

Röntgen-Beugungsuntersuchungen an geschmolzenem Tellur

W. Hoyer, E. Thomas und M. Wobst

T.H. Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektronische Bauelemente

(Z. Naturforsch. 30 a, 235–241 [1975]; eingegangen am 19. Januar 1974)

X-ray Diffraction Study of Molten Tellurium

An X-ray diffraction apparatus with focusing geometry used for the investigation of free surfaces of melts and a computer programme for the analysis of scattering intensities are described. The results of our measurements on molten tellurium at 480, 550 and 620 °C are presented and compared with a model of the temperature change of the short range order in molten tellurium as described by Cabane, Tourand and Breuil^{14–17}.

The important result is that the number of nearest neighbours is approximately 3 at all the 3 temperatures. This suggests that the short range order is changing at the melting point from a chain structure to an antimony-like structure.

1. Experimentelles

Um über einen großen Winkelbereich die Röntgen-Streuintensität von Schmelzen mit hoher Präzision messen zu können, wurde eine Anlage aufgebaut, die es erlaubt, mit Bragg-Brentano-Fokussierung zu arbeiten. Die freie Schmelzoberfläche liegt horizontal, die Richtungen von der Schmelzoberfläche zum Zählrohr bzw. zur Röntgen-Röhre schließen jeweils den gleichen Winkel mit der Normalen auf der Schmelzoberfläche ein. Erstmals wurde ein solches sogenanntes θ - θ -Diffraktometer von Kappel und Averbach beschrieben¹.

Das Prinzip des Verfahrens mit der von uns gewählten Blendenanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Die Blenden S_1 , S_2 , B_2 , B_3 dienen zur horizontalen Begrenzung des Strahlbündels. S_1 und S_2 sind Solerblenden, B_2 und B_3 sind feste Schlitzblenden aus Stahl, die die horizontale Strahlbreite auf 6 mm be-

grenzen. Die Blenden B_1 und B_4 sind kontinuierlich verstellbar. B_1 dient als Divergenzblende für das Primärstrahlbündel, B_4 als Meßkreisblende. Der Radius des Meßkreises beträgt 200 mm, der Radius des Monochromatorfokussierungskreises 80 mm. Bei unserer Meßanordnung ist eine Hochtemperaturkammer an ein Vertikalgoniometer PW 1050 angebaut. Der Zählrohrarm dieses Goniometers wird zur Aufnahme eines Monochromators und eines Szintillations-Detektors benutzt. Als Monochromator wird ein LiF-Kristall nach Johann² verwendet. Um seine gute Justierung zu gewährleisten, ist der Monochromator auf einen Goniometerkopf aufgesetzt, so daß er in beliebige Richtungen bewegt und gedreht werden kann. Als Detektor findet ein Na(Tl)J-Szintillationsdetektor Philips PW 1964/20 Verwendung. Zur Bewegung des Zählrohrarmes dient das in das Goniometer eingebaute Getriebe. Zur Bewegung des Röhrenarmes dient ein industriell gefertigtes Schneckenradgetriebe. Die Genauigkeit der Winkeleinstellung beträgt nach Angaben des Herstellers 0,02°.

Der ganze Aufbau, Philips-Goniometer und Apparat zur Bewegung der Röhre, ist auf einer geschliffenen Eisengußplatte befestigt. Als Strahlungsquelle wird ein Schlitzfokus einer Röntgen-Röhre mit Mo-Anode verwendet. Röhrenspannung und Röhrenstrom betragen bei allen Messungen 50 kV und 20 mA. Die in der Sonde PW 1964/20 verstärkten Impulse laufen über Linearverstärker, Impulshöhenanalysator zur Ausschaltung der $\lambda/2$ -Komponente in einen Zählmeßplatz und einen Impulsdichtemesser. Die Intensitätsrate wird auf einem Drucker ausgedruckt. Die Proben werden in Quarzschälchen von 35 mm Durchmesser und 5 mm Höhe aufgeschmolzen. Als Wärmequelle dient ein V2A-

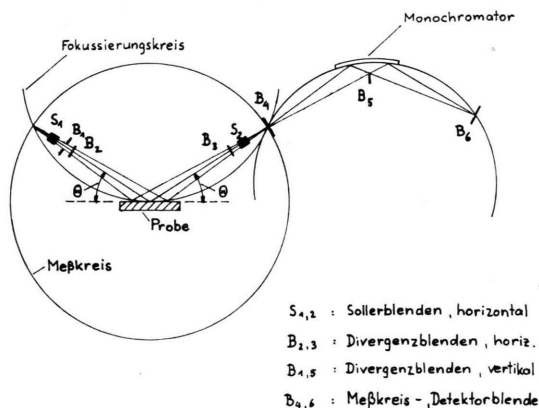


Abb. 1. Prinzip der Meßanordnung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Wobst, TH Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektronische Bau-

elemente, X-9000 Karl-Marx-Stadt, Straße der Nationen 62, DDR.



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.

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.

This work has been digitalized 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.

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.

Stahl-Schmelzofen, der in 4 Bohrungen 4 Heizspiralen aus je 50 Windungen 4 mm dicken Tantaldrahtes enthält. Die Quarzschälchen liegen in einer entsprechenden 4 mm tiefen Bohrung des Schmelzofens. Der Schmelzofen mit der Probe steht auf Keramikfüßen im Innern einer wassergekühlten doppelwandigen HT-Kammer aus Al-Guß. Der Strahlenein- und -austritt erfolgt durch einen 12 mm breiten, mit Mylar-Folie abgedeckten, Schlitz im halbzyklinderförmigen Deckel der Kammer. Der genaue Aufbau der HT-Kammer wird in ³ beschrieben.

Vor dem Aufschmelzen der Probe wird die Kammer auf einen Druck von etwa 10^{-3} Torr evakuiert und anschließend mit Reinsthelium beschickt. Die Messung der Proben temperatur erfolgt mit einem Pt-PtRh-Thermoelement. Die Höhe des Schmelzofens relativ zur Goniometerachse läßt sich von außen mit einer vakuumdichten Mikrometerschraube verändern.

Für die Einhaltung einer guten Fokussierung ist die Justierung der Schmelzoberfläche in der Höhe der Goniometerachse nötig. Dazu wird die Röntgen-Röhre in Nullstellung gebracht, so daß ein schmales Primärstrahlbündel horizontal austritt. Der Zählrohrarm wird ebenfalls horizontal gestellt, die Schmelzoberfläche deutlich unter die Goniometerachse gesenkt und die Intensität des Primärbündels gemessen. Danach wird die Probe soweit in den Primärstrahl gehoben, bis die Intensität auf die Hälfte abgefallen ist. Wenn das Primärbündel genau horizontal und symmetrisch zur Goniometerachse verläuft und der Zählrohrarm horizontal steht, was bei guter Justierung der Apparatur angenommen werden kann, dann befindet sich die Probenoberfläche nach Ausführung der beschriebenen Manipulationen genau in der Höhe der Goniometerachse. Zur Kontrolle der Justierung der Apparatur wurden die Reflexlagen einer Si-Eichprobe aufgenommen. Bei 10 aufgenommenen Reflexen betrug die maximale Abweichung $\Delta\theta \approx 0,03^\circ$, was für die Untersuchung von Flüssigkeiten ausreichend ist. Abbildung 2 zeigt schematisch den Strahlengang bei der Probenjustierung.

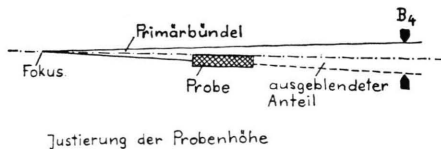


Abb. 2. Strahlengang bei Probenjustierung

2. Rechenprogramm zur Auswertung der Meßkurven

Zur Bestimmung der Atomverteilungskurve wurde ein Rechenprogramm entwickelt und in Algol for-

muliert, das es gestattet, aus den gemessenen Intensitätswerten die radiale Atomverteilung und die Paarkorrelationsfunktion ohne Umzeichnungen zu berechnen. Die Rechnungen wurden auf der BESM 6 der TU Dresden ausgeführt. Für die Benutzung der BESM 6 möchten wir den Mitarbeitern danken.

Das Programm setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

a) Im Eingabeteil werden eingelesen: Die Wellenlänge der verwendeten Röntgen-Strahlung, die Konstanten zur Berechnung der Atomformfaktoren nach Cromer und Waber ³, die Zahl der gemessenen Intensitätswerte, der Wert für die mittlere Atomdichte ϱ_0 , der Bereich der r -Werte, in dem die Atomverteilungskurve berechnet werden soll, der Bereich der 2Θ -Werte, in dem die Meßwerte aufgenommen wurden, und schließlich die auf Nulleffekt und Leerstreuung korrigierten Meßwerte selbst.

b) Die Intensitätswerte werden durch den Polarisationsfaktor dividiert ⁵. Es werden die Quadrate der Atomformfaktoren in Abhängigkeit von $s = 4\pi \sin \Theta / \lambda$ berechnet. Die Compton-Streuung $I_c(s)$ wird durch eine stückweise stetige Funktion genügend genau angenähert ⁶.

c) Anschließend wird die Angleichung nach Ruppersberg und Seemann ⁷ ausgeführt, es wird das Verhältnis

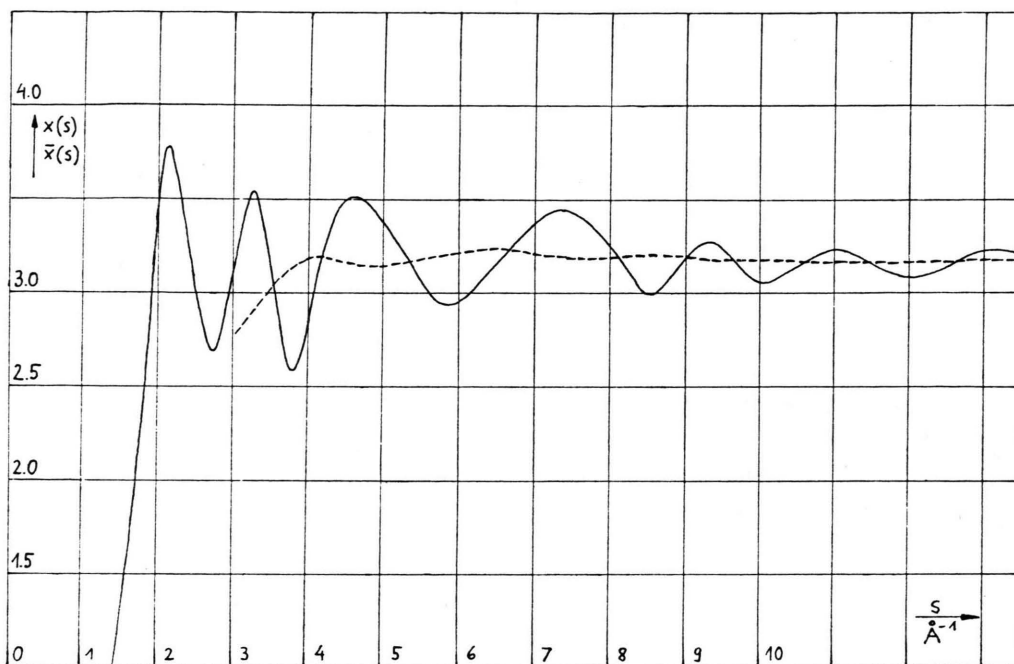
$$x(s) = I_p(s) / [f^2(s) + I_c(s)]$$

gebildet. I_p ist die auf Polarisation korrigierte Streuintensität, f der Atomformfaktor.

Die $x(s)$ -Kurve pendelt um eine mittlere Gerade x_m , dieser Wert x_m ist der Angleichungsfaktor.

Wir versuchten zuerst eine arithmetische Mittelung, indem wir x_m aus den letzten 30 bis 50 Werten der $x(s)$ -Kurve berechneten. Diese Mittelung ist unbefriedigend, die erhaltenen x_m -Werte hängen stark davon ab, bei welchem s -Wert die Mittelung angefangen hat. Die Willkür, die in der arithmetischen Mittelung steckt, behoben wir dadurch, daß wir eine integrale Mittelung des Kurvenverlaufs von $x(s)$ durchführten. Es wird dabei schrittweise einer bestimmten Zahl von $x(s)$ -Werten ein mittlerer $\bar{x}(s)$ -Wert zugeordnet. Es ergibt sich eine mittlere $x(s)$ -Kurve, deren letzter Wert als x_m -Wert verwendet wird.

Auf Abb. 3 sind die $x(s)$ -Kurve für Tellur von 480°C sowie die gemittelte $x(s)$ -Kurve dargestellt. Mit diesem x_m -Wert werden die Intensitätswerte über $I_p(s)/x_m$ angeglichen.

Abb. 3. $x(s)$ -Kurve von Tellur bei 480 °C und gemittelte Kurve $\bar{x}(s)$.

d) Mit den angeglichenen Intensitäten wird $i(s)$ mit der Beziehung

$$i(s) = \frac{1}{f^2} \left[\frac{I_p(s)}{x_m} - (f_2 + I_c) \right]$$

und anschließend das Integral

$$\int_0^{s_m} s i(s) \sin r s \, ds$$

berechnet. Die $i(s)$ -Werte sind nicht äquidistant verteilt. Zur Integration wird ein Integrationsverfahren nach Gauß angewendet, bei dem die Werte des Integranden durch ein Interpolationspolynom angenähert werden⁸. Die Integration erfolgt mit $\Delta r = 0,05$. Es werden

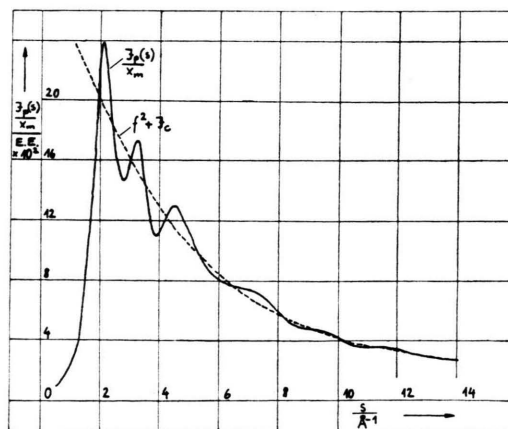
$$i(s), \quad 4\pi r^2 \cdot \varrho(r), \quad g(r) = 4\pi r^2 \varrho(r) / 4\pi r^2 \varrho_0$$

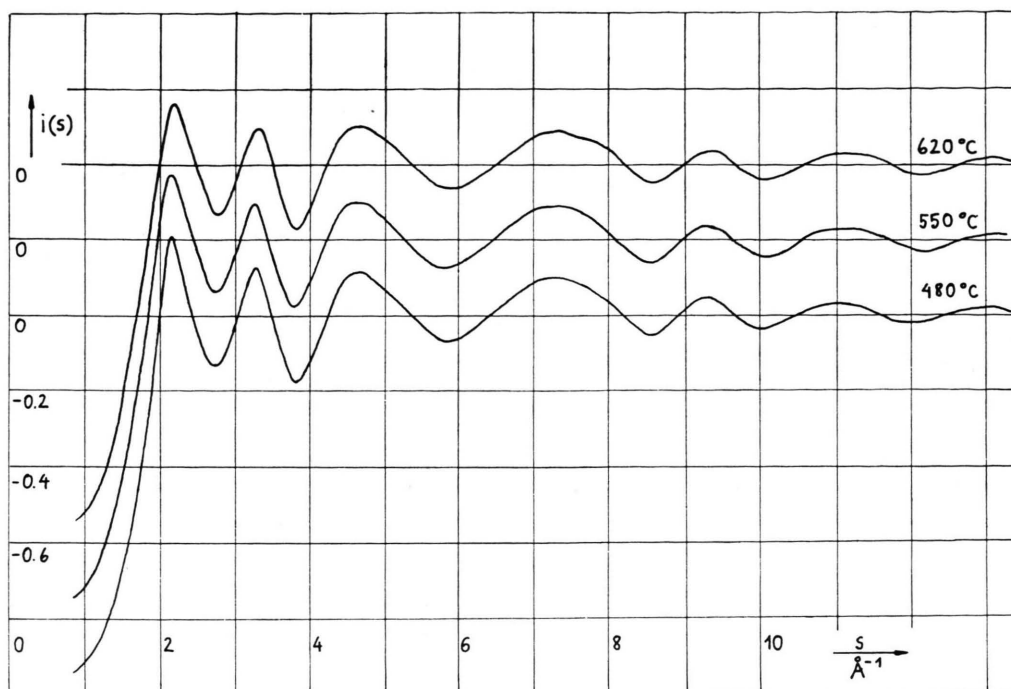
und $4\pi r^2 \varrho_0$ ausgedrückt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Wir ermittelten Streukurven bei 480 °C, 550 °C und 620 °C. Die Streukurven sind aus 5 Einzelmessungen ermittelt. Bei den Einzelmessungen wurde so verfahren, daß an jedem Meßpunkt mit einer Zeitvorwahl von 1 min die einfallenden Impulse gezählt wurden. Die Intensitätsrate bei großen Win-

keln betrug etwa 10^3 Impulse pro Minute, bei 5 Einzelmessungen ergibt sich daraus für die gemittelten Werte ein Fehler von etwa 1%. Nachteil des Meßverfahrens ist, daß nicht alle Meßpunkte den gleichen statistischen Fehler aufweisen. Mit Impulsvorwahl konnten wir nicht arbeiten, da das Tellur bei 620 °C bereits so stark verdampft, daß sich während der Meßzeit an einem Meßpunkt bei hohen Winkeln bei einer Impulsvorwahl von 10^4 merkliche Veränderungen der Probenhöhe ergaben. Bei 1 Mi-

Abb. 4. Angeglichene Streuintensität bei 480 °C in 10^2 Elektroneneinheiten.

Abb. 5. $i(s)$ -Kurven bei 480 °C, 550 °C und 620 °C.

nute Meßzeit ergaben sich keine meßbaren Veränderungen. Bei 620 °C wurde die Justierung der Probenoberfläche nach je zwei Meßpunkten mit den oben beschriebenen Verfahren kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert.

Auf Abb. 4 ist die angegliche Streuintensität bei 480 °C dargestellt, auf Abb. 5 die $i(s)$ -Kurven bei den drei Meßtemperaturen, die sich voneinander nur wenig unterscheiden. Abbildung 6 zeigt die erhaltenen Atomverteilungskurven, die sich wiederum nur geringfügig unterscheiden.

Im kristallinen Zustand besteht das Tellur aus trigonalen Ketten. In diesen Ketten sind die Atome schraubenförmig angeordnet. Die Ketten sind hexagonal gepackt. Abbildung 7 zeigt schematisch das Tellurgitter. In den Ketten hat jedes Atom zwei nächste Nachbarn, der Bindungswinkel beträgt 102,6°. Jedes Atom hat 4 zweite Nachbarn in drei Nachbarketten, 6 dritte Nachbarn in 6 Nachbarketten und 2 vierte Nachbarn in der eigenen Kette⁹. Das Tellurgitter ist eng verwandt mit dem einfach kubischen Gitter. Die 6 Nachbarn der ersten und zweiten Koordinationssphäre bilden eine gestörte kubische Elementarzelle⁹⁻¹¹. Die Bindungsstärken der einzelnen Bindungen wurden in⁹ abgeschätzt. Tabelle 1 zeigt die Abstände, Koordinationszahlen

Tab. 1. Abstände, Koordinationszahlen und Bindungsstärken im Tellurgitter nach⁹.

| Art des Nachbarn | Abstand in Å | Koordinationszahl | Einzelbindung in eV |
|------------------|--------------|-------------------|---------------------|
| 1. | 2,86 | 2 | 0,68 |
| 2. | 3,48 | 4 | 0,22 |
| 3. | 4,45 | 6 | 0,06 |
| 4. | 4,46 | 2 | 0,05 |

und Bindungsverhältnisse bis zu den vierten Nachbarn im Tellurgitter.

Über die Struktur des flüssigen Tellurs liegen in der Literatur vier Veröffentlichungen über Streuexperimente vor¹²⁻¹⁵. 1955 fanden Buschert und Mitarbeiter bei Röntgen-Beugungsuntersuchungen nach einer nichtfokussierenden Geometrie 2 erste Nachbarn bei 465 °C (Schmelzpunkt des Tellurs 452 °C). Sie schlossen daraus und aus der annähernden Übereinstimmung der gefundenen Abstände mit denen aus kristallinem Tellur auf das Vorliegen von Ketten im flüssigen Tellur¹². 1970 veröffentlichten Gissler und Mitarbeiter¹³ die Ergebnisse ihrer inelastischen Neutronenstreuexperimente. Das „time-of-flight“-Spektrum des geschmolzenen Tellurs von 470 °C zeigt keine Peaks. Die Spektren des kristallinen und des flüssigen Tellurs

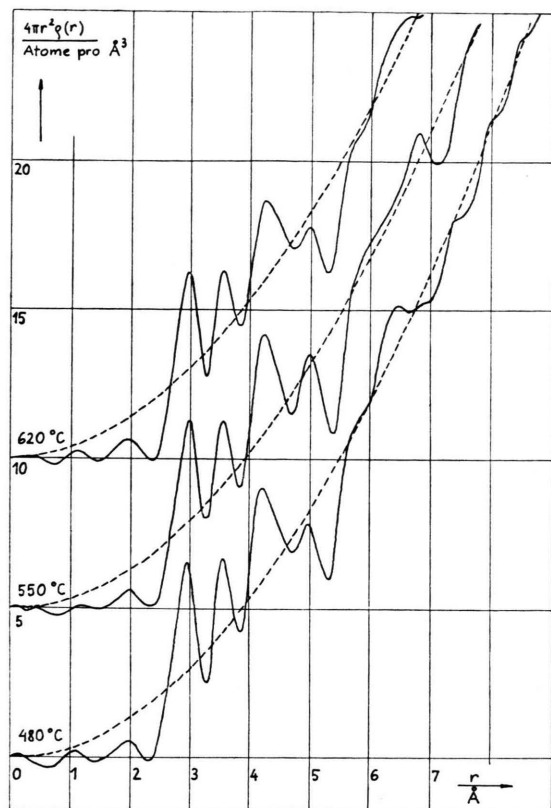


Abb. 6. Atomverteilungskurven bei 480 °C, 550 °C und 620 °C.

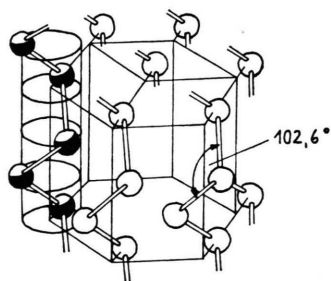


Abb. 7. Tellurgitter schematisch, nach 9.

unterscheiden sich stark. Daraus wird der Schluß gezogen, daß in der Tellurschmelze keine Ketten vorliegen können.

1970¹⁴ und 1971¹⁵ legten Tourand und Breuil ihre Beugungsuntersuchungen mit thermischen Neutronen ($\lambda = 1,140 \text{ \AA}$) vor. Sie ermittelten den Strukturfaktor des geschmolzenen Tellurs bei 11 Temperaturen im Bereich von 575 – 1725 °C. In den Veröffentlichungen werden die berechneten Paarkorrelationsfunktionen und die Atomzahlen n_1 , n_2 , n_3 der ersten drei Koordinationssphären angegeben.

Enderby und Hawker geben in einer Arbeit über die Struktur geschmolzenen Kupfertellurids die Lagen der ersten vier Extrema im Strukturfaktor des flüssigen Tellurs an¹⁶. Tabelle 2 zeigt die Lagen der Extrema bis zum 3. Minimum im Strukturfaktor des geschmolzenen Tellurs aus¹⁵ und¹⁶ sowie die von uns gemessenen Werte. Die von Tourand und Breuil ermittelten Werte sind einer Zeichnung in¹⁵ entnommen.

Von Tourand, Cabane und Breuil¹⁷ sowie von Cabane und Friedel¹¹ wurde auf der Grundlage der Meßergebnisse aus^{14, 15} ein Modell des Temperaturganges der Nahordnung in flüssigem Tellur aufgestellt. Die wesentlichsten Gedanken dieses Modells sind:

- Bei niedrigen Temperaturen (knapp oberhalb des Schmelzpunktes) liegt n_1 nahe bei 2, die Kettenstruktur des festen Tellurs bestimmt die Nahordnung, n_1 wächst bei Temperaturerhöhung an, n_2 sinkt entsprechend ab ($n_1 + n_2 \approx 6$).
- Bei mittleren Temperaturen (600 – 950 °C) beträgt $n_1 \approx 3$, ebenso n_2 . Die Nahordnung ist vom Typ des Antimons (Strukturtyp A 7).
- Bei hohen Temperaturen (oberhalb des Siedepunktes) geht n_1 gegen 6, n_2 gegen 0. Die Nahordnung wird einfach kubisch vom Typ Polonium α .

Auf Abb. 8 sind die von Tourand und Breuil erhaltenen Koordinationszahlen n_1 und n_2 dargestellt,

| Autor | $T/^\circ\text{C}$ | 1. Max. | 1. Min. | 2. Max. | 2. Min. | 3. Max. | 3. Min. |
|--------------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Tourand Breuil | 575 | 2,1 | 2,65 | 3,2 | 3,7 | 4,7 | 5,7 |
| Enderby Hawker | keine Angabe | 2,0 | 2,8 | 4,3 | 5,3 | | |
| eigene Messun- gen | 480 | 2,1 | 2,70 | 3,25 | 3,75 | 4,65 | 5,80 |
| | 550 | 2,15 | 2,70 | 3,25 | 3,75 | 4,65 | 5,80 |
| | 620 | 2,15 | 2,70 | 3,25 | 3,75 | 4,65 | 5,80 |

Tab. 2. Lage der Extrema im Strukturfaktor nach^{15, 16} und eigenen Messungen.

| $T/^{\circ}\text{C}$ | $r_1/\text{\AA}$ | $r_2/\text{\AA}$ | $r_3/\text{\AA}$ | n_1^{symm} | n_2^{symm} | n_3^{symm} | $n_1 r_{\min}$ | $n_2 r_{\min}$ | $n_3 r_{\min}$ |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| 480 | 2,95 | 3,55 | 4,45 | 3,19 | 2,94 | 5,75 | 2,98 | 2,85 | 6,35 |
| 550 | 2,95 | 3,55 | 4,25 | 2,98 | 2,98 | 5,93 | 2,98 | 2,79 | 6,36 |
| 620 | 2,95 | 3,55 | 4,25 | 3,17 | 2,96 | 6,23 | 3,01 | 2,82 | 6,48 |

Tab. 3. Koordinationszahlen und Lage der Maxima der ersten drei Koordinations-sphären nach unseren Berechnungen bei 480 °C, 550 °C und 620 °C.

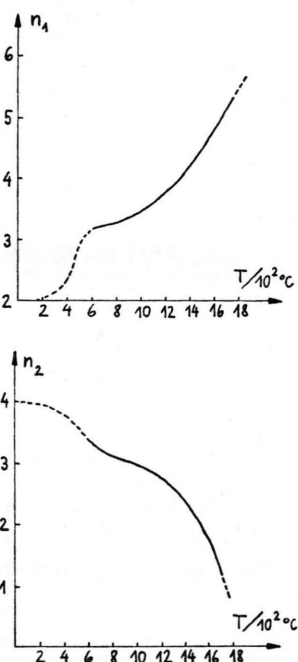


Abb. 8. Koordinationszahlen nach Tourand und Breuil ¹⁷.

der gestrichelte Kurventeil ist der erwartete Temperaturgang ¹⁷. Der kritische Punkt dieser Vorstellungen ist der Bereich niedriger Temperatur, da hier nur die Ergebnisse der Experimente von Buschert und Mitarbeitern ¹² aus dem Jahre 1955 vorlagen. Tabelle 3 zeigt die von uns erhaltenen Koordinationszahlen der ersten drei Koordinations-sphären mit den zugehörigen Maximalagen. Zur Berechnung von n_i^{symm} wurde der linke Ast des i -ten Maximums bis zur Abszisse verlängert. Die entstandene Kurve wurde bis zum Maximum integriert, das doppelte Integral entspricht n_i^{symm} . Die mit r_{\min} bezeichneten Koordinationszahlen wurden durch Integration mit

den anliegenden Minima als Integrationsgrenzen gewonnen. Der Fehler der angegebenen Koordinationszahlen liegt bei etwa 10%. Die von uns gefundenen Koordinationszahlen ändern sich bei den drei Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Bei 480 °C beträgt n_1 etwa 3 und liegt nicht nahe bei 2, wie in dem oben beschriebenen Modell erwartet wurde. Dieses Ergebnis läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei 480 °C keine stabilen Ketten mehr vorliegen, sondern daß bereits bei dieser Temperatur die Nahordnung dem Antimon-Typ mit 3 nächsten und 3 etwas weiter entfernten Nachbarn entspricht. Der Umbau der Nahordnung erfolgt, den erhaltenen Koordinationszahlen und Abständen zufolge, bereits nahe dem Schmelzpunkt und nicht sukzessiv.

Für dieses Resultat sprechen auch andere experimentelle Ergebnisse:

- Die ungewöhnlich hohe Schmelzwärme des Tellurs von 0,182 eV; zum Vergleich: Für Selen beträgt diese 0,056 eV ⁹.
- Die sprunghafte Änderung der magnetischen Suszeptibilität am Schmelzpunkt vom Diamagnetismus bis fast zum Paramagnetismus ¹⁸.
- Die niedrigere Viskosität der Tellurschmelze am Schmelzpunkt $\eta = 2$ cp. Für Selen, das auch im geschmolzenen Zustand aus Ketten aufgebaut ist, beträgt $\eta = 25$ cp; für ein typisches Metall, wie z. B. Aluminium, beträgt die Viskosität am Schmelzpunkt $\eta = 1,13$ cp ⁹.
- Die schon weiter oben erwähnte Messung der inelastischen Neutronenstreuung von Gissler und Mitarbeitern ¹³ ergab, daß die Tellurschmelze bei 470 °C keinerlei spektrale Struktur mehr liefert, was gegen das Vorliegen von stabilen Ketten spricht.

¹ R. Kaplow u. B. L. Averbach, Rev. Sci. Instrum. **34**, 579 [1963].

² H. H. Johann, Z. Phys. **69**, 185 [1931].

³ D. T. Cromer u. J. T. Waber, Acta Cryst. **18**, 104 [1965].

⁴ M. Wobst, Habilitationsschrift TH Karl-Marx-Stadt 1969.

⁵ B. E. Warren u. J. Biscoe, J. Amer. Ceram. Sc. **24**, 256 [1941].

⁶ K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag, Berlin 1958.

⁷ H. Ruppersberg u. H. J. Seemann, Z. Naturforsch. **21 a**, 820 [1966].

⁸ J. S. Beresin u. N. P. Shidkow, Numerische Methoden I, VEB DVW, Berlin 1970.

- ⁹ P. Grosse, Die Festkörpereigenschaften von Tellur, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 48, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- ¹⁰ A. von Hippel, J. Chem. Phys. **16**, 372 [1948].
- ¹¹ B. Cabane u. J. Friedel, J. Physique **32**, 73 [1971].
- ¹² R. Buschert, J. G. Geib u. K. Lark Horowitz, Phys. Rev. **98**, 1157 [1955].
- ¹³ A. Axmann, W. Gissler, A. Kollmar u. T. Springer, Disc. Faraday Soc. **1970**, Nr. 50.
- ¹⁴ G. Tourand u. M. Breuil, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie B **1**, 111 [1970].
- ¹⁵ G. Tourand u. M. Breuil, J. Physique **32**, 813 [1971].
- ¹⁶ J. E. Enderby u. J. Hawker, J. Non-Cryst. Sol. **8–10**, 687 [1972].
- ¹⁷ G. Tourand, B. Cabane u. M. Breuil, J. Non-Cryst. Sol. **8–10**, 676 [1972].
- ¹⁸ M. Risi u. S. Yuan, Helv. Phys. Acta **33**, 1002 [1960].