

Diss. ETH Nr. 7177

STRUKTURUNTERSUCHUNG EINER (Ni,Mg)Al SUBSTITUIERTEN
HOCHQUARZPHASE

A B H A N D L U N G

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

P E D R O M O E C K L I

Dipl. Physiker ETH Zürich

geb. am 16. Februar 1940

von Basadingen (Kt. Thurgau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. M. Meier, Referent

Prof. Dr. H. Schulz, Koreferent

1982

Diss. ETH Nr. 7177

Pedro Moeckli

Titel : Strukturuntersuchung einer (Ni,Mg)Al substituierten
Hochquarzphase

Referent: Prof. Dr. W.M. Meier

Korreferent: Prof. Dr. H. Schulz

Zusammenfassung

Unter den kristallinen Phasen, denen die Glaskeramiken grösstenteils ihre aussergewöhnlichen Eigenschaften verdanken, nehmen die hochquarzähnlichen Mischkristalle einen wichtigen Platz ein. Auf der Suche nach möglichen Substituenten für Si^{4+} zur Stabilisierung der Hochquarzstruktur unterhalb der α - β Umwandlungstemperatur synthetisierte eine Gruppe des Owens-Illinois Research Departement Kristalle der stöchiometrischen Zusammensetzung $(\text{Ni}_{0.1}, \text{Mg}_{0.9})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch Elektronenmikrosonde-Analyse die chemische Zusammensetzung obiger Kristalle bestätigt. Mittels Röntgenstreuung wurde zunächst die gemittelte Struktur (A-Struktur) zweier unterschiedlich lang bei 977°C getemperten (7h- bzw. 17h-) Kristalle bestimmt. In beiden Fällen lässt sich die A-Struktur als "stuffed derivative" des Hochquarzes beschreiben mit ungeordneter Si/Al-Besetzung der Tetraederzentren (RG: P6_222 , $a=5.1661 \text{ \AA}$, $c=5.3752 \text{ \AA}$). Die unterschiedlichen Temperzeiten beeinflussen die ungeordnete Besetzung des Strukturkanals um die 6_2 -Achse durch die (Ni,Mg)-Ladungsausgleichskationen. Im 7h-Kristall ist neben der 6-fach O-koordinierten Position 3b auch die Position 3a mit 4-facher O-Koordination zu ca. 20% besetzt. Im 17h-Kristall hingegen belegen die Ni-, Mg-Atome einzig die 6-fach koordinierten Kanalplätze.

Auf den Präzessionsaufnahmen beider Kristalle treten neben den Hauptreflexen (a-) auch Ueberstruktur- (b-) und 2 Typen von Satellitenreflexe auf, die beim 17h-Kristall schärfer sind. Die Indizierung sowohl der b-Reflexe wie auch der

Schwerpunkte der parallel c^* aufgespaltenen Satellitenreflexe ist nach einer Verdoppelung aller Gitterkonstanten der Subzelle möglich, wobei eine Pseudoauslöschung der gg_u -Reflexe beobachtbar ist.

Unter der Annahme verschiedener Laueklassen konnte durch statistische Untersuchung der Streuungen der Einzelreflexintensitäten um die Mittelwerte die Lauesymmetrie $6/mmm$ der b -Reflexe bestätigt werden. Für die Raumgruppe $P6_422$ wurden Bedingungen für die Erfüllung der Pseudoauslöschung hergeleitet.

Basierend auf 307 b -Reflexen wurde mittels Differenzpattersonsynthese, Fourier- und Least-squares Methoden für den $17h$ -Kristall die Atomanordnung in der volumenmäßig verachtfachen Ueberstrukturzelle bestimmt. Für die abschließende Verfeinerung wurde der Datensatz um 307 a -Reflexe und 429 ausgelöschte b -Reflexe erweitert. Der R -Wert für die beobachteten Reflexe lautet $.075$. Bei einem mittleren F_o -Wert der gemessenen Reflexe von 16.5 ergibt das Modell einen mittleren F_c -Wert von 0.5 für die zu Null eingegebenen ausgelöschten b -Reflexe.

Die Ueberstruktur kann wie folgt beschrieben werden:
Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Gegenüber der A -Struktur sind alle Gerüstatome aus den idealisierten Positionen ausgelenkt, wobei zwei symmetrisch nicht äquivalente TO_4 -Tetraeder auftreten, die von Si/Al in unterschiedlichem Verhältnis ungeordnet besetzt sind. Die TO_4 -Tetraeder bilden die Umrandung zweier verschiedenartiger Kanäle: Hauptkanal um die 6_4 -Achse sowie 3 symmetrisch äquivalente Nebenkanäle um Digyren. Die 4 (Ni, Mg) -Ladungsausgleichskationen besetzen ungeordnet mit Population von jeweils $1/3$ im Hauptkanal nur eine der zwei 6-fach koordinierten, in den Nebenkanälen je zwei benachbarte 6-fach koordinierte Positionen.

Diss ETH Nr. 7177

Pedro Moeckli

STRUKTURUNTERSUCHUNG EINER (Ni,Mg)Al SUBSTITUIERTEN
HOCHQUARZPHASE

Referent: Prof. Dr. W.M. Meier

Koreferent: Prof. Dr. H. Schulz

Summary

Single crystals of composition $(\text{Ni}_{0.1}, \text{Mg}_{0.9})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, heat treated at 977°C for 7 and 17 hours, respectively, show similar X-ray diffraction patterns (main reflections, weaker superstructure reflections, and satellite reflections parallel to c^*).

As a first step, the high-quartz-like average structure of both crystals was determined in spacegroup $P6_22$ using only the main reflections. The different heat treatments resulted in different arrangements of the (Ni,Mg)-cations in the structural channels parallel to c .

The weaker superstructure reflections and the centres of the satellite reflections could be indexed by doubling all subcell axes, thereby revealing a pseudo-extinction rule. The application of a new statistical test on the intensities of the superstructure reflections confirmed the Laue symmetry $6/mmm$. The space group of the superstructure was $P6_422$. A derivation of the general conditions for the observed pseudo-extinction rule in spacegroup $P6_422$, is given. As the crystal heat treated for 17 hours gave sharper superstructure reflections, these alone were used to determine the atomic arrangement in the 8-fold supercell. For the final cycles of refinement the data set was extended by including the 307 main reflections and 429 pseudo-extinguished reflections. This led to a final R-value of .078.

This superstructure, which has 4 formula units per unit cell, can be described as follows. As compared to the average structure all framework atoms are displaced from the idealised positions. This results in two symmetrically non equivalent TO_4 -tetrahedra which contain Si/Al in slightly different proportions. These TO_4 -tetrahedra form two types of channels: main channels along the 6_4 -axes and 3 symmetrically equivalent secondary channels along 2-fold axes parallel to c. The 4 charge-compensating (Ni,Mg)-cations are disordered with a population of 1/3 in both types of channels. In the main channel, they occupy only one of the two 6-fold coordinated positions, in the secondary channels two neighbouring positions are occupied.