk, *J. Non-Cryst. Solids* 5 (1971) 365.
- [49] L. A. Bursill, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3007.
- [50] J. M. Thomas, L. A. Bursill, *Angew. Chem.* 92 (1980) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 745.
- [51] L. A. Bursill, J. M. Thomas, K. J. Rao, *Nature (London)* 289 (1981) 157.
- [52] J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 280 (1964) 299.
- [53] P. H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids* 32 (1979) 207.
- [54] C. N. R. Rao, *Chem. Scr.* 19 (1982) 124.
- [55] A. Reller, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, M. K. Uppal, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 913.
- [56] A. Reller, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. London*, im Druck.
- [57] T. G. Fowler, S. R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* 59-60 (1983) 957.
- [58] B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 3670.
- [59] T. G. Fowler, *Ph. D. Thesis*, University of Cambridge 1984.
- [60] S. R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* 59-60 (1983) 899.
- [61] N. F. Mott, E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 1979.
- [62] D. Emin in P. G. Le Comber, J. Mort (Hrsg.): *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, New York 1973.
- [63] D. Weaire, M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2508, 3518.
- [64] M. L. Knotek in M. H. Brodsky, S. Kirkpatrick, D. Weaire (Hrsg.): *Proc. Int. Conf. on Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, Vol. 20*, 1974, S. 297.
- [65] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 673.
- [66] H. F. Hess, K. De Londe, T. F. Rosenbaum, G. A. Thomas, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 5578.
- [67] J. A. Le Bel, W. H. Greene, *Am. Chem. J.* 2 (1880) 20.
- [68] P. Hagenmüller, W. Van Gool (Hrsg.): *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York 1978.
- [69] H. L. Tuller, D. P. Button, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* 40 (1980) 93.