

Thermisch stimulierte Lumineszenzerscheinungen II¹: Einfluß der Vorbehandlung auf das Verhalten verschiedener Metallpulver

**Viktor Gutmann*, Gerhard Resch, Robert Kratz und
Harald Schauer**

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien,
Österreich

(Eingegangen 14. Dezember 1983. Angenommen 29. Dezember 1983)

*Thermally Stimulated Luminescence Phenomena II¹:
Influence of Pretreatment on the Properties of Metal Powders*

Thermoluminescence of metals is not expected on ground of the theory. The effects which have been found for Cu, Fe, Cr, Zn, W and Mo might be regarded as due to the formation of oxygen containing superstructures with semiconducting properties in the surface regions. Both the emitted thermoluminescence energy and the temperature at which its peak in the glow curve is found for Cu and Mo, are influenced by the mode of the pretreatment of the sample. The values are found lower after previous cooling and higher after previous grinding or heating in a vacuum. For all metals under investigation the phenomenon of the so-called "contact-memory" has been found. The effects of thermal or mechanical pretreatment of the metal powders are also reflected in corresponding changes in adsorption behaviour. The results allow certain conclusions about the energy distribution over the various hierarchic levels.

(Keywords: Thermally stimulated luminescence of metal powders; Surface phenomena; Adsorption; Contact memory; Hierarchic order in the solid state)

Einleitung

In der vorhergehenden Arbeit¹ wurde gezeigt, daß Kupferpulver thermisch stimulierte Lumineszenzverhalten zeigt, welches von der Art der Vorbehandlung deutlich beeinflußt wird. Außerdem wurde das als „Kontaktgedächtnis“ bezeichnete Verhalten des metallischen Proben-

halters nach dem Entfernen des untersuchten Kupferpulvers beschrieben. Auf Grund der vorhandenen Theorie²⁻⁴ sind diese Effekte unerwartet und nicht erklärbar. Aus diesem Grunde haben wir die experimentellen Untersuchungen erweitert. Einerseits wurden Metallpulver von Silber, Zink, Chrom, Wolfram, Molybdän und Eisen auf ihr Lumineszenzverhalten untersucht. Andererseits wurde an allen genannten Metallen einschließlich Kupfer der Einfluß der Vorbehandlung auf das Adsorptionsvermögen von Stickstoff mit Hilfe der Areametrie⁵ untersucht.

Experimenteller Teil

Die Messungen der thermisch stimulierten Lumineszenz erfolgten wie in der 1. Mitteilung angegeben¹. Glühkurven wurden mit Hilfe eines *xy*-Schreibers (Fa. Hitachi, Tokio) aufgenommen. Das für die Adsorptionsmessungen verwendete Areameter war von der Fa. Ströhlein Labortechnik, Düsseldorf, die Messungen erfolgten nach DIN 66132^{6,7}. Untersucht wurden: Cu-Staub, 99,99%, mittlere Korngröße 5 μm , Fe-Pulver, 99,9%, 25 μm , Cr-Pulver 99,3%, 150 μm , Zn-Staub, 98,2%, 20 μm , Ag-Pulver, 98,0%, 180 μm (Messungen der thermisch stimulierten Lumineszenz scheiterten an der hohen Leitfähigkeit, welche höher ist als diejenige des Probenträgers, so daß dessen Eigenwiderstand überbrückt und die Erwärmung verhindert wird), W-Pulver 99,9%, 20 μm , Mo-Pulver 99,1%, 25 μm .

Die Vorbehandlungen erfolgten, wie beschrieben, a) durch 7 Tage Kühlung auf -196°C in evakuierten Röhren und Lagerung bei Zimmertemperatur über 10 Tage; b) durch 6 Stunden Erhitzen auf 500°C im Vak. und folgendem Lagern bei Zimmertemperatur über 10 Tage; c) Bestrahlen über 8 Stunden mit einer 150 W-Glühbirne in 40 cm Entfernung; d) Verreiben in einer Porzellanreibschale über 1 Stunde.

Wie Tabelle 1 zeigt, sind bei allen untersuchten Metallen die Meßwerte (MW) der thermisch stimulierten Lumineszenzenergie der gekühlten Proben geringer, diejenigen der geglühten, verriebenen und bestrahlten Proben größer als diejenige der nicht vorbehandelten Metallproben. In Tabelle 1 sind auch die Ausheizwerte (AHW) angegeben, d. h. die nach dem Entfernen der ausgeheizten Untersuchungssubstanz vom Probenträger bei abermaligem Erhitzen abgegebene Thermolumineszenzenergie. In allen Fällen sind letztere umso höher, desto größer die Meßwerte der vorher ausgeheizten Probensubstanz waren.

Bei Kupfer und Molybdän sind in den Glühkurven (Abb. 1) deutliche Maxima ersichtlich, die sich in Abhängigkeit von der Vorbehandlung bei höherer bzw. niedrigerer Temperaturen zeigen. Bei Fe, Cr, Zn oder W waren keine Maxima ausgebildet, doch war auch bei diesen die bis 400°C ausgestrahlte Lumineszenzenergie von der Vorbehandlung abhängig, und zwar war die Lumineszenzenergie nach Kühlung geringer, nach dem Verreiben oder Glühen höher als bei unbehandelten Proben.

Die areametrischen Versuchsergebnisse ergaben für die vorher gekühlten und für die vorher verriebenen Proben höhere Werte, für die vorher geglühten niedrigere Werte als für die unbehandelten Metallpulver. Die Untersuchung von Proben, welche zuerst verrieben und sodann gekühlt worden waren, ergab noch niedrigere Werte, während nach dem Erhitzen die Effekte des Reibens und Glühens einander weitgehend kompensierten (Tab. 2).

Tabelle 1. *Meßwerte der Lumineszenzenergie in nC der Proben (MW) und der Ausheizwerte (AHW) (nach dem Entfernen der Proben) in Abhängigkeit von der Vorbehandlung*

Vorbehandlung	Cu		Fe		Cr		Zn		W		Mo	
	MW	AHW	MW	AHW	MW	AHW	MW	AHW	MW	AHW	MW	AHW
im Vakuum gekühlt (-190°C) unbehandelt	0	+10,8	-6,7	-1,5	-7,0	-2,9	-3,2	+4,2	-5,0	+1,5	-5,4	+1,2
in der Reibschale verrieben	+2,3	+13,9	-4,5	+2,1	-5,2	+0,8	-1,1	+7,5	-2,9	+5,1	-3,2	+4,7
mit 150 W-Lampe bestrahlt	+4,2	+18,5	-2,4	+4,9	-2,8	+3,7	+2,8	+10,6	+0,4	+8,9	+0,1	+8,3
im Vakuum geglüht (500°C)	+10,2	+29,1	+3,5	+12,3	+2,7	+9,7	+6,6	+18,5	+5,2	+16,2	+4,6	+15,5
	+11,6	+39,6	+5,2	+19,7	+4,5	+16,5	+8,1	+24,9	+6,8	+23,0	+6,5	+19,6

Tabelle 2. *Areametrische Versuchsergebnisse, ausgedrückt nach DIN 66132 in m² freie Oberfläche pro Gramm Metallpulver*

Vorbehandlung	Cu	Fe	Cr	Zn	Ag	W	Mo
geglüht	0,3405	0,0658	0,0887	0,4922	0,3318	0,4662	0,7469
unbehandelt	0,4005	0,1230	0,1146	0,6257	1,0769	0,5628	0,7821
gekühlt	0,4232	0,5615	0,7119	0,7415	1,4304	0,7058	1,1845
verrieben und geglüht	0,4472	0,1358	0,2593	0,5522	0,4704	0,6770	1,2558
verrieben	0,5490	0,1794	0,2863	0,6772	1,2106	0,7710	1,2975
verrieben und gekühlt	0,5530	0,6052	0,8767	0,7580	1,6045	0,9342	1,6955

Diskussion

Das in der 1. Mitteilung gezeigte thermisch stimulierte Lumineszenzverhalten von Kupferpulver wurde in analoger Weise bei einer Reihe anderer Metalle aufgefunden. Wie schon eingangs gesagt wurde, ist auf Grund der Theorie²⁻⁴ Thermolumineszenz für Metalle nicht zu erwarten, da Haft- bzw. Aktivatorterme in Systemen mit einander überlappendem Leitfähigkeitsband und Valenzband keine „Plätze“ hätten. Die Ergebnisse der Untersuchungen über mechano-elektrochemische Erscheinungen an Cu-Stäben in verschiedenen Elektrolyten⁸ legen die Vermutung nahe, daß an Cu-Oberflächen hochspezifische, Sauerstoff enthaltende „Überstrukturen“ verschiedener Art gebildet werden können, welche dem unmittelbaren Oberflächenbereich Halbleitereigenschaften aufprägen dürften. Die an Kupfer beobachteten thermisch stimulierten Lumineszenzerscheinungen könnten daher durch die Halbleitereigenschaften tragende Metalloberfläche erklärt werden, zumal auch die beobachteten Einflüsse der Vorbehandlung auf das thermisch stimulierte Lumineszenzverhalten vor allem durch unterschiedliche Oberflächeneigenschaften geprägt sein dürften¹.

Da die Messungen unter Aufheizen des Metallpulvers auf 400 °C an der Luft erfolgen, tritt im Verlaufe der Messung ohne Zweifel Oxidation ein, so daß es möglich ist, daß ein Teil der dadurch in Freiheit gesetzten Energie als Thermolumineszenzenergie registriert wird. Eine Unterscheidung zwischen „thermisch stimulierter Lumineszenz“ (im Sinne der hierfür entwickelten theoretischen Vorstellungen) und Chemolumineszenz (wie sie im Verlaufe der Oxidation auftreten kann) ist ohne spektrale Analyse des emittierten Lichtes nicht möglich. Die Frage nach dem Mechanismus der beobachteten Lumineszenz ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, sondern diejenige nach dem Einfluß der

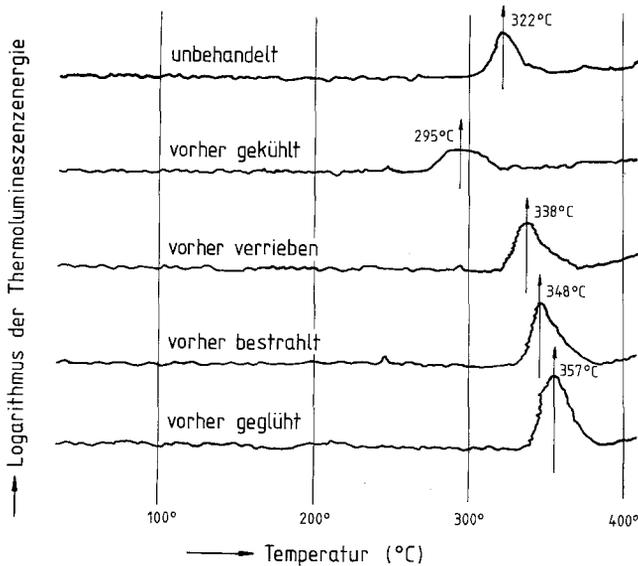


Abb. 1. Glühkurven von Mo-Pulver in Abhängigkeit von der Vorbehandlung

Vorbehandlung unter sonst gleichartigen Bedingungen. Daher wurde jeweils ein Metallpulver bestimmter Herstellungsart und gegebener mittlerer Korngröße in gleicher Menge und in gleicher Weise in die Apparatur eingebracht, unter gleichbleibenden Aufheizraten in gleichbleibender Umgebung (Luft) erhitzt, und damit unter gleichartigen Bedingungen die Thermolumineszenzenergie verschieden vorbehandelter Proben gemessen, deren Wärmekapazität hiedurch kaum verändert worden sein dürfte.

Bei vorher gekühlt gewesenen Proben von Cu und Mo liegt das Energie-Maximum bei tieferen Temperaturen, es ist niedriger und sein Bereich breiter als bei den unbehandelten Metallpulvern. Nach dem Verreiben, Bestrahlen oder Glühen bei 500° im Vakuum wandert in der oben angegebenen Reihenfolge das Maximum zu höheren Temperaturen, es wird höher und schmaler (Abb. 1). Nach dem Kühlen wird also weniger Energie, aber schon bei tieferer Temperatur abgerufen, nach dem Glühen mehr Energie bei höherer Temperatur und innerhalb eines engeren Temperaturbereiches.

Welchem Mechanismus auch die Entstehung der Lumineszenz zugeschrieben wird, es wird diese von der erlittenen Vorbehandlung entscheidend mitbestimmt. Auch 6 Monate nach erfolgter Vorbehandlung hatten die Proben noch 90% der hiedurch erhaltenen Lumineszenz-

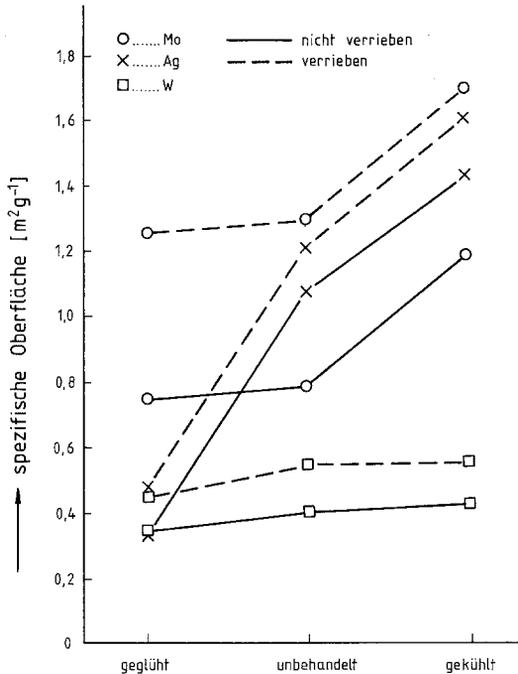


Abb. 2. Areametrische Ergebnisse an Cu, Ag und Mo in Abhängigkeit von der Vorbehandlung

energie behalten. Es scheint, daß dem Gesamtsystem zumindest ein Teil der durch die Vorbehandlung veränderten Lumineszenzenergie so lange erhalten bleibt, als diese nicht durch eine folgende Behandlung überdeckt wird. So zeigen, wie schon gesagt, verriebene Proben nach dem Glühen höhere Werte als unverriebene Proben nach dem Glühen, während ein Teil der durch Verreiben erhöhten Thermolumineszenzenergie durch nachfolgendes Kühlen gelöscht wird.

Auch die beim Erwärmen von Kupferpulver vom metallischen Trägermaterial übernommene „Thermolumineszenzenergie“ — das als „Kontaktgedächtnis“ bezeichnete Phänomen¹ — konnte an allen Metallpulvern, welche der Messung zugeführt worden waren, festgestellt werden. In allen Fällen waren die sogenannten „Ausheizwerte“ des metallischen Probenträgers der vorher von der Probe abgegebenen Energie proportional (Abb. 2).

Auch bei den areametrischen Ergebnissen zeigte sich der Einfluß der vorhergegangenen Behandlung. Nach Äquilibrierung auf Zimmertemperatur war das bei der vorher gehaltenen Temperatur angetroffene Adsorptionsverhalten teilweise erhalten geblieben. Das in der Kälte

höhere und in der Hitze geringere Adsorptionsvermögen wird nach dem Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen bei Zimmertemperatur nur teilweise gelöscht.

In der Suche nach einem Vorstellungsrahmen, welcher allen Phänomenen gerecht wird und die Modelle im Hinblick auf ihre Brauchbarkeit einschließt, sind die Autoren auf das Konzept der hierarchischen Ordnung gekommen⁹⁻¹².

Nach dem Konzept der hierarchischen Ordnung materieller Systeme werden in Festkörpern vier verschiedene hierarchische Ebenen unterschieden, in denen die Bausteine ein deutlich differenziertes Verhalten zeigen. Die voneinander nicht streng trennbaren hierarchischen Ebenen können als Beschreibungshilfe mit der Dimensionalität der sogenannten „Kristallbaufehler“ in Zusammenhang gebracht werden¹⁰. Die hierarchisch höchste Ebene ist die Phasengrenzfläche (zweidimensionale Defekte), dieser untergeordnet sind die Versetzungen (eindimensionale Defekte), diesen untergeordnet die Punktdefekte (nulldimensionale Defekte), welche als SMM-Zentren (die Struktur modifizierende und durch die Struktur modifizierte Zentren) bezeichnet wurden⁹. Diese sind den sogenannten „regulären Gitterbausteinen“ übergeordnet, welche die unterste hierarchische Ebene bilden.

Für die hierarchische Ordnung sind alle Ebenen wichtig, da jeder derselben unterschiedliche, aber notwendige Funktionen für das Gesamtsystem zukommen. Die Bausteine in der höchsten Ebene haben größere Bedeutung für das individuelle Verhalten als die hierarchisch niedrigeren. Bei veränderten äußeren Einflüssen wird das hierarchisch Höchste die zwischen den einzelnen Ebenen erfolgenden Wechselwirkungen und damit die Verteilung der Gesamtenergie auf die verschiedenen hierarchischen Ebenen entscheidend beeinflussen.

Mehrmals ist bereits darauf hingewiesen worden, daß Gedächtnisleistungen materieller Systeme in erste Linie von entsprechenden Veränderungen innerhalb der hierarchisch höchsten Ebene, der Oberflächenbereiche, getragen werden. Die in der I. Mitteilung¹ gemachten Aussagen über die durch die Vorgeschichte des Materials beeinflusste Energieverteilung über die verschiedenen hierarchischen Ebenen wurden voll bestätigt: Die höchste Ebene behält beim Erwärmen weniger Energie und beim Abkühlen mehr Energie als für die Gleichgewichtslage charakteristisch ist. Beim Erwärmen scheint die über die hierarchisch höchste Ebene einfließende Energie vor allem an die niedrigeren Ebenen weitergeleitet zu werden, so daß die höchste Ebene in einer gewissen „Trägheit“ verharrt und quasi „kälter“ bleibt. Beim Abkühlen geglähter Proben wird Energie vor allem den unteren hierarchischen Ebenen entzogen, wobei die höchste Ebene ebenfalls in gewisser „Trägheit“ verbleibt und als quasi „heißer“ geblieben bezeichnet werden könnte.

Demnach haben die in der höchsten Ebene vorhandenen Bausteine jene größere „Trägheit“, wie sie für das hierarchisch Höhere charakteristisch ist, was von *Primas*¹³ folgendermaßen formuliert wurde: „A higher level in a hierarchy has always a much longer reaction time than a level classified as lower. This condition is necessary in order that a lower level is controlled by the dynamical variables of the higher level, and that the lower level variables adapt themselves immediately.“

Auf Grund der vorgelegten Befunde scheinen tatsächlich die hierarchisch höchsten Bereiche der (untersuchten) Festkörper sowohl bei Energiezufuhr als auch bei Energieentzug von den Veränderungen weniger betroffen zu sein als die hierarchisch niedrigeren Ebenen. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß das hierarchisch Höhere das hierarchisch Niedere nicht „ausnützt“ oder „versklavt“ (wie es *Haken* in der Synergetik ausdrückt¹⁴), sondern das hierarchisch Höhere dem hierarchisch Niederen jene Bedingungen bietet, welche zur Erfüllung seiner Aufgaben für das Gesamtsystem erforderlich sind.

Aus solchem Verhalten folgt die Notwendigkeit des Auftretens von Hysterese-Erscheinungen, welche bei jeder Zustandsänderung auftreten müssen, obgleich sie sich der Meßbarkeit entziehen können. Grundsätzlich muß das Schmelzen eines Kristalls bei (etwas) höherer Temperatur erfolgen als die Kristallisation seiner Schmelze, die Flüssigkeit bei (etwas) höherer Temperatur sieden als sein Dampf kondensieren, eine Tieftemperaturmodifikation bei höherer Temperatur in die Hochtemperaturphase übergehen als umgekehrt. Selbstverständlich sind Hysterese-Erscheinungen nicht nur bei Veränderungen der Temperatur zu erwarten, sondern auch bei Veränderungen des Druckes, des Wirkens mechanischer Kräfte, von Feldern, Strahlung oder der molekularen Umgebung.

Die durch Verreiben der Metallpulver aufgefundenen Veränderungen des thermisch stimulierten Lumineszenz- und des Adsorptionsverhaltens sind in Übereinstimmung mit den sich aus dem Konzept der hierarchischen Ordnung ergebenden Erwartungen. Die Vergrößerung der Oberfläche führt zur Vermehrung der Bausteine in der hierarchisch höchsten Ebene, an den Versetzungen und der Zahl der Punktdefekte. Das System wird differenzierter, in sich beweglicher und leichter ansprechend auf Veränderungen der Umgebung. Daher sind bei vermahlenden Proben die areametrischen Werte auch nach thermischen Vorbehandlungen höher als bei unvermahlenden (Abb. 2).

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen im Rahmen des Projektes Nr. 4428.

Literatur

- ¹ Gutmann V., Resch G., Kratz R., Schauer H., Z. anorg. allg. Chem. **491**, 95 (1982).
- ² Randall J. T., Wilkins H. F., Proc. Roy. Soc. London A **184**, 366 (1945).
- ³ Schön M., Physica **20**, 930 (1954).
- ⁴ Bräunlich P., Scharmann A., Phys. State Sol. **18**, 307 (1966).
- ⁵ Brdicka R., Grundlagen der physikalischen Chemie, S. 371. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1972.
- ⁶ Haul R., Dümbgen G., Chemie Ing. Techn. **32**, 349 (1960).
- ⁷ Haul R., Dümbgen G., Chemie Ing. Techn. **35**, 586 (1973).
- ⁸ Linert W., Stiglbrunner K., Gutmann V., in Vorbereitung.
- ⁹ Resch G., Gutmann V., Z. physik. Chem. (n. F.) **121**, 211 (1980).
- ¹⁰ Resch G., Gutmann V., Z. physik. Chem. (n. F.) **126**, 223 (1981).
- ¹¹ Gutmann V., Resch G., Inorg. Chim. Acta **72**, 269 (1983).
- ¹² Gutmann V., Resch G., Monatsh. Chem. **114**, 839 (1983).
- ¹³ Primas H., Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism, S. 318. Berlin-Heidelberg-New York-Tokio: Springer. 1983.
- ¹⁴ Haken H., Synergetics, an Introduction, 3. Aufl. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1983.