

mit dem Mittelwert des relativen Schwankungsquadrates

$$(\bar{I}^2 - \bar{I}^2) / \bar{I}^2 = 1. \quad (3)$$

Für praktische Anwendungen genügt es in vielen Fällen, nur das Zentrum des Korrelogramms zu ver messen. Dort überschneiden sich alle Kreise, und da sie sich inkohärent überlagern, ist die Wahrscheinlichkeitsdichte der Intensität im Zentrum nach⁸, bei n verschiedenen Kreisen

$$p(I) = \frac{1}{I} \frac{n^n}{(n-1)!} \left(\frac{I}{\bar{I}}\right)^{n-1} \exp\{-n(I/\bar{I})\} \quad (4)$$

mit dem wesentlich kleineren Wert für das mittlere relative Schwankungsquadrat

$$(\bar{I}^2 - \bar{I}^2) / \bar{I}^2 = 1/n. \quad (5)$$

Für eine praktische Anwendung ist es von Nachteil, daß diese Art von Abbildung im quasimonochroma-

tischen Licht vorgenommen werden muß; im weißen Licht zeigt das Korrelogramm Dispersion. Man kann diese Dispersion jedoch rückgängig machen, wenn man ein einfaches Beugungsgitter mit senkrecht zu der Verbindungs linie des Zentrums der Referenzwelle und des Objektes verlaufenden Furchen vor die Ausgangsebene stellt, so daß bei Glühlicht sehr helle Korrelogramme entstehen⁹.

Die Rosettenstruktur bleibt aber auch bei dieser Achromatisierung erhalten, da diese nichts anderes bewirkt, als die vielen durch Dispersion im Glühlicht entstehenden Korrelogramme (die sich genau wie in Abb. 1 aus einem einzigen Repräsentant ableiten) gleich groß in die gleiche Position zu bringen.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Bundesministeriums der Verteidigung ermöglicht.

⁹ D. J. DE BITETTO, Appl. Phys. Letters **9**, 417 [1966].

Untersuchungen zur Streulichtverteilung an Gläsern mit Phasentrennung

G. BECHERER, W. GÖCKE und G. HERMS

Sektion Physik der Universität Rostock, DDR-25 Rostock

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1177—1181 [1971]; eingegangen am 27. März 1971)

Angular Dependence Light Scattering Studies of Glasses Showing Phase Separation

By investigating the angular distribution of light scattered by glasses showing diffusion controlled phase separations, data can be obtained about the dimensions of the scattering particles without knowing absolute scattering intensities or further physical and chemical properties of the glass. — A known model of the scattering particle, based on diffusion controlled growth, may satisfactorily describe the conditions within the scattering sample, as shown by Gaussian least square calculations. The model and its scattering curves may explain the experimentally observed maximum of intensity at large scattering angles. Interpretation of scattering curves shows the influence of the diffusion zone on the intensity curve and supplies not only the radius of the inner “nucleus” of the scattering particle, but also the dimensions of the diffusion zone. — According to diffusion controlled growth, the volumes, and not the radii, of the growing particles turned out to be proportional to heat treatment time.

Erste ausführliche Messungen der Winkelverteilung der Streulichtintensität in Gläsern wurden von DEBYE und BUECHE¹ durchgeführt. Sie bestimmten eine Korrelationsfunktion, die die Ausdehnungen der Inhomogenitäten charakterisiert. Weiterhin stellten sie fest, daß die Streuung unsymmetrisch bezüglich des Streuwinkels $\Theta = 90^\circ$ verlief, wobei die Vor-

wärts- die Rückwärtsstreuung überwog ($I_{45^\circ} > I_{135^\circ}$). Eine derartige Unsymmetrie der Streuung wurde auch von anderen Autoren²⁻⁴ an anderen Gläsern beobachtet.

In einer Reihe von experimentellen Untersuchungen zur Lichtstreuung von Gläsern beobachteten KOLYADIN⁵, SHATILOV⁶, VOISHVILLO⁷ und andere

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. BECHERER, Sektion Physik der Universität Rostock, DDR-25 Rostock, Universitätsplatz 3.

¹ P. DEBYE u. A. M. BUECHE, J. Appl. Phys. **20**, 518 [1949].

² R. D. MAURER, J. Chem. Phys. **25**, 1206 [1956].

³ M. GOLDSTEIN, J. Appl. Phys. **30**, 493, 501 [1959]; **33**, 3377 [1962].

⁴ S. KOZAWA, J. Appl. Phys. Japan **29**, 337 [1960].

⁵ A. I. KOLYADIN, Proc. 3rd All-Union Confer. on the Glassy State, Leningrad 1959.

⁶ A. V. SHATILOV, Opt. i Spektr. (russ.) **13**, 728 [1962].

⁷ N. A. VOISHVILLO, Opt. i Spektr. (russ.) **12**, 412 [1962]. — N. S. ANDREEV, W. I. AVERYANOV u. N. A. VOISHVILLO, Proc. 3rd All-Union Conf. Glassy State, Leningrad 1959.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

von ihnen als anomale Streuung bezeichnete ungewöhnliche Effekte. Insbesondere war die Vorwärtsstreuung schwächer als die Rückwärtsstreuung ($I_{45^\circ} < I_{135^\circ}$). Die anomalen Streueffekte wurden vorwiegend durch interpartikuläre Interferenz beschrieben oder mit Hilfe der Theorie von Debye und Bueche gedeutet.

Auch andere Autoren beobachteten bei der Lichtstreuung in Gläsern Unsymmetrien $I_{45^\circ} : I_{135^\circ} < 1$ (MAURER⁸, HAMMEL und OHLBERG⁹). Diese neuen Ergebnisse konnten jedoch nicht mehr – wie bisher allgemein üblich – wie die Streuung in Flüssigkeiten gedeutet werden. Vielmehr wurden die Ergebnisse als Streuung an Teilchen interpretiert, die durch diffusionsgesteuerte Phasentrennung im Verlaufe einer Entmischung im Glas entstanden waren¹⁰. – Entmischung bedeutet hierbei, daß sich in den Gläsern einzelne Glasphasen abtrennen, wobei die Entmischungsbezirke eine energiemäßig günstigere Zusammensetzung oder gar stabile und definierte chemische Verbindungen anstreben¹¹. Die Entmischungsbezirke können sich durch Ausbildung einer häufig kugelförmigen Phasengrenze von dem sie umgebenden Glas trennen. Der Grad der Entmischung und somit auch der Trübung der Gläser sind hierbei unter anderem von dem Abkühlungsverlauf abhängig, also temperaturabhängig. – Die Entmischung und Phasentrennung der streuenden Gläser konnten mit elektronenmikroskopischen Abbildungen nachgewiesen werden. Unter Verwendung der aus den Abbildungen gewonnenen Teilchenparameter sowie anderer physikalischer Daten des Glases konnten die Lichtstreuung theoretisch berechnet und die Ergebnisse mit den experimentellen Messungen der Winkelverteilung des Streulichts in Übereinstimmung gebracht werden.

Bei den hier vorliegenden Streulichtuntersuchungen an Gläsern wurde ebenfalls ein Ansteigen der experimentell gemessenen Streulichtintensität zu den rückwärtigen Streuwinkeln hin beobachtet. Der Streukurvenverlauf konnte mit Hilfe der Theorie der Lichtstreuung von Rayleigh und Gans gedeutet werden. Unter Zugrundelegung eines Modells für ein streuendes Teilchen, das sich ebenfalls auf den Vor-

stellungen eines diffusionsgesteuerten Wachstums gründet, konnten aus dem Streukurvenverlauf insbesondere Abmessungen der streuenden Teilchen berechnet werden.

Experimentelle Untersuchungen

Die Streulichtmessungen wurden an einem optischen Glas, an einem titanhaltigen Fluorsilikatglas, durchgeführt. Es ist dies ein Glas, das bei der Abkühlung zu teilweise stark ausgeprägten Trübungen und leichten Braunfärbungen neigt. Diese Störungen sind nicht auf Verunreinigungen der Bestandteile der Schmelze zurückzuführen, sondern darauf, daß titanhaltige Gläser bei der Abkühlung zur Entmischung neigen, was sich dann in einer Trübung oder Färbung zeigt.

Die Streulichtmessungen wurden an den gleichen Glasproben durchgeführt, an denen RÖTGER¹² das Trübungsverhalten in Abhängigkeit von der Wärmevergeschichte und der Wärmeverarbeitung untersucht und WOLF¹³ Messungen der Röntgen-Kleinwinkelstreuung vorgenommen hatte. Der Grad der Trübung reicht bei den unterschiedlich getemperten Proben von klarem Glas über schwache Opaleszenz bis hin zu starker, milchiger Trübung. Auf elektronenmikroskopischen Abbildungen dieser Gläser hatte Rötger jedoch keine Entmischungsbezirke nachweisen können.

Sämtliche Streulichtmessungen an den Glasproben wurden mit einem eigens entwickelten registrierenden Streulichtphotometer durchgeführt. Das Gerät zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit, durch ein hohes Winkelauflösungsvermögen und einen großen Meßbereich ($\Theta = \text{ca. } 0^\circ - 180^\circ$) aus¹⁴. Mit dem Gerät wurde die relative Streuintensität in Abhängigkeit vom Winkel Θ registriert. Die meisten Messungen wurden mit unpolarisiertem Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{Hg}} = 546,1 \text{ nm}$ ausgeführt.

Außer der relativen wurden auch die absolute Streuintensität sowie die Depolarisationsverhältnisse bestimmt. An den experimentellen Streuintensitätswerten wurden eine Streuvolumen- und eine Polarisationskorrektur durchgeführt; der Einfluß einer Fresnel-Korrektur erwies sich als vernachlässigbar.

Auswertung und Ergebnisse

Da die Untersuchungen mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung durch WOLF¹³ erwarten ließen, daß die streuenden Teilchen im Glas von der Größenordnung 10 nm sind, wurde zur Auswertung die Theorie der Lichtstreuung von Rayleigh in der Er-

⁸ R. D. MAURER, J. Appl. Phys. **33**, 2132 [1962].

⁹ J. J. HAMMEL u. S. M. OHLBERG, J. Appl. Phys. **36**, 1442 [1965].

¹⁰ M. GOLDSTEIN, J. Appl. Phys. **34**, 1928 [1963].

¹¹ W. VOGEL, Struktur und Kristallisation der Gläser, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965.

¹² H. RÖTGER, Silikattechn. **15**, 71 [1964]; **16**, 423 [1965].

¹³ E. WOLF, Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauw. Weimar **13**, 597 [1966].

¹⁴ W. GÖCKE, in Vorbereitung, Experimentelle Technik der Physik.

weiterung nach Gans herangezogen. Eine Abschätzung zeigte, daß auch für extreme Brechzahlunterschiede zwischen Teilchen und Umgebung in dem untersuchten Glas und für vielfach größere Teilchen die Bedingungen für die Anwendbarkeit dieser Theorie erfüllt sind. Der Theorie zufolge ist die Streuintensität eines Teilchens gleich der der Rayleigh-Streuung, die noch mit einem Teilchenstreufaktor $R^2(\Theta)$ multipliziert wird:

$$I(\Theta) = I_{\text{Rayl}}(\Theta) R^2(\Theta), \quad \Theta = \text{Streuwinkel.}$$

Der Faktor R^2 allein bestimmt den Streukurvenverlauf, denn I_{Rayl} ist, abgesehen von den Polarisationszuständen, konstant.

Im Sinne der Theorie treten als streuende Teilchen die Entmischungsbezirke im Glas auf. Zur Auswertung der Streukurven wurde das streuende Teilchen als kugelförmig angenommen und durch ein Modell beschrieben, das sich aus den Vorstellungen einer diffusionsgesteuerten Entmischung ergab (siehe z. B. ^{9, 10}): Das Modellteilchen besteht aus einem „Kern“ und dessen Diffusionsgebiet, der „Hülle“, wobei die Polarisierbarkeiten von Kern und Hülle im entgegengesetzten Sinn und im allgemeinen mit unterschiedlichem Betrage von der Polarisierbar-

keit der Matrix abweichen. Die Polarisierbarkeit oder auch die Konzentration eines diffundierenden Bestandteiles, der die Brechzahl im Glas beeinflußt, mögen im Querschnitt durch ein Teilchen und dessen Umgebung etwa den in der Abb. 1 a skizzierten Verlauf zeigen. Für die Rechnung und Auswertung wurde ein etwas vereinfachtes Modell entsprechend Abb. 1 b verwendet. Die Winkelverteilung der Streuintensität ergab sich dann aus der Interferenz zwischen der am „Kern“ und seinem Diffusionsgebiet gestreuten Strahlung.

Der Amplitudenfaktor der Rayleigh-Gans-Theorie wird für ein kugelförmiges, homogenes Teilchen zu

$$R(\Theta) = \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) = \sqrt{\frac{9\pi}{2u^3}} J_{3/2}(u),$$

mit

mit $u = k s a = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta/2) a$, a = Teilchenradius, $J_{3/2}(u)$ = Bessel-Funktion der Ordnung 3/2, $R(\Theta)$ normiert zu $R(\Theta) = 1$ für $u = 0$. Auch für ein Teilchen entsprechend obigem Modell kann der Amplitudenfaktor $R(\Theta)$ der Rayleigh-Gans-Theorie ermittelt werden. Zur Vereinfachung der weiteren Rechnungen wurde dieser Ausdruck in einer guten Näherung durch zwei Kugelstreufunktionen $R_1(\Theta)$ für den Kern und $R_2(\Theta)$ für die Hülle dargestellt, wobei die Gesamtamplitude sich zu $A = A_1 - A_2$ ergibt, mit

$$A_1 \sim \Delta n_1 R_1(\Theta) = \Delta n_1 \left[\frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \right]$$

für den Kern, $u = k s a$, a = Kernradius, und mit

$$A_2 \sim \Delta n_2 R_2(\Theta) = \Delta n_2 \left[\frac{3}{v^3} (\sin v - v \cos v) \right]$$

für die Hülle, $v = k s b$, b = Hüllentiefe. Δn ist die Brechzahl des Kerns bzw. der Hülle zur Umgebung. Da alle vom Teilchen gestreuten Wellen kohärent sind, setzen sich die Amplituden additiv zusammen, die gesamte Streuintensität wird zu

$$I \sim (A_1 - A_2)^2.$$

Die Streuintensität eines derartigen Teilchens zeigt den in Abb. 2 gezeichneten Verlauf. Die Abbildung gibt drei Beispiele für Streukurven, Parameter sind die Teilchenabmessungen a und b . Der dargestellte Streukurvenverlauf entspricht im Prinzip den hier ermittelten experimentellen Streukurven.

Mit Hilfe des beschriebenen Modells und dessen theoretischen Streukurven wurden die experimentellen Kurven $I(\Theta)$ ausgewertet. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß ein verdünntes, monodisperses System streuender kugelförmiger Teilchen vorliegt. Die kor-

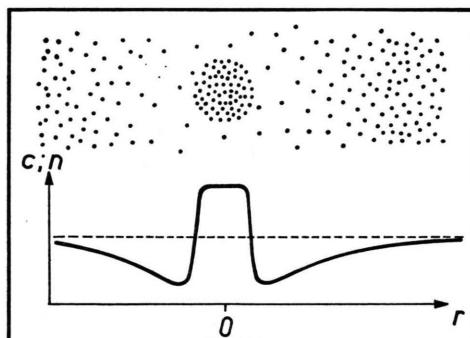


Abb. 1 a.

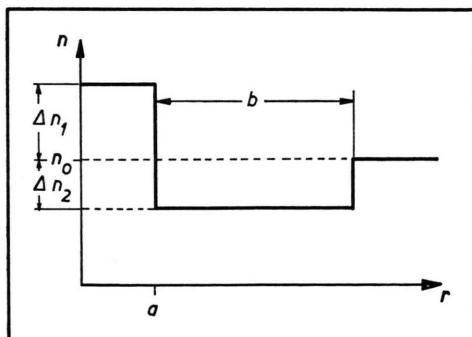


Abb. 1 b.

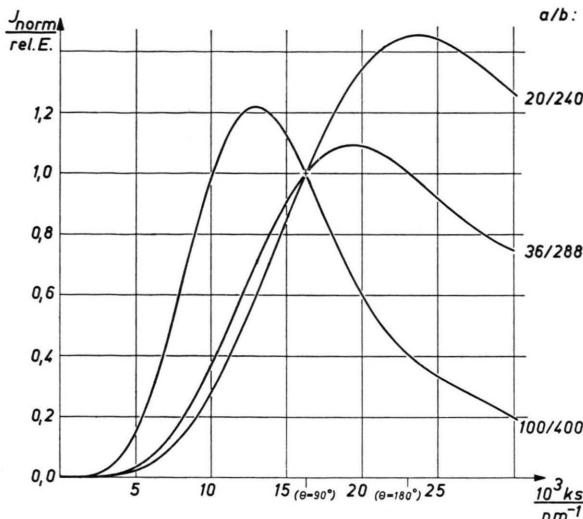


Abb. 2. Streukurven eines Abb. 1 b entsprechenden Modellteilchens. Parameter sind die Teilchenabmessungen a und b . Die Kurven wurden zu $I_{90^\circ}=1$ bei $\lambda=546$ nm normiert.

rigierten experimentellen Intensitätskurven wurden in einer Ausgleichsrechnung mit den Streukurven des Modellteilchens verglichen. Die Ausgleichsrechnung lieferte die Teilchenparameter und die dazugehörigen Fehler sowie die Fehler der Beobachtungen. Die Fehler der „ausgeglichenen“ Teilchenparameter a beispielsweise betrugen bei den verschiedenen Proben 0,001% bis 0,01%, die Fehler der Beobachtungen 0,8% bis 4,2%. Die Abb. 3 zeigt mit Probe A 4 ein Beispiel für eine Meßkurve und die dazugehörige ausgeglichene Streukurve.

Nach den Ergebnissen der Ausgleichsrechnung nahmen im Verlauf des Temperns die Teilchenradien a (Kernradius) in den Proben zu. Sie betrugen bei den verschiedenen Proben je nach Wärmebehandlung etwa 27 nm bis etwa 56 nm. Weiterhin zeigte sich, daß die Teilchenradien den dritten Wurzeln aus den Temperzeiten proportional sind. Das bedeutet, daß die Teilenvolumina und nicht die Teilchenradien proportional der Temperzeit wachsen. Damit bestätigen die vorliegenden Messungen die Vermutungen von RÖTGER¹², nach denen ebenfalls das Volumen der Teilchen proportional der Temperzeit wachsen sollte. Das Ergebnis der Streulichtmessungen an Gläsern stimmt auch mit anderen, neueren Literaturangaben überein, die alle das Wachsen der

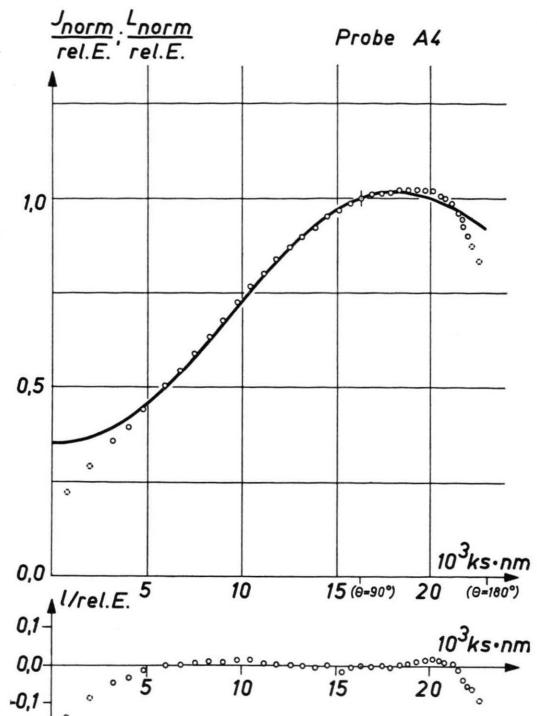


Abb. 3. Meßkurve (Punkte) und ausgeglichene Streukurve (ausgezogen) der Probe A 4; darunter die Restkurve 1.

Inhomogenitätsbereiche im Glas während des Temperns durch diffusionsgesteuertes Wachstum erklären, wobei sich die Teilenvolumina proportional der Temperzeit verhalten (siehe z. B. ^{9, 11, 15-18}).

Das geschilderte Auswerteverfahren gestattet ebenfalls, die „Hüllen“breiten zu ermitteln. Bei den vorliegenden Proben ergaben sich unter Verwendung des genannten Modells für die verschiedenen Proben Hüllenbreiten zwischen etwa 150 nm und etwa 295 nm.

Außer den genannten Messungen der relativen Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel wiesen auch die Absolutwerte der Streuintensität, die „Rayleigh-Verhältnisse“ der verschiedenen Proben, die beim Streuwinkel $\Theta = 90^\circ$ bestimmt wurden, darauf hin, daß die Teilenvolumina und nicht die Teilchenradien proportional der Temperzeit wuchsen.

An den Proben wurden weiterhin die Depolarisationen $p_u = H_u/V_u$ gemessen und so der Polarisations-

¹⁵ W. VOGEL, Phys. Stat. Sol. **14**, 255 [1966].

¹⁶ S. M. OHLBERG u. J. J. HAMMEL, Pres. bef. Glass Division, 65th Amer. Ceram. Soc. Meeting 1963.

¹⁷ S. M. OHLBERG, J. J. HAMMEL u. H. R. GOLOB, J. Amer. Ceram. Soc. **48**, 178 [1965].

¹⁸ W. GÖCKE, in Vorbereitung, Silikattechnik.

grad $P = (1 - p_u)/(1 + p_u)$ bestimmt. Die im Verlauf des Temperns zunehmende Depolarisation weist darauf hin, daß die Teilchen mit zunehmender Temperzeit zunehmend anisotrop wurden, d. h. nicht mehr amorph blieben, sondern kristallisierten.

Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß sich aus der Kenntnis nur des relativen Streukurvenverlaufs Aussagen über die Teilchenabmessungen gewinnen lassen, ohne daß die absoluten Streuintensitäten ermittelt werden müssen oder daß weitere physikalische und chemische Eigenschaften des Glases bekannt sein müssen. Insbesondere können unter

Verwendung des hier geschilderten, aus physikalischen Gründen naheliegenden Modells des streuenden Teilchens außer den Kern- auch die Hülle abmessungen, also die Breite des Diffusionsgebietes, erhalten werden. — Die Fehler, die in der Ausgleichsrechnung ebenfalls ermittelt wurden, sind klein und zeigen damit, daß das Modell die in den Glasproben vorliegenden Verhältnisse zufriedenstellend beschreiben kann. Es vermag den experimentell beobachteten Anstieg der Streuintensität zu hohen Streuwinkeln hin zu erklären. Wie die theoretisch berechneten Modellkurven zeigen, darf insbesondere der Einfluß des Diffusionsgebietes auf den Streukurvenverlauf nicht vernachlässigt werden. — Die Teilchenvolumina und nicht die Teilchenradien erwiesen sich als proportional der Temperzeit.

Durch Bestrahlung mit Röntgen-Licht bei LNT und Zimmertemperatur verfärbtes Ammoniumjodid

B. PODSZUS

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1181—1186 [1971]; eingegangen am 14. April 1971)

V_K -centers have been produced by α irradiation of ammonium iodide at liquid nitrogen temperature and have been studied by reflection- and luminescence-measurements. Pulse annealing experiments showed, that the J_2^- -centers were unstable above ~ 100 °K.

The 3,3 eV absorption band, first found by KAMIYOSHI⁵, has been investigated by means of reflection measurements.

I. Einleitung

Bei hinreichend tiefen Temperaturen lassen sich bei einer größeren Anzahl von Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur sowie bei den Ammoniumhalogeniden NH_4Cl und NH_4Br (CsCl-Gitter) V_K -Zentren durch Bestrahlung mit Röntgen-Licht erzeugen¹⁻³. Die Halogenionenzentren besitzen eine für sie charakteristische Absorptionsbande im ultravioletten Spektralbereich¹. Die Lage des Maximums dieser Bande $\lambda(V_K)_{\text{UV}}$ läßt sich mit Hilfe der empirischen Beziehung⁴:

$$\lambda(V_K)_{\text{UV}} [\text{nm}] = c + (c' R_-^2 + c'' R_-) / R_+ \quad (1)$$

annähernd bestimmen. Dabei bedeuten c , c' und c'' drei Konstanten und R_- bzw. R_+ die Ionenradien der Anionen bzw. Kationen der Gitter.

Im Gegensatz zu NH_4Cl und NH_4Br sind bei NH_4J V_K -Zentren noch nicht nachgewiesen worden.

KAMIYOSHI⁵ stellte fest, daß sich NH_4J -Kristalle schon bei Zimmertemperatur verfärbten, wenn sie UV- oder Röntgen-Bestrahlung ausgesetzt werden. Das mit Röntgen-Strahlen verfärbte NH_4J besitzt eine Absorptionsbande bei 3,3 eV.

Es sollte deshalb untersucht werden:

1. ob bei tiefen Temperaturen (LNT) auch im Ammoniumjodid V_K -Zentren bei Bestrahlung mit Röntgen-Licht gebildet werden,

¹ J. H. SCHULMAN u. W. D. COMPTON, *Color Centers in Solids*, Pergamon Press, New York 1963.

² H. R. ZELLER, L. VANNOTTI u. W. KÄNZIG, *Phys. Kond. Materie* **2**, 133 [1964].

³ F. W. PATTEN u. M. J. MARRONE, *Phys. Rev.* **142**, 513 [1966].

⁴ B. PODSZUS, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 1094 [1971].

⁵ K. KAMIYOSHI, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **8**, 252 [1956].