



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

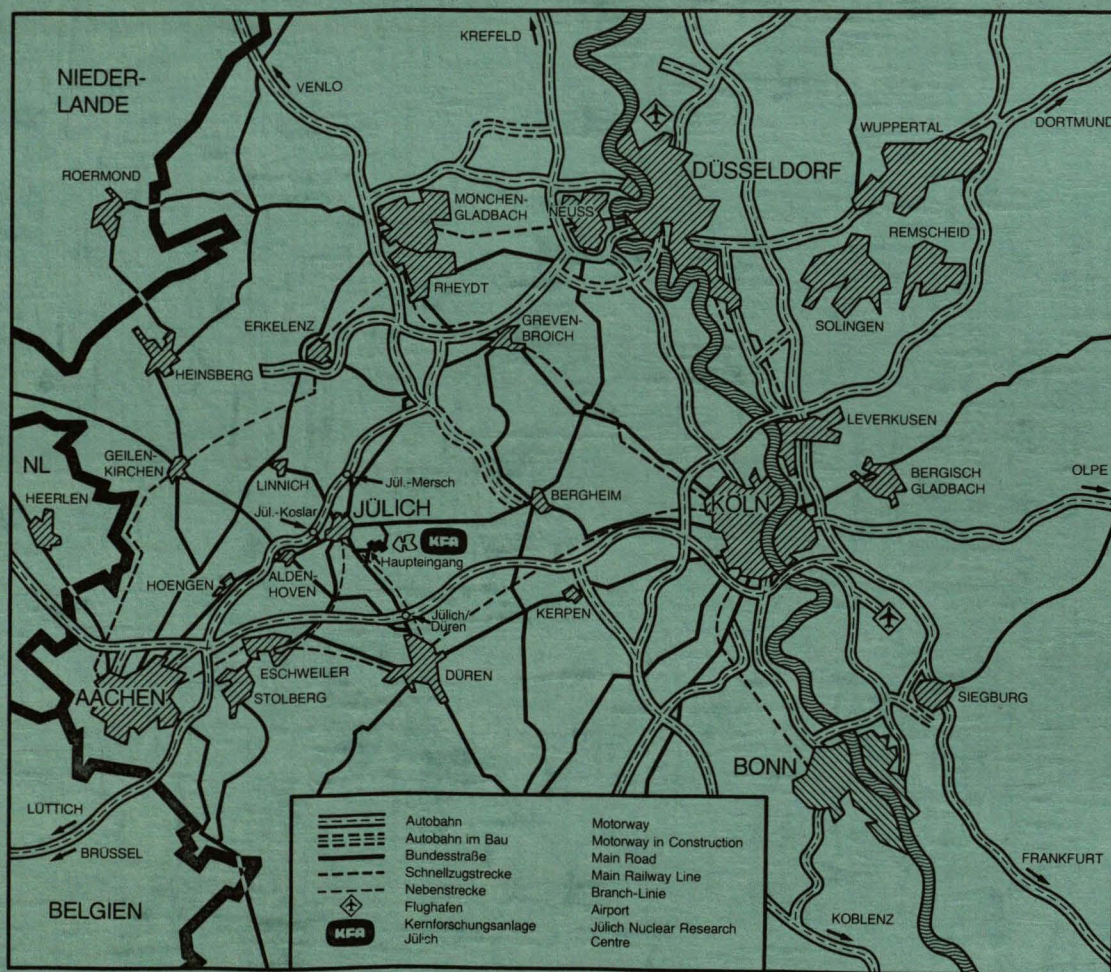
Institut für Festkörperforschung

**Strukturen und Phasenumwandlungen
im Vanadium-Wasserstoff
und Vanadium-Deuterium-System**

von

W. Pesch

Jül - 1737
September 1981
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1737
Institut für Festkörperforschung Jül - 1737

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d



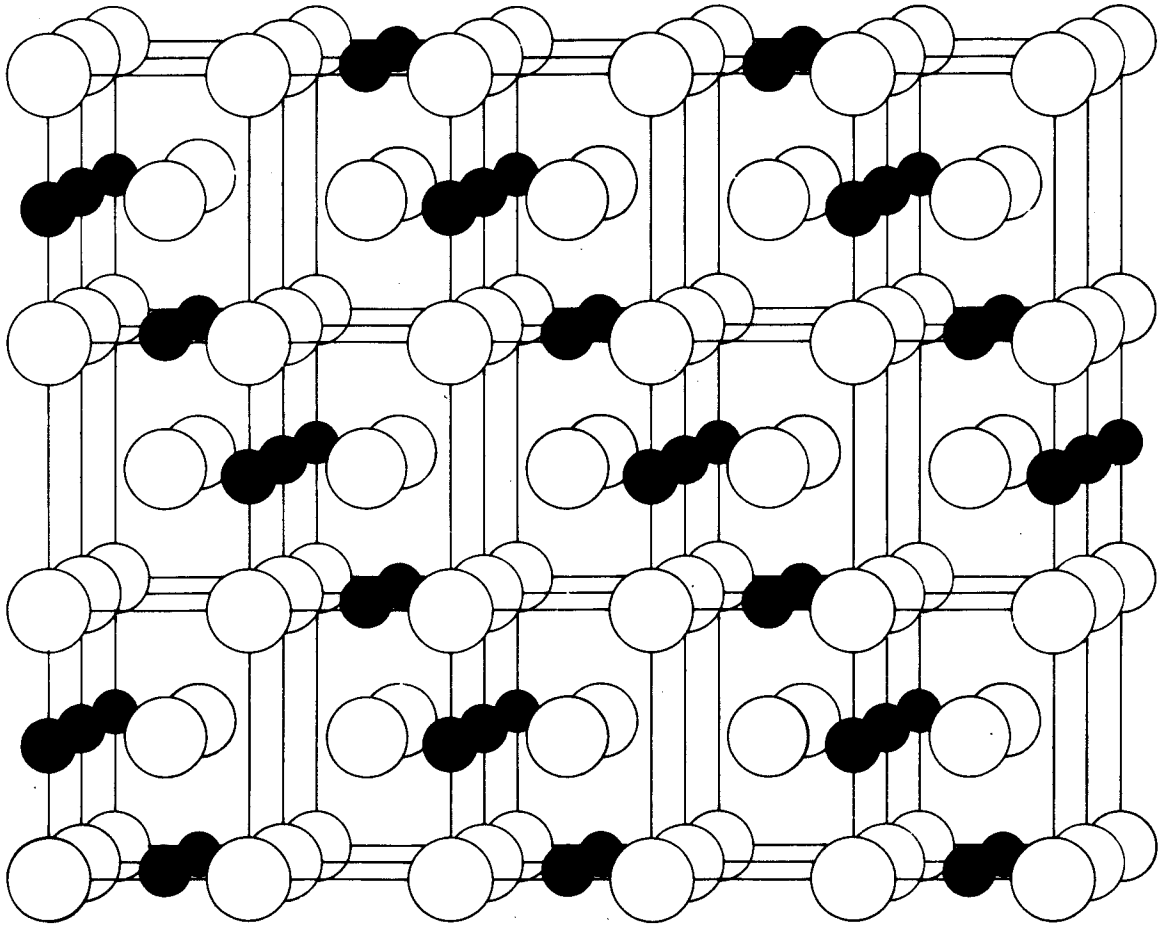
Strukturen und Phasenumwandlungen im Vanadium-Wasserstoff und Vanadium-Deuterium-System

von

W. Pesch

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Rep. 160077
510-119-11



Regelmäßig angeordneter Wasserstoff ● im Vanadiumgitter ○ bildet einen 'Wasserstoffkristall' auf dem Raum der Zwischengitterplätze, den Gegenstand dieser Untersuchung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
 - 1.1. Bedeutung der Metall-Wasserstoff-Systeme in der Technologie und in der Grundlagenforschung
 - 1.2. Wasserstoff in Metallen als Gittergas
 - 1.3. Charakterisierung der wichtigsten Untersuchungsmethoden für interstitiellen Wasserstoff
 - 1.3.1. Strukturuntersuchungen an Hydriden
 - 1.3.2. Beobachtungsmethoden für Phasenumwandlungen
2. Experimentelles
 - 2.2. Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie
 - 2.3. Wichtige Spezifikationen des Elektronenmikroskops 'Philips EM 400'
3. Ergebnisse
 - 3.1. Das Vanadium-Wasserstoff-System
 - 3.1.1. Die geordneten Strukturen β' , β und δ
 - 3.1.2. Die Phasenumwandlungen $\beta \leftrightarrow \delta$, $\beta \leftrightarrow \beta'$ und $\beta' \leftrightarrow \alpha$
 - 3.2. Das Vanadium-Deuterium-System
 - 3.2.1. Die geordneten Strukturen β , δ und γ
 - 3.2.2. Die Phasenumwandlungen $\gamma \leftrightarrow \delta$ und $\delta \leftrightarrow \zeta \rightarrow \alpha$
 - 3.3. Besondere Morphologische Beobachtungen im VH- und VD-System
4. Diskussion
 - 4.1. Interpretation der Tetraeder-Oktaeder-Umverteilung und des Isotopeneffektes
 - 4.2. Vergleich der experimentellen Beobachtungen bei den Phasenumwandlungen mit der Theorie

- 4.2.1. Klassifizierung von Phasentransformationen nach Ehrenfest
- 4.2.2. Phänomenologische Beschreibung von Phasenumwandlungen nach Landau
- 4.2.3. Landauregeln
- 4.2.4. Möglichkeit der Bestimmung der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung bei variabler Besetzungsanisotropie D im System $\beta \leftrightarrow \beta'$
- 4.3. Deutung der kontinuierlichen Überstrukturreflexverschiebung in der γ -Phase V_4D_{3+x}
 - 4.3.1. Antiphasengrenzenmodell nach Entin
 - 4.3.2. Bessere Übereinstimmung für das Modell inkommensurabler Deuteriumdichtemodulationen
- 5. Zusammenfassung
- 6. Schrifttum

1. Einleitung

1.1. Bedeutung der Metall-Wasserstoff-Systeme in der Technologie und der Grundlagenforschung

Das ständig wachsende Interesse an Metall-Wasserstoff-Systemen ist in der Möglichkeit begründet, den Wasserstoff in einer zukünftigen Technologie als umweltfreundlichen und praktisch unbegrenzt verfügbaren Energieträger zu nutzen /1,2,3,4,5/. Sicherheitsprobleme und Kostenfragen bei der konventionellen Vorratshaltung und Verteilung als Druckgas oder Flüssigkeit haben eine breite Anwendung des Wasserstoffs als Brennstoff bis heute verhindert. Preiswerte und leichte Metallspeicher mit geeigneten thermodynamischen Eigenschaften würden eine Vielzahl von Anwendungen im Kraftfahrzeugbereich aber auch als Energiespeicher und Wärmepumpe eröffnen /6/. Ferner sind die Probleme der Wasserstoffversprödung von Metallen /7,8/ und das Verhalten der ersten Wand eines Fusionsreaktors /9/ noch weitgehend ungeklärt.

Neben dieser technologischen Bedeutung finden Metall-Wasserstoff-Systeme auch große Aufmerksamkeit bei Grundlagenforschern /10/. Die besonderen Eigenschaften des Wasserstoffs, seine geringe Masse und seine hohe Beweglichkeit, machen diesen Legierungstyp zu einer Modellschubstanz für die Untersuchung vieler Festkörpereigenschaften.

Als Beispiele mögen gelten:

- Der große relative Massenunterschied zwischen den Isotopen des Wasserstoffs lenkt das Interesse auf Unterschiede der Schwingungsfrequenzen und der Diffusion /11,12,13, 14,15,16,17,18/.
- Die Änderung der elektronischen Eigenschaften durch die Einlagerung des Wasserstoffs beeinflusst die magnetischen und supraleitenden Kenngrößen /10/.
- Die hohe Löslichkeit und Mobilität des Gases auf den Zwischengitterplätzen einiger Metalle erlaubt die Untersuchung von strukturellen Aspekten bei Phasenumwandlungen

/19/. Metall-Wasserstoff-Systeme kommen dem in der Theorie häufig diskutierten Gittergasmodell in wesentlichen Punkten sehr nahe.

1.2. Wasserstoff in Metallen als Gittergas /20,21,22/

Viele Metalle und Legierungen reagieren mit Wasserstoffgas, indem adsorbierte Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche dissoziieren und als "Atome" in das Innere des Metalls eindringen /23/. Die in einem Kristall regelmäßig angeordneten Atome umschließen Lücken, die man je nach der Symmetrie des umgebenden Metallpolyeders als Tetraeder- oder Oktaederlücken bezeichnet. Die Summe dieser Zwischengitterlücken spannt für die Wasserstoffatome einen diskreten, dreidimensionalen Raum auf, in dem die Protonen mit Geschwindigkeiten bis zu 10^{12} Sprünge pro Sekunde von Platz zu Platz springen können. Das entspricht einem Diffusionskoeffizienten von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, typisch für Flüssigkeiten oder Gase bei hohem Druck /24/. Erhöht man den Wasserstoffgehalt im Metall, so sinkt die Diffusionsbewegung aufgrund der gegenseitigen Behinderung ab. Bei tiefen Temperaturen ordnen sich die Wasserstoffatome schließlich in regelmäßiger Weise auf dem Untergitter an. Der Wasserstoff bildet selber einen Kristall.

Die auftretenden elastischen Energien spielen bei Ordnungszuständen und Phasenumwandlungen eine wesentliche Rolle /25/. So ist die elastische Wechselwirkung, bei Unterschreitung einer kritischen Temperatur, für die Phasenseparation in eine wasserstoffarme, ungeordnete α -Phase und eine wasserstoffreiche, zumeist geordnete Phase von großer Bedeutung /26,27,28/.

Wie man aus Bild 1 ersieht, bilden die den Zwischengitterplatz umgebenden Metallatome im kubisch-raumzentrierten System kein reguläres Polyeder, denn eine kubische Achse ist ausgezeichnet.

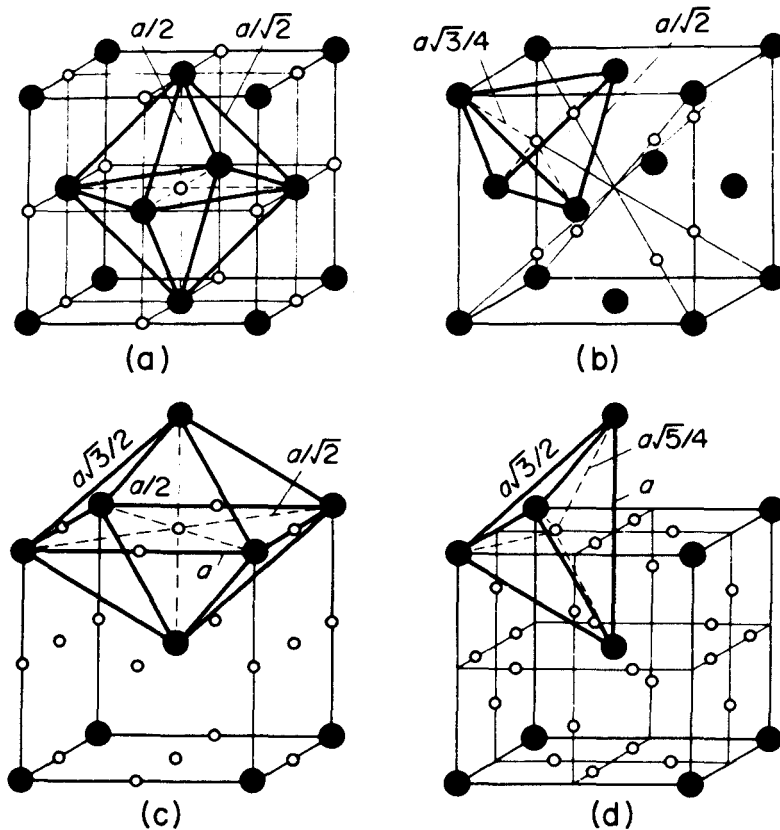


Bild 1

Wichtige Zwischengitterplätze in raum- und flächenzentrierten Metallen

- a) Oktaederplätze o zwischen flächenzentrierten Metallatomen ●
- b) Tetraederplätze o zwischen flächenzentrierten Metallatomen ●
- c) Oktaederplätze o zwischen raumzentrierten Metallatomen ●
- d) Tetraederplätze o zwischen raumzentrierten Metallatomen ●

Die eingezeichneten Hilfslinien und ihre Längen zeigen, daß für kubisch-raumzentrierte Gitter das den Zwischengitterplatz umschließende Polyeder nicht regulär ist. Eine kubische Achse ist ausgezeichnet.

Demzufolge kommt es zu einer Asymmetrie der Gitterverzerungen um den Wasserstoffplatz. In Bereichen hoher Wasserstoffdichte ordnen sich diese elastischen Dipole parallel aus und bilden dabei Domänen, Bereiche einheitlicher Dipolorientierung. Bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Wasserstoffgehalten ändert sich die Symmetrie

der Wasserstoffüberstrukturen, so daß sich die Phasen im Elektronenbeugungsbild anhand des Beugungsbildes identifizieren lassen.

Die Vielzahl der geordneten Phasen, die Art der Umwandlungen der große Isotopieeffekt und die mögliche Besetzung von Tetraeder- oder Oktaederplätzen machen die Zustandsdiagramme des Vanadium-Wasserstoff- und des Vanadium-Deuterium-Systems besonders interessant.

1.3. Charakterisierung der wichtigsten Untersuchungsmethoden für interstitiellen Wasserstoff

1.3.1. Strukturuntersuchungen an Hydriden

Die Strukturen der Hydride von Vanadium, Niob und Tantal sind bereits intensiv mit verschiedenen Beugungsmethoden untersucht worden /29/. Widersprüche traten dabei zunächst hauptsächlich in der Platztypbestimmung für den interstitiellen Wasserstoff auf, da hierfür präzise Intensitätsmessungen erforderlich sind. Folgende grundsätzliche Unterschiede sind zu berücksichtigen:

Röntgenbeugung

Das atomare Streuvermögen für Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle eines Wasserstoffatoms ist so gering, daß zusätzliche Reflexe durch die Wasserstoffanordnung in Vanadium im Allgemeinen nicht direkt beobachtet werden können. In einigen Fällen entstehen jedoch im Metallgitter geeignete, hinreichend starke elastische Verzerrungsfelder /30,31,32/, die die Symmetrie der Wasserstoffordnung besitzen und das Erscheinen zusätzlicher Intensitätsmaxima im reziproken Gitter verursachen. Die Symmetrie des Metallgitters kann in den meisten Fällen auch bei kleinen Abweichungen vom kubischen System bestimmt werden.

Neutronenbeugung/33,34/

Die Neutronenstreuung ist für die Strukturbestimmung an Einkristallen sehr gut geeignet. Es gelingt aber selten, Proben mit nur einer Domäne des Wasserstoffkristalls zu präparieren, so daß man zumeist auf Neutronen-Pulvermessungen angewiesen ist. Darüberhinaus sind Messungen an den Hydriden des Protiums aufgrund des großen inkohärenten Streuanteils sehr aufwendig. In einigen Fällen, wie beim Vanadium, muß beachtet werden, daß sich die Ergebnisse der Metall-Deuteride nicht auf Metall-Protium-Systeme übertragen lassen.

Elektronenbeugung /35/

Da Intensitätsmessungen in der Elektronenbeugung sehr unzuverlässig sind, ist eine Strukturbestimmung hier nicht eindeutig. Aus Präzisionsbeugungsaufnahmen an einzelnen Domänen können aber Elementarzellen bestimmt und wichtige Informationen über Gitterverzerrungen und deren Orientierung zur Wasserstoffordnung gewonnen werden, da alle Wasserstoffisotope zu deutlichen Überstrukturreflexen beitragen. Insbesondere liefert die Möglichkeit der Hell- und Dunkelfeldabbildung zusätzliche Aussagen über die Beziehung zwischen der Kristallografie und der Morphologie der Ausscheidungen.

Die Frage des Zwischengitterplatztyps kann in vielen Fällen auch durch die inelastische Neutronenstreuung /36,37/, Kernresonanzmethoden /38/ und durch die Technik der Gitterführung schneller Ionen beantwortet werden. Da die Gitterverzerrungen in kubisch-raumzentrierten Metallen bei Oktaederplatzbesetzung um eine Größenordnung stärker sind als bei der Einlagerung auf Tetraederplätzen, gewinnt man auch durch Vergleich indirekte Hinweise für die Strukturbestimmung.

Trotz der Unzulänglichkeiten der einzelnen Methoden ist doch bei Anwendung mehrerer Verfahren und Berücksichtigung der gesamten verfügbaren Information die Strukturbestimmung recht sicher.

1.3.2. Beobachtungsmethoden für Phasenumwandlungen

Zur Charakterisierung der Phasenumwandlungen wurden neben der Beobachtung der Strukturänderung mit den genannten Methoden im wesentlichen die optische Mikroskopie /39/, die Änderung des elektrischen Widerstandes /40,41,42,43/ und die Kalorimetrie /44,45,46/ eingesetzt. Zusätzlich zur Festlegung des Umwandlungspunktes gewinnt man beim letztgenannten Verfahren noch thermodynamische Informationen der Umwandlung. Aber auch akustische und photoakustische Methoden liefern Beiträge zur Klärung dieser Phänomene /47,48/.

2. Experimentelles

2.2. Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie /49/

Hochreine MARZ-Vanadiumfolien mit Dicken zwischen 20 und 120 μm werden im Ultrahochvakuum bei Restgasdrücken unterhalb von 10^{-9} Torr und bei einer Temperatur von 1600 °C für 2 bis 3 Stunden entgast. Aus diesen Folien stanzt man Scheiben von 3 mm Durchmesser. Anschließend wird mit einer Punktschweißmaschine entlang des Scheibenrandes ein Ring von 20 μm Palladium und einer Ringbreite von 0,75 mm aufgeheftet, so daß ein metallischer Kontakt zwischen den Metallen entsteht. Den inneren Bereich des reinen Vanadiums poliert man elektrochemisch bis ein Loch entsteht. In dieser Arbeit wurde hierfür ein Tenupol-Abdünngerät der Firma Struers verwandt. Die dünnen Bereiche am Rand des Loches sind dann für 100 KV-Elektronen transparent. Als Elektrolyt hat sich eine Lösung von LiCl und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in Methanol bewährt. Die Badtemperatur sollte -10 °C betragen und der Abdünnstrom auf 100 mA geregelt sein /50/.

Unter diesen Bedingungen wurden sehr gute Polierergebnisse erzielt.

In einer UHV-Gasbeladungsapparatur können diese Proben dann bei einer Temperatur von 95 °C und vorgewähltem Gasdruck mit Protium oder Deuterium zu gewünschten Konzentrationen beladen werden (Bild 2).

Da die hydrierten Vanadiumproben mit Wasserstoffkonzentrationen über 50 at. % extrem spröde sind, müssen sie mit Leitkohlenstoff in die Halter des Elektronenmikroskops eingebaut werden.

Das beschriebene Präparationsverfahren weist folgende wichtige Vorteile auf:

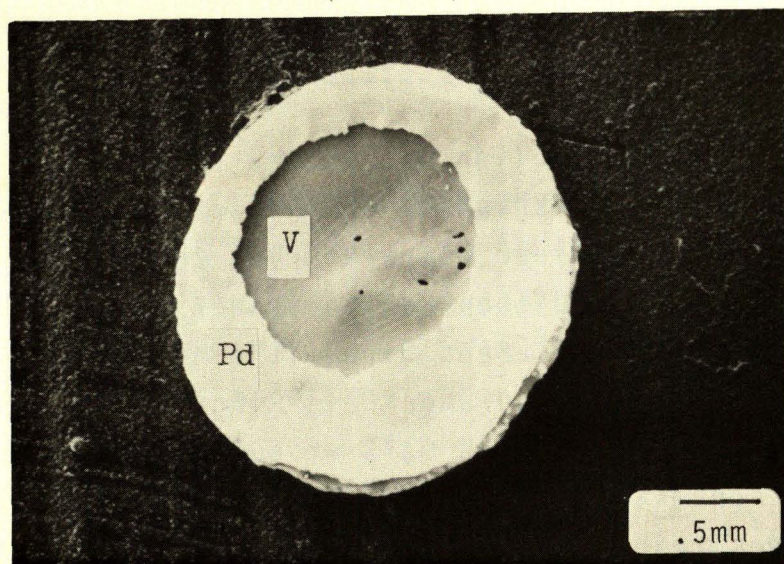


Bild 2

Vanadium-Wasserstoffprobe für die Elektronenmikroskopie.

Elektrochemisch dünnpolierte Vanadiumfolien sind im Dickenbereich bis $1000 \text{ \AA}$ für Elektronen transparent. Die am Rand aufgeschweißte Palladiumfolie erlaubt eine Hydrierung bei 95°C , so daß keine merkliche Oxidation auftritt.

- Die Beladung aus der Gasphase über lange Zeiten gewährleisten eine homogene Verteilung des Wasserstoffs, so daß sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellen kann. Dies ist eine unabdingbare Forderung bei der Untersuchung von Phasenumwandlungen. Bei der elektrolytischen Beladung ist diese Voraussetzung oft nicht erfüllt.
- Das Vanadium wird vor dem Begasen elektropoliert, also im homogenen Zustand. Bei beladenen Proben verhindern die plattenförmigen Ausscheidungen der geordneten Hydridphasen ein gleichmäßiges Abdünnen, da sie sich bei diesem Prozeß stabiler verhalten (Bild 3). Deshalb sind auch die Polierbedingungen so zu wählen, daß während dieser Präparation kein Wasserstoff in die Probe eindringt /51/.
- Viele Metalle sind mit einer Oxidhaut überzogen, die einen freien Gasaustausch durch die Probenoberfläche verhindert. Man aktiviert diese Metalle normalerweise, indem man sie auf ca. 450°C erhitzt und dadurch den Oxidfilm zerstört. Die abgedünnten Vanadiumbereiche der Elektronenmikroskopie-

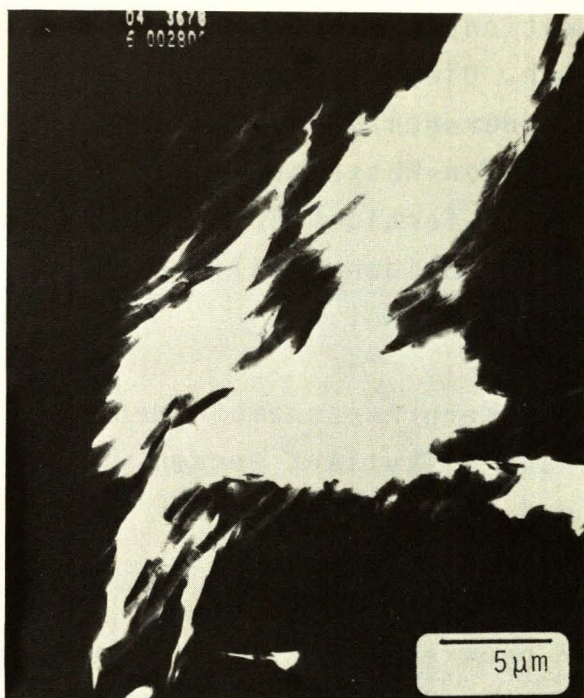


Bild 3

Polieren hydrierter Proben.

Beim elektrochemischen Polieren begaster Vanadiumproben sind die Hydridausscheidungen stabiler als die α -Matrix. Diese Proben sind für elektronenmikroskopische Untersuchungen ungeeignet. Säurehaltige Elektrolyte und aufgedampfte Palladiumschichten führen zum gleichen Ergebnis.

proben oxidieren aber auch in sehr guten Vakua vollkommen durch, wenn sie einige Minuten auf Temperaturen über 200 °C gehalten werden.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen wurde die Palladiumfolie aufgeschweißt, da sie die Wasserstoffaufnahme bei wesentlich tieferen Temperaturen ermöglicht /52/. Dabei tritt keine merkliche Oxidation auf. Präparationsversuche an Vanadiumfolien, die zuvor mit einer sehr dünnen Palladiumschicht bedampft wurden, schlugen fehl, da diese Proben beim Elektropolieren mit gleichem Elektrolyten beträchtliche Mengen Wasserstoff aufnehmen und dadurch ein gleichmäßiges Abdünnen verhindert wurde. Die katalytischen Effekte bei der Wasserstoffaufnahme sind ein interessantes und wichtiges Forschungsgebiet, wurden hier aber nicht weiter verfolgt /53,54/.

Das beschriebene Präparationsverfahren weist noch einige Mängel auf.

So ist eine direkte Konzentrationsbestimmung durch Wägung oder Ausgasung nicht leicht möglich. Die durch die kleine Gasmenge verursachte Druckerhöhung bei der Heizextraktion einer einzelnen Probe reicht nicht aus, um den Wasserstoffgehalt präzise zu bestimmen. Bei der Wägung der fertigen Proben ist ferner weder das Gewichtsverhältnis der beiden Metalle noch der Hydrierungszustand des Palladiums bekannt.

Zur Lösung des Problems können Kernresonanzmethoden oder Kernreaktionen nach der N^{15} -Methode diskutiert werden. Diese Verfahren sind sehr aufwendig und stehen z.Z. im IFF noch nicht zur Verfügung.

Da die Umwandlungspunkte der neueren veröffentlichten Phasendiagramme (Bild 4) nicht sehr stark voneinander abweichen, können diese bei der Untersuchung als Orientierung für den Gasgehalt dienen.

2.3. Wichtige Spezifikationen des Elektronenmikroskops 'Philips EM 400'

Die Untersuchungen wurden an einem Philips-Elektronenmikroskop EM 400 durchgeführt. Dieses Gerät erlaubt Beschleunigungsspannungen bis 120 KV und Vergrößerungen im Bereich zwischen 40-fach und 480000-fach. Variable Beugungsblenden und mögliche Probenverkipnungen von $+60^\circ$ bis -60° ermöglichen es in den meisten Fällen, Präzisionsaufnahmen von einzelnen Domänen zu gewinnen. Mit verschiedenen Probenhaltern können Temperaturen zwischen -190°C und $+1000^\circ\text{C}$ erreicht werden. Speziell bei Tieftemperaturmessungen macht sich die Verbesserung des Vakuumsystems im Vergleich zum Vorgängermodell sehr günstig bemerkbar. Das direkte Abpumpen des Probenbereiches mit Hilfe einer Ionengetterpumpe erlaubt auch hier eine fast unbegrenzte Beobachtungszeit. Die Gitterverzerrungen wurden unmittelbar an den 8 cm x 12 cm-Negativen mit einem Präzisions-Glasmaßstab der Firma Hirlinger vermessen.

3. Ergebnisse

In der Literatur sind einige Phasendiagramme des VH- und VD-Systems veröffentlicht, die sich topologisch teilweise unterscheiden (Bild 4).

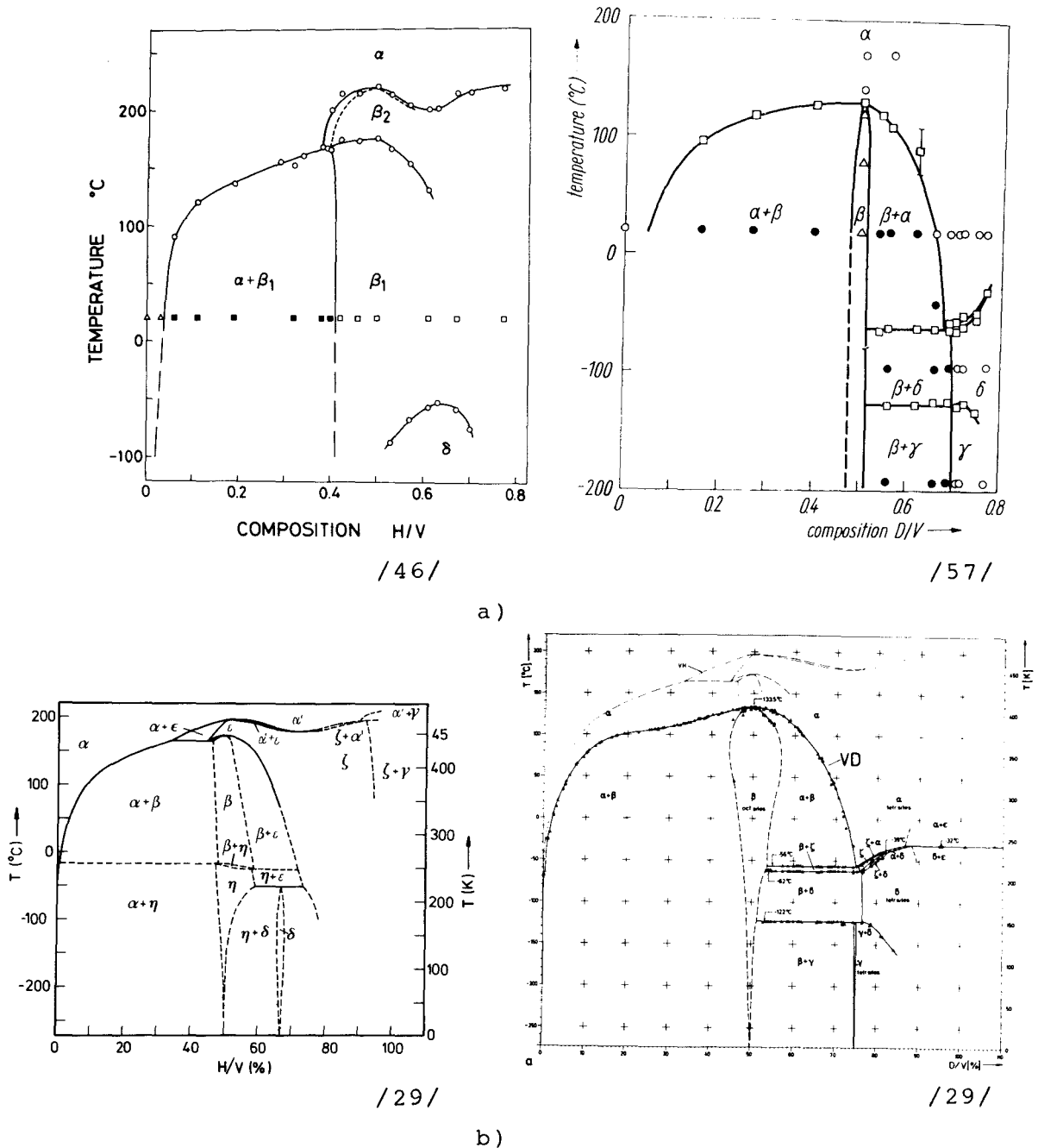


Bild 4

Veröffentlichte Phasendiagramme der Systeme VH und VD.

Die Diagramme stimmen im Wesentlichen in der Beschreibung des Existenzbereiches der geordneten Phasen überein. Beide Autoren finden einen signifikanten Isotopeneffekt. Qualitative Unterschiede bestehen jedoch bei der Interpretation der Umwandlungen; insbesondere ob zwei reine Zustände durch Zweiphasengebiete getrennt sind.

- a) H. Asano: die Umwandlung $\gamma \leftrightarrow \delta$ im VD-System und die Übergänge $\delta \leftrightarrow \beta_1$ und $\beta_1 \leftrightarrow \beta_2$ im VH-System sind durch eine einfache Linie dargestellt, werden also als kontinuierlich angenommen /46,57/.
- b) T. Schober: In diesen Diagrammen treten keine Umwandlungen 2. Art auf. Zwischen homogenen Zuständen gibt es jeweils Bereiche der Koexistenz der beiden Randphasen. In der vorliegenden Arbeit wurde kein Hinweis auf die Existenz der η -Phase gefunden.

Die Anomalie in Asano's Diagramm bei der Umwandlung $\delta \leftrightarrow \alpha$ im VD-System wird von Schober durch Präzisions-Thermoanalyse als eigenständige Phase aufgelöst /29/.

Alle Autoren finden bei hohen Temperaturen eine ungeordnete α -Phase mit sehr breitem Existenzbereich. Die Wasserstoffatome bewegen sich sehr schnell auf dem Untergitter der Tetraederplätze. Die Einlagerung des Wasserstoffs führt in diesem Zustand zu einer mittleren Gitteraufweitung. Die kubische Symmetrie bleibt erhalten.

$$a = a_0 (1 + \epsilon \cdot x) \quad (3.1)$$

a : Gitterparameter in der α -Phase

a_0 : Gitterparameter des reinen Vanadium

ϵ : Ausdehnungskoeffizient

$$\epsilon_H = (5.73 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} [\text{at. \% } \frac{H}{V}]^{-1} \quad /55/$$

$$\epsilon_D = (5.65 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} [\text{at. \% } \frac{D}{V}]^{-1} \quad /56/$$

x : Konzentration in at. \% $\frac{H}{V}$ oder $\frac{D}{V}$

Die Nomenklatur der geordneten Phasen ist bei den Autoren nicht einheitlich und Phasen mit gleicher Bezeichnung im VH- und VD-System sind nicht immer isomorph. Um Verwirrung zu verhindern werden die Strukturen und Beobachtungen bei den Phasenumwandlungen getrennt diskutiert.

3.1. Das Vanadium-Wasserstoff-System

Im VH-System treten drei geordnete Phasen im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 100 at. \% auf.

3.1.1. Die geordneten Strukturen β' , β und δ

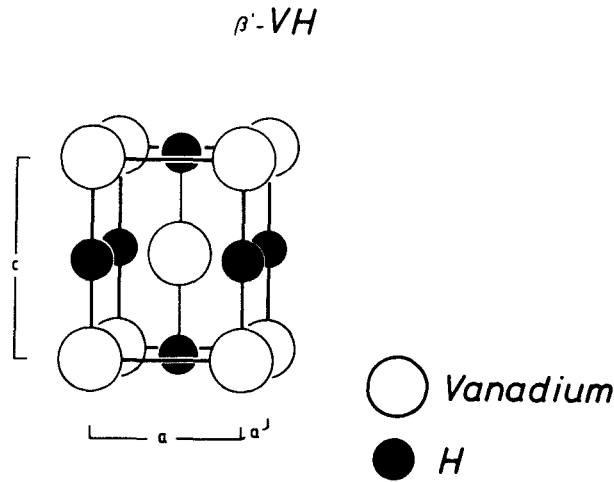


Bild 5

Tetragonale Elementarzelle der β' -Phase (auch ϵ -, β_2 -)

Durch die Besetzung von Oktaederplätzen einheitlicher Orientierung (hier O_z -Plätze) wird das kubisch-raumzentrierte Vanadiumgitter in dieser Richtung gedehnt. Die Elementarzelle hat die Kantenlängen a und c . Diese Struktur entspricht einer Wasserstoffkonzentration von 100 at %. Im unterstöchiometrischen Bereich sind in diesem Untergitter die Wasserstoffleerstellen statistisch verteilt. Da die Wasserstoffordnung die gleiche Symmetrie wie das Metallgitter besitzt, erwartet man keine Überstrukturreflexe.

Wie in Bild 5 dargestellt, sind in der β' -Phase (auch β_2 -, ϵ -,) im wesentlichen nur Oktaederplätze mit einheitlicher Symmetrierichtung, hier die z -Richtung, besetzt. Diese Vorzugsachse ist aufgrund der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung stark verlängert. Das Achsenverhältnis c/a beträgt etwa 1,1. Einfaches Abzählen liefert eine Platzdichte von einem O_z -Platz pro Metallatom, so daß im Existenzbereich zwischen 40 und 100 at. % diese Plätze mit einer Wahrscheinlichkeit zwischen 0,4 und 1 statistisch besetzt sind. Eine fiktive Translation des O_z -gitters um $1/2 c$ in z -Richtung bringt es mit dem Vanadiumgitter zur Deckung. Aufgrund der gleichen Symmetrie beobachtet man keine zusätzlichen Reflexe im tetragonal verzerrten, flächenzentrierten reziproken Gitter des Metalls.

In der β -Phase (auch β_1) ist die Gleichgewichtsverteilung auf den O_z -Plätzen aufgehoben /35,58,59/ (Bild 7). Nach Bild 6 muß zwischen O_{z1} - und O_{z2} -Plätzen unterschieden werden, die auf $(1\ 1\ 0)_c$ -Flächen liegen und einander abwechseln.

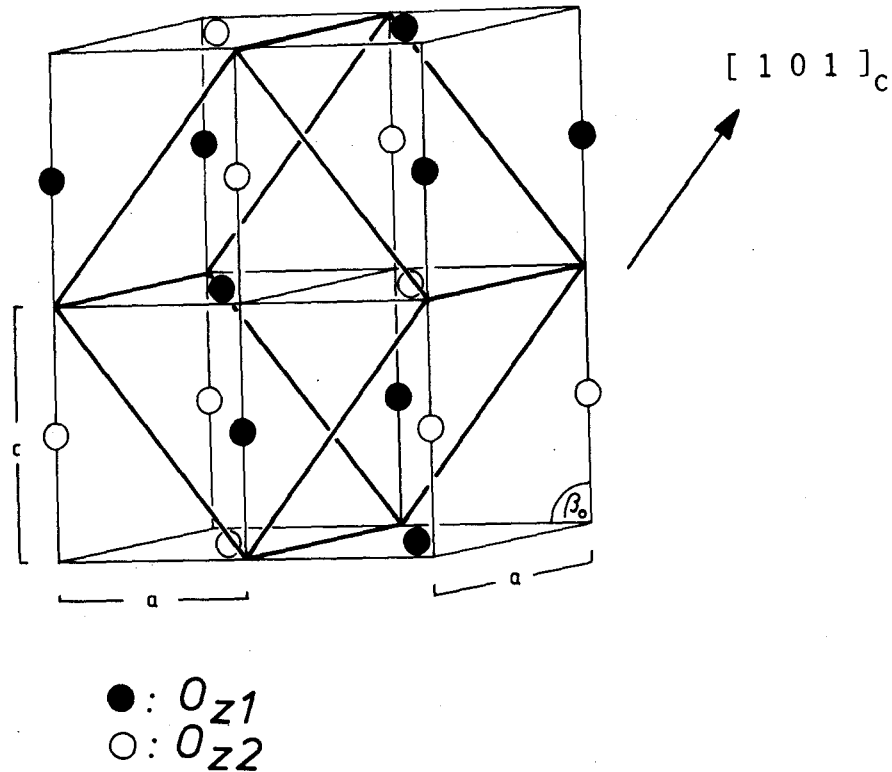


Bild 6

Oktaederplätze mit z-Orientierung

Im tetragonal verzernten, raumzentrierten Vanadiumgitter mit den elementaren Längen a und c sind alle Oktaederplätze mit z-Orientierung eingezeichnet, d.h. die Verbindungslinie zu den nächsten Metallnachbarn ist parallel zu c . Zur Beschreibung der β -Phase ist es notwendig, zwischen den Plätzen auf alternierenden $(1\ 1\ 0)_c$ -Zwischengitterebenen zu unterscheiden. Die Oktaederlücken dieser Untergitter werden im weiteren als O_{z1} - und O_{z2} -Plätze bezeichnet. Da in der β -Phase idealerweise nur ein Untergitter besetzt ist, erhält man im Vergleich zu β' eine vergrößerte Elementarzelle und eine Abweichung des Winkels β_0 von 90° .

Die ideale β -Struktur ist durch eine vollständige Besetzung des einen Untergitters, z.B. O_{z1} , und vollständige Entleerung des anderen Platztyps, dann O_{z2} , charakterisiert. Demnach hat die stöchiometrische Struktur die Konzentration 50 at. %. (Bild 7).

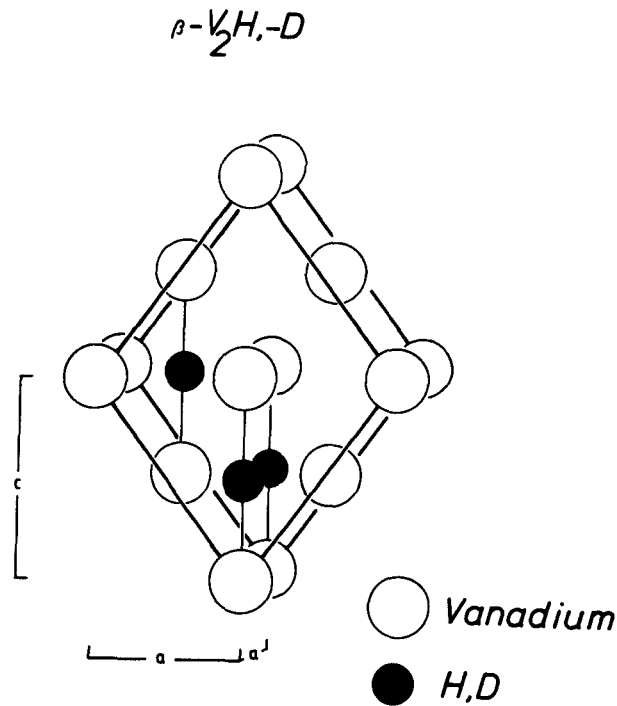


Bild 7

Monokline Elementarzelle der β -Phase

Bei einem Wasserstoffgehalt von 50 at. % findet man sowohl für Protium als auch Deuterium die β -Struktur. Da hier nur ein bestimmter Teil der O_z -Plätze besetzt ist (Bild 6), ändert sich die Symmetrie und Größe der Elementarzelle drastisch. Die Längen a und c beziehen sich auf das ebenfalls leicht monoklin verzernte Vanadiumgitter.

- Diese veränderte Dichteverteilung hat folgende Konsequenzen.
- Die größere Wiederholungslänge der Wasserstoffverteilung erfordert eine monokline Elementarzelle mit verdoppeltem Volumen (Bilder 7 und 8).
 - Da der Abstand besetzter Wasserstoff- $(1\ 1\ 0)_c$ -Ebenen doppelt so groß ist wie im Metallgitter beobachtet man zusätzliche Reflexe im reziproken Gitter (Bild 8).

- In der idealen β -Struktur findet man in den dicht besetzten Wasserstoffebenen eine Verdoppelung der Wasserstoffkonzentration im Vergleich zum Mittelwert. Aufgrund der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung wird durch diese Asymmetrie auch das Metallgitter monoklin verzerrt /59,60/.

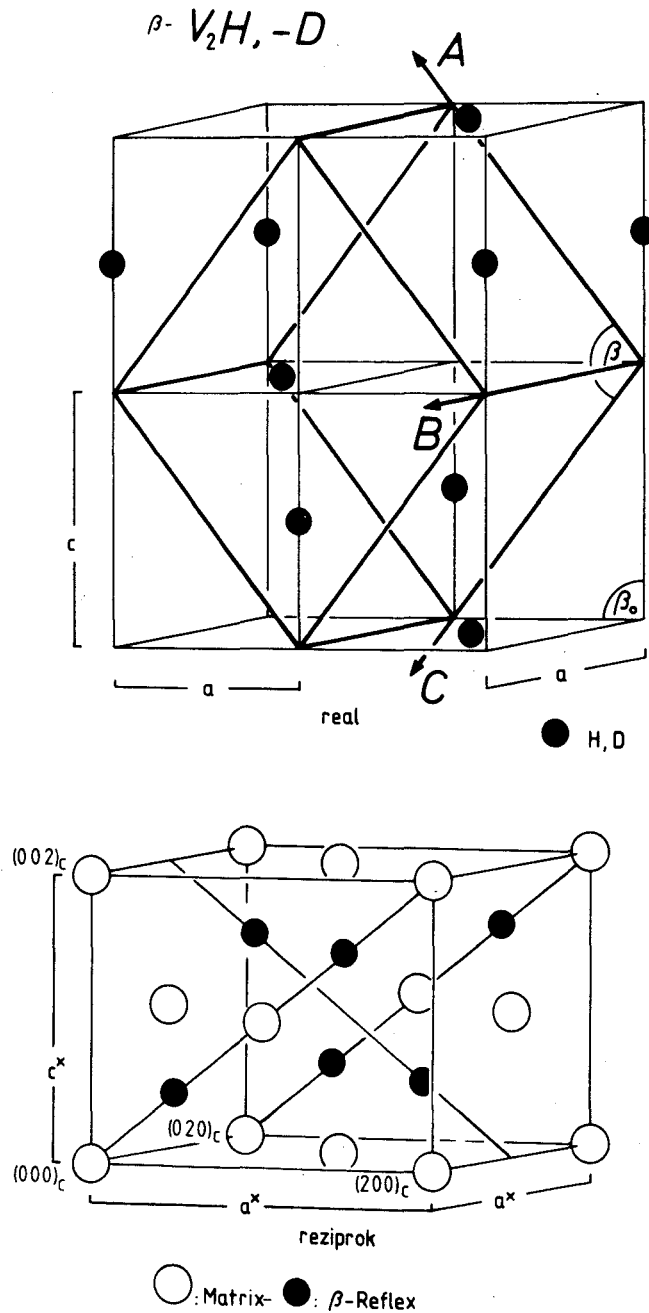


Bild 8

Reales und reziprokes Gitter der β -Phase

Im monoklinen Metallgitter mit den Elementarlängen a und c und dem Winkel β (Metallatome sind nicht dargestellt) wird die monokline Elementarzelle der β -Phase durch die Achsen A , B und C den monoklinen

Winkel β beschrieben. Da in dieser Struktur nur die O_{z1} -Plätze besetzt sind, erhält man einen stöchiometrischen Wasserstoffgehalt von 50 at. %. Die Verdopplung des Abstandes besetzter $(110)_c$ -Wasserstoffebenen im Vergleich zum Metallgitter führt zu zusätzlichen Reflexen im reziproken Gitter. In kubischer Indizierung sind diese Überstrukturreflexe vom Typ $1/2 - (110)_c$. Im elektromikroskopischen Beugungsbild beobachtet man ebene Schnitte durch das reziproke Gitter. Vergleiche Bild 8 und Bild 9.

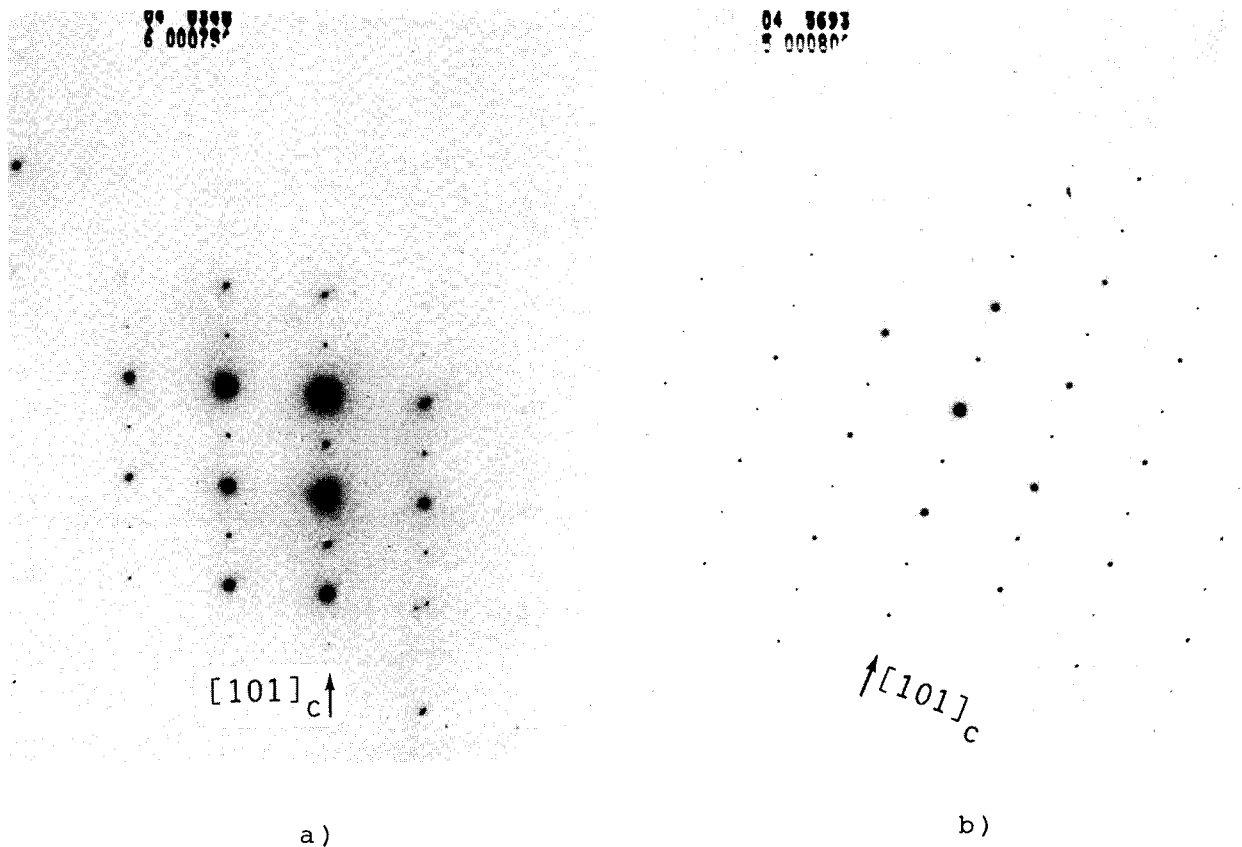


Bild 9

Eindomänenbeugungsbild der β -Phase im VH-System bei Raumtemperatur

a) $(100)_c$ -Ebene

b) $(111)_c$ -Ebene

Diese Aufnahmen sind praktisch ebene Schnitte durch das reziproke Gitter der β -Phase (Bild 8).

Im Konzentrationsbereich um 66 at. % finden die Autoren eine Tieftemperaturphase δ /61,62/.

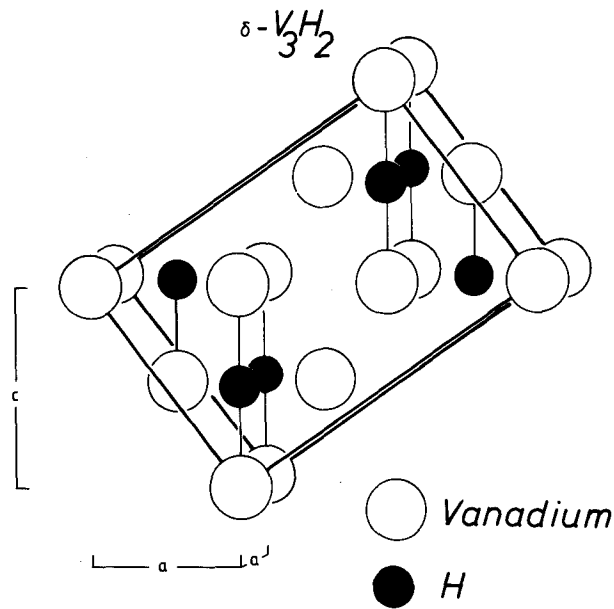


Bild 10

Monokline Elementarzelle der δ -Phase

Entsprechend der stöchiometrischen Konzentration von 66 at. % sind in dieser Phase abwechselnd zwei $(110)_c\text{-O}_z$ -Zwischengitterplätze besetzt und eine Ebene ist wasserstofffrei. Die Längen a und c charakterisieren die Verzerrung der ursprünglichen Elementarzelle des Metallgitters.

Dem Wasserstoffgehalt entsprechend sind in dieser Struktur idealerweise zwei benachbarte $(110)_c$ -Oktaederebenen von O_z -Plätzen besetzt und die nächste Ebene dieses Typs ist leer. Aufgrund des dreifachen Wiederholungsabstandes der Leerstellenebenen im Vergleich zum Abstand der $(110)_c$ -Vanadiumflächen, beobachtet man Überstrukturreflexe vom Typ $1/3 - (110)_c$. Vergleiche Bild 11 und Bild 12. Auch diese Elementarzelle ist monoklin.

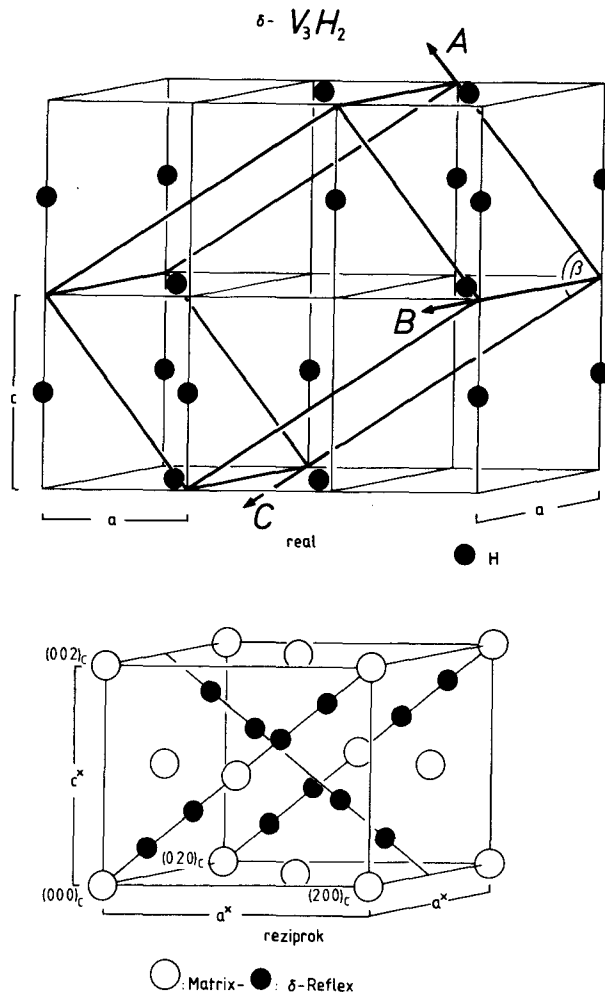


Bild 11

Reales und reziprokes Gitter der δ -Phase

Das verzerrte Metallgitter ist durch die Längen a und c festgelegt. Die Vanadiumatome auf den Ecken und Würfelmitten sind nicht eingezeichnet. Die monokline Elementarzelle der δ -Phase wird durch die Achsen A, B und C aufgespannt. Die dreifache Wiederholungslänge des Leerstellenabstandes in einer $[110]_c$ -Richtung verursacht Überstrukturreflexe vom Typ $1/3 - (110)_c$ im reziproken Gitter. Auch hier sind diese charakteristischen Reflexe im quasi-kubischen reziproken Gitter der Vanadiummatrix dargestellt.

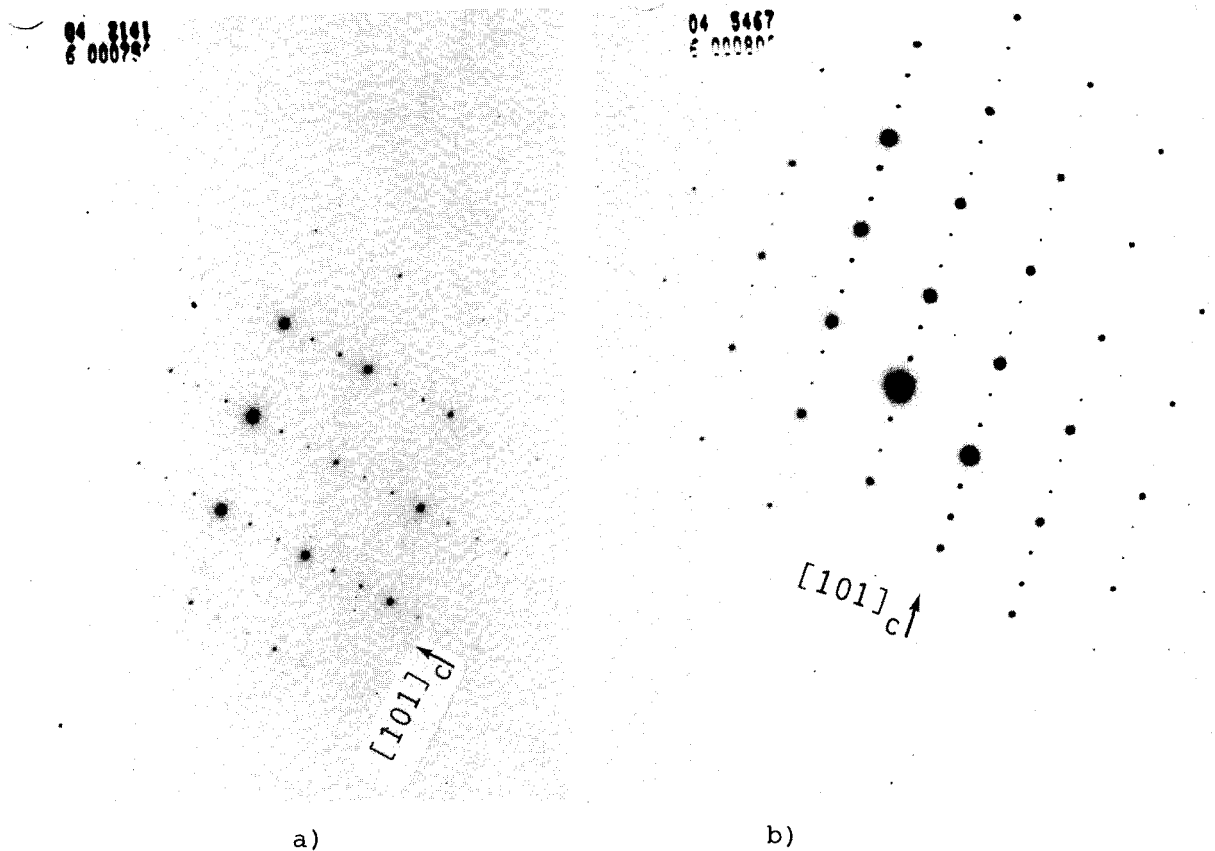


Bild 12

Eindomänenbeugungsbild der δ -Phase im VH-System bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$

a) $(1\ 0\ 0)_c$ -Ebene

b) $(1\ 1\ 1)_c$ -Ebene

Aufgrund des großen Elektronenimpulses erscheinen die Beugungsbilder als ebene Schnitte durch das reziproke Gitter. Die beiden schwachen Überstrukturreflexe zwischen zwei Matrixreflexen sind für die δ -Phase charakteristisch.

In Tabelle I werden die gemessenen Gitterverzerrungen mit Literaturwerten verglichen. Das Parameterverhältnis $\frac{c}{a}$ und damit der Winkel β liegen über den Werten der anderen Autoren. Da die Gitterparameter sich als Funktion der Konzentration /61/ und der Temperatur /46/ nichtlinear ändern, ist in der Elektronenmikroskopie mit einer relativ starken Streuung der Daten zu rechnen. Ähnliches gilt natürlich auch für die zitierten Messungen bei denen keine Konzentrations- und Temperaturangaben gemacht wurden.

Tabelle I: VH-System

Ref.	T	$\frac{x}{\text{at. \%}}$	$\frac{c}{a}$	$\frac{c}{a}$	β	β_0	Meth.
β -Phase (Bild 8)							
/23/		45		1.1	95.45°		e ⁻
/58/	RT.		3.311 $\frac{Q}{A}$ 3.002 $\frac{A}{A}$	1.103	95.61°		n
/59/	RT.			1.09 - 1.10	~95.2°	91.5°	e ⁻
	150 K			1.06 - 1.09	~94.15°		
/60/				1.10 ± .01	95.5°	95.5°	e ⁻
/x/	RT.			1.113	96.1°		e ⁻
β' -Phase (Bild 7)							
/23/		90		1.13	97°		e ⁻
δ -Phase							
/61/					77°		
/x/				1.15	78.9°		e ⁻

/x/: diese Arbeit

3.1.2. Die Phasenumwandlungen $\beta \leftrightarrow \delta$, $\beta \leftrightarrow \beta'$ und $\beta' \leftrightarrow \alpha$

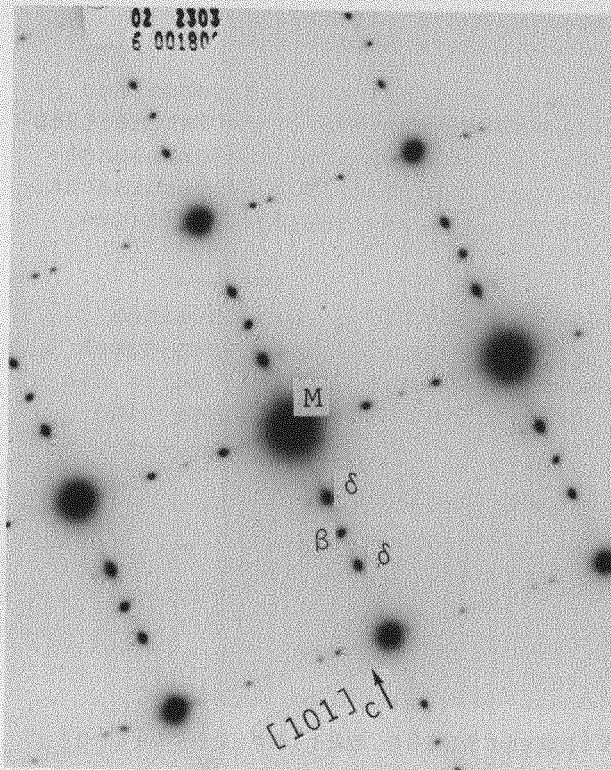
Wenn auch in der Literatur grundsätzliche Übereinstimmung bezüglich dieser Strukturen herrscht, so gibt es doch qualitative Unterschiede bei der Interpretation der Phasenumwandlungen; insbesondere ob zwei reine Phasen im T, x-Diagramm durch ein Zweiphasengebiet getrennt sind oder ob der Übergang kontinuierlich verläuft und die Zustände nur durch eine Phasengrenzlinie zu trennen sind.

Die Phasenumwandlung $\beta \leftrightarrow \delta$

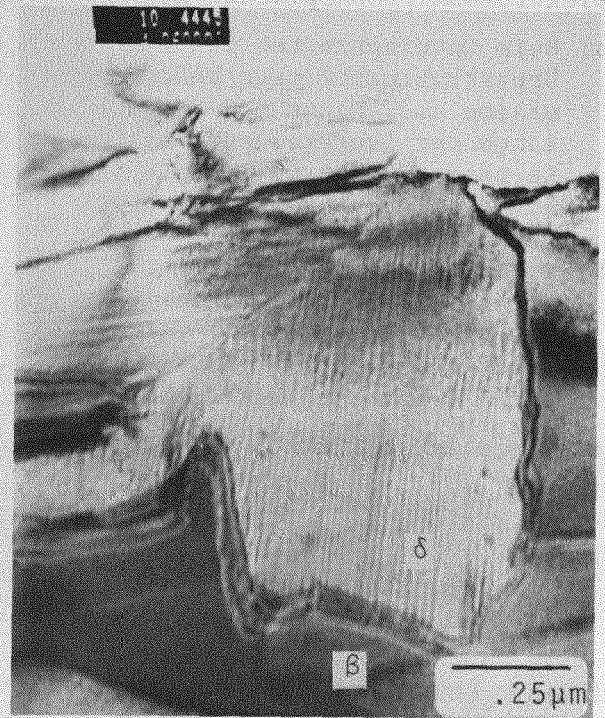
Beim Abkühlen unter die Phasengrenzlinie scheidet sich sowohl im homogenen β - als auch β' -Gebiet die δ -Phase aus. Zusätzlich zu den β -Überstrukturreflexen erscheint im Beugungsbild das charakteristische Punktmuster der δ -Phase. Die beiden Phasen liegen also räumlich getrennt in ausgeprägter Form vor (Bild 13).

Proben mit unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration zeigen verschiedene Übergangstemperaturen.

In Übereinstimmung mit Beobachtungen von Wanagel et al. /62/ zeigen die Ausscheidungen der δ -Phase eine feine Streifung. Da die zusätzlichen Reflexe der δ -Phase in der $[110]_C$ -Richtung stark ausgedehnt sind wird dieser Befund schon von den genannten Autoren als Morphologieeffekt interpretiert. Danach erscheint die δ -Phase im Zweiphasengebiet als sehr dünne Platten parallel zu $(110)_C$ -Ebenen in der β -Matrix.



a)



b)



c)



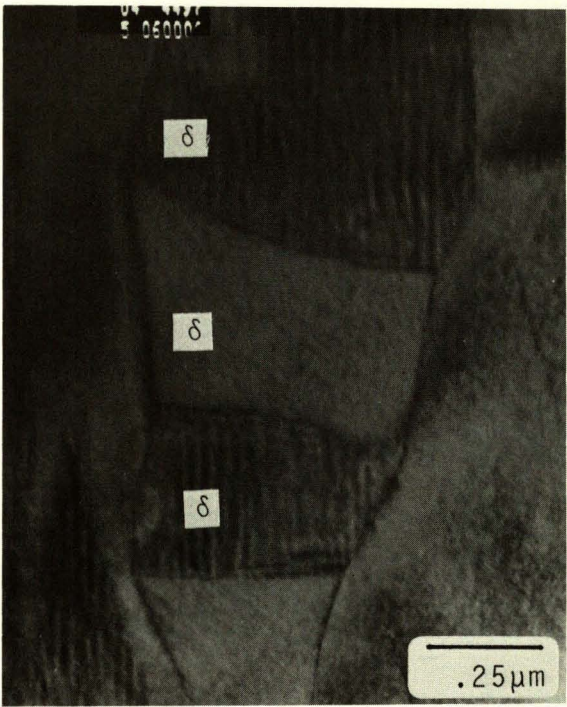
Bild 13

Bild 13

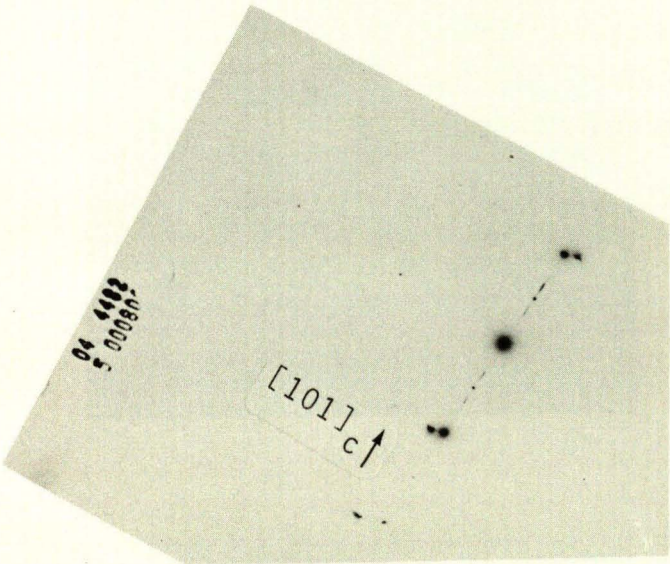
Elektronenmikroskopischer Nachweis des Zweiphasengebiets $\beta + \delta$

- a) Beim Unterschreiten der Phasengrenzlinie $\beta \rightarrow \beta + \delta$ tauchen neben den β -Überstrukturreflexen beim halben Matrixreflexabstand weitere Intensitätsmaxima auf. Diese $1/3$ -Reflexe werden durch die dreifache Wiederholungslänge der Leerstellenebenen im Wasserstoffgitter der δ -Phase verursacht. Da beide Überstrukturreflextypen gleichzeitig nebeneinander vorliegen, muß das Zweiphasengebiet $\beta + \delta$ existieren.
- b) Im Hellfeldbild erscheinen die Bereiche der δ -Phase häufig in einem streifenförmigen Moirékontrast. Da die Phasengrenzfläche schräg durch die Probe verläuft ist die δ -Ausscheidung in dieser Aufnahme durch den charakteristischen Keilkontrast umgeben. Die Begrenzungsflächen sind nicht kristallographisch.
- c) Temperaturerhöhung führt zum Schrumpfen der δ -Gebiete.

Diese Interpretation wird durch Kippversuche weiter bestätigt. Liegen die Flächennormalen der δ -Platten nämlich parallel zum Elektronenstrahl, so führen schon kleine Gitterparameterunterschiede und relative Verdrehungen der Platten zur Ausbildung von Moirémustern. Kleine Verkippungen der Probe führen zu großen Kontraständerungen (Bild 14).



a)



b)

Bild 14

Orientierungsabhängiger Kontrast der δ -Phase

Große Bereiche der δ -Phase sind in Domänen sehr unterschiedlichen Kontrastes aufgespalten.

- a) Neben dem bekannten Moirékontrast findet man Gebiete mit einem sehr feinen Streifenkontrast.
- b) In Feinbereichsbeugungsbildern dieser Orientierung beobachtet man eine starke Ausdehnung der δ -Reflexe. Die Richtung dieser Ausschmierung weist in senkrechter Richtung zur Streifung.

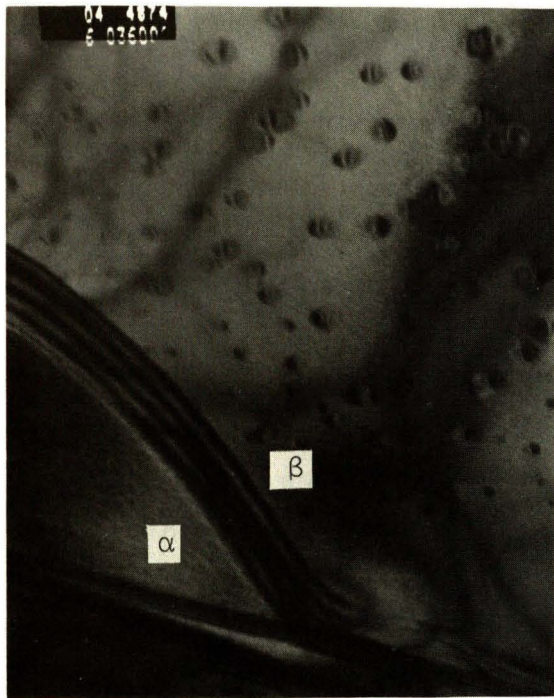
Die beiden Phänomene lassen sich durch sehr dünne plattenförmige Ausscheidungen der δ -Phase in der β -Matrix erklären, die bei Beobachtung senkrecht zur Plattennormale die Streifung und Reflexverschmierung und bei paralleler Beobachtungsrichtung das Moirémuster aufgrund der Gitterparameterdifferenz erscheinen lassen.

Die Phasenumwandlung $\beta \leftrightarrow \beta'$

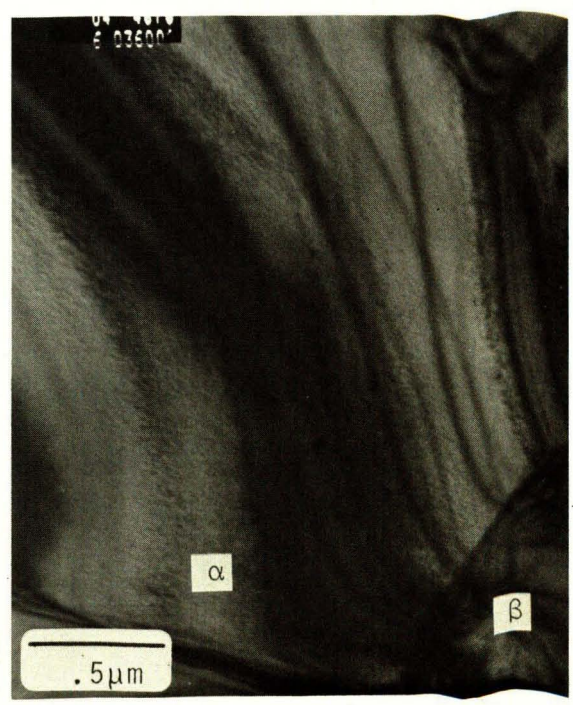
Bei weiterer Temperaturerhöhung beobachtet man in Übereinstimmung mit Neutronen /58/ und Röntgenmessungen /63/ einen kontinuierlichen Intensitätsabfall bis zur vollständigen Transformation. Im Hellfeldbild wurde keine Ausscheidung einer neuen Phase und keine Anzeichen eines Zweiphasengebietes gesehen.

Die Phasenumwandlung $\beta' \leftrightarrow \alpha$

Die drastische Gitterumwandlung von tetragonal zu kubisch mit gleichzeitiger Umbesetzung von Oktaeder- zu Tetraederplätzen geschieht nicht kontinuierlich, sondern durch Nukleation von α -Gebieten und anschließendem Wachstum in einem sehr schmalen Zweiphasengebiet (Bild 15).



T →



T →

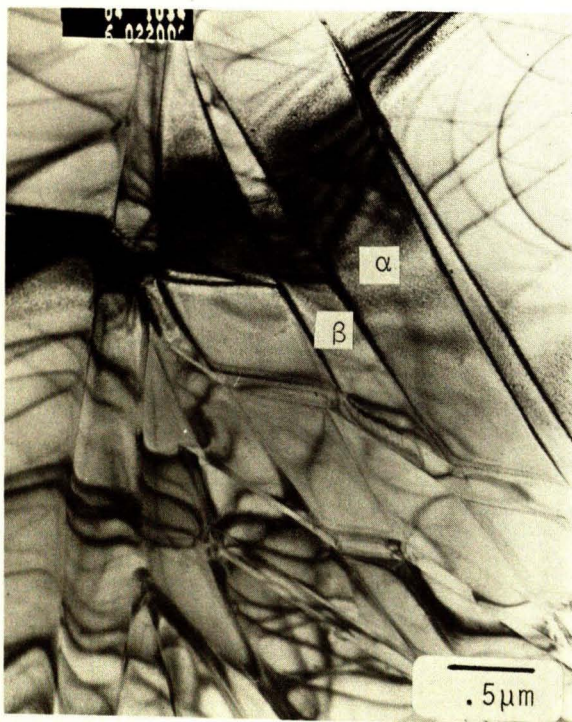
Bild 15

Wandernde α - β - Phasengrenze

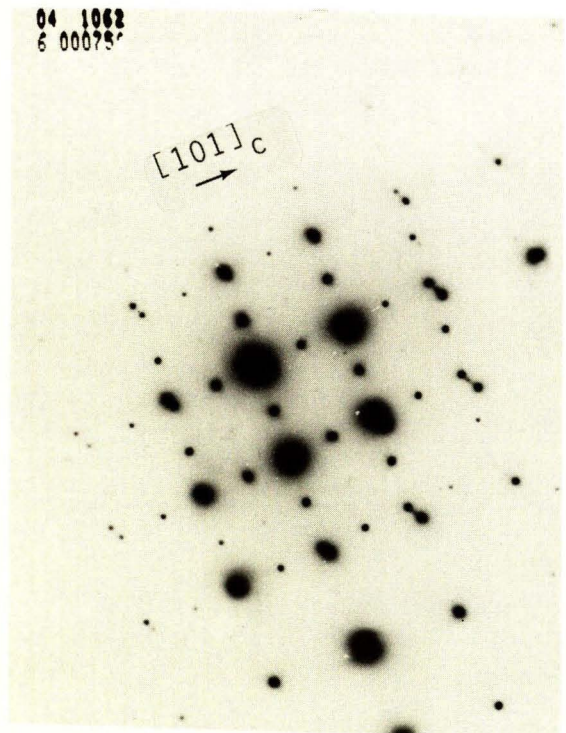
Bei Temperaturerhöhung schrumpft im Zweiphasengebiet der Volumenanteil der β -Phase entsprechend dem Hebelgesetz. Da die Phasengrenzfläche schräg durch die Probe verläuft, beobachtet man ein charakteristisches Streifenmuster, wie es aus der Optik als 'Kontrast am Keil' bekannt ist. In den β -Gebieten sind deutlich die kohärenten Ausscheidungen der α -Phase, die vom schnellen Abkühlen herrühren, zu erkennen. Sie werden beim Durchlaufen der Phasengrenze aufgelöst.

Die Phasenumwandlung $\beta \leftrightarrow \alpha$

Auch bei sehr geringen Wasserstoffkonzentrationen sind die plattenförmigen Ausscheidungen der β -Phase durch scharfe Phasengrenzflächen von der Matrix getrennt. Mit großer Beugungsblende erhält man in diesem Zweiphasengebiet Beugungsbilder die Reflexe beider Zustände enthalten /35/ (Bild 16).



a)



b)

Bild 16

β -Platten in der α -Matrix

- a) In der verdünnten α -Phase scheiden sich bei Unterschreitung der Löslichkeitsgrenze plattenförmige Hydride der β -Phase aus.
- b) Schließt der Probenbereich der zur Beugung beiträgt sowohl α - als auch β -Phase ein, so tauchen in $(100)_c$ -Ebenen neben dem quadratischen Reflexgitter der kubischen α -Phase auch die Überstrukturreflexe und die verschobenen Matrixreflexe des monoklin verzerrten Hydrids auf.

3.2.1. Die geordneten Strukturen β , δ und γ

Die ungeordnete α -Phase und die geordnete β -Phase sind den gleichnamigen Strukturen im VH-System isomorph. Der Existenzbereich der reinen β -Phase wird im VD-Phasendiagramm jedoch wesentlich schmaler angegeben (Bild 4). Eine genaue Bestimmung der Gitterparameter und der Metallgitterverzerrungen aufgrund der Deuteriumordnung findet man in Röntgenbeugungsuntersuchungen von Jo et al. /32/. Da in der δ - und der γ -Phase ein Untergitter der Tetraederplätze geordnet besetzt ist, kommt es hier nur zu geringen Abweichungen von der kubischen Symmetrie.

Die Elementarzelle der δ -Phase ist flächenzentriert-orthorhombisch und isomorph mit der bekannten β -NbH-Struktur (Bild 18).

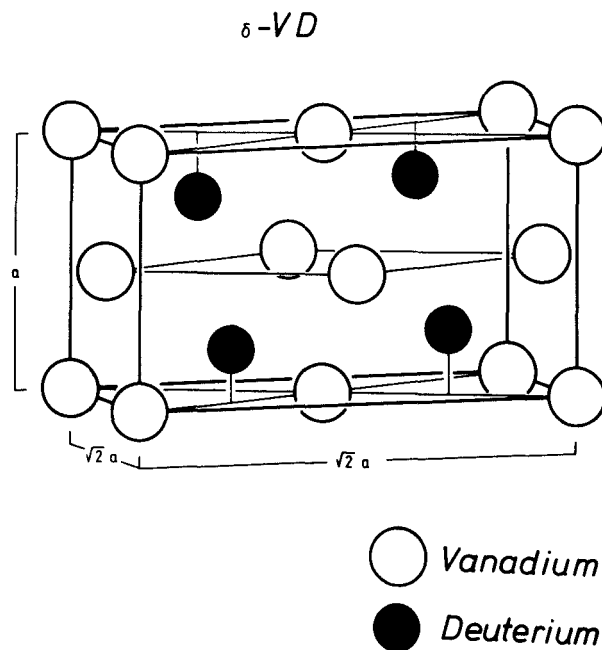


Bild 18

Flächenzentriert-orthorhombische Elementarzelle der δ -Phase

Die Besetzung von Tetraeder-Zwischengitterplätzen verursacht nur geringe Verzerrungen im kubisch-raumzentrierten Vanadiumgitter. Die Symmetrie des Wasserstoffgitters erfordert aber eine Verdopplung der Elementarzelle. Sie ist um 45° gegen das Metallgitter verdreht. Unter Vernachlässigung kleiner Scherkomponenten ist die Elementarzelle durch die Metallgitterkonstante a und deren Flächendiagonale $\sqrt{2}a$ begrenzt.

Da dieser Struktur eine Deuteriumkonzentration von 100 at. % entspricht sind im unterstöchiometrischen Existenzbereich Leerstellen im Tetraederuntergitter der δ -Phase verteilt.

Bei Temperaturerniedrigung ordnen diese Deuterium-Leerstellen. Dieser neue Ordnungszustand heißt γ -Phase und muß durch eine in z-Richtung verdoppelte Elementarzelle beschrieben werden (Bild 20).

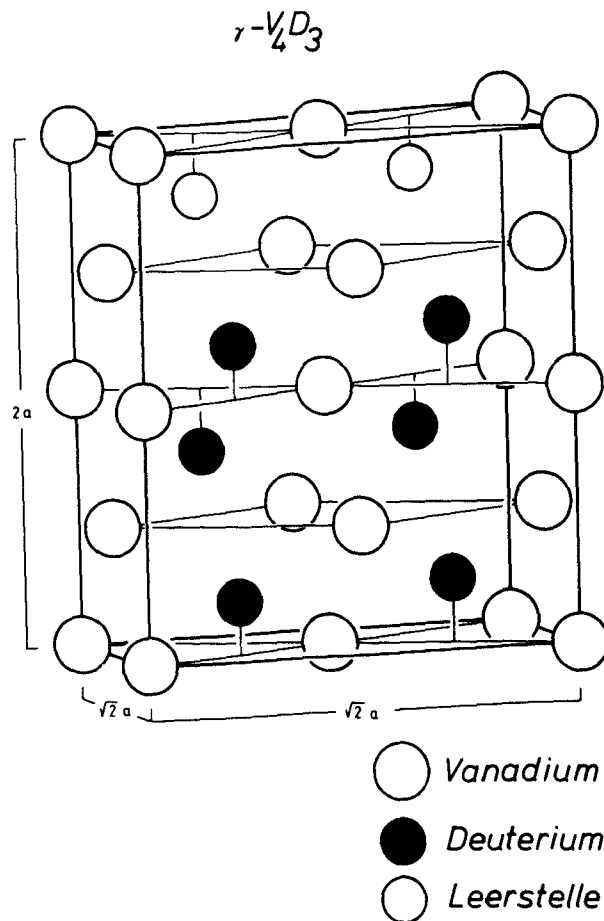


Bild 20

Orthorhombische Elementarzelle der γ -Phase

Zur Beschreibung der Leerstellenordnung im Deuteriumgitter, muß die Elementarzelle der δ -Phase in z-Richtung verdoppelt werden. In der γ -Phase sind dann jeweils zwei Tetraederplätze in den Höhen $z = 1/8$, $z = 3/8$ und $z = 5/8$ der elementaren Länge $2a$ besetzt, während die beiden Gitterplätze bei $z = 7/8 \cdot 2a$ frei bleiben. Diese Leerstellenordnung ist für eine Vielzahl zusätzlicher Reflexe verantwortlich (Bild 21 und Bild 24).

Die Leerstellenordnung führt zu einer Vielzahl neuer Überstrukturreflexe vom Typ $1/4 (200)_c$ im reziproken Gitter (Bild 21).

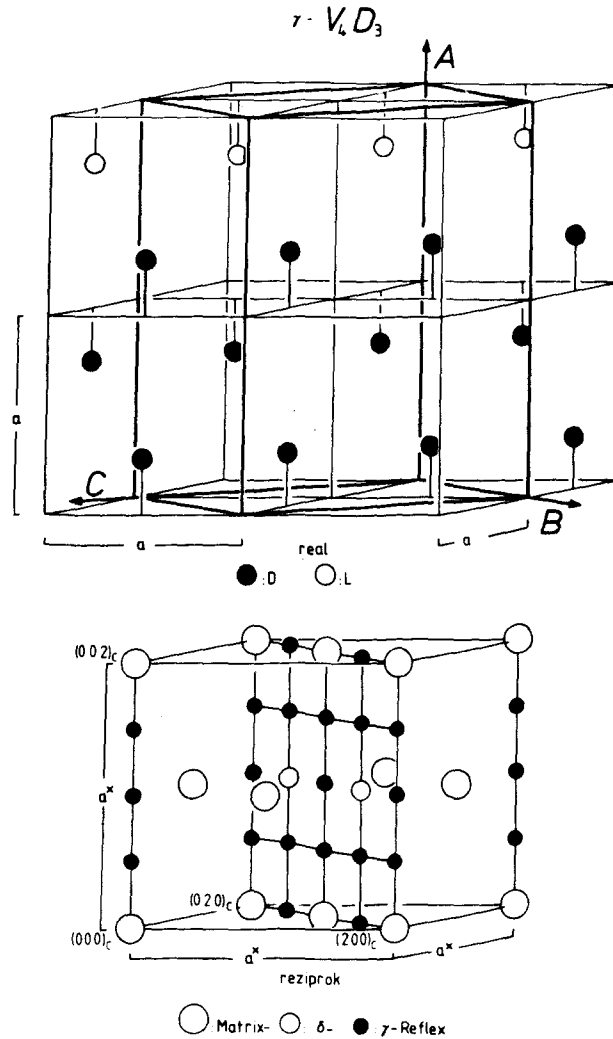


Bild 21

Reales und reziprokes Gitter der γ -Phase

In den acht quasikubischen Elementarzellen des Metalls (Vanadiumatome sind nicht eingezeichnet) ist die Orientierung der Grundzelle der γ -Phase mit den Achsen A, B und C dargestellt. Die Deuteriumplätze in der Höhe $7/8 \cdot 2a$ bleiben systematisch frei. Die vierfache Wiederholungslänge dieser Leerstellenebenen führt zur Bildung neuer Überstrukturreflexe, u.a. vom Typ $1/4 - (200)_c$. Da die Leerstellenordnung im Untergitter der δ -Phase abläuft bleiben deren Reflexe erhalten. Dieser Struktur entspricht ein Deuteriumgehalt von 75 at. %.

Im überstöchiometrischen Bereich, also bei Konzentrationen über 75 at. % beobachtet man im Elektronenmikroskop kleine, systematische Verschiebungen der Überstrukturreflexe von den "stöchiometrischen" Positionen weg (Bild 22). Dieses Phänomen wird in Kapitel 4.3. diskutiert.

$[001]_c$

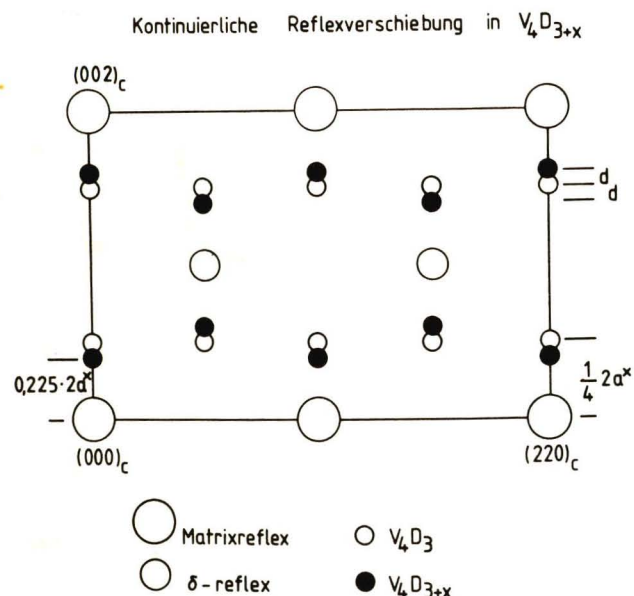
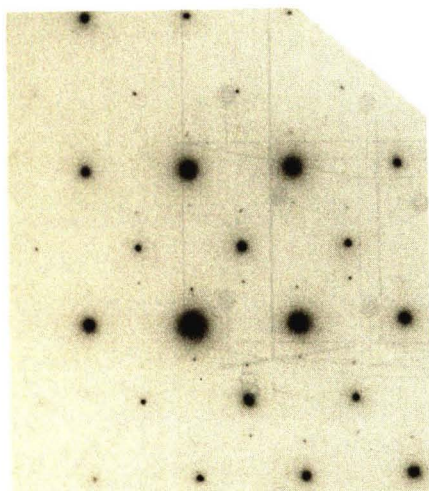


Bild 22

Reflexverschiebung in der überstöchiometrischen γ - V_4D_{3+x} -Phase

Im elektronenmikroskopischen Feinbereichsbeugungsbild sind die Überstrukturreflexe der γ -Phase $\bullet$ in systematischer Weise um kleine Beträge d von ihren stöchiometrischen Lagen $\circ$ bei $1/4 - (002)_c$ verschoben.

Probenorientierung: $(110)_c$

Probentemperatur: -190°C

Der gemessenen reziproken Länge $0,225 \cdot (002)_c$ entspricht im realen Raum eine Entfernung von 4,444 Deuteriumebenenabständen $a/2$.

Die ζ -Phase macht sich in Präzisions-Differential-Thermo-Messungen als Anomalie bemerkbar [13,64]. Bild 23 zeigt ein Beispiel einer Wärmeflußmessung. Strukturdaten sind noch nicht verfügbar.

DSC Data for VD.755

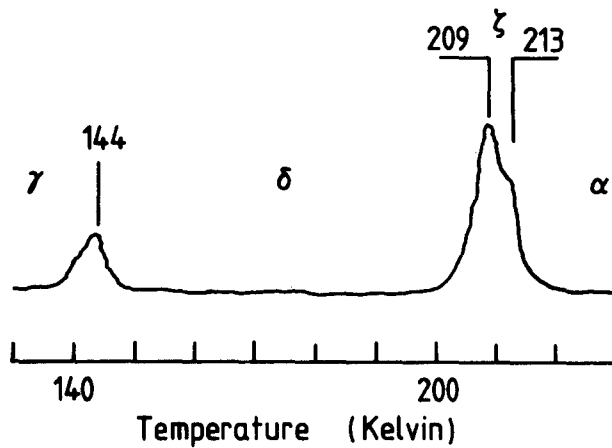


Bild 23

DTA-Anomalie im Bereich der ζ -Phase /64/

Neurere Thermoanalysemessungen von R.L. Tober zeigen einen Doppelpeak bei 211 K, der den Existenzbereich der ζ -Phase einschließt.

Die gemessenen Abweichungen der β -Phase von der kubischen Symmetrie werden in Tabelle II mit Literaturwerten verglichen. Die elektronenmikroskopischen Daten liegen geringfügig über den Vergleichswerten. Aufgrund der Referenz /78/ kann diese Tendenz nicht durch eine starke Konzentrationsabhängigkeit des $\frac{c}{a}$ -Verhältnisses erklärt werden. Die Streuung zwischen den einzelnen Angaben liegen vielmehr in der gleichen Größenordnung. Die Gitterverzerrungen in der δ - und γ -Phase sind aufgrund der Tetraederplatzbesetzung sehr gering. Die Autoren /56/ bezeichnen das Metallgitter als quasikubisch.

Tabelle II: VD-System

Ref.	T	$\frac{x}{\text{at. \%}}$	$\frac{c}{a}$	$\frac{c}{a}$	β	β_0	Meth.
β -Phase (Bild 8)							
/30/	RT.			1.1	95.45°	91°	x
/34/	RT.	51	3.296 Å 3.005 Å	1.097	95.30°		n
/56/			3.295 Å 3.011 Å	1.094	95.14°		x
/78/	RT.	10-43	3.287 Å 3.009 Å	1.092	95.06°		x
		53-70	3.307 Å 3.020 Å	1.095	95.19°		
/x/	RT.			1.101	95.52°		e ⁻

Ref.	T	x	A	B	C	
δ -Phase (Bild 19)						
/78/			3.15 Å	4.48 Å 4.45 Å oder	4.45 Å 4.48 Å	x
/56/	-94 °C	77	3.158 Å	4.466 Å	4.466 Å	n
γ -Phase (Bild 21)						
/56/	-185 °C	72	6.286 Å	4.445 Å	4.445 Å	n

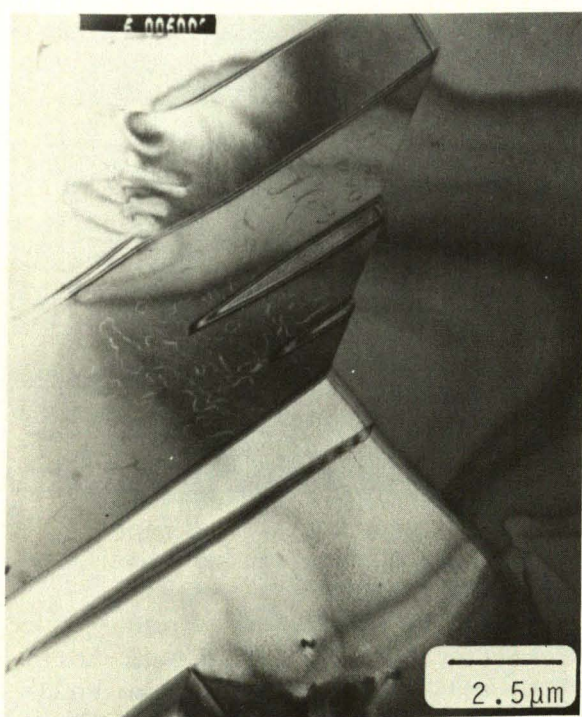
/x/: diese Arbeit

3.2.2. Die Phasenumwandlungen $\gamma \leftrightarrow \delta$ und $\delta + \zeta \rightarrow \alpha$

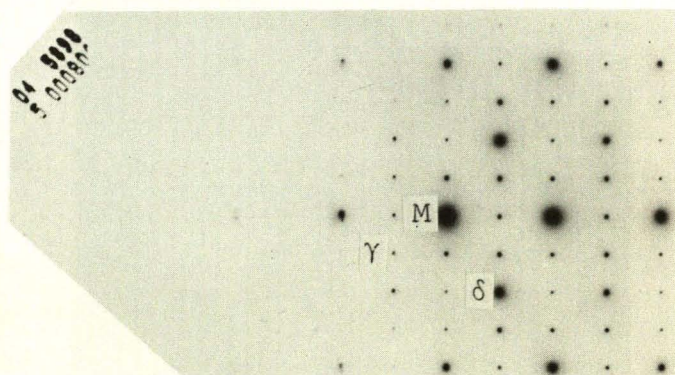
Topologisch unterscheiden sich die veröffentlichten VD-Phasendiagramme nur in der Beschreibung der Umwandlung zwischen γ - und δ -Phase und im Bereich der ζ -Phase.

$\gamma \leftrightarrow \delta$

Im Elektronenmikroskop beobachtet man bei der Phasenumwandlung $\gamma \leftrightarrow \delta$ keine Veränderung des Domänenbildes und keine Phasengrenzlinien tauchen auf. Antiphasengrenzen, also Störungen in der Periodizität des Wasserstoffkristalls werden auch oberhalb der Umwandlungstemperatur beobachtet. Diese Temperatur ist durch das Ende des kontinuierlichen Intensitätsabfalls der γ -Übersstrukturreflexe charakterisiert (Bild 24).



a)



b)

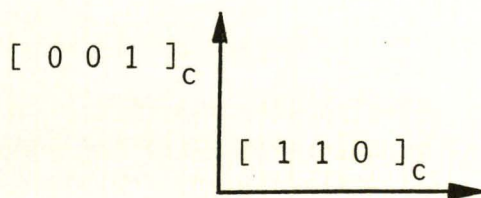


Bild 24

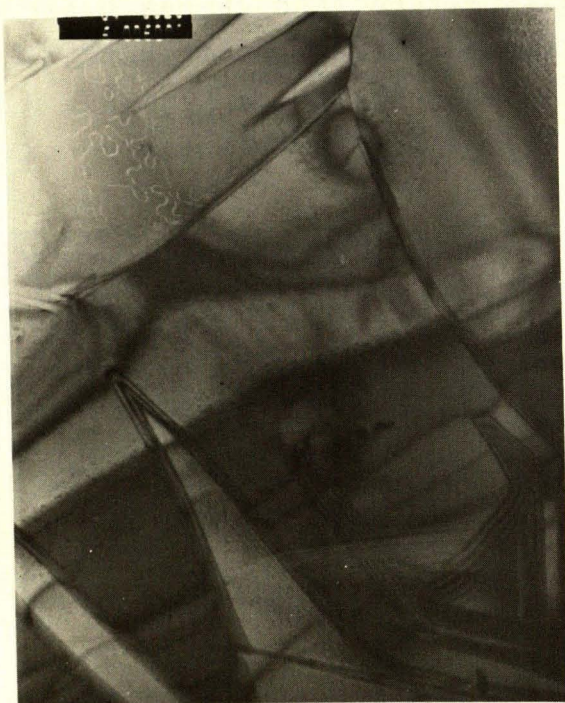
Beobachtungen der Umwandlung $\gamma \leftrightarrow \delta$

- Die Bereiche der γ -Phase bestehen aus einzelnen Domänen verschiedener Orientierung. Die Antiphasengrenzlinien treten auch in der δ -Phase auf und sind nicht für die γ -Phase typisch.
- Das Feinbereichsbeugungsbild einer einzelnen Domäne in $(1\ 1\ 0)_c$ -Orientierung läßt die drei verschiedenen Reflexintensitäten der Matrix M, des Tetraederplatztyps δ und der Leerstellenordnung γ erkennen. Bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur nimmt die Intensität der γ -Reflexe kontinuierlich ab und das Domänenmuster bleibt erhalten.

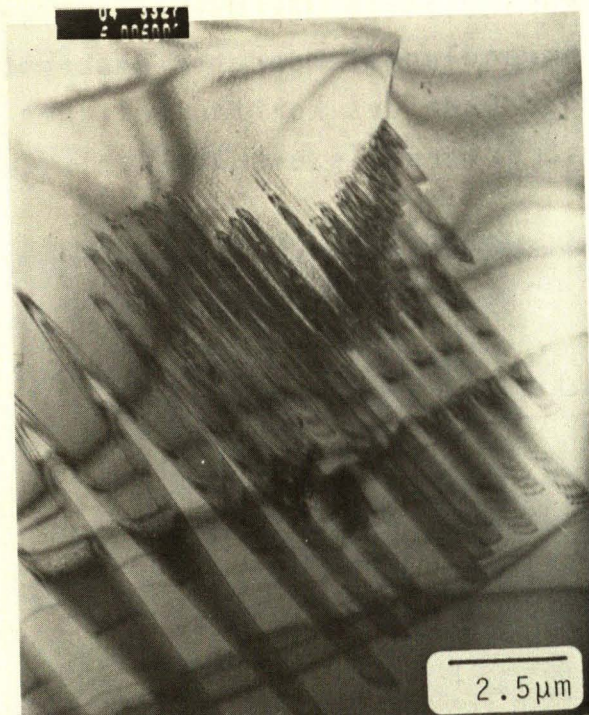
$\delta \leftrightarrow \zeta \leftrightarrow \alpha$

Im Existenzbereich der ζ -Phase tritt eine plötzliche Verfeinerung des Domänenbildes auf (Bild 25), die der Anomalie der DTA-Signale entspricht (Bild 19). Aufgrund des geringen Temperaturbereiches und des schlechten Auflösungsvermögens konnten weder in der Elektronenbeugung noch bei Pulvermessungen in Neutronenstreuexperimenten Strukturdaten gefunden werden.

Wahrscheinlich kann hier erst die Neutronenbeugung an einem Einkristall verlässliche Informationen liefern.



a)



b)

Bild 25

Beobachtung der Umwandlung $\delta \leftrightarrow \zeta \leftrightarrow \alpha$

Im Existenzbereich der ζ -Phase wird im Elektronenmikroskop eine sehr heftige Veränderung des Domänenbildes beobachtet. a) Die δ -Phase zeigt im Hellfeldbild die gleichen Phänomene wie die γ -Phase. Man beobachtet Domänen- und Antiphasengrenzen. b) Im Umwandlungsbereich findet eine deutliche Verfeinerung des Domänenmusters und eine starke Zerfransung der Phasengrenzflächen statt. Gleiche Probenstelle.

Bild 26 beschreibt die Umwandlungen wie sie im Elektronenmikroskop beobachtet werden.

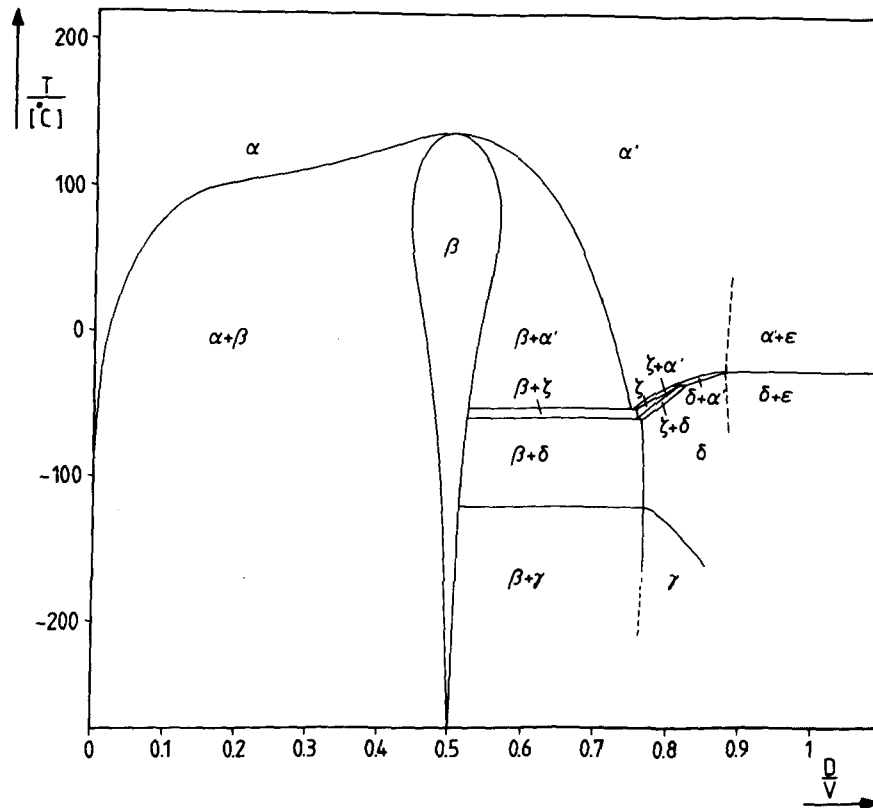


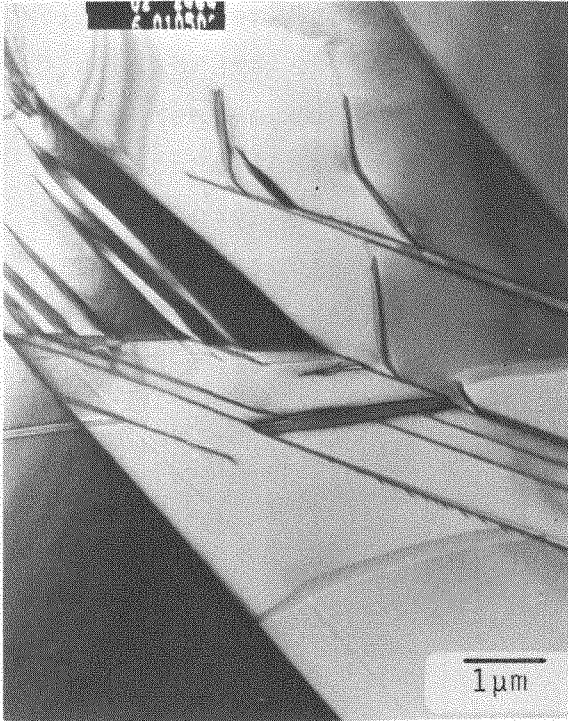
Bild 26

Vanadium-Deuterium-Phasendiagramm

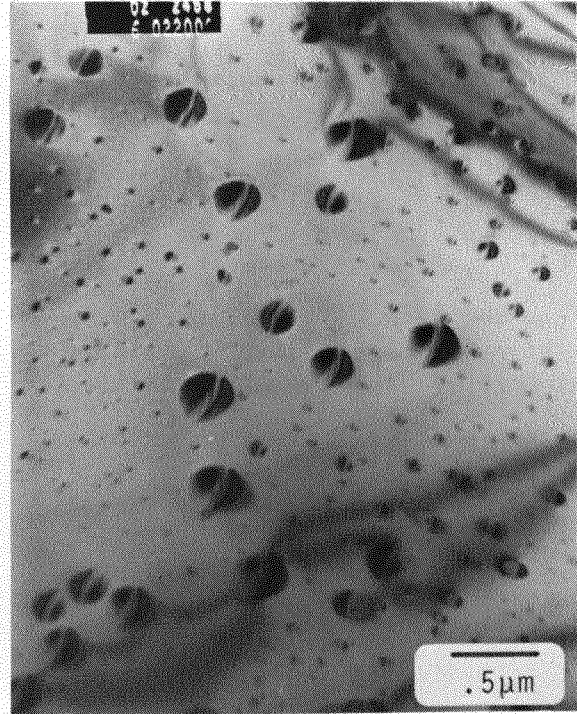
Als Funktion der Temperatur und der Konzentration sind die Existenzbereiche der Vanadiumdeuteride eingezeichnet. Dieses Diagramm stimmt mit den beschriebenen Beobachtungen überein. Zwischen der γ - und der δ -Phase wurden keine Anzeichen eines Zweiphasengebietes sondern eine kontinuierliche Umwandlung gefunden. Auch hier wurde die ϵ -Phase nicht im Elektronenmikroskop beobachtet. Die Umwandlungstemperaturen wurden von Schober übernommen (Bild 4). In dem Bereich der γ -Phase, in dem Umwandlungen zwischen kommensurablen und inkommensurablen Zuständen ablaufen, sind aus Mangel an verlässlichen Daten noch keine Phasengrenzlinien eingezeichnet (Kapitel 4.3.).

3.3. Besondere morphologische Beobachtungen im VH- und VD-System

Interessant an diesen Zweiphasengebieten ist, daß die Strukturen, die sich doch aufgrund der Wasserstoffkonzentrationsdifferenz sehr stark in der Gitteraufweitung und in der Symmetrie unterscheiden, in den elektronenmikroskopischen Proben doch kohärent nebeneinander vorliegen. Der größte strukturelle Unterschied von benachbarten Phasen besteht zwischen der α - und β -Phase. In der verdünnten Lösung scheiden sich bei langsamen Abkühlen unter die Phasengrenzlinie Platten der β -Phase auf (10 3 3)_c-Ebenen aus /65/. Die Gebiete der α -Phase verarmen sehr bald an Wasserstoff bis zum reinen Vanadium. Diese Platten sind die Gleichgewichtsmorphologie (Bild 16). Schreckt man die Proben jedoch sehr schnell ab, so wird eine ellipsoide Nichtgleichgewichtsmorphologie beobachtet. Diese Ausscheidungen sind ebenfalls versetzungsfrei (Bild 27). Im Gegensatz zum Niob werden keine Zwischengitterversetzungsringe ausgestoßen. Bei Erwärmung lösen sich die Ausscheidungen im Vanadium wieder auf.



a)



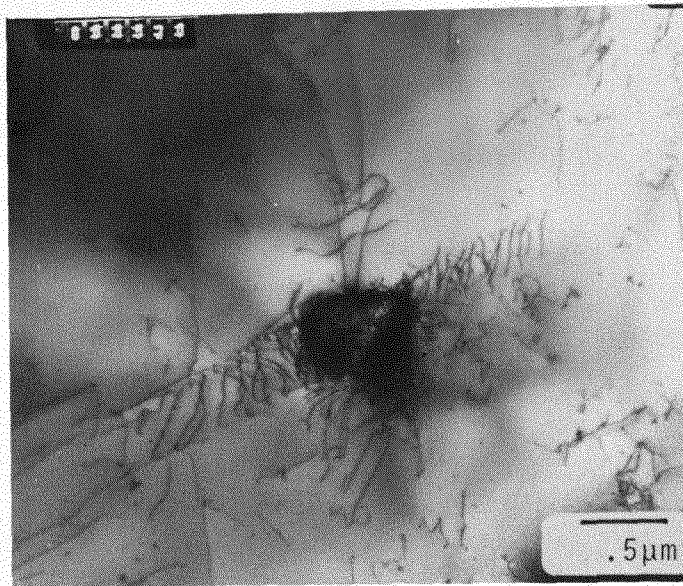
b)



c)



d)



e)

Bild 27

Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmorphologie der β -Phase

- a) Beim langsamen Abkühlen unter die Phasengrenze scheidet sich die β -Phase in Form dünner Platten in der verdünnten Lösung aus.
- b) Schreckt man die Proben jedoch sehr schnell ab, so beobachtet man globuläre Nichtgleichgewichtsausscheidungen der β -Phase. Der Kontrast entsteht durch Gitterverzerrungen aufgrund des größeren Gitterparameters des Hydrids.
- c) Man beobachtet sowohl homogene als auch inhomogene Nukleation an Korngrenzen. Die Ausscheidungen sind stets kohärent.
- d) Bei geringeren Abschreckgeschwindigkeiten werden auch Zwischenstufen in der Morphologie zwischen sphärischen und plattenförmigen Ausscheidungen erreicht.
- e) Gleichermaßen behandelte Niob-Wasserstoffproben zeigen stark inkohärente Hydridpartikel die in charakteristischer Weise Zwischengitterversetzungsringe bei ihrer Entstehung ausstoßen.

Aufgrund der Krümmung des Existenzbereiches der β -Phase im T,x-Diagramm schließt man, daß sich bei Temperaturen um 100 °C große Mengen von Leerstellen im Wasserstoffkristall befinden. Beim schnellen Abschrecken sammeln sich diese in Form kleiner α -Ausscheidungen (Bild 28). Bei Temperaturerhöhung werden diese Ausscheidungen beweglich und wachsen durch Verschmelzen zu größeren α -Gebieten zusammen oder werden von einer wandernden α - β -Phasengrenze aufgelöst (Bild 15).

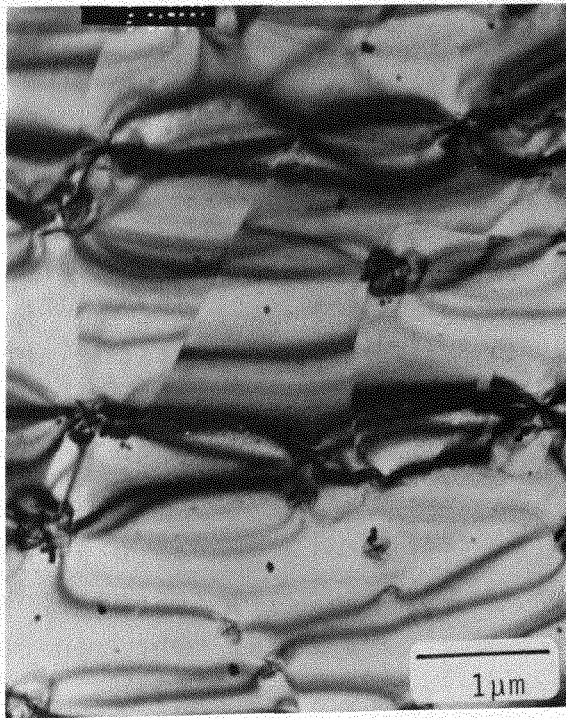


Bild 28

Nichtgleichgewichtsausscheidungen der α -Phase in β

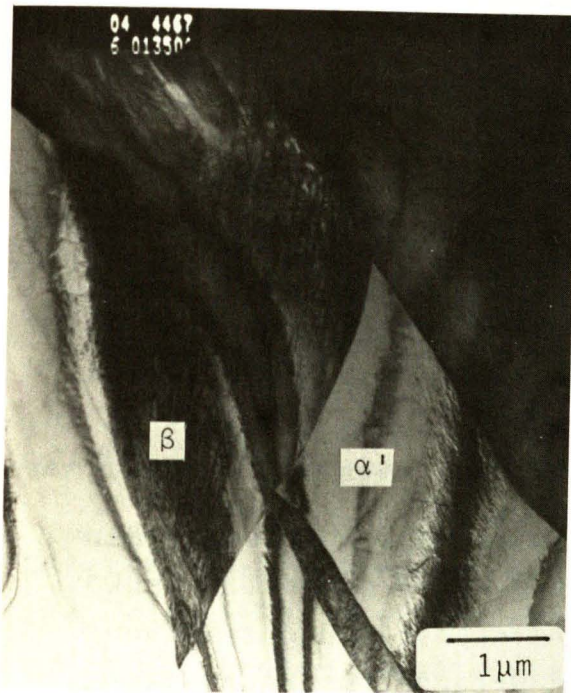
Durch sehr schnelles Abkühlen können die Leerstellen im unterstöchiometrischen Bereich der β -Phase in Form kleiner α -Ausscheidungen gesammelt werden. Eine leichte Tendenz zur inhomogenen Nukleation an den Domänengrenzen der β -Phase ist festzustellen.

Die größten Abschreckgeschwindigkeiten werden dadurch erreicht, daß die Proben zunächst auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes abgekühlt werden, dann der beobachtete Probenbereich mit dem fokussierten Elektronenstrahl über die Phasengrenzlinie erhitzt und durch Defokussierung abgeschreckt wird. Das beschriebene Verhalten der Nichtgleichgewichtsausscheidungen macht das System geeignet, Probleme der Nukleationstheorie, der Diffusion und der Elastizität zu studieren.

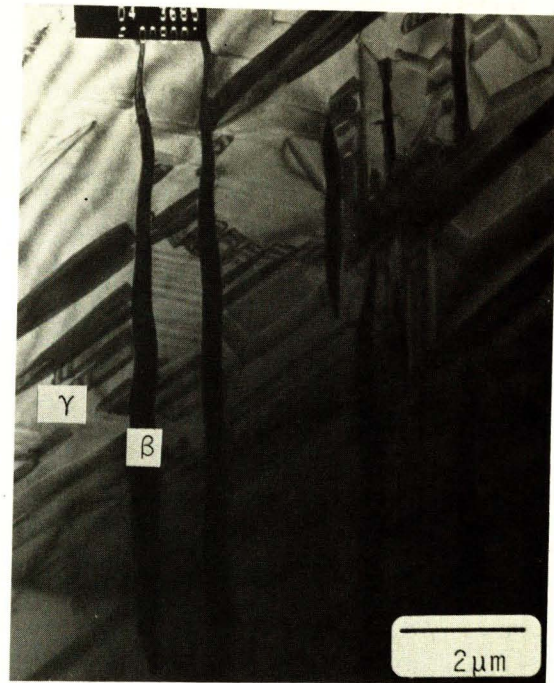
Im Vanadium-Deuterium-System beobachtet man die gleichen Phänomene.

Morphologie in VD

Wie bereits erwähnt scheidet sich bei geringer Wasserstoffkonzentration die β -Phase in Form dünner Platten in der kubischen α -Matrix aus (Bild 16). Die Ausscheidungen erscheinen im elektronenmikroskopischen Bild hell und klar. Kühlt man jedoch Proben mit Deuteriumgehalten um die 70 at. % ab, so bildet die β -Phase bei der Ausscheidung aufgrund der Fehlanpassung im geordneten Gitter der Tieftemperaturphasen eine hohe Dichte von Zwillingsgrenzen, die im Elektronenmikroskop dunkel erscheinen (Bild 29). Diese β -Gebiete sind nicht mehr von Ebenen eingeschlossen, sondern haben unregelmäßige Formen.



a)



b)

Bild 29

β -Ausscheidungen bei hohen Wasserstoffkonzentrationen im VD-System

Während sich die β -Phase in der verdünnten Lösung plattenförmig ohne Defektbildung ausscheidet, wächst sie im Konzentrationsbereich um 70 at. % Deuterium aufgrund der Fehlanpassung sowohl in der α' -Phase als auch in den geordneten Strukturen unter starker Zwillingsbildung. Diese Gitterstörungen lassen die β -Gebiete, die nicht durch ebene Flächen begrenzt sind, dunkel erscheinen. Bei Temperaturerhöhung über die β - α' -Phasengrenze lösen sich diese Bereiche auf, ohne Versetzungen zu hinterlassen.

a) β -Ausscheidung in α' -Phase bei Raumtemperatur

b) β -Ausscheidungen im Vielbereich des γ -Phasen bei -190°C .

4. Diskussion

Die elektronenmikroskopischen Beobachtungen bestätigen die etablierten Strukturen in den entsprechenden Konzentrationsbereichen, die Bevorzugung von unterschiedlichen Zwischengitterplatztypen in diesen Phasen und den großen Isotopeneffekt.

4.1. Interpretation der Tetraeder-Oktaeder-Umverteilung und des Isotopeneffektes

Die Umverteilung des Wasserstoffs vom Tetraedergitter in der α -Phase zur Oktaederbesetzung in der β -Phase erklärt Somenkov et al. /81/ durch eine stärkere Energieaufspaltung zwischen erlaubten und verbotenen Plätzen für Oktaederbesetzung in geordneten Strukturen im Vergleich zur Tetraederbesetzung. Die Größe der Energieaufspaltung hängt vom Betrag der Tetragonalität ab, die im Oktaederfall bei Vanadium 10 % beträgt, während die Ta_2O_5 -Struktur um nur 2 % verzerrt ist. Die Diskussion des Modells liefert Argumente, daß auch bei relativ großen Energiedifferenzen zwischen Oktaeder- und Tetraederplatzbesetzung in der ungeordneten α -Phase die energetische Bevorzugung zwischen erlaubten Oktaeder- und Tetraederplätzen in den geordneten Strukturen sehr gering sein können. Kleine Energiedifferenzen führen so zur Ausbildung sehr verschiedener Strukturen und drastischer Unterschiede im T,x-Phasendiagramm.

Der starke Isotopeneffekt in den Umwandlungstemperaturen der β -Phase wird von Entin et al. /82/ durch die unterschiedlichen Beiträge der lokalisierten Schwingungen aufgrund der verschiedenen Isotopenmassen und gleichzeitiger Umverteilung von Tetraeder- auf Oktaederplätze erklärt. Diese Umverteilung ist nicht nur mit einer starken Änderung der Schwingungsniveaus von 110 meV auf 50 meV verbunden sondern wirkt dem Beitrag des massenabhängigen Anteils entgegen und kehrt den Isotopeneffekt sogar um. Im Gegensatz zu Niob und Tantal liegt demnach die Umwandlungstemperatur für die β -VD-Phase

tiefer als für die isomorphe β -VH-Struktur. Der berechnete Wert von $T_C^H - T_C^D = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Weitere interessante Informationen über Isotopieeffekte in Vanadium wären durch Experimente an Isotopengemischen VH_xD_y zu gewinnen. So finden Somenkov et al /83/ in Neutronenstreuexperimenten eine signifikante Isotopenseparation in CeD_2H auf die Oktaeder- und Tetraederuntergitter. Auch dieser Effekt wird von den Autoren durch die Unterschiede der lokalen Schwingungen der Isotope und der Platztypen erklärt.

Metalle oder Legierungen in denen diese Separation auch für das radioaktive Tritiumisotop mit großen Trennfaktoren auftritt, wären von großem technischen Interesse.

4.2. Vergleich der experimentellen Beobachtungen bei den Phasenumwandlungen mit der Theorie

Die experimentellen Beobachtungen im elektronenmikroskopischen Hellfelddbild und in der Beugungsmode erlauben eine Identifizierung der Art der Phasenumwandlung. Vor dieser Interpretation und Anwendung auf die Phasendiagramme sollen jedoch die thermodynamischen Grundmodelle zu deren Beschreibung diskutiert werden.

Während die freie Enthalpie G im Verlauf einer Phasenumwandlung kontinuierlich bleibt, findet man in thermodynamischen Größen, die sich als Ableitungen von G nach intensiven Variablen darstellen lassen, Diskontinuitäten.

4.2.1. Klassifizierung von Phasentransformationen nach Ehrenfest

Nach der klassischen Einteilung von Ehrenfest /66/ ist eine Umwandlung von der gleichen Ordnung wie die Ordnung der Ableitung der freien Enthalpie, bei der die Unstetigkeit auftritt.

Mit: $G = E + p V - T S$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}$$

c_p : spezifische Wärme

α : thermischer Volumenausdehnungskoeffizient

β : Kompressibilität

Diese Klassifizierung der Phasenübergänge ist aber weder hinreichend umfassend noch präzise /67/. Ferner ist die Berechnung der freien Enthalpie mit den Methoden der statistischen Mechanik sehr schwierig und gelang in nur ganz wenigen Fällen exakt /68/.

4.2.2. Phänomenologische Beschreibung von Phasenumwandlungen nach Landau

Einen phänomenologischen Zugang zur Beschreibung von Phasenübergängen fand Landau 1937 /69/ durch den Begriff des Ordnungsparameters Φ . Dies ist eine beobachtbare Größe, die bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur von endlichen Werten auf Null absinkt. Je nach Experiment wählt man die Magnetisierung, die Dichtedifferenz zwischen zwei Phasen oder die Intensität eines Überstrukturreflexes als Ordnungsparameter.

Für eine Umwandlung 2. Art schlug Landau vor, die freie Enthalpiedichte g durch den Ordnungsparameter Φ und das zugehörige konjugierte Feld h darzustellen als

$$g = A (\nabla\Phi)^2 + r\Phi^2 + u\Phi^4 - h\Phi \quad (4.1)$$

Bei diesem Ansatz sind Terme, die nicht von Φ abhängen und höhere Potenzen des Ordnungsparameters weggelassen. Aus Symmetriegründen fehlen Terme mit ungeraden Exponenten ($\sim\Phi^3$).

Bei abgeschaltetem Feld, $h = 0$, unterdrückt der Ausdruck $(\nabla\Phi)^2$ im thermischen Gleichgewicht örtliche Schwankungen des Ordnungsparameters. Die Parameter A und u werden als stets positiv angenommen, während r von der Temperatur abhängt.

$$r(T) = a (T - T_c) \quad \text{mit } a > 0 \quad (4.2)$$

In Bild 30 ist die Funktion

$$g = r\Phi^2 + u\Phi^4 \quad (4.3)$$

für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Während bei $T > T_c$ das Minimum stets bei $\Phi_0 = 0$ angenommen wird, also die ungeordnete Phase stabil ist, nimmt die freie Enthalpiedichte für $T < T_c$ aufgrund des dann negativen quadratischen Beitrags Werte kleiner Null an. Diese Minima ändern ihre Lage wie

$$\Phi_0 = \pm \sqrt{\frac{a}{2u}} (T_c - T) \quad (4.4)$$

und nehmen die Werte

$$g_0 = - a^2 \frac{(T_c - T)^2}{4u} \quad (4.5)$$

an.

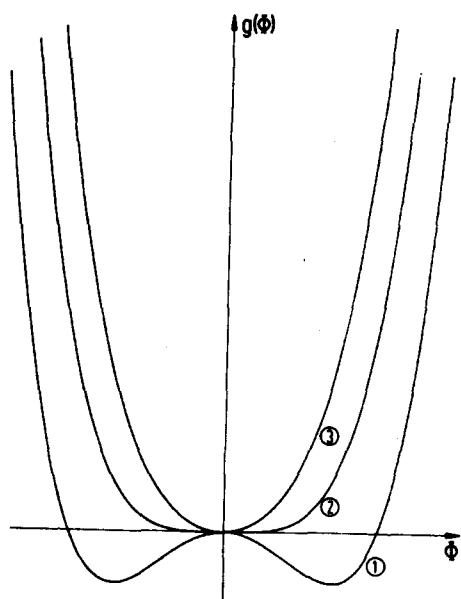


Bild 30

Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpiedichte $g = r\phi^2 + u\phi^4$ als Funktion des Ordnungsparameters ϕ bei einer Umwandlung 2. Ordnung.

Das Minimum der freien Enthalpiedichte g wird bei sinkender Temperatur bei kontinuierlich wachsenden Werten des Ordnungsparameters ϕ angenommen. Ausgangspunkt ist die ungeordnete Phase mit $\phi = 0$ bei der Temperatur T_c . Es treten keine metastabilen Zustände auf. 1. $T < T_c$, 2. $T = T_c$, 3. $T > T_c$

Man erkennt, daß der Ordnungsparameter bei Temperaturabsenkung unter T_c kontinuierlich von Null aus anwächst, und damit die Ordnung des Systems stetig zunimmt.

Eine Umwandlung 1. Ordnung bei der der Ordnungsparameter bei Temperaturerniedrigung von Null auf einen endlichen Wert springt, wird durch Erweiterung der freien Enthalpiedichtefunktion beschrieben

$$g(\phi) = A (\nabla\phi)^2 + a (T - T_0)^2 \phi^2 + u\phi^4 + c\phi^6 - h\phi \quad (4.6)$$

Diese Funktion ist für räumlich konstantes ϕ , negativem u und verschwindendem Feld h als Funktion des Ordnungsparameters in Bild 31 dargestellt. Die eingezeichneten Kurven ändern ihr qualitatives Verhalten als Funktion der Temperatur und legen dadurch drei charakteristische Temperaturen T_1 , T_c und T_0 fest.

Für Temperaturen über T_5 ist nur die ungeordnete Phase stabil. Kurve 4 ist dadurch bestimmt, daß sich bei einem endlichen ϕ_0 -Wert ein relatives Minimum ausbildet, da der in diesem Temperaturbereich noch positive quadratische Beitrag an Einfluß verliert. Ein solches relatives Minimum beschreibt einen metastabilen Zustand des Systems. Bei der Temperatur T_c erreichen beide Phasen den Funktionswert $g = 0$ und liegen damit

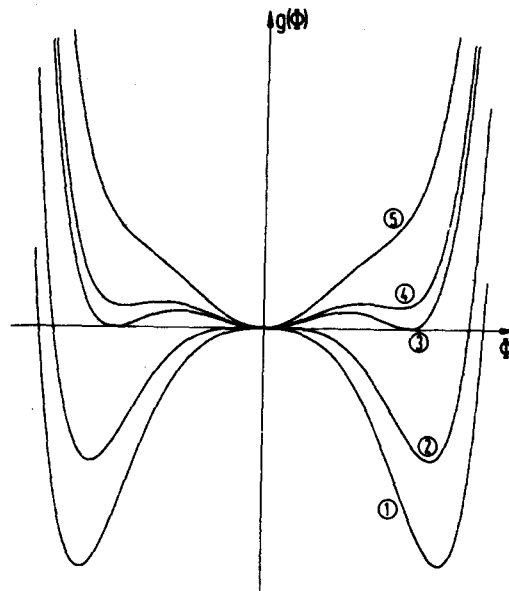


Bild 31

Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpiendichte $g = a(T - T_0)^2 \phi^2 + u\phi^4 + c\phi^6$ als Funktion des Ordnungsparameters ϕ bei einem Übergang 1. Ordnung.

Im Bereich zwischen Kurve 2 und Kurve 4 sind die relativen Minima der geordneten und der ungeordneten Phase durch einen Energieberg getrennt. Da in der Landautheorie thermische Fluktuationen nicht berücksichtigt werden, springt das System beim Erreichen dieser Temperaturen von der metastabilen in die stabile Phase. Bei der kritischen Temperatur T_c sind die beiden Zustände im Gleichgewicht.

1. $T < T_0$, 2. $T \approx T_0$, 3. $T = T_c$, 4. $T \approx T_1$,
5. $T > T_1$

im thermischen Gleichgewicht nebeneinander vor. Im Bereich zwischen Kurve 2 und 3 liegt die ungeordnete Phase nur noch in metastabiler Form vor, da jetzt das Enthalpieminimum der geordneten Phase negative Werte annimmt. Die Höhe der Energieschwelle hängt stark von den Koeffizienten der Entwicklung und der Temperatur ab. Bei der Temperatur $T = T_0$ verschwindet der quadratische Term und damit die Energiebarriere. Nur der geordnete Zustand ist noch stabil und keine Fluktuationen sind mehr zu seiner Realisierung notwendig. Diese Stabili-

sierung nimmt aufgrund des wachsenden, jetzt negativen quadratischen Terms in Φ bei weiterer Temperaturabsenkung noch zu.

Eine eingehende Kurvendiskussion liefert Zusammenhänge zwischen den charakteristischen Temperaturen und der Temperaturabhängigkeit der relativen Minima Φ_0 von g , die außerhalb von $\Phi = 0$ liegen /70/.

$$T_c = T_0 + \frac{u^2}{4ac} \qquad T_1 = T_0 + \frac{u^2}{3ac} \qquad (4.7)$$

und

$$\Phi_0 = \pm \left[-\frac{u}{3c} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3ac}{u^2} (T - T_0)} \right) \right]^{1/2} \qquad (4.8)$$

Der angegebene Ansatz (4.6) beschreibt also ein Verhalten, in dem in einem gewissen Temperaturbereich $T_1 < T < T_0$ relative Minima durch Energiebarrieren von absoluten Minima getrennt sind. Beim Verschwinden dieser Hemmungen springt das System aus dem metastabilen in den stabilen Zustand. Unterkühlung und Überhitzung einer Phase sind möglich. Da die Energieschwelle in Abhängigkeit von a , u und c sehr kleine Werte annehmen kann ist eine klare Unterscheidung zwischen den Ordnungen der Umwandlung im Experiment oft erschwert. Darüberhinaus sind Fluktuationen, die das Überwinden des Energieberges ermöglichen in der Landautheorie nicht berücksichtigt.

4.2.3. Landaueregeln

In der vorgestellten Landautheorie wird die Analytizität der freien Enthalpie in der Nähe des kritischen Punktes explizit benutzt. Diese Voraussetzung wird von einigen Autoren in Frage gestellt /84/. Aufgrund von Symmetrieüberlegungen gelang es Landau von thermodynamischen Größen unabhängige Kriterien zu formulieren, die eine Umwandlung 1. Art festlegen oder not-

wendige Bedingungen für eine Umwandlung 2. Art sind /85,69/. Diese Landauregeln werden von Boccara explizit für Übergänge zwischen den Punktsymmetriegruppen mit speziellen Linearkombinationen der Dehnungskomponenten als Ordnungsparameter diskutiert /86/. Für die Anwendung dieser Regeln ist das Verhältnis der Ordnungen der Symmetriegruppe W der geordneten Phase zu der-des ungeordneten Zustandes W_0 von zentraler Bedeutung. So ändert sich in allen Fällen in denen W keine Untergruppe von W_0 ist die Entropie des Systems am Umwandlungspunkt sprunghaft und der Phasenübergang ist von 1. Art. Nur in Fällen in denen W in W_0 enthalten ist lassen sich Ordnungsparameter definieren, deren Verhalten bei Annäherung an die kritische Temperatur dann immer noch kontinuierlich oder diskontinuierlich sein kann. Eine notwendige Voraussetzung für eine Umwandlung 2. Art besteht darin, daß der Quotient der Ordnungen von W_0 zu der von W den Wert 2 oder ein Vielfaches davon ergibt. Die Landauregeln erlauben z.B. für die Umwandlung der β -VH-Phase der Punktsymmetriegruppe $(4/m)mm$ mit der Ordnung 16 eine kontinuierliche Umwandlung zur β -VH-Phase der Gruppe $2/m$ mit der Ordnung 4 /86/.

Aufgrund dieser Symmetrieargumente ist die Entscheidung möglich, ob eine Phasentransformation von 1. Art sein muß oder kontinuierlich verlaufen kann.

Wie bereits erwähnt bietet die Elektronenmikroskopie die Möglichkeit sowohl die Intensitätsänderung der Überstrukturreflexe als auch morphologische Vorgänge in der Hell- und Dunkelfeldmode zu beobachten. Als notwendige Kriterien für eine Umwandlung 2. Art ist nach obiger Diskussion also ein kontinuierlicher Intensitätsabfall bis zur vollständigen Transformation sowie das Fehlen neuer, scharfer Phasengrenzlinien erforderlich.

Diese Bedingungen sind bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung bei der Umwandlung $\beta \leftrightarrow \beta'$ im VH-System und bei der Umwandlung $\gamma \leftrightarrow \delta$ im VD-System erfüllt. Den besonderen Phänomenen der γ -Phase ist das Kapitel 4.3. gewidmet, so daß hier nur die erstgenannte Transformation diskutiert wird.

4.2.4. Möglichkeit der Bestimmung der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung bei variabler Besetzungsanisotropie D im System $\beta \leftrightarrow \beta'$

Beim Übergang $\beta \leftrightarrow \beta'$ findet bei der Temperaturannäherung $T \rightarrow T_c$ eine Umverteilung des Wasserstoffs von der ursprünglichen O_{z1} -Zwischengitterbesetzung zu einer homogenen statistischen Verbreitung auf das gesamte O_z -Untergitter statt. Die Intensität eines Überstruktureflexes ist dem Quadrat der Besetzungswahrscheinlichkeitsdifferenz proportional

$$I \sim [p_{O_{z1}} - p_{O_{z2}}]^2 = D^2 \quad (4.9)$$

Da der monokline Winkel des Metallgitters β_0 (Bild 8) von der Größe D abhängt, hat man in diesem System prinzipiell die Möglichkeit, durch Intensitätsmessung und gleichzeitige exakte Bestimmung der Gitterverzerrungen über einen weiten Temperaturbereich, d.h. mit variabler Anisotropie D, neue Informationen über die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung zu gewinnen.

Bei einem solchen Experiment, das wahrscheinlich der Röntgenbeugung an einem Einkristall der β -Phase vorbehalten bleibt, wird man der Korrektur der temperaturabhängigen Fehlbesetzung auf O_x , O_y und Tetraederplätzen besondere Aufmerksamkeit schenken müssen.

4.3. Deutung der kontinuierlichen Überstrukturreflexverschiebung in der γ -Phase V_4D_{3+x}

Obwohl die Verschiebung der Überstrukturreflexe der γ -Phase (Bild 32) bei 80 at. % und 80 K bereits von Entin et al. /71/ bei Neutronenstreuexperimenten gefunden wurde, geben die elektronenmikroskopischen Beugungsbilder Anlaß dieses Phänomen neu zu diskutieren und anders zu interpretieren.

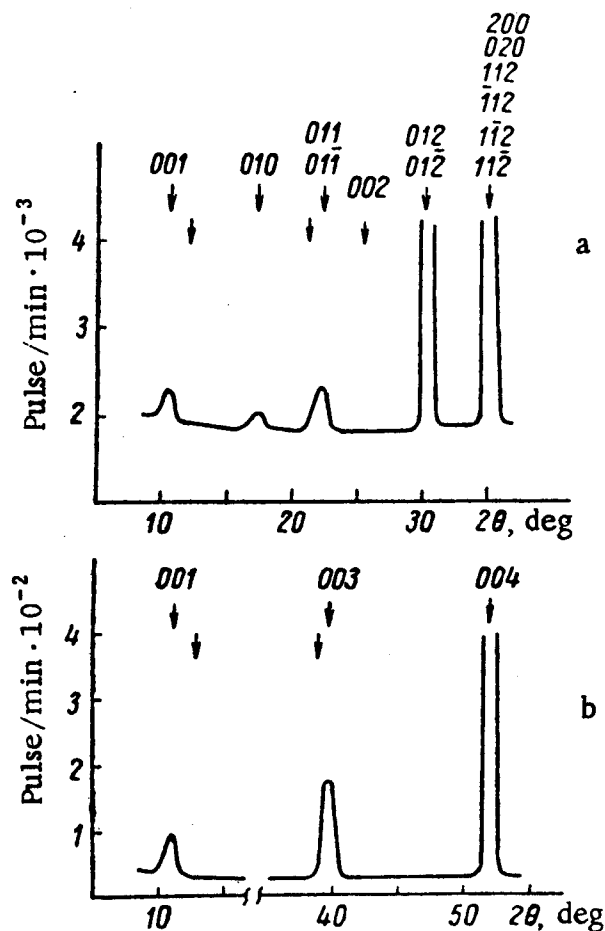


Bild 32

Reflexverschiebungen im Neutronenspektrum von Entin et al. /71/

Bei dieser Messung sind die Überstrukturreflexe der γ -Phase (indizierte Pfeile) von den berechneten Reflexorten (untere Pfeile) in systematischer Weise verschoben. Insbesondere stimmen die Werte der Einkristallaufnahme b) mit den Elektronenaufnahmen gut überein.

Zunächst ist im Bild 33 das reziproke Gitter der stöchiometrischen γ -Phase V_4D_3 aus Zeichnung in orthorhombischer Indizierung $(h\ k\ l)_0$ dargestellt.

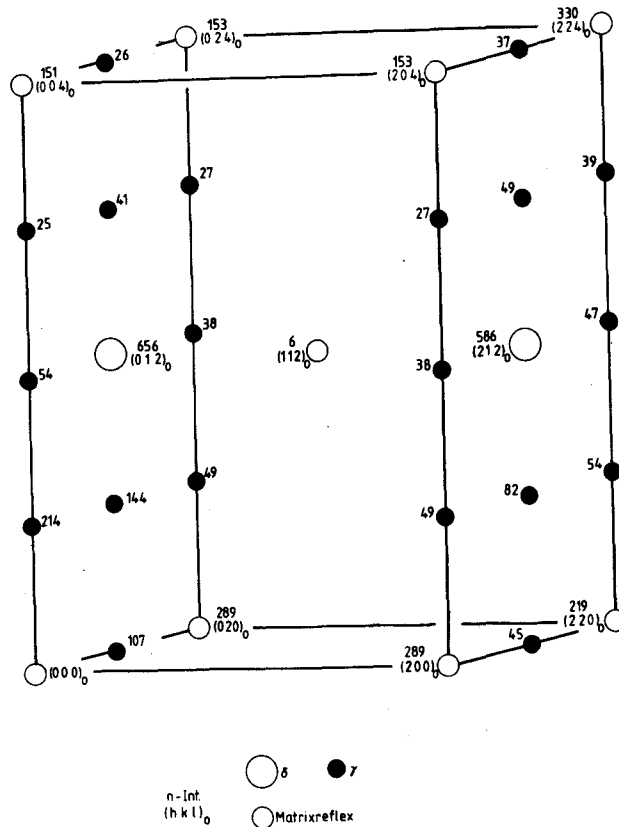


Bild 33

Berechnete relative Intensitätsverteilung im reziproken Gitter für Neutronenstreuung an γ - V_4D_3

Die im Bild 20 dargestellte Leerstellenordnung in der Elementarzelle der γ -Phase verursacht eine Fülle von zusätzlichen Reflexen $\bullet$. Die Überstrukturreflexe der δ -Phase bleiben erhalten $\circ$. Die Indizierung $(h\ k\ l)_0$ bezieht sich auf die orthorhombische Zelle. Den Reflexen sind die jeweiligen berechneten Neutronenintensitäten beigelegt.

Es gilt der Zusammenhang

$$[0\ 0\ 1]_c \parallel [0\ 0\ 1]_0$$

$$(1\ 1\ 0)_c \parallel (1\ 0\ 0)_0 \quad \text{oder} \quad (0\ 1\ 0)_0$$

Die $(1\ 0\ 0)_0$ -Ebenen hoher Reflexdichte, sind die charakteristischen Beugungsmuster, die man im Elektronenmikroskop beobachtet. Beigefügt sind die berechneten Intensitäten, die man im Falle einer Neutronenpulververmessung erwartet.

4.3.1. Antiphasengrenzenmodell nach Entin

In der erwähnten Veröffentlichung /71/ zeigen die Autoren sowohl Pulver- als auch Einkristallneutronenspektren in denen die Überstrukturreflexe, insbesondere der $(0\ 0\ 1)_0$ - und der $(0\ 0\ 3)_0$ -Reflex, in der gleichen Weise von den berechneten Lagen verschoben sind, wie man es im Elektronenbeugungsbild beobachtet (Bild 22). Entin et al. interpretieren diese Phänomene als Konsequenz einer dichten Antiphasengrenzbildung. In ihrem Modell ist die Leerstellenordnung der γ -Phase nach durchschnittlich $15\ \text{\AA}$ gestört.

Bild 34 zeigt eine Situation, in der Domänen der γ -Phase von $15,8\ \text{\AA}$ Dicke ausgebildet sind. Diese Größe kann als neue Elementarlänge aufgefaßt werden.

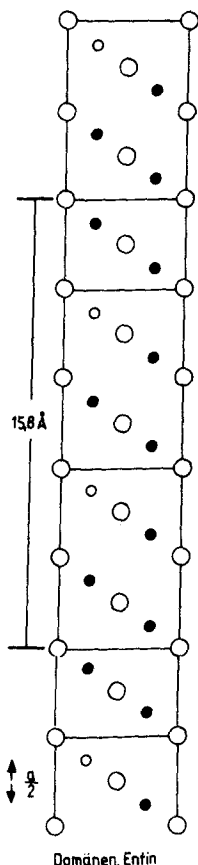


Bild 34

Antiphasenmodell von Entin et al.

Zur Erklärung ihrer gemessenen Überstrukturreflexverschiebung bei 80 at. % Deuterium und 80 K bauen die Autoren eine hohe Kristallfehlerdichte in die γ -Struktur ein. Nach durchschnittlich $15\ \text{\AA}$ Domänendicke ist die Deuteriumordnung gestört. Hier ist eine Lamellenstruktur aus $15,8\ \text{\AA}$ dicken, ungestörten perfekten Bereichen der γ -Phase dargestellt. Diese Größe ist die neue Elementarlänge.

Aufgrund der großen Wiederholungslänge findet man im zugehörigen berechneten reziproken Gitter eine Vielzahl von Reflexen.

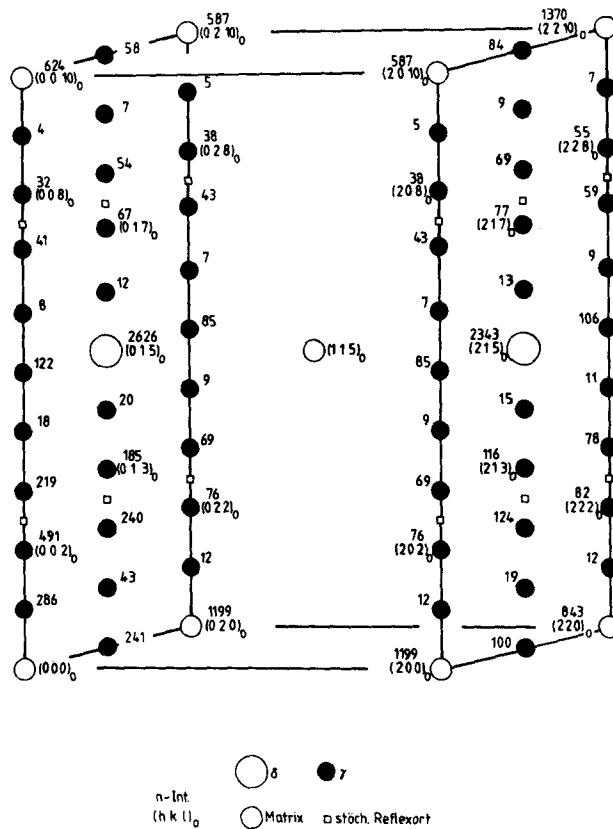


Bild 35

Berechnete relative Neutronenintensitätsverteilung für das Antiphasengrenzmodell von Bild 34

Entsprechend der Wiederholungslänge der Kristallfehler von 10 Deuteriumebenen ($10 a/2$) tauchen im reziproken Gitter eine große Zahl zusätzlicher Reflexe mit kurzen reziproken Gittervektoren auf. In der Nähe der orthorhombisch indizierten Reflexe werden im Elektronenbeugungsbild und auch von Entin et al. deutliche Intensitätsmaxima beobachtet. An den Reflexorten der stöchiometrischen Phase $\square$ wird keine zusätzliche Strahlung über dem Untergrund gefunden. Die übrigen nicht indizierten γ -Reflexe zeigten sich im Elektronenmikroskop nicht, obwohl die berechneten Intensitäten vergleichbar sind.

Die Intensitätsmaxima an den Reflexorten der stöchiometrischen Phase sind unterdrückt. Weiterhin sind die indizierten Reflexe mit den elektronenmikroskopischen Beobachtungen in Einklang. Da jedoch die übrigen Reflexe nach diesem Modell mit durchaus vergleichbarer Stärke auftreten, in der Elektronenbeugung jedoch nicht erscheinen, soll jetzt eine Interpretation diskutiert werden, die mit den EM-Daten besser übereinstimmt. Die überzähligen Reflexe werden von Entin et al. vermutlich nicht diskutiert, da das geringe Auflösungsvermögen keine diesbezüglichen Angaben zuließ.

4.3.2. Bessere Übereinstimmung für das Modell inkommensurabler Deuteriumdichtemodulationen

Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Leerstellenordnung und Überstrukturreflexen in der γ -Phase sind in Bild 36 zunächst einige Leerstellenebenenachsen durch dünne Linien und die zugehörigen Überstrukturreflexe eingezeichnet.

Diese elementare Konstruktion läßt erkennen, daß sich der Leerstellenebenenabstand, bei in Pfeilrichtung vorgegebener Reflexverschiebung, entlang $[0\ 0\ 1]_0$ vergrößern muß. Wäre die Deuteriumdichteverteilung aber durch eine kastenförmige Besetzungswahrscheinlichkeit P , wie links für den stöchiometrischen Fall eingezeichnet, gegeben, so bestände nur die Möglichkeit, die Wiederholungslänge von vier Deuteriumebenen auf fünf zu erhöhen. Diese neue Phase hätte eine Deuteriumkonzentration von 80 at. % und Überstrukturreflexe vom Typ $1/5\ (0\ 0\ 4)_0$. Sie wurde bisher nicht beobachtet. Vielmehr resultieren die gemessenen reziproken Gittervektoren in Leerstellenwiederholungslängen zwischen 4 und 4,6 mal $a/2$.

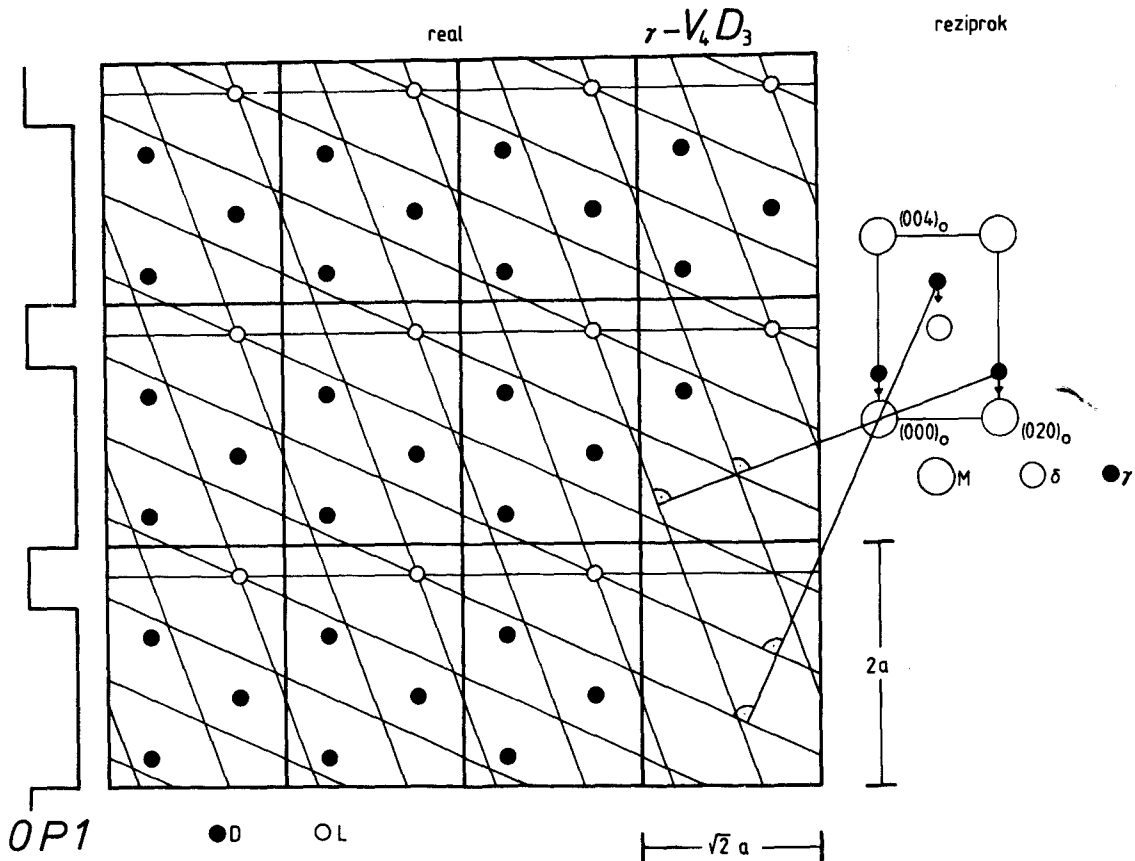


Bild 36

Korrelation zwischen Leerstellenebenen und Überstruktureffekte

In der $(100)_0$ -Projektion von zwölf Elementarzellen der γ -Phase sind mit einer dünnen Linie einige Leerstellenebenenscharen eingezeichnet. Bei Verlängerung der Ebenennormalen durch den Ursprung des reziproken Gitters findet man die zugehörigen Überstruktureffekte der γ -Phase, deren Gittervektorenlängen dem Ebenenabstand reziprok sind. Die Pfeile an den γ -Reflexen deuten die beobachteten Verschiebungen in $[001]_0$ -

Richtung an. Die eingezeichneten Hilfslinien weisen darauf hin, daß sich der Abstand der Leerstellenebenen demzufolge vergrößern muß.

Zur Erklärung dieses Effektes muß die Besetzungswahrscheinlichkeit P , ähnlich wie bei der Diskussion der Umwandlung $\beta \leftrightarrow \beta'$, als Dichtemodulation mit fester Wellenlänge und Amplitude verstanden werden. Diese Besetzungswahrscheinlichkeit kann kontinuierliche Werte zwischen Null und Eins annehmen (Bild 37).

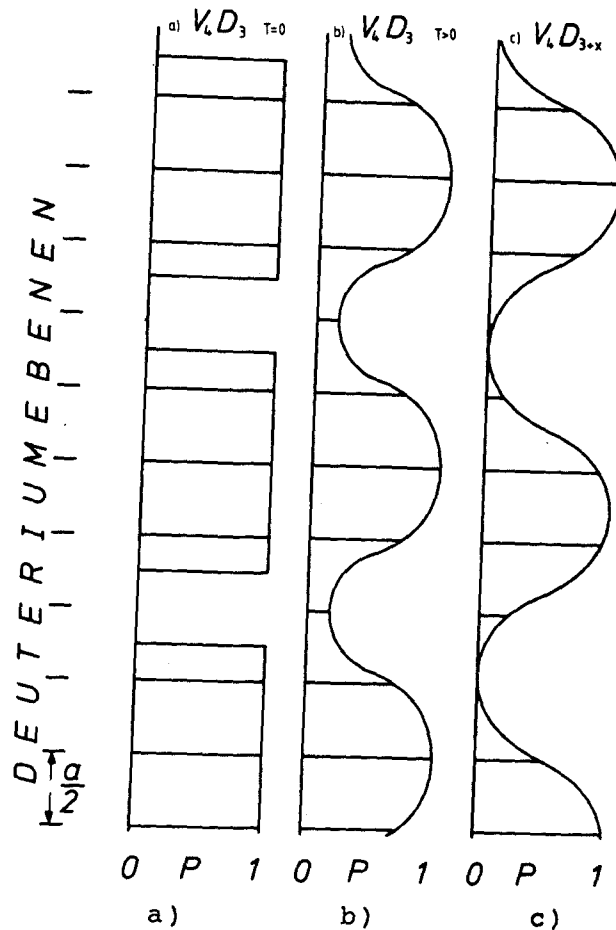


Bild 37

Besetzungswahrscheinlichkeiten in den Deuterium-Zwischengitterebenen

- Die ideale Struktur der stöchiometrischen γ -Phase wird durch eine rechteckige Deuteriumverteilung beschrieben. Drei Ebenen sind voll besetzt, in der vierten springt die Deuteriumdichte auf Null.
- Bei endlichen Temperaturen ist die Verteilung verschmiert. Leerstellenebenen von a) sind nurmehr Ebenen geringer Deuteriumkonzentration. In dieser kommensurablen Dichtemodulation werden die Minima in jeder vierten Deuteriumebene erreicht. Die Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeit zwischen Maxima und Minima ist dem Strukturfaktor des Überstrukturreflexes proportional.
- Die eingezeichnete Wahrscheinlichkeitsverteilung ist wie in a) und b) nur eine einhüllende Kurve an die Deuteriumdichte in den Ebenen. Die Wellenlänge dieser Fit-Kurve muß kein ganzzahliges Vielfaches des Deuteriumebenenabstandes sein. In der gezeichneten inkommensurablen Deuteriumdichtemodulation wird das Maximum nach jeweils 4,5 Deuteriumebenen erreicht.

Dabei wird durch das Amplitudenquadrat die Reflexintensität, durch die Wellenlänge der Betrag des reziproken Gittervektors und durch die Form der Intensität weiterer Satellitreflexe definiert. Die Wellenlänge einer solchen Modulation kann mit den Metallgitterabständen und dadurch mit dem Tetraeder-

Zwischengitter kommensurabel oder inkommensurabel sein; d.h. die einfache Wellenlänge ist ein ganzzahliges Vielfaches von $a/2$ oder nicht. Da aus rechentechnischen Gründen periodische Randbedingungen notwendig sind hat man zunächst, wie stets bei der Beschäftigung mit inkommensurablen Strukturen, die Aufgabe, eine große kommensurable Elementarzelle zu finden, die die inkommensurable Struktur enthält.

Als einfaches Beispiel ist, in Einklang mit dem Experiment, in Bild 38 die Situation gekennzeichnet, in der zwei Wellenlängen sich genau über neun Ebenenabstände $a/2$ erstrecken. Die einfache Wellenlänge ist also $4,5 \cdot a/2$ und damit inkommensurabel.

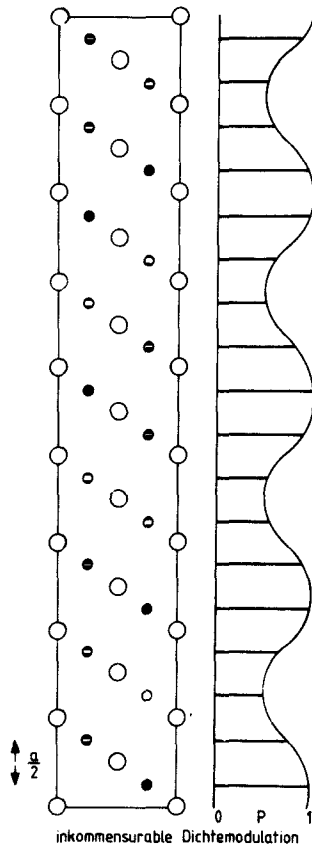


Bild 38

Inkommensurable Deuteriumdichtemodulation

Die Deuteriumdichte ist im gezeichneten Modell auf den Zwischengitterplätzen der δ -Phase nach einer Kosinusfunktion um den Mittelwert $P_0 = 3/4$ moduliert. Die Wellenlänge beträgt $4,5 \cdot a/2$ und ist damit im Sinne dieser Diskussion inkommensurabel. Die Schwärzung der Deuteriumplätze ist ein Maß für die rechts angegebene Dichteverteilung.

○ V ● D ○ L ● $0 < p < 1$

Eine Kosinusverteilung dieser Wellenlänge erzeugt Überstrukturreflexe, deren Lagen im reziproken Gitter in vollkommener Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund sind. Insbesondere treten bei dieser Verteilung keine weiteren Reflexe auf. Vergleiche Bild 39 mit Bild 22.

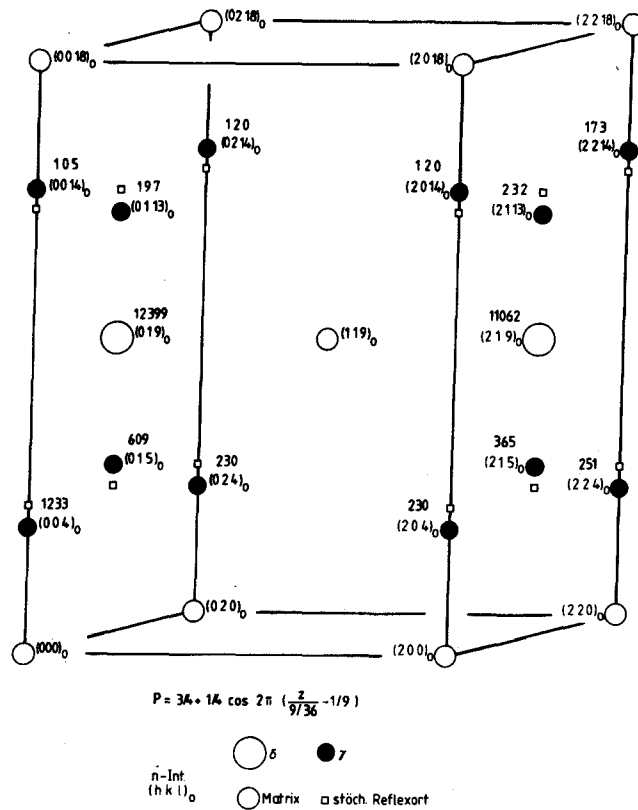


Bild 39

Reziprokes Gitter der inkommensurablen Struktur von Bild 38

Die einfache Kosinusverteilung mit der Amplitude $\Delta P = 1/4$ um den Mittelwert $P_0 = 3/4$ und der Wellenlänge $\Lambda = 4,5 \cdot a/2$ verschiebt die Reflexe der γ -Phase von den stöchiometrischen Orten in die korrekten Richtungen um Beträge wie sie im Elektronenmikroskop beobachtet werden. Da keine weiteren Reflexe auftauchen ist das Modell inkommensurabler Dichtemodulationen in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment als das Antiphasengrenzenmodell (Bild 35).

Die Diskussion der elektronenmikroskopischen Beobachtungen legt es nahe, zunächst der mathematischen Beschreibung der Hydridstrukturen von Khachatryan durch statische Dichtekonzentrationswellen zu folgen /19,72,73/. In dieser Theorie werden die Besetzungswahrscheinlichkeiten n eines Zwischengitterplatzes R durch die Besetzung der übrigen Plätze R' und deren Wechselwirkungsenergie $\tilde{V}(R - R')$ der Interstitiellen bestimmt.

$$n(R) = [\exp(-\beta\mu + \beta \sum_{R'} \tilde{V}(R - R') n(R')) + 1]^{-1} \quad (4.10)$$

$$\beta: \frac{1}{\kappa T} \quad \kappa: \text{Boltzmann-Konstante}$$

μ : chemisches Potential

Jede Lösung von (4.10) entspricht einem Extremalwert der freien energie

$$F = \frac{1}{2} \sum_{RR'} \tilde{V}(R - R') n(R) n(R') + \quad (4.11)$$

$$+ \kappa T \sum_R [n(R) \ln n(R) + (1-n(R)) \ln (1-n(R))] - \mu \sum_R n(R)$$

und beschreibt den ungeordneten oder einen geordneten Zustand des Systems. Der erste Summand in (4.11) liefert die Energiebeiträge der Zweiteilchen-Wechselwirkungen $\tilde{V}(R-R')$ zwischen besetzten Gitterplätzen bei R und R' und der zweite Summand berücksichtigt die Beiträge der Mischungsentropien der Wasserstoffverteilung n(R) und der Leerstellen (1-n(R)). In Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration wird das absolute Energieminimum von verschiedenen Dichteverteilungen angenommen. Der Übergang von einer Lösung von (4.10) zu einer anderen bei Variation der äußeren Parameter beschreibt eine Phasenumwandlung.

Nach dem Prinzip der statischen Konzentrationswellen, sind diese Dichtemodulationen als Überlagerung mehrerer Elementarwellen mit Wellenvektoren k und Amplituden Q(k) darzustellen.

$$n(R) = C + \frac{1}{2} \sum_k (Q(k) e^{ikR} + Q^*(k) e^{-ikR}) \quad (4.12)$$

Explizit wurden im Rahmen dieser Theorie bisher nur kommensurable Dichtewellen diskutiert deren Wellenvektoren einfache Bruchteile der Matrixreflexe sind.

Der neue elektronenmikroskopische Befund wirft folgende Fragen auf:

- Lassen sich in diesem theoretischen Modell auch inkommensurable Dichtewellen sinnvoll beschreiben?
- Findet man in einigen Konzentrations- und Temperaturbereichen absolute Minima der freien Energie für diese inkommensurablen Moden?
- Welche kritischen Größen entscheiden darüber ob eine Konzentrationswelle eine inkommensurable Wiederholungslänge besitzt, oder ob sie bei Variation der äußeren Parameter bei kommensurablen Werten festgefroren bleibt?

Die genaue Kenntnis der Wellenlänge Λ in Abhängigkeit von der Deuteriumkonzentration x und der Temperatur ist von großem Interesse. Aus dem funktionalen Zusammenhang wären neue Informationen über die Kopplungsparameter J zwischen nächsten (J_1) und übernächsten (J_2) Deuteriumnachbarn zu gewinnen.

Bei kommensurablen Strukturen machen sich kleine Änderungen des Kopplungsverhältnisses $Q = J_2/J_1$, der Temperatur und der Konzentration beim Überschreiten kritischer Schwellwerte als 'digitale' Sprünge der lokalen Besetzungswahrscheinlichkeit $P(R)$ zwischen Null und Eins bemerkbar. Im inkommensurablen Bereich der γ -Phase hingegen scheint die Wellenlänge der Variation der äußeren Parameter in kontinuierlicher Weise zu folgen. Durch Anpassung theoretischer Modelle für die Wellenlänge $\Lambda(T, x, Q)$ an experimentellen Meßkurven $\Lambda(T, x)$ wäre die relative Stärke der Wechselwirkungskräfte zwischen Deuteriumatomen in geordneten Strukturen zu bestimmen.

Darüberhinaus schließen Vorstellungen, die bis heute hauptsächlich an magnetischen Systemen und Adsorbaten diskutiert wurden, eine sehr komplizierte Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit nicht aus. So könnte die Wellenlänge bei kommensurablen Werten stabiler sein da die Überstrukturatome in das Gitter der Matrix einrastet (locking in). In inkommensurablen

Bereichen könnte sich die Wellenlänge weiterhin kontinuierlich ändern /74,75,76,77/. Dieses Verhalten wird als Teufelstreppe oder "Devil's Staircase" bezeichnet.

Die Deuteriumdichteverteilung wird nicht immer einer einfachen Kosinusfunktion folgen wie es aus Gründen einer klareren Darstellung und aus Mangel an weiteren, quantitativen Informationen hier diskutiert wurde. Hinweise auf ein komplizierteres Dichteprofil findet man in einigen elektronenmikroskopischen Beugungsbildern, in denen höhere Fourierkoeffizienten der Deuteriummodulation für das Auftauchen zusätzlicher Satelliten verantwortlich sind (Bild 40).

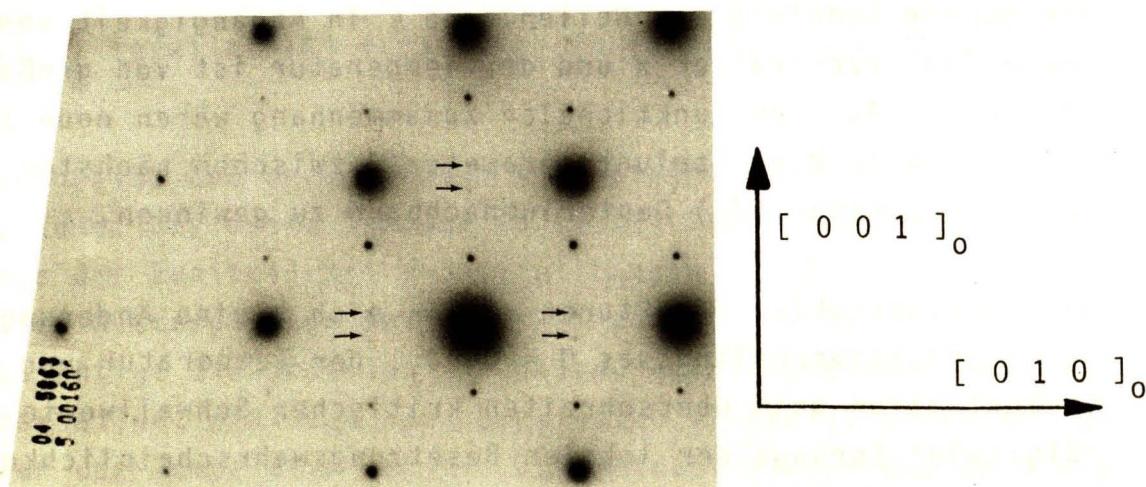


Bild 40

Höhere Fourierkoeffizienten der inkommensurablen Deuteriumdichtemodulation

In einigen Beugungsbildern werden weitere Intensitätsmaxima im doppelten Abstand vom Ursprung entlang der $[0\ 0\ 1]_0$ -Richtung beobachtet. Das Profil der Besetzungswahrscheinlichkeit ist also nicht immer durch eine einzelne Kosinusfunktion beschreibbar. Das Quadrat der Fourierkoeffizienten höherer Beiträge ist der Intensität dieser Reflexe proportional. Die Bestimmung des Profils und seine Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration kann wahrscheinlich nur durch Neutronenbeugung geschehen.

In den λ -Phasen des Niob-Wasserstoff-Systems wurden sowohl in Elektronen- als auch in Neutronenbeugungsdiagrammen ähnliche, konzentrationsabhängige Reflexverschiebungen beobachtet [79,80]. Die Autoren erklären dieses Phänomen durch eine komplizierte, langreichweitige Wasserstoffordnung. Hierbei wird eine systematische Antiphasengrenzbildung im Tetraederuntergitter der β -NbH-Phase nach zwei oder drei Elementarzellen angenommen, der dann noch eine Wasserstoffdichtemodulation überlagert ist. Da die Elementarzelle dieses Modells aus einer ganzen Anzahl von β -NbH-Zellen aufgebaut ist, handelt es sich hier, nach Konstruktion, um eine kommensurable Struktur, wenn auch dieser prinzipielle Unterschied mit wachsender Wellenlänge experimentell immer schlechter aufgelöst werden kann.

Zur Erklärung der Reflexverschiebungen im Vanadium-Deuterium-System wird hingegen keine Antiphasengrenzbildung angenommen, so daß die Wellenlänge der Deuteriummodulation Λ keinen Bedingungen bezüglich des Deuteriumebenenabstandes $a/2$ unterliegt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit wird hier auf einem Tetraederuntergitter variiert.

5. Zusammenfassung

Es wird hier gezeigt, daß die Elektronenmikroskopie wertvolle, qualitative Informationen bei der Untersuchung von Hybridstrukturen und Phasenumwandlungen in Metall-Wasserstoff-Systemen liefern kann. Oft ermöglicht es erst die Hell- und Dunkelfeldabbildung bei sehr hohen Vergrößerungen und die Zuordnung von Eindomänenbeugungsbildern eine eindeutige Bestimmung der Umwandlungsart.

Folgende Ergebnisse wurden gefunden:

- Die etablierten Strukturen im VH- und VD-System werden bestätigt.
- Die Phasenumwandlungen $\beta \leftrightarrow \beta'$ im VH-System und $\gamma \leftrightarrow \delta$ im VD-System verlaufen kontinuierlich.
- Bei tiefen Temperaturen existiert im VH-System ein Zweiphasengebiet $\beta + \delta$.
- Im Bereich der überstöchiometrischen γ -Phase V_4D_{3+x} werden kleine, systematische Überstrukturreflexverschiebungen beobachtet, die mit einem Modell von inkommensurablen Deuterium-Dichtemodulationen sehr gut beschrieben werden.

Aufgrund spezieller Schwierigkeiten in der Elektronenmikroskopie bei der präzisen Bestimmung der Wasserstoffkonzentration und bei Elektronenintensitätsmessungen werden weiterführende Experimente mit anderen Beugungsmethoden vorgeschlagen, die neue Informationen über die interatomaren Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen in geordneten Strukturen liefern sollten.

Schrifttum

1. G. Alefeld, Hydrogen in Metals II, ed. G. Alefeld und J. Völkl
2. J.J. Reilly, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 117, 155, (1979)
3. H. Wenzl, Umschau Heft 1, 5, (1980)
4. J.J. Reilly und G.D. Sandroock, Spektrum der Wissenschaft, Aprilheft, 52, (1980)
5. H. Wenzl, Bild der Wissenschaft, November, 176, (1980)
6. G. Alefeld, Proceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals, 25, Minakami (1979)
7. H.P. Hirth, Metallurgical Transactions A, 11 A, 861, (1980)
8. V.I. Tkachev, Fiziko Khimicheskaya Mekkanika Materialov, 15 No. 3, 31, (1979)
9. R. Behrisch, Fusion Reactor Conf., Miami Beach, USA, (1979)
10. E.G. Maksimov und O.A. Pankratov, Sov. Phys.-Usp., 18 No. 7, 481, (1975)
11. J. Hauck, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 114, 165, (1979)
12. H.C. Bauer, J. Völkl, J. Tretkowski und G. Alefeld, Z. Physik B, 29, 17, (1978)
13. T. Schober, Scripta Metallurgica, 12, 549, (1978)
14. R.R. Arons, H.G. Bohn und H. Lütgemeier, J. Phys. Chem. Solids, 35, 207, (1974)
15. Y. Fukai und S. Kazama, Acta Metallurgica, 25, 59 (1977)

16. I.R. Entin, V.A. Somenkov und S.Sh. Shil'shtein, Sov. Phys. Solid State, 16 No. 8, 1569, (1975)
17. H. Katsuta, R.B. McLellan und K. Furukawa, Proceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals, 113, Minakami (1979)
18. H.K. Birnbaum, Proceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals, 1, Minakami (1979)
19. A.G. Khachaturyan und G.A. Shatalov, Acta Metallurgica, 23, 1089 (1975)
20. G. Alefeld, phys. stat. sol., 32, 67, (1969)
21. J. Sivardière, J. Physique, 41, 1081, (1980)
22. H. Wagner, Hydrogen in Metals I, ed. G. Alefeld und J. Völkl, Springer, Berlin Heidelberg New York, (1978)
23. H. Wenzl und J.-M. Welter, Current Topics in Materials Science, Volume 1, ed. E. Kaldis, North-Holland Publishing Company (1978)
24. J. Völkl und G. Alefeld: "Hydrogen Diffusion in Metals", in Diffusion in Solids, Recent Developments, ed. A.S. Nowik und J.J. Burton, (Academic Press, New York (1974)
25. N.A. Johnston und C.A. Sholl, J. Phys. F: Metal Phys., 10, 2375, (1980)
26. R. Bausch, H. Horner und H. Wagner, J. Phys. C: Solid State Phys., 8, 2559, (1975)
27. H. Horner und H. Wagner, J. Phys. C: Solid State Phys., 7, 3305, (1974)
28. H. Wagner und H. Horner, Advances in Physics, 23, No. 4, 587, (1974)

29. T. Schober und H. Wenzl, Hydrogen in Metals II, ed. G. Alefeld und J. Völkl, Springer Berlin Heidelberg New York (1978)
30. H. Metzger, H. Jo, S.C. Moss und D.G. Westlake, phys. stat. sol. (a), 47, 631, (1978)
31. H. Asano, Y. Ishikawa und M. Hirabayashi, J. Appl. Cryst., 11, 681, (1978)
32. H.S.U. Jo, S.C. Moss und D.G. Westlake, J. Appl. Cryst., 13, 486 (1980)
33. H. Asano und M. Hirabayashi, Proc. Nato Konf. Rhodos, (1980)
34. I. Okada, H. Asano und M. Hirabayashi, Proceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals, 89, Minakami (1979)
35. J. Wanagel, S.L. Sass und B.W. Batterman, phys. stat. sol. (a), 10, 49, (1972)
36. M. Hirabayashi, Proceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals, 49, Minakami (1979)
37. R. Khoda-Bakhsh und D.K. Ross, Determination of the hydrogen site occupation in the α phase of zirconium hydride and in the α and β -phase of titanium hydride by inelastic neutron scattering, University of Birmingham, Department of Physics 81/01
38. D.A. Rohy, Ph.D. Thesis, Cornell University, (1968)
39. T. Schober und U. Linke, Metallography, 9, 309, (1976)
40. M.W. Pershing, G. Bambakidis, J.F. Thomas und R.C. Bowman, Journal of the Less-Common Metals, 75, 207, (1980)
41. G. Bambakidis und M.W. Pershing, Scripta Metallurgica, 13, 441, (1979)

42. D.G. Westlake, S.T. Ockers und W.R. Gray, Metallurgical Transactions, 1, 1361, (1970)
43. D.G. Westlake, Scripta Metallurgica, 11, 887, (1977)
44. T. Schober und A. Carl, phys. stat. sol. (a), 43, 443, (1977)
45. T. Schober, Scripta Metallurgica, 12, 549, (1978)
46. H. Asano, Y. Abe und M. Hirabayashi, Acta Metallurgica, 24, 95, (1976)
47. G. Cannelli und R. Cantelli, Scripta Metallurgica, 14, 731, (1980)
48. P.S. Bechthold, M. Campagna und T. Schober, Solid State Communications, 36, 225 (1980)
49. B. Makenas und H.K. Birnbaum, Scripta Metallurgica, 11, 699, (1977)
50. A. Brusch und T. Schober, Praktische Metallographie, 14, 540, (1977)
51. K. Abe, H. Yoshinaga und S. Morozumi, Trans JIM, 17, 551, (1976)
52. T. Schober und A. Carl, Journal of the Less-Common Metals, 63, 53, (1979)
53. L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki, P. Zürcher, P. Fischer und J. Schefer, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 117, 205, (1979)
54. N. Boes und H. Züchner, Surface Technology, 7, 401, (1978)
55. A.J. Maeland, J. Phys. Chem., 68, 2197, (1964)
56. H. Asano und M. Hirabayashi, Phys. Stat. Sol. (a), 15, 267, (1973)

57. H. Asano und M. Hirabayashi, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 114, 1, (1979)
58. H. Asano, Y. Abe und M. Hirabayashi, Journal of the Physical Society of Japan, 41 No. 3, 974, (1976)
59. S. Takano und T. Suzuki, Acta Metallurgica, 22, 265, (1974)
60. M. Cambini, R. Serneels und R. Gevers, phys. statl. sol. (a), 21, K 57, (1974)
61. H. Asano und M. Hirabayashi, phys. stat. sol. (a), 16, 69, (1973)
62. J. Wanagel, S.L. Sass und B.W. Batterman, phys. stat. sol. (a), 11, 767, (1972)
63. H.S.U. Jo und S.C. Moss, Modulated Structures, ed. J.M. Cowley und J.B. Cohen, AIP Conference Proceedings No. 53, (1979)
64. R.L. Tober, Characterization of Phase Transitions in Vanadium Deuterium Systems, Doktorarbeit an der Wright State University, (1980)
65. J. Wanagel, S.L. Sass und B.W. Batterman, Metallurgical Transactions, 5, 105, (1974)
66. P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam Acad., 36, 153, (1933)
67. A.R. Ubbelohde, Quarterly Reviews, 11 No. 1, 246, (1957)
68. L. Onsager, Phys. Rev., 65, 117, (1944)
69. L.D. Landau, Phys. Z., sowjetunion, 11, 26, (1937)
70. W. Gebhardt und U. Krey, Phasenübergänge und kritische Phänomene, ed. Friedr. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, (1980)
71. I.R. Entin, V.A. Somenkov und S.Sh. Shil'shtein, Sov. Phys. Solid State, 19 No. 1, 59, (1977)

72. A.G. Khachaturyan, phys. stat. sol. (b), 60, 9, (1973)
73. M.S. Blanter und A.G. Khachaturyan, Phys. stat. sol. (a), 51, 291, (1979)
74. A.D. Novaco, Physical Review B, 22 No. 4, 1645, (1980)
75. B.H. Suits, S. Couturi  and C.P. Slichter, Physical Review Letters, 45 No. 3, 194, (1980)
76. P. Bak, Periodicity of some Modulated Systems: Is there a "Devil's Staircase"?, Conference of the Condensed matter, Division of the European Physical Society, Antwerp., April (1980)
77. R. Pynn, Nature, 281, 433, (1979)
78. K.I. Hardcastle und T.R.P. Gibb, Jr., The Journal of Physical Chemistry, 76 No. 6, 927, (1972)
79. T.O. Brun, T. Kajitani, M.H. Mueller, D.G. Westlake, Modulated Structures, ed. J.M. Cowley und J.B. Cohen, AIP Conference Proceedings, No. 53, (1979)
80. B.J. Makenas, Precipitation and Ordering in the Niobium-Hydrogen System, Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana (1978)
81. V.A. Somenkov, I.R. Entin, A.Yu. Chervyakov, S.Sh. Shil'shtein und A.A. Chertkov, Soviet Physics-Solid State, 13, No. 9, 2178, (1972)
82. I.R. Entin, V.A. Somenkov und S.Sh. Shil'shtein, Soviet-Solid State, 16, No. 8, 1569, (1975)
83. V.A. Somenkov, I.R. Entin, M.E. Kost und S.Sh. Shil'shtein, Soviet Physics-Solid State, 17, No. 8, 1563, (1975)
84. Critical Phenomena, Conference Proceedings "Phenomena in the neighborhood of critical points", in Washington, D.C., April 1965, ed. M.S. Green und J.V. Sengers, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1966

/85/ E.M. Lifshitz, J. Phys. Moscow, 6, 61, (1942)

/86/ N. Boccara, Annals of Physics, 47, 40, (1968)

/x/ diese Arbeit