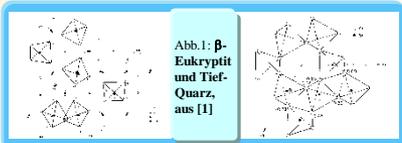


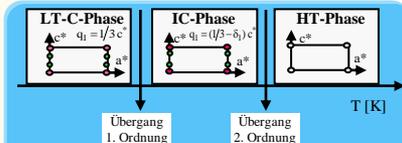
Eigen- und Verwandtschaften des β -Eukryptits

Strukturverwandtschaften



β -Eukryptit allgemein
 - „Gestopfter Hochquarz“: $\text{Si}(\text{HQz}) = \frac{1}{2}\text{Si} + \frac{1}{2}\text{Al}$ (β -Euk.);
 Li in Strukturkanälen des Quarzes [2]
 Tief- β -Eukryptit (RT-Modifikation) [3]
 - P $6_4 2 2$, $a_{\text{Euk}} \approx 2a_{\text{Qz}}$, $c \approx 2c_{\text{Qz}}$ (Index 0 = Hochquarz)
 - a-Reflexe: $h+k = 2n+1$; c-Reflexe: $h, k = 2n, l = 2n+1$
 - Kanalstrukturelemente liegen sich nach dem Dauphinéergesetz vom Tiefquarz ab [1]
 Hoch- β -Eukryptit [4] (> 400°C bzw. > 480°C)
 - $a \approx \frac{1}{2}a_{\text{Qz}}$ (Tief-Euk.), $c \approx c$ (Tief-Euk.)
 - c-Reflexe: $l = 2n+1$

Temperaturabhängige Phasenabfolge



LT-C-Phase: **Kommensurabel modulierte Tiefphase** (Überstruktur der Hochphase)
 IC-Phase: **Inkommensurabel modulierte Zwischenphase**
 HT-Phase: **Nicht modulierte Hochphase**

Abb.2: Charakteristische temperaturabhängige Abfolge von Phasen bei modulierten Strukturen.

Phasenabfolge beim β -Eukryptit (siehe rechter Block):
 - RT: C-Phase (Überstruktur in $(2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0)$ -Zelle)
 - ca. 250°C: Übergang in eine IC-Phase
 - ca. 400°C: Untergang der IC-Phase, $(2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0)$ -Zelle!
 - ca. 480°C bzw. 460°C?: Übergang in $(1a_0 \times 1a_0 \times 2c_0)$ -Zelle

Zwei Varianten des β -Eukryptits

β -Eukryptit, Typ I

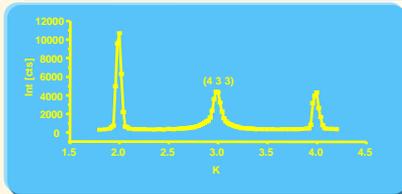


Abb.3: q-Scan an Typ I bei RT von (4 1.8 3) nach (4 4.2 3)
 - Scharfe „a-Reflexe“ bei RT
 - Überstruktur $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ bezügl. der Quarzelle

β -Eukryptit, Typ II

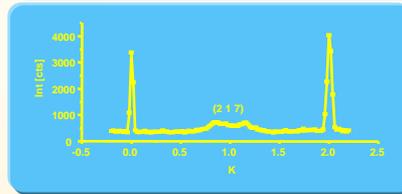


Abb.4: q-Scan an Typ II bei RT von (2 -0.2 7)
 - Aufgespaltene „a-Reflexe“ bei RT
 - Moduliert bei RT
 - Modulation verschwindet irreversibel zwischen 150 und 200°C

Die Phasenumwandlungen des β -Eukryptits, Typ I

Temperaturabhängige q-Scans

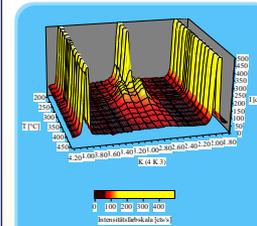


Abb.5: T-abhängige Entwicklung der c-Reflexe (4 4 3) (links) und des a-Reflexes (4 3 3)

Zw. 250 und 300°C:
 - a-Reflex (4 3 3) wird von Satelliten abgelöst
 Zw. 350 und 400°C:
 - Satelliten verschwinden ebenfalls
Scharfe Restintensität (nicht bei diesem Beispiel) bei einigen a-Reflexen (z.B. (1 3 1))
 - Überdauernde Li-Ordnung?

DSC an Typ I

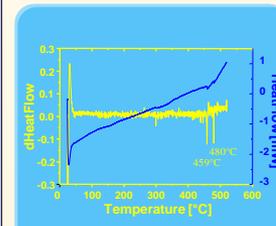


Abb.6: DSC von β -Eukryptit (Typ I)

C-IC-Übergang:
 - Um 300°C beginnt ein verschmierter Bauch => Nicht eindeutig zu interpretieren
IC-C-Übergang:
 - 2 (!) thermische Effekte bei 459 und 480°C
 - bisher nur derjenige bei 480°C bekannt [5]

Gaußkurven-Verfeinerungen gegen q-Scan-Daten

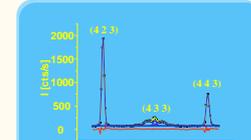


Abb.7: 5 Gaußkurven verfeinert gegen Q-Scan an Typ I bei 280°C von (4 1.8 3) nach (4 4.2 3)

Beispiel-Verfeinerung:
 - Der q-Scan bei 280°C läßt sich mit 5 gaußförmigen Reflexen sehr gut beschreiben
 - Scharfe „c-Reflexe“: kleine Abweichungen wegen Lorentzanteils \leftrightarrow „a-Reflex“-Gruppe (durch geringere Kohärenzlängen)

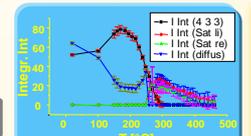


Abb.8: Integrierte Intensitäten der Reflexgruppe um den a-Reflex abh. von T

Integrierte Intensitäten:
 - 220 bis 250°C:
 - Andeutung der Satelliten durch Anstieg der diffusen Intensität
 - Ca. 300°C: a-Reflex verschwindet
 - Ca. 400°C: Satelliten verschwinden

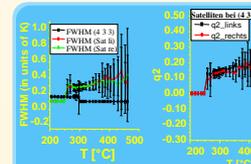


Abb.9: Werte für q_i ($q_i = q_1 \cdot a_1 + q_2 \cdot a_2 + q_3 \cdot c$, $q_1 = q_2 = 0$) und Halbhöhenbreiten abh. von T

q-Vektor und Halbhöhenbreiten (FWHM):
 - Ab ca. 400°C werden die verfeinerten Werte insignifikant

Geplante Untersuchungen

- Umkehrung der Phasenumwandlung bei fallender T: Hysterese?
- Strukturanalysen: Zwischenphase(n)?
- Aufklärung der Ursachen für die Umwandlung/en

Literatur

[1] H. Schulz, V. Tschery (1979), Acta Cryst., **B28**, 2168 - 2173
 [2] H.G.F. Winkler (1948), Acta Cryst., **1**, 27 - 34
 [3] V. Tschery, H. Schulz, F. Laves (1972), Z. Krist., **135**, 175 - 198
 [4] H. Schulz, V. Tschery (1979), Acta Cryst., **B28**, 2174 - 2177
 [5] H. Guth, G. Heeger (1979), in Fast Ion Transport in Solids (ed. P. Vashita, J.N. Mundy, G.K. Shenoy), Elsevier North Holland, Amsterdam, 499 - 502