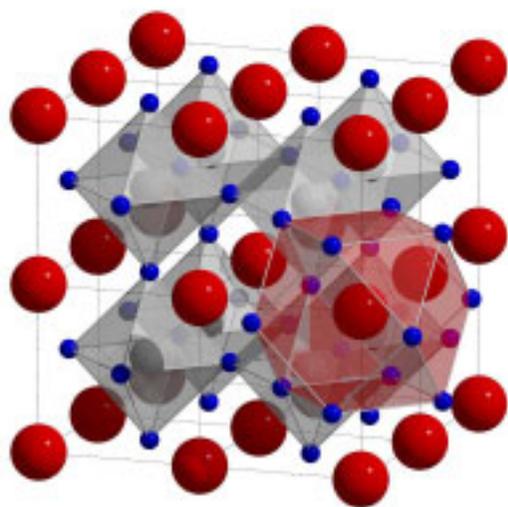




*Spektroskopische Untersuchungen
oxidischer Funktionsmaterialien*

Marius Schrader



Cuvillier Verlag Göttingen

Spektroskopische Untersuchungen oxidischer Funktionsmaterialien

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Marius Schrader
aus Stade

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-381-7

1. Referentin oder Referent:	Professor Dr. Klaus Dieter Becker
2. Referentin oder Referent:	Professor Dr. Peter Jomo Walla
eingereicht am:	04.07.2007
mündliche Prüfung (Disputation) am:	14.09.2007

Druckjahr 2007

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-381-7

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Schrader M., Mienert D., Oh T., Yoo H.-I., Becker K.D., An optical, EPR and electrical conductivity study of blue Barium Titanate, $\text{BaTiO}_{3-\delta}$, Solid State Sci., 2007 im Druck

Tagungsbeiträge

Schrader M., Becker K.D., Optical in-situ spectroscopy of BaTiO_3 , (Vortrag), The 1st International Student Workshop (Germany-Japan-Korea) – Solid State Ionics: Cross-Frontier Problems in Physical Chemistry and Materials Science, Giessen 15. – 16. Juni 2005

Schrader M., Mack D.E., Becker K.D., Spectroscopic high-temperature studies of transition metal doped Mullite, (Vortrag), Mullite 2006, Wien 11. – 14. Juni 2006

Schrader M., Yoo H.-I., Becker K.D., A combined optical and EPR study of blue Barium Titanate and Chromium doped Mullite, (Poster), 99. Bunsen Kolloquium, Kloster Eberbach 7. – 9. Juni 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kristallstrukturen	3
2.1	Bariumtitanat ($\text{BaTiO}_{3-\delta}$)	3
2.1.1	Der PTCR-Effekt	5
2.2	Übergangsmetalldotiertes Zinkoxidsulfid ($\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$)	7
2.2.1	ZnO	7
2.2.2	ZnS	8
2.3	Chromdotiertes Mullit ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}:\text{Cr}^{3+}$)	10
3	Optische Spektroskopie	12
3.1	Grundlagen der optischen Spektroskopie	12
3.2	Absorption durch elektronische Prozesse	14
3.3	Grundlagen der Kristallfeldtheorie/Ligandenfeldtheorie	16
3.4	Intensitäten optischer Übergänge	17
3.5	Auswahlregeln der optischen Spektroskopie	19
3.6	Optische Spektroskopie an Pulvern	21
3.7	Temperaturabhängigkeit optischer Übergänge	23
4	ESR-Spektroskopie	28
4.1	Grundlagen der ESR-Spektroskopie	28
4.1.1	Der g -Faktor	29
4.1.2	Die Hyperfeinwechselwirkung	29
5	Experimentelles	32
5.1	Messaufbau in der UV/Vis/NIR-Spektroskopie	32
5.1.1	Hochtemperaturexperimente	34
5.1.2	Kontrolle der Gasatmosphäre	35
5.1.3	Korrektur der Wärmestrahlung	37
5.2	Messaufbau in der ESR-Spektroskopie	37
5.3	Präparation der Proben	38
5.4	Präparation von blauem Bariumtitanat	39
5.5	Synthese von $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$	42

6	Ergebnisse und Diskussion.....	43
6.1	Das System $\text{BaTiO}_{3-\delta}$	45
6.2	Das System $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$	66
6.2.1	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$	66
6.2.2	Das System $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$	88
6.3	Das System $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}:\text{Cr}^{3+}$	93
7	Verwendete Software	117
8	Literaturverzeichnis.....	118

Vorwort

Diese Dissertation wurde am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig verfasst. Besonderer Dank gilt daher meinem Mentor Prof. Dr. Becker für die gute und intensive Betreuung. Insbesondere die stete Bereitschaft zu Diskussionen hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterer Dank gilt Prof. Dr. Walla für die Übernahme des Korreferats und dem damit verbundenen Aufwand.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Festkörperchemie“ möchte ich mich für das ausgezeichnete Betriebsklima und das freundschaftliche Miteinander bedanken, die diese Arbeit sehr erleichtert haben. Mein Dank gilt hierbei Oliver, Alexander, Stephen, Stephan, Dirk, Christoph, Ingo, Vladimir, Jianmin, Tim und Maxym die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Angela möchte ich für die sehr gute Probenpräparation danken. Unserer Sekretärin Frau Talk danke ich für ihre Unterstützung bei sämtlichen bürokratischen Formalitäten und das Anfertigen anspruchsvoller technischer Zeichnungen. Birgit danke ich für die schnelle Durchführung von EDX-Messungen.

Peter, Manfred und Thorsten sowie Herrn Röthing und Herrn Sladeczek möchte ich für die schnelle und unkomplizierte Erledigung der Mechanik-, Glas- und Elektronikarbeiten danken.

Besonders herzlicher Dank gilt meiner Mutter Ingrid, meinem Vater Helmut und meiner Verlobten Janin, die mich während der Zeit meines Studiums und der Promotion begleitet und durch aufmunternde Worte unterstützt haben.

Braunschweig im Sommer 2007

1 Einleitung

Die in der vorliegenden Dissertation untersuchten Feststoffsysteme ($\text{BaTiO}_{3-\delta}$, $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$, $\text{M} = \text{Mn, Co}$) sind sogenannte oxidische „Funktionsmaterialien“. Funktionsmaterialien sind Substanzen, die wegen ihrer speziellen Eigenschaften in zahlreichen Bereichen zur alltäglichen Anwendung kommen. Dies soll in den folgenden drei Absätzen kurz erläutert werden.

$\text{BaTiO}_{3-\delta}$ gehört zur Strukturklasse der Perowskite und ist kein in der Natur vorkommendes Mineral. Aufgrund seiner ferroelektrischen, dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften ist es ein hochgeschätztes Material in der Technik, das z.B. für die Fertigung von Kondensatoren, Kaltleitern (PTCR-Effekt) und keramischen Wandlern (MLCC) genutzt wird. Allerdings kann es durch die dauerhafte Belastung in elektronischen Bauteilen zu einem Degradationsprozess (in diesem Fall Reduktion) des Materials kommen, der Einbußen der Leistungsfähigkeit und/oder eine verkürzte Lebensdauer bedingt. Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Untersuchung dieses Prozesses mit Hilfe der optischen und der ESR-Spektroskopie, um zum grundlegenden Verständnis des Verhaltens dieses Materials beizutragen.

Das System $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$ ($\text{M} = \text{Mn, Co}$) gehört möglicherweise zur Klasse der Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) (Fukumura et al. 1999, Pearton et al. 2003), die als neues Speichermaterial die bisher eingesetzten Materialien in Speichermedien ablösen könnten. In ihrem Fall wird die Information direkt durch den Spin der Elektronen gespeichert, was zu einer deutlich erhöhten Schreib-/Lesegeschwindigkeit führt.

Eine bei der Synthese der Proben zunächst unerwartete weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Verwendung als Farbpigment. Die hergestellten Proben weisen – abhängig von der Mangan-Konzentration – starke Färbungen auf (orange bis tiefrot). Aufgrund dieser Farbigkeit und der Ungiftigkeit ist ein potentieller Einsatz als Farbpigment denkbar, wodurch das bisher eingesetzte giftige $\text{Cd}(\text{S,Se})$ ersetzt werden könnte. Der Einbau von Mn in das Wirtsmaterial wurde mit optischer, Fluoreszenz- und ESR-Spektroskopie untersucht. Neben den mit Mn dotierten Proben wurden auch zwei mit Co dotierte Proben untersucht, die eine intensiv grüne Färbung aufweisen.

Die Wirtsmaterialien ZnO (Zinkit, Wurtzit-Struktur) und ZnS (am häufigsten als Sphalerit bzw. Zinkblende, seltener als Wurtzit) sind in der Natur vorkommende Mineralien. Die

untersuchten Pulverproben wurden uns von Prof. Dr. M. Binnewies (Hannover) zur Verfügung gestellt.

Mullit ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$) ist – im Gegensatz zu $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ – ein natürlich vorkommendes Mineral, dessen Name sich von seiner Fundstelle, der schottischen Insel Mull, ableitet. Mullit gehört zur Gruppe der Alumosilikate mit der typischen Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Es weist eine komplizierte Kristallstruktur auf und wird wegen seiner großen Temperaturbeständigkeit für Hitzeschutzverkleidungen (u.a. Wärmeschild am Spaceshuttle) und als Katalysatorträger verwendet. Die Struktur von Mullit erlaubt den Einbau von zahlreichen Übergangsmetallionen, z.B.: Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} und V^{4+} ; wobei die Übergangsmetallionen möglicherweise verschiedene Plätze im Kristallgitter besetzen können. In dieser Dissertation wurden chromdotierte Mullit-Einkristalle untersucht, die uns von Prof. Dr. H. Schneider (DLR) zur Verfügung gestellt wurden. Die Cr^{3+} -Ionen wurden in diesem Fall als lokale Sonde für die optische und die ESR-Spektroskopie genutzt, um zu klären, ob das Übergangsmetallion lediglich einen oder mehrere verschiedene Gitterplätze belegt.

2 Kristallstrukturen

In den folgenden drei Kapiteln werden die untersuchten Systeme hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften und ihres Aufbaus vorgestellt. Sämtliche Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond 3.1 von Crystal Impact gezeichnet und mit PovRay™ von Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd. nachbearbeitet.

2.1 Bariumtitanat ($\text{BaTiO}_{3-\delta}$)

Bariumtitanat (BTO) gehört zur Strukturklasse der Perowskite, welche die allgemeine Zusammensetzung ABO_3 aufweisen. Da viele Oxide in der Perowskit-Struktur kristallisieren, soll an dieser Stelle kurz näher auf ihre Merkmale eingegangen werden.

Grundsätzlich leitet sich die Perowskit-Struktur von der ReO_3 -Struktur ab. Das Teilgitter der Sauerstoffionen wird durch einen kubischen Zellparameter von etwa 3,8 Å charakterisiert. Das Metallion befindet sich in der Mitte der Elementarzelle, während die sechs Sauerstoffionen auf den Flächenmitten der Einheitszelle liegen und das Metallion oktaedrisch koordinieren. Die Oktaeder untereinander sind über Ecken verknüpft (Rao, Raveau 1995).

Weitere bekannte Beispiele für die Perowskit-Struktur sind neben dem im nächsten Absatz näher vorgestellten BaTiO_3 z.B. CaTiO_3 , SrTiO_3 , CuSnO_3 , YAlO_3 und NaWO_3 (Holleman, Wiberg 1995).

In der Struktur von Bariumtitanat bilden sowohl Ba^{2+} - als auch O^{2-} -Ionen eine kubisch dichteste Packung, während die Ti^{4+} -Ionen die O_6 -Oktaederlücken besetzen. Die Ba^{2+} -Ionen sind 12fach in Form eines Kuboktaeders, die Ti^{4+} -Ionen 6fach von O^{2-} -Ionen in Form eines Oktaeders koordiniert (Megaw 1946), s. Abb. (2-1).

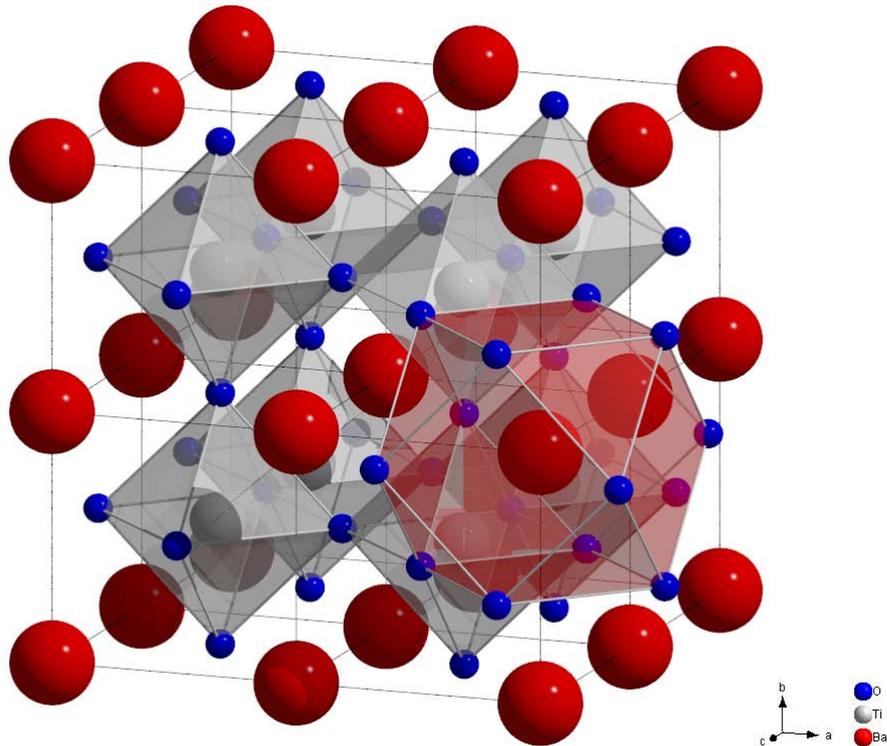


Abbildung 2-1: Kristallstruktur von Bariumtitanat $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ bei Raumtemperatur. Die Ti^{4+} -Ionen sind 6fach in Form eines Oktaeders, die Ba^{2+} -Ionen 12fach in Form eines Kuboktaeders von O^{2-} -Ionen koordiniert.

Bariumtitanat weist mehrere temperaturinduzierte Phasenübergänge auf, was schematisch in der folgenden Abbildung (2-2) gezeigt wird. Im Folgenden werden allerdings nur die für diese Arbeit maßgeblichen Strukturen (tetragonal und kubisch) näher erläutert.

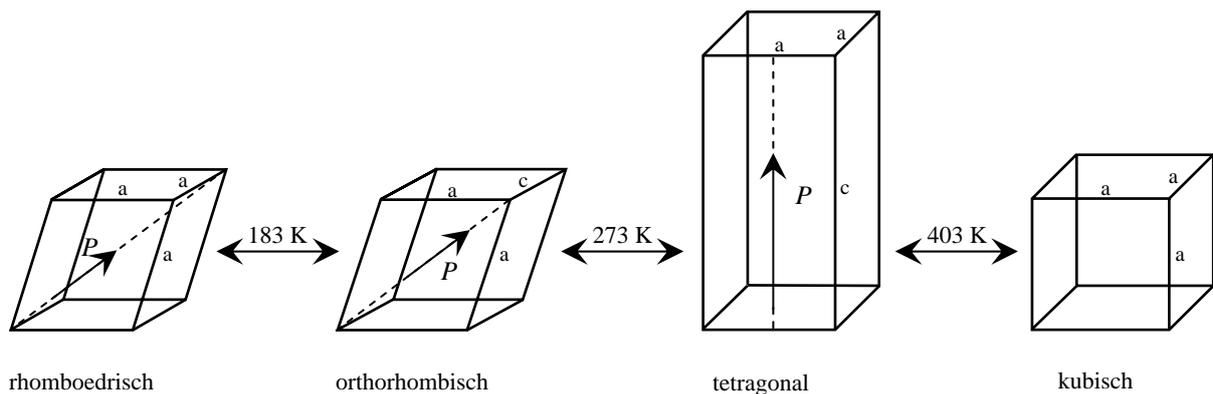


Abbildung 2-2: Temperaturinduzierte Phasenübergänge des Systems Bariumtitanat.

Bei Raumtemperatur liegt BTO in einer tetragonalen Struktur vor und zeigt ferroelektrisches Verhalten. Im Vergleich zur kubischen Struktur, die bei Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur von 403 K vorliegt, sind die 6fach koordinierten Ti^{4+} -Ionen gegen ihre Umgebung aus Oxidionen verschoben. Infolge dieser Symmetrierniedrigung entstehen lokale

elektrische Dipolmomente. Es erfolgt eine spontane Polarisierung in Richtung einer Hauptachse des Kristalls, s. Polarisierungsvektor P in Abb. (2-2).

Wie schon erwähnt, liegt BTO oberhalb der Curie-Temperatur von 403 K in der kubischen Modifikation vor. Aufgrund der Symmetrie kann hier keine Polarisierung entlang einer Vorzugsrichtung (Kristallachse) auftreten.

Weitere Phasenübergänge von BTO sind bei tiefen Temperaturen zu erwarten: wird BTO unter 273 K abgekühlt, so erfolgt ein weiterer Phasenübergang von tetragonal nach orthorhombisch. Der Vektor der Polarisierung stimmt nun mit einer Flächendiagonalen der Elementarzelle überein. Eine weitere Phasenumwandlung (orthorhombisch zu rhomboedrisch) findet bei 180 K statt, wobei die Polarisierung nun parallel zu einer Raumdiagonalen der Elementarzelle ist.

2.1.1 Der PTCR-Effekt

Aufgrund seiner technologischen Relevanz soll der PTCR-Effekt (*p*ositive *t*emperature *c*oefficient of *r*esistance) kurz näher erläutert werden. Die charakteristische Eigenschaft der Widerstände, die unter diesem Namen zusammengefasst werden, ist ein kleiner Widerstand bei Raumtemperatur, während bei hohen Temperaturen ein großer Widerstand vorliegt. Dabei kann die Änderung des Widerstands im Bereich von nur wenigen Kelvin mehrere Größenordnungen betragen. Zur Erklärung des PTCR-Effekts kann das Modell nach Heywang (Heywang 1961, 1964) herangezogen werden. Oberflächenzustände können freie Elektronen einfangen und das Fermi-Niveau an Korngrenzen innerhalb der verbotenen Zone festhalten, wodurch sich eine doppelte Schottky-Barriere aufbaut. Es bildet sich eine negativ geladene Raumladungszone, die aufgrund ihres Potentials eine Barriere der Höhe $e\phi_0$ für Leitungselektronen darstellt. Die Höhe der Barriere ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante des Materials:

$$\phi_0 = \frac{eN_s^2}{8\varepsilon\varepsilon_0N_d} \quad (2-1)$$

ϕ_0	Potentialbarriere
e	Elementarladung ($1,60217 \cdot 10^{-19}$ C)
ε	Dielektrizitätskonstante des Materials
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8,85419 \cdot 10^{-12}$ A s V ⁻¹ m ⁻¹)
N_s	Teilchenzahldichte der besetzten Zustände
N_d	gesamte Teilchenzahldichte

Bei ferroelektrischen Materialien ist die Dielektrizitätskonstante stark temperaturabhängig. Für Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur gilt das Curie-Weiß-Gesetz:

$$\varepsilon \propto \frac{1}{T - T_C} \quad (2-2)$$

T	Temperatur
T_C	Curie-Temperatur

Da die Elektronen die Barriere $e\phi_0$ überwinden müssen, gilt für den elektrischen Widerstand:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (2-3)$$

ρ	spezifischer Widerstand
ρ_0	spezifischer Widerstand bei 0 K
e	Elementarladung ($1,60217 \cdot 10^{-19}$ C)
ϕ_0	Potentialbarriere
k	Boltzmann-Konstante ($1,38065 \cdot 10^{-23}$ J K ⁻¹ mol ⁻¹)
T	Temperatur

Nach dem Heywang-Modell ist die Änderung des Widerstands im Wesentlichen auf eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten zurückzuführen.

2.2 Übergangmetalldotiertes Zinkoxidsulfid ($\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$)

Da diese Verbindung durch Mischkristallbildung zweier Zinkchalkogenide entsteht, soll zunächst mit der Majoritätskomponente ZnO begonnen werden.

2.2.1 ZnO

Zinkoxid kommt ausschließlich in der hexagonalen Modifikation vor. Es besitzt eine dem Wurtzit (Hochtemperaturmodifikation des ZnS) analoge Struktur (Holleman, Wiberg 1995).

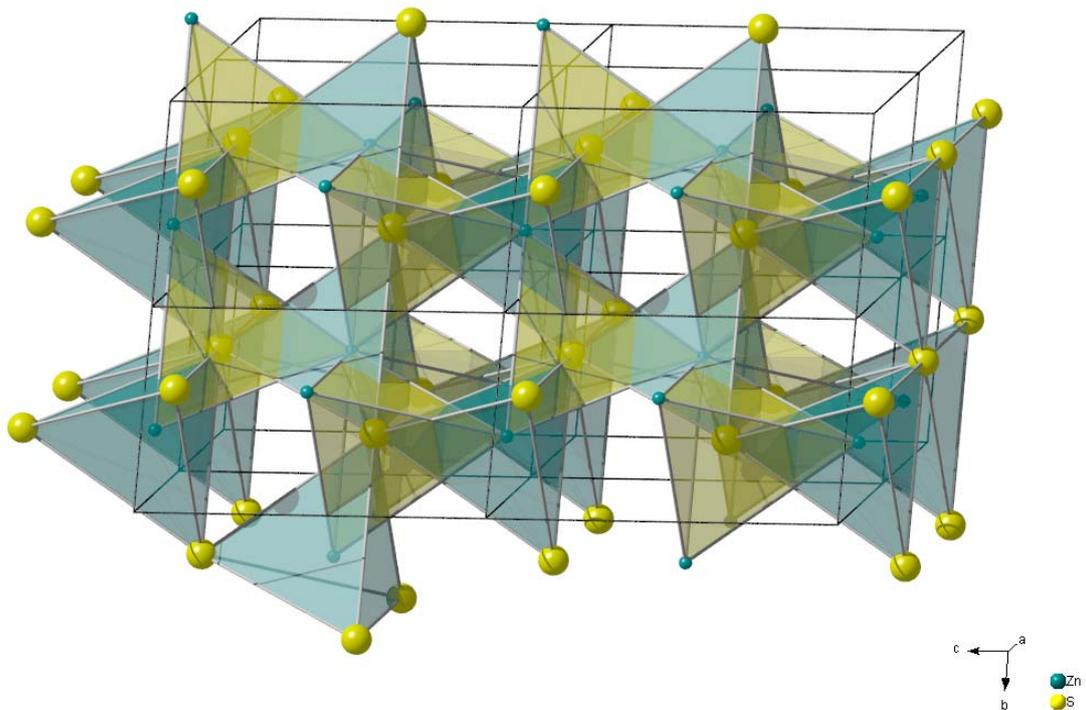


Abbildung 2-3: Kristallstruktur von ZnO (hexagonal). Sowohl die Zn^{2+} -Ionen als auch die O^{2-} -Ionen sind tetraedrisch koordiniert.

Die Struktur lässt sich als eine hexagonal dichteste Packung von O^{2-} -Ionen beschreiben, bei der die Hälfte aller tetraedrischer Lücken mit Zn^{2+} -Ionen besetzt ist.

Die Schichtfolge ist A B A B A... und die folgende Abbildung (2-4) soll die Abfolge der einzelnen Schichten verdeutlichen.

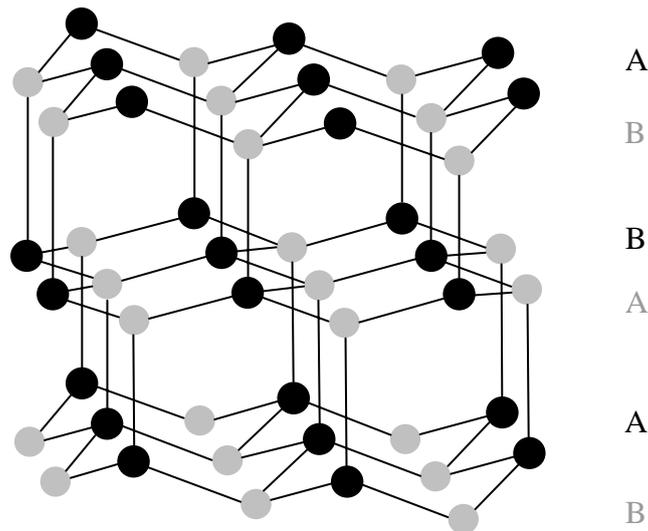
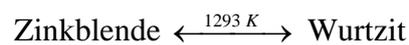


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Schichtenfolge in Wurtzit. Es liegt eine hexagonale Packung vor (nach Riedel 1994).

2.2.2 ZnS

Anders als ZnO kommt ZnS in der Natur nicht nur in einer hexagonalen (Wurtzit) Form, sondern auch in einer kubischen (Zinkblende, α -ZnS) Modifikation vor; die Umwandlungstemperatur liegt bei 1473 K (Holleman, Wiberg 1995). Zinkblende ist die Niedertemperaturform, Wurtzit die Hochtemperaturform.



Die Zinkblende-Struktur (Abb. (2-5)) lässt sich als eine kubisch dichteste Packung von S^{2-} -Ionen beschreiben. Auch hier besetzen die Zn^{2+} -Ionen die Hälfte aller Tetraederlücken, allerdings ist die Schichtfolge nun A B C A B C... , vgl. hierzu die Abbildung (2-6).

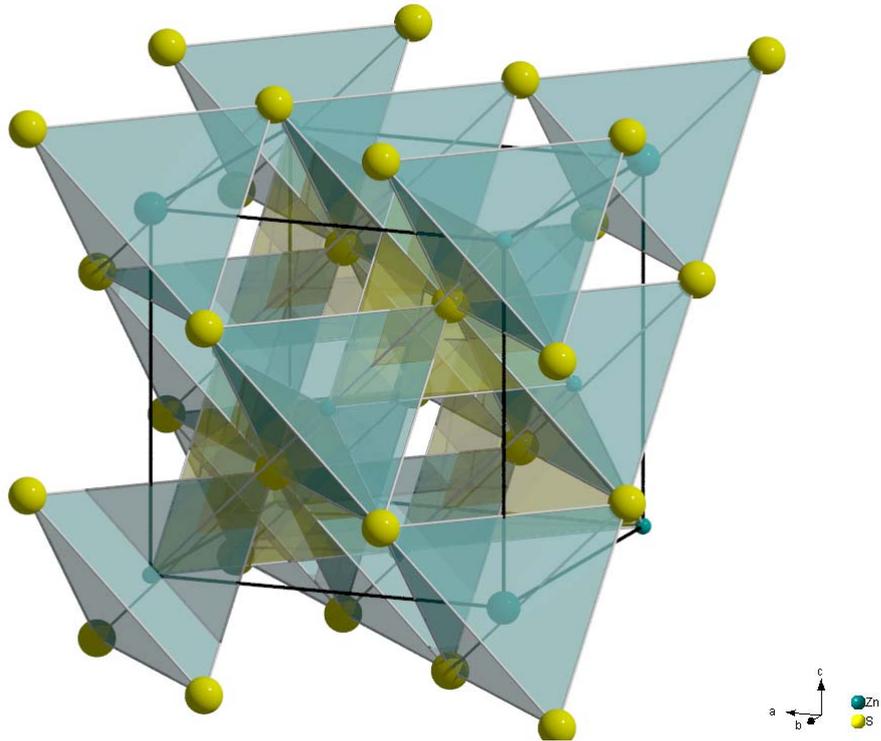


Abbildung 2-5: Kristallstruktur von ZnS in der kubischen Modifikation (Zinkblende). Sowohl die Zn^{2+} -Ionen als auch die S^{2-} -Ionen sind tetraedrisch koordiniert.

Auch hier soll die beschriebene Abfolge der Schichten noch einmal verdeutlicht werden.

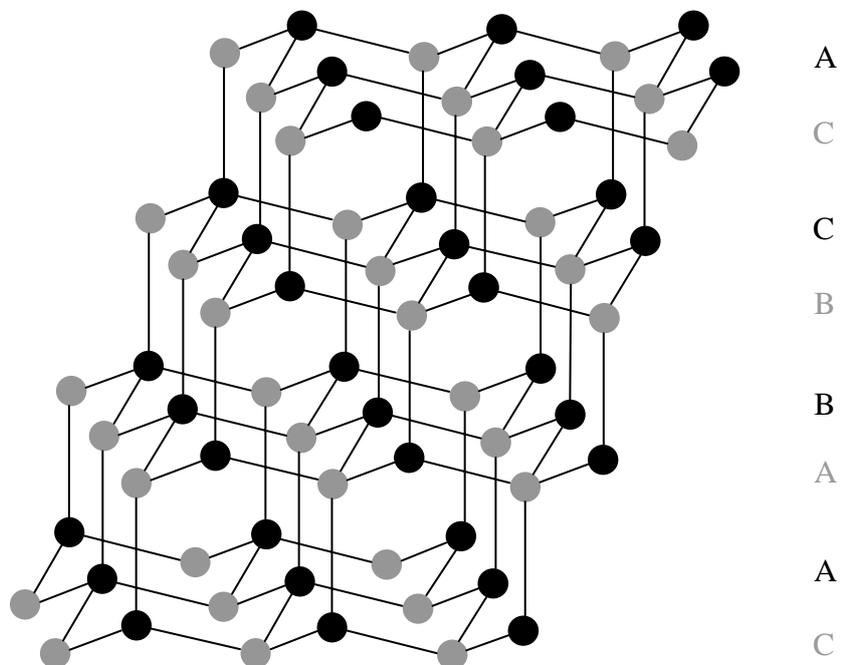


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Schichtenfolge in Zinkblende. Im Gegensatz zu Wurtzit (hexagonal) liegt hier eine kubische Packung vor (nach Riedel 1994).

In Wurtzit wie auch in Zinkblende sind sowohl die Kationen als auch die Anionen tetraedrisch koordiniert.

2.3 Chromdotiertes Mullit ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}:\text{Cr}^{3+}$)

Mullit gehört zu den Alumosilikaten; das Aluminium/Silizium-Verhältnis kann zwischen $0,18 \leq x \leq 0,88$ variieren. In seiner thermodynamisch stabilsten Form weist es die Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($x = 0,25$) (Fischer, Schneider 2000, Schneider, Komarneni 2005) auf.

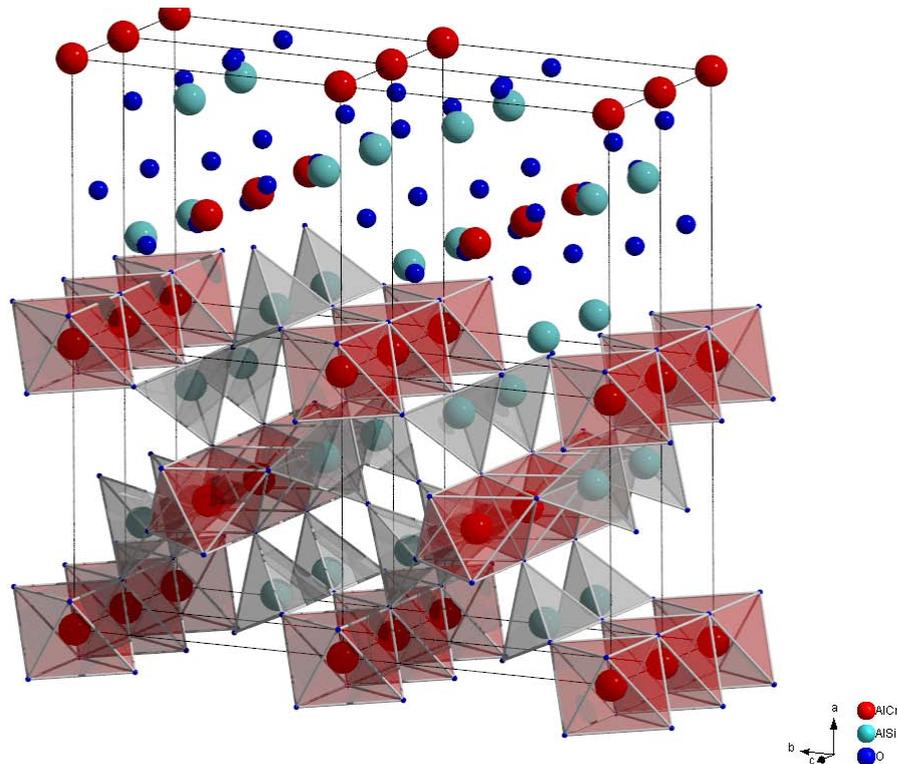


Abbildung 2-7: Kristallstruktur von Mullit $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$. Entlang der c-Achse verlaufen kantenverknüpfte AlO_6 -Oktaederketten, die durch Doppelketten aus $(\text{Al,Si})\text{O}_4$ -Tetraedern untereinander verbunden sind.

Die Struktur ist aus Ketten von kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern aufgebaut, die parallel zur kristallographischen c-Achse verlaufen. Diese Ketten sind durch $(\text{Al,Si})\text{O}_4$ -Tetraeder verbunden, die ihrerseits eckenverknüpfte Doppelketten bilden und parallel zur c-Achse liegen. Wie man anhand der Abb. (2-7) erkennen kann, existieren in dieser Struktur Kanäle, in die beispielsweise Übergangsmetallionen eingelagert werden können.

Die folgende Zeichnung (2-8) zeigt zur besseren Übersicht der Struktur eine Draufsicht auf die Elementarzelle entlang der c-Achse. Die Tetraeder, welche die Oktaederketten verknüpfen, sind in diesem Fall vernachlässigt worden.

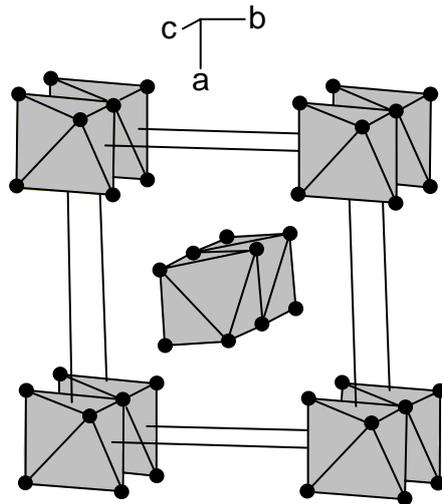


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Mullit mit Blick entlang der c-Achse. Die Tetraederketten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Darstellung vernachlässigt (nach Schneider Komarneni 2005).

3 Optische Spektroskopie

Die optische Spektroskopie kann zur Untersuchung von Gasen, Flüssigkeiten und Einkristallen herangezogen werden. Dabei gilt für alle drei Aggregatzustände dieselbe theoretische Grundlage, die in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden soll. Lediglich die theoretische Grundlage der optischen Spektroskopie an Pulvern weicht davon ab und wird daher in Kapitel 3.6 gesondert behandelt.

3.1 Grundlagen der optischen Spektroskopie

Optische Absorptionsspektren enthalten eine Vielzahl von Informationen, die nur durch ein grundlegendes Verständnis der physikalischen Prozesse erschöpfend analysiert werden können. Im Einzelnen erhält man aus einem Spektrum Informationen über:

- die Art des absorbierenden Ions,
- die Valenz (Ladungszustand),
- die Konzentration im Kristall,
- die Symmetrie des Kristallplatzes, der von dem Ion belegt wird,
- die Art des zugrunde liegenden Absorptionsprozesses.

Allerdings tritt Absorption elektromagnetischer Strahlung (Licht) nur bei diskreten Energien E auf (\rightarrow Resonanzbedingung). Für die Energie der elektromagnetischen Strahlung gilt:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c_0}{\lambda} = hc_0\tilde{\nu} \quad (3-1)$$

h	Planck-Konstante ($6,62608 \cdot 10^{-34}$ J s)
ν	Frequenz des Lichts
c_0	Geschwindigkeit des Lichts im Vakuum ($2,99792 \cdot 10^8$ m s ⁻¹)
λ	Wellenlänge des Lichts
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl des Lichts

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die exponentielle Abnahme des Lichts, das mit einer Ausgangsintensität I_0 auf eine Probe trifft und diese mit der Intensität I wieder verlässt:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_i c_i d} = I_0 \cdot 10^{-\alpha_i d} \quad (3-2a)$$

$$A(\tilde{\nu}) = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_i(\tilde{\nu}) c_i d = \alpha_i(\tilde{\nu}) d \quad (3-2b)$$

A	Absorbanz
I	Intensität des austretenden Lichts
I_0	Intensität des einfallenden Lichts
ε_i	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient (Extinktionskoeffizient) der Spezies i
c_i	Konzentration der Spezies i
d	Schichtdicke der Probe
α_i	linearer dekadischer Absorptionskoeffizient (Extinktionskoeffizient) der Spezies i

Damit das Lambert-Beersche Gesetz gilt, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- ausreichende Verdünnung,
- Monochromasie des Messlichts,
- senkrechtes Auftreffen des Messlichts auf die Probe,
- planparallele Oberflächen der Probe.

Die im optischen Experiment gemessene Größe A wird im Folgenden als Absorbanz bezeichnet. Dabei handelt es sich um die Summe *aller* Prozesse, die zu einer Abschwächung des Messlichts beitragen können. Dazu zählen die eigentliche Absorption der Spezies i , aber auch Streuung, Lumineszenz und Reflexion.

Während sich die Beiträge von Streuung und Lumineszenz durch eine geeignete Ausführung des Experiments und Präparation der Proben minimieren lassen, tritt Reflexion auch bei einer genauen Justage des Probenkristalls auf und führt zu Intensitätsverlusten.

Daher muss das Lambert-Beersche Gesetz um das spekulare Reflexionsvermögen R erweitert werden:

$$A(\tilde{\nu}) = \varepsilon_i(\tilde{\nu}) c_i d - \log(1 - R)^2 = \alpha_i(\tilde{\nu}) d - \log(1 - R)^2 \quad (3-3)$$

$$R = \frac{|n - 1|^2}{|n + 1|^2} \quad (3-4)$$

Das in dieser Gleichung auftretende Reflexionsvermögen R wird durch den für jede Substanz spezifischen Brechungsindex n charakterisiert. Diese Größe ist für die meisten Stoffe im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums nahezu unabhängig von der Wellenlänge; größere Unterschiede ergeben sich erst im UV-Bereich.

3.2 Absorption durch elektronische Prozesse

Absorption in festen Stoffen lässt sich in dem untersuchten Spektralbereich (UV/Vis/NIR) auf elektronische Prozesse zurückführen. Allerdings ist dabei zwischen folgenden Prozessen zu unterscheiden:

- Ligandenfeldübergänge,
- Charge-Transfer-Übergänge,
- Absorption durch Polaronen,
- Fundamentalabsorption,
- Absorption durch Exzitonen,
- Absorption durch Farbzentren.

Jeder dieser Prozesse wird durch eine entsprechende Theorie belegt, die ausführlich in Lehrbüchern zur optischen Spektroskopie (z.B. Figgis 1966, Allen, Hush 1967, Böttger, Bryksin 1985) behandelt werden.

Für diese Arbeit sind die ersten vier Prozesse entscheidend und sollen daher näher erläutert werden:

Ligandenfeldübergänge

Dabei handelt es sich um diskrete Übergänge von Elektronen zwischen $3d$ -Energieniveaus von Übergangsmetallionen. Man unterscheidet zwischen spinerlaubten Übergängen, die ohne Änderung der Spinmultiplizität M erfolgen, und spinverbotenen Übergängen, die mit einer Änderung der Spinmultiplizität einhergehen. Übergänge dieser Art sind hauptsächlich im NIR- und Vis-Bereich des Spektrums zu erwarten.

Charge-Transfer-Übergänge

Wie der Name dieses Prozesses vermuten lässt, wird Ladungsdichte von einem Ion auf ein anderes transferiert. Hier muss man eine weitere Unterscheidung zwischen zwei Typen des Ladungstransfers treffen:

Bei dem sogenannten *Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT)* wird Elektronendichte aus einem gefüllten Orbital eines Anions in ein unvollständig besetztes Orbital des Metallkations übertragen. Anders als die Ligandenfeldübergänge findet dieser Prozess bei höheren Energien statt und ist im UV-Bereich des Spektrums zu erwarten.

Der Austausch von Ladungsdichte kann nicht nur zwischen Anionen und Kationen erfolgen, sondern auch zwischen zwei Kationen benachbarter Koordinationspolyeder. In diesem Fall spricht man von *Intervalence-Charge-Transfer (IVCT)*. Hier unterscheidet man zwischen heteronuklearer (z.B. $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) und homonuklearer ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) Ladungsübertragung, welche durch die kurzen interionischen Abstände der beteiligten Spezies ermöglicht wird. Übergänge dieser Art sind in derselben Region wie Ligandenfeldübergänge zu erwarten und stark polarisationsabhängig. Außerdem sind ihre Intensitäten meist um ein bis drei Größenordnungen höher als Ligandenfeldübergänge (Smith, Strens 1976), siehe Tab (3-1).

Absorption durch Polaronen

Ähnlich dem Charge-Transfer-Übergang handelt es sich hierbei um einen Prozess, der zu einer elektrischen Leitung infolge eines „Hopping“-Prozesses führt. Ein Polaron ist eine durch ein Elektron oder Elektronloch erzeugte Deformation des Kristallgitters, die dem Elektron bzw. Loch bei der Bewegung durch das Gitter folgt. Grundsätzlich sind zwei Arten der Bewegung eines Polarons möglich, eine Bewegung des Polarons auf dem Gitter, bei der das Elektron/Loch sich durch den gesamten Kristall bewegen kann und eine lokalisierte Bewegung des Elektrons/Elektronlochs um Gitterfehlstellen, vgl. Abb. (3-1).

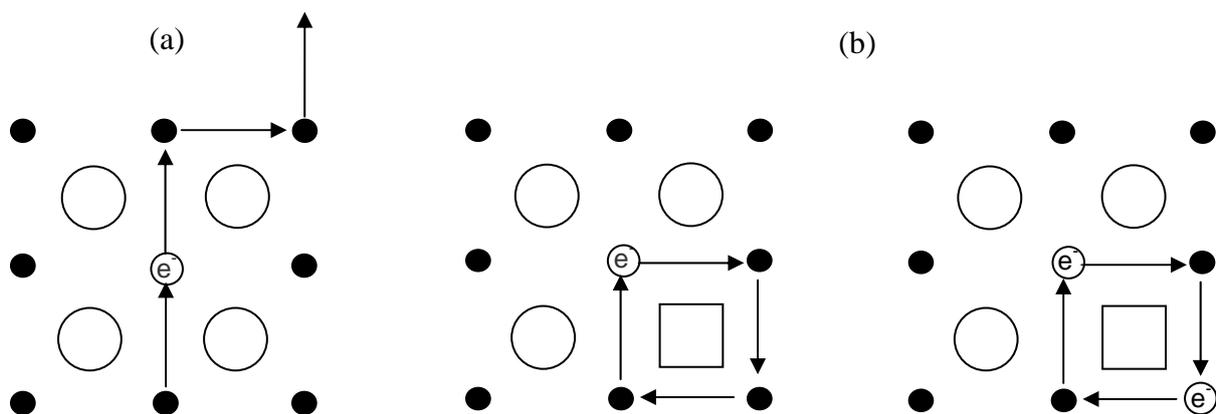


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Bewegung eines Polarons (Elektrons) durch ein Kristallgitter am Beispiel $\text{BaTiO}_{3-\delta}$. (a) freie Bewegung, (b) lokalisierte Bewegung um eine Gitterfehlstelle.

Bei den Polaronen unterscheidet man zwischen *großen* und *kleinen* Polaronen. Erstreckt sich die Deformation des Gitters durch langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen über

mehrere Gitterkonstanten, so spricht man von *großen* Polaronen; ist die Deformation lediglich auf die nächste Umgebung beschränkt, von *kleinen* Polaronen.

Für beide Fälle gilt jedoch, dass die Deformation des Gitters zu einer Potentialerniedrigung am Ort des Elektrons führt. Ist diese Potentialerniedrigung hinreichend groß, so kommt es zu einer Lokalisierung des Elektrons/Elektronlochs. Um das Polaron in dieser Potentialmulde zu einer Bewegung zum nächsten Gitterplatz anzuregen, muss entweder optisch oder thermisch Energie zugeführt werden.

Eine Beschreibung der Energieabhängigkeit der Absorption von Polaronen wurde sowohl von Reik 1963, 1967, 1972, Reik, Heese 1967 als auch von Klinger 1963, 1968 gegeben. Eine Theorie zur Absorption von Licht durch Polaronen in fehlgeordneten Materialien lieferten Bryksin 1982 sowie Böttger und Bryksin 1985.

Optische Absorptionskante

Unter diesem Begriff versteht man eine kontinuierliche ansteigende Absorption (auch als Absorptionskante bezeichnet), die den experimentell zugänglichen Bereich begrenzt. Dabei finden elektronische Übergänge zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband statt. Eine genaue Beschreibung dieses Prozesses wird im Rahmen der Bändertheorie von Festkörpern geliefert, z.B. Kittel 1973.

3.3 Grundlagen der Kristallfeldtheorie/Ligandenfeldtheorie

Die Kristallfeldtheorie ist ein Modell anhand dessen das spektroskopische Verhalten von Übergangsmetallionen erklärt werden kann. Es basiert ausschließlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen und betrachtet sowohl Anionen wie auch Kationen als Punktladungen bzw. Punktdipole. Die Anionen verursachen ein elektrostatisches Potentialfeld (Kristallfeld) um das Kation herum, dessen elektronische Struktur durch Wechselwirkungen mit diesem Feld beeinflusst wird. Dabei kommt es zu charakteristischen Aufspaltungen entarteter Zustände, hervorgerufen durch die Symmetrie des Kristallfelds bzw. die räumliche Anordnung der Liganden um das Zentralion. Betrachtet man ein oktaedrisches Feld, so gilt für die Größe der Kristallfeldaufspaltung (allgemein als Δ bezeichnet) (Lever 1984):

$$\Delta_o = 10Dq = \frac{5}{3} \frac{Z_L e^2}{R_{ak}^5} \overline{r^4} \quad (3-5)$$

Δ_o	Kristallfeldaufspaltung
Z_L	effektive Ladung der Liganden
e	Elementarladung ($1,60217 \cdot 10^{-19}$ C)
R_{ak}	mittlerer Anionen/Kationen-Abstand
$\overline{r^4}$	Mittelwert der vierten Potenz des d -Elektronen/Kern-Abstands

Allerdings ist dieses Modell nur auf ionische Festkörper anwendbar und setzt ein Kristallgitter zwingend voraus.

Auch bei der Ligandenfeldtheorie, die eine Weiterentwicklung der Kristallfeldtheorie darstellt, werden die Liganden als punktförmige Ladungen bzw. Dipole angesehen, die die elektronische Struktur des Zentralteilchens beeinflussen. Im Gegensatz zur Kristallfeldtheorie werden neben der elektronischen Struktur der Liganden auch kovalente Bindungsanteile berücksichtigt. Die wichtigsten Parameter dieser Theorie sind neben der Spin-Bahn-Kopplungskonstante, die beiden sogenannten Racah-Parameter B und C . Diese beiden Parameter charakterisieren die interelektronische Abstoßung der d -Elektronen und können als Maß für den kovalenten Anteil der Kationen-Anionen-Bindung angesehen werden. Mit Hilfe der Racah-Parameter und von Tanabe-Sugano-Diagrammen kann eine Abschätzung der energetischen Lage von optischen Übergängen vorgenommen werden.

In den Tanabe-Sugano-Diagrammen, die für $3d^n$ -Ionen ($n = 2, \dots, 8$) in oktaedrischer bzw. tetraedrischer Umgebung verfügbar sind, ist die Abhängigkeit der Energie der einzelnen Kristallfeldterme von der Stärke des Kristallfelds angegeben. Mögliche Spin-Bahn-Aufspaltungen der Energieniveaus werden hier nicht berücksichtigt.

3.4 Intensitäten optischer Übergänge

Die Intensität optischer Übergänge (Absorptionen) ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons aus dem Grundzustand (G) in einen angeregten Zustand (E). Diese Wahrscheinlichkeit ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments P . Für das Übergangsdipolmoment gilt:

$$P \propto \int \psi_E^* M_{x,y,z} \psi_G dV \quad (3-6)$$

- P Übergangsdipolmoment
 ψ_E^* komplex konjugierte Wellenfunktion des angeregten Zustands
 $M_{x,y,z}$ Übergangsdipolmoment-Operator
 ψ_G Wellenfunktion des Grundzustands

Ergibt sich bei der Auswertung des Integrals ein Wert gleich Null, so ist der Übergang verboten; bei einem Wert ungleich Null ist der Übergang erlaubt.

Die integrale Intensität eines Übergangs kann durch die Oszillatorstärke f beschrieben werden:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \nu_0 g}{3he^2} |P^2| \quad (3-7)$$

Die Oszillatorstärke ist über Gl. (3-8) mit den experimentellen Größen α und ε verknüpft und kann daher experimentell ermittelt werden:

$$f = 2,303 \frac{m_e c_0^2}{N_A \pi e^2} \frac{1}{c_i} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \alpha_i d\tilde{\nu} = 2,303 \frac{m_e c_0^2}{N_A \pi e^2} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon_i d\tilde{\nu} \quad (3-8)$$

- m_e Masse des Elektrons ($9,10938 \cdot 10^{-31}$ kg)
 ν_0 Frequenz eines Übergangs
 g Entartungsgrad
 h Planck-Konstante ($6,62068 \cdot 10^{-34}$ J s)
 e Elementarladung ($1,60217 \cdot 10^{-19}$ C)
 c_0 Geschwindigkeit des Lichts im Vakuum ($2,99792 \cdot 10^8$ m s⁻¹)
 N_A Avogadro-Konstante ($6,02214 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹)
 c_i Konzentration der Spezies i
 ε_i molare Extinktion der Spezies i
 $\tilde{\nu}$ Wellenzahl

Weisen die Absorptionsbanden Gauß-Form auf, so gilt für die Oszillatorstärke in guter Näherung:

$$f \approx 4,6 \cdot 10^{-9} \varepsilon_{\max} \Delta \tilde{\nu}_{1/2} \quad (3-9)$$

Dabei beschreibt $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ die volle Breite auf halber Höhe (FWHM, **full width at half maximum**) der Banden.

3.5 Auswahlregeln der optischen Spektroskopie

In Kapitel 3.4 wurde bereits erwähnt, dass für $P = 0$ ein verbotener, für $P \neq 0$ ein erlaubter elektronischer Übergang vorliegt.

Erlaubte elektronische Übergänge finden jedoch nur statt, wenn die Wellenfunktionen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes bestimmten Auswahlregeln genügen, die in diesem Abschnitt erläutert werden sollen (Smith, Strens 1976, Burns 1993).

Spinauswahlregel

Besitzen der Grundzustand und der angeregte Zustand unterschiedliche Spinmultiplizitäten, so ist der Übergang streng verboten (intensitätsarm).

Symmetrierauswahlregel

Sind die Symmetrieeigenschaften des Produkts der Wellenfunktionen von Grundzustand und angeregtem Zustand die gleichen wie die Symmetrieeigenschaften einer Komponente (M_x , M_y oder M_z) des Dipoloperators, so ist der Übergang erlaubt. Sollten sie sich in ihren Symmetrieeigenschaften unterscheiden, kann es zu einer Polarisationsabhängigkeit des Überganges kommen.

Paritäts-Auswahlregel (Laporte-Regel)

Besitzen die Wellenfunktionen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes die gleichen Symmetrieeigenschaften bezüglich eines Inversionszentrums (gleiche Parität), so ist der Übergang verboten. Bei dieser Regel handelt es sich um einen Spezialfall der Symmetrierauswahlregel bei Vorhandensein eines Symmetriezentrums.

Allerdings kann diese Regel durch die Wechselwirkung von d -Zuständen mit Zuständen ungerader Parität „gelockert“ werden. Diese Lockerung kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen; man spricht dann entweder von statischen oder dynamischen Abweichungen.

- Statische Abweichungen
Mischen sich $3d$ -Orbitale auf einem Platz ohne Symmetriezentrum mit $4p$ -Orbitalen, so werden elektronische Übergänge ermöglicht.
- Dynamische Abweichungen
Befindet sich das Metallion auf einem zentrosymmetrischen Platz, so können Übergänge durch Schwingungskopplung erfolgen. Dieses Phänomen beruht auf einer Kopplung der Schwingungswellenfunktion mit der elektronischen Wellenfunktion, die entgegengesetzte Paritäten aufweisen. Man spricht in diesem Fall auch von vibronischer (zusammengesetzt aus den englischen Worten *vibrational* und *electronic*) Kopplung.

Zum Abschluss dieses Unterkapitels sollen die verschiedenen Arten der besprochenen elektronischen Übergänge und die charakteristischen Oszillatorstärken sowie die molaren Absorptionskoeffizienten noch einmal in einer Tabelle zusammengefasst werden (Smith, Strens 1976, Burns 1993, Ullrich 2000).

Tabelle 3-1: Übersicht über die verschiedenen Arten elektronischer Übergänge und die typischen Werte der Oszillatorstärke f und des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε (nach Smith, Strens 1976, Burns 1993, Ullrich 2000).

Art des elektronischen Übergangs	f	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
spinverboten, Laporte-verboten, zentrosymmetr. Platz	10^{-8}	10^{-3} bis 1
spinverboten, Laporte-verboten, azentr. Platz	10^{-7}	10^{-1} bis 10
spinerlaubt, Laporte-verboten, zentrosymmetr. Platz	10^{-5}	1 bis 50
spinerlaubt, Laporte-verboten, azentr. Platz	10^{-4}	10 bis 300
spinerlaubt, Laporte-erlaubt, LMCT	10^{-4} bis 10^{-2}	10^2 bis 10^3
spinverboten, Laporte-erlaubt, IVCT	10^{-2} bis 1	10^3 bis 10^5

3.6 Optische Spektroskopie an Pulvern

Da die optische Spektroskopie an Pulvern im Vergleich zur Spektroskopie an Einkristallen einige theoretische Besonderheiten aufweist, soll in diesem Kapitel auf die grundlegenden Unterschiede eingegangen werden.

Bei der UV/Vis-Spektroskopie von Einkristallen werden Absorptionsspektren durch Transmissionsexperimente erhalten. Diese Technik ist bei pulverförmigen Proben nicht einsetzbar, da ein Pulver keine Transparenz infolge der statistisch verteilten Kristallite zeigt; das einfallende Licht wird bereits an der Oberfläche in alle Raumrichtungen zurückgestreut.

Abbildung (3-2) zeigt die Prozesse, die an einer pulverförmigen Probe auftreten können.

- (1) gerichtete Reflexion
- (2) Absorption-Reflexion
- (3) diffuse Reflexion

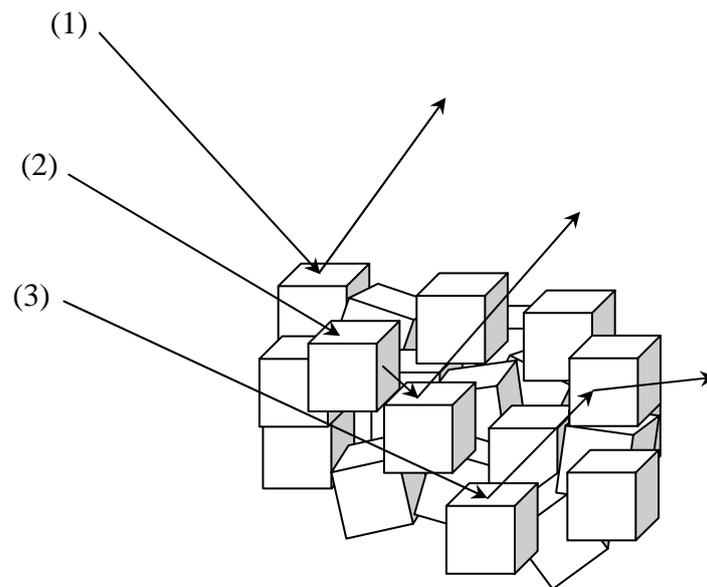


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse beim Einfall elektromagnetischer Strahlung auf eine Pulveroberfläche: (1) gerichtete Reflexion, (2) Absorption/Reflexion, (3) diffuse Reflexion.

Die zurück gestreute Strahlung kann unter Verwendung eines geeigneten experimentellen Aufbaus ebenfalls dazu genutzt werden, um Informationen über die untersuchte Substanz analog zu Kapitel 3.1 zu erhalten.

Auf pulverförmige Proben ist das Lambert-Beersche Gesetz, Gleichung (3-2), nicht anwendbar. Kubelka und Munk entwickelten zur Beschreibung von Reflexionsspektren eine sogenannte Zwei-Konstantentheorie, die auch als Kubelka-Munk-Theorie bezeichnet wird.

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{1}{s} \varepsilon c \quad (3-10)$$

- $f(R)$ Kubelka-Munk-Funktion
 R relative diffuse Reflexion
 s Streukoeffizient
 ε linearer molarer Extinktionskoeffizient
 c Konzentration der absorbierenden Spezies

Bei diesem theoretischen Ansatz wird davon ausgegangen, dass sich die Probe aus infinitesimal kleinen Schichten zusammensetzt, dabei aber eine unendliche optische Dicke aufweist. Die Schichten werden von oben und unten mit Licht bestrahlt, wodurch die Intensität des Lichts durch Absorptions- und Streuprozesse geschwächt wird. Der Prozess der gerichteten Reflexion muss für die Geltung der Gleichung (3-10) durch einen geeigneten experimentellen Aufbau eliminiert werden (Gottwald, Heinrich 1998, Schmidt 2000). In der Praxis werden Messungen dieser Art mit einer Praying-Mantis-Einheit durchgeführt, s. Abb. (3-3). Der Strahlengang innerhalb der Einheit ist durch den Pfeil markiert. Der Name leitet sich von der geometrischen Anordnung der Spiegel ab, die an die Haltung der Fangarme einer Gottesanbeterin (engl. praying mantis) erinnert.

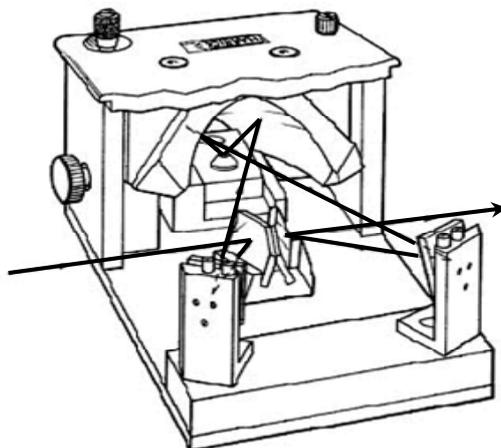


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Praying-Mantis-Einheit. Der Pfeil markiert den Weg des Lichts in der Einheit.

3.7 Temperaturabhängigkeit optischer Übergänge

Sowohl Lage, Halbwertsbreite als auch Intensität von Absorptionsbanden werden von der Temperatur beeinflusst. Dies ist auf die erhöhte thermische Bewegung mit einer größeren Amplitude der Atomschwingungen um die kristallographische Gleichgewichtslage und die Vergrößerung der interatomaren Abstände durch die thermische Ausdehnung zurückzuführen.

Lage der Absorptionsbanden

Allgemein ist bei einer Temperaturänderung der absorbierenden Spezies eine Verschiebung der Lage der Absorptionsbanden zu erwarten. In Kapitel 3.3 wurde am Beispiel eines Oktaeders beschrieben, dass die Energie, bei der ein elektronischer Übergang auftritt, von dem Kristallfeldparameter Δ_o und dem Racah-Parameter B abhängt. Wie in Gleichung (3-5) gezeigt wurde, ist der Kristallfeldparameter eine Funktion des mittleren Anionen/Kationen-Abstands. Dieser hängt nach

$$R_{ak}(T) = R_{ak}^0 (1 + \alpha T) \quad (3-11)$$

α linearer Temperatúrausdehnungskoeffizient

von der Temperatur ab (Di Bartolo 1968). Bei einer Ausdehnung des Kristalls (Vergrößerung des Anionen/Kationen-Abstands) nimmt die Kristallfeldstärke ab, was zu einer Änderung der Energie des Übergangs führt.

Anhand der Steigung der Energietermlinien in den schon erwähnten Tanabe-Sugano-Diagrammen kann die Richtung der Verschiebung bestimmt werden. Bei $dE/dDq > 0$ verschiebt sich die Absorptionsbande mit steigender Temperatur zu kleineren Energien, bei $dE/dDq < 0$ verschiebt sich die Absorptionsbande mit steigender Temperatur zu größeren Energien. Der Einfluss der Temperatur ist umso stärker, je größer die Steigung der Energietermlinien ist.

Halbwertsbreite

Wie im vorangegangenen Absatz schon beschrieben wurde, hängt die energetische Lage einer Absorptionsbande vom Kristallfeldparameter Δ und von dem mittleren Anionen/Kationen-Abstand ab. Bei steigender Temperatur erhöht sich die Schwingungsamplitude, was zu einer verstärkten Fluktuation von R_{ak} und somit zu einer Änderung des Kristallfelds führt. Diese Änderung des Kristallfelds ist ihrerseits mit einer Änderung der Übergangsenergie vom

Grundzustand in einen angeregten Zustand verknüpft. Durch die Besetzung höherer Schwingungsniveaus des Grundzustands kann es so zu einer thermischen Verbreiterung von elektronischen Übergängen kommen.

Die folgende Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Temperatur und Halbwertsbreite einer Absorptionsbande (Di Bartolo 1968):

$$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}(T) = \Delta \tilde{\nu}_{1/2}(0) \sqrt{\coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)} \quad (3-12)$$

$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}(T)$ FWHM bei der Temperatur T

$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}(0)$ FWHM bei 0 K

ν charakteristische Frequenz der vibronischen Kopplung

Intensität

Ob eine Änderung der Temperatur Einfluss auf die integrale Intensität eines elektronischen Übergangs hat, hängt zunächst von der Art dieses Übergangs ab. Symmetrieerlaubte Übergänge zeigen nahezu keine Änderung der integralen Intensität. Im Gegensatz dazu weisen vibronisch erlaubte Übergänge mit steigender Temperatur wachsende integrale Intensitäten auf, da sie durch Schwingungsankopplung ermöglicht werden.

Für die Temperaturabhängigkeit der integralen Absorption vibronischer Übergänge gilt (Di Bartolo 1968):

$$I_{\alpha}(T) = I_{\alpha}(0) \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \quad (3-13)$$

$I_{\alpha}(T)$ integrale Intensität bei der Temperatur T

$I_{\alpha}(0)$ integrale Intensität bei 0 K

ν charakteristische Frequenz der vibronischen Kopplung

Zusätzlich muss die bei erhöhten Temperaturen verstärkte Besetzung höherer elektronischer Niveaus berücksichtigt werden, die einer Boltzmann-Verteilung unterliegt:

$$\frac{P_i}{P_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{i0}}{kT}\right) \quad (3-14)$$

P_0 und P_i sind die Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung des Grundzustands und des i -ten angeregten Zustands mit den jeweiligen Entartungsgraden g_0 und g_i . Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Energieniveaus ist durch ΔE_{i0} gegeben.

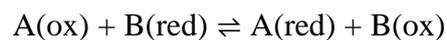
Ligand-Metall-Charge-Transfer

Diese Übergänge zeigen bei einer Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung zu kleineren Energien bzw. Wellenzahlen (\rightarrow Rotverschiebung) (Burns 1993).

Intervalence-Charge-Transfer

Die Intensität dieser Übergänge nimmt mit steigender Temperatur und konstanter Anzahl der Charge-Transfer-Paare ab (Smith, Strens 1976, Sherman 1987, Burns 1993, Taran, Langer 1998).

Ein IVCT-Übergang kann auch als eine Redoxreaktion gemäß



zwischen den beteiligten Zentren A und B angesehen werden.

Die Marcus-Hush-Theorie (Hush 1967) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Lage, Halbwertsbreite und der Temperatur von IVCT-Absorptionsbanden. Übergänge dieser Art können sowohl thermisch als auch optisch angeregt werden. Für die thermische Aktivierungsenergie E_a gilt:

$$E_a = \frac{E_{opt}^2}{4(E_{opt} - E_0)} \quad (3-15)$$

E_a thermische Aktivierungsenergie

E_{opt} optische Übergangsenergie

E_0 Nullpunktsenergie

Liegt ein symmetrischer Fall mit $E_0 = 0$ und vernachlässigbarer Wechselwirkung vor, so vereinfacht sich Gleichung (3-15) zu:

$$E_a = \frac{E_{opt}}{4} \quad (3-16)$$

Im asymmetrischen Fall hingegen kann die Wechselwirkung zwischen den Zentren nicht mehr vernachlässigt werden, und es gilt $E_0 \neq 0$. Das Resonanzintegral J beschreibt die Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren (Sherman 1987).

$$E_a = \frac{\left(2E_{opt} - \sqrt{E_{opt}^2 - 4J^2}\right)}{4 - J} \quad (3-17)$$

In den Abb. (3-4) und (3-5) sind die Elektronentransferprozesse für den symmetrischen und asymmetrischen Fall schematisch dargestellt. Die Potentialkurven E_1 und E_2 der am Elektronentransferprozess beteiligten Zentren A und B werden als parabolisch angenommen. Die Konfigurationskoordinate q ist als die Differenz des Metall – Ligand-Bindungsabstands R der beiden Zentren A und B definiert. Bei $q = \pm \lambda$ befinden sich die Potentialkurven in ihren Gleichgewichtsabständen.

Ein symmetrischer Fall liegt vor, wenn die am Elektronentransferprozess beteiligten Zentren A und B äquivalent sind (gleiche Gitterplätze), vgl. Abb. (3-4). Besetzen die beteiligten Ionen unterschiedliche Gitterlagen, die sich um den Energiebetrag E_0 unterscheiden, liegt ein asymmetrischer Fall vor, s. Abb. (3-5).

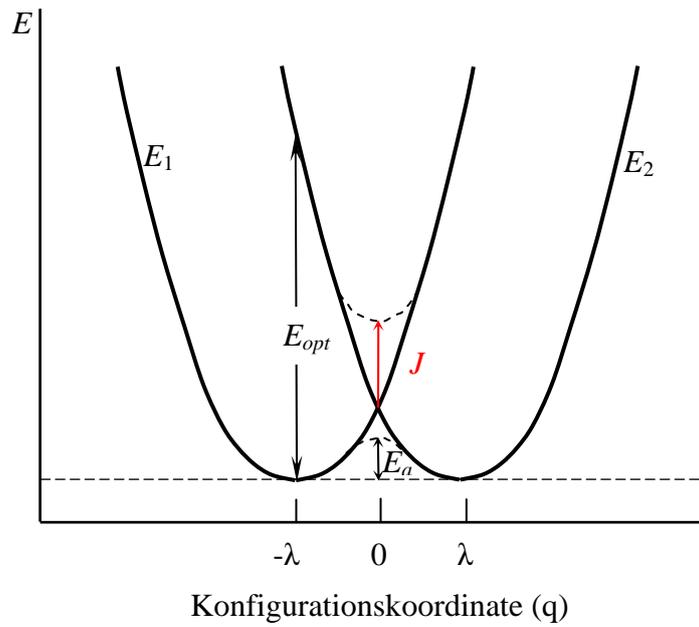


Abbildung 3-4: Symmetrischer Fall eines Intervalence-Charge-Transfer (IVCT).

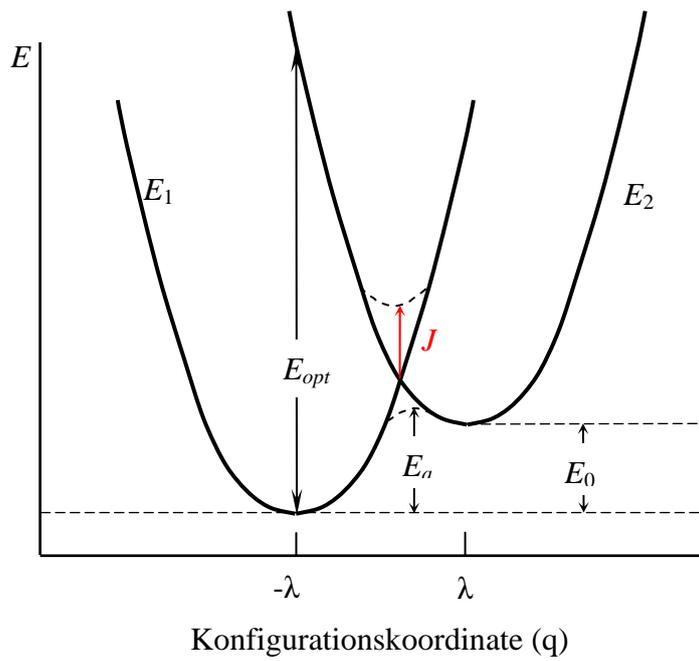


Abbildung 3-5: Asymmetrischer Fall eines Intervalence-Charge-Transfer (ICVT).

4 ESR-Spektroskopie

4.1 Grundlagen der ESR-Spektroskopie

Auch mit Hilfe der ESR-Spektroskopie (**E**lektronen-**S**pin-**R**esonanz-Spektroskopie) kann eine Vielzahl von Informationen über eine Substanz erhalten werden. Allerdings ist sie nur auf paramagnetische Substanzen (ungerade Elektronenzahl, Elemente mit nur teilweise gefüllten *d*- und *f*-Schalen) anwendbar.

Grundlage für diese Untersuchungsmethode ist die Tatsache, dass die Energieentartung des Elektronenspins durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds aufgehoben wird. Für die Energieniveaus des Elektronenspins gilt dann:

$$E_{m_S} = g_e \mu_B m_S B \quad m_S = \pm \frac{1}{2} \quad (4-1)$$

g_e	g -Faktor des Elektrons (2,00232)
μ_B	Bohrsches Magneton ($9,27402 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$)
m_S	Spinquantenzahl
B	äußeres Magnetfeld

Der Energieunterschied zwischen den beiden Niveaus ergibt sich demnach zu:

$$\Delta E = g_e \mu_B B = h \nu \quad (4-2)$$

ν	Mikrowellenfrequenz
-------	---------------------

Die obige Gleichung (4-2) ist auch gleichzeitig die Resonanzbedingung der ESR-Spektroskopie.

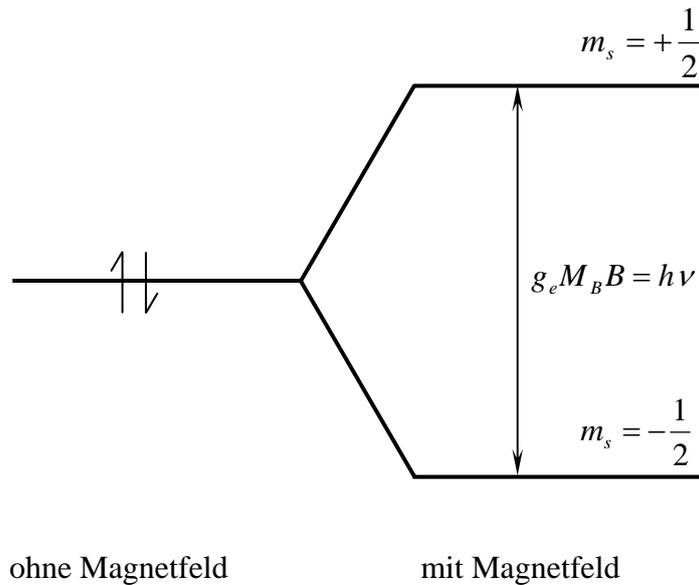


Abbildung 4-1: Aufhebung der Entartung der Energieniveaus des Elektronenspins durch ein angelegtes Magnetfeld.

4.1.1 Der g -Faktor

Der g -Faktor ist eine der wichtigen Messgrößen der ESR-Spektroskopie und ein dimensionsloses Maß für das magnetische Moment. Für freie Elektronen ist $g_e = 2,0023$.

Die Abweichung von diesem Wert hängt von der Fähigkeit des anliegenden Magnetfelds ab, lokale elektrische Ströme in der Elektronenhülle der spintragenden Teilchen zu induzieren.

4.1.2 Die Hyperfeinwechselwirkung

In Kapitel 4.1 wurde die Resonanzbedingung, Gl. (4-2), vorgestellt. Dabei wurde allerdings vorausgesetzt, dass das äußere und das lokale Magnetfeld am Ort des Elektrons identisch wären. In der Realität kommt es jedoch durch benachbarte Kernspins I häufig zu Abweichungen.

Bei der daraus resultierenden Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspin lässt sich zwischen zwei Beiträgen unterscheiden:

Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Diese Größe ist winkelabhängig und hängt von der Lage des äußeren Magnetfelds zum paramagnetischen Zentrum ab. In Flüssigkeiten und Gasen wird dieser Beitrag durch statistische Rotationen infolge thermischer Bewegung(en) durch Mittelung zu Null.

Fermi-Kontakt-Wechselwirkung

Sie ist auf Elektronen beschränkt, die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Kerns besitzen (*s*-Orbitale und Orbitale mit partiellem *s*-Charakter). Ihre Größe wird durch den Hyperfeinaufspaltungsparameter *A* beschrieben. Streng erlaubt sind nur Übergänge mit $\Delta m_I = 0$, woraus sich die Multiplizität der zu erwartenden Linien zu $2I+1$ ergibt.

In Abb. (4-2) ist die Aufspaltung der Energiezustände durch die Hyperfeinwechselwirkung schematisch gezeigt.

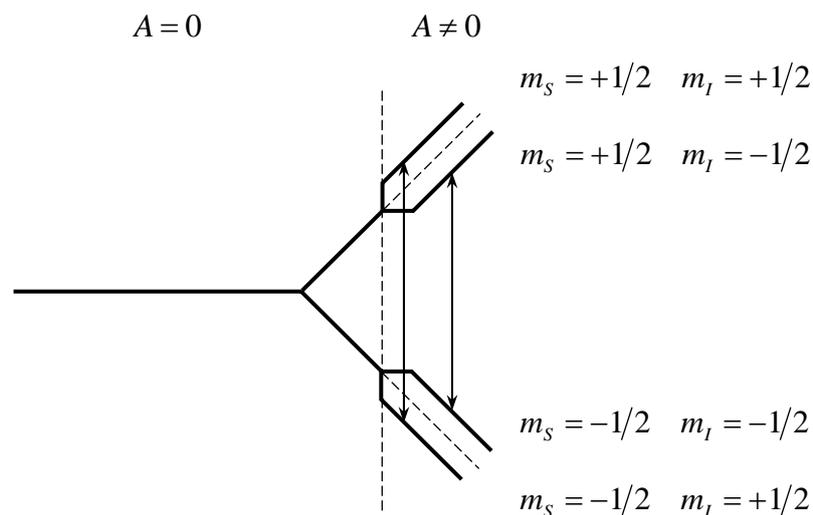


Abbildung 4-2: Hyperfeinwechselwirkung eines Elektrons mit einem Atomkern des Spins $I = 1/2$. Durch die Aufspaltung werden zwei Linien im ESR-Experiment erwartet ($\Delta m_I = 0$, $\Delta m_S = \pm 1$).

Der Spin-Hamiltonoperator

Dieser Operator beschreibt die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem äußeren Magnetfeld, benachbarten Kernspins sowie dem Kristallfeld und wird als Summe der verschiedenen Wechselwirkungen geschrieben.

$$\hat{H} = \beta B \cdot g \cdot S + S \cdot D \cdot S + S \cdot A \cdot I + I \cdot P \cdot I + \beta_n B \cdot g_n \cdot I \quad (4-3)$$

Die einzelnen Summanden werden im Folgenden näher erläutert:

Elektronische Zeeman-Aufspaltung: $\beta B \cdot g \cdot S$

In diesem Term ist β das Bohrsche Magneton, B die magnetische Flußdichte und g das magnetische Moment des Spins S . g ist ein Tensor, wodurch anisotrope Effekte, die auf Spin-Bahn-Kopplung beruhen, berücksichtigt werden. In Festkörpern werden die Signale winkelabhängig.

Feinstrukturterm 2. Ordnung (elektronische Quadrupolwechselwirkung): $S \cdot D \cdot S$

Durch indirekte Effekte des Kristallfelds ($S \geq 1$) spaltet der Grundzustand auf, was durch die Feinstruktur widergespiegelt wird (Nullfeldaufspaltung). D ist dabei die elektronische Quadrupol-Matrix.

Hyperfeinstrukturterm: $S \cdot A \cdot I$

Dieser Term beschreibt die magnetische Wechselwirkung des Elektronenspins S mit dem Kernspin I .

Kern-Quadrupolwechselwirkung: $I \cdot P \cdot I$

Dieser Term tritt nur für $I \geq 1$ auf. Liegt ein elektrischer Feldgradient am Ort des Kerns vor, der z.B. durch eine anisotrope Ladungsverteilung hervorgerufen wird, so kann eine Wechselwirkung mit dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns auftreten.

Kern-Zeeman-Aufspaltung: $\beta_n B \cdot g_n \cdot I$

Siehe elektronische Zeeman-Aufspaltung. β_n ist das Kern-Magneton.

Anmerkung:

Zusätzlich zu den in den Kapiteln 3 und 4 erläuterten Messmethoden kamen in dieser Arbeit auch Fluoreszenz-Spektroskopie, EDX, Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (XRD) sowie Laue-Rückstreuung zum Einsatz. Da diese Methoden allerdings nur am Rande und für spezielle Fragestellungen eingesetzt wurden, wird auf eine Vorstellung dieser Methoden verzichtet.

5 Experimentelles

5.1 Messaufbau in der UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Für die optischen Experimente kam ein UV/Vis/NIR-Spektrometer des Typs Lambda 900 der Firma Perkin-Elmer zum Einsatz. Die technischen Daten dieses Geräts sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Messtechnische Daten des UV/Vis/NIR-Spektrometers Lambda 900 von Perkin-Elmer.

Wellenlängenbereich	185 nm bis 3300 nm (175 nm bis 185 nm mit N ₂ -Spülung)
Spektrale Auflösung	±0,08 nm im UV/Vis ±0,32 nm im NIR
Radiometrische Auflösung	A = ± 0,003 bei A = 1 A = ± 0,002 bei A = 0,5
Streustrahlung	< 8·10 ⁻⁷ bei 220 nm, 340 nm, 370 nm < 0,002% bei 1690 nm
Strahlungsquellen	UV: D ₂ -Lampe UV/Vis/NIR: W-Halogen-Lampe
Detektoren	UV/Vis: Photomultiplier NIR: PbS-Zelle
Varianz der Grundlinie	A = ± 0,001

Um Messungen bei hohen Temperaturen zu ermöglichen, wurde das Gerät mit einer sogenannten „inversen Optik“ ausgestattet. Bei einem Spektrometer mit regulärem Aufbau würde die bei hohen Temperaturen auftretende Wärmestrahlung ohne spektrale Zerlegung auf den Detektor treffen, was zu Messfehlern oder einer Überlastung des Detektors führen könnte. Im Fall eines Aufbaus mit „inverser Optik“ wird auch die von den Öfen abgestrahlte Wärmestrahlung spektral zerlegt und ausgesondert, bevor sie den Detektor erreicht. Eine schematische Darstellung des Strahlengangs befindet sich in Abb. (5-1).

Zunächst wird das Messlicht am Strahlteiler (9) der D₂-Lampe (8) für den Bereich von 175 nm bis 320 nm oder der W-Halogen-Lampe (11) für den Bereich 320 nm bis 3300 nm in den Probenstrahl P und den Referenzstrahl R aufgeteilt. Danach passiert es den Probenraum des Spektrometers mit einer Referenzstrahlblende (7) und einem Probenhalter – hier ein Experimentalofen – samt Probe (10). Eine genauere Beschreibung der Experimentalöfen ist in

Kapitel 5.1.1 zu finden. Ein Chopper (5) moduliert die beiden Strahlengänge, wobei sie schließlich auf eine gemeinsame optische Achse gebracht werden. Danach trifft das Messlicht durch Spaltöffnungen (6) auf zwei Gitterdoppelmonochromatoren. Diese werden je nach Wellenlängenbereich in den Strahlengang gedreht: für den NIR-Bereich ($\lambda \geq 861$ nm) werden (4b) und (3a), für den UV/Vis-Bereich ($\lambda < 861$ nm) werden (4a) und (3b) genutzt. Durch den Einsatz eines Doppelmonochromators werden eine gute Wellenzahlaufösung und ein geringer Streulichtanteil ermöglicht.

Die Detektion erfolgt je nach Wellenlängenbereich entweder durch eine PbS-Zelle (1) oder einen Photomultiplier (2). Die PbS-Zelle kommt im NIR-Bereich zum Einsatz, während der Photomultiplier im UV/Vis-Bereich eingesetzt wird.

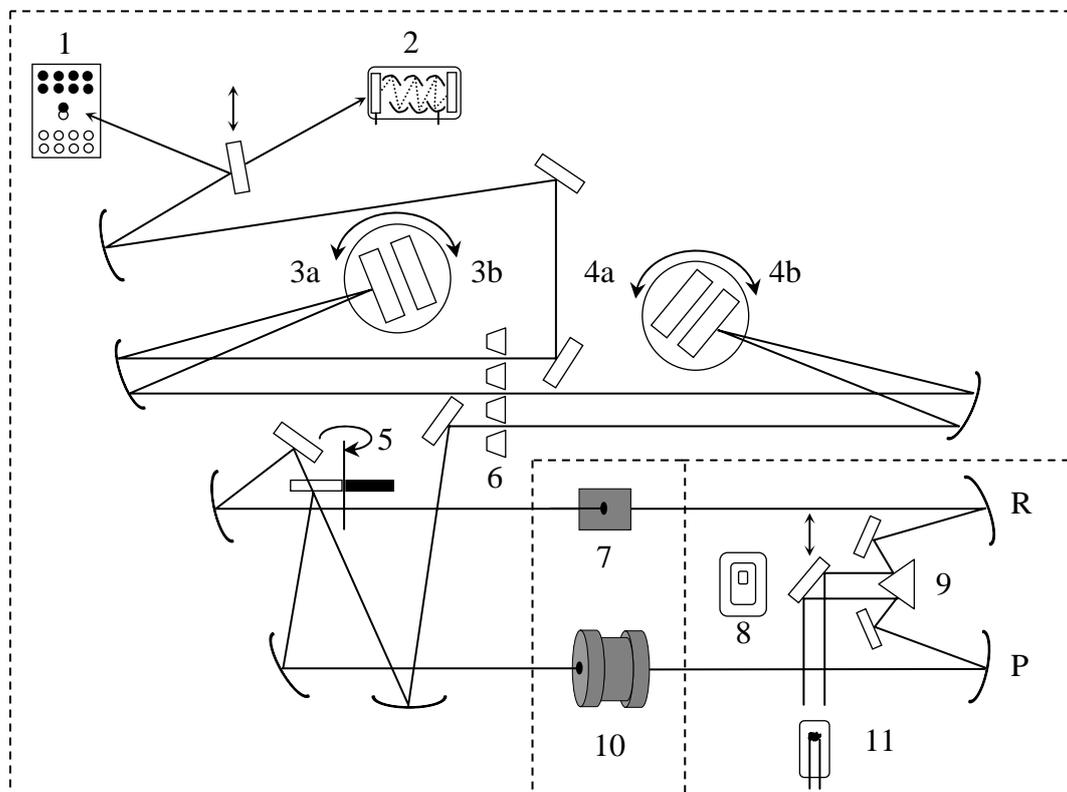


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung des inversen Strahlengangs des Lambda 900 von Perkin-Elmer: (1) PbS-Zelle, (2) Photomultiplier, (3a,b) Doppelmonochromator, (4a,b) Doppelmonochromator, (5) Chopper, (6) Spaltöffnungen, (7) Referenzstrahlblende, (8), D₂-Lampe, (9) Strahlteiler, (10) Experimentalofen, (11) W-Halogen-Lampe.

Die Steuerung und Bedienung des Spektrometers erfolgte über die Software UV Winlab™ 2.9 (Perkin-Elmer). Vor jeder Messung wurde zunächst eine Untergrundkorrektur bei Raumtemperatur durchgeführt, um eventuelle Unterschiede der Intensitäten von Proben- und Referenzstrahlengang zu ermitteln. Bei der nachfolgenden Messung wurden diese Unterschiede dann automatisch bei der Messwertermittlung berücksichtigt.

5.1.1 Hochtemperaturexperimente

Für die Experimente bei hohen Temperaturen wurde ein speziell konstruierter Experimentalofen eingesetzt, der Temperaturen bis zu 1573 K bei variablen Gasatmosphären erlaubte (Rau, 1990).

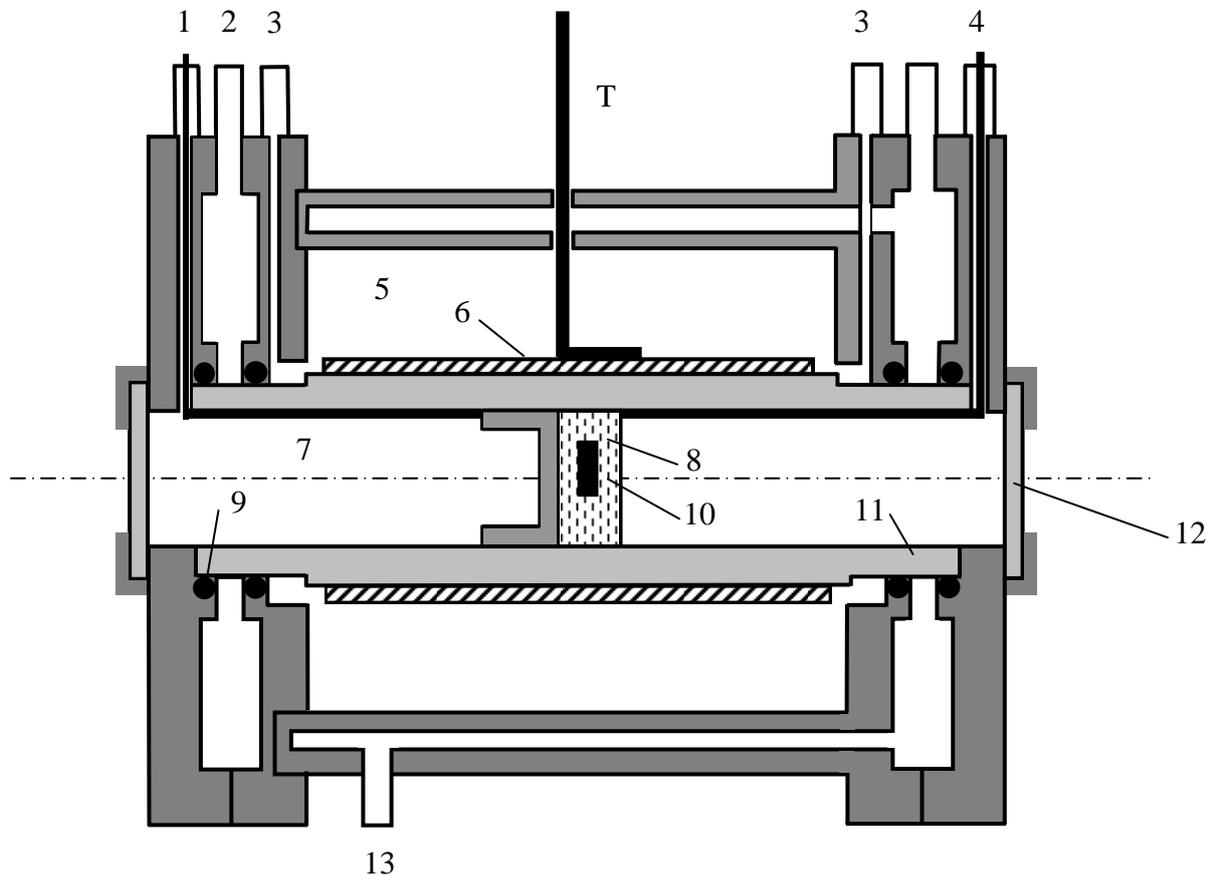


Abbildung 5-2: Aufbau eines Experimentalofens für die optische Spektroskopie (Querschnitt): (1) Gaszufuhr mit Probenthermoelement, (2) Kühlwasserversorgung, (3) N₂-Zufuhr, (4) Gasabfuhr mit Regelthermoelement, (5) Innenraum der Heizmatte, (6) Heizmatte, (7) Probenraum, (8) Probenhalter, (9) Dichtring, (10) Probe, (11) Heizkeramik, (12) Quarzglasscheibe, (13) Kühlwasserversorgung, (T) Heizmattenthermoelement.

Betrieb und Regelung dieser Öfen erfolgten über eine Kombination aus einem Netzteil der Firma EA (Typ P2 71501-040) und einem PID-Regler von Phillips (Typ KS 40), der mit einem Typ S-Thermoelement (Pt/PtRh10) (4) verbunden wurde. Wie in Abb. (5-2) zu sehen ist, wurde das Regelthermoelement (4) direkt an der Innenwand der röhrenförmigen Heizkeramik (11) aus Sinterkorund (Typ Degussit Al 23, Firma Friatec) entlang geführt. Zur Kontrolle der Temperatur direkt am Ort der Probe wurde ein zweites Thermoelement (1) selben Typs benutzt.

Die hohen Temperaturen von bis zu 1573 K wurden durch eine Widerstandsheizung aus Platin (Degussa, Typ FKS 16) in Form einer Heizmatte (6) um die Heizkeramik erreicht, die mit Kapillarröhrchen aus Korund gegeneinander isoliert wurden. Um die Heizmatte vor

Oxidation zu schützen und so die Lebensdauer zu erhöhen, wurde der Innenraum (5) mit Stickstoff (Einlass/Auslass (3)) gespült. Zur Wärmedämmung wurde Mineralwolle der Firma Rath (Altra B 72) verwendet. Zur Überwachung der Temperatur der Heizmatte wurde ein zusätzliches Thermoelement (Typ S) eingebaut (T).

Die Kopfseiten des Ofens sind zweigeteilt und wurden – wie auch der Mantel – mit Wasser gekühlt. Der Ein- und Auslass für das Kühlwasser befinden sich bei (2) bzw. (13).

Wie schon eingangs erwähnt, kann der Probenraum (7) von einer eigenen Gasatmosphäre durchströmt werden (Zuführung über (1), Abführung über (4)) und ist daher vom Raum der Heizwicklung (5) abgetrennt). Nähere Erläuterungen zur Kontrolle der Gasatmosphäre werden in Kapitel 5.1.2 gegeben. Das Messlicht wurde über zwei Quarzglasscheiben (Suprasil 1, Fa. Quarzglas Heinrich) (12), die auch gleichzeitig den Probenraum gasdicht abschlossen, durch den Ofen geführt. Um die Dichtigkeit gegen Wasser zu gewährleisten, wurden O-Ringe aus Viton[®] benutzt (9).

Um eine Reaktion der Proben bei hohen Temperaturen mit dem Material des Probenhalters auszuschließen, wurde als Material Korund (Sinterkeramik) gewählt. Die Probenhalter wurden entsprechend der Größe und Schichtdicke der Probe mit einer Lochbohrung und einem Schlitz versehen. Die Fixierung der Proben im Schlitz erfolgte wahlweise durch Zuhilfenahme von kleinen Stücken desselben Materials oder von Platindraht.

5.1.2 Kontrolle der Gasatmosphäre

Für einen Teil der durchgeführten Experimente war es erforderlich, definierte niedrige Sauerstoffaktivitäten zu erzeugen. Diese wurden im Allgemeinen durch strömende CO/CO₂-Gasmischungen erzeugt (Ullrich 2000). Für die Sauerstoffaktivität gilt:

$$a(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{p^0} \quad (5-1)$$

Das eingesetzte Gasgemisch wirkt als Puffer für den Sauerstoff der nach



dem Gleichgewicht entzogen wird. Die Berechnung des Gleichgewichts erfolgte nach tabellierten Werten der Gleichgewichtskonstanten K für die Reaktion (5-2) (Peters, Möbius 1959).

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = \frac{a(\text{CO}_2)}{a(\text{CO})\sqrt{a(\text{O}_2)}} \quad (5-3)$$

Wie Gleichung (5-3) zeigt, hängt die Sauerstoffaktivität bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht vom Verhältnis der Aktivitäten von CO_2 und CO ab.

$$a(\text{O}_2) = \left(\frac{a(\text{CO}_2)}{a(\text{CO})K}\right)^2 \quad (5-4)$$

Besonders im Bereich von 773 K bis 1073 K ist bei hohen CO -Anteilen im Gasgemisch darauf zu achten, dass es zu keiner Disproportionierung des CO kommt (Boudouard-Gleichgewicht).



Die damit verbundene Bildung von Kohlenstoff (Graphit) kann bei einer Abscheidung auf den Quarzglasfenstern des Probenraums ein optisches Experiment drastisch behindern.

Zur Einstellung der benötigten Mischungsverhältnisse wurde ein Gasmischstand der Firma MKS (Typ 647B-4R1N) mit vier Massendurchflussreglern von MKS (Typ 1259C) benutzt. Dieser Aufbau erlaubte die gleichzeitige kontrollierte Einspeisung von bis zu vier verschiedenen Gasen. Die gesamte Durchflussrate für die Experimente in dieser Arbeit lag bei 100 ml/min. Zur Kontrolle der eingestellten Gasatmosphäre wurden ein Sauerstoffsensor (Typ A15-N) und ein Umsetzermodule (Typ Z15) von Metrotec verwendet, der den Sauerpartialdruck nach

$$EMK = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \quad (5-6)$$

berechnet. Die Spannung wurde an einem Multimeter der Firma Voltcraft (DMM M-3890DT USB) abgelesen.

5.1.3 Korrektur der Wärmestrahlung

Ein bei hohen Temperaturen gemessenes Absorptionsspektrum setzt sich additiv aus dem Spektrum der Probe und dem Spektrum der Wärmestrahlung des Ofens zusammen. Daher wurde eine Korrektur der Wärmestrahlung nach

$$A_T = A_S + A_W - \lg(10^{A_W} - 10^{A_S}) \quad (5-7)$$

mit den einzelnen Beiträgen

$$A_T = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad (5-8a)$$

$$A_S = \log\left(\frac{I_0}{I_T + I_W}\right) \quad (5-8b)$$

$$A_W = \log\left(\frac{I_0}{I_W}\right) \quad (5-8c)$$

A_T	korrigierte Absorbanz
A_S	gesamte Absorbanz
A_W	Absorbanz bei ausgeblendetem Probenstrahl
I_0	einfallende Strahlung
I_T	transmittierte Strahlung
I_W	Wärmestrahlung

ab Temperaturen oberhalb von 673 K durchgeführt. Das Spektrum der Wärmestrahlung des Ofens wurde bei ausgeblendetem Messstrahl aufgezeichnet.

5.2 Messaufbau in der ESR-Spektroskopie

Die Experimente wurden an einem kommerziellen Bruker EMX-Spektrometer durchgeführt, das bei einer konstanten Frequenz im Bereich 9 bis 10 GHz (X-Band) arbeitet. Die Erfüllung der Resonanzbedingung Gl. (4-2) wurde bei dieser Methode durch geeignete Variation des Magnetfelds erreicht, man spricht in diesem Fall von einem sogenannten „field-sweep“. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Mikrowelle in die Probenkammer (Hohlraumresonator) eingekoppelt werden kann, wodurch größere Werte des magnetischen

und elektrischen Feldvektors erreicht werden können, was wiederum zu einer größeren Empfindlichkeit und höheren Auflösung führt. Abbildung (5-3) zeigt den schematischen Aufbau eines ESR-Spektrometers.

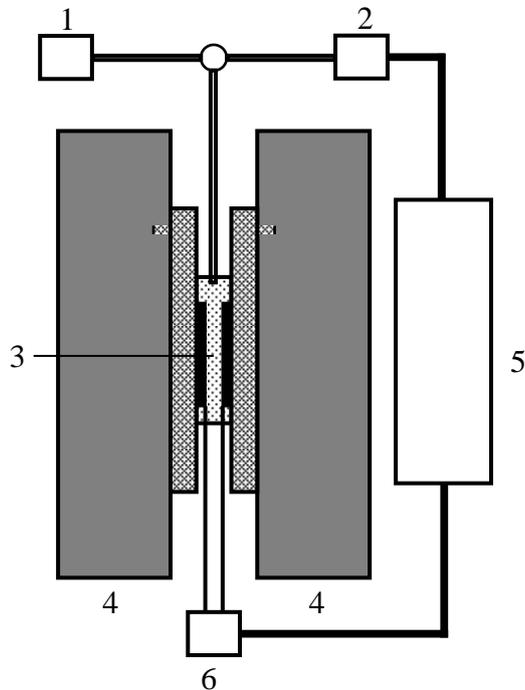


Abbildung 5-3: Aufbau des ESR-Spektrometers: (1) Klystron, (2) Detektor, (3) Probenkammer, (4) Elektromagnet, (5) phasenempfindlicher Detektor, (6) Modulator.

Die Mikrowellenstrahlung wird in einem Klystron (1) erzeugt und über einen Mikrowellenleiter in die Probenkammer (3) geführt. In der Probenkammer befindet sich ein Quarzglasröhrchen, das als Führung für das eigentliche Probenröhrchen (ebenfalls aus Quarzglas) dient. Das Magnetfeld wird zwischen zwei Elektromagneten (4) erzeugt und seine Feldstärke durch einen Modulator (6) variiert. Ein Detektor (2) und ein phasenempfindlicher Detektor (5) registrieren die Absorption der Mikrowellenstrahlung als Funktion der Magnetfeldstärke.

5.3 Präparation der Proben

Schnitte von Einkristallen wurden – abhängig von Härte und benötigter Schichtdicke des Materials – mit einer Diamantdrahtsäge der Firma Well (Typ 3242) oder einer Fadensäge von JBS (Typ WS.22) hergestellt.

Der Draht der Diamantdrahtsäge war mit Diamantpulver der Körnung $40\ \mu\text{m}$ beschichtet, als Schleppmittel wurde Wasser verwendet. Diese Säge konnte nur für Schichtdicken $d \geq 0,2\ \text{mm}$ eingesetzt werden. Für geringere Schichtdicken musste die Fadensäge eingesetzt werden, die nach einem anderen Prinzip arbeitet. Das Schneidmittel, typischerweise Wolframcarbid mit beliebiger Körnung, wurde als Suspension in Glycerin mit einem Wolframfaden durch die Probe gezogen. Diese Methode erlaubte die Anfertigung von Kristallscheiben mit Schichtdicken $d \geq 0,1\ \text{mm}$.

Bei beiden Sägen entstehen raue Schnittflächen. Daher müssen die Kristallscheiben in einem weiteren Schritt poliert werden, da es sonst an den rauen Oberflächen zu Intensitätsverlusten durch Streuprozesse kommen kann. Für diesen Arbeitsschritt standen zwei Poliermaschinen der Firma Bühler (Typen Phoenix beta, Phoenix 4000) zur Verfügung. Als einheitliches Kühl- und Gleitmittel wurde Wasser verwendet. Um die Kristallscheiben planparallel zu schleifen und zu polieren wurden entweder Läppfilme mit aufgeklebten Diamanten und unterschiedlicher Körnung ($0,5 \geq d \geq 30\ \mu\text{m}$) oder Poliertücher mit verschiedenen Diamantsuspensionen auf Wasserbasis verwendet ($0,1 \geq d \geq 15\ \mu\text{m}$).

Die genaue Schichtdicke der Proben wurde nach der Politur mit einer Mikrometerschraube (Fa. Mitutoyo) bestimmt.

5.4 Präparation von blauem Bariumtitanat

Bariumtitanat-Einkristalle wurden von der Firma Mateck GmbH bezogen. Die Kristalle waren beidseitig poliert, eindomänig und wurden nach dem Top Seeded Solution Growth-Verfahren gezüchtet. Die Kristalle wurden in (100)- und (001)-Richtung geliefert, die Abmessungen betragen jeweils $5 \times 5 \times 1\ \text{mm}^3$ und $5 \times 5 \times 0,5\ \text{mm}^3$.

Außerdem wurden Bariumtitanat-Einkristalle von der Firma SurfaceNet GmbH erworben. Diese Kristalle wurden nach dem sogenannten Verneuille-Verfahren in (110)-Richtung gezüchtet und waren beiderseits poliert. Auf eine Eindomänigkeit wurde in diesem Fall verzichtet, die Abmessungen betragen ebenfalls jeweils $5 \times 5 \times 1\ \text{mm}^3$ und $5 \times 5 \times 0,5\ \text{mm}^3$.

Die Reduktion von Bariumtitanat erfolgte in einem Ampullenversuch bei $1273\ \text{K}$ bei Sauerstoffpartialdrücken von $\sim 10^{-29}\ \text{bar}$.

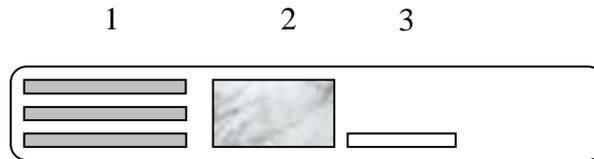


Abbildung 5-4: Ampulle für die Reduktionsversuche von Bariumtitanat: (1) Reduktionsmittel, (2) Abstandshalter, (3) Bariumtitanat-Einkristall.

Dazu wurde neben dem Bariumtitanat-Einkristall (3) ein Metall/Halbmetall M (1) als Reduktionsmittel (Opfermaterial) in eine Quarzglasampulle eingebracht, das nach der Reaktion



den in der Ampulle befindlichen Sauerstoff aus der Atmosphäre entfernt. In der folgenden Tabelle (5-2) sind die zu erwartenden Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke bei 1273 K für einige Metalle aufgeführt. Die Berechnung erfolgte nach tabellierten thermodynamischen Daten (Barin 1995).

Tabelle 5-2: Mit verschiedenen Elementen erreichbare Sauerstoffpartialdrücke bei 1273 K Die Werte wurden anhand von tabellierten thermodynamischen Daten (Barin 1995) berechnet.

M	pO_2 [bar]
Si	10^{-28}
Ti	10^{-29}
Mn	10^{-24} (MnO) 10^{-17} (Mn ₂ O ₃)
Zr	10^{-35}

Um einen direkten Kontakt von Opfermaterial und Probe zu verhindern und um sicherzustellen, dass der Stofftransport ausschließlich über die Gasphase verläuft, wurde ein Abstandshalter (2) aus Quarzglas eingesetzt. Die beschickte Ampulle wurde unter Hochvakuum (Turbomolekularpumpe Pfeiffer Duo 1.5 A) abgeschmolzen und für 6 h in einem Kammerofen der Firma Carbolite (Typ RHF 14/3) bei 1273 K zur Reaktion gebracht.

Um einen Überblick über die durch eine Reaktion nach Gl. (5-9) mit verschiedenen Metallen/Halbmatalen erreichbaren Sauerstoffpartialdrücke zu gewinnen, kann ein Ellingham-Richardson-Diagramm, s. Abb. (5-5), verwendet werden.

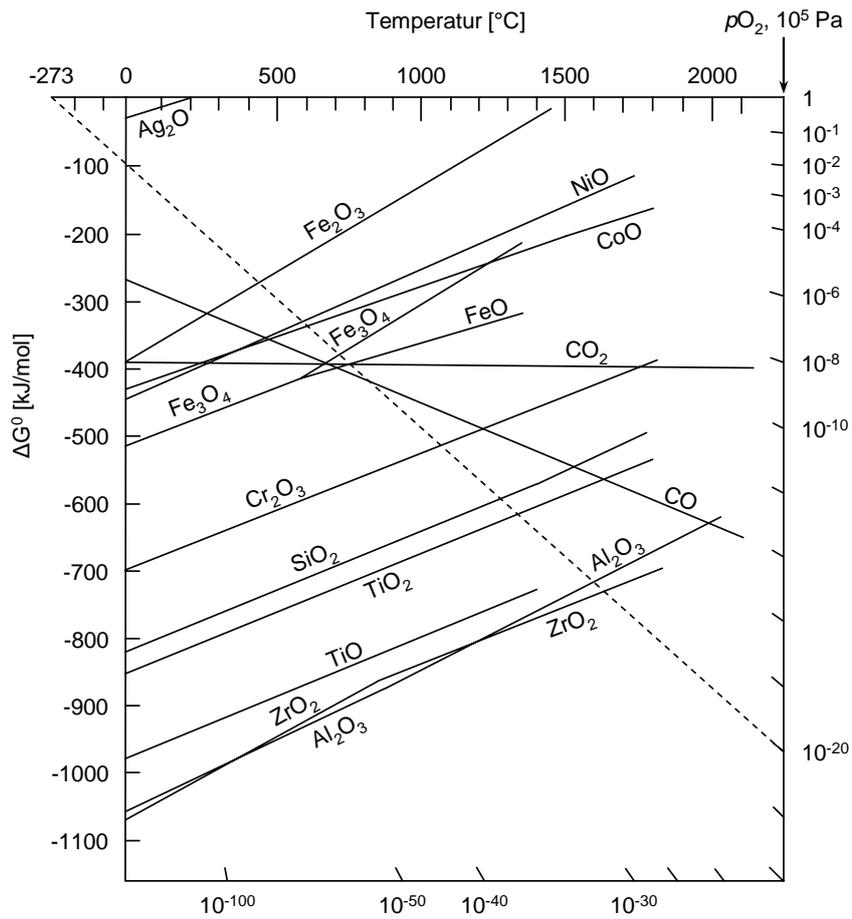


Abbildung 5-5: Ellingham-Richardson-Diagramm zur Abschätzung von Sauerstoffpartialdrücken bei der Verwendung verschiedener Metalle als Reduktionsmittel (nach Bürgel 2006).

5.5 Synthese von $Zn_{1-x}M_xO_{1-y}S_y$

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben der allgemeinen Zusammensetzung $Zn_{1-x}M_xO_{1-y}S_y$ wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Binnewies (Leibniz Universität Hannover) nach dem CVD-Verfahren (*chemical vapor deposition*) hergestellt (Binnewies 1998).

Das CVD-Verfahren ist eine Transportreaktion, bei der die Gasphase als Lösungsmittel dient. In der Durchführung ähnelt dieses Verfahren der im vorangegangenen Kapitel 5.4 vorgestellten Synthese von blauem Bariumtitanat. Die Edukte – ZnO, ZnS, das gewünschte Metalloxid und ein Transportmittel (z.B. HCl, Br₂, NH₄Cl etc.) – werden zusammen in eine Ampulle aus Quarzglas eingeschmolzen. Um eine Reaktion zu erzielen, werden zwei Öfen unterschiedlicher Temperatur benötigt, in die die Ampulle eingebracht ist, s. Abb. (5-6).

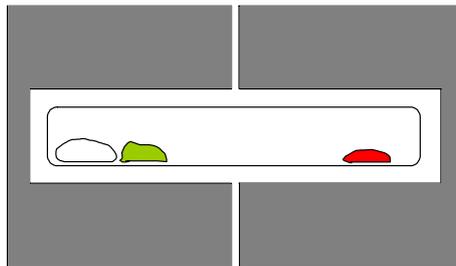


Abbildung 5-6: Versuchsaufbau bei einer chemischen Transportreaktion. Auf der Seite der höheren Temperatur gehen die Edukte (weiß und grün) in die Gasphase; das Produkt (rot) wird auf der Seite der niedrigeren Temperatur abgeschieden.

Auf der Seite der höheren Temperatur T_1 gehen die Reaktanden in die Gasphase über, wodurch eine optimale Durchmischung erreicht wird. Das Produkt, in diesem Fall $Zn_{1-x}M_xO_{1-y}S_y$, wird auf der Seite der niedrigeren Temperatur T_2 abgeschieden.

6 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden drei Kapiteln werden die durch spektroskopische Untersuchungen erzielten Ergebnisse der bearbeiteten Systeme aufgeführt.

Zunächst werden jeweils Spektren bei Raumtemperatur vorgestellt und diskutiert, um u.a. einen Überblick über die stattfindenden elektronischen Prozesse zu erlangen. Die weiteren spektroskopischen Untersuchungen richten sich dann nach den schon in der Einleitung erwähnten speziellen Fragestellungen. Diese sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

In Kapitel 6.1 werden die spektroskopischen Ergebnisse am System Bariumtitanat vorgestellt. Bei den Untersuchungen stand die Fragestellung nach der absorbierenden Spezies im Vordergrund, die bei einer starken Reduktion des Materials entsteht. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der optischen und der ESR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurden neben *in situ* Experimenten bei verschiedenen niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auch Bandkantenenergien als Funktion der Temperatur bestimmt. Die erzielten Ergebnisse wurden mit einem ähnlichen System aus der Literatur, der Reduktion von TiO_2 (Khomenko et al. 1998), verglichen.

Das System $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$ wurde hinsichtlich seiner grundlegenden spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Kernpunkte dieses Themengebiets in Kapitel 6.2 sind die Koordination der Mn^{2+} -Ionen und eine eventuelle Bildung von Mn-Clustern. An den Pulvern wurden Untersuchungen mit optischer, ESR- und Fluoreszenz-Spektroskopie durchgeführt. Ein potentieller Einsatz auf dem Gebiet der Spintronics (Awschalom et al. 2002), einem neuartigen Speichersystem, das den Spin der Elektronen nutzt, um Informationen zu speichern, wurde mit Messungen der Magnetisierung untersucht. Mit Cobalt dotierte Proben wurden ebenfalls mit optischer Spektroskopie untersucht und mit Einkristallspektren verglichen, um eine Zuordnung der beobachtbaren Banden vorzunehmen.

Im Unterkapitel 6.3 werden Ergebnisse am System $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}\cdot\text{Cr}^{3+}$ vorgestellt. Bei der Untersuchung stand die Klärung der Frage im Vordergrund, ob die Cr^{3+} -Ionen nur einen regulären Gitterplatz, oder auch noch einen zweiten Platz („Channel-Position“) im Gitter belegen. Auch hier erfolgten Untersuchungen mit optischer und ESR-Spektroskopie. Durch die Messungen wurden auch die Bandkantenenergien als Funktion der Temperatur bestimmt.

Außerdem wurde anhand der aufgezeichneten Absorptionsspektren der thermische Ausdehnungskoeffizient ermittelt.

6.1 Das System BaTiO_{3-δ}

Vor den eigentlichen spektroskopischen Messungen wurde ein Einkristall mittels EDX (energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse) untersucht, um eventuelle Verunreinigungen bestimmen zu können, die bei der Zucht der Kristalle eindotiert sein könnten.

Verunreinigungen, die meist in der Form von Übergangsmetallkationen vorliegen, können die optischen Messungen durch ihre Absorptionsbanden empfindlich stören und so Absorptionen, die von der eigentlichen Probe kommen, überlagern.

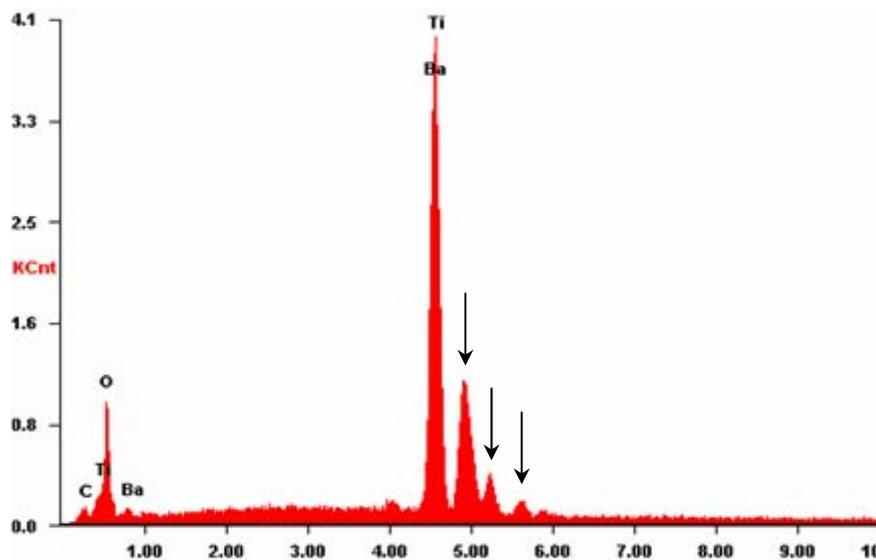


Abbildung 6-1: EDX-Spektrum eines Bariumtitanat-Einkristalls. Die mit Pfeilen markierten Peaks wurden Barium zugeordnet.

Wie in Abb. (6-1) zu sehen, konnten mit dieser Analysemethode keine Verunreinigungen, die in Form zusätzlicher Peaks im EDX-Spektrum auftreten würden, nachgewiesen werden. Der bei etwa 0,2 keV auftretende Peak wurde Kohlenstoff zugeordnet, der bei der Probenpräparation aufgedampft wurde, um die Oberflächenleitfähigkeit der Probe zu gewährleisten. Die in Abb. (6-1) mit Pfeilen gekennzeichneten Peaks wurden Barium/Titan (etwa 4,9 keV) sowie Barium (5,2 keV und 5,6 keV) zugeordnet.

Anmerkung:

Bei dieser Methode ist zu beachten, dass eine quantitative Analyse von Barium und Titan aufgrund des sehr geringen Energieunterschieds von etwa 0,05 keV zwischen der L-Linie von Barium und der K-Linie von Titan nicht möglich ist.

Reduktion von Bariumtitanat

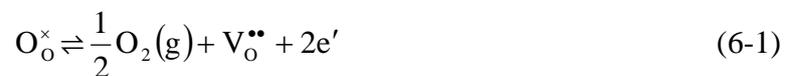
Zur Deutung der spektroskopischen Befunde ist die Kenntnis der möglichen Prozesse, die bei einer Reduktion stattfinden können, sehr wichtig. Deshalb soll an dieser Stelle auf die Reduktion von Bariumtitanat eingegangen werden.

Wie schon von zahlreichen Autoren am System TiO_2 gezeigt werden konnte, geht die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} mit einer deutlichen farblichen Veränderung (Blaufärbung) einher (vgl. Wyatt, Companion 1963, Robin, Day 1967, Bogomolov et al. 1967, Johnson et al. 1968, Kudinov et al. 1970, Porter et al. 1972, Baumard et al. 1977, Gautron et al. 1981, Valigi et al. 1988 sowie Khomenko et al. 1998).

Khomenko et al. befassten sich in ihrer Arbeit intensiv mit den elektronischen Absorptionsspektren von reduziertem TiO_2 und ordneten das beobachtete Bandensystem im NIR einem Ladungstransfer kleiner Polaronen ($\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$) zu, die sich sowohl auf regulären Gitterplätzen als auch auf Zwischengitterplätzen befinden (Näheres s. Abschnitt *UV/Vis/NIR-Spektroskopie*). Der Nachweis der Existenz von Ti-Ionen auf Zwischengitterplätzen wurde von Bursill und Blanchin 1983 in einer TEM-Studie an stark reduzierten TiO_2 erbracht.

Im Falle von Bariumtitanat war eine Blaufärbung infolge einer starken Reduktion weder durch die Verwendung von CO/CO_2 -Gemischen noch durch ein Ar/H_2 -Gemisch zu erreichen. Daher wurde eine Reduktion in einem Ampullenversuch (s. Kap. 5.4) durchgeführt. Abhängig vom verwendeten Reduktionsmittel in Form einer Metallfolie können Sauerstoffpartialdrücke erzielt werden, die bis zu zehn Größenordnungen geringer sind als Partialdrücke, die über Gasgemische eingestellt werden können.

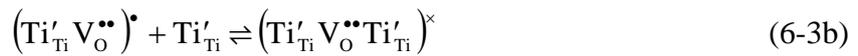
Durch die Reduktion wird zunächst Sauerstoff aus dem Kristall ausgebaut:



Die entstandenen Elektronen können mit den Ti^{4+} -Ionen zu Ti^{3+} -Ionen reagieren:



Weiterhin kann es zur Bildung von Assoziaten zwischen den Ti^{3+} -Ionen (Ti'_Ti) und den Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) kommen:



Insgesamt können in diesem Material also bis zu drei verschiedene polaronische Defekte $(\text{Ti}'_{\text{Ti}}, (\text{Ti}'_{\text{Ti}} \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^\bullet, (\text{Ti}'_{\text{Ti}} \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} \text{Ti}'_{\text{Ti}})^\times)$ vorliegen, s. Abb. (3-1).

Demnach kann die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} mit der Bildung von kleinen Polaronen verknüpft sein. Diese wurden im Rahmen dieser Dissertation mit UV/Vis/NIR- und ESR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse finden sich im nachfolgenden Kapitel.

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Abb. (6-2) zeigt ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Absorptionsspektrum eines unbehandelten Bariumtitanat-Einkristalls (Firma MatecK).

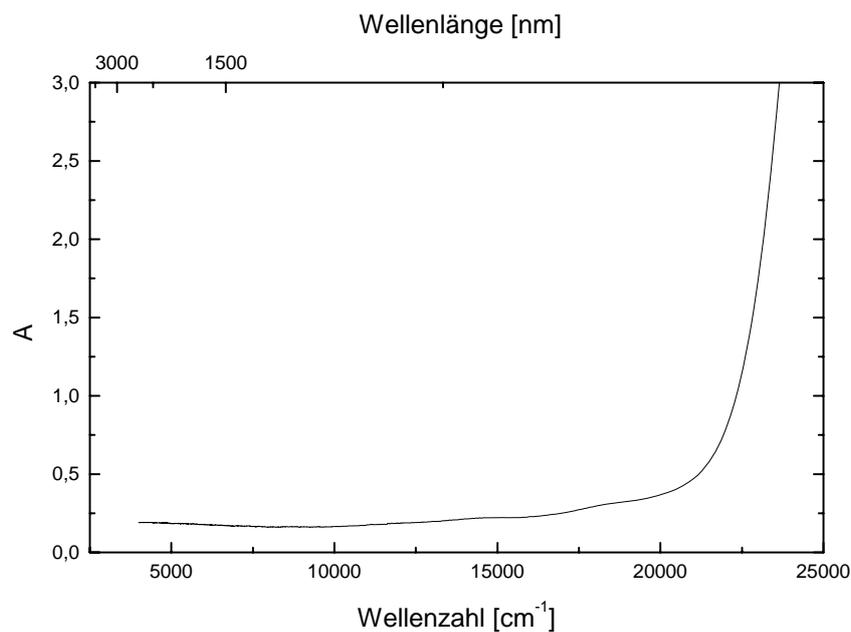


Abbildung 6-2: Absorptionsspektrum eines Bariumtitanat-Einkristalls (MatecK) der Dicke 0,5 mm.

Das Spektrum weist im UV/Vis-Bereich keine elektronischen Übergänge auf, was bei der Elektronenkonfiguration des vierwertigen Titans (d^0) auch zu erwarten ist. Verunreinigungen konnten weder mit optischer Spektroskopie noch mit EDX gefunden werden.

Das Reduktionsverhalten von Bariumtitanat wurde zunächst *in situ* bei einer konstanten Temperatur von 1173 K und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken untersucht. Die

Einstellung der Partialdrücke wurde wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben durchgeführt. Abb. (6-3) zeigt eine Übersicht der aufgenommenen Absorptionsspektren.

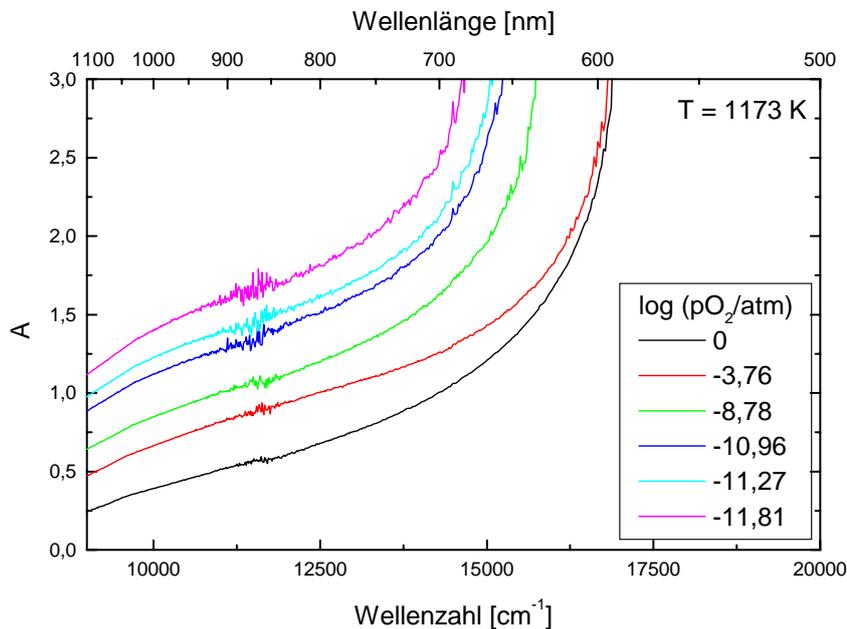


Abbildung 6-3: Absorptionsspektren eines Bariumtitanat-Einkristalls der Dicke 0,5 mm bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken bei 1173 K.

Ein deutlich sichtbarer elektronischer Übergang im NIR, der bei einer Reduktion zu erwarten ist, kann in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden. Anhand der aufgezeichneten Absorptionsspektren wird darauf geschlossen, dass der Sauerstoffpartialdruck, der über CO/CO_2 - und auch Ar/H_2 -Gemische eingestellt wurde, für eine starke Reduktion, die zu einer Blaufärbung des Materials führt, nicht ausreicht. Daher wurde von einer weiteren Untersuchung der Reduktion unter *in situ*-Bedingungen abgesehen und das Material nach dem in Kap. 5.4 beschriebenen Verfahren reduziert.

Der auf diese Weise behandelte Kristall zeigt eine tief blaue Farbe, wie es auch von Khomenko et al. 1998 für TiO_2 – als Modellsystem für eine Ti(IV) -Verbindung – beobachtet wurde. Von diesem Kristall werden bei zwei verschiedenen Temperaturen (102 K und 298 K) Absorptionsspektren aufgezeichnet.

Im Gegensatz zum Absorptionsspektrum eines $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion bei dem lediglich ein Übergang* bei etwa 20100 cm^{-1} zu erwarten ist (Lever 1984), zeigen beide Spektren im Bereich von 6000 cm^{-1} ein breites Maximum, das einem polaronischen Übergang zugeordnet wird. Die Absorptionsspektren sowie die Kurvenanalyse sind in den nächsten beiden Abbildungen dargestellt. Bei der kurvenanalytischen Auswertung werden in erster Näherung zunächst nur Gauß-Funktionen angewendet.

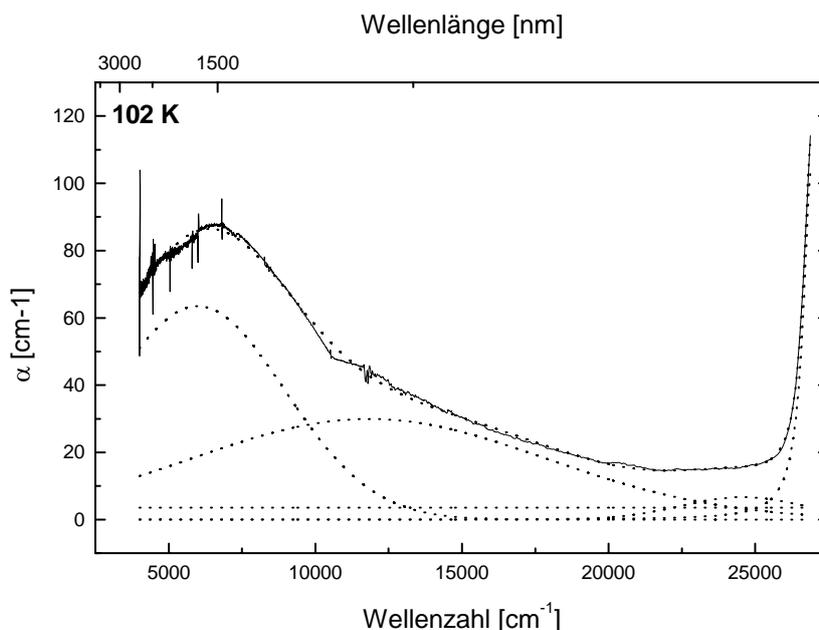


Abbildung 6-4: Absorptionsspektrum eines stark reduzierten (blauen) Bariumtitanat-Einkristalls bei 102 K. Ebenfalls dargestellt ist die kurvenanalytische Auswertung des Spektrums mit drei Gauß-Kurven und konstantem Untergrund.

(*Anmerkung: Dieser Wert bezieht sich auf ein $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion, das keine Jahn-Teller-Verzerrung aufweist. Eine Jahn-Teller-Verzerrung führt zu einer weiteren energetischen Aufspaltung des e_g -Niveaus, wodurch zwei Übergänge ermöglicht werden. Der zweite Übergang wäre dann bei etwa 17400 cm^{-1} zu erwarten.)

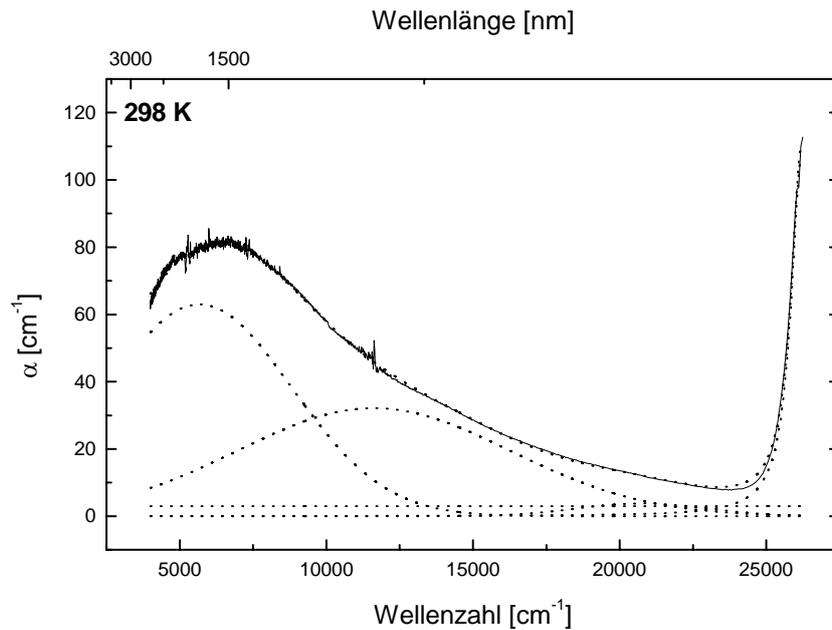


Abbildung 6-5: Absorptionsspektrum eines stark reduzierten (blauen) Bariumtitanat-Einkristalls bei 298 K. Auch hier wird die kurvenanalytische Auswertung mit drei Gauß-Kurven und konstantem Untergrund dargestellt.

Die Spektrendekonvolution mit Gauß-Funktionen liefert einen stark ausgeprägten Peak bei 5980 cm^{-1} (5670 cm^{-1}), einen breiten Peak bei 11820 cm^{-1} (11610 cm^{-1}) und einen intensitätsschwachen Peak bei 24570 cm^{-1} (20780 cm^{-1}) für 102 K (298 K). Die durch diese Fit-Strategie erzielten Ergebnisse stimmen gut mit den von Khomenko et al. 1998 ermittelten Positionen der Absorptionsbanden von reduziertem TiO_2 überein.

Die Parameter der kurvenanalytischen Auswertung der Spektren sind in der folgenden Tabelle (6-1) zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Parameter der Kurvenanalyse der Absorptionsspektren von 102 K und 298 K unter Verwendung von drei Gauß-Funktionen.

Strategie		1	2	3
3 Gauß 102 K	Position [cm⁻¹]	24570	11820	5980
	FWHM [cm⁻¹]	4995	14245	7010
	<i>f</i>	5,89·10 ⁻⁵	7,83·10 ⁻⁴	8,16·10 ⁻⁴
3 Gauß 298 K	Position [cm⁻¹]	20780	11610	5670
	FWHM [cm⁻¹]	5190	10950	7425
	<i>f</i>	4,11·10 ⁻⁵	6,44·10 ⁻⁴	8,58·10 ⁻⁴

Erwartungsgemäß wird bei den Peaks dieser Spektren mit sinkender Temperatur eine Verschiebung der energetischen Lage zu höheren Energien und eine Abnahme der Halbwertsbreite festgestellt, siehe Kapitel 3.7.

Der Peak bei 24570 cm⁻¹ (20780 cm⁻¹) wird zunächst einem spinerlaubten *dd*-Übergang des Ti³⁺-Ions (²E_g ← ²T_{2g}) zugeordnet (vgl. Khomenko et al. 1998). Zur weiteren Untersuchung dieses Übergangs wird die Oszillatorstärke *f* für diesen Übergang nach Gl. (3-9) berechnet, s. Tabelle (6-1). Eine Abschätzung der Konzentration der Ti³⁺-Ionen kann unter Benutzung des Stöchiometrie-Parameters δ von Lee, Yoo 2001 erfolgen. Für 1273 K und einen Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 10^{-30}$ bar wird dieser Parameter zu $\delta = 5 \cdot 10^{-2}$ extrapoliert. Damit kann die Konzentration der Ti³⁺-Ionen unter Verwendung des molaren Volumens V_m von Bariumtitanat ($V_m = 40 \text{ cm}^3$) zu

$$c(\text{Ti}^{3+}) = \frac{2\delta}{V_m} \approx 2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

abgeschätzt werden.

Die auf diese Weise berechneten Werte der Oszillatorstärke *f* sind charakteristisch für einen spinerlaubten, Laporte-verbotenen *dd*-Übergang und bestätigen die getroffene Zuordnung, s. Tab. (3-1).

Durch die Verwendung von Gauß-Funktionen zur Anpassung der experimentellen Spektren lassen sich in erster Näherung gute Ergebnisse erzielen, s. Abb. (6-4, 5). Die Position des Maximums im NIR erfüllt die Gleichung $\hbar\omega_{max} \approx 4E_a$, die charakteristisch für das Hopping kleiner Polaronen ist. Jedoch sind die bestimmten Halbwertsbreiten der Übergänge 2 und 3

für Ligandenfeldübergänge außerordentlich hoch, s. Tab. (6-1) und können theoretisch nicht begründet werden. Die volle Halbwertsbreite (FWHM) einer symmetrischen Gauß-Funktion, die durch $\exp\left(-\frac{(\hbar\omega - 4E_a)^2}{16E_a kT}\right)$ beschrieben wird, ist durch $8\sqrt{E_a kT \cdot \ln 2}$ gegeben. Damit werden für die zu erwartenden Halbwertsbreiten Werte von ca. 2200 cm^{-1} bis 3900 cm^{-1} ermittelt.

Exkurs: Optische Spektren kleiner Polaronen

Wie bereits bei der Defektchemie von Bariumtitanat erwähnt wurde, entstehen bei einer starken Reduktion von Bariumtitanat kleine Polaronen. Ein Polaron ist eine durch ein Elektron oder Elektronloch erzeugte Deformation des Kristallgitters, die dem Elektron bzw. dem Elektronloch bei seiner Bewegung durch das Gitter folgt. Bei der Bewegung eines Polarons sind zwei Arten möglich: i) Bewegung des Polarons auf dem Gitter, bei der sich das Elektron/Elektronloch durch den gesamten Kristall bewegen kann und ii) lokalisierte Bewegung um Gitterfehlstellen, s. Abb. (3-1). Im Gegensatz zu *großen* Polaronen erstreckt sich die Deformation des Gitters bei *kleinen* Polaronen nur auf die nächste Umgebung und nicht über mehrere Gitterkonstanten. In beiden Fällen führt die Deformation des Gitters zu einer Potentialerniedrigung am Ort des Elektrons. Ist diese Potentialerniedrigung hinreichend groß, so kommt es zu einer Lokalisierung des Elektrons/Elektronlochs. Um das Polaron in dieser Potentialmulde zu einer Bewegung zum nächsten Gitterplatz anzuregen, muss entweder optisch oder thermisch Energie zugeführt werden. Die folgende Abbildung zeigt schematisch den Unterschied der Energiezufuhr (optisch – thermisch), die für eine Bewegung eines Polarons notwendig sind.

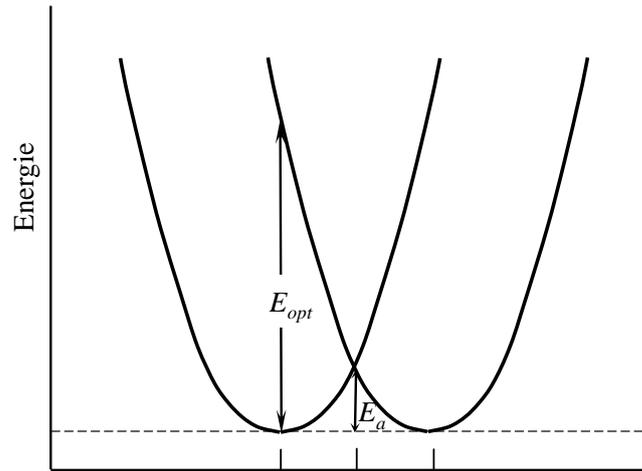


Abbildung 6-6: Schematische Darstellung der optischen und thermischen Energiezufuhr zur Anregung der Bewegung eines Polarons.

Unter der Standardannahme parabolischer Potentialkurven sind die optische Aktivierungsenergie E_{opt} und die thermische Aktivierungsenergie E_a durch

$$E_{opt} = 4E_a \quad (6-4)$$

verknüpft.

Im Rahmen der obigen Modellvorstellung für die optische Anregung von Polaronen wurde von Reik 1972 der folgende Ausdruck für die optische Leitfähigkeit kleiner Polaronen angegeben:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \frac{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)}{\hbar\omega/2kT} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - 4E_a)^2}{16E_a kT}\right) \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6-5)$$

- σ optische Leitfähigkeit
- $\sigma(0)$ Gleichstromleitfähigkeit
- $\hbar\omega$ Energie der Photonen
- E_a Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit
- k Boltzmann-Konstante ($1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
- T Temperatur

Die optische Leitfähigkeit ist mit dem linearen dekadischen Absorptionskoeffizienten direkt über

$$\alpha(\omega) = \sigma(\omega) \cdot \log(e) \frac{\log(e)}{n c_0 \varepsilon_0} \quad (6-6)$$

α optischer Absorptionskoeffizient

n Brechungsindex

c_0 Geschwindigkeit des Lichts im Vakuum ($2,99792 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$)

ε_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)

verknüpft.

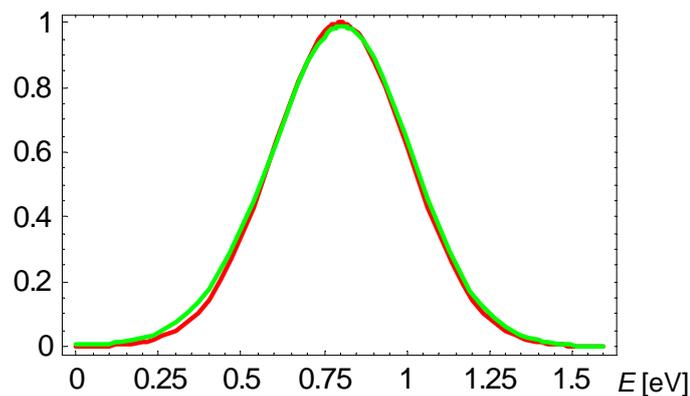


Abbildung 6-7: Vergleich der Linienformfunktionen nach Gauß (rot) und Reik (grün) Als Parameter wurden $E_a = 0,20 \text{ eV}$ und $T = 300 \text{ K}$ verwendet.

Abb. (6-7) zeigt einen direkten Vergleich der Linienformfunktion nach Gauß (rot) und Reik (grün). Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sind beide Linienformfunktionen nahezu identisch. Daher kann die Breite einer Reik-Funktion gut durch die einer Gauß-Funktion $\text{FWHM} = 8\sqrt{E_a kT \cdot \ln 2}$ angenähert werden.

Anhand der optischen Übergänge bei 14245 cm^{-1} und 7010 cm^{-1} für 102 K sowie 11610 cm^{-1} und 5670 cm^{-1} für 298 K , s. Tab. (6-1), kann die volle Halbwertsbreite dieser Übergänge bestimmt werden. Die nach $\text{FWHM} = 8\sqrt{E_a kT \cdot \ln 2}$ abgeleiteten Breiten sind deutlich kleiner als die experimentellen Linienbreiten, wie in der folgenden Übersicht zu sehen ist.

102 K	experimentelle FWHM [cm ⁻¹]	14245	7010
	theoretische FWHM [cm ⁻¹]	3050	2170
298 K	experimentelle FWHM [cm ⁻¹]	10950	7425
	theoretische FWHM [cm ⁻¹]	5160	3610

Demzufolge ist die Beschreibung der Spektren mit dem Reik'schen Polaronenmodell nicht möglich.

Für die kurvenanalytische Auswertung der Spektren in Abb. (6-4) und Abb. (6-5) sollen im folgenden Linienformfunktionen nach Bryksin (Bryksin 1982, Böttger, Bryksin 1985), Gl. (6-8a, b, c), benutzt werden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Der theoretische Hintergrund der Bryksin-Funktion beruht auf der Annahme von Polaron-Polaron-Wechselwirkungen, die bei erhöhten Polaronkonzentrationen durch elektronische und ionische Unordnung des Kristalls hervorgerufen werden. Bryksin betrachtet in seiner Arbeit die Absorption von Licht in ungeordneten Systemen als Hopping-Leitung nahe dem Fermi-Niveau, wobei der Ladungstransport auf Sprüngen (Hopping) zwischen Gitterplätzen beruht. Als Folge der Polaron-Polaron-Wechselwirkung wird die Zustandsdichte der Elektronen (Polaronen) durch eine Gauß-Verteilungsfunktion

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{E^2}{2\Gamma^2}\right) \quad (6-7)$$

beschrieben.

Im Gegensatz zu den in Abb. (6-4) und (6-5) wiedergegebenen Anpassung mit Gauß-Funktionen, Abb. (6-8a), weist die Bryksin-Funktion eine asymmetrische Linienform auf, s. Abb. (6-8b).

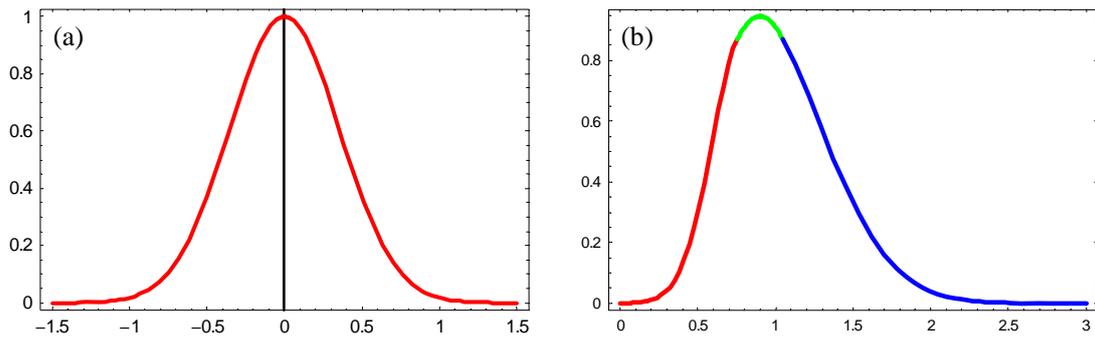


Abbildung 6-8: Vergleich der Kurvenform einer Gauß-Funktion (a) und einer Bryksin-Funktion (b), s. Gl. (6-8a, b, c).

Die Linienformfunktion kleiner Polaronen ist nach Bryksin gegeben durch:

$$\alpha = \begin{cases} C \exp\left(-\frac{\mu^2}{\Gamma^2} - \frac{(\hbar\omega - 4E_a)^2}{16E_a kT}\right) & \hbar\omega \leq a & (6-8a) \\ C \exp\left(-\frac{\mu^2}{2\Gamma^2} - \frac{(\hbar\omega - 4E_a - \mu)^2}{16E_a kT + 2\Gamma^2}\right) & a < \hbar\omega \leq b & (6-8b) \\ C \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - 4E_a)^2}{16E_a kT + 4\Gamma^2}\right) & \hbar\omega > b & (6-8c) \end{cases}$$

$$\text{mit } a = 4E_a \left(1 - \frac{2\mu kT}{\Gamma^2}\right) \text{ und } b = 4E_a \left(1 + \frac{2\mu kT}{\Gamma^2}\right) + 2\mu$$

- $\hbar\omega$ Energie der Photonen
- E_a Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit
- k Boltzmann-Konstante ($1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
- T Temperatur
- μ chem. Potential der Elektronen
- Γ Breitenparameter der Zustandsdichten

Die volle Breite auf halber Höhe ergibt sich nach

$$FWHM = \frac{\sqrt{2}}{\Gamma} \sqrt{(4E_a kT + \Gamma^2)(2\Gamma^2 \ln 2 + \mu^2)} + \frac{\sqrt{2}}{\Gamma} \sqrt{4E_a kT(2\Gamma^2 \ln 2 - \mu^2)} \quad (6-9)$$

In den folgenden beiden Abbildungen sind die kurvenanalytischen Auswertungen der Absorptionsspektren von blauem Bariumtitanat zu finden.

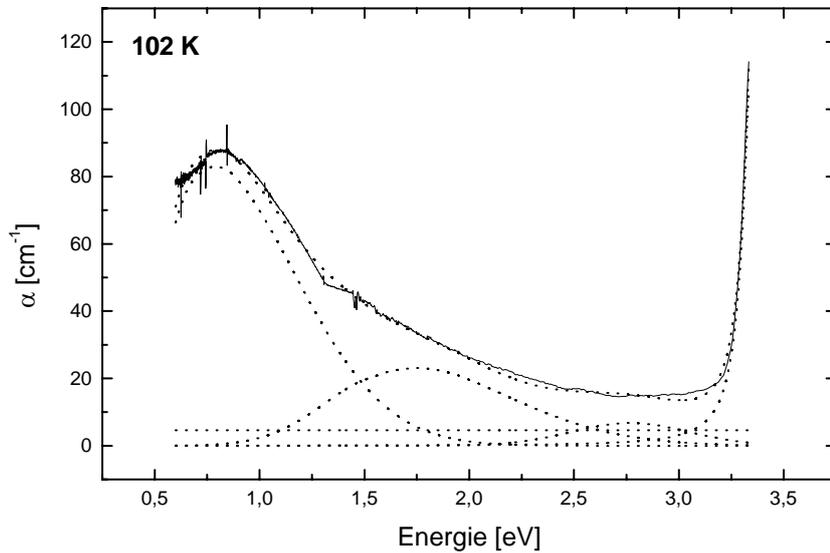


Abbildung 6-9: Kurvenanalytische Auswertung des bei 102 K aufgezeichneten Absorptionsspektrums von stark reduziertem (blauem) Bariumtitanat mit Hilfe von zwei Bryksin-Funktionen, einer Gauß-Funktion und konstantem Untergrund, s. Tab. (6-2).

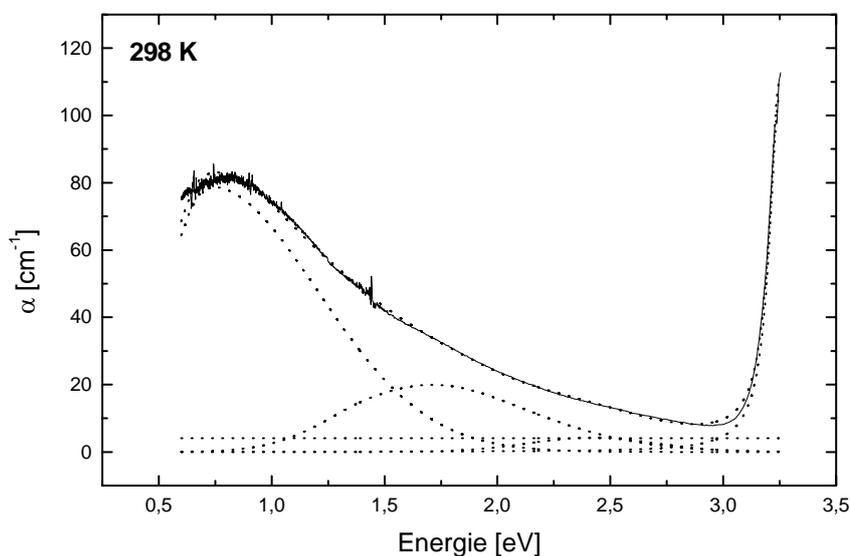


Abbildung 6-10: Kurvenanalytische Auswertung des bei 298 K aufgezeichneten Absorptionsspektrums von stark reduziertem (blauem) Bariumtitanat mit Hilfe von zwei Bryksin-Funktionen, einer Gauß-Funktion und konstantem Untergrund, s. Tab. (6-2).

Neben dem Peak bei etwa 0,7 eV, der einem Polaronen-Prozeß zugeordnet wird, wird auch für den Übergang bei ca. 1,7 eV eine Bryksin- anstelle einer Gauß-Funktion benutzt. Durch

die Verwendung einer Gauß-Funktion würde dieser Peak (unabhängig von der Temperatur) einem spinerlaubten, Laporte-verbotenen dd -Übergang der Ti^{3+} -Ionen zugeordnet werden. (Eine solche Zuordnung wurde für reduziertes TiO_2 von Khomenko et al. 1998 getroffen). Demzufolge sollte die Oszillatorstärke dieses Übergangs mit der des Übergangs bei ca. 2,5 eV vergleichbar sein. Die Verwendung einer Gauß-Funktion würde allerdings zu einer um den Faktor zehn größeren integralen Intensität des Übergangs bei ca. 1,7 eV und damit auch entsprechend größerer Oszillatorstärke führen. Daher wird diese Fit-Strategie nicht verfolgt und zwei Bryksin-Funktionen zur Anpassung der experimentellen Spektren verwendet, was zu der Schlussfolgerung führt, dass in stark reduziertem Bariumtitanat (mindestens) zwei verschiedene Polaronen-Prozesse vorliegen, vgl. Kap. 3.2.

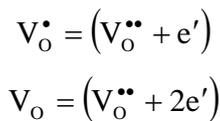
Tabelle 6-2: Zusammenfassung der Parameter aus der Kurvenanalyse der Absorptionsspektren von 102 K und 298 K unter Verwendung von zwei Bryksin- (B) und einer Gauß-Funktion (G). Zur Berechnung der Oszillatorstärke f wurde die Konzentration der Ti^{3+} -Ionen zu $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ abgeschätzt (Lee, Yoo 2001).

Strategie		1 (G)	2 (B)	3 (B)
1 Gauß, 2 Bryksin 102 K	Position [eV]	2,76	1,75	0,79
	FWHM [eV]	0,66	1,01	0,75
	f	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	E_a [eV]		0,39	0,18
	Γ [eV]		0,33	0,28
	μ [eV]		0,15	0,07
1 Gauß, 2 Bryksin 298 K	Position [eV]	2,42	1,71	0,76
	FWHM [eV]	0,66	0,97	0,79
	f	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
	E_a [eV]		0,39	0,18
	Γ [eV]		0,31	0,31
	μ [eV]		0,15	0,03

Zur weiteren Auswertung wird wiederum die Oszillatorstärke des Übergangs im NIR für beide Temperaturen bestimmt, s. Tab. (6-2). Zur Berechnung der Oszillatorstärke f wurde die

Konzentration der Ti^{3+} -Ionen über den Stöchiometrie-Parameter δ nach Lee, Yoo 2001 zu $2,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ abgeschätzt, s. Seite 51.

Die berechneten Oszillatorstärken in Tab. (6-2) für die Polaronenbänder liegen an der unteren Grenze, die man für Charge-Transfer-Prozesse, bei denen diese im Bereich von 0,01 bis 0,1 liegen, s. (Tab. 3-1), erwartet. Diese Abweichung kann mit der Bildung verschiedener weiterer elektronischer Defekte erklärt werden. Zusätzlich zu den eingangs erwähnten polaronischen Defekten können ebenso Farbzentren der Art



gebildet werden. Die optisch ermittelte Aktivierungsenergie E_a aus der durchgeführten Kurvenanalyse, s. Tab (6-2), zeigt im Vergleich mit der aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Aktivierungsenergie $E_a = 0,20 \text{ eV}$ (Peak bei $0,8 \text{ eV}$), eine sehr gute Übereinstimmung (Schrader et al. 2007). In Abb. (6-11) ist der Arrhenius-Plot der elektrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a dargestellt.

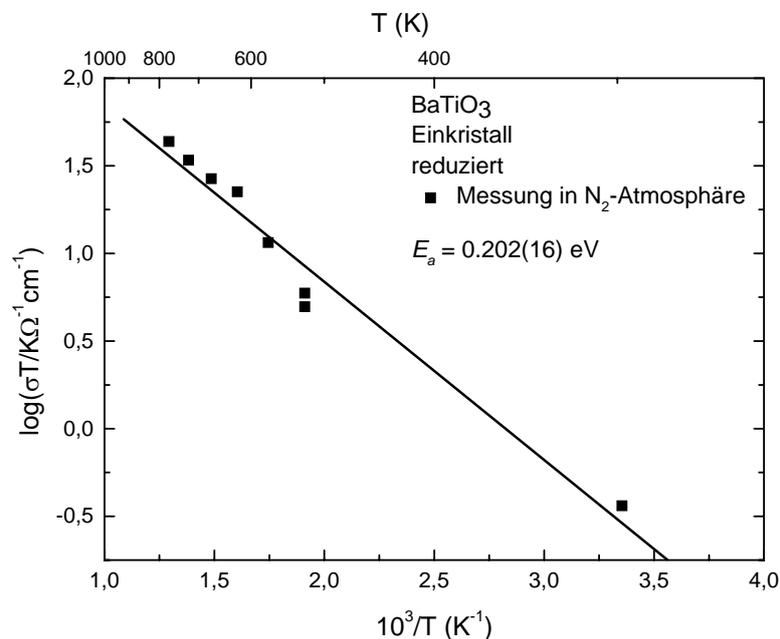


Abbildung 6-11: Arrhenius-Plot der elektrischen Leitfähigkeit von einkristallinem blauem Bariumtitanat (Schrader et al. 2007).

Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante

Bei Temperaturerhöhung zeigt sich im Absorptionsspektrum von Bariumtitanat eine deutliche Verschiebung der Absorptionskante zu kleineren Energien, wie in Abb. (6-12) zu sehen ist.

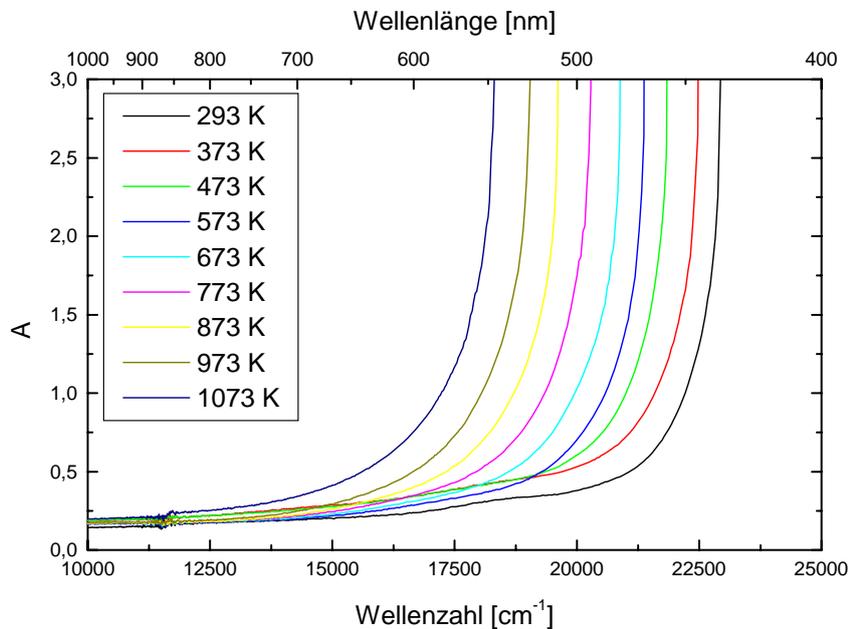


Abbildung 6-12: Temperaturabhängigkeit der Lage der Bandkante von Bariumtitanat an Luft ($d = 0,5$ mm).

Aus der gemessenen Absorbanz A im Bereich der Absorptionskante kann durch Anwendung der Tauc-Gleichung (Elliot 1998)

$$Ah\nu \propto (h\nu - E_g)^m \quad (6-10)$$

die Bandkantenenergien E_g berechnet werden. Der Exponent m in Gleichung (6-10) kann, abhängig von der Art des vorliegenden Übergangs, verschiedene Werte annehmen, die in der folgenden Tabelle (6-3) zusammengefasst sind. Für die Auswertung der Bandkantenenergie wird der Exponent zu $m = \frac{1}{2}$ gewählt, da Bariumtitanat einen direkten erlaubten Übergang besitzt (Cardona 1965).

Tabelle 6-3: Bedeutung des Exponenten m aus der Tauc-Gleichung (Pankove 1975).

m	Art des Übergangs
$\frac{1}{2}$	direkt, erlaubt
2	indirekt, erlaubt
$\frac{3}{2}$	direkt, verboten

Die Auswertung ergibt die in Abb. (6-13) dargestellte lineare Abhängigkeit der Bandkantenenergie von der Temperatur.

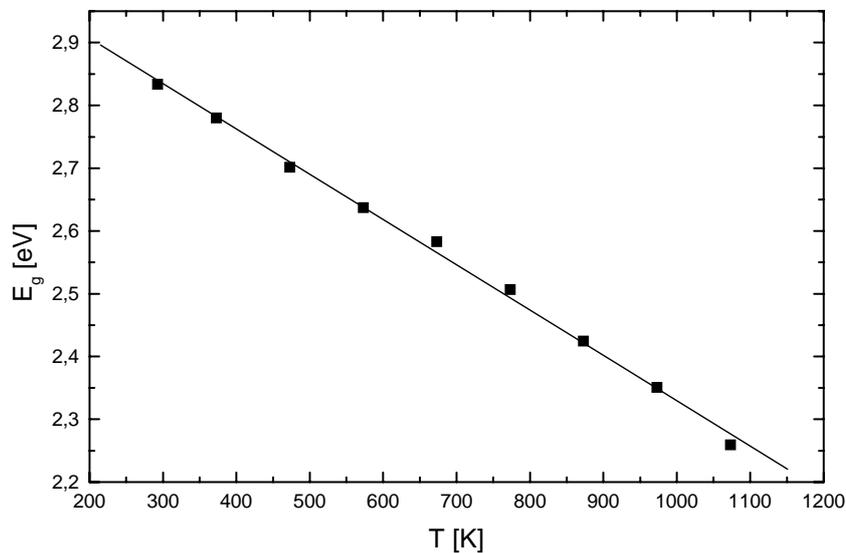


Abbildung 6-13: Verlauf der Bandkantenenergie E_g von Bariumtitanat als Funktion der Temperatur T .

Durch eine lineare Regression der Daten wird die Gleichung (6-11) erhalten,

$$E_g(T) = \left(-7,21 \cdot 10^{-4} \pm 0,15 \cdot 10^{-4}\right) \frac{eV}{K} \cdot T + (3,05 \pm 0,01) eV \quad (6-11)$$

mit der die zu erwartende Bandkantenenergie im untersuchten Temperaturbereich (298 K bis 1073 K) berechnet werden kann.

ESR-Spektroskopie

Die Bildung von Ti^{3+} -Ionen kann ebenfalls mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In der folgenden Abb. (6-14) werden bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnete ESR-Spektren einer pulverförmigen Probe reduzierten Bariumtitanats (Aldrich, 99,995%, $p_{\text{O}_2} = 10^{-18}$ bar, 1273 K, 1 h) dargestellt.

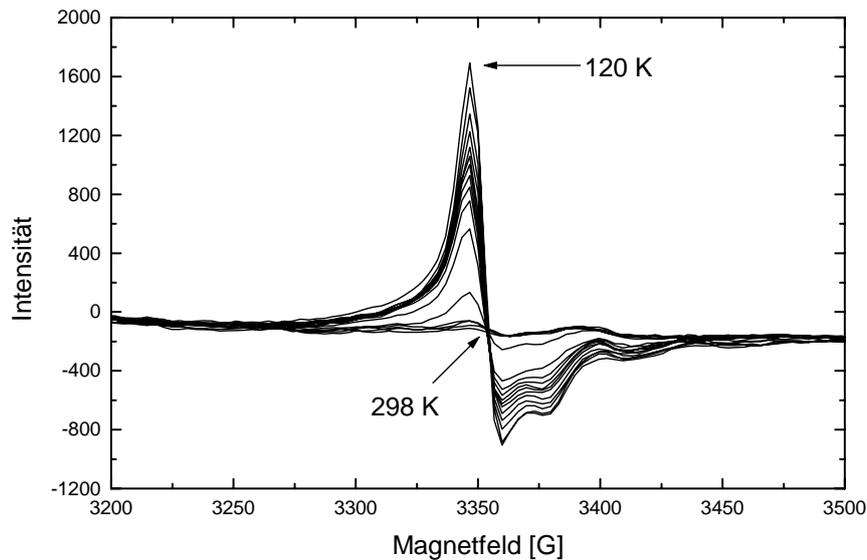


Abbildung 6-14: Entwicklung der ESR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur T .

Der g -Faktor dieses Signals wird zu $g = 1,97$ bestimmt, was nach Weil et al. 1994 gut mit dem g -Faktor ($g_{\perp} = 1,961$, $g_{\parallel} = 1,913$, $\text{ScPO}_4:\text{Ti}^{3+}$) für ein Ti^{3+} -Ion übereinstimmt.

Das intensitätsstärkste Spektrum, das bei 120 K aufgenommen wurde, kann in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten modelliert werden, s. Abb. (6-15). Für die Modellierung ergibt sich mit den g -Faktoren $g_{\perp} = 1,973$ und $g_{\parallel} = 1,952$ die beste Annäherung an das experimentelle Spektrum.

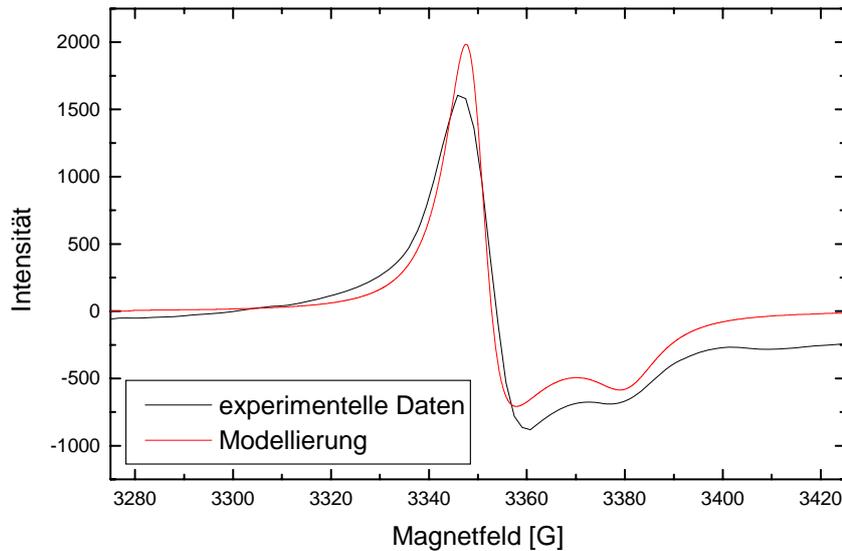


Abbildung 6-15: Vergleich von experimentellen Daten (120 K) und Modellierung des ESR-Spektrums.

Im Falle eines tetragonal verzerrten d^1 -Ions unterscheidet sich der g -Faktor von dem des freien Elektrons ($g_e = 2,0023$) aufgrund des Beitrags des Bahndrehimpulses (Pake, Estle 1973), wodurch sich ein anisotroper g -Faktor ergibt:

$$g_{\perp} = g_e - 2 \left(\frac{\lambda}{E_1} \right) \quad (6-12a)$$

$$g_{\parallel} = g_e - 8 \left(\frac{\lambda}{E_2} \right) \quad (6-12b)$$

λ Spin-Bahn-Wechselwirkungsparameter (für Ti^{3+} : $\lambda = 154 \text{ cm}^{-1}$, Pake, Estle 1973)

E_i elektronische Anregungsenergien

Die elektronischen Anregungsenergien der Ti^{3+} -Ionen wurden durch Kurvenanalyse, s. Abb. (6-4), aus dem aufgezeichneten Absorptionsspektrum bestimmt. Für $T = 102 \text{ K}$ wurde die Energie E_2 zu

$$E_2 = (d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}) = 24570 \text{ cm}^{-1}$$

bestimmt, s. Tab (6-1). Damit ergibt sich für den g -Faktor nach Gl. (6-12b)

$$g_{\parallel} = 1,952$$

was sehr gut mit dem Wert aus der Modellierung übereinstimmt.

Die Energie E_1 hingegen kann mit dem aus der Modellierung der ESR-Spektren bestimmten g -Faktor $g_{\perp} = 1,973$ zu

$$E_1 = (d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}) = 10512 \text{ cm}^{-1}$$

ermittelt werden. Demzufolge kann ein weiterer spin-erlaubter dd -Übergang zu der Absorption im NIR-Bereich beitragen. Aufgrund der zu erwartenden schwachen Intensität dieses Übergangs wurde nicht versucht, diesen Übergang zusätzlich zu der starken Absorption im NIR aufzulösen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die optischen Absorptionsspektren von stark reduziertem (blauem) Bariumtitanat zeigten sowohl bei tiefen Temperaturen (102 K) als auch bei Raumtemperatur (298 K) eine stark ausgeprägte Absorption im NIR-Bereich. Diese Absorption wird durch die bei der Reduktion gebildeten Ti^{3+} -Ionen hervorgerufen, die – entgegen den Erwartungen – nicht ein einfaches Spektrum zeigen, wie man es für d^1 -Ionen zunächst erwarten würde. Diese Absorption wurde in Übereinstimmung mit ähnlichen Beobachtungen von Khomenko et al. 1998 an reduziertem TiO_2 einem polaronischen Prozess zugeordnet.

Die Spektren von blauem Bariumtitanat konnten in erster Näherung gut mit Gauß-Funktionen angepasst werden. (Annäherung an das Modell kleiner frei beweglicher Polaronen in Verdünnung). Zwar erfüllten die Position des Maximums der Absorption im NIR die Gleichung $\hbar\omega_{max} \approx 4E_a$, die charakteristisch für das Hopping kleiner Polaronen ist, allerdings konnte durch eine Diskussion der angewendeten Linienformfunktionen gezeigt werden, dass dieses Modell (Anpassung mit Gauß-Linien) die experimentellen Spektren nur unzureichend beschreibt.

In zweiter Näherung wurden die experimentellen Spektren durch die Verwendung von Bryksin-Funktionen angepasst, die die Absorption von Licht durch Polaronen in fehlgeordneten Materialien korrekt beschreiben. In diesem Fall gilt $\hbar\omega_{max} \approx 4E_a + \mu$. Die

anhand der Kurvenanalyse bestimmte Aktivierungsenergie zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie aus Leitfähigkeitsmessungen.

Bei Temperaturerhöhung wurde in den optischen Spektren von bei einkristallinem, unreduziertem Bariumtitanat eine deutliche Verschiebung der Absorptionskante zu kleineren Energien festgestellt. Diese Verschiebung deutete auf eine Temperaturabhängigkeit der Bandkantenenergie E_g hin, die mit Hilfe der Tauc-Gleichung ausgewertet wurde. Dabei zeigt sich in dem untersuchten Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit der Bandkantenenergie von der Temperatur.

Anhand der aus ESR-Messungen bestimmten g -Faktoren konnten verzerrt-oktaedrisch koordinierte Ti^{3+} -Ionen in reduziertem Bariumtitanat nachgewiesen werden. Dabei zeigten die anhand einer Spektren-Modellierung bestimmten g -Faktoren eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Anregungsenergien für optische Übergänge.

Zukünftige Arbeiten an stark reduziertem, blauem Bariumtitanat sollten sich mit den Absorptionsspektren bei erhöhten Temperaturen befassen, da diese bisher nur bei zwei Temperaturen (102 K und 298 K) untersucht wurden. Anhand dieser Messungen sollten genaue Einblicke in die Temperaturabhängigkeit der polaronischen Fehlordnung gewonnen werden.

Eine genaue Kenntnis der polaronischen Defekte (evtl. Beteiligung von Assoziaten, s. Gl. (6-2) und (6-3a, b)), die in diesem Material vorliegen, wäre wünschenswert, wodurch eine eindeutige Zuordnung eines Defekts/Assoziats zu einer der beobachteten Absorptionsbanden ermöglicht werden würde.

Weiterhin wäre eine kinetische Untersuchung der Reduktion unter *in situ*-Bedingungen hinsichtlich der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für Sauerstoffionen und anderer kinetischer Parameter interessant, da dieser bisher nur mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurde.

Ebenso wurde die grundsätzliche Frage der Reversibilität (Reoxidation) der starken Reduktion noch nicht eingehend untersucht. Erste Ergebnisse aus *ex situ*-Experimenten zeigten, dass eine Reoxidation von blauem Bariumtitanat möglich ist, allerdings werden sehr viel längere Reaktionszeiten benötigt. Auch hier wäre eine *in situ*-Verfolgung hinsichtlich der Bestimmung kinetischer Parameter und des Diffusionskoeffizienten wünschenswert.

6.2 Das System $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$

6.2.1 $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$

Das System $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$ bietet sich aufgrund seiner intensiven Färbung für die Verwendung als Farbpigment an. Abhängig von der Mangankonzentration können so unterschiedliche Rot-Töne, s. Abb. (6-16), erhalten werden.



Abbildung 6-16: Farbabstufungen der Mn-dotierten Zinkoxidsulfide. Mn-Dotierung: 0, 0,5, 1, 2, 5, 10 mol% (aufsteigend mit Bezeichnung der Probe).

Im Gegensatz zu den bisher verwendeten anorganischen roten Farbpigmenten, wie z.B. Molybdat-Rot ($Pb(Cr,Mo,S)O_4$) oder Cadmium-Rot ($Cd(S,Se)$), sind die mangandotierten Zinkoxidsulfide nicht toxisch und beinhalten keine potentiell gefährlichen gesundheitsschädlichen Schwermetallionen. Zusätzlich dazu wird in der Literatur ein potentieller Einsatz als DMS (*diluted magnetic semiconductor*) diskutiert.

Beim Mn^{2+} -Ion sind infolge des strengen Übergangsverbots zwischen Termen unterschiedlicher Multiplizität nur Banden mit schwacher bis mittlerer Intensität zu beobachten (spinverbotene Übergänge), s. Energie-Niveau-Diagramm in Abb. (6-17). Die gestrichelte senkrechte Linie in diesem Diagramm zeigt an, in welcher Abfolge und bei welcher Energie die zu erwartenden elektronischen Übergänge eines Mn^{2+} -Ions in ZnS auftreten sollten (Kushida 1974).

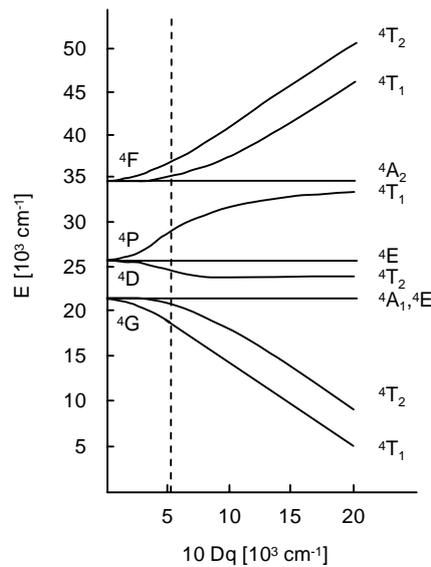


Abbildung 6-17: Energieniveau-Diagramm (Ford et al. 1963) für tetraedrisch koordinierte d^5 -Ionen. Aufgrund der vorliegenden tetraedrischen Koordination werden die Indices der Symmetrie vernachlässigt. Die gestrichelte Linie zeigt die energetische Lage der zu erwartenden Übergänge eines Mn^{2+} -Ions in ZnS an ($10 Dq = 5200 \text{ cm}^{-1}$, Kushida et al. 1974).

Ähnlich dem System ZnS:Mn^{2+} werden hier Absorptionen bei etwa 18000 cm^{-1} , 20100 cm^{-1} , und 21500 cm^{-1} erwartet (Kushida et al. 1974), die auf Übergänge vom Grundzustand 6A_1 in die Zustände 4T_1 , 4T_2 und 4E zurückzuführen sind.

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Da für ein d^5 -Ion in einem tetraedrischen Ligandenfeld dieselben optischen Übergänge wie in einem oktaedrischen Ligandenfeld zu erwarten sind, soll zunächst das Absorptionsspektrum einer 1 molaren wässrigen MnCl_2 -Lösung, s. Abb. (6-18), betrachtet werden. Mn^{2+} -Ionen besitzen eine d^5 -Elektronenkonfiguration und sind somit ihr eigenes „Loch-Äquivalent“, d.h. zur Bestimmung der elektronischen Übergänge beim Wechsel von oktaedrischer ($[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) zu tetraedrischer Koordination ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$) kann dasselbe Tanabe-Sugano-Diagramm betrachtet werden (Burns 1993).

In wässriger Lösung sind die Mn^{2+} -Ionen oktaedrisch von sechs H_2O -Molekülen in Form von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexen koordiniert; die zu erwartenden Übergänge sind – wie schon eingangs erwähnt – spinverboten und daher intensitätsschwach (Lever 1984).

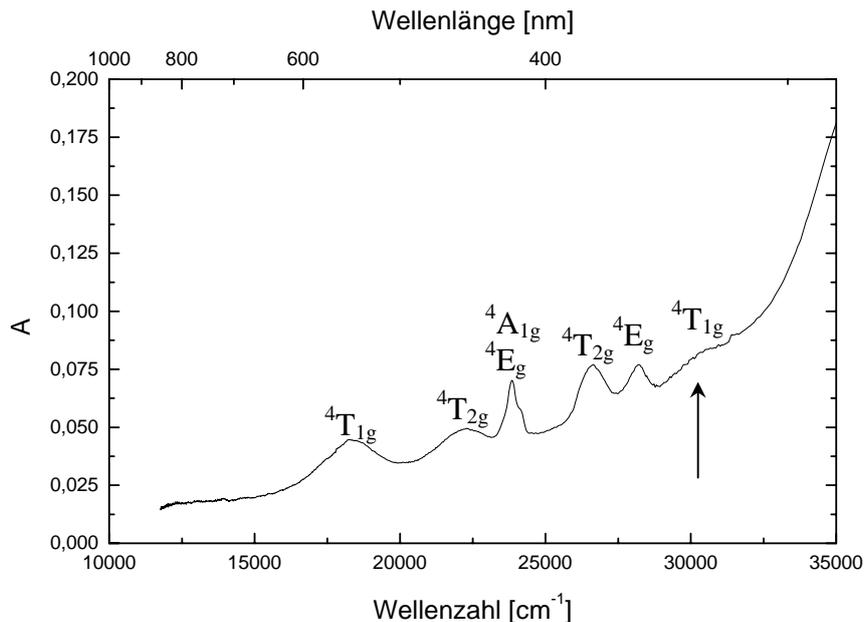


Abbildung 6-18: Absorptionsspektrum einer 1 molaren wässrigen Lösung von MnCl_2 -Lösung bei Raumtemperatur.

In der folgenden Tabelle (6-4) werden die energetischen Lagen der Banden sowie ihre Zuordnung zu einzelnen Übergängen, s. Abb. (6-18), zusammengefasst und Werten aus der Literatur (Lever 1984) gegenübergestellt.

Tabelle 6-4: Gegenüberstellung der energetischen Lage der beobachteten Übergänge des $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ions mit Werten aus der Literatur (Lever 1984).

Übergang ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow$	$E_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$E_{\text{Lit}} [\text{cm}^{-1}]$
${}^4\text{T}_{1g} ({}^4\text{G})$	18360	18700
${}^4\text{T}_{2g} ({}^4\text{G})$	22290	23120
${}^4\text{A}_{1g}/{}^4\text{E}_g ({}^4\text{G})$	23850/24120	24960
${}^4\text{T}_{2g} ({}^4\text{D})$	26610	27980
${}^4\text{E}_g ({}^4\text{D})$	28200	29750
${}^4\text{T}_{1g} ({}^4\text{P})$	31300	32960

Der Übergang ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g} ({}^4\text{P})$ ist im experimentellen Spektrum als Schulter vor der Absorptionskante zu erkennen, s. Pfeil in Abb. (6-18). Weitere, energetisch höher liegende Übergänge, können aufgrund der Überlagerung durch die Absorptionskante des Sauerstoffs \rightarrow Metall-CT-Bande nicht beobachtet werden. Wie anhand der Werte in Tab. (6-4) zu sehen ist, stimmen die experimentellen Werte gut mit den Werten aus der Literatur überein.

In Abb. (6-19) ist das optische Absorptionsspektrum von einkristallinem $\text{Zn}_{0,985}\text{Mn}_{0,015}\text{O}$ dargestellt.

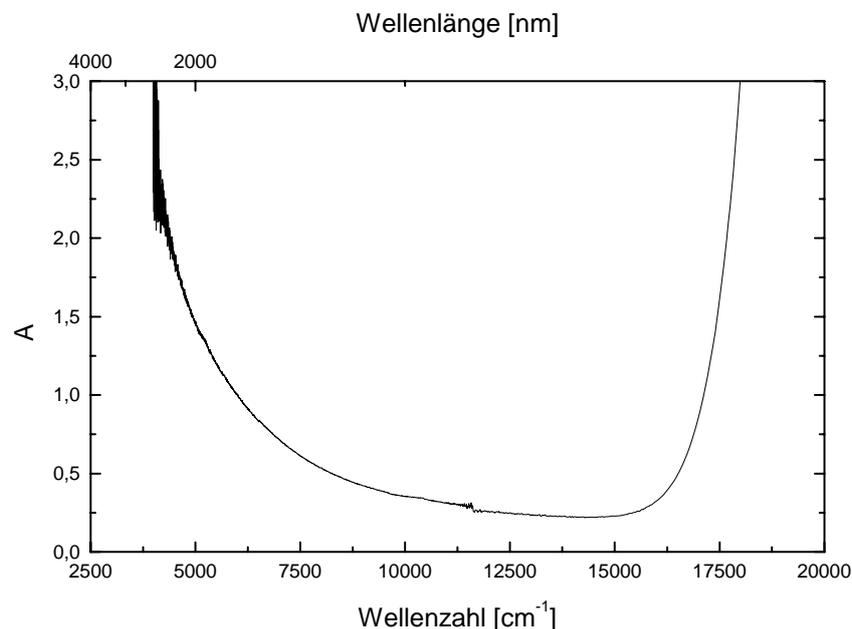


Abbildung 6-19: Absorptionsspektrum eines $\text{Zn}_{0,985}\text{Mn}_{0,015}\text{O}$ -Einkristalls bei Raumtemperatur. Diskrete Übergänge können in diesem Spektrum nicht identifiziert werden.

Wie zu erkennen ist, können im Absorptionsspektrum keine auswertbaren Übergänge beobachtet werden. Das Spektrum zeigt eine sehr intensitätsstarke Absorption im NIR-Bereich bei etwa 4000 cm^{-1} und einen kontinuierlichen Anstieg der Absorbanz bei etwa 17000 cm^{-1} , welcher der Absorptionskante zugeordnet wird.

Von den pulverförmigen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$ -Proben wurden bei Raumtemperatur diffuse Reflexionsspektren unter Einsatz der Praying-Mantis-Einheit (vgl. Kap. 3.6) aufgezeichnet. Die gemessenen Reflexionsspektren des undotierten Wirtsmaterials wie auch der einzelnen Dotierungen sind in Abb. (6-20) zusammengefasst. Die jeweiligen Zusammensetzungen der Proben sind in der dazugehörigen Legende zu finden. Ähnlich Fukumura et al. 1999 und Viswanatha et al. 2004 können in den diffusen Reflexionsspektren keine diskreten Übergänge von den Mn^{2+} -Ionen in ZnO festgestellt werden. Stattdessen konnten die Autoren – wie im vorliegenden Fall – einen ausgedehnten Absorptionsbereich beobachten.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren zeigen eine deutliche Verschiebung des Absorptionsbereiches: Während bei der kleinsten Dotierung lediglich eine breite Schulter bei etwa 22500 cm^{-1} beobachtet werden kann, die sich mit steigender Mangankonzentration verbreitert und zu kleineren Wellenzahlen verschiebt, zeigt das Reflexionsspektrum der höchsten Konzentration eine Absorption, die sich von 15000 cm^{-1} bis 27500 cm^{-1} erstreckt.

Dieser Absorptionsbereich gibt aufgrund einer Andeutung eines Übergangs bei etwa 20000 cm^{-1} (s. Pfeil in Abb. (6-20)) Grund zu der Annahme, dass entweder eine Verbreiterung der einzelnen Übergänge vorliegt, oder neue Übergänge durch Paare von Mn^{2+} -Ionen, die über eine Austauschwechselwirkung (nn-Wechselwirkung, siehe folgender Exkurs) gekoppelt sind, hervorgerufen werden (McClure 1963). Beide Erklärungen gründen sich auf der Bildung von Clustern aus Mn^{2+} -Ionen.

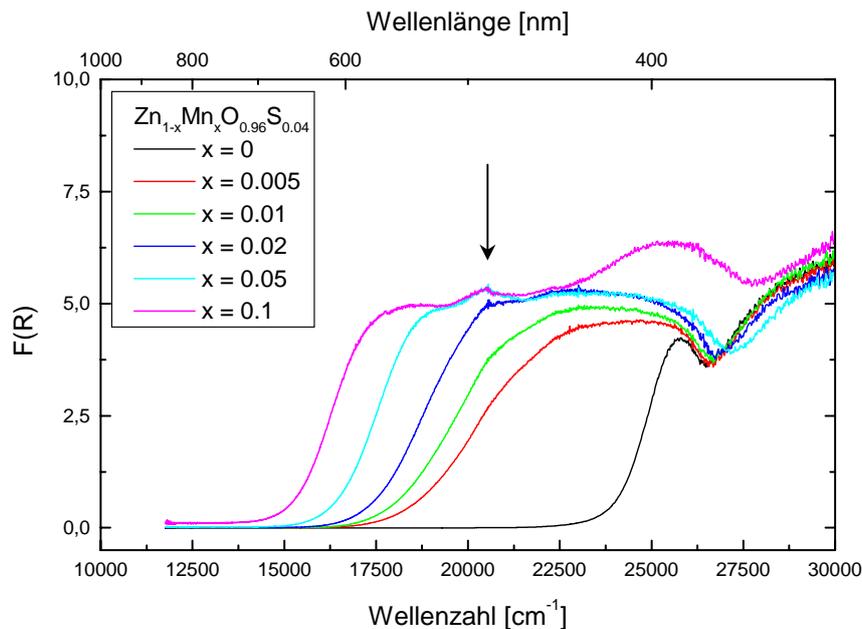


Abbildung 6-20: Diffuse Reflexionsspektren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$. Mit steigender Mn-Konzentration verschiebt sich der Absorptionsbereich zu kleineren Energien. Der Pfeil markiert im Spektrum der höchsten Konzentration ($x = 0,1$) einen angedeuteten Übergang. Diskrete Übergänge können infolge einer möglichen Verbreiterung der einzelnen Übergänge oder durch Austauschwechselwirkung von Mn-Paaren hervorgerufene neue Übergänge nicht beobachtet werden.

Im Falle einer Bildung von Paaren ist nach McClure 1963 mit einer Konzentrationsabhängigkeit der neu auftretenden Übergänge zu rechnen, wie sie auch im vorliegenden Fall beobachtet wird.

Exkurs: Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer Clusterbildung

Nach Kreitmann, Barnett 1965 kann die Wahrscheinlichkeit für eine Clusterbildung als Funktion der Dotierkonzentration berechnet werden. Für den Fall eines hexagonalen Wirtsgitters ergeben sich die in Abb. (6-21) gezeigten Wahrscheinlichkeiten der Bildung für nn- und nnn-Cluster (nearest neighbor bzw. next nearest neighbor).

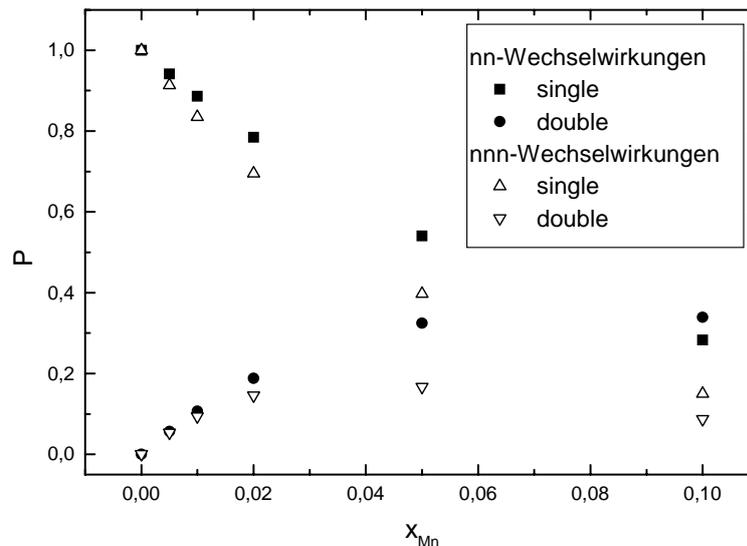


Abbildung 6-21: Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von isolierten Mn^{2+} -Ionen (single) und für die Bildung von zweikernigen Clustern (double) unter Berücksichtigung von nn- (nearest neighbor) und nnn- Wechselwirkungen (next nearest neighbor).

Wie in Abb. (6-21) zu sehen ist, kann anhand dieser theoretischen Betrachtung gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Mn-Mn-Paaren (double) mit steigender Konzentration zunimmt. Bereits bei kleinen Konzentrationen ($x = 0,05$) beträgt die Wahrscheinlichkeit der Clusterbildung (nn) etwa 40%.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Zur weiteren Untersuchung einer eventuellen Clusterbildung wurden die Proben auch mit Fluoreszenzspektroskopie bei Raumtemperatur untersucht. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Cary Eclipse (Varian) ausgeführt, das mit einem Hamamatsu-Detektor ausgestattet war. Bei allen Experimenten wurde eine Anregungswellenlänge von 360 nm gewählt; die Lumineszenzspektren wurden im Bereich von 500 nm bis 660 nm aufgezeichnet. Die nach dieser Methode erhaltenen Spektren sind in Abb. (6-22) dargestellt.

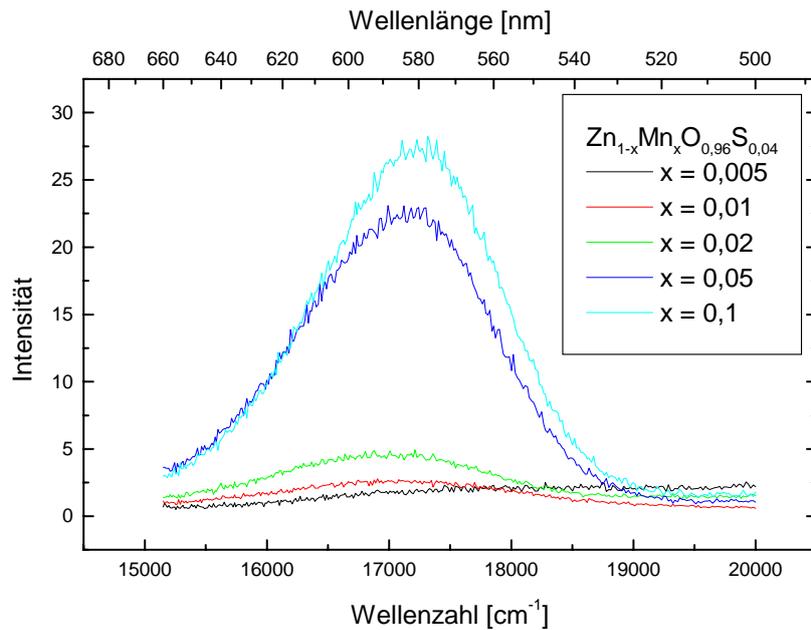


Abbildung 6-22: Lumineszenzspektren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ bei Raumtemperatur. Die Intensität der Lumineszenz nimmt mit steigender Mn-Konzentration zu. Außerdem lässt sich mit steigender Konzentration eine Verschiebung des Maximums zu größeren Energien feststellen.

Wie in den Spektren deutlich zu sehen ist, wird bei etwa 17240 cm^{-1} ein breites Signal beobachtet, dessen Intensität mit der Mangankonzentration zunimmt. Diese Lumineszenz wurde in Übereinstimmung mit Chen et al. 2001 dem paritäts- und spinverbotenen Übergang ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ zugeordnet. Die Auswertung der Intensität als Funktion des Stoffmengenanteils x von Mangan in Abb. (6-23) zeigt einen sigmoiden Kurvenverlauf, was auf eine Sättigung der Fluoreszenz mit steigender Mangandotierung schließen lässt.

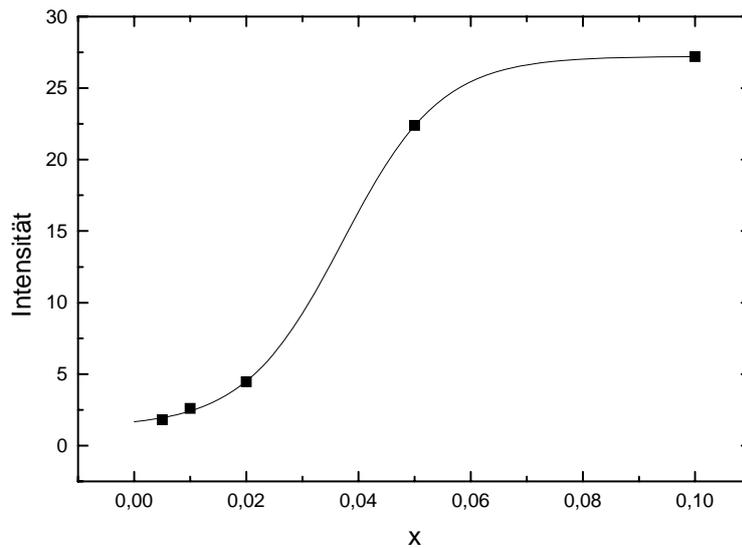


Abbildung 6-23: Verlauf der Lumineszenz-Intensität von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ als Funktion des Mangananteils. Der Verlauf zeigt eine deutlich erkennbare Sättigung der Intensität.

Neben der beschriebenen Intensitätszunahme ist auch eine Verschiebung der Lumineszenz zu größeren Wellenzahlen zu erkennen. Ein solches Verhalten ist nach Ronda und Amrein 1996 aufgrund des größeren Ionenradius der Mn^{2+} -Ionen (80 pm) gegenüber dem der Zn^{2+} -Ionen (74 pm) (nach Holleman, Wiberg 1995) zu erwarten, vgl. Gl. (6-13):

$$\Delta_o \propto \frac{1}{R_{ak}^5} \quad (6-13)$$

ESR-Spektroskopie

Eine mögliche Clusterbildung der Mn^{2+} -Ionen wurde auch mit der ESR-Spektroskopie untersucht. Der Kernspin von Mangan beträgt $I = 5/2$; für isolierte Mn^{2+} -Ionen ist also ein Spektrum mit sechs Linien zu erwarten (Weil et al. 1994). Die experimentellen ESR-Spektren sind in Abb. (6-24) dargestellt. Die erwähnten sechs Linien werden bei der geringsten Mangankonzentration auch beobachtet, jedoch verschwindet diese „Feinstruktur“ des Spektrums mit steigender Mangankonzentration, s. Abb. (6-24), zunehmend, bis bei der höchsten Konzentration nur noch ein breites strukturloses Signal detektiert wird.

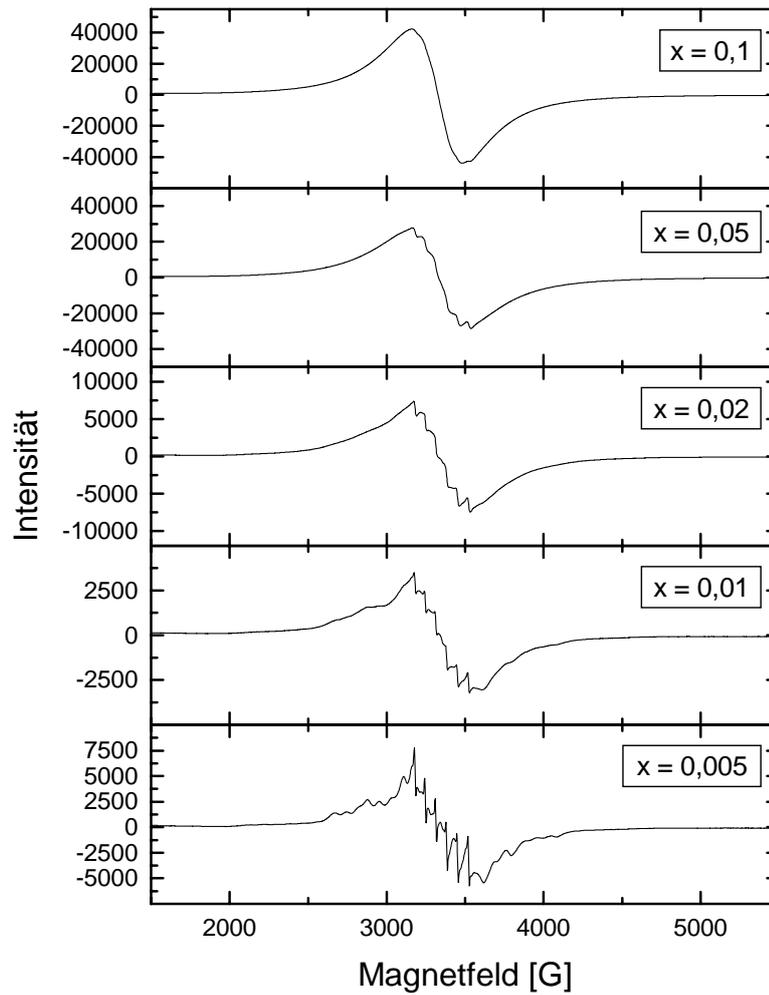


Abbildung 6-24: ESR-Spektren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{0.96}\text{S}_{0.04}$. Mit steigender Mn-Konzentration verschwindet die Feinstruktur des Spektrums zunehmend. Bei der höchsten Konzentration kann nur noch ein breites Signal detektiert werden.

Aufgrund seiner ausgeprägten Feinstruktur soll das ESR-Spektrum der geringsten Konzentration ($x = 0,005$), Abb. (6-25), im Folgenden näher besprochen werden.

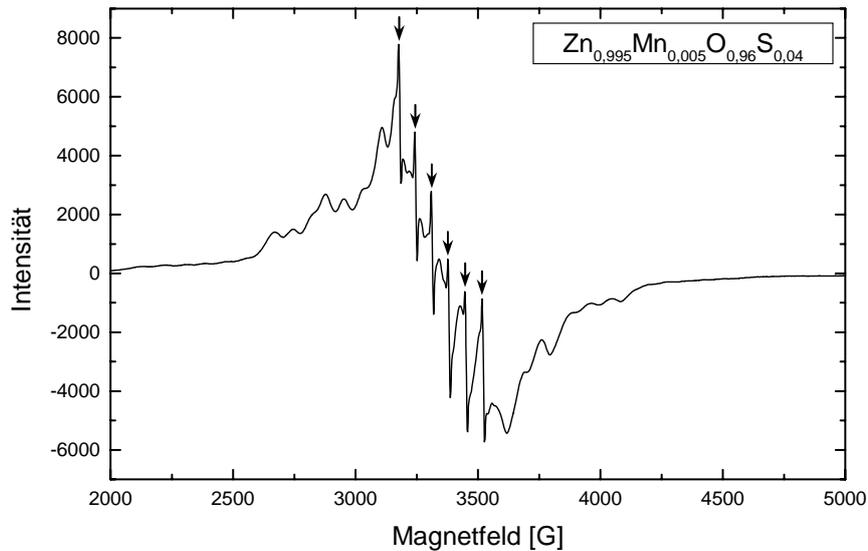


Abbildung 6-25: ESR-Spektrum von $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,005$) bei Raumtemperatur. Die sechs Pfeile markieren erlaubte Übergänge.

Die sechs Linien, s. Pfeile in Abb. (6-25), werden durch erlaubte Übergänge von $|1/2\rangle$ nach $|-1/2\rangle$ hervorgerufen (Yeom et al. 1996). Der g -Faktor dieses Multipletts wurde zu $g = 2,016$ bestimmt, was nach Abragam, Bleaney 1970 gut mit dem g -Faktor für Mn^{2+} -Ionen in einer ZnO-Matrix ($g = 2,001$) übereinstimmt. Die zusätzlich zu diesen Hauptlinien auftretenden Linien werden auf höhere (verbotene) Übergänge mit $\Delta m_s \neq 1$ zurückgeführt. Neben den erwähnten Übergängen wird auch bei der geringsten Konzentration ein breiter Signaluntergrund, der durch eine Clusterbildung der Mn^{2+} -Ionen hervorgerufen sein könnte (Yeom et al. 1996), detektiert.

Wie in der Spektrenübersicht in Abb. (6-24) zu sehen ist, wird der breite Signaluntergrund mit steigender Mn-Konzentration dominanter. Durch Betrachtung der ersten Ableitung des Spektrums, s. Abb. (6-26), konnten die sechs Linien mit sehr geringer Intensität auch bei der höchsten untersuchten Konzentration beobachtet werden. Durch die Betrachtung der ersten Ableitung eines Spektrums können auch Übergänge/Signale sehr geringer Intensität beobachtet werden. Die Pfeile markieren auch hier die erlaubten Übergänge von $|1/2\rangle$ nach $|-1/2\rangle$.

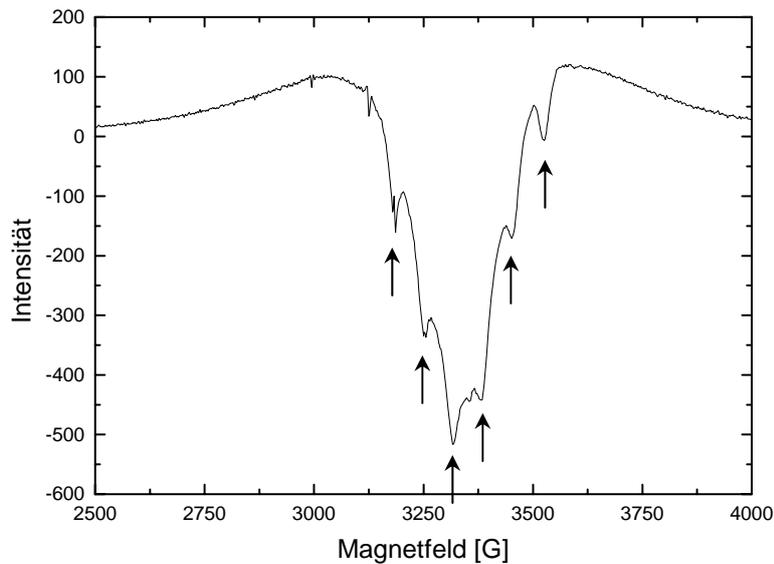


Abbildung 6-26: Erste Ableitung des ESR-Spektrums von $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,1$). Durch Betrachten der ersten Ableitung können auch Übergänge sehr geringer Intensität beobachtet werden.

Hinweise für die Bildung von Mn-Clustern wurden z.B. von Zhou et al. 2003 gegeben. In ihrer Arbeit gingen die Autoren davon aus, dass sich das Spektrum des untersuchten Pulvers aus zwei Subspektren zusammensetzt. Das erste Subspektrum S_I wurde isolierten Mn^{2+} -Ionen zugeordnet; das zweite Subspektrum S_{II} zeigte lediglich ein breites Signal ohne Feinstruktur und wurde auf Mn-Mn-Paare bzw. Mn-Cluster zurückgeführt, die über eine Austausch-Wechselwirkung miteinander koppeln. Neben diesem Ansatz zur Beschreibung der ESR-Spektren wurde von Lino et al. 1989 noch ein weiterer Ansatz zur Deutung der experimentellen Befunde vorgeschlagen.

Exkurs: Das Cluster-Modell nach Lino et al. 1989

Lino et al. 1989 haben ein Modell zur Beschreibung von Spektren, die durch Clusterbildung entstehen, vorgeschlagen. Dabei gingen die Autoren davon aus, dass sich die Kernspins der einzelnen Atome im Cluster zu einem Gesamt-Kernspin addieren.

$$I = \sum_{i=1}^n I_{Atom}^i \quad (6-14)$$

Für den Fall eines Clusters bestehend aus vier Mn-Atomen in Silizium ergibt sich so der gesamte Kernspin nach Gl. (6-14) zu $I = 10$. Demnach sind im experimentellen Spektrum $2I + 1 = 21$ Linien zu erwarten, die von den Autoren auch nachgewiesen werden konnten.

Die Analyse des in Abb. (6-25) dargestellten ESR-Spektrums von $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$, zeigt, dass es gut durch Superposition von vier Subspektrern beschrieben werden kann.

Zunächst sollen die Linienformfunktionen der einzelnen Subspektrern besprochen werden. Das erste Subspektrum besteht aus einem Liniensextett, wie es für isolierte Mn^{2+} -Ionen zu erwarten ist. Das zweite Subspektrum besteht aus einem zweikernigen Mn-Cluster, bei dem sich die Kernspins I der einzelnen Clusteratome zu einem Gesamtspin addieren. Für das dritte Subspektrum wird ein Cluster aus vier Mn^{2+} -Ionen angenommen; auch hier addieren sich die Kernspins wiederum zu einem Gesamtspin.

Zur Simulation dieser drei Subspektrern wird als Linienform-Funktion eine Überlagerung entsprechend vieler Lorentz-Singulets benutzt (1. Ableitung):

$$g_i(B) = \gamma_i \sum_{m=-I_i}^{I_i} 16\Delta B_i \frac{B - (B_{ri} - mA_i)}{\pi(\Delta B_i^2 + 4(B - (B_{ri} + mA_i))^2)^2} \quad (6-15)$$

Für das vierte Subspektrum wird die erste Ableitung einer einzelnen breiten Lorentzlinie gewählt:

$$g_4(B) = \gamma_4 16\Delta B_4 \frac{(B - B_{r4})}{\pi(\Delta B_4^2 + 4(B - B_{r4})^2)^2} \quad (6-16)$$

γ	Skalierungsfaktor
I	Kernspin
ΔB	Linienbreite
B	Magnetfeld
B_r	Zentrum der Linie
A	Hyperfeinaufspaltungskonstante
Index i	bezeichnet die betreffende Größe der i -ten Spezies

Die Modellierung des Spektrums von $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ist in der folgenden Abb. (6-27) zu sehen.

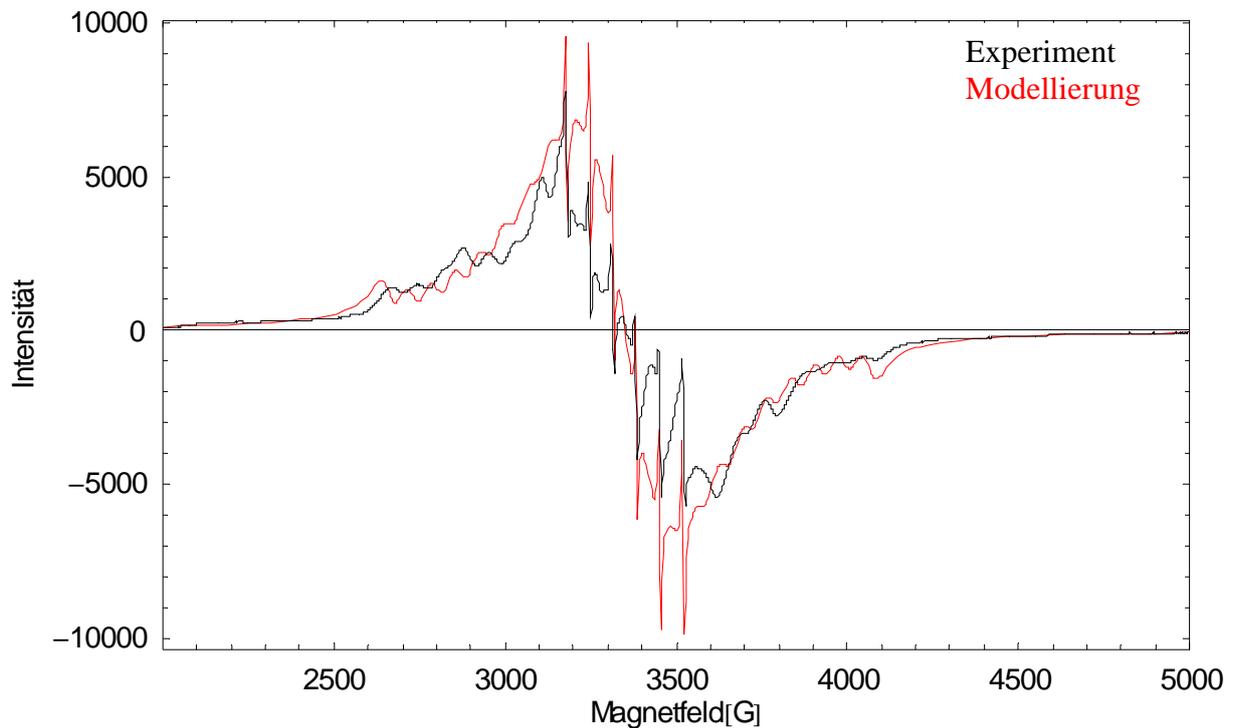


Abbildung 6-27: Modellierung des ESR-Spektrums der Probe $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,005$) unter der Annahme von vier Subspektren, die durch die Gln. (6-15) und (6-16) beschrieben werden.

Wie die Abbildung zeigt, weist die Modellierung eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Sämtliche Merkmale des gemessenen Spektrums werden durch die Modellierung vollständig wiedergegeben. Dabei ist anzumerken, dass es sich hierbei um eine phänomenologische Beschreibung des experimentellen Befundes handelt, also nicht um einen Fit des gemessenen Spektrums. Vielmehr soll anhand dieser Modellierung gezeigt werden, dass es auch bei der kleinsten Dotierung dieses Systems zu einer Bildung von Clustern kommen kann, die neben isolierten Mn^{2+} -Ionen vorliegen. Dieser Befund steht im Einklang mit der theoretischen Behandlung zur Wahrscheinlichkeit einer Clusterbildung in ZnO (s. *Exkurs: Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer Clusterbildung*). Die Modellierungen der anderen Zusammensetzungen sind in den Abb. (6-28, 29, 30, 31) zu finden.

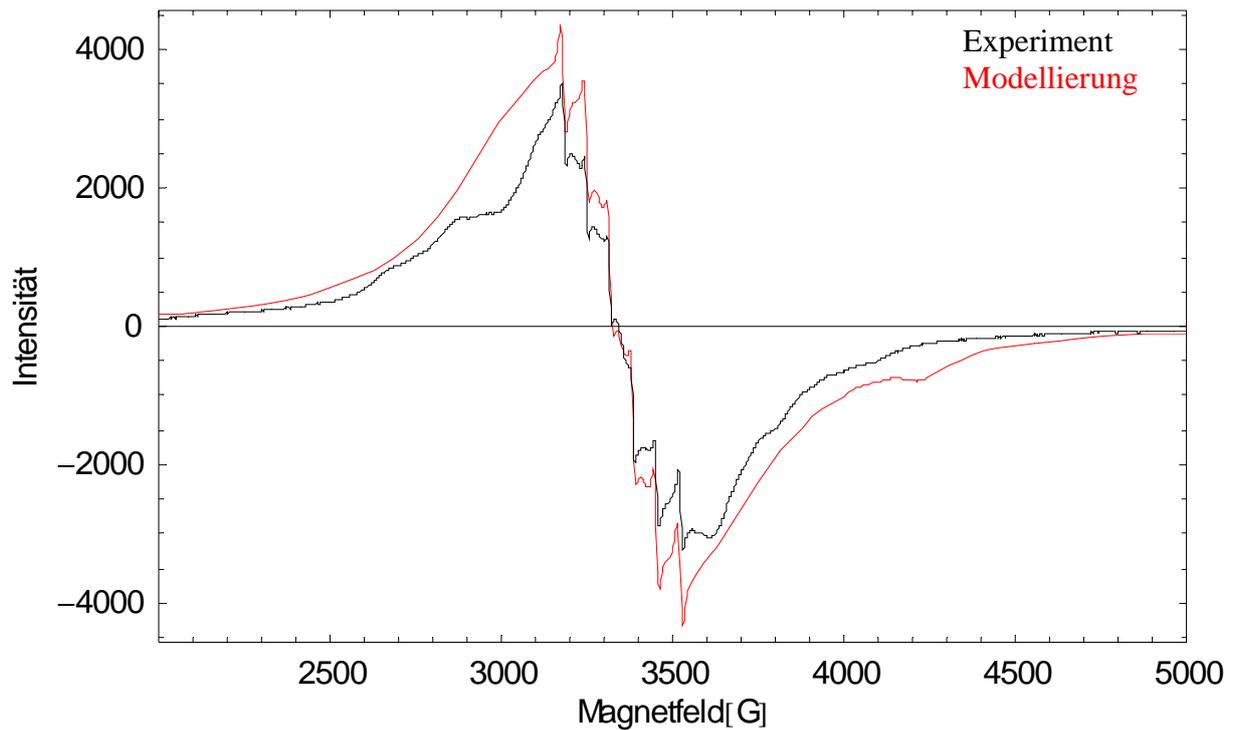


Abbildung 6-28: Modellierung des ESR-Spektrums der Probe $\text{Zn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,01$) unter der Annahme von vier Subspektren, die durch die Gln. (6-15) und (6-16) beschrieben werden.

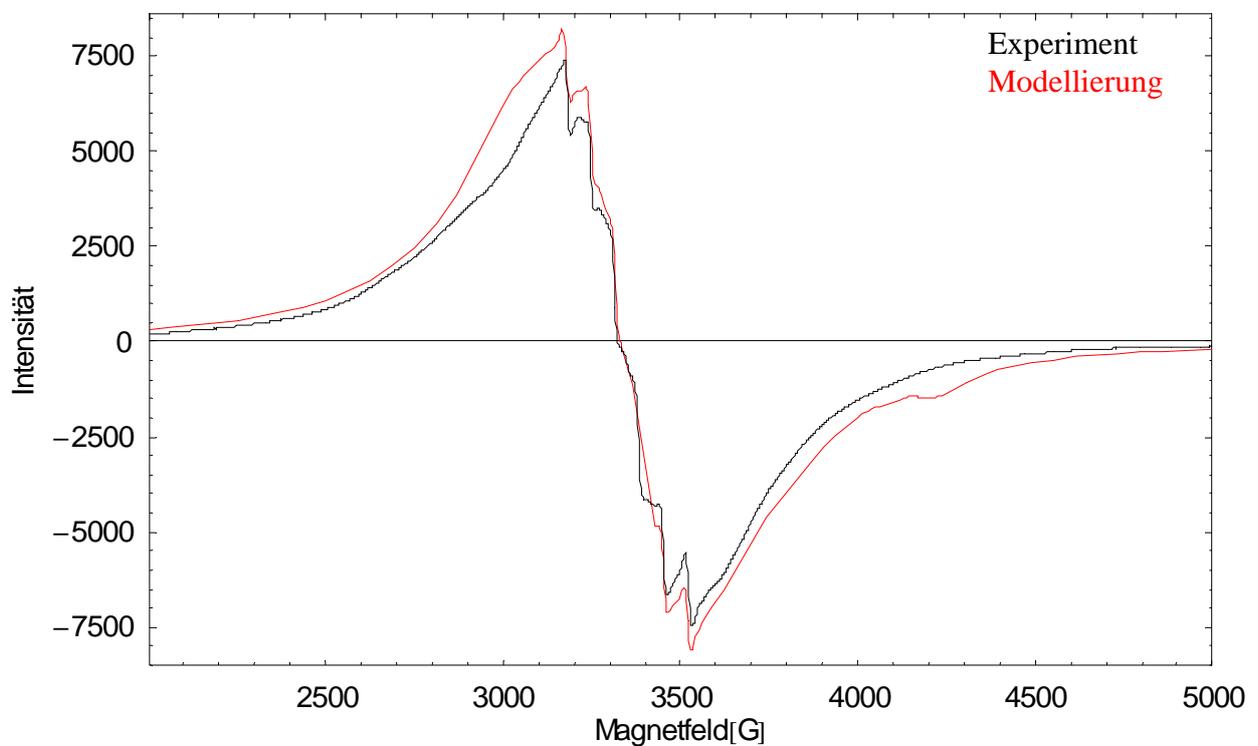


Abbildung 6-29: Modellierung des ESR-Spektrums der Probe $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,02$) unter der Annahme von vier Subspektren, die durch die Gln. (6-15) und (6-16) beschrieben werden.

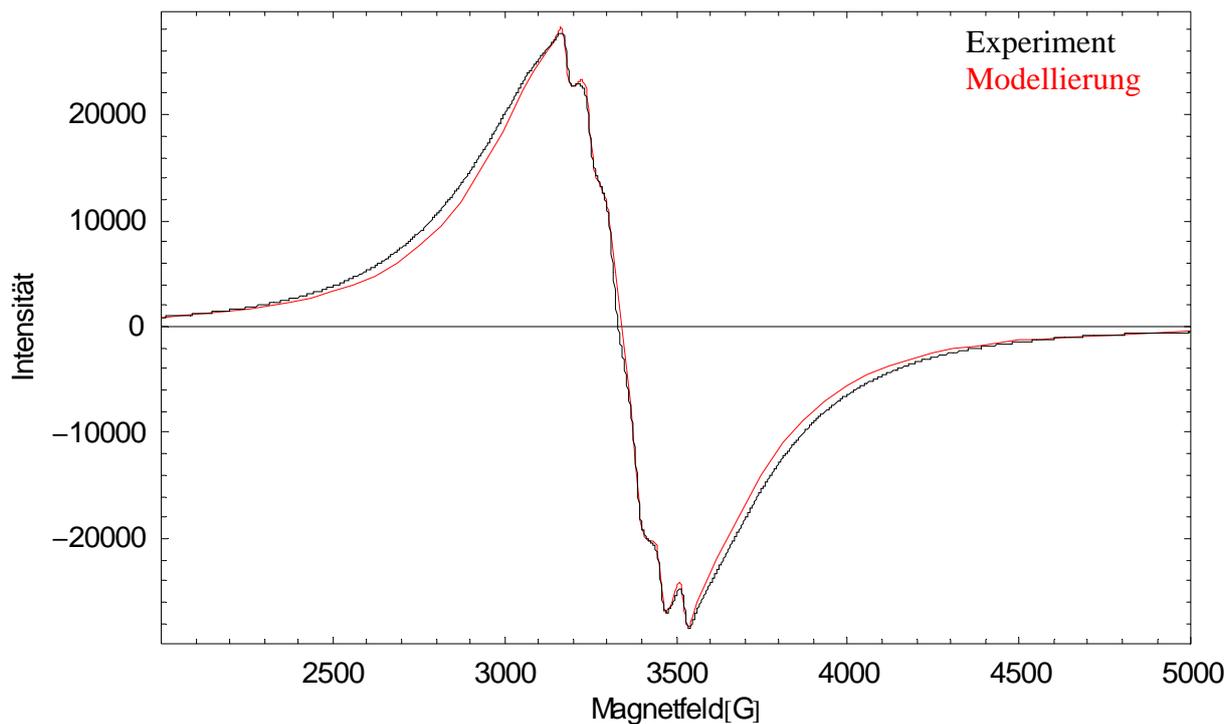


Abbildung 6-30: Modellierung des ESR-Spektrums der Probe $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,05$) unter der Annahme von vier Subspektren, die durch die Gln. (6-15) und (6-16) beschrieben werden.

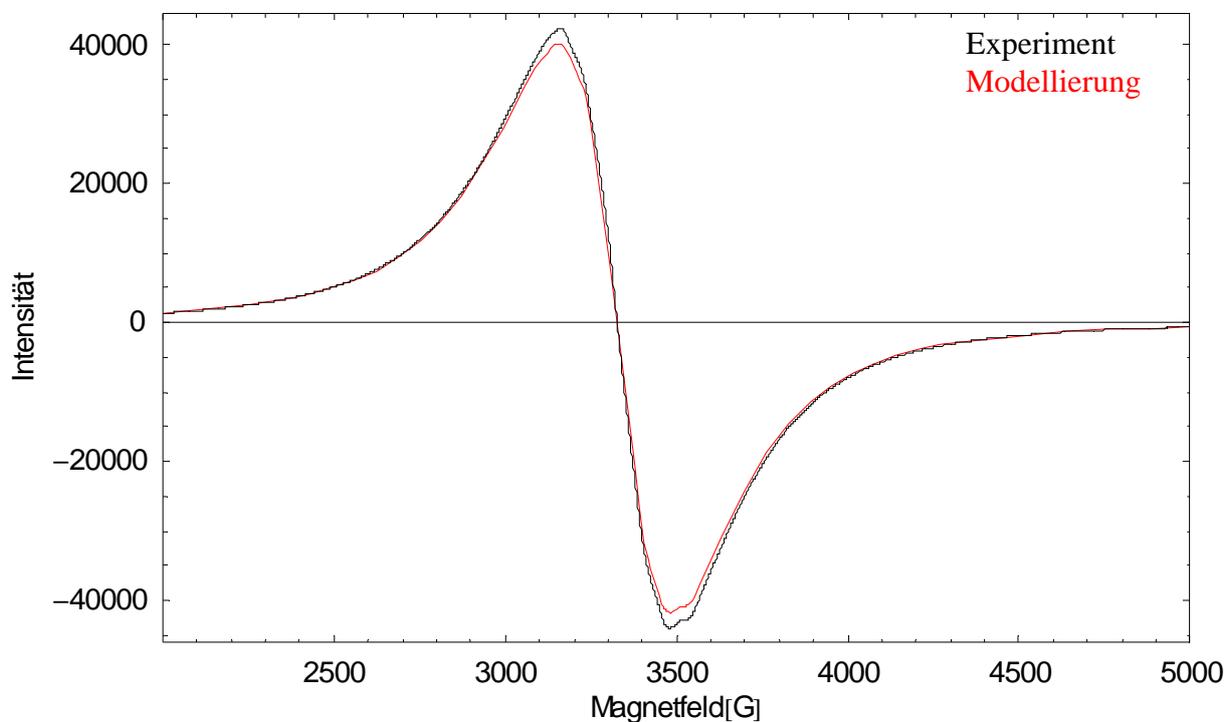


Abbildung 6-31: Modellierung des ESR-Spektrums der Probe $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,1$) unter der Annahme von vier Subspektren, die durch die Gln. (6-15) und (6-16) beschrieben werden.

Auch bei diesen Dotierungen kann durch die Modellierung nach diesem Ansatz eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren erzielt werden. Die Parameter der einzelnen Modellierungen sind in Tab. (6-5) zusammengefasst.

Tabelle 6-5: Zusammenfassung der für die Modellierung der ESR-Spektren verwendeten Parameter nach dem Ansatz von Lino et al. 1989.

	Zn_{1-x}Mn_xO_{0,96}S_{0,04}				
	x = 0,005	x = 0,01	x = 0,02	x = 0,05	x = 0,1
<i>B_{r1}</i>	3350	3350	3350	3351	3353
<i>ΔB₁</i>	10	26	35	50	94
<i>A₁</i>	68	68	69	69	68
<i>B_{r2}</i>	3393	3613	3613	3332	3407
<i>ΔB₂</i>	100	232	232	611	477
<i>A₂</i>	50	112	112	12	41
<i>B_{r3}</i>	3361	3545	3440	3305	3279
<i>ΔB₃</i>	100	166	160	629	718
<i>A₃</i>	70	66	40	38	20
<i>B_{rk}</i>	3350	3341	3340	3355	3343
<i>ΔB_k</i>	500	679	675	646	465

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung der experimentellen Spektren wurde von Zhou et al. 2003 geliefert. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass sich das experimentelle ESR-Spektrum aus zwei Subspektren (*S_I* und *S_{II}*) zusammensetzt. Das erste Subspektrum *S_I* zeigt das Sextett isolierter Mn²⁺-Ionen, während das zweite Subspektrum *S_{II}* ein breites Signal von Mn²⁺-Ionen darstellt.

In Anlehnung an diesen Ansatz wird das Spektrum mit dem Programm SimFonia von Bruker (s. Kap. 7) modelliert. Als Parameter werden

$$g = 2,08$$

$$D_2 = 250 \text{ G}$$

$$|A_1| = 68 \text{ G (S}_I\text{)}$$

$$|A_2| = 79 \text{ G (S}_{II}\text{)}$$

verwendet. Im Gegensatz zum Ansatz nach Lino et al. 1989 wird hier zur Modellierung der ESR-Spektren der Parameter *D* eingeführt. Wie in Kapitel 4.1.3 erwähnt, beschreibt dieser

Parameter die Aufspaltung des Grundzustandes durch Kristallfeldeffekte (Nullfeldaufspaltung).

Die Modellierung des Spektrums der kleinsten Konzentration ($x = 0,005$) ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

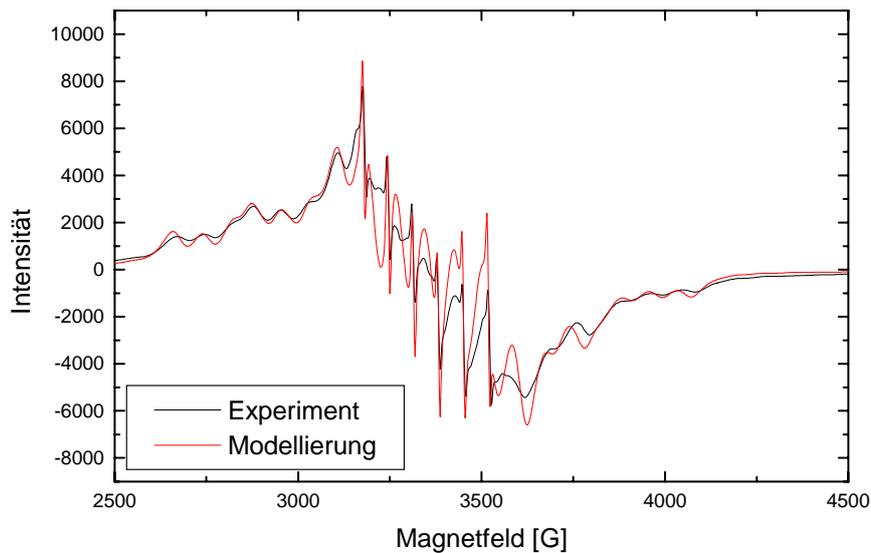


Abbildung 6-32: Vergleich des experimentellen ESR-Spektrums von $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,005$) mit der Modellierung nach Zhou et al. 2003.

Auch im Rahmen dieses Modells kann eine sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Modellierung erreicht werden. Wie in Abb. (6-32) zu sehen ist, werden alle Einzelheiten des experimentellen Spektrums komplett wiedergegeben. Die Modellierung der beiden folgenden Konzentrationen ($x = 0,01$ und $x = 0,02$) ist in den nächsten beiden Abbildungen (6-33) und (6-34) dargestellt.

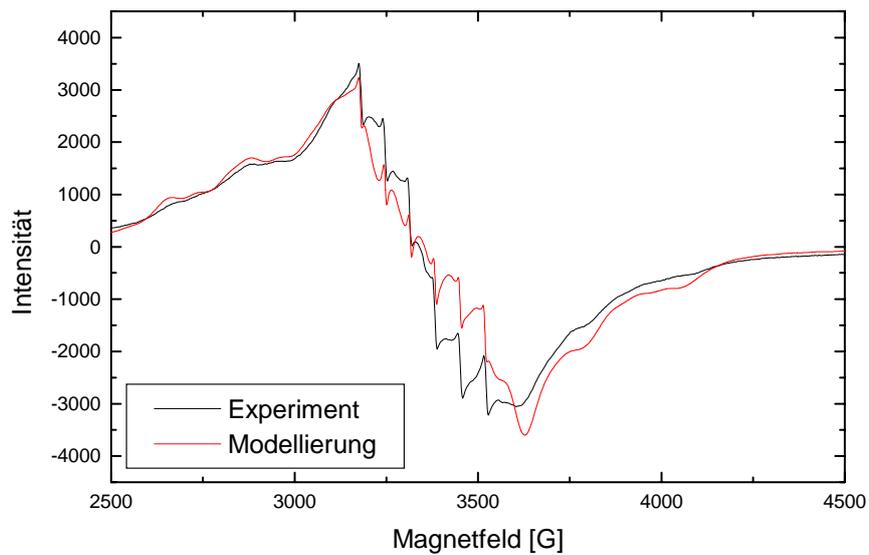


Abbildung 6-33: Vergleich des experimentellen ESR-Spektrums von $\text{Zn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,01$) mit der Modellierung nach Zhou et al. 2003.

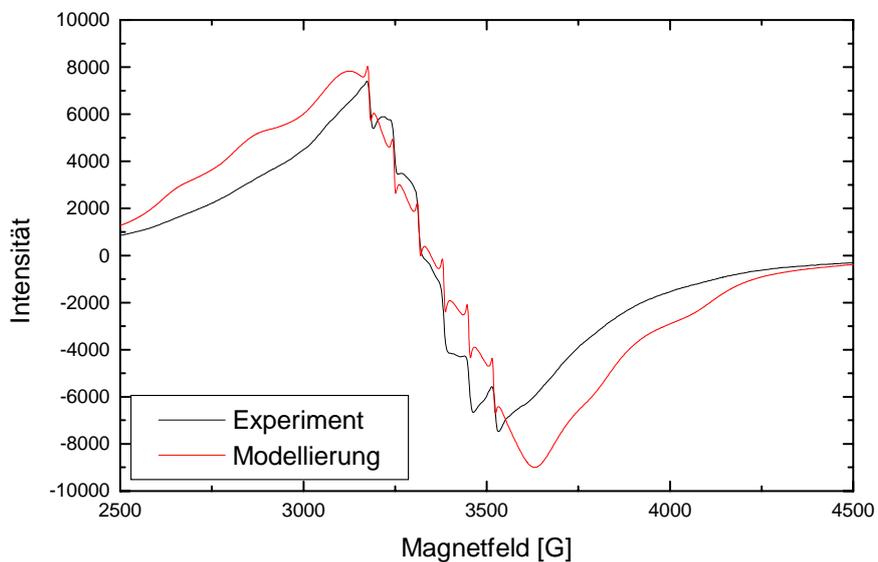


Abbildung 6-34: Vergleich des experimentellen ESR-Spektrums von $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ($x = 0,02$) mit der Modellierung nach Zhou et al. 2003.

Auch in diesen beiden Fällen kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung durch die Annahme erreicht werden, dass es sich um zwei überlagerte Spektren der Mn^{2+} -Ionen handelt.

Die für die Modellierung der Spektren verwendeten prozentualen Anteile der S_I - und S_{II} -Subspektren der Mn^{2+} -Ionen sowie die experimentellen und der aus der Modellierung der Spektren ermittelten Werte für die Hyperfeinkopplungskonstante (Abstand der sechs Linien im gemessenen ESR-Spektrum) sind in Tab. (6-6) zusammengefasst. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, nimmt der S_{II} -Anteil mit steigender Mangankonzentration zu.

Tabelle 6-6: Übersicht der für die Modellierungen nach Zhou et al. 2003 verwendeten prozentualen Anteile von S_I - und S_{II} -Subspektren sowie der gemessenen und anhand der Modellierung der Spektren ermittelten Werte der Hyperfeinkopplungskonstante der Mn-dotierten Zinkoxidsulfide.

	% S_I	% S_{II}	$ A_I $ [G] exp.	$ A_I $ [G] Mod.
$Zn_{0,995}Mn_{0,005}O_{0,96}S_{0,04}$	34	66	68,2	66,2
$Zn_{0,99}Mn_{0,01}O_{0,96}S_{0,04}$	10	90	68,2	67,8
$Zn_{0,98}Mn_{0,02}O_{0,96}S_{0,04}$	10	90	68,2	68

Eine Modellierung der Proben $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O_{0,96}S_{0,04}$ und $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O_{0,96}S_{0,04}$ wird nicht durchgeführt, da die Feinstruktur dieser Spektren nicht mehr stark genug ausgeprägt ist. Ein Vergleich der beiden Ansätze zeigt, dass das Modell nach Lino et al. 1989 aufgrund der vier Subspektren und der damit verbundenen höheren Anzahl von Parametern deutlich flexibler als das Modell nach Zhou et al. 2003 ist und die Spektren aller Konzentrationen beschreiben kann. Das Modell nach Zhou et al. 2003 hingegen kann die experimentellen Spektren der drei niedrigsten Konzentrationen mit lediglich zwei Subspektren und der Einführung der Nullfeldaufspaltung D (in Subspektrum S_{II}) ebenfalls sehr gut beschreiben. Die dabei zugrunde liegende Vorstellung, dass durch die Nullfeldaufspaltung (magnetische Wechselwirkung mit anderen Mn^{2+} -Ionen in der näheren Umgebung) Energieniveaus der ESR-aktiven Mn^{2+} -Ionen aufgespalten werden, ist hinsichtlich einer Clusterbildung in diesem System plausibel. Eine Beschreibung der Spektren der höheren Konzentrationen ist nach diesem Modell nicht mehr möglich.

Magnetische Messungen

Zur weiteren Charakterisierung der Zn(O,S):MnO-Mischkristalle, die auch als DMS (*diluted magnetic semiconductors*) eine Anwendung finden könnten, wurden magnetische Messungen an dieser Substanz durchgeführt. Dazu wurde ein VSM (*vibrating sample magnetometer*) der Firma Oxford (Typ VSM 1.2H/CF/HT) mit einem Magnetfeld von maximal $\pm 1,15$ T und einer maximalen Empfindlichkeit von ca. 10^{-5} emu benutzt. Die Messungen wurden entweder bei 4 K (Hysterese) oder im Bereich von 20 K bis 4 K durchgeführt. Die Steuerung erfolgte

über die Software Object Bench (Oxford). Zunächst sollen die Messungen der Magnetisierung bei 4 K vorgestellt werden.

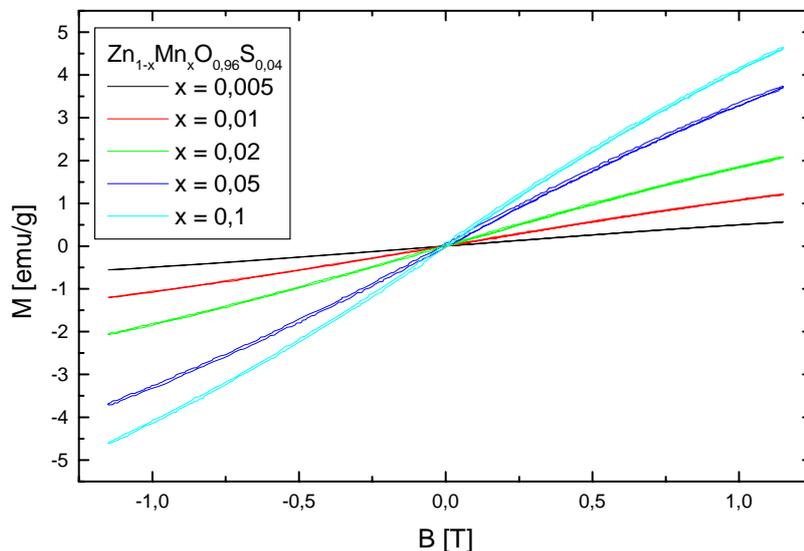


Abbildung 6-35: Messung der Magnetisierung von $Zn_{1-x}Mn_xO_{0.96}S_{0.04}$ bei 4 K. Die Magnetisierungskurven folgen einer Langevin-Funktion; die Proben zeigen also paramagnetisches Verhalten.

Die gemessenen Magnetisierungen, s. Abb. (6-35), folgen gut einer Langevin-Funktion, wie es für paramagnetische Substanzen zu erwarten ist (Lueken 1999, Blundell 2001). Ein Hystereseverhalten kann im Rahmen der Messgenauigkeit bei keiner der Proben beobachtet werden.

Durch die magnetischen Messungen konnte Paramagnetismus an diesen Proben nachgewiesen werden (Han et al.2003).

Zum Abschluss dieses Unterpunktes der magnetischen Messungen soll noch auf die bisher veröffentlichten Ergebnisse magnetischer Messungen in der Literatur hingewiesen werden. Während einige Autoren für das System ZnO:MnO ferromagnetisches Verhalten feststellen konnten (z.B. Sharma et al. 2006, Zhang et al. 2007) und auch anhand von theoretischen Rechnungen vorausgesagt haben (Iusan et al. 2006), berichten andere Autoren von ferrimagnetischem (Han et al. 2003) oder auch antiferromagnetischem Verhalten (Chen et al. 2005). Im Gegensatz hierzu konnten Kolesnik, Dabrowski 2004 kein magnetisches Verhalten im Sinne der eben genannten Phänomene beobachten.

Diese widersprüchlichen Befunde sind offenbar auf die verschiedenen Synthese-Verfahren zurückzuführen, die je nach Autor variieren und möglicherweise zu nicht einphasigen Proben

und/oder Ausscheidungen von MnO ($T_C = 116$ K, antiferromagnetisch) bzw. höheren Manganoxiden geführt haben.

Zusammenfassung und Ausblick

Während das aufgenommene Absorptionsspektrum einer 1 molaren wässrigen Mn^{2+} -Lösung eine eindeutige Identifizierung diskreter optischer Übergänge erlaubte (vgl. Lever 1984), zeigen die bei Raumtemperatur aufgezeichneten Reflexionsspektren von $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$ -Pulvern einen breiten Absorptionsbereich, dem einzelne Übergänge nicht zugeordnet werden können. Als Ursache für das Auftreten eines solchen Bandensystems wird eine Bildung von Paaren oder höheren Agglomeraten vermutet (vgl. McClure 1963), wodurch auch zusätzliche Übergänge hervorgerufen werden können.

Durch Untersuchung der Proben mit Hilfe der ESR-Spektroskopie wurde diese Annahme bestätigt, und es konnte durch Modellierungen der Spektren nach zwei unterschiedlichen Ansätzen gezeigt werden, dass in diesem Material eine Clusterbildung vorliegt (vgl. Yeom et al. 1996, Zhou et al. 2003 und Lino et al. 1989).

Der Ansatz nach Lino et al. 1989 gründete sich auf die Annahme von vier Subspektren, die auf isolierte Mn^{2+} -Ionen im Gitter und Mn-Cluster verschiedener Größe zurückgeführt wurden. Mit diesem Ansatz war eine sehr gute Modellierung aller Konzentrationen möglich.

Ein weiterer Ansatz von Zhou et al. 2003 gründete sich auf die Annahme von zwei Subspektren, die sich aus sechs isolierten Linien (Subspektrum S_I), einem breiten Signal (Subspektrum S_{II}) zusammensetzten und der Einführung der Nullfeldaufspaltung D zur Beschreibung der experimentellen Spektren. Mit steigender Konzentration dominierte dieses breite Signal, das durch eine Austausch-Wechselwirkung von Mn-Mn- Paaren bzw. Mn-Clustern hervorgerufen wird, die Spektren zunehmend. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der ebenfalls durchgeführten Berechnung (Kreitmann, Barnett 1965) der Wahrscheinlichkeit einer Clusterbildung in diesem Material. Mit diesem Ansatz nach Zhou et al. 2003 wurden die ESR-Spektren der drei niedrigsten Konzentrationen modelliert. Die berechneten Spektren zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Durch die Modellierung der Spektren war es ebenfalls möglich, die prozentualen Anteile der beiden Subspektren am Gesamt-Spektrum zu bestimmen. Ein abschließender Vergleich beider Ansätze zeigte, dass der Ansatz nach Lino et al. 1989 aufgrund der größeren Anzahl von Parametern bei der Beschreibung/Modellierung der ESR-Spektren deutlich anpassungsfähiger

ist, während der Ansatz nach Zhou et al. 2003 die Spektren der drei geringsten Konzentrationen durch Einführung des Parameters D für die Nullfeldaufspaltung beschreiben kann. Die Einführung dieses Parameters ist vor dem Hintergrund einer Clusterbildung in diesem Material und der damit verbundenen magnetischen Wechselwirkung mit anderen ESR-aktiven Spezies in der näheren Umgebung durchaus plausibel.

Die Verwendung der Fluoreszenz-Spektroskopie konnte in diesem Fall nicht zur Klärung der Frage einer möglichen Clusterbildung beitragen. Die gemessenen Lumineszenz-Spektren zeigten ein breites Signal, das dem spin- und paritätsverbotenen Übergang ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ zugeordnet wurde. Die Intensität dieses Übergangs zeigt eine starke Abhängigkeit vom Mn-Gehalt der Proben. Eine Auftragung der Intensität gegen den Stoffmengenanteil von Mn zeigte einen sigmoiden Verlauf, was auf eine Sättigung der Lumineszenz deutet. Anhand von magnetischen Messungen konnte der Paramagnetismus der Proben nachgewiesen werden.

Bei diesem Material sollten sich auch zukünftige Arbeiten mit der Frage der Clusterbildung beschäftigen. Zwar konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass es in diesem Material zur Bildung von Clustern kommt, die ungewöhnliche Form der optischen Absorptionsspektren konnte allerdings nicht hinreichend erklärt werden. Unter diesem Gesichtspunkt sollte vor allem die Frage einer eventuellen Verbreiterung der elektronischen Übergänge oder des Auftretens neuer elektronischer Zustände im Vordergrund stehen.

Weiterhin sollte versucht werden, die gemessenen ESR-Spektren der höheren Konzentrationen zu modellieren. Anhand der so gewonnenen Parameter können dann weitere Aussagen über die Umgebung der eingebauten Mn^{2+} -Ionen gemacht werden, was wiederum die Interpretation der Reflexionsspektren erleichtern kann.

6.2.2 Das System $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$

Im Gegensatz zu den in Kapitel 6.2.1 vorgestellten mangandotierten Proben weisen die cobaltdotierten Proben eine intensiv grüne Färbung auf, s. Abb. (6-36).

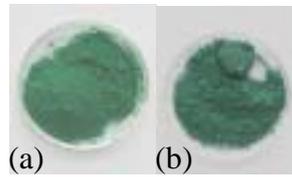


Abbildung 6-36: Farbeindruck des Co-dotierten Zinkoxidsulfids bzw. Zinkoxids. Die genauen Zusammensetzungen sind $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ (a) bzw. $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$ (b).

Mit Hilfe des in Abb. (6-37) gezeigten Tanabe-Sugano-Diagramms wurden die Energien der zu erwartenden Übergänge abgeschätzt. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die in der Literatur zu findenden Tanabe-Sugano-Diagramme für oktaedrische Kristallfelder gelten. Zur Bestimmung der zu erwartenden Übergänge eines tetraedrisch koordinierten Co^{2+} -Ions (d^7) ist ein Diagramm für ein oktaedrisch koordiniertes d^3 -Ion zu betrachten (Burns 1993).

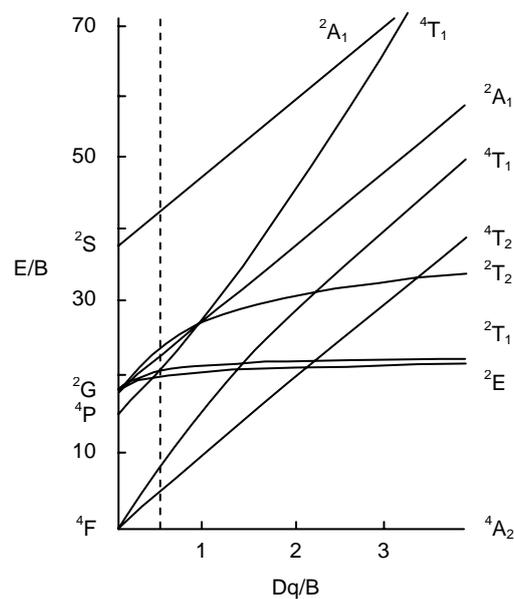


Abbildung 6-37: Tanabe-Sugano-Diagramm für tetraedrisch koordinierte d^7 -Ionen (bzw. oktaedrisch koordinierte d^3 -Ionen). Die gestrichelte Linie zeigt die energetische Lage der zu erwartenden Übergänge eines Co^{2+} -Ions in ZnO an ($Dq = 390 \text{ cm}^{-1}$, $B = 775 \text{ cm}^{-1}$, Weakliem 1962).

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Freie Co^{2+} -Ionen besitzen den Grundterm ${}^4\text{F}$, der im tetraedrischen Kristallfeld zu einem ${}^4\text{A}_2$ -Term wird (Burns 1993). Nach den in Kapitel 3.5 beschriebenen Auswahlregeln werden zunächst Übergänge in die Zustände ${}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{F}$), ${}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{F}$) und ${}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{P}$) erwartet, die allesamt spinerlaubt sind. Die bei Raumtemperatur aufgezeichneten Spektren zeigt Abb. (6-38).

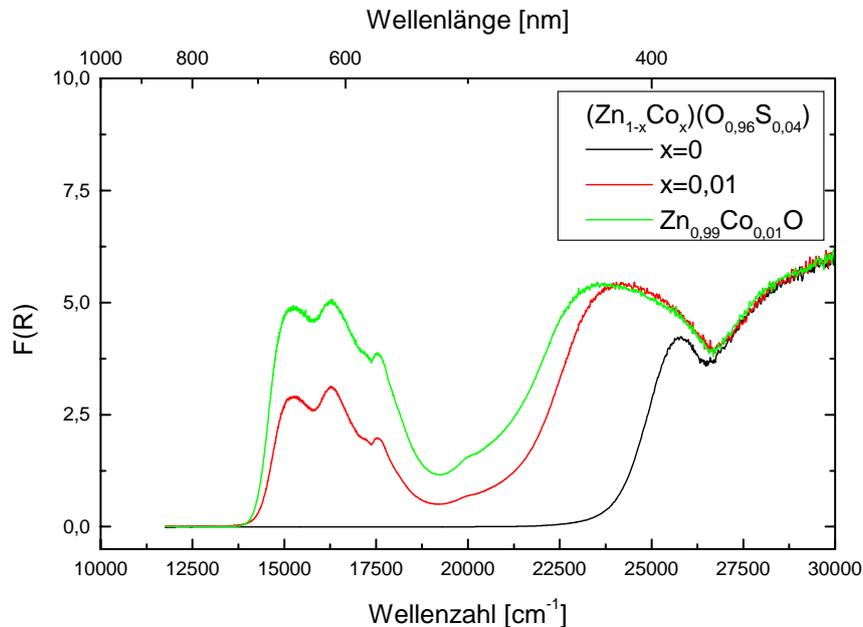


Abbildung 6-38: Diffuse Reflexionsspektren von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ und $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$ im Vergleich zum undotierten Wirtsmaterial.

Eine Zuordnung der Banden soll exemplarisch an der Probe der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ erfolgen. Durch den Übergang ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$ kann die Kristallfeldaufspaltung Δ_t direkt aus dem Spektrum abgelesen werden (Burns 1993). Dieser Übergang ist im Bereich um 4000 cm^{-1} zu erwarten (Weakliem 1962). In Abb. (6-39) ist das diffuse Reflexionsspektrum der Probe $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ im NIR-Vis-Bereich zu sehen.

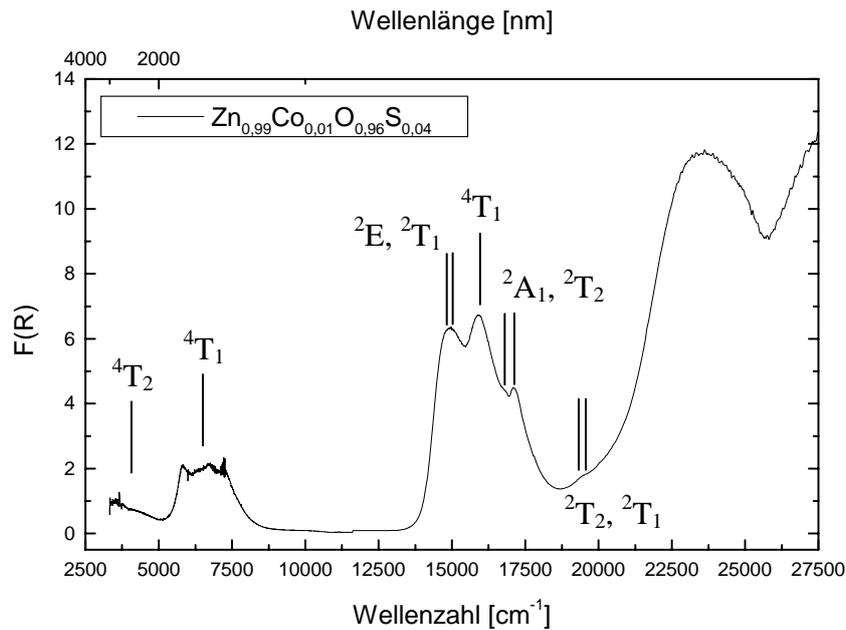


Abbildung 6-39: Diffuses Reflexionsspektrum von $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ mit zugeordneten Übergängen.

Anhand des Spektrums wird Δ_r zu 3600 cm^{-1} bestimmt. Der Übergang ${}^4\text{T}_1$ bei 6500 cm^{-1} zeigt aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung (LS-Kopplung) eine stark ausgeprägte Struktur (Reinen 1970).

Das bei 16300 cm^{-1} auftretende Bandensystem wird den Übergängen ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{G})$, ${}^2\text{T}_1(\text{G})$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1(\text{G})$, ${}^2\text{T}_2(\text{G})$ zugeordnet (Reinen 1970). Die intensitätsschwache Bande bei 19500 cm^{-1} wird Übergänge in höhere Spaltterme (${}^2\text{H}$) (Weakliem 1962) zugeordnet. (Anmerkung: Diese Spaltterme sind in Tanabe-Sugano-Diagrammen, s. Abb. (6-37), nicht eingetragen.)

Durch diese Bandenzuordnung ist es möglich, den Racah-Parameter B für Co^{2+} -Ionen in diesem Wirtsgitter zu bestimmen. Dazu wird das experimentelle Spektrum mit dem Tanabe-Sugano-Diagramm verglichen, s. Abb. (6-40). Durch Projektion der beobachteten Übergänge aus dem experimentellen Spektrum auf die Energietermlinien kann der Racah-Parameter B auf der x-Achse des Diagramms durch Einsetzen in das Verhältnis Dq/B bestimmt werden. Im vorliegenden Fall wird B zu 644 cm^{-1} bestimmt.

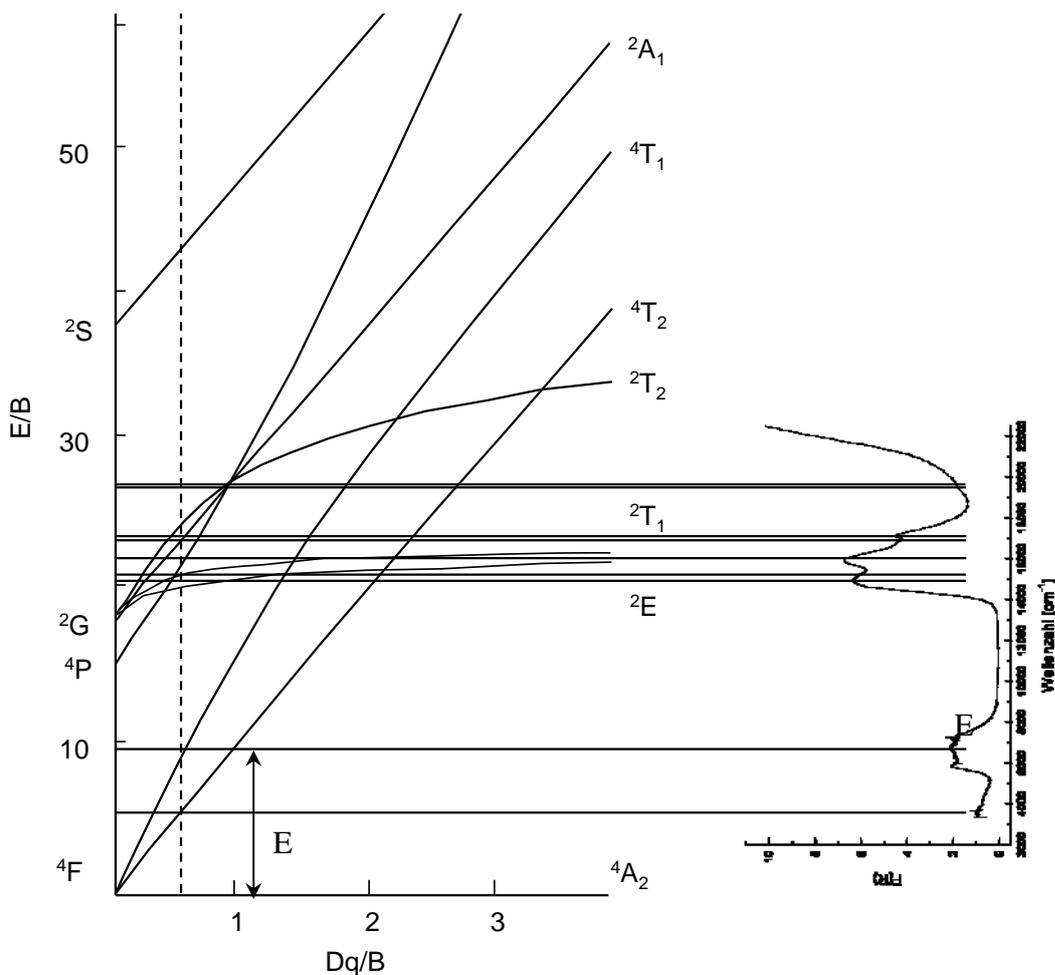


Abbildung 6-40: Ligandenfeldübergänge im System $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ zusammen mit dem Tanabe-Sugano-Diagramm. Da die einzelnen Übergänge eines Absorptionsspektrums den Energietermlinien im Tanabe-Sugano-Diagramm entsprechen, ist es bei Kenntnis des Wertes für Dq möglich, den Racah-Parameter B durch Vergleich der Energiedifferenzen (Abstände der Energietermlinien) durch Extrapolation auf die x-Achse zu bestimmen. In diesem Fall kann Dq direkt aus dem experimentellen Spektrum (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$) bestimmt werden, s. Tab. (6-7).

Die experimentell bestimmten Werte werden in Tab. (6-7) mit Werten für $\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$ aus der Literatur verglichen.

Tabelle 6-7: Vergleich der experimentell bestimmten Parameter Dq und B mit Werten aus der Literatur.

	diese Arbeit	Weakliem 1962		Reinen 1970	Burns 1993
Dq [cm^{-1}]	360	390 ($\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$)	375 ($\text{ZnS}:\text{Co}^{2+}$)	400	390
B [cm^{-1}]	644	775 ($\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$)	610 ($\text{ZnS}:\text{Co}^{2+}$)	750	700

Wie anhand der Werte in Tab. (6-7) zu sehen ist, stimmen die experimentell bestimmten Parameter Dq und B gut mit der in der Literatur überein. Dabei ist allerdings anzumerken, dass die Zusammensetzung des untersuchten Systems ($\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$) zwischen den beiden Chalkogeniden ZnO bzw. ZnS liegt und in der Literatur lediglich Werte für die reinen

Chalkogenide zu finden sind. Deshalb sind experimentelle Werte für Dq und B zu erwarten, die zwischen den reinen Chalkogeniden liegen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Reflexionsspektren von $Zn_{1-x}Co_xO_{1-y}S_y$ zeigen das für Co^{2+} -Ionen charakteristisches Bandensystem im Bereich von 13500 cm^{-1} bis 19000 cm^{-1} . Dieses System besteht aus vier einzelnen elektronischen Übergängen, die durch Vergleich mit theoretisch berechneten Werten zugeordnet werden können.

Sowohl fluoreszenzspektroskopische Messungen als auch ESR-Messungen würden sich bei diesem System zur weiterführenden Untersuchung anbieten. Anhand dieser Methoden können weitere Informationen über Struktur bzw. den Einbau der Co^{2+} -Ionen erhalten werden. Weiterhin wäre die Untersuchung einer Mischungsreihe $Zn_{0,99}Co_{0,01}O_{1-x}S_x$ sehr interessant, um die Abhängigkeit der Parameter Dq und B vom Schwefelgehalt zu bestimmen. Auch eine Untersuchung des Einflusses des Co-Gehalts auf die spektroskopischen Eigenschaften und Parameter dieses Materials wäre sehr interessant.

6.3 Das System $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}:\text{Cr}^{3+}$

Die Untersuchungen am System $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}:\text{Cr}^{3+}$ mit der Zusammensetzung $x = 0,25$ erfolgten an zwei unterschiedlich orientierten Einkristallen. Die Konzentration von Chrom beträgt im Fall der Orientierung (001) 0,5 w%, im Fall der Orientierung (100) 0,7 w% (H. Schneider, private Mitteilung). Zunächst wurden die Orientierungen ((001) und (100)) mit Laue-Rückstreu-Aufnahmen überprüft. Die Messungen ergaben geringe Abweichungen von 2° und liegen somit in den angegebenen Toleranzen. Bei diesen Röntgenexperimenten kam es zu einer rötlichen Färbung der Kristalle; auf dieses Phänomen wird am Ende dieses Kapitels noch einmal gesondert eingegangen.

Mit Hilfe des Tanabe-Sugano-Diagramms für d^3 -Ionen, Abb. (6-41) und den Literaturwerten für $Dq = 1885 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 618 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. (6-8), Ikeda et al. 1992) können die zu erwartenden Übergänge eines Cr^{3+} -Ions in Mullit abgeschätzt werden. Die gestrichelte Linie in Abb. (6-41) zeigt die energetische Lage sowie Reihenfolge zu erwartender Übergänge an.

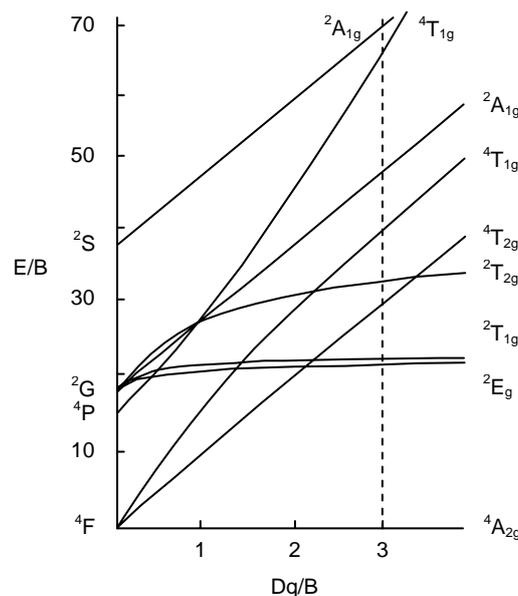


Abbildung 6-41: Tanabe-Sugano-Diagramm für oktaedrisch koordinierte d^3 -Ionen. Die gestrichelte Linie zeigt die energetische Lage der zu erwartenden Übergänge eines Cr^{3+} -Ions in Mullit an ($Dq = 1885 \text{ cm}^{-1}$, $B = 618 \text{ cm}^{-1}$, Ikeda et al. 1992).

Der Grundterm eines freien d^3 -Ions ist $4F$, der im oktaedrischen Kristallfeld zu $4A_{2g}$ wird. Die zu erwartenden Übergänge sind, wie aus Abb. (6-41) zu entnehmen ist, $4A_{2g} \rightarrow 2E_g(2G)$, $4A_{2g} \rightarrow 1T_{1g}(2G)$, $4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}(4F)$, $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(4F)$ und $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(4P)$.

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die optischen Spektren bei Raumtemperatur sind in Abb. (6-42) und (6-43) dargestellt. Die Peaks der experimentellen Spektren zeigen eine deutliche Asymmetrie, was auf eine Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie hindeuten kann. Dieses Verhalten wurde auch schon von Ikeda et al. 1992 sowie von Fischer, Schneider 2000 beobachtet. In ihrer Arbeit ordnen Ikeda et al. 1992 das Auftreten dieser Asymmetrie einer regulären Oktaederposition der Cr^{3+} -Ionen (Substitution der Al^{3+} -Ionen) und einer „Channel“-Position im Zwischengitter zu, deren Symmetrie einem verzerrten Oktaeder entspricht. Diese zweite Gitterlage für Cr^{3+} -Ionen führt zu weiteren Übergängen und kann die beobachteten experimentellen Spektren erklären. Die Zuordnung der Übergänge zu den Positionen ist in Abb. (6-42) und (6-43) dargestellt.

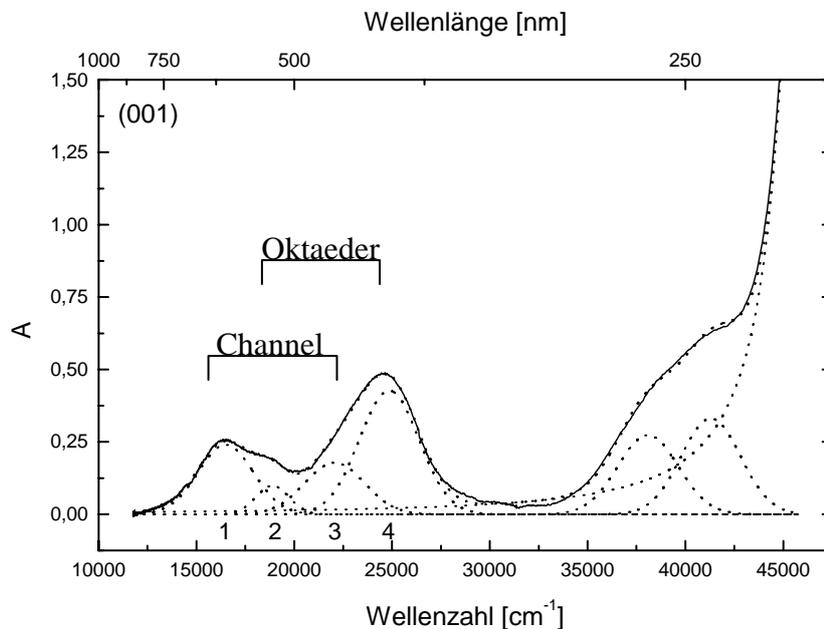


Abbildung 6-42: Kurvenanalyse des Absorptionsspektrums von Cr-Mullit der Orientierung (001) bei Raumtemperatur ($d = 1,00$ mm). Ebenfalls dargestellt ist die Zuordnung der elektronischen Übergänge 1, 2, 3 und 4 zu den beiden Positionen im Kristall nach Ikeda et al. 1992.

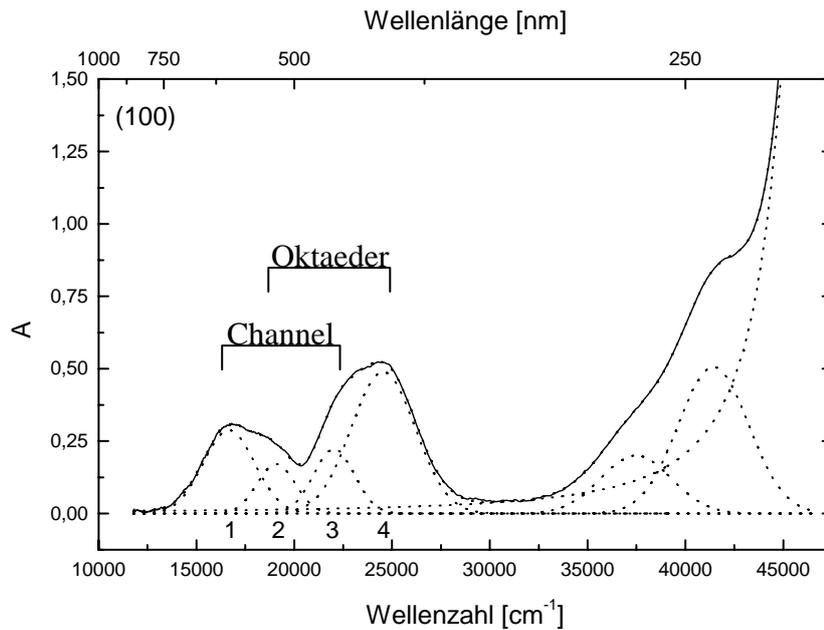


Abbildung 6-43: Kurvenanalyse des Absorptionsspektrums von Cr-Mullit der Orientierung (100) bei Raumtemperatur ($d = 1,14$ mm). Ebenfalls dargestellt ist die Zuordnung der elektronischen Übergänge 1, 2, 3, 4 zu den beiden Positionen im Kristall nach Ikeda et al. 1992.

Durch die kurvenanalytische Auswertung der Spektren unter Annahme einer oktaedrischen Koordination der Cr^{3+} -Ionen kann die Kristallfeldaufspaltung Δ_o direkt bestimmt werden, da die ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ Übergänge 1 bzw. 2, s. Abb. (6-42) und (6-43), der Kristallfeldaufspaltung Δ_o bzw. $10Dq$ der Channel- bzw. Oktaederspezies der Cr^{3+} -Ionen entsprechen (Burns 1993):

$$\Delta_o = \tilde{\nu}_1 \quad (6-17)$$

Die Energien der Übergänge 3 bzw. 4 seien mit $\tilde{\nu}_2$ bezeichnet. Anhand der kurvenanalytischen Auswertung kann sodann nach

$$B = \frac{(2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)}{(27\nu_1 - 15\nu_2)} \quad (6-18)$$

der Racah-Parameter B berechnet werden (Burns 1993).

Die so erhaltenen Werte werden in der folgenden Tabelle (6-8) mit den Werten von Ikeda et al. 1992 verglichen.

Tabelle 6-8: Vergleich der aus der Kurvenanalyse bestimmten Werte mit Daten aus der Literatur.

	1 [cm ⁻¹]	2 [cm ⁻¹]	3 [cm ⁻¹]	4 [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	Δ_o [cm ⁻¹]
Zwei-Platz-Modell (001)	16323	19050	22903	25228	660 (Channel) 585 (Oktaeder)	16323 (Channel) 19050 (Oktaeder)
Zwei-Platz-Modell (100)	16454	18808	22638	25117	607 (Channel) 602 (Oktaeder)	16454 (Channel) 18808 (Oktaeder)
Ein-Platz-Modell (001)	24066		17687		619	17687
Ein-Platz-Modell (100)	23878		17631		603	17631
Literatur (Pulver) (Ikeda et al. 1992)	Oktaeder [cm ⁻¹]		Channel [cm ⁻¹]			
${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	25300		22600			
${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	18850		15800			
B	618		699			
Δ_o	18850		15800			

Der Vergleich der Werte für den Racah-Parameter B und der Kristallfeldaufspaltung Δ_o zeigt deutliche Abweichungen zwischen den Werten aus der Literatur (Ikeda et al. 1992) und den hier bestimmten Werten, s. Tab. (6-8) – insbesondere im Fall der Channel-Position. Nach Burns 1993 können die Racah-Parameter B sowie die Kristallfeldaufspaltung Δ_o für nominell

oktaedrisch koordinierte Cr^{3+} -Ionen zwischen $430 \text{ cm}^{-1} \leq B \leq 840 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $15400 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta_o \leq 17700 \text{ cm}^{-1}$ variieren.

Das Auftreten der asymmetrischen Absorptionen im optischen Spektrum von chromdotiertem Mullit kann allerdings auch durch geeignete Annahmen bezüglich der realen lokalen Symmetrie der Cr^{3+} -Ionen erklärt werden. Ikeda et al. 1992 schlugen für die lokale Symmetrie der Cr^{3+} -Ionen eine C_{2h} -Symmetrie ($2/m$) vor, die einem verzerrten Oktaeder entspricht. Durch die Verwendung von Korrelationstabellen wurden die elektronischen Übergänge eines Ions mit C_{2h} -Symmetrie bestimmt; als Ausgangspunkt diente die zunächst angenommene O_h -Symmetrie. Die folgende Abb. (6-44) zeigt schematisch die veränderte Aufspaltung der elektronischen Übergänge, wenn die Symmetrie von O_h auf C_{2h} erniedrigt wird. Das ${}^4T_{2g}$ - und das ${}^4T_{1g}$ -Niveau spalten in jeweils drei Terme auf, wodurch insgesamt sechs Übergänge ermöglicht werden. Im optischen Spektrum sind davon allerdings nur vier Übergänge im Vis-Bereich zu beobachten, s. Abb. (6-42, 43). Durch die Erniedrigung der Symmetrie von O_h auf D_{4h} , die einem tetragonal verzerrten Oktaeder entspricht, wird in Übereinstimmung mit dem Experiment die korrekte Anzahl von Übergängen erzielt. In diesem Fall spalten das ${}^4T_{2g}$ - und das ${}^4T_{1g}$ -Niveau in jeweils zwei Energieniveaus auf, s. Abb. (6-44).

Für den Fall, dass die Cr^{3+} -Ionen in Mullit einen Gitterplatz besetzen, wird ein „Ein-Platz-Modell“ angenommen, s. Abb. (6-44), dem eine reduzierte Symmetrie zugrunde liegt. Die Werte für das Ein-Platz-Modell wurden durch Mittelung der Übergangsenergien 1 und 2 sowie 3 und 4 der jeweiligen Orientierung bestimmt, s. Tab. (6-8).

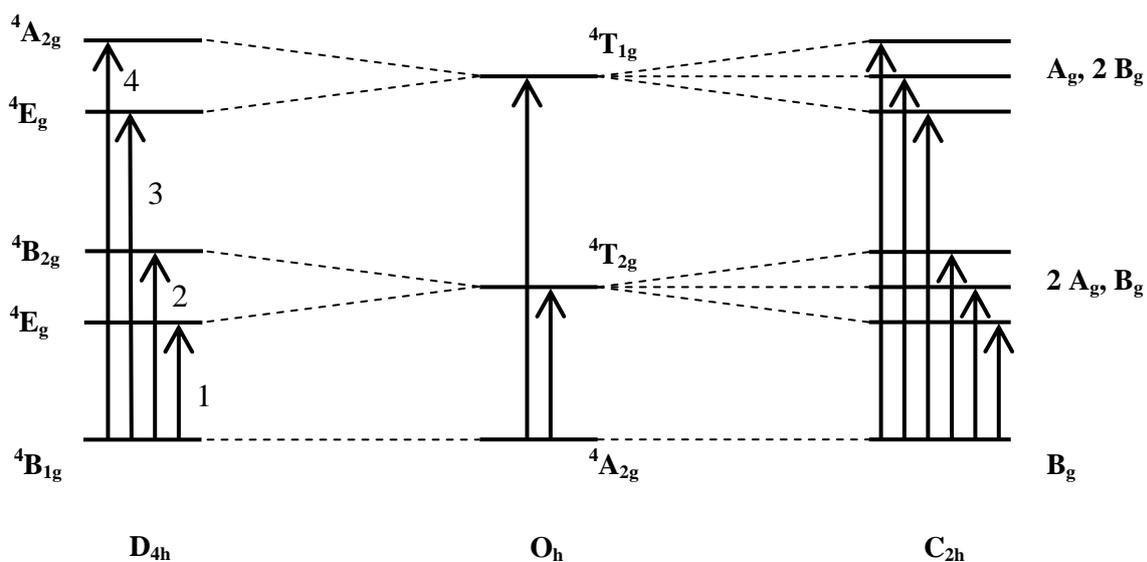


Abbildung 6-44: Aufspaltung der Energiterme bei Erniedrigung der Symmetrie von O_h auf C_{2h} bzw. D_{4h} .

Die D_{4h} -Symmetrie kann also das optische Spektrum von chromdotiertem Mullit mit nur einem Gitterplatz erklären. Weiterhin wird dieses Modell durch die nahezu gleichen Racah-Parameter B für beide Kristallorientierungen gestützt, s. Tab. (6-8). Generell gilt, dass der Parameter B keine Orientierungsabhängigkeit zeigen sollte, wie es im Rahmen des Zwei-Platz-Modells in Tab. (6-8) festgestellt wurde.

Im Rahmen der Untersuchung dieses Materials wurden außerdem optische Messungen mit polarisiertem Licht durchgeführt, wodurch eine Einstrahlung entlang einer Kristallachse ermöglicht wird, s. Abb. (6-45). Die Zuordnung der Spektren zu den Achsen wurde mit Hilfe von Dr. M. Taran, Akademie der Wissenschaften Kiew, durchgeführt.

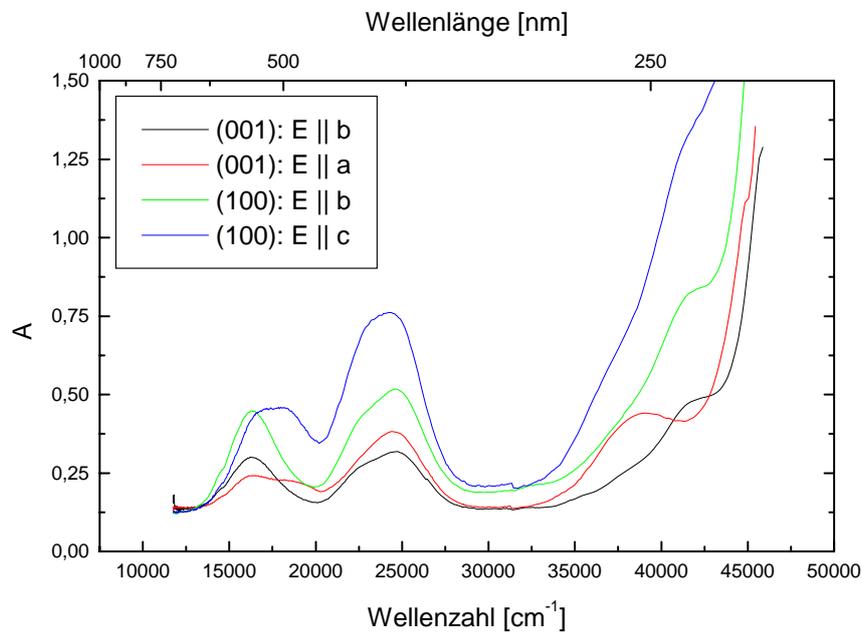


Abbildung 6-45: Absorptionsspektren von Cr-Mullit gemessen mit polarisiertem Licht. Die Zuordnung der einzelnen Achsen ist in der Legende zu finden.

Die orientierungsabhängigen Spektren bestätigen die Existenz von insgesamt vier Übergängen im Bereich von 10000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1} , s. Abb. (6-46) und untermauern damit das vorgeschlagene 1-Platz-Modell.

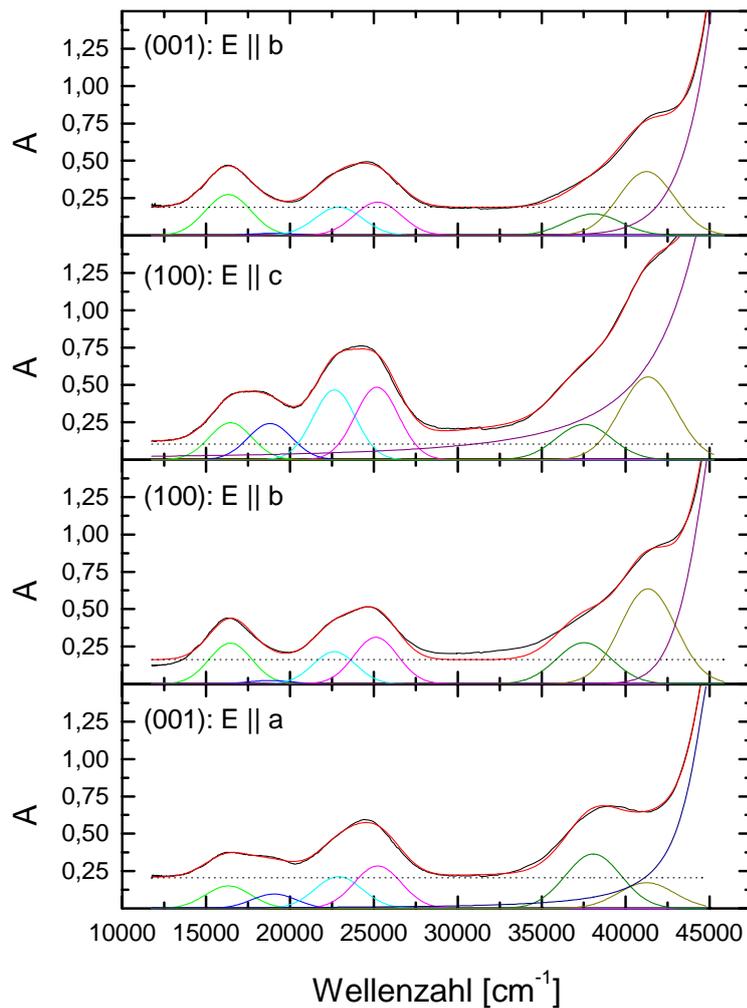


Abbildung 6-46: Kurvenanalytische Auswertung der orientierungsabhängigen Absorptionsspektren von Cr-Mullit mit Gauß-Kurven.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Um weitere Informationen über die Art der von den Cr^{3+} -Ionen belegten Gitterplätze in Mullit zu erhalten, wurde die Orientierung (100) mittels Fluoreszenz-Spektroskopie sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen untersucht ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$). Dabei wurde eine breite Lumineszenzbande bei etwa 13000 cm^{-1} gefunden, die dem Übergang ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ zugeordnet wird (Henderson, Imbusch 1989), s. Übergang 1 in Abb. (6-47) und Tanabe-Sugano-Diagramm in Abb. (6-41). Die Breite dieser Lumineszenzbande nimmt erwartungsgemäß mit sinkender Temperatur ab.

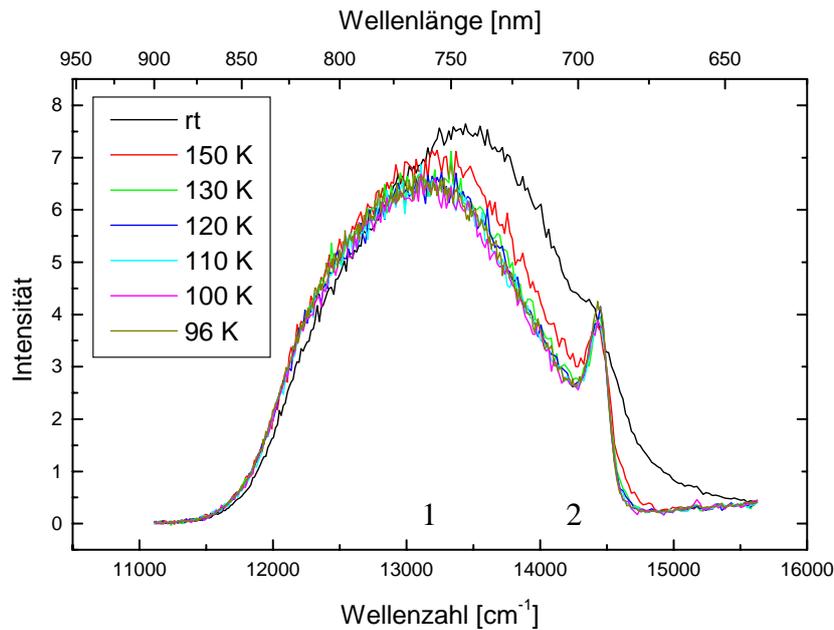


Abbildung 6-47: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzspektren von Cr-Mullit (100), $d = 1,137$ mm.

Dasselbe Verhalten zeigt der im Raumtemperatur-Spektrum zunächst nur als Schulter bei etwa 14500 cm^{-1} zu erkennende Übergang ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_2$ (Henderson, Imbusch 1989), s. Übergang 2 in Abb. (6-47). Auch dieser Übergang wird mit sinkender Temperatur schmaler und besitzt bei 96 K eine Breite von etwa 100 cm^{-1} .

Anhand der zuvor aus den elektronischen Absorptionsspektren bestimmten Werte für den Racah-Parameter B nach dem Ein-Platz-Modell ($B(001) = 619\text{ cm}^{-1}$, $B(100) = 603\text{ cm}^{-1}$) können die zu erwartenden Energien der Übergänge beider Positionen aus dem Verhältnis E/B sowie Dq/B , s. Abb. (6-41), bestimmt werden. Dabei ergeben sich für beide Orientierungen nach dem Ein-Platz-Modell die folgenden Werte, die sehr gut mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmen.

	(001)	(100)
$E(1)\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	12999	12663
$E(2)\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	14237	14869

Da der Übergang 2, s. Abb. (6-47), eine Breite von etwa 100 cm^{-1} aufweist, kann durch die Berechnung der Übergangsenergien eine Entscheidung bezüglich der Anzahl der von Cr^{3+} besetzten Gitterplätze getroffen werden. Im Fall von zwei unterschiedlichen Gitterlagen für die Cr^{3+} -Ionen in Mullit und mit ihren entsprechend verschiedenen B -Parametern, s. Tab. (6-

8) sollte der Übergang 2 eine sichtbare Aufspaltung zeigen. Jedoch kann im experimentellen Spektrum, Abb. (6-47), nur eine Emissionslinie bei etwa 14500 cm^{-1} beobachtet werden, die keine Aufspaltung zeigt. Anhand dieses Ergebnisses ist anzunehmen, dass das Cr^{3+} -Ion nur einen Gitterplatz in Mullit belegt, was mit der obigen Vermutung aus der UV/Vis/NIR-Spektroskopie basierend auf der Annahme einer reduzierten Symmetrie für die Cr^{3+} -Ionen in Einklang steht.

Temperaturabhängige UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Neben den schon vorgestellten Messungen bei Raumtemperatur wurden auch Messungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt.

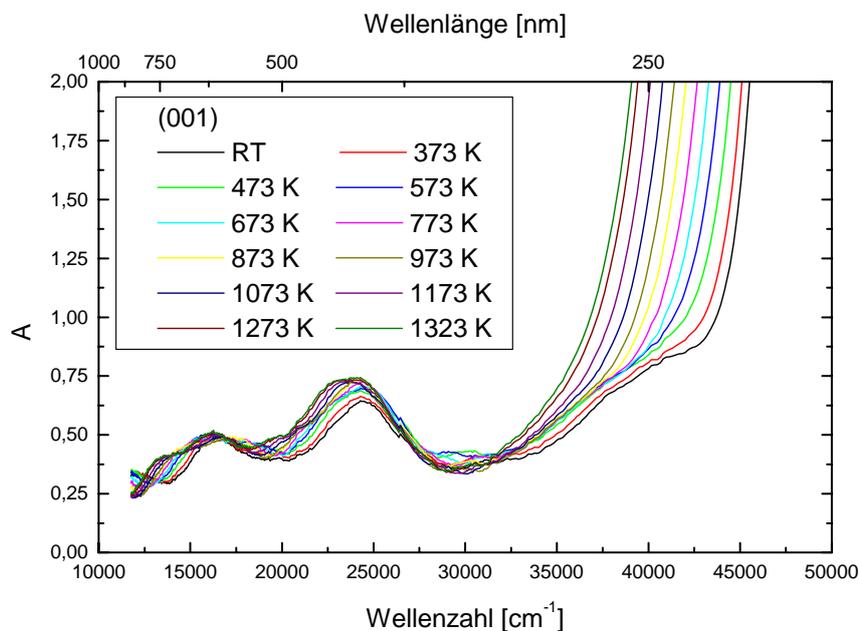


Abbildung 6-48: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von Cr-Mullit der Orientierung (001), $d = 1,00\text{ mm}$.

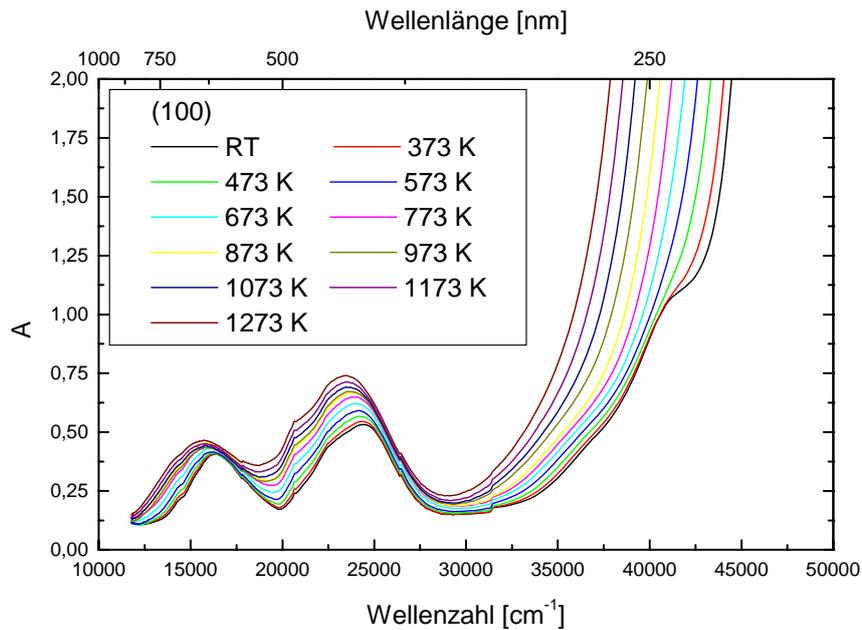


Abbildung 6-49: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von Cr-Mullit der Orientierung (100), $d = 1,137$ mm.

In den experimentellen Spektren ist neben einer Intensitätszunahme der elektronischen Übergänge auch eine Verschiebung der Bandkante zu kleineren Energien zu erkennen, s. Abb. (6-48) und (6-49).

Molekulardynamische Simulationen (Lacks et al. 2005) und Messungen der Wärmekapazität (Schneider 2004) von Mullit deuten auf einen Phasenübergang bei etwa 1500 K hin. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eigens ein spezieller Ofen gebaut (s. Kap. 5.1.1), der Temperaturen von bis zu 1573 K erlaubt, um diesen Phasenübergang mit Hilfe der optischen Spektroskopie zu untersuchen. Im optischen Experiment sollte sich ein Phasenübergang durch systematische Änderungen im gemessenen Spektrum zeigen. In Abb. (6-50) sind die Spektren dieser Temperaturmessreihe zusammengefasst.

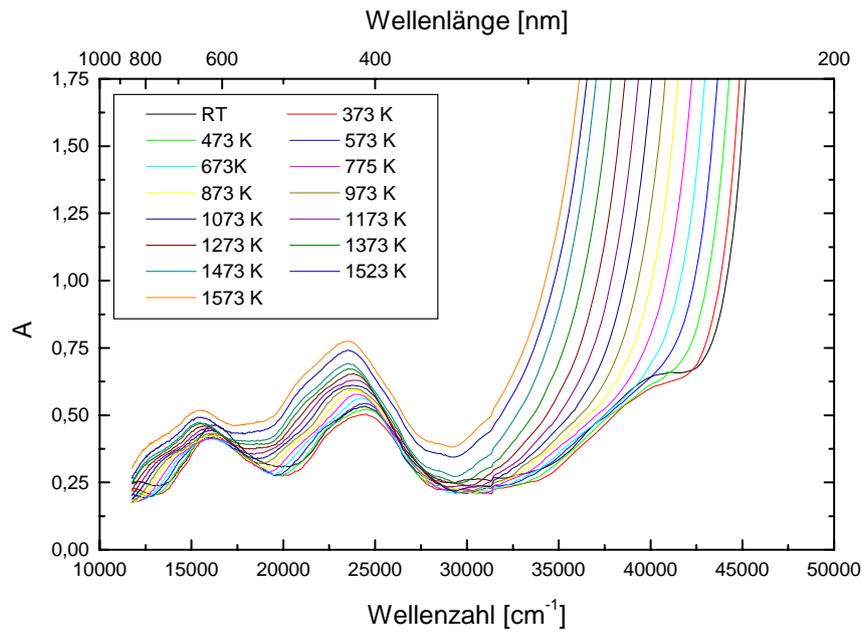


Abbildung 6-50: Absorptionsspektren von Cr-Mullit (100) bei den höchstmöglichen Temperaturen, $d = 1,137$ mm.

Wie der Spektren-Serie zu entnehmen ist, kann mit steigender Temperatur lediglich eine Verschiebung der Absorptionskante sowie eine Verbreiterung und Verschiebung der einzelnen elektronischen Übergänge zu kleineren Wellenzahlen beobachtet werden. In Abb. (6-51) sind die Übergangsenergien der einzelnen Übergänge 1, 2, 3 und 4, s. Abb. (6-42, 43), als Funktion der Temperatur dargestellt.

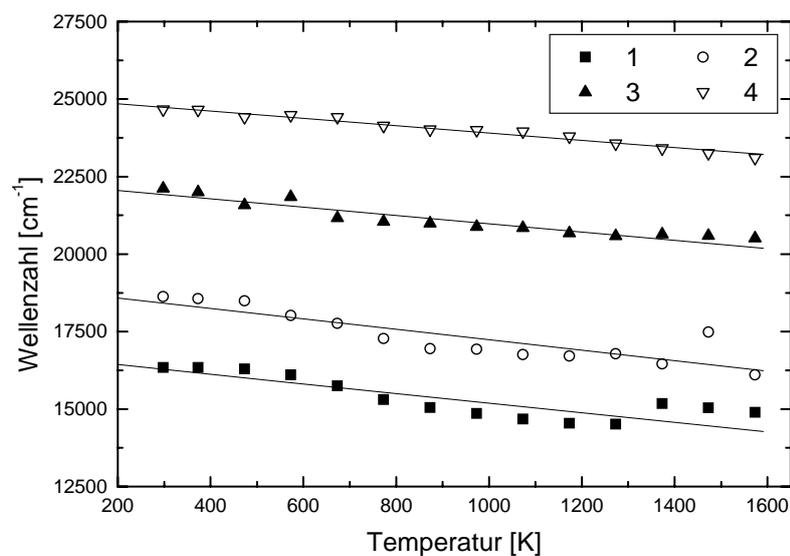


Abbildung 6-51: Temperaturabhängigkeit der optischen Übergänge von Cr-Mullit (100). Ein Phasenübergang kann nicht beobachtet werden.

Eine deutlich sichtbare Veränderung der Übergangsenergien infolge einer Phasenumwandlung, die mit einer Änderung der lokalen Symmetrie einhergehen sollte, wurde im untersuchten Temperaturbereich nicht festgestellt. Stattdessen zeigen die einzelnen Übergangsenergien im untersuchten Temperaturbereich nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur; ein Phasenübergang konnte nicht beobachtet werden.

Aus den experimentellen Spektren wurden die Bandkantenenergien nach dem in Kap. 6.1 vorgestellten Verfahren unter Verwendung der Tauc-Gleichung, Gl. (6-10), berechnet. Der Exponent m wurde jeweils zu $m = 1/2$ gewählt.

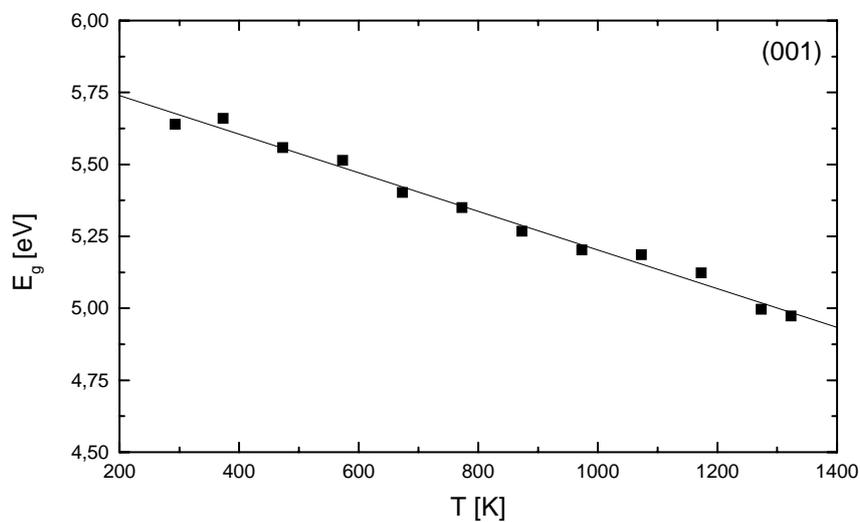


Abbildung 6-52: Temperaturabhängigkeit der Bandkantenenergie von Cr-Mullit (001).

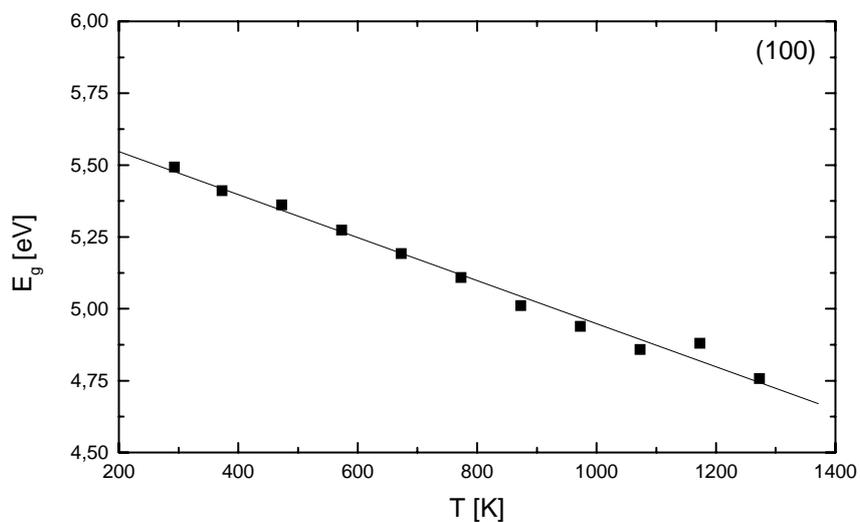


Abbildung 6-53: Temperaturabhängigkeit der Bandkantenenergie von Cr-Mullit (100).

Die Temperaturabhängigkeiten, s. Abb. (6-52) und (6-53), für die beiden Kristallorientierungen wurden durch lineare Regression der Datenpunkte zu

$$(001): E_g(T) = \left(-6,72 \cdot 10^{-4} \pm 0,24 \cdot 10^{-4}\right) \frac{eV}{K} \cdot T + (5,87 \pm 0,02) eV \quad (6-19a)$$

$$(100): E_g(T) = \left(-7,48 \cdot 10^{-4} \pm 0,28 \cdot 10^{-4}\right) \frac{eV}{K} \cdot T + (5,69 \pm 0,02) eV \quad (6-19b)$$

bestimmt. Wie für einen ionischen Festkörper zu erwarten ist, liegt die auf 0 K extrapolierte Bandkantenenergie mit 5,89 eV bzw. 5,69 eV sehr hoch.

Aus den temperaturabhängigen Messungen kann durch die energetische Verschiebung der einzelnen Übergänge auch der thermische Ausdehnungskoeffizient bestimmt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Übergänge 1 und 2, s. Abb. (6-42, 43) ist in Abb. (6-54) dargestellt und wird wie nachfolgend beschrieben ausgewertet.

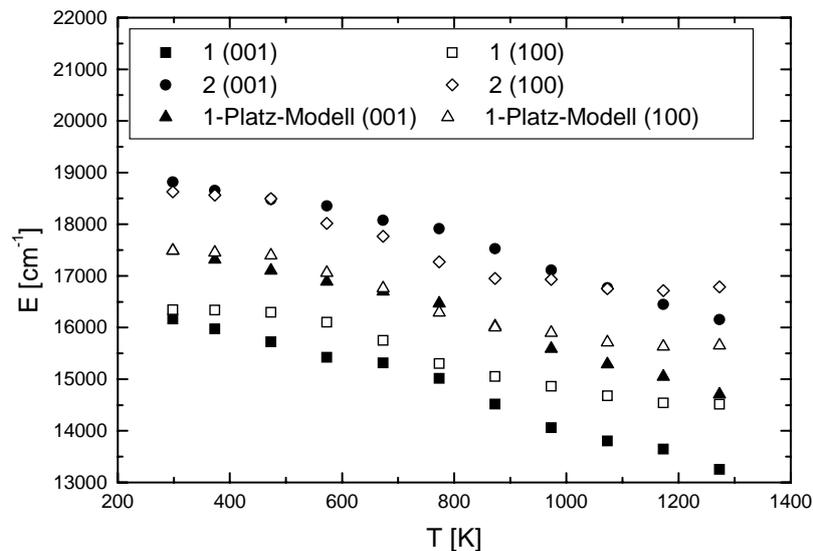


Abbildung 6-54: Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergien 1 und 2 der beiden Kristallorientierungen. Ebenfalls dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit nach dem 1-Platz-Modell.

Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α gilt bei konstantem Druck:

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p \quad (6-20a)$$

Die Integration liefert:

$$\alpha \int_{T_0}^T dT = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} \quad (6-20b)$$

$$l = l_0 \exp[\alpha(T - T_0)] \quad (6-20c)$$

In Kapitel 3.3 wurde die Kristallfeldaufspaltung Δ_o zu

$$\Delta_o = \frac{5}{3} \frac{Z_L e^2}{R_{ak}^5} r^4 \quad (6-21a)$$

definiert, wobei R_{ak} der mittlere Abstand der Anionen und Kationen ist. Dieser Abstand der Anionen und Kationen ist zur Länge l aus Gl. (6-20c) proportional.

$$l \propto \Delta_o^{-\frac{1}{5}} \quad (6-21b)$$

Daher ergibt sich

$$\alpha(T - T_0) = \ln \left(\frac{\Delta_o(T_0)}{\Delta_o(T)} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (6-22a)$$

$$\alpha \cong \frac{1}{5\Delta_o} \left(\frac{\Delta_o - \Delta}{T - T_0} \right) \quad (6-22b)$$

Durch eine geeignete Auftragung kann der thermische Expansionskoeffizient α aus der Steigung berechnet werden. Dabei ergeben sich die in Tab. (6-9) zusammengefassten Werte für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Tabelle 6-9: Vergleich der aus den Absorptionsspektren ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten für chromdotiertes Mullit mit Werten aus der Literatur.

	(001)			(100)			Literatur
	1	2	1-Platz-Modell	1	2	1-Platz-Modell	
α [10^{-6} K^{-1}]	41,4 $\pm 1,5$	33 $\pm 1,7$	36,8 $\pm 1,4$	29,1 $\pm 1,9$	25,9 $\pm 2,5$	27,4 $\pm 2,1$	4,9

Der Vergleich mit dem in der Literatur angegebenen Wert, $\alpha = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Brunauer et al. 2001), zeigt eine deutliche Abweichung um eine Größenordnung. Diese Abweichungen von dem in der Literatur angegebenen Wert können teilweise dadurch erklärt werden, dass hier eine lokale Sonden-Methode (optische Spektroskopie) und eine Streuungsmethode (Neutronenstreuung) miteinander verglichen werden. Nach Langer 2001 stellen Experimente, die auf Streuungsmethoden basieren, eine virtuelle Annäherung an den Kristall dar, bei der lokale Relaxationsphänomene außer Acht gelassen werden. Zusätzlich dazu können kovalente Bindungsanteile der Chrom-Sauerstoff-Bindung zu einer derartigen Abweichung vom Literaturwert diskutiert werden. Diese Art der Bindung wird in dem zugrunde liegenden Modell, das auf Punktladungen und elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, nicht berücksichtigt. Dieser Vergleich zeigt, dass das zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten angewandte Modell nicht geeignet ist.

Strahlenschäden am System $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x} \cdot \text{Cr}^{3+}$

Bei der Bestrahlung der Kristalle in den zur Bestimmung der Kristallorientierung durchgeführten Laue-Rückstreu-Experimenten (Beschleunigungsspannung 40 keV, Cu-K α -Strahlung) wurde eine deutliche Rotfärbung der grünen Einkristalle beobachtet. Eine solche Verfärbung wurde auch schon von Govinda 1976 am System $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$ sowie von Perekalina et al. 2002 am System $\text{KLiSO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$ bei Bestrahlung beobachtet und wurde auf die Bildung von Cr^{6+} -Ionen nach



zurückgeführt (vgl. auch Holleman, Wiberg 1995)

Diese durch Röntgenstrahlung induzierte Oxidation war durch eine thermische Behandlung der Einkristalle an Luft komplett reversibel. Die Kinetik dieses „Ausheil-Prozesses“ soll im Folgenden näher am Beispiel des Einkristalls der Orientierung (100) vorgestellt und diskutiert werden.

Abb. (6-55) zeigt den Vergleich der Absorptionsspektren von bestrahltem und unbestrahltem Einkristall. Nach einer Bestrahlungsdauer von 29 h verändert sich das optische Spektrum des bestrahlten Kristalls nicht mehr, daher ist anzunehmen, dass nach dieser Bestrahlungsdauer ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

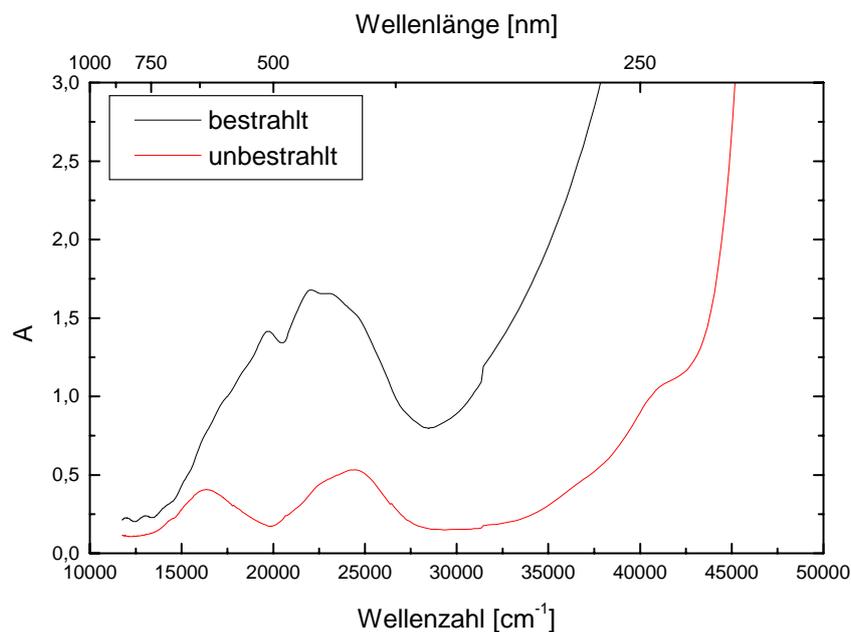


Abbildung 6-55: Absorptionsspektrum von bestrahltem und unbestrahltem Cr-Mullit (100) bei Raumtemperatur.

Die Untersuchung der Kinetik erfolgte bei 489 K und 548 K. Der Verlauf der Intensität wurde bei den Wellenlängen 584 nm (17123 cm^{-1}), 552 nm (18116 cm^{-1}) und 415 nm (24096 cm^{-1}) verfolgt.

Die Auswertung erfolgt zunächst unter Anwendung der folgenden Lösung der Differentialgleichung

$$A(t) = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{Dt(2n+1)^2 \pi^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2}\right) \quad (6-24)$$

für eine eindimensionale Diffusion in eine planparallele dünne Scheibe der Dicke d (Carslaw, Jaeger 1959). Die anhand der Fits bestimmten Diffusionskoeffizienten D , s. Tab. (6-10), liegen alle in der Größenordnung $\sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und zeigen nur eine geringe Varianz. Auffällig ist allerdings, dass bei einer Temperaturerhöhung der Diffusionskoeffizient kleiner wird. Daher wird statt des eindimensionalen Ansatzes ein dreidimensionales Diffusionsmodell zur Beschreibung der zeitlichen Verläufe angewendet. Diese Annahme ist aufgrund der Abmessungen ($5 \times 5 \times 1,137 \text{ mm}^3$) der untersuchten Probe plausibel, da die Bedingungen von Gl. (6-24) für eine eindimensionale Diffusion nicht gut erfüllt werden. Dazu wird die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung für den vorliegenden Fall über die Geometrie des Messflecks ($a = b = 2 \text{ mm}$, $c = 1,137 \text{ mm}$) integriert (Carslaw, Jaeger 1959):

$$\begin{aligned}
 A(t) = A_\infty + (A_0 - A_\infty) = & \int_{-a}^a \int_{-b}^b \int_{-c}^c \frac{64}{\pi^3} \sum_{l,m,n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+m+n}}{(2l+1)(2m+1)(2n+1)} \\
 & \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{4} \left(\frac{(2l+1)^2}{a^2} + \frac{(2m+1)^2}{b^2} + \frac{(2n+1)^2}{c^2}\right)\right) \\
 & \cos\frac{(2l+1)\pi x}{2a} \cos\frac{(2m+1)\pi y}{2b} \cos\frac{(2n+1)\pi z}{2c} dx dy dz \quad (6-25)
 \end{aligned}$$

Die Anpassungen der experimentellen Daten mit dieser Funktion ist in den Abbildungen (6-56) und (6-57) zu sehen. Allgemein lässt sich mit dem dreidimensionalen Ansatz eine etwas bessere Anpassung an die experimentellen Daten als bei dem eindimensionalen Ansatz erzielen. Die aus den Fits bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in Tab. (6-10) zusammengefasst.

Tabelle 6-10: Zusammenfassung der nach Gl. (6-24) und (6-25) bestimmten Diffusionskoeffizienten für eine ein- bzw. dreidimensionale Diffusion.

	$D [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	
	498 K	548 K
1-dim., Gl. (6-24)	$(5,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
3-dim., Gl. (6-25)	$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(6,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$

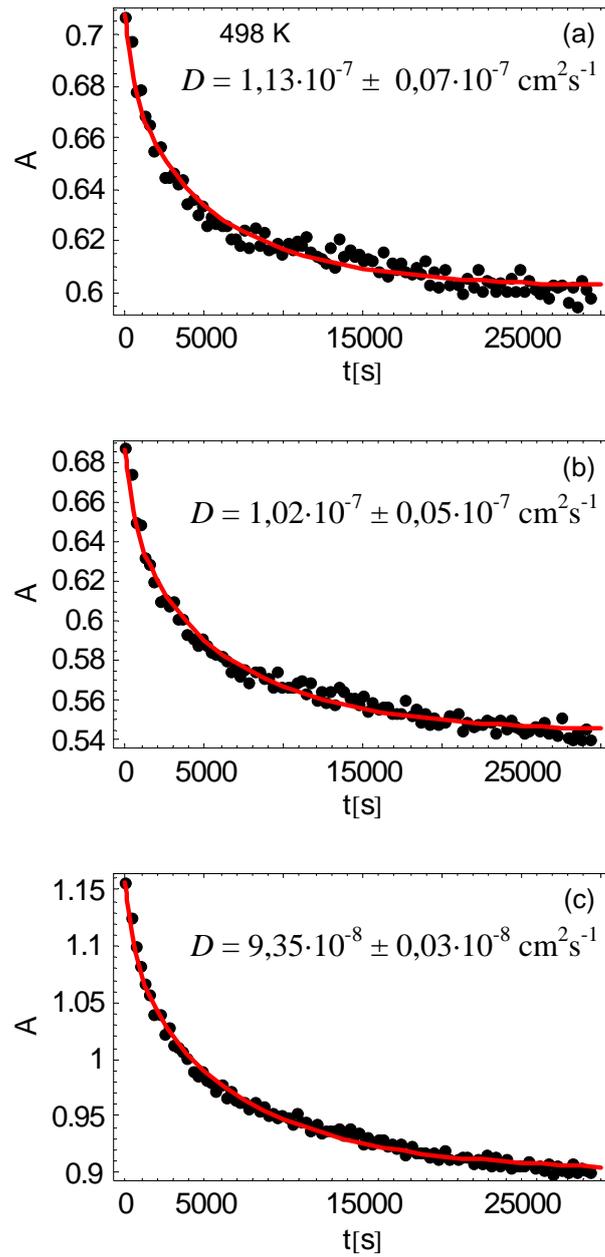


Abbildung 6-56: Fit der zeitlichen Verläufe der Absorption bei 498 K mit Gl. (6-25); (a) 584 nm, (b) 552 nm, (c) 415 nm.

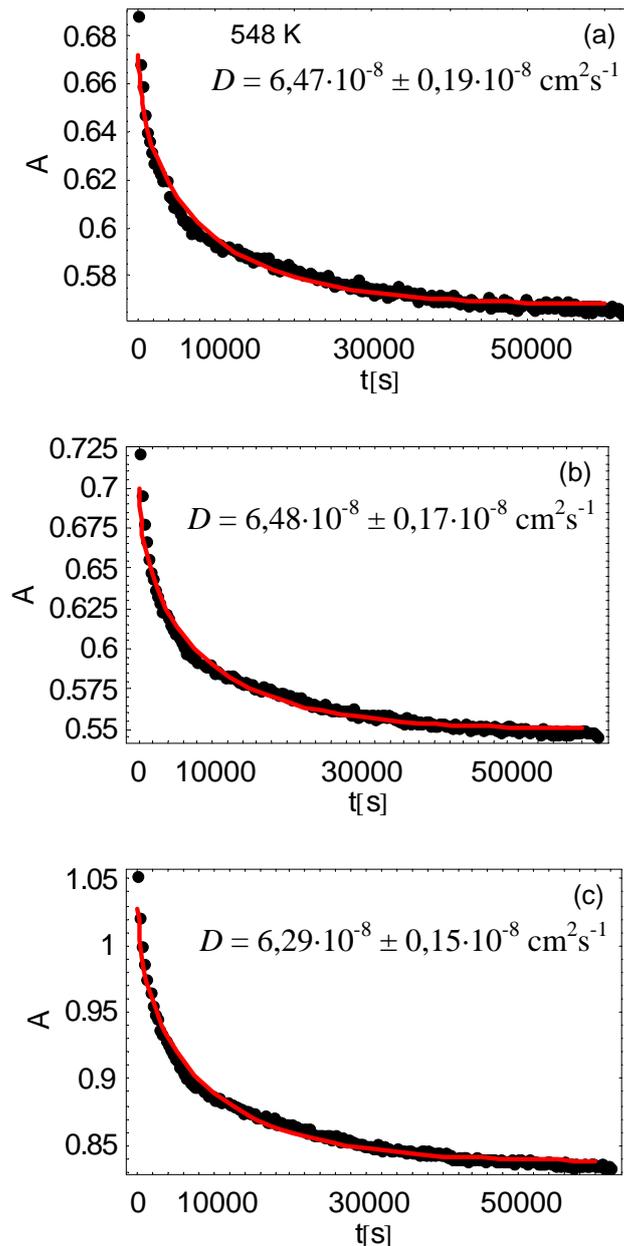


Abbildung 6-57: Fit der zeitlichen Verläufe der Absorption bei 548 K mit Gl. (6-25); (a) 584 nm, (b) 552 nm, (c) 415 nm.

Ähnlich den Diffusionskoeffizienten, die bei der Auswertung mit dem eindimensionalen Ansatz bestimmt wurden, zeigen auch die nach dem verfeinerten Modell erhaltenen Werte für den Diffusionskoeffizienten nur eine geringe Varianz und liegen in der Größenordnung $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Auffällig ist allerdings, dass die bei einer Temperatur von 548 K bestimmten Werte für den Diffusionskoeffizienten etwa um den Faktor 2 kleiner sind als bei 498 K.

Durch die Auswertung der experimentellen Daten mit Gl. (6-25) kann im Vergleich zum eindimensionalen Fall eine geringere Streuung der Messwerte erzielt werden, was auf die genauere Beschreibung im dreidimensionalen Fall zurückzuführen ist.

ESR-Spektroskopie

Zur weiteren Untersuchung der Gitterplätze für Cr^{3+} -Ionen in Mullit werden winkelabhängige ESR-Experimente durchgeführt. Dazu werden die Kristalle auf ein Goniometer aufgebracht und in einem Standard-ESR-Experiment (field-sweep) von 0° bis 180° in Schritten von 10° bei Raumtemperatur gemessen.

Die gemessenen Spektren der Kristallorientierung (001) zeigen bei 0° und 180° ($B \parallel c$) ein Signal hoher Intensität dessen g -Faktor zu $g = 4,91$ bestimmt wurde. Wie zu erwarten, zeigen die Messungen eine nahezu ideal symmetrische Intensitätsverteilung um 90° , s. Abb. (6-58c). In den Spektren wird jeweils die integrierte Intensität angegeben. Um eine bessere Übersichtlichkeit der ESR-Spektren in den Abb. (6-58a) und (6-59a) zu gewährleisten, werden jeweils nur der Spektren der Einstellungen 0° , 90° und 180° gezeigt, da die ESR-Spektren der dazwischen liegenden Winkeleinstellungen aufgrund ihrer stärkeren Struktur komplizierter sind. Ein weiterer Peak schwacher Intensität kann bei den Winkeleinstellungen von 0° und 180° bei $g = 2,82$ beobachtet werden. Die Spektren der Winkeleinstellungen von 30° bis 150° zeigen eine komplizierte Struktur im Bereich von 2000 G bis 5000 G, in der die einzelnen Peaks nicht zu erkennen sind.

Die für die Orientierung (100) aufgezeichneten Spektren, $B \parallel a$ bei 0° und 180° , zeigen um 90° versetzt denselben Verlauf, so dass hier ein intensitätsstarkes Signal mit einem g -Faktor von $g = 4,87$ bei 90° beobachtet wird. Zusätzlich wird bei $g = 2,78$ ein weiterer schwacher Peak beobachtet. Wie in Abb. (6-59c) zu sehen, ist die Intensität dieses Signals bei den Winkeleinstellungen 0° und 180° minimal. Ähnlich den Spektren der Orientierung (001) zeigen die Spektren bei diesen Winkeleinstellungen eine komplizierte Struktur, die eine definierte Zuordnung einzelner Peaks nicht erlaubt.

Die ESR-Spektren beider Kristallorientierungen zeigen entgegen den Erwartungen (Linienbreite etwa 10 G) breite Signalbereiche und extrem hohe Linienbreiten von etwa 200 G. Diese sind möglicherweise auf eine Kopplung benachbarter Spins der Cr^{3+} -Ionen zurückzuführen, die im optischen Experiment nicht beobachtet werden kann. Eine ähnliche Beobachtung am System $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ gemacht werden, s. Kap. 6.2.1. Auch in diesem System wurden eine sehr große Linienbreite für einen Mangan-Anteil von $x = 0,1$ beobachtet, die auf eine Wechselwirkung benachbarter Mn^{2+} -Ionen (Clusterbildung) zurückgeführt wurde.

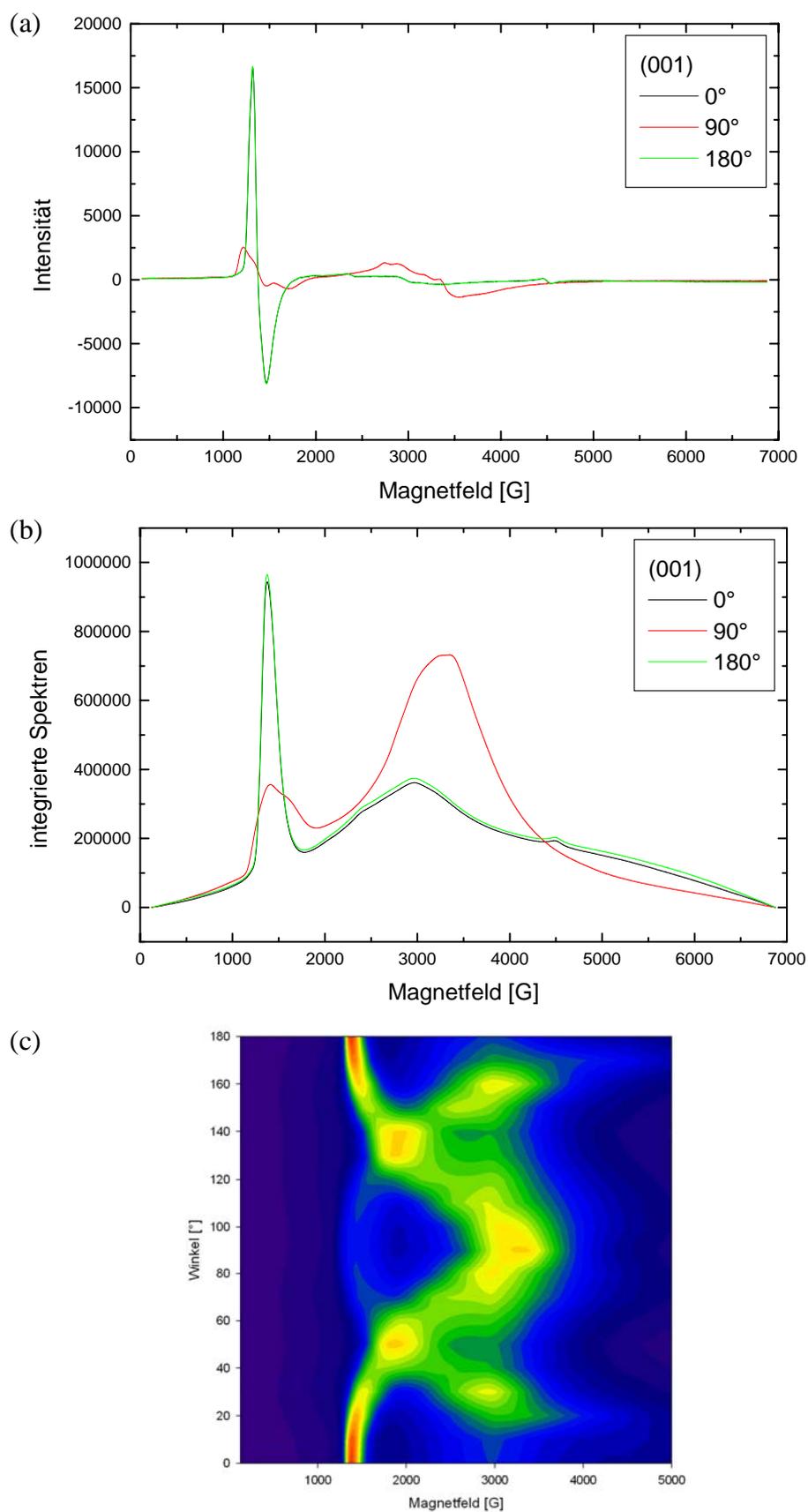


Abbildung 6-58: (a) ESR-Spektren von Cr-Mullit (001) bei verschiedenen Winkeinstellungen, (b) integrierte ESR-Spektren, (c) Intensitätsverteilung der integrierten Spektren.

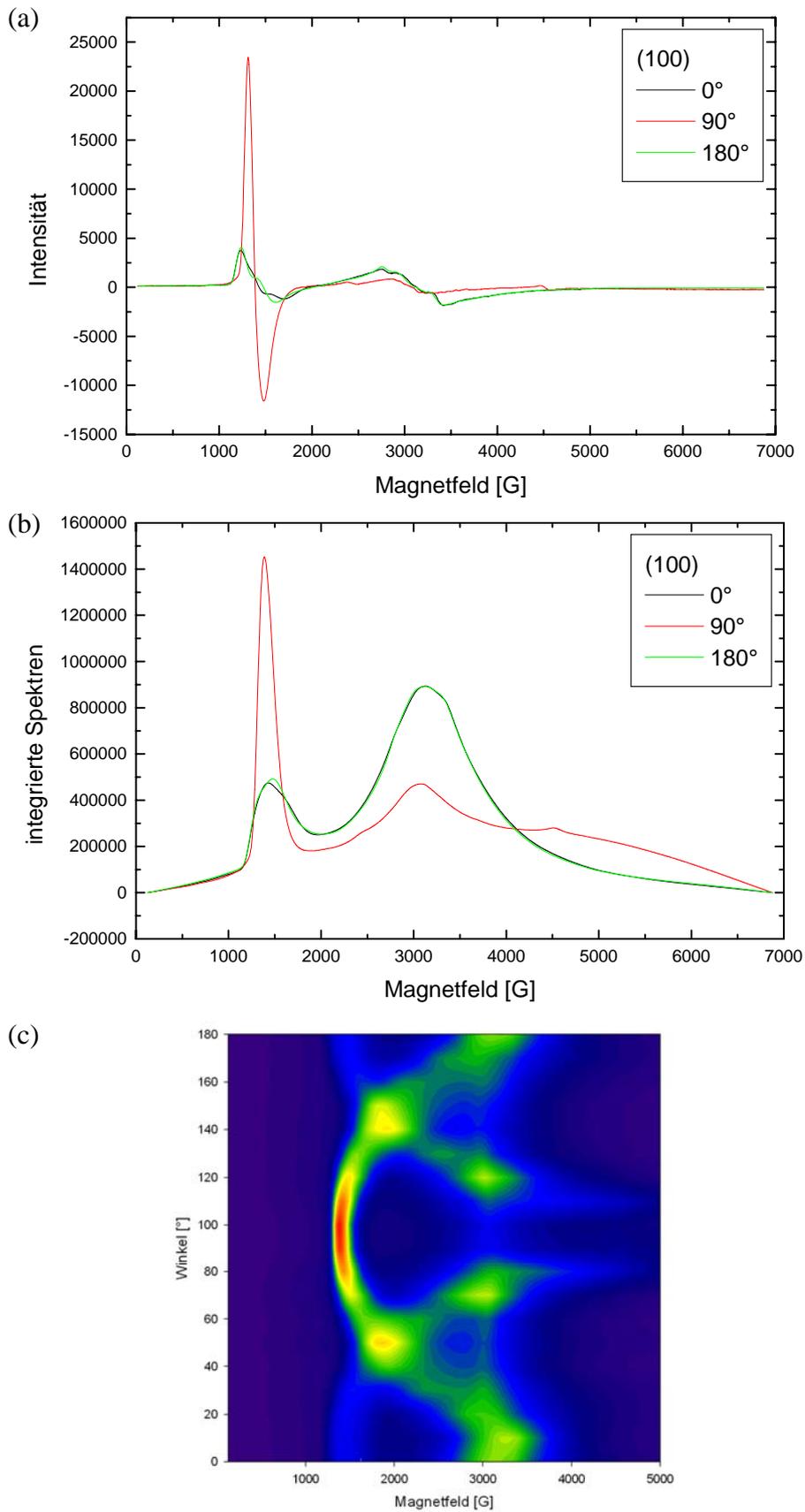


Abbildung 6-59: (a) ESR-Spektren von Cr-Mullit (100) bei verschiedenen Winkeinstellungen, (b) integrierte ESR-Spektren, (c) Intensitätsverteilung der integrierten Spektren.

Dräger et al. 1995 sowie Schneider et al. 1996 konnten in ihren ESR-Experimenten an chromdotiertem Mullitpulver ebenfalls Peaks bei $g \approx 5$ und $g \approx 2$ beobachten.

Das Signal bei $g \approx 4,91$ bzw. $g \approx 4,87$ wird Cr^{3+} -Ionen zugeordnet, die sich in einer verzerrt-oktaedrischen Position befinden, während das Signal bei $g \approx 2,82$ bzw. $g \approx 2,78$ einer Kopplung von zwei lokalisierten magnetischen Momenten zugeordnet wurde (vgl. Rager et al. 1990).

Zusammenfassung und Ausblick

Am System $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}:\text{Cr}^{3+}$ konnte durch Auswertung (Kurvenanalyse) der bei Raumtemperatur aufgezeichneten optischen Absorptionsspektren von Einkristallen gezeigt werden, dass durch Berücksichtigung einer niedrigeren lokalen Symmetrie (D_{4h} anstelle von O_h) das komplette Spektrum ohne Annahme von zwei Gitterplätzen für die Cr^{3+} -Ionen (Ein-Platz-Modell) erklärt werden kann. Die im Rahmen dieses Ein-Platz-Modells für beide Kristallorientierungen bestimmten Werte für den Racah-Parameter und die Kristallfeldaufspaltung stimmen gut überein. Die aufgrund der Auswertung der Absorptionsspektren aufgestellte Vermutung, dass die Cr^{3+} -Ionen in Mullit nur einen Gitterplatz belegen, kann durch Fluoreszenzspektroskopie untermauert werden. Für den Fall dass zwei unterschiedliche Gitterlagen von den Cr^{3+} -Ionen belegt werden, sollte der bei 14500 cm^{-1} im Emissionsspektrum auftretende Peak infolge der verschiedenen Racah-Parameter eine deutlich sichtbare Aufspaltung zeigen. Aufgrund der geringen Breite dieses Peaks (100 cm^{-1}) wäre eine derartige Aufspaltung gut zu beobachten. Da im Emissionsspektrum keine Aufspaltung zu beobachten ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Cr^{3+} -Ionen in Mullit nur einen Gitterplatz belegen. Dieses Ergebnis steht mit der Beschreibung der Absorptionsspektren unter der Annahme einer reduzierten Symmetrie (Ein-Platz-Modell) im Einklang.

Ein aufgrund von Messungen der Wärmekapazität (Schneider 2004) und molekulardynamischen Simulationen (Lacks et al. 2005) an Mullit vermuteter Phasenübergang bei hohen Temperaturen kann durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente im Temperaturbereich 298 K bis 1537 K nicht nachgewiesen werden. Bei diesen Hochtemperatur-Experimenten wird mit steigender Temperatur eine deutliche Verschiebung der Absorptionskante beobachtet, die mit Hilfe der Tauc-Gleichung ausgewertet wurde. Dabei zeigt sich im untersuchten Temperaturbereich für beide Orientierungen ein linearer Verlauf der Bandkanten-Energie als Funktion der Temperatur.

Aus der temperaturinduzierten Verschiebung der einzelnen Peaks zu kleineren Wellenzahlen wird außerdem der thermische Ausdehnungskoeffizient α bestimmt und mit Literaturdaten aus Neutronenstreuungs-Experimenten verglichen. Dabei zeigt sich eine deutliche Abweichung vom Literaturwert (Brunauer et al. 2001). Diese Abweichungen könne folgendermaßen erklärt werden: Experimente, die auf Streuungsmethoden basieren, stellen nach Langer 2001 eine virtuelle Annäherung an den Kristall dar, bei der lokale Relaxationsphänomene außer Acht gelassen werden. Weiterhin können kovalente Bindungsanteile der Chrom-Sauerstoff-Bindung zu einer derartigen Abweichung beitragen. In dem zugrunde liegenden Modell, das auf Punktladungen und elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, wurden kovalente Bindungsanteile nicht berücksichtigt.

Die gemessenen ESR-Spektren zeigen eine stark ausgeprägte Winkelabhängigkeit und weisen zudem extrem hohe Linienbreiten auf, die nicht für Cr^{3+} -Ionen erwartet werden. Diese hohen Linienbreiten werden möglicherweise durch eine Wechselwirkung benachbarter Spins der Cr^{3+} -Ionen hervorgerufen. In beiden Kristallen wurden Signale bei $g \approx 4,9$ und $g \approx 2,8$ gefunden. Die Signale bei $g \approx 4,9$ wurde verzerrt-oktaedrisch koordinierten Cr^{3+} -Ionen zugeordnet, während das Signal bei $g \approx 2,8$ durch eine Kopplung zweier lokalisierter magnetischer Momente hervorgerufen wird.

Um die Frage der Anzahl der verschiedenen Gitterplätze, die von den Cr^{3+} -Ionen belegt werden, abschließend zu klären, sollten weitere Untersuchungsmethoden in Betracht gezogen werden. Methoden wie z.B. Neutronenstreuung oder RSA (Röntgen-Struktur-Analyse) könnten bei dieser Fragestellung wertvolle Ergebnisse liefern, die zur Klärung dieser Frage beitragen. Bisherige Ergebnisse von Fischer, Schneider 2000 zeigen, dass die Cr^{3+} -Ionen in Mullit hauptsächlich einen Gitterplatz belegen.

Da die Intensitäten der einzelnen elektronischen Übergänge von Cr-Mullit eine stark ausgeprägte Polarisationsabhängigkeit aufweisen, sollte eine ausführliche Analyse erfolgen. Anhand dieser Auswertung sollten weitere Informationen über die lokale Symmetrie der Cr^{3+} -Ionen gewonnen werden, die zur grundlegenden Klärung dieser Frage beitragen.

Weiterhin ist eine Modellierung der winkelabhängigen ESR-Messungen von großem Interesse. Anhand der zur Modellierung verwendeten Parameter sollten Aussagen über die strukturellen Eigenschaften/Umgebungen der Cr^{3+} -Ionen möglich sein.

7 Verwendete Software

Die vorliegende Dissertation wurde mit dem Textverarbeitungsprogramm Microsoft® Office Word 2003 erstellt. Für Schemazeichnungen kam das Programm Microsoft® Office Powerpoint® 2003 zum Einsatz. Die in Kapitel 2 gezeigten Kristallstrukturen wurden mit Diamond 3 von Crystal Impact erzeugt und anschließend mit PovRay™ von Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd. nachbearbeitet.

Zum Erstellen von Graphen und für Datenaufbereitungen wurden die Programme Microcal™ Origin™ 5 von Microcal Software Inc. und SigmaPlot von Systat Software Inc. benutzt. Die Analyse der Absorptionsspektren wurde mit PeakFit® 4.12 von SeaSolve Software Inc., Berechnungen wurden mit Mathematica® 5 von Wolfram Research durchgeführt.

Für Simulationen von ESR-Spektren wurde das Programm Simfonia von Bruker benutzt.

8 Literaturverzeichnis

Abragam A., Bleaney B., Electron paramagnetic resonance of transition ions, 1970, Oxford

Allen G.C., Hush H.S., Intervalence Transfer Absorption, Part I, Qualitative Evidence for Intervalence-Transfer Absorption in Inorganic Systems in Solutions and in the Solid State, in: Cotton F.A., Ed., Progress in Inorganic Chemistry, 8, 1967, John-Wiley

Awschalom D.D., Flatté M.E., Samarth N., Spintronics, 2002 online unter <http://www.scientific.american.com>

Barin I., Thermochemical Data of Pure Substances, 1995, VCH

Baumard J.F., Panis D., Anthony A.M., A study of Titanium-Oxygen system between titanium oxides (Ti_3O_5 and TiO_2) at high temperature by means of electrical resistivity, J. Solid State Chem., 20, 1977, 43-51

Binnewies M., Chemische Transportreaktionen – Die Gasphase als Lösungsmittel, Chemie in unserer Zeit, 32, 1998, 15-21

Blundell S., Magnetism in condensed matter, Oxford University Press, 2001

Böttger H., Bryksin V.V., Hopping conduction in solids, 1985, Verlag Chemie

Bogomolov V.N., Kudinov E.K., Mirlin D.N., Firsov Y.A., Polaron mechanism of light absorption in Rutile Titanium(IV) Oxide crystals, Sov. Phys. Solid State, 9, 1967, 1630-1643

Brunauer G., Frey F., Boysen H., Schneider H., High temperature expansion of Mullite: an in situ neutron diffraction study up to 1600 °C, J. Eur. Ceram. Soc., 21, 2001, 2563-2567

Bryksin V.V., Optical intraband absorption in disordered systems with a strong electron phonon interaction, Sov. Phys. Solid State, 24, 1982, 627

Bürgel R., Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, 3. Aufl., 2006, Vieweg

Burns R.G., Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, 1993, Cambridge University Press

Bursill L.A., Blanchin M.G., Structure of cation interstitial defects in nonstoichiometric Rutile, *J. Phys. Lett.*, 44, 1983, 165-170

Cardona M., Optical properties and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃, *Phys. Rev.*, 140, 2A, 1965, 651-655

Carslaw H.S., Jaeger J.C., Conduction of Heat in Solids, 2nd Ed., 1959, Oxford

Chen W., Joly A.G., Zhang J.Z., Up-conversion luminescence of Mn²⁺ in ZnS:Mn²⁺ nanoparticles, *Phys. Rev. B*, 64, 2001, 041202/1-041202/4

Chen W., Zhao L.F., Wang Y.Q., Miao J.H., Liu S., Xia Z.C., Yuan S.L., Magnetism in Mn-doped bulk samples, *Solid State Commun.*, 134, 2005, 827-830

Di Bartolo B., Optical Interactions in Solids, 1968, John Wiley

Dräger K., Guse W., Saalfeld H., EPR-spectra of Cr³⁺ in 2:1 Mullite single crystals (2Al₂O₃:SiO₂), *N. Jb. Miner. Abh.*, 169, 1995, 227-245

Elliot S., The physics and chemistry of solids, John Wiley, New York, 1998

Figgis B.N., Introduction to Ligand Fields, 1966, Wiley-Interscience

Fischer R.X., Schneider H., Crystal structure of Cr-Mullite, *Am. Mineral.*, 85, 2000, 1175-1179

Ford R.A., Kauer E., Rabenau A., Brown D.A., The electronic states of octahedral and tetrahedral Mn⁺⁺ in α , β and γ Manganese Sulphide, *Ber. Bunsenges.*, 67, 1963, 460-465

Fukumura T., Jin Z., Ohtomo A., Koinuma H., Kawasaki M., An Oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1999, 3366-3368

Gautron J., Marucco J.F., Lemasson P., Reduction and doping of semiconducting Rutile (TiO₂), Mat. Res. Bull., 16, 1981, 575-580

Gottwald W., Heinrich K.H., UV/VIS-Spektroskopie für Anwender, 1998, Wiley-VCH

Govinda S., Coloration and luminescence in pure and Chromium-doped Alumina single crystals irradiated with x-rays at room temperature, Phys. Status Solidi A, 37, 1976, 109-117

Han S.-J., Jang T.-H., Kim Y.B., Park B.-G., Park J.-H., Jeong Y.H., Magnetism in Mn-doped ZnO bulk samples prepared by solid state reaction, Appl. Phys. Lett., 83, 2003, 920-922

Henderson B., Imbusch G.F., Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, 1989, Oxford

Heywang W., Bariumtitanat als Sperrschichtableiter, Solid State Electronics, 3, 1961, 51-58

Heywang W., Resistivity anomaly in doped Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc., 47, 10, 1964, 484-490

Holleman A.F., Wiberg N., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., 1995, de Gruyter

Ikeda K., Schneider H., Akasaka M., Rager H., Crystal-field spectroscopic study of Cr-doped Mullite, Am. Mineral., 77, 1992, 251-257

Johnson O.W., Olsen W.D., Kingsbury P.I., Defects in Rutile III - optical and electrical properties of impurities and charge carriers, Phys. Rev., 175, 1968, 1102-1109

Khomenko V.M., Langer K., Rager H., Fett A., Electronic absorption by Ti³⁺ Ions and electron delocalization in synthetic blue Rutile, Phys. Chem. Miner., 25, 1998, 338-346

Kittel, C., Einführung in die Festkörperphysik, 3. Aufl. Wiley, 1973

Klinger M.I., Quantum theory of non-steady-state conductivity in low mobility solids, Phys. Lett., 7, 1963, 102-104

-
- Klinger M.I., Small polarons in semiconductors, *Phys. Stat. Sol.*, 27, 1968, 479-488
- Kolesnik S., Dabrowski B., Absence of room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped ZnO, *J. Appl. Phys.*, 96, 2004, 5379-5381
- Kreitman M.M., Barnett D.L., Probability tables for clusters of foreign atoms in simple lattices assuming next-nearest-neighbor interactions, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, 364-371
- Kudinov E.K., Mirlin D.N., Firsov Y.A., Frequency dependence of the polaron absorption in conducting TiO₂ crystals, *Sov. Phys. Solid State*, 11, 1970, 2257-2266
- Kushida T., Tanaka Y., Oka Y., Absorption spectra of optically pumped ZnS:Mn, *J. Phys. Soc. Jap.*, 37, 1974, 1341-1348
- Lacks D.J., Hildmann B., Schneider H., Effects of disorder in Mullite: Molecular dynamics simulation and energy landscape analysis, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 72, 2005, 214305/1-214305/5
- Langer K., A note on mean distances, $\bar{R}_{[MO_6]}$, in substituted polyhedra, $[(M_{1-x}M'_x)O_6]$, in the crystal structures of Oxygen based solid solutions: local versus crystal averaging Methods, *Z. Kristallogr.*, 216, 2001, 87-91
- Lee D.-K., Yoo H.-I., Oxygen nonstoichiometry of undoped BaTiO_{3- δ} , *Solid State Ionics* 144, 2001, 87-97
- Lever A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 1984, Elsevier
- Lueken H., *Magnetochemie*, Teubner, 1999
- McClure D.S., Optical spectra of exchange coupled Mn²⁺ ion pairs in ZnS:MnS, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, 2850-2855
- Megaw H., Crystal structure of Barium Titanium Oxide and other double oxides of the perovskite type, *Trans. Farad. Soc.* 42A, 1946, 224-231

Pake, G.E., Estle T.L., The physical principles of electron paramagnetic resonance, 1973, W.A. Benjamin Inc.

Pankove J., Optical processes in semiconductors, 1975, Dover Publications

Pearson S.J., Abernathy C.R., Norton D.P., Hebard A.F., Park Y.D., Boatner L.A., Budai J.D., Advances in wide band gap materials for semiconductor Spintronics, Mater. Sci. Eng., B, R 40, 2003, 137-168

Perekalina Z.B., Kaldybaev K.A., Konstantinova A.F., Orekhova V.P., Tynaev A.D., Influence of x-ray irradiation on the optical properties of Chromium-doped KLiSO₄ crystals, Crystallogr. Rep., 47, 2002, 318-319

Peters H., Möbius H.-H., Elektrochemische Untersuchungen der Gleichgewichte $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ und $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$, Z. Phys. Chem., 209, 1959, 298-309

Porter V.R., White W.B., Roy R.J., Optical spectra of the intermediate Oxides of Titanium, Vanadium, Molybdenum and Tungsten, J. Solid State Chem., 4, 1972, 250-254

Rager H., Schneider H., Graetsch H., Chromium incorporation in Mullite, Am. Mineral., 75, 1990, 392-397

Rao C.N.R., Raveau B., Transition Metal Oxides, 1995, Wiley-VCH

Reik H.G., Optical properties of small polarons in the near Infrared, Solid State Commun., 1, 1963, 67-71

Reik H.G., Optical effects of small polarons at high frequencies with an application to reduced Strontiumtitanate, Z. f. Physik, 203, 1967, 346-361

Reik H.G., Heese D., Frequency dependence of the electrical conductivity of small polarons for high and low temperatures, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1967, 581-594

Reik H.G., in Polarons in ionic crystals and polar semiconductors, ed. J. Devreese, North-Holland, Amsterdam, 1972

Reinen D., Kationenverteilung zweiwertiger $3d^n$ -Ionen in oxidischen Spinell- Granat- und anderen Strukturen in Structure and Bonding, 7, 1970, Springer, 114-154

Riedel E., Anorganische Chemie, 3. Aufl., 1994, de Gruyter

Robin M.B., Day P., Mixed valence chemistry – a survey and classification, Adv. Inorg. Radiochem., 10, 1967, 247-422

Ronda C.R., Amrein T., Evidence for exchange-induced luminescence in $\text{ZnSiO}_4\text{:Mn}$, J. Lumin., 69, 245-248

Schmidt W., Optische Spektroskopie, 2. Aufl., 2000, Wiley-VCH

Schneider H., Heat capacity of Mullite: New data and evidence for a high temperature phase transformation, J. Am. Ceram. Soc., 87, 2004, 227-234

Schneider H., Ikeda K., Saruhan B., Rager H., Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies on Cr-doped Mullite precursors, J. Eur. Ceram. Soc., 16, 1996, 211-215

Schneider H., Komarneni S., Mullite, 1. Aufl., 2005, Wiley-VCH

Schrader M., Mienert D., Oh T., Yoo H.-I., Becker K.D., An optical, EPR and electrical conductivity study of blue Barium Titanate, BaTiO_3 , 2007 im Druck

Sharma V.K., Xalxo R., Varma G.D., Structural and magnetic studies of Mn-doped ZnO , Cryst. Res. Technol., 42, 2007, 34-38

Sherman D.M., Molecular Orbital (SCF- X_α -SW) Theory of metal-charge-transfer processes in minerals, I, Application to $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ charge transfer and “electron delocalisation” in mixed-valence Iron-Oxides and Silicates, Phys. Chem. Miner., 14, 1987, 355-363

Smith G., Strens R.G.J., Intervalence transfer absorption, in some Silicate, Oxide and Phosphate minerals, in Strens R.G.J., Ed., *The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks*, 1976, John Wiley

Ullrich K., *Optische in-situ Spektroskopie an Olivinen: Temperaturabhängigkeit der Spektren, elektronische Defekte und Defektkinetik*, 2000, Papierflieger

Valigi M., Cordischi D., Minelli G., Natale, Porta P., Keijzers C.P., A structural, thermogravimetric, magnetic, electron spin resonance, and optical reflectance study of the Niobium Oxide-Titanium Dioxide system, *J. Solid State Chem.*, 77, 1988, 255-263

Viswanatha R., Sapra S., Gupta S.G., Satpati B., Satyam P.V., Dev B.N., Sarma D.D., Synthesis and characterization of Mn-doped nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.*, 108, 2004, 6303-6310

Weakliem H.A., Optical Spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, 2117-2140

Weil A.J., Bolton J.R., Wertz J.E., *Electron Paramagnetic Resonance – Elementary Theory and Practical Applications*, 1994, Wiley Interscience

White W.B., McCarthy G.J., Scheetz B.E., Optical spectra of Chromium, Nickel and Cobalt-containing Pyroxenes, *Am. Mineral.*, 56, 1971, 72-89

Wyatt R.E., Companion A.L., The diffuse reflectance spectra of some titanium oxides, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963 1025-1028

Yeom T.H., Lee Y.H., Hahn T.S., Oh M.H., Choh S.H., Electron-paramagnetic-resonance study of the Mn^{2+} luminescence center in ZnS:Mn powder and thin films, *J. Appl. Phys.*, 79, 1996, 1004-1007

Zhang J., Li X.Z., Shi J., Lu Y.F., Sellmeyer D.J., Structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 2007, 1-8

Zhou H., Hofmann D.M., Hofstaetter A., Meyer B.K., Magnetic resonance investigation of Mn^{2+} in ZnO nanocrystals, J. Appl. Phys., 94, 2003, 1965-1968

Lebenslauf

Name	Marius Schrader
Geburtsdatum	05.09.1976
Geburtsort	Stade
Eltern	Ingrid Schrader, geb. Mehler und Helmut Schrader
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
1983 – 1987	Grundschule Gr. Lafferde
1987 – 1989	Orientierungsstufe Lengede
1989 – 1996	Gymnasium Gr. Ilsede
Mai 1996	Abitur
1996 – 1997	Zivildienst Kreiskrankenhaus Peine
1997 – 2003	Studium der Chemie an der TU Braunschweig
September 1999	Diplomchemiker-Vorprüfung
September 2002	Diplomchemiker-Hauptprüfung
September 2002 – März 2003	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig
seit März 2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig Anfertigen der vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der TU Braunschweig

Veröffentlichungen:

A. Börger, M. Kreye, M. Schrader, K.D. Becker, Können sich Kristalle „schwarz ärgern“? – Farbspiele mit Kristallen in: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Hg.), HighChem hautnah: Aktuelles aus der physikalischen Chemie in Deutschland, Frankfurt a.M. 2004, S. 13-15

Sugak D., Zhydachevskii Y., Sugak Y., Buryy O., Ubiszskii S., Solskii I., Schrader M., Becker K.D., In situ investigation of optical absorption changes in LiNbO_3 during reducing/oxidizing high temperature treatments, J. Phys. Condens. Matter, 19 (8), 2007, 086211/1-086211/12

