

DK 543.422.8:543.423.8:546.21:546.284-31:546.623-31:546.46-31:666.113'284:539.213.1

Röntgenspektroskopische Untersuchung der $O_{K\alpha}$ -Linie einiger Oxide und Gläser

Von ROLF BRÜCKNER, WINGOLF POCH, Würzburg, und DIETER VOLLATH, Karlsruhe

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg, und dem Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe)

(Eingegangen am 16. April 1969)

Es werden Lage und Profil der K-Röntgenemissionslinien von Sauerstoff in den Oxiden SiO_2 , Al_2O_3 und MgO sowie in Natriumsilicatgläsern mit 15, 25 und 42 Gew.-% Na_2O mit einem handelsüblichen Gerät untersucht. Die festgestellten Veränderungen (Wellenlängenverschiebung und Halbwertsbreite) mit der chemischen Variation gehen parallel mit den PAULING-schen Elektronegativitäten. Eine Unterscheidung zwischen brücken- und nichtbrückenbildendem Sauerstoff in Gläsern erscheint nicht ausgeschlossen, jedoch erfordert dies den Einsatz eines hochauflösenden Röntgenspektrometers mit äußerst präziser Bau- und Betriebsweise.

Sowohl die Absorptionskanten als auch die Emissionslinien der Röntgenspektren zeigen eine komplexe Feinstruktur, deren Ursache bis heute noch nicht sicher geklärt ist. Es gilt aber auf Grund einer Reihe von Untersuchungen [1 bis 8] als erwiesen, daß ein Zusammenhang zwischen der chemischen Bindung und der Änderung der Feinstruktur der Röntgenlinien der betreffenden Elemente besteht.

Die vorliegenden eigenen Untersuchungen haben zum Ziel, aus der Veränderung des Linienprofils speziell der $O_{K\alpha}$ -Linie einiger für Silicate typischer Oxide und einiger Gläser Rückschlüsse auf die Bindungsart zu ziehen und zu sehen, mit welchem handelsüblichen Gerät solche mit der chemischen Variation einhergehenden Linienveränderungen feststellbar sind. Die $O_{K\alpha}$ -Linie wurde aus zwei Gründen gewählt. Einmal ist Sauerstoff das häufigste in Silicaten und Oxidgläsern vorkommende Element, zum anderen wird die K-Emission des Sauerstoffs als die eines leichten Elementes auf Änderungen des Bindungszustandes in Kombination mit anderen Elementen relativ sehr empfindlich reagieren. An diese Untersuchungen wurde daher auch die Erwartung geknüpft, gegebenenfalls die beiden Energiezustände von Brücken- und Nichtbrücken-Sauerstoff in Gläsern erfassen zu können. Allerdings gibt es ein gewisses Optimum für die Änderung des Linienprofils mit der che-

mischen Variation (chemical shift), was im wesentlichen an folgenden Gegebenheiten liegt: 1. Mit zunehmender Ordnungszahl greifen chemische Veränderungen immer weniger in die Energieniveaus der inneren Schalen durch, die Energiedifferenzen zwischen den äußeren Schalen und damit deren Strahlung nehmen schnell ab, und die Möglichkeit für das Auftreten von Koinzidenzen steigt. 2. Mit abnehmender Ordnungszahl wird zwar der Durchgriff in die inneren Energieniveaus besser, doch werden die Röntgenemissionslinien immer breiter und energieärmer. Daher liegt das Optimum bezüglich des „chemical shift“ für die $K\alpha$ -Linie mit der Röntgenfluoreszenzmethode etwa bei Al mit der Ordnungszahl 27.

1. Apparatur und Proben

In Voruntersuchungen stellte sich heraus, daß die Röntgenstrahlung im allgemeinen ungünstigere Anregungsbedingungen für die Sekundärstrahlung (Röntgenfluoreszenz) liefert als die direkte Anregung mit Elektronen. Daher bot sich zur Untersuchung des chemical shift der $O_{K\alpha}$ -Linie zunächst die Mikrosonde¹⁾ an. Die Intensität erwies sich für eine genaue Registrierung des

¹⁾ Benutzt wurde ein Gerät der Firma Jeol/Japan, Electron Probe X-Ray Mikroanalyzer JXA-3A, das den Autoren entgegenkommenderweise von der Firma Kontron, München, zur Verfügung gestellt wurde.

Tabelle 1. Wellenlänge, Halbwertsbreite und Intensität der O_K -Linien einiger Oxide und Gläser

Stoff	$O_{K\alpha}$ 1. Meßreihe ¹⁾				$O_{K\alpha}$ 2. Meßreihe ¹⁾				Elektronegativität	
	Lage		Halbwertsbreite		Lage		Halbwertsbreite			
	2Θ in °	λ in Å	$\Delta 2\Theta$ in °	$\Delta \lambda$ in Å	2Θ in °	λ in Å	$\Delta 2\Theta$ in °	$\Delta \lambda$ in Å		
G 42	125,237	23,648	1,47	0,156	125,090	23,633	1,325	0,140	0,9	(für Na)
G 25	125,174	23,641	1,22	0,129	124,977	23,622	1,150	0,122		
G 15	125,084	23,632	1,23	0,130	124,977	23,622	1,025	0,109		
SiO_2	124,974	23,620	0,98	0,104	124,972	23,620	0,800	0,085	1,8	
Al_2O_3	125,124	23,636	1,038	0,109	125,165	23,641	1,225	0,130	1,5	
MgO	125,354	23,660	0,98	0,104	125,327	23,659	1,000	0,106	1,2	
Stoff	Satellit 1					Satellit 2			h_0/h_1	h_0/h_2
	Lage		Halbwertsbreite		relat. Intensität h_1	Lage		relat. Intensität h_2		
	2Θ in °	λ in Å	$\Delta 2\Theta$ in °	$\Delta \lambda$ in Å		2Θ in °	λ in Å			
G 42	122,750	23,376	0,97	0,104	60,5	126,850	23,817	25,7	1,65	3,90
G 25	122,720	23,373	1,063	0,113	52,2	126,725	23,804	24,3	1,91	4,10
G 15	122,750	23,376	1,150	0,122	46,2	127,088	23,842	22,6	2,17	4,45
SiO_2	122,744	23,374	1,073	0,114	41,6	126,840	23,816	22,2	2,40	4,50
Al_2O_3	122,765	23,377	1,200	0,127	51,2	—	—	21,6	1,93	4,63
MgO	122,775	23,378	1,040	0,110	56,5	—	—	21,2	1,77	4,70

¹⁾ Die beiden Meßreihen beziehen sich auf zwei voneinander unabhängige an zwei verschiedenen Probenserien durchgeführte Messungen am gleichen Gerät. Für die 2. Meßreihe war das Goniometer neu justiert worden.

Linienprofils der $O_{K\alpha}$ -Linie als zu gering, und eine Punkt-für-Punkt-Summutation führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Dies lag vor allem daran, daß der Bragg-Winkel-Bereich die Verwendung eines KAP-Kristalles nicht zuließ, sondern es mußte der in seinen Auflösungseigenschaften ungünstigere Bleistearatkristall genommen werden. Außerdem war der Elektronenstrahl zu schmal, um genügend hohe Intensitäten zu liefern. Daher wurde den Autoren von der gleichen Firma Gelegenheit gegeben, an einer Makrosonde (Typ Primary X-Ray Analyzer JPX-3), die mit einem Elektronenstrahl von bis zu 16 mm Durchmesser arbeitet, Messungen durchzuführen, mit der hinreichende Intensitäten zur Registrierung der $O_{K\alpha}$ -Linienprofile erhalten wurden und bei der die Verwendung eines KAP-Analysatorkristalles ($2d = 26,632 \text{ \AA}$) möglich war. Die untersuchten Oxide und Gläser sind in Tabelle 1 enthalten, wobei die mit G 15, G 25 und G 42 bezeichneten Proben Natriumsilicatgläser mit 15, 25 und 42 Gew.-% Na_2O bedeuten.

2. Ergebnisse

Als typisches Beispiel der sich weitgehend ähnelnden $O_{K\alpha}$ -Profile sind in Bild 1 die $O_{K\alpha}$ -Linien mit ihren Satelliten 1 und 2 von SiO_2 (glasig) und Al_2O_3 (Korund) eingezeichnet, wobei die Zählraten auf vergleichbare relative Intensitäten umgerechnet wurden. Man erkennt, daß der $O_{K\alpha}$ -Linien-Schwerpunkt um $0,021 \text{ \AA}$ verschoben und die Linienhalbwertsbreite im Fall des Al_2O_3 größer ist als die des SiO_2 . In Tabelle 1 sind die Daten auch für MgO und drei Natriumsilicatgläser zusammengestellt. Während für die $O_{K\alpha}$ -Linien eine gewisse systematische Frequenzverschiebung und Linienverbreiterung relativ zum SiO_2 zu erkennen ist, bleiben Lage und Profile der Satellitenlinie 1 im Bereich der Meßgenauigkeit unverändert und die der Satellitenlinie 2 zeigen auf Grund der geringen Intensität zu große Schwankungen, als daß daraus Schlußfolgerungen gezogen werden könnten. Folgende Ergebnisse können aus den Messungen (Tabelle 1) entnommen werden.

1. Relativ zum SiO_2 ist eine Linienverschiebung zu größeren Wellenlängen sowohl für Al_2O_3 und MgO als auch für die Gläser mit steigendem Alkaligehalt festzustellen.

2. In der gleichen Substanz-Reihenfolge wird eine Linienverbreiterung beobachtet (Halbwertsbreite).

3. Das Verhältnis der maximalen Intensität (Peakhöhe) von $O_{K\alpha}$ (h_0) zu der von Satellit 1 (h_1) und zu der von Satellit 2 (h_2) nimmt in der Reihenfolge $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO}$ bzw. $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{G 15} \rightarrow \text{G 25} \rightarrow \text{G 42}$, also in der gleichen Reihenfolge wie die Eigenschaften unter 1. und 2. ab.

Im Fall der Halbwertsbreite der Linien ist zu sagen, daß die Auflösung der verwendeten Makrosonde nicht groß genug ist, um in der $O_{K\alpha}$ -Linie, hier nur als „Schultern“ auftretende weitere Satelliten deutlicher erscheinen zu lassen, wie dies in einer Arbeit von CHUN und HENDEL [9] bei Verwendung eines hochauflösenden, nicht handelsüblichen Röntgenspektrometers der Fall ist. Daher sind in der Halbwertsbreite die mit α_1 bis α_4 bezeichneten Satelliten pauschal mit enthalten.

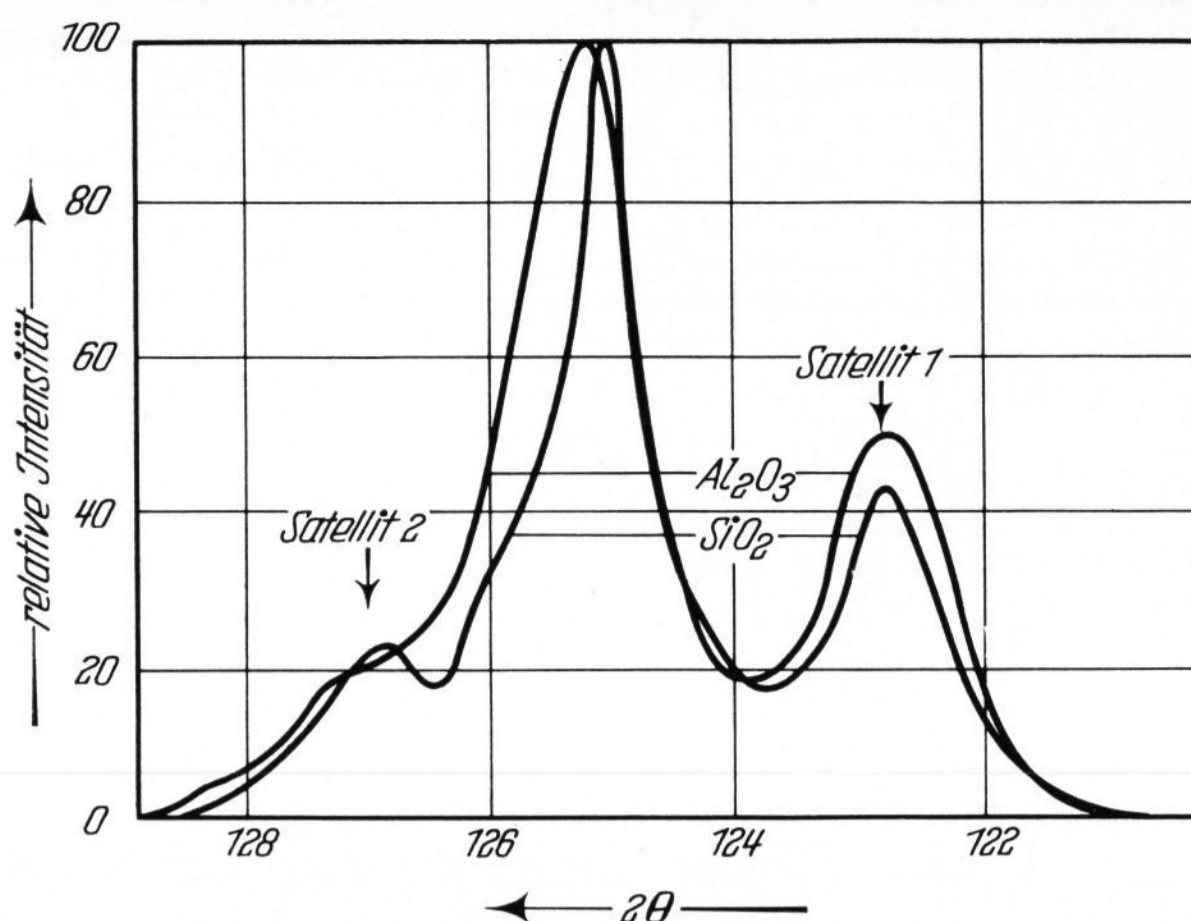


Bild 1. Profil der $O_{K\alpha}$ -Linien von SiO_2 und Al_2O_3 (mit KAP-Kristall).

3. Diskussion

Die Wellenlängenverschiebung und die Halbwertsbreite der $O_{K\alpha}$ -Linien sowie das Intensitätsverhältnis dieser Linien zu den beiden Satelliten 1 und 2 zeigen einen Gang, der parallel mit den Elektronegativitäten der Metallatome nach PAULING verläuft (Tabelle 1). Dieses generelle Ergebnis steht in Einklang mit Ergebnissen von CHUN und HENDEL [9], die an einer Reihe anderer Oxide den gleichen Trend fanden, wobei die Form der Spektren wesentlich durch die Lage und Intensität der (bei den vorliegenden Messungen nicht aufgelösten) α_3 - und α_4 -Satelliten bestimmt wird. Diese Verschiebung ist offenbar kennzeichnend für den Ionencharakter der Metall-Sauerstoffbindung in den Oxiden. Von WHITE und GIBBS [10] wird ein analoger Zusammenhang zwischen der Wellenlängenverschiebung der $\text{Si}_{K\alpha}$ -Linien und dem Si-O-Abstand in verschiedenen Silicaten gefunden. Hiernach hat man eine zunehmende Verschiebung nach größeren Wellenlängen mit zunehmendem Si-O-Abstand, desgl. mit zunehmendem Verhältnis von Sauerstoff zu tetraedrisch koordinierten Kationen, was in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen steht.

Die eingangs erwähnte Erwartung, eine Differenzierung der unterschiedlich gebundenen Brücken- und Nichtbrücken-Sauerstoffionen zu erhalten, wurde mit dem hier verwendeten handelsüblichen Gerät nicht erfüllt, aber immerhin eine integrale Veränderung im Linienprofil gefunden. Die Möglichkeit, mit einem wesentlich höher auflösenden Röntgenspektrometer zu einer solchen Differenzierung zu gelangen, erscheint nach den vorliegenden Ergebnissen und im Hinblick auf andere Ergebnisse in der Literatur [9] nicht ausgeschlossen. Dies soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Die Autoren danken der Firma Kontron, insbesondere Herrn Dr. HERT und Herrn Dr. HANTSCH, für das Interesse an der vorliegenden Studie und das großzügige Entgegenkommen, die Messungen an den genannten Geräten vornehmen zu dürfen.

4. Literatur

[1] SIEGBAHN, M. und STENSTRÖM, W.: Die Röntgenspektren der Elemente Na bis Cr. Phys. Z. **17** (1916) S. 318 bis 319.

[2] FAESSLER, A. und GOEHRING, M.: Das $K\alpha$ -Dublett von Schwefel in Metallsulfiden. Z. Phys. **142** (1955) S. 558 bis 564.

- [3] BRINDLEY, G. W. und MCKINSTRY, H. A.: The kaoline-mullite reaction series: IV, The coordination of aluminium. *J. Amer. ceram. Soc.* **44** (1961) S. 506–507.
- [4] DAY, D. E. und RINDONE, G. E.: Properties of soda alumino silicate glasses: III, Coordination of aluminium ions. *J. Amer. ceram. Soc.* **45** (1962) S. 579–581. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 213.]
- [5] DAY, D. E.: Determining the coordination number of aluminium ions by x-ray emission spectroscopy. *Nature* **200** (1963) S. 649–651.
- [6] BAUN, W. L. und FISCHER, D. W.: K x-ray emission spectra from silicon and silicon compounds. *Spectrochim. Acta* **21** (1965) S. 1471–1478.
- [7] FISCHER, D. W.: Effect of chemical combination of the x-ray K emission spectra of oxygen and fluorine. *J. chem. Phys.* **42** (1965) S. 2814–2821.
- [8] FAESSLER, A.: Zur Interpretation der Verschiebung von Röntgenlinien und Absorptionskanten in Abhängigkeit vom physikalischen und chemischen Zustand des Atoms. *Internat. Symposium 1965 in Leipzig. Sympos.-Bd. Phys.-Chem. Inst. d. Univ. Leipzig 1966.* S. 103–108.
- [9] CHUN, H.-U. und HENDEL, D.: Röntgenspektroskopische Untersuchung der chemischen Bindungen von Oxiden. *Z. Naturforschg.* **22a** (1967) S. 1401–1407.
- [10] WHITE, E. W. und GIBBS, G. V.: Structural and chemical effects on the Si K β x-ray line for silicates. *Amer. Mineralog.* **52** (1967) S. 985–993. (49746)

DK 539.26:535.322.2:546.284.31-161.6:548.73

Einfluß der Vielfachstreuung bei der Kleinwinkelbeugung an Aerosil^{*})

Von HANS BRADACZEK, KARL PLIETH und KARL SCHÜLLER, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin)

(Eingegangen am 26. Juli 1968)

Bei der Kleinwinkelbeugung wächst unter bestimmten Bedingungen bei Proben gleicher Packungsdichte aber verschiedener Dicke mit wachsender Massenbelegung der Anteil der Vielfachstreuung. Dieser Anteil wird ausgeschaltet, wenn man auf die Massenbelegung Null extrapoliert. Wie theoretisch gefordert und hier experimentell gezeigt wird, ist der Einfluß der Vielfachstreuung beim Aerosil so gering, daß Messungen an einer Probe zur Bestimmung von Polydispersität und Teilchengröße ausreichen.

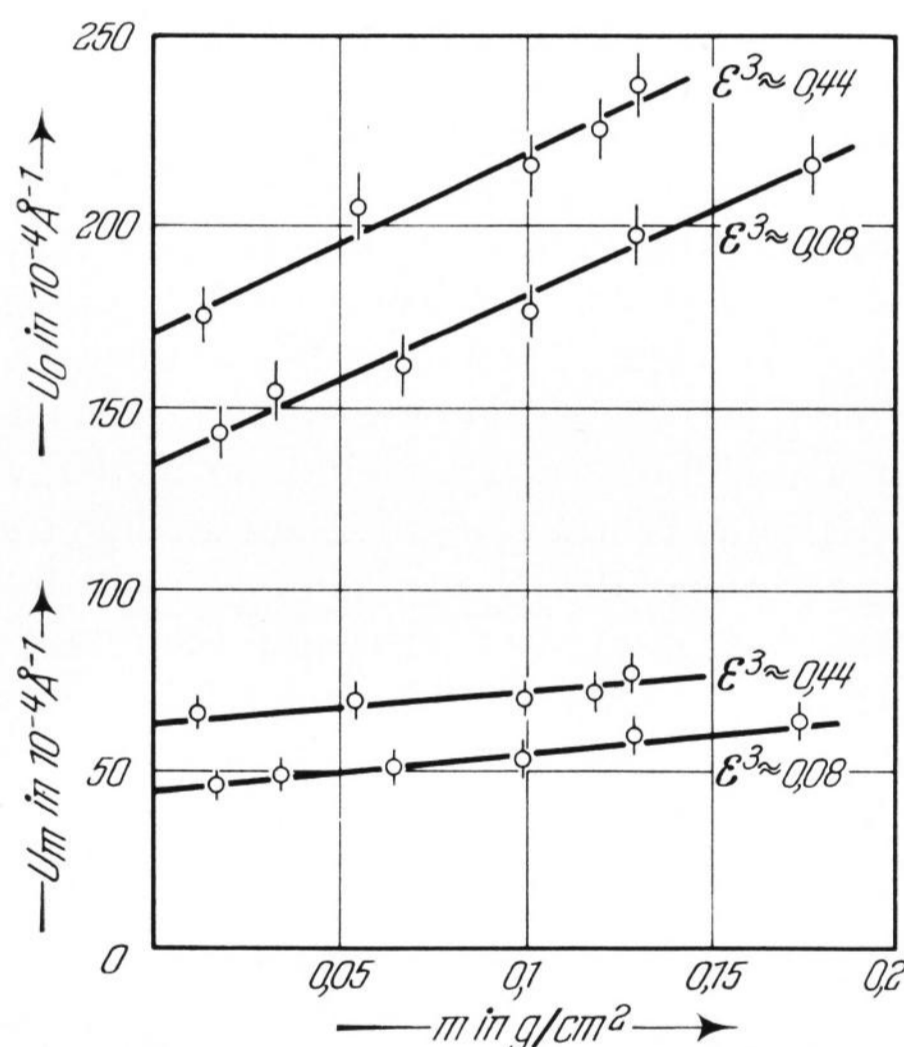


Bild 1. Die Parameter u_0 und u_m für verschiedene Rußproben mit einer Packungsdichte $\epsilon = 0,08$ und $0,44$ als Funktion der Massenbelegung der Proben nach MOTZKUS [4].

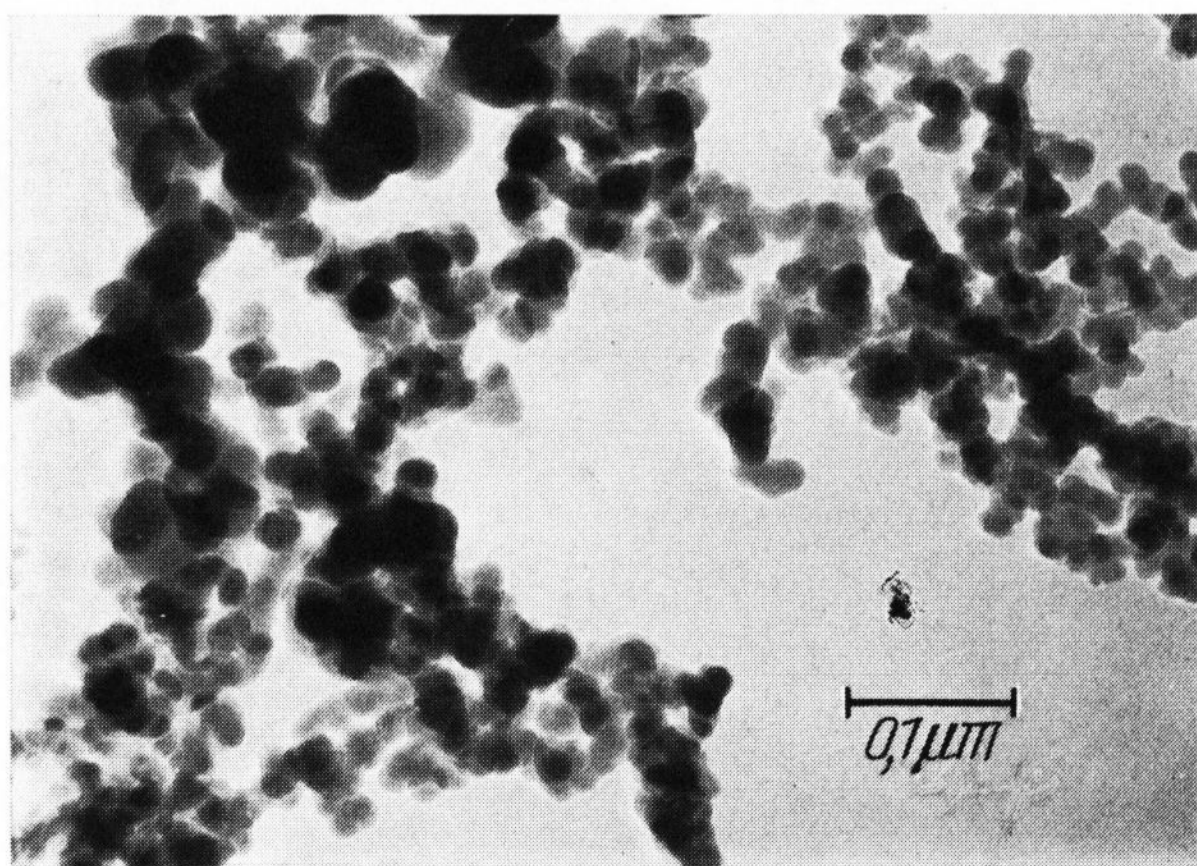


Bild 2. Aerosil AE 130. (Elektronenmikroskopische Aufnahme.)

Bei der Kleinwinkelbeugung erfordert die Berücksichtigung der Vielfachstreuung besondere Aufmerksamkeit. Wie DEXTER und BEEMANN [1] und LAMBERT und GUINIER [2] zeigen konnten, muß die Vielfachstreuung dann beachtet werden, wenn das Verhältnis des Massenstreuoeffizienten μ_s zu dem Massenabsorptionskoeffizienten μ_a größer als 1 ist.

Im Rahmen einer Untersuchung der Kleinwinkelbeugung an hochdispersen Kieselsäuren zeigte sich, daß hier Fälle vorlagen, die es gestatteten, die Aussagen der genannten Verfasser experimentell zu bestätigen.

Die von HOSEMANN [3] angegebene Methode berücksichtigte die Vielfachstreuung bei der Kleinwinkelbeugung zunächst nicht. MOTZKUS [4] führte Kleinwinkelbeugungen an Ruß durch, bei denen ein Verhältnis $\mu_s/\mu_a = 2$ vorlag. Er fand, daß mit wachsender Massenbelegung und damit wachsender Vielfachstreuung die Werte u_m und u_0 steigen (Bild 1).

Berücksichtigt man diese Veränderlichkeit der eben genannten Werte mit der wachsenden Massenbelegung nicht, so findet man zu geringe Teilchenradien und eine zu hohe Polydispersität. Erst wenn man durch mehrere

^{*}) Handelsname einer von der Degussa hergestellten feinteiligen Kieselsäure mit glasartigem Charakter.

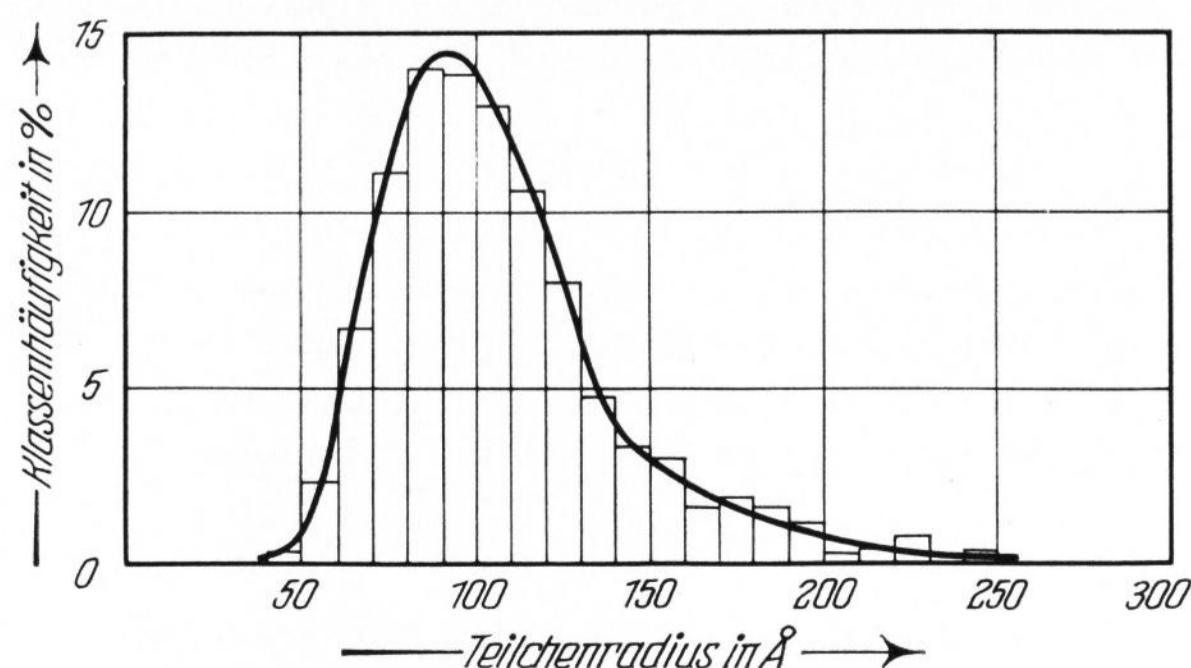


Bild 3. Klassenhäufigkeit von Aerosil AE 130.