

Marc Kreye

**Optische Spektroskopie zur Untersuchung
der Reaktivität komplexer Oxide**



Cuvillier Verlag Göttingen

Optische Spektroskopie zur Untersuchung der Reaktivität komplexer Oxide

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Chem. Marc Kreye
aus Gifhorn

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, 2004

Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2004

ISBN 3-86537-272-4

1. Referent: Prof. Dr. K. D. Becker

2. Referent: Prof. Dr. K-H. Gericke

eingereicht am: 12.08.2004

mündliche Prüfung (Disputation) am: 27.10.2004

2004

⊕ CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2004

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, 2004

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-272-4

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, Prof. Dr. K.-D. Becker, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Kreye, M.; Becker, K.D. (2003) An optical in-situ study of the reoxidation kinetics of mixed valent $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2283-2290.

Merkle, R.; Maier, J.; Becker, K.D.; Kreye, M. (2004) Chemical diffusion with non-constant D^δ and the appearance of a parabolic rate law: Model study on SrTiO_3 ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3633-3638.

Kreye, M.; Figaj, M.; Mack, D.E.; Yoo, H.-I.; Becker, K.D. (2004) Spectroscopic studies of high-temperature processes in solids; *Solid State Ionics*, im Druck.

Tagungsbeiträge

Kreye, M.; Becker, K.D.: High-temperature redox kinetics of divalent Ytterbium ions in $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals (Vortrag); *9th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM)*, Wroclaw, Polen, (2002).

Kreye, M.; Becker, K.D.: Zur Oxidationskinetik von reduziertem $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Granat (Vortrag); *102. Bunsentagung*, Kiel, (2003).

Klages, J.; Kreye, M.; Mack, D.E.; Becker, K.D.: Spectroscopic studies of high-temperature processes in solids (Vortrag); *XVth Int. Symposium on the Reactivity of Solids*, Kyoto, Japan, (2003).

Kreye, M.; Becker, K.D.: Eine optische in-situ Studie zum Redoxverhalten von gemischtvalentem Ytterbiumgranat (Vortrag); *Zentrum für Festkörperchemie und neue Materialien*, Hannover, (2003).

Kreye, M.: Farbspiele mit Kristallen; *GDCh Kolloquium* (Vortrag), Braunschweig, (2002).

Becker, K.D.; Klages, J.; Kreye, M.; Ullrich, K.: Spectroscopic studies on electronic defects in complex oxides (Vortrag); *9th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI)*, Jeju, Korea, (2004).

Kreye, M.; Becker, K.D.: An optical *in-situ* study of the re-oxidation kinetics of mixed-valent $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Poster); *78th International Bunsen Discussion Meeting on Complex Oxides: Defect Chemistry, Transport and Chemical reaction*, Vaals, Niederlande, (2002).

Merkle, R.; Maier, J.; Becker, K.D.; Kreye, M.: Chemical diffusion with non-constant D^δ : appearance of a parabolic rate law as a limiting case (Poster); *85th Bunsen Colloquium on Atomic Transport in Solids: Theory and Experiments*, Gießen, (2003).

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 6 |
| 2.1 Kristallstrukturen der untersuchten Systeme..... | 6 |
| 2.1.1 Granat | 6 |
| 2.1.2 Olivin..... | 7 |
| 2.1.3 Perowskit..... | 9 |
| 2.2 Optische Absorption..... | 11 |
| 2.2.1 Phänomenologische Grundlagen..... | 11 |
| 2.2.2 Absorption infolge elektronischer Prozesse | 13 |
| 2.2.3 Kristallfeld- / Ligandenfeldtheorie..... | 14 |
| 2.2.4 Ladungstransferprozesse | 18 |
| 2.2.5 Die Stärke elektronischer Übergänge..... | 22 |
| 2.2.6 Grundlagen zur Gruppentheorie..... | 23 |
| 2.2.7 Auswahlregeln..... | 25 |
| 2.2.8 Temperaturabhängigkeit der Banden | 29 |
| 2.2.9 Spektroskopische Besonderheiten der Lanthanoide..... | 33 |
| 3 Experimentelles | 38 |
| 3.1 Probenpräparation | 38 |
| 3.2 UV/VIS/NIR-Spektrometer..... | 40 |
| 3.3 Hochtemperaturexperimente | 42 |
| 3.4 Temperatursprungexperimente..... | 47 |
| 4 Ergebnisse und Diskussion..... | 50 |
| 4.1 Untersuchungen am Ytterbiumgranat, $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | 52 |
| 4.1.1 Raumtemperaturspektren | 52 |
| 4.1.2 Temperaturabhängigkeit der Spektren | 61 |
| 4.1.3 Oxidation des Ytterbiumgranats – Spektrenserien..... | 66 |
| 4.1.4 Monochromatische Experimente..... | 72 |
| 4.1.5 Reduktion des Ytterbiumgranats | 88 |
| 4.2 Untersuchungen an Cobaltolivinen, $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ | 93 |
| 4.2.1 Co_2SiO_4 – Gleichgewichtsmessungen..... | 93 |
| 4.2.2 Co_2SiO_4 – Relaxationsexperimente..... | 97 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.3 $(\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_2\text{SiO}_4$ – Temperatursprungexperimente | 103 |
| 4.2.4 $(\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_2\text{SiO}_4$ – Kationenverteilung..... | 108 |
| 4.3 Untersuchungen am Neodymgalliumoxid, NdGaO_3 | 124 |
| 4.3.1 Raumtemperaturspektren | 124 |
| 4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Spektren | 129 |
| 5 Zusammenfassung | 137 |
| Literatur..... | 140 |

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. D. Becker durchgeführt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, für die sehr gute Betreuung während der Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen.

Bei Herrn Prof. Dr. K.-H. Gericke möchte ich mich für die bereitwillige Übernahme des Koreferats bedanken und die damit verbundenen Mühen.

Das kollegiale und freundschaftliche Umfeld am Institut hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe sei an dieser Stelle für das angenehme Arbeitsklima, für die tatkräftige Unterstützung und für die ständige Gesprächsbereitschaft gedankt. Frau Dr. K. Ullrich gilt mein Dank für die Einführung in die optische Hochtemperaturmesstechnik. Für die teilweise sehr schwierige Präparation der Einkristalle möchte ich mich bei Frau Diana Deuse und insbesondere bei Frau Angela Tiefnig bedanken. Für die tatkräftige Unterstützung durch das Sekretariat möchte ich Frau Kirsten-Ilona Talk danken.

Ich danke den ehemaligen Studenten Frau Monika Mutke, Herrn Matthias Fritsche, Herrn Nico Klewer und Herrn Stephen Dlugosz für ihre engagierte Arbeit.

Ausdrücklich möchte ich mich bei Herrn Dr. K. Dupré (Firma FEE, Idar-Oberstein), Frau Dr. K. Ullrich und der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. A. Matkovskii (State University Lviv Politechnic, Lviv, Ukraine) bedanken, die hochwertige Einkristalle für die optischen Untersuchungen in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt haben. Mein Dank gilt auch Dr. K. Petermann (Institut für Laserphysik, Universität Hamburg) für die gute Kooperation.

Für die Feinmechanik-, Glas- und Elektroarbeiten und für die gute Zusammenarbeit insgesamt möchte ich mich bei Herrn Peter Ahrens, Herrn Thorsten Himstedt, Herrn Manfred Hilpert, Herrn Bernd Sladeczek und Herrn Hans-Joachim Röthing bedanken. Frau Birgit Gerke danke ich für die Durchführung der REM/EDX-Messungen.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern und meiner Frau Antje danken, die mich während des Studiums und der Promotion stets begleitet und unterstützt haben.

1 Einleitung

Der Transport von Materie im festen Zustand und damit die Reaktivität fester Stoffe ist, mikroskopisch betrachtet, direkt auf die Bewegungsmöglichkeiten der einzelnen Gitterbausteine zurückzuführen. Erst die Abweichung von der idealen Kristallordnung (insbesondere durch Punktfehlstellen) ermöglicht die Fortbewegung von Gitterbausteinen bei Festkörperreaktionen. Damit Festkörperreaktionen mit einer hinreichenden Geschwindigkeit ablaufen können, ist im Allgemeinen eine thermische Aktivierung der Fehlstellen notwendig. Daher werden in der Regel hohe Temperaturen benötigt, um Festkörperreaktionen im Experiment in angemessener Zeit beobachten zu können.

Die Standardmethoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zur kinetischen Untersuchung von Festkörperreaktionen sind Experimente an abgeschreckten Proben (ex-situ). Allerdings ist die Aussagekraft und Anwendbarkeit von ex-situ Experimenten bei einer Beteiligung von vergleichsweise schnellen Prozessen (elektronische Defekte, Platzwechsellvorgänge, schnelle Reaktionen) deutlich limitiert (Schmalzried 1995; Becker 1990, 1997).

Die optische in-situ Spektroskopie ist eine hochentwickelte Messtechnik, die sich als geeignete Methode erwiesen hat, die Reaktivität von Festkörpern zu untersuchen. Allerdings sind Modifikationen des konventionellen optischen Messaufbaus erforderlich, damit die störende Wärmestrahlung bei hohen Temperaturen wirkungsvoll minimiert werden kann (Becker, Rau 1987). Der notwendige und bewährte Messaufbau für die optischen Hochtemperaturuntersuchungen wird im experimentellen Teil (s. Kap. 3.2 und 3.3) beschrieben.

Die ersten Anwendungen dieser Messmethode auf Fragestellungen der Festkörperchemie finden sich in der Literatur bei Untersuchungen an den Spinellsystemen NiAl_2O_4 und CoAl_2O_4 (Becker und Rau 1987, 1988). In späteren Arbeiten wurden weitere Übergangsmetallverbindungen wie beispielsweise $\text{Mn}_{1-\delta}\text{O}$ (Becker, He 1992), ZrO_2 (He et al. 1995) sowie auch die Olivine Fe_2SiO_4 (Ullrich et al. 2002) und Co_2SiO_4 (Ullrich et al. 2004) mit dieser Methode untersucht.

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Möglichkeiten der spektroskopischen Hochtemperaturmesstechnik erstmals auf die Materialklasse der Lanthanoidverbindungen zu übertragen und die spektroskopischen Besonderheiten geeigneter Systeme zu untersuchen. In den theoretischen Grundlagen (s. Kap. 2.2) werden zum einen die für die Charakterisierung der Materialien benötigten phänomenologischen Grundlagen zur optischen Absorption (s. Kap. 2.2.1 bis 2.2.7) behandelt. Zusätzlich werden auch die spektroskopischen

Besonderheiten der Lanthanoidverbindungen berücksichtigt (s. Kap. 2.2.9). In diesem Zusammenhang wurden zwei Modellsysteme, die Verbindungen $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ytterbiumgranat, YbAG) und NdGaO_3 (Neodymgallat) untersucht (s. Kap. 4.1 bzw. 4.3). Ihre Kristallstrukturen sind für die Charakterisierung der Materialien wichtig und werden in Kapitel 2.1.1 (Granat) und 2.1.3 (Perowskit) vorgestellt.

Die synthetischen Oxidgranate, zu denen auch der Ytterbiumgranat zählt, haben eine große Bedeutung als ferrimagnetische Materialien, als Laser-Wirtskristalle und als Substratkristalle erlangt (Kleber 1990). Yb:YAG und auch YbAG sind vielversprechende Materialien für Festkörperlaser (Wang et al. 2002; Xu et al. 2003, 2004). Bei der Zucht von Kristallen des Systems YbAG und im dotierten System Yb,Si:YAG treten Blaufärbungen auf, die bisher in der Literatur kaum untersucht wurden (Xu et al. 2003; Dupré 2004; Henke et al. 2000). Über die elektronischen Eigenschaften strukturell komplexer Verbindungen des Ytterbiums sind in der Literatur bisher nur wenige Arbeiten bekannt. Sowohl die Absorption durch Yb^{2+} , als auch eine Beteiligung von Farbzentren oder Ladungstransferprozesse werden diskutiert (Xu et al. 2003; Henke et al. 2000; Wickleder et al. 2002). Die spektroskopischen Besonderheiten des blauen Ytterbiumgranats und die Natur der farbgebenden Banden sollten daher mit Hilfe der optischen Spektroskopie untersucht und aufgeklärt werden. Die Raumtemperaturspektren wurden modelliert und die Bandenparameter qualitativ und quantitativ ausgewertet (s. Kap. 4.1.1). Die Temperaturabhängigkeit der Banden ermöglicht es, zusätzliche Information über die mikrophysikalischen Ursachen der beteiligten elektronischen Übergänge zu gewinnen (s. Kap. 4.1.2). In den theoretischen Grundlagen werden dabei Modelle besprochen, die für ein Verständnis der Temperaturabhängigkeit von Absorptionsbanden benötigt werden (s. Kap. 2.2.8).

Das System Neodymgallat (NdGaO_3) kristallisiert in der Perowskit-Struktur. Diese Materialklasse ist bekannt für seine vielfältigen festkörperphysikalischen Eigenschaften. Neodymgallat hat insbesondere als Substratmaterial für supraleitende Filme große Bedeutung erlangt. Die elektronische Struktur dieser Verbindung ist bisher in der Literatur kaum untersucht worden. In Arbeiten von Orera et al. (1995 a,b) wurden Absorptionsspektren der Verbindungen NdGaO_3 und Nd:LaGaO_3 im Temperaturbereich $9 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ untersucht und es wurde bereits auf das ungewöhnliche Temperaturverhalten der elektronischen Übergänge in NdGaO_3 hingewiesen. Das Material NdGaO_3 sollte daher in der vorliegenden Arbeit mit Methoden der optischen Spektroskopie untersucht werden (s. Kap. 4.3). Die Raumtemperaturspektren werden in Kapitel 4.3.1 analysiert. Das ungewöhnliche Temperaturverhalten der

Banden sollte erstmals auch bei hohen Temperaturen untersucht und aufgeklärt werden (s. Kap. 4.3.2).

Ein weiteres wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der kinetischen Untersuchung der Reaktivität von Festkörpern mit der optischen in-situ Hochtemperaturspektroskopie. Zwei Fragestellungen waren in diesem Zusammenhang zu klären:

- 1) Die Fortsetzung und Erweiterung der oben genannten Arbeiten zur Aufklärung der Reaktivität von Übergangsmetallverbindungen am Beispiel der Systeme $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ für $x = 1$ bzw. 0.6 (s. Kap. 4.2). Diese Verbindungen kristallisieren in der Olivinstruktur (s. Kap. 2.1.2).
- 2) Die Anwendbarkeit und Erweiterung der Messmethode auf Untersuchungen der Reaktivität an geeigneten Lanthanoidverbindungen (s. Kap. 4.1.3 bis 4.1.5).

Das Mineral Olivin $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ist als ein wesentlicher Bestandteil des häufigsten Vulkangesteins Basalt für die Geowissenschaften bedeutsam (Huheey 1988). Die Kristallchemie und insbesondere die Änderung struktureller Parameter mit Druck und Temperatur sind daher im Hinblick auf geowissenschaftliche Fragenstellungen in der Literatur stark beachtet worden. In Olivinen liegen zwei unterschiedliche, oktaedrisch koordinierte Gitterlagen (M1 und M2) vor, die von zweiwertigen Kationen besetzt werden können (s. Kap. 2.1.2). Die Verteilung der Kationen A und B in Olivinen $(\text{A}_1\text{B}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ auf die Gitterlagen M1 und M2 lässt sich formal durch folgende Gleichgewichtsreaktion beschreiben (homogene Festkörperreaktion): $\text{A}_{\text{M1}} + \text{B}_{\text{M2}} \rightleftharpoons \text{A}_{\text{M2}} + \text{B}_{\text{M1}}$. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten lässt sich für kinetische Experimente nutzen.

In Spinellen liegt mit Oktaeder und Tetraederplätzen eine ähnliche Situation vor. In vorausgehenden Arbeiten von Becker und Rau (1987, 1988) wurde an Spinellen (NiAl_2O_4 bzw. CoAl_2O_4) gezeigt, dass die optische in-situ Spektroskopie eine geeignete Methode darstellt, die Kinetik von Kationenumverteilungsprozessen nach Temperatursprüngen zu untersuchen. Der experimentelle Aufbau wurde in späteren Arbeiten erweitert, so dass die Reaktion nach schnellen Temperatursprüngen mit einem CO_2 -Laser verfolgt werden konnte (Becker, Bäckermann 1995; Bäckermann 1996; Bäckermann, Becker 1998).

In der Literatur sind insgesamt nur wenige Arbeiten bekannt, bei denen Kationenaustauschprozesse direkt im Experiment untersucht werden konnten. Es sollte in der vorliegenden Arbeit geklärt werden, ob der gemischte Cobaltmagnesiumolivin $(\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_2\text{SiO}_4$ eine geeignete Modellsubstanz für optische in-situ Untersuchungen der Kationenaustauschreaktion darstellt. Das in vorherigen Arbeiten am Beispiel des Spinells NiAl_2O_4

angewendete verbesserte Messprinzip mit laserinduzierten Temperatursprüngen sollte daher auf kinetische Untersuchungen der Kationenaustauschreaktion am Cobaltmagnesiumolivin übertragen werden (s. Kap. 4.2.3 und 4.2.4). Der in der vorliegenden Arbeit modifizierte Messaufbau wird in Kapitel 3.4 beschrieben.

Eine weitere Fragestellung in dieser Arbeit ist die chemische Diffusion von Defekten in Olivinen. Olivine gehören einem nichtkubischen Kristallsystem an und zeigen daher eine ausgeprägte Anisotropie der Transportkoeffizienten (z. B. Buening, Buseck 1973; Kleber 1990). In vorausgehenden Arbeiten von Ullrich (2000) und von Ullrich und Becker (2001) wurden mit optischer in-situ Spektroskopie an orientierten Einkristallen des reinen Eisenolivins Fe_2SiO_4 (Fayalit) richtungsabhängige Leerstellendiffusionskoeffizienten bestimmt, die in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten aus Tracerexperimenten und thermogravimetrischen Messungen stehen (Tsai, Dieckmann 1997). Zur Bestimmung der Defekt-Diffusionskoeffizienten wurde in den optischen Experimenten die Redoxkinetik an Fayalit-Einkristallen verfolgt. Hierzu wurde die Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre (heterogene Festkörperreaktion) verändert (Ullrich 2000). Die Reaktivität des strukturhomologen Systems Co_2SiO_4 sollte in der vorliegenden Arbeit erstmals unter in-situ Bedingungen untersucht werden, um Informationen über die Richtungsabhängigkeit der chemischen Diffusion in diesem System zu gewinnen (s. Kap. 4.2.1 und 4.2.2).

Ein Großteil der Lanthanoidchemie ist auf die Oxidationsstufe +3 beschränkt (Holleman, Wiberg 1995). Allerdings hat auch der zweiwertige Zustand (z. B. Eu, Yb, Sm, Tm) oder die Oxidationsstufe +4 (z. B. Ce, Pr, Tb) eine Bedeutung. Besonders stabil ist die zweiwertige Oxidationsstufe bei Verbindungen des Europiums und des Ytterbiums, und zwar aufgrund der besonderen Stabilität halb- und vollständig gefüllter f-Schalen ($\text{Eu}^{2+} 4f^7$, $\text{Yb}^{2+} 4f^{14}$). Mit Hilfe der optischen Spektroskopie kann gut zwischen elektronischen Übergängen von zwei- und dreiwertigen Lanthanoidionen unterschieden werden (Dieke 1968; Hüfner 1978; Blasse, Grabmaier 1994; s. Kap. 2.2.9). Die optische Spektroskopie ist für Reaktivitätsuntersuchungen am Ytterbiumgranat eine geeignete Methode, wenn während der Reaktion verschiedene Ladungszustände (z. B. Yb^{3+} und Yb^{2+}) auftreten und anhand der Absorptionsspektren unterscheidbar sind. Daher wurden Reaktivitätsuntersuchungen (Redoxexperimente, heterogene Festkörperreaktion) infolge der Änderung der Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre am Ytterbiumgranat durchgeführt (s. Kap. 4.1.3 bis 4.1.5). Es war außerdem am Beispiel des Ytterbiumgranats zu klären, ob mit Hilfe der optischen in-situ Spektroskopie die Reaktivität von Lanthanoidverbindungen kinetisch untersucht und gegebenenfalls quantitativ ausgewertet werden kann.

Insgesamt wurden mit Hilfe von optischer in-situ und Hochtemperaturspektroskopie unterschiedliche Materialklassen, insbesondere hinsichtlich der Reaktivität und spektroskopischer Besonderheiten untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Die Kristallstrukturen der in dieser Arbeit untersuchten Systeme Granat, Olivin und Perowskit werden in Kapitel 2.1 vorgestellt. Im Zentrum der Betrachtung stehen hier die Punktsymmetrien der verschiedenen Kationenplätze, die für das Verständnis der optospektroskopischen Eigenschaften dieser Materialien bedeutsam sind. Zusätzlich werden mikrophysikalische Grundlagen zur optischen Absorption erläutert, und zwar mit dem Schwerpunkt auf den optischen Eigenschaften ionischer Festkörper (s. Kap. 2.2). Die für das Verständnis der optischen Eigenschaften der untersuchten Materialien wichtigen Übergangsmechanismen werden vorgestellt. Schließlich werden auch die Temperaturabhängigkeiten von Absorptionsbanden und die spektroskopischen Besonderheiten der Lanthanoidverbindungen berücksichtigt.

2.1 Kristallstrukturen der untersuchten Systeme

2.1.1 Granat

Granate sind kubisch kristallisierende Materialien mit der allgemeinen chemischen Formel $A_3B_2(CO_4)_3$. Die A-Positionen der natürlich vorkommenden Granate werden häufig durch Magnesium, Eisen, Mangan oder Kalzium in der zweiwertigen Oxidationsstufe besetzt (Kleber 1990). Acht Sauerstoffionen umgeben die A-Kationen (verzerrt kubisch) in lokaler D_2 -Punktsymmetrie (Morrison 1992). Gitterplätze vom Typ B sind von geringfügig verzerrten Sauerstoff-Oktaedern umgeben. Die Punktgruppe des B-Platzes ist $\bar{3}$ (C_{3i}).

In den als Mineralien vorkommenden Granaten befinden sich auf den B-Positionen dreiwertige Ionen von Aluminium, Eisen oder Chrom. Der C-Gitterplatz wird schließlich durch vierwertiges Silizium besetzt mit der Punktgruppe $\bar{4}$ (S_4). Es liegen Anionen des Typs SiO_4^{4-} vor, die nicht miteinander verknüpft sind. Granate gehören daher zur Materialklasse der Inselsilikate. Das Anionengitter wird aus Sauerstoffionen gebildet, die in einer kubisch innenzentrierten Packung vorliegen. Aus acht Formeleinheiten wird diese relativ große Elementarzelle aufgebaut, die mit der Raumgruppe Nr. 230, $Ia3d$ (O_h^{10}) klassifiziert wird (Morrison 1992; Euler, Bruce 1965).

Eine bestimmte Klasse synthetisch hergestellter Granate ist technisch von sehr großer Bedeutung. Bei diesen Aluminiumgranaten $A_3Al_2(AlO_4)_3$ befinden sich dreiwertige Aluminiumionen auf den B- und C-Gitterplätzen. Diese Oxidgranate haben eine große Bedeutung als

Laser-Wirtskristalle und Substratkristalle erlangt (Kleber 1990). Die A-Position ist häufig durch dreiwertiges Yttrium und/oder Ionen der seltenen Erden besetzt. Die Gitterkonstante des reinen Ytterbiumaluminiumgranats (kurz: Ytterbiumgranats), $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) ist mit 11.931 \AA etwas kleiner als die im reinen $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) mit 12.000 \AA . Das wird auf den kleineren Ionenradius des Yb^{3+} zurückgeführt (Euler, Bruce 1965).

In Abbildung 2.1 sind die drei unterschiedlichen Kationenplätze in der Granatstruktur am Beispiel des Ytterbiumgranats dargestellt (Euler, Bruce 1965). Die Kationenpolyeder sind farbig hervorgehoben. Der A-Platz (KZ 8) ist durch das Zentralatom Ytterbium besetzt. Aluminiumionen verteilen sich auf B- und C-Gitterpositionen (KZ 6 bzw. 4). Die Ytterbiumionen befinden sich ausschließlich auf den A-Gitterlagen. Benachbarte Yb-Ionen sind etwa 3.65 \AA voneinander entfernt und die A-Polyeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft.

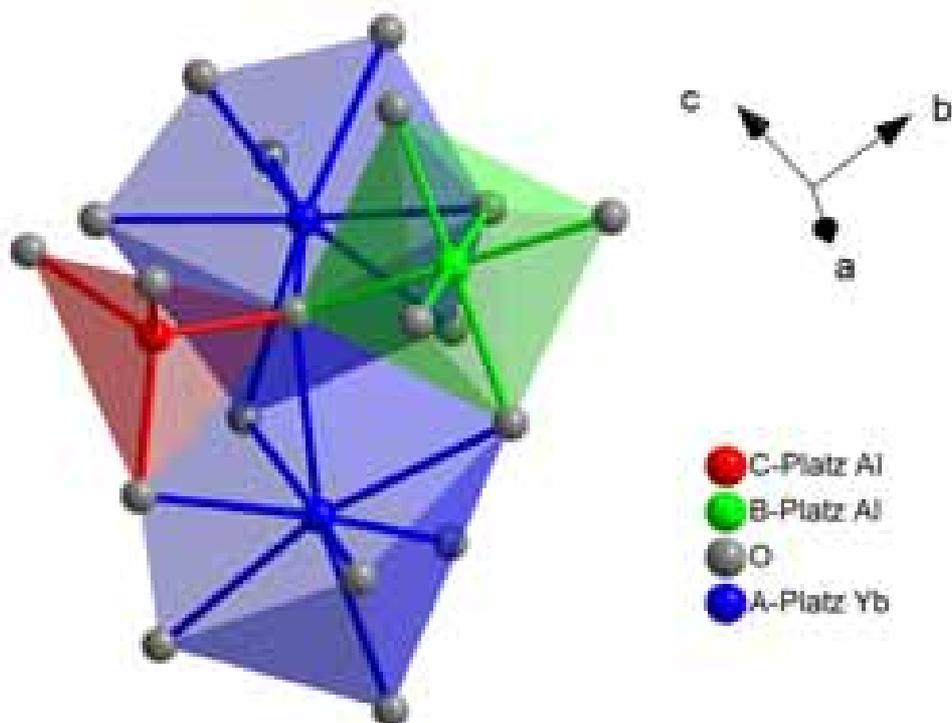


Abb. 2.1: Die drei Kationenplätze in der Granatstruktur am Beispiel des Ytterbiumgranats ($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Ytterbiumionen: A-Gitterpositionen (blaue Kugeln, KZ 8). Aluminiumionen: B- und C-Plätze (grün KZ 6 bzw. rot KZ 4). Sauerstoffionen: graue Kugeln

2.1.2 Olivin

Weitere typische Vertreter der Inselsilikate sind die Olivine, die formal mit der Summenformel M_2SiO_4 beschrieben werden können. Dem Olivin gitter liegt die orthorhombische Raum-

gruppe Nr. 62, $Pbnm$ (D_{2h}^{16}) zugrunde (Bragg, Brown 1926). Vier Formeleinheiten von M_2SiO_4 bilden die Elementarzelle. In der Olivinstruktur bilden die Sauerstoffanionen annähernd eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit Schichten parallel zur a-Achse (100). Das vierwertige Silizium ist tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Si-Tetraeder werden über zweiwertige M-Kationen in oktaedrischer Koordination verknüpft. Sowohl Erdalkalitionen wie Mg oder Ca, als auch Übergangsmetallionen, z.B. Co, Mn, Fe und Ni können die M-Plätze besetzen.

Den M-Kationen stehen zwei kristallographisch nicht äquivalente Gitterplätze zur Verfügung, die mit M1 und M2 bezeichnet werden. Der M1-Oktaeder ist zentrosymmetrisch und wird mit der Punktgruppe $\bar{1}$ (C_i) beschrieben. Im Vergleich dazu ist der M2-Gitterplatz azentrisch und hat als Symmetrieelement eine Spiegelebene. Die Punktsymmetrie wird für M2 mit m (C_s) klassifiziert. In Abbildung 2.2 sind zwei Elementarzellen des Cobaltolivins (Co_2SiO_4) dargestellt, die nach Kristalldaten von Boström (1989) angefertigt wurden. Jeweils ein M1- und ein M2-Oktaeder werden in Abbildung 2.2 farbig hervorgehoben (rot bzw. blau).

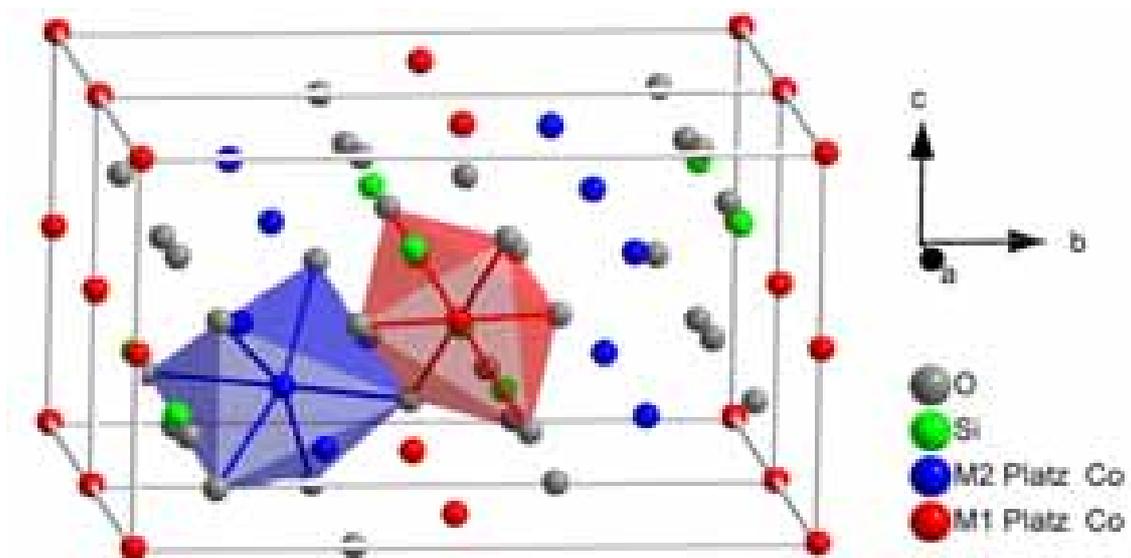


Abb. 2.2: Zwei Elementarzellen von Co_2SiO_4 : rot Co(M1), blau Co(M2), grün Si und grau O

Nicht nur die Punktsymmetrien der beiden Gitterlagen M1 und M2 sind unterschiedlich, sondern auch die relative Größe der Oktaeder ($M2 > M1$) und der mittlere Cobalt-Ligand Bindungsabstand. Für den reinen Cobaltolivin (Co_2SiO_4) ergibt sich beispielsweise ein mittlerer Bindungsabstand von 2.141 Å auf der M2-Position. Dagegen werden nur 2.120 Å für die M1-Plätze beobachtet (Boström 1989). Im System $(Co_xMg_{1-x})_2SiO_4$ führt ein zunehmender Magnesium-Gehalt zu einer Verkleinerung der Gitterkonstanten und auch zu einer Verringerung der M1-O und M2-O Abstände (s. Tab. 2.1; Boström 1989).

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten und mittlere M-O Abstände im System $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ für $x = 1, 0.6$ (Boström 1989)

| x | a / Å | b / Å | c / Å | <M1-O> / Å | <M2-O> / Å |
|-----|-------|--------|-------|------------|------------|
| 1 | 4.783 | 10.304 | 6.004 | 2.120 | 2.141 |
| 0.6 | 4.775 | 10.267 | 5.994 | 2.116 | 2.133 |

2.1.3 Perowskit

Ein verbreiteter Strukturtyp von Verbindungen mit der Stöchiometrie ABX_3 ist der des Perowskits. Die Perowskitstruktur und auch der Name der Struktur geht auf das Mineral Perowskit zurück (CaTiO_3). Diese Kristallstruktur tritt auf, wenn das Kation A einen dem Anion X vergleichbaren Ionenradius hat und das B Kation dagegen wesentlich kleiner ist. Im idealen kubischen Perowskit bilden die A-Kationen zusammen mit den Anionen X eine kubisch dichteste Packung. Ein Viertel der Oktaederlücken ist durch die kleineren B-Kationen besetzt. Die A-Plätze sind kuboktadratisch mit der Koordinationszahl 12 und die B-Kationen oktaedrisch (KZ 6) durch X-Anionen koordiniert. Zahlreiche Varianten und Abweichungen von der idealen, kubischen Perowskitstruktur sind in der Literatur bekannt und führen zu einer Verminderung der Kristallsymmetrie (Kleber 1990). Der Perowskit ist daher ein Oberbegriff für eine ganze Familie von niedriger symmetrischen, perowskitartigen Verbindungen.

Eine Reihe von Seltenendverbindungen mit der allgemeinen Stöchiometrie LnBO_3 gehören strukturell zur Familie der Perowskite. Zu diesen Verbindungen zählt auch das Neodymgallat (NdGaO_3). Abbildung 2.3 zeigt Elementarzellen des Systems NdGaO_3 , die nach Kristalldaten von Vasylechko et al. (1999) angefertigt wurden. Diese perowskitartigen Systeme (Typ GdFeO_3) kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Nr. 62, $Pbnm$ (D_{2h}^{16}) (Geller 1957; Vasylechko et al. 1999). Die Gitterkonstanten wurden im Fall des NdGaO_3 auf $a = 5.428 \text{ \AA}$, $b = 5.498 \text{ \AA}$ und $c = 7.701 \text{ \AA}$ bestimmt. Vier Formeleinheiten ABO_3 , die jeweils aus verzerrten Perowskiteinheiten bestehen, bilden eine Elementarzelle.

Die blauen Kugeln in Abbildung 2.3 symbolisieren dreiwertige Nd-Ionen, die sich auf den A-Gitterplätzen befinden. Der A-Polyeder hat als Symmetrieelement eine Spiegelebene (blauer Polyeder in Abb. 2.3). Die Punktsymmetrie des A-Gitterplatzes ist m (C_s). Der A-Kristallplatz ist verzerrt dodekaedrisch von 12 Sauerstoffionen umgeben. Die Ga-Ionen sind oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert und befinden sich auf einem zentrosymmetrischen

Platz mit der Punktgruppe $\bar{1}$ (C_i). In der Abbildung 2.3 werden Ga-Ionen durch grüne Kugeln (grüner Polyeder) und Sauerstoffionen durch graue Kugeln symbolisiert.

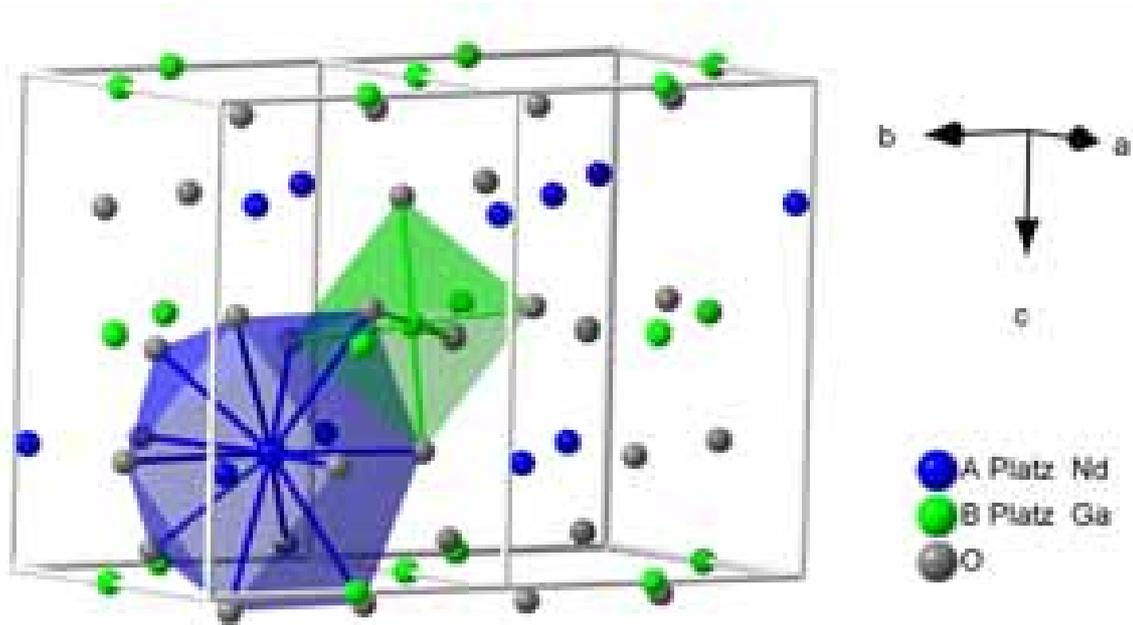


Abb. 2.3: Zwei Elementarzellen von NdGaO₃ (verzerrter Perowskit): Nd (blau), Ga (grün) und Sauerstoff (grau)

2.2 Optische Absorption

Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Systeme wurden anhand ihrer optischen Absorptionsspektren experimentell untersucht. Daher werden im nachfolgenden Kapitel die wichtigsten phänomenologischen und mikrophysikalischen Grundlagen der optischen Absorption zusammengestellt. Zusätzlich werden Modelle zur Temperaturabhängigkeit von Absorptionsbanden vorgestellt und es werden die spektroskopischen Besonderheiten der Lanthanoidverbindungen berücksichtigt.

2.2.1 Phänomenologische Grundlagen

Absorption von elektromagnetischer Strahlung tritt bei definierten Energien auf:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c_0 \cdot \tilde{\nu} = h \cdot \frac{c_0}{\lambda}, \quad (2-1)$$

die Photonenenergie ist identisch mit der Energiedifferenz ΔE zwischen den zwei beteiligten elektronischen Zuständen. Die Konstante h ist das Plancksche Wirkungsquantum, c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit, ν ist die Frequenz, λ die Wellenlänge und $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl der einfallenden bzw. absorbierenden Strahlung. Die Bestrahlungsstärke I der Strahlung ist als wirksame Strahlungsleistung ϕ bezogen auf die Detektorfläche A definiert: $I = d\phi / dA$ in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ (Schmidt 2000). Der Einfachheit halber wird hier der Begriff Intensität für die Bestrahlungsstärke der Strahlung gewählt, ohne auf die radiometrischen Größen im Einzelnen einzugehen (Hausmann 1993).

Nach dem Gesetz von Lambert-Beer (2-2) nimmt die Intensität I_0 eines monochromatischen Lichtstrahles auf dem Weg durch eine Probe exponentiell auf die Intensität I ab:

$$A(\tilde{\nu}) = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_i(\tilde{\nu}) \cdot c_i \cdot d = \alpha_i(\tilde{\nu}) \cdot d. \quad (2-2)$$

Die Extinktion $A_i(\tilde{\nu})$ hängt von der Probendicke d , der Konzentration c_i der absorbierenden Spezies i und dem linearen molaren dekadischen Extinktionskoeffizient $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$ ab, der in der Literatur üblicherweise in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben wird. Daher verwendet man d in cm und c_i in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. $\alpha_i(\tilde{\nu})$ (in cm^{-1}) ist der lineare dekadische Extinktionskoeffizient.

Das Gesetz von Lambert-Beer gilt nur unter bestimmten Voraussetzungen:

- monochromatisches Licht
- senkrechtetes Auftreffen des einfallenden Lichtes
- planparallele Begrenzungsflächen
- homogene Verteilung der absorbierenden Spezies
- Reflexion ist auszuschließen
- hinreichende Verdünnung der absorbierenden Spezies

Der Begriff Extinktion beschreibt die Gesamt-Lichtschwächung beim Durchgang durch ein Medium. Er umfasst neben der Absorption des Lichtes durch die Probe auch die Streuung und die Lumineszenz (Extinktion = Absorption + Streuung + Lumineszenz; Hausmann 1993). Die letztgenannten Beiträge zur Extinktion werden neben einer inhomogenen Verteilung der absorbierenden Spezies im Medium (Siebeffekt) als scheinbare Abweichungen von (2-2) bezeichnet. Bei höheren Konzentrationen können Wechselwirkungen zwischen den absorbierenden Spezies auftreten, die zu den sogenannten wahren Abweichungen führen, so dass die Gültigkeit von (2-2) auf verdünnte Lösungen beschränkt ist. Die Lumineszenz wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter behandelt.

Als ein weiterer Effekt muss noch die Reflexion berücksichtigt werden. Von den drei Grundtypen der Reflexion wird hier nur die reguläre oder Spiegelreflexion betrachtet (vornehmlich an Kristalloberflächen). Die interne Spiegelreflexion an Grenzflächen sowie die diffuse Reflexion wurden vernachlässigt. Der klassische Ausdruck (2-2) kann für verdünnte Lösungen im Hinblick auf Streuung und Reflexion wie folgt erweitert werden:

$$A(\tilde{\nu}) = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_i(\tilde{\nu}) \cdot c_i \cdot d + s_i(\tilde{\nu}) \cdot d + \lg(1 - R)^2. \quad (2-3)$$

Der zweite Term von Gleichung (2-3) beschreibt den Anteil der Gesamt-Lichtschwächung durch Streuung, mit dem Streukoeffizienten $s_i(\tilde{\nu})$, während der dritte Term schließlich die Spiegelreflexion der Strahlung an den Probenoberflächen berücksichtigt. Stark streuende Proben können nicht mit dem Gesetz nach Lambert-Beer beschrieben werden und werden hier nicht weiter behandelt. R ist das spekulare Reflexionsvermögen der Probe, das bei schwacher Absorption maßgeblich vom realen Brechungsindex n des Mediums bestimmt wird:

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

Die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen zeigen im betrachteten Spektralbereich nahezu keine Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenzahl. Die Spiegelreflexion liefert deswegen in der Regel einen nahezu konstanten Untergrundbeitrag zur Extinktion. Darüber hinaus können die Mehrfachreflexion und die diffuse Reflexion vernachlässigt werden.

Die Konzentration c_i einer absorbierenden Spezies i in einer festen Lösung kann mit dem molaren Volumen V_m (in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$) des Festkörpers und der Anzahl der absorbierenden Teilchen pro Formeleinheit x_i bestimmt werden:

$$c_i = \frac{x_i}{V_m}. \quad (2-5)$$

Das Molvolumen eines Festkörpers V_m hängt mit dem Volumen der Elementarzelle V_E (in l) und der Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z zusammen:

$$V_m = \frac{V_E \cdot N_A}{Z}. \quad (2-6)$$

Hier ist N_A die Avogadro-Konstante. Der lineare molare Extinktionskoeffizient im Peakmaximum $\epsilon_{i,\max}$ (in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) kann unter Verwendung von (2-2) und (2-5) mit der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$\epsilon_{i,\max} = \frac{\alpha_{i,\max} \cdot V_m}{x_i}. \quad (2-7)$$

2.2.2 Absorption infolge elektronischer Prozesse

In Festkörpern lassen sich allgemein eine Reihe elektronischer Prozesse unterscheiden, die zu optischer Absorption führen:

- Ligandenfeldübergänge
- Charge-Transfer-Übergänge (CT)
- Absorption durch Farbzentren
- Absorption durch Exzitonen und/oder Polaronen
- Absorption durch freie elektronische Ladungsträger
- Fundamentalabsorption

In dieser Arbeit werden ionische Festkörpersysteme behandelt, die der Gruppe der Isolatoren zuzuordnen sind. Die für die Absorptionseigenschaften von Halbleitern und Metallen wichtige

Bändertheorie wird hier nicht weiter behandelt. Entsprechende Theorien finden sich beispielsweise in Kittel (1973) oder Meschede (2004). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente beschäftigen sich insbesondere mit den ersten beiden der oben genannten Prozesse und werden im Folgenden ausführlich beschrieben.

Handelt es sich bei dem Festkörper um einen Ionenkristall, so kann die Absorption von Licht zur Anregung von höheren elektronischen Zuständen innerhalb eines Kations führen. Die Kristall- und Ligandenfeldtheorie beschäftigt sich mit der Aufspaltung von elektronischen Termen unter dem Einfluss des Kristall- bzw. Ligandenfeldes. Absorption von Licht führt zu elektronischen Übergängen zwischen diesen Spaltermen, die auch Zentralionen-, Kristallfeld- und/oder Ligandenfeldbanden genannt werden (Schläfer, Gliemann 1980).

Im Unterschied dazu können auch Ladungsübertragungsbanden (charge-transfer) und Übergänge zwischen elektronischen Zuständen der Liganden (inner ligand) auftreten. Charge-transfer Banden werden sowohl zwischen verschiedenen Kationen (Metall-Metall-Ladungsübertragungsbanden) als auch zwischen Ligand und Kation (Ligand-Metall-Ladungstransferbanden) beobachtet.

Elektronische Übergänge zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband eines Festkörpers bezeichnet man als Fundamentalabsorption. Diese Art von elektronischen Festkörpereigenschaften werden im Rahmen der Bändertheorie behandelt, siehe dazu z.B. Kittel (1973). Als absorbierende Spezies kommen darüber hinaus auch Polaronen, Excitonen und Farbzentren in Frage.

2.2.3 Kristallfeld- / Ligandenfeldtheorie

Im Rahmen der Kristallfeldtheorie werden ausschließlich die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Kationen der äußeren Übergangsmetalle (d-Block Elemente) bzw. teilweise der inneren Übergangsmetalle (f-Block Elemente) und deren direkt benachbarten Anionen (Liganden) im Kristallverband behandelt. Die Anionen werden als negative Punktladungen bzw. Punktdipole betrachtet, die ein elektrostatisches Potentialfeld, das sog. Kristallfeld, um die Kationen aufbauen. Die elektronische Struktur des Zentralteilchens wird durch Wechselwirkungen mit dem Potentialfeld beeinflusst. Die Kristallfeldtheorie ist letztlich nur auf ionische Strukturen anwendbar und an die Existenz eines Kristallgitters gebunden.

Die weiter gefasste Ligandenfeldtheorie hingegen beschreibt den Einfluss der Liganden als punktförmige Ladungen bzw. Dipole auf die elektronischen Eigenschaften eines Zentralatoms

oder -ions. Man berücksichtigt hier auch die elektronische Struktur der Liganden und kann im Rahmen dieses Modells auch kovalente Bindungsanteile diskutieren.

Energierterme des freien Ions

Im Fall der freien Ionen (ohne Wechselwirkung mit externen Feldern) ist für die meisten Atome die elektronische Struktur gut bekannt. Die Termsysteme können aus der Analyse von Emissionsspektren, oder aber auch näherungsweise theoretisch erhalten werden (z.B. nach der Methode von Slater (1929)).

In Wasserstoff-ähnlichen Systemen, mit nur einem Elektron in der Hülle, sind elektronische Energieniveaus der gleichen Hauptquantenzahl n in erster Näherung Energie-entartet. Besitzt ein Elektron einen Bahndrehimpuls ($l > 0$) dann können sich Bahndrehimpuls l und Spin s zum resultierenden Gesamtdrehimpuls j zusammensetzen. Man bezeichnet diese Art der Wechselwirkung als Spin-Bahn-Kopplung. Die Spin-Bahn-Kopplungsenergie ist proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl. Beträgt sie beim Wasserstoff gerade einmal etwa 0.3 cm^{-1} , so erreicht sie bei den äußeren Übergangsmetallen Werte von etwa 100 cm^{-1} . Bei den inneren Übergangselementen werden durch die Spin-Bahn-Kopplung noch größere Energieaufspaltungen von etwa 1000 cm^{-1} beobachtet (Schläfer, Gliemann 1980; Haken, Wolf 1993; Steffen 2000).

Bei Mehrelektronensystemen ist die Situation noch komplexer. Die Energie der Hauptschale wird deutlich von der Bahndrehimpulsquantenzahl l abhängig. Die inneren Elektronen stören die kugelsymmetrische Potentialverteilung des Kerns. Das gilt nicht für die magnetische Quantenzahl m und die Spinquantenzahl s , hier bleibt die Entartung weitestgehend erhalten. Es treten zusätzliche Kopplungstypen zwischen den Elektronen auf. Die Drehimpulse l und s sind über die magnetische und elektrische Wechselwirkung der Elektronen im Atom miteinander gekoppelt. Neben der Spin-Bahn-Kopplung kann es auch zur Spin-Spin- und zur Bahn-Bahn-Kopplung kommen. Elektronen der inneren, abgeschlossenen Schalen tragen nicht zur Kopplung bei, da der Gesamt-Drehimpuls abgeschlossener Schalen gleich null ist. Das chemische und auch optospektroskopische Verhalten der Atome und Ionen wird maßgeblich durch nicht vollständig gefüllte, äußere Elektronenschalen bestimmt. Sowohl der eigentliche Energieinhalt der Terme, als auch der Spin- und Bahndrehimpuls ist für das Elektronensystem maßgeblich.

Die Quantenzustände werden durch Termsymbole $^{2S+1}L_J$ charakterisiert. Der Termcharakter spiegelt die Anordnung und das Verhalten aller Elektronen in einem bestimmten Zustand wieder. L ist die Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahl und wird mit Großbuchstaben S, P, D,

F, \dots bezeichnet, und zwar für $L = 0, 1, 2, 3, \dots$. Die Gesamt-Spinquantenzahl S ergibt sich wie L aus der Kopplung der Spins s bzw. Drehimpulse l der Einzelelektronen. Der hochgestellte Index $M = 2S+1$ stellt die Multiplizität des Elektronensystems dar und berechnet sich aus S . Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J wird rechts als tiefgestellter Index angeführt. J setzt sich durch Kopplung von s und l der einzelnen Elektronen nach bestimmten Quantenvorschriften zusammen. Man unterscheidet zwei Grenzfälle der Drehimpulskopplung: die Russel-Saunders- und die jj -Kopplung (s. z. B. Haken, Wolf 1993).

Die reine jj -Kopplung tritt nur bei sehr schweren Atomen wie z.B. beim Blei auf. Der zugrunde liegende Kopplungsmechanismus hat bei schweren Atomen, auch bei den Lanthanoiden, sowohl RS - als auch jj -Charakter. Man spricht in diesem Fall von intermediärer Kopplung (Haken, Wolf 1993).

Energietерme der Ionen im Ligandenfeld

Frequenzverschiebungen in optischen Spektren unter dem Einfluss von elektrischen Feldern werden als Stark-Effekt bezeichnet. Die Energietерme der Elektronen werden dabei in entscheidendem Maße durch das elektrostatische Feld, das die Liganden aufspannen, beeinflusst. Methoden der Störungsrechnung erlauben es, die Größe und Art der Aufspaltung der Energietерme in unterschiedlichen Ligandenfeldern anzugeben.

Der Störoperator H_S setzt sich aus drei Beiträgen zusammen: $H_S = H_{LF} + H_{ER} + H_{LS}$. Der Ligandenfeldbeitrag H_{LF} berücksichtigt die Liganden als Punktladungen oder auch kovalent gebundene Spezies, die das Zentralteilchen umgeben. H_{LF} umfasst die Coulomb-Energie zwischen den Elektronen des Zentralteilchens und der Liganden. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen des betrachteten Orbitals wird durch den Operator H_{ER} ausgedrückt. H_{ER} enthält sowohl die interelektronische Abstoßung (Coulomb-Kräfte), als auch eine Austauschenergie. Die Austauschenergie ist ein quantenmechanisches Phänomen und hängt von der Orientierung der Spins der einzelnen Elektronen ab. Die Spin-Bahn-Kopplung wird schließlich durch einen dritten Störterm H_{LS} betrachtet. Im Wesentlichen sind drei Grenzfälle zu unterscheiden, bei denen die relative Größenordnung der Störterme unterschiedlich bewertet wird.

- A) Fall des schwachen Ligandenfeldes

Die Stärke des Ligandenfeldes H_{LF} wird als klein im Vergleich zum Beitrag der Wechselwirkung zwischen den Elektronen des betrachteten Orbitals H_{ER} angenommen ($H_{LF} \ll H_{ER}$).

- B) Fall des starken Ligandenfeldes

In diesem Fall ist der Beitrag H_{ER} im Vergleich zum Ligandenfeld H_{LF} deutlich kleiner ($H_{LF} \gg H_{ER}$).

- C) Fall starker Spin-Bahn-Kopplung

$$H_{LS} \cong H_{ER} > H_{LF}$$

Die Bedeutung der Terme für ein zu untersuchendes System hängt in entscheidendem Maße von der Natur des Zentralions ab (Schläfer, Gliemann 1980; Figgis und Hitchman 2000):

- Erste und zweite Reihe der Übergangsmetalle:

$$H_{LF} \cong H_{ER} > H_{LS}, \text{ Fall A oder B}$$

- Dritte Reihe der Übergangsmetalle:

$$H_{LF} \cong H_{ER} \cong H_{LS}, \text{ Fall A oder B}$$

- Lanthanoidverbindungen:

$$H_{LS} \cong H_{ER} > H_{LF}, \text{ Fall C}$$

Es können grundsätzlich zwei Methoden angewendet werden, je nach Reihenfolge der Berücksichtigung der Wechselwirkungen. Wenn man formal die Elektronenwechselwirkung als groß gegenüber der Wirkung des Kristallfeldes ansieht, spricht man von der Methode des schwachen Feldes. Im ersten Schritt werden Mehrelektronenzustände bzw. Terme der freien Ionen durch interelektronische Wechselwirkungen gebildet. Es kommt im zweiten Schritt zur Aufspaltung der Terme im Ligandenfeld und es wird die Wechselwirkung zwischen Folge-termen gleicher Multiplizität berücksichtigt. Das gleiche Endergebnis wird auch mit der Methode des starken Feldes erhalten. Zunächst erfolgt eine Aufspaltung von d-Elektronenzuständen im Ligandenfeld und im zweiten Schritt werden Elektronen- und Konfigurationswechselwirkungen betrachtet.

Die Liganden umgeben das Zentralion in einer bestimmten Anordnung und bilden eine definierte geometrische Struktur. Derartige Strukturen besitzen eine bestimmte Symmetrie. Sowohl die Symmetrie als auch die Stärke des Ligandenfeldes sind für die Interpretation von Banden von entscheidender Bedeutung. Die Symmetrie der Ligandenanordnung am Ort des Zentralteilchens wird durch die Punktgruppe des Kristallplatzes eindeutig charakterisiert (Schläfer, Gliemann 1980; Figgis und Hitchman 2000). Die Gruppentheorie ist in diesem Zusammenhang ein wichtiges Hilfsmittel. Term-aufspaltungen von Zentralteilchen in Abhängigkeit von der Symmetrie können abgeleitet werden. Bei Erniedrigung der Symmetrie des Kristallplatzes wird eine zunehmende Term-aufspaltung beobachtet und umgekehrt.

Die Stärke des Ligandenfeldes kann durch einen von Schlapp und Penney (1932) eingeführten Feldstärkeparameter Dq ausgedrückt werden. Dq ist ein Maß für die Größe der energetischen Termaufspaltung durch die Wirkung des Kristallfelds. Für ein Feld mit oktaedrischer Symmetrie wird der Kristallfeldparameter Δ gleich $10 Dq$ gesetzt. Im Kristallfeldmodell ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Dq , der Ladung q der Liganden als Punktladungen, dem Abstand r eines d-Elektrons vom Kern des Zentralions und schließlich dem Abstand R der Punktladungen vom Zentralion (Schläfer, Gliemann 1980):

$$10Dq = \frac{5 \cdot q \cdot \overline{r^4}}{3 \cdot R^5} . \quad (2-8)$$

Die Resultate quantitativer Berechnungen des Termsystems eines Ions werden zweckmäßigerweise in Form von Termdiagrammen dargestellt. Termenergien als Funktion des Feldstärkeparameters Dq findet man beispielsweise in Diagrammen nach Orgel (1955). Tanabe und Sugano (1954 a, b) dagegen geben die Termlagen als Funktion des Feldstärkeparameters Dq und zusätzlichen Größen B und C an. Dieser Ansatz geht über das rein ionische Kristallfeld hinaus. Die Racah-Parameter B und C sind ein Maß für die interelektronischen Abstoßungskräfte und hängen mit dem Abstand der d-Elektronen vom Kernort zusammen (Racah 1943, 1949). Das Auftreten von kleineren B -Werten für Ionen im Kristallverband, im Vergleich zu ungebundenen, freien Ionen, wird mit größeren kovalenten Bindungsanteilen erklärt (Schläfer, Gliemann 1980; Lorenz 1992).

Die Spin-Bahn-Kopplung wird sowohl bei Orgel-, als auch bei Tanabe-Sugano-Diagrammen nicht berücksichtigt. Insbesondere für die höheren Reihen der Übergangsmetalle und die Lanthanoidelemente ist die Spin-Bahn-Kopplung jedoch ein wichtiger Effekt.

2.2.4 Ladungstransferprozesse

Die Kristall- bzw. Ligandenfeldtheorie beschreibt die Energieaufspaltung von elektronischen Termen unter dem Einfluss des Kristall- bzw. Ligandenfeldes. Die elektronischen Eigenschaften der Liganden wurden im Wesentlichen auf Zentralatom-Ligand-Abstände und Feldstärken reduziert. Allerdings treten bei vielen Systemen zusätzliche Absorptionsbanden auf, die nur durch Elektronenübergangsprozesse zwischen verschiedenen Ionen (charge-transfer) zu erklären sind (Schläfer, Gliemann 1980).

Metall-Ligand und Ligand-Metall Ladungstransfer (MLCT, LMCT)

Es können an einem Übergang sowohl elektronische Zustände vom Zentralatom, als auch von den Liganden beteiligt sein. Ein solcher Prozess wird dann, je nach Richtung der Ladungsver-schiebung, als Metall-Ligand (MLCT) oder Ligand-Metall (LMCT) Ladungstransfer bezeich-net. Es müssen zusätzlich die elektronischen Zustände der Liganden betrachtet werden, um Ladungstransferbanden dieser Art zu charakterisieren (Schläfer, Gliemann 1980). Diese in der Regel sehr intensiven CT-Absorptionsbanden (vgl. Kap. 2.2.7) treten überwiegend bei Übergangsenergien im Ultravioletten Spektralbereich auf, können aber durchaus auch im sichtbaren Bereich liegen (Schläfer, Gliemann 1980).

MLCT- und LMCT- Banden werden häufig in Absorptionsspektren beobachtet. Ein sehr prominentes Beispiel für einen LMCT-Übergang ist die violette Farbe des Permanganations MnO_4^- (Figgis und Hitchman 2000). Es handelt sich bei den LMCT und MLCT-Banden häufig um Spin- und Symmetrie-erlaubte Banden, die deswegen eine große Intensität haben (vgl. Kap. 2.2.7)).

Metall-Metall Ladungstransfer (IVCT) – Marcus-Hush-Theorie

Es kann auch zu Ladungstransferprozessen zwischen verschiedenen Kationen in einem System kommen. Diese Prozesse werden als Metall-Metall oder Kation-Kation Ladungstran-fer (IVCT, englisch: intervalence charge transfer) bezeichnet: Sind Ionen des gleichen Ele-ments am IVCT-Übergang beteiligt, so handelt es sich um einen homonuklearen Ladungs-transferprozess. Ein heteronuklearer Prozess liegt dann vor, wenn der Übergang zwischen Ionen von unterschiedlichen Atomsorten stattfindet.

Homonuklearer Ladungstransfer kann nur zwischen benachbarten Ionen auftreten, die sich in unterschiedlichen Oxidationsstufen befinden (Burns 1993). Charakteristisch ist diese Situation bei den sogenannten gemischtvalenten Verbindungen. IVCT-Übergänge werden zumeist zwischen benachbarten Ionen beobachtet, bei denen die Polyeder über Kanten oder (seltener) über Flächen verknüpft sind. IVCT-Übergänge werden begünstigt, wenn der Ladungstransfer über relativ kurze Distanzen, also kleine Kationenabstände, stattfinden kann.

Die Marcus-Hush-Theorie beschreibt die Zusammenhänge zwischen thermisch und photo-chemisch induzierten Elektronentransferprozessen (Jordan 1994; Hush 1967; Marcus 1964). Formal kann ein Elektronentransfer zwischen den Zentren A und B mit der Gleichgewichtsre-aktion $\text{A(ox)} + \text{B(red)} \rightleftharpoons \text{A(red)} + \text{B(ox)}$ beschrieben werden. Der eigentliche Elektronen-transfer zwischen A und B erfolgt nicht über eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung, sondern wird im Wesentlichen über Brückenliganden vermittelt. In homonuklearen symmetri-

schen Systemen ist die freie Energie für den Elektronentransferprozess $\Delta G_{IVCT} = 0$. Allerdings existiert eine Aktivierungsbarriere, die von den unterschiedlichen Metall-Ligand-Bindungslängen und –Kraftkonstanten abhängt. Der Elektronentransferprozess ist in den Abbildungen 2.4 (symmetrischer Fall) und 2.5 (asymmetrischer Fall) schematisch dargestellt.

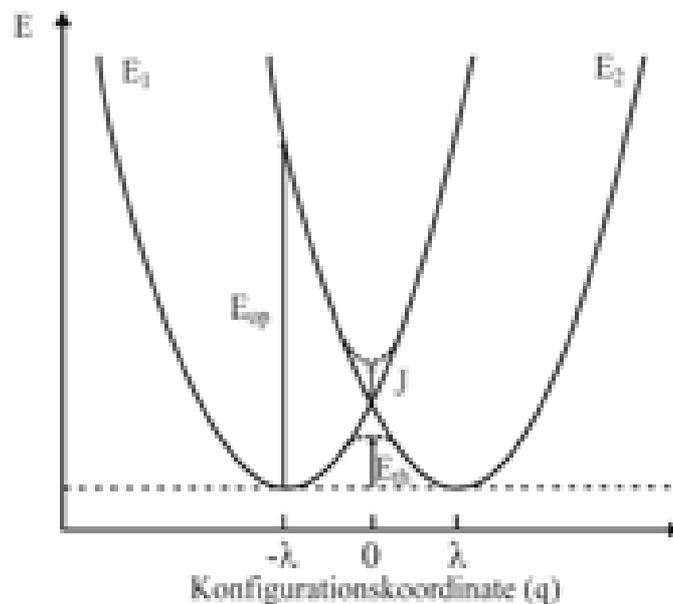


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines IVCT-Übergangs für $E_0 = 0$ (symmetrischer Fall) und schwacher Kopplung J (gestrichelte Linien)

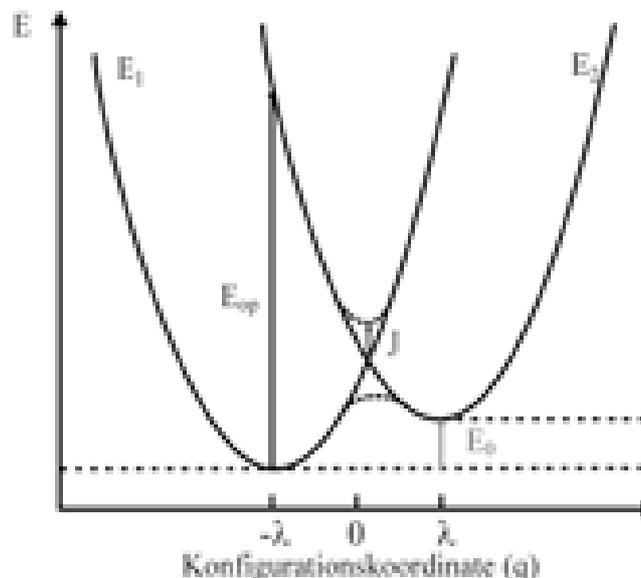


Abb. 2.5: Schematische Darstellung eines IVCT-Übergangs für $E_0 \neq 0$ (asymmetrischer Fall) und schwacher Kopplung J (gestrichelte Linien)

Die Potentialkurven E_1 und E_2 der am IVCT beteiligten Zentren A und B werden als Parabeln angenommen (harmonischer Oszillator). Die Konfigurationskoordinate $q = R_B - R_A$ ist als

Differenz der Metall-Ligand Bindungsabstände R der Zentren A und B definiert. Bei $q = 0$ sind R_B und R_A gleich, A und B befinden sich im gleichen Zustand. Bei $q = \pm \lambda$ befinden sich A und B bei ihren Gleichgewichtsabständen R_A bzw. R_B . Der Metall-Ligand-Abstand des reduzierten Zentrums ist im Allgemeinen größer. Wenn die am IVCT-Prozess beteiligten Zentren A und B äquivalent sind (gleiche Gitterplätze), spricht man vom sogenannten symmetrischen Fall ($E_0 = 0$; s. Abb. 2.4). Im asymmetrischen Fall (s. Abb. 2.5) befinden sich die Ionen auf unterschiedlichen Gitterlagen, die sich um den Energiebetrag E_0 unterscheiden.

Aus der Marcus-Hush-Theorie folgt, dass IVCT-Prozesse sowohl optisch (mit der optischen Anregungsenergie E_{op}) als auch thermisch (mit der thermischen Anregungsenergie E_{th}) induziert werden können. Der Elektronentransfer erfolgt im thermischen Fall erst in einem aktivierten Zustand bei $q = 0$ (gleiche Metall-Ligand Bindungslängen der Zentren A und B). Dem thermischen Elektronentransfer geht daher eine Änderung der Kernkoordinaten voraus. Der optische Elektronentransfer dagegen benötigt keine zuvorige Umordnung der Metall-Ligand Abstände, sondern verläuft senkrecht von der unteren zur oberen Potentialkurve (Franck-Condon-Prinzip).

Die Barrieren des thermischen und des photochemischen Elektronenübergangs sind miteinander verknüpft. Gleichung (2-9) stellt den Zusammenhang zwischen der optischen Übergangsenergie E_{op} und der thermischen Aktivierungsenergie E_{th} her (Hush 1967):

$$E_{th} = \frac{E_{op}^2}{4 \cdot (E_{op} - E_0)}. \quad (2-9)$$

Gleichung (2-9) vereinfacht sich für $E_0 = 0$ (im symmetrischen Fall) zu (2-10):

$$E_{th} = \frac{E_{op}}{4}. \quad (2-10)$$

Bisher wurde jedoch die Wechselwirkung zwischen den Zentren vernachlässigt. Die Resonanzenergie J ist ein quantitatives Maß für die Wechselwirkung zwischen den Zentren. Gleichung (2-11) gibt den Zusammenhang zwischen E_{op} und E_{th} als Funktion der Resonanzenergie J an (Sherman 1987 a, b):

$$E_{th} = \frac{\left(2E_{op} - \sqrt{E_{op}^2 - 4J^2}\right)}{4 - J}. \quad (2-11)$$

Je größer die Resonanzenergie J ist, desto kleiner ist die thermische Aktivierungsenergie und desto stärker ist das Elektron zwischen den Zentren delokalisiert. Die Kopplung zwischen den Zentren A und B ist in Abbildung 2.4 und 2.5 in Form von gestrichelten Linien dargestellt.

Zusätzlich ist der Beitrag der Resonanzenergie J durch rote Pfeile gekennzeichnet. Für $J = 0$ ergibt sich im symmetrischen Fall aus Gl. (2-11) wieder Gl. (2-10).

Optischer Elektronentransfer dominiert und kann im optischen Absorptionsspektrum gut beobachtet werden, wenn eine schwache Kopplung zwischen den Zentren vorliegt (s. Abb. 2.4 und 2.5). In diesem Fall (Klasse II nach Robin und Day 1967) kann der Elektronentransfer zwar auch thermisch induziert werden, aber für den thermischen Prozess ist die Aktivierungsenergie relativ groß. Optische IVCT-Übergänge zeigen häufig eine deutliche Polarisationsabhängigkeit und haben in der Regel eine größere Halbwertsbreite im Vergleich zu Ligandenfeldbanden. Die Stärke von IVCT-Banden hängt eher von der Anzahl an geeigneten und benachbarten Kationenpaaren ab, als von den relativen Konzentrationen der beteiligten Ionen (Burns 1993).

2.2.5 Die Stärke elektronischer Übergänge

Die Stärke I_α (integrale Absorptionsintensität) eines elektromagnetischen Übergangs kann durch Integration über eine Absorptionslinie oder -bande gewonnen werden und hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Grundzustand G und angeregtem Zustand E des betreffenden Systems ab (s. Gl. (2-12) bzw. Gl. (2-14)). Die elektronischen Zustände werden durch die Wellenfunktionen Ψ_G und Ψ_A beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit ist nach Gl. (2-12) direkt proportional zum Quadrat des Übergangsmultipolmomentes P (Figgis und Hitchman 2000; Dieke 1968):

$$P = \int \Psi_A^* \cdot M_{x,y,z} \cdot \Psi_G dV . \quad (2-12)$$

$M_{x,y,z}$ ist der beteiligte Übergangsmultipoloperator, Ψ_A^* ist die konjugiert komplexe Wellenfunktion des angeregten Zustandes und dV das betrachtete Volumenelement. Elektronische Übergänge können unterschiedlichen Mechanismen zugeordnet werden (Dieke 1968; Schläfer, Gliemann 1980; Figgis und Hitchman 2000). Siehe dazu auch Kapitel 2.2.7:

- Elektrische Dipolübergänge
- Magnetische Dipolübergänge
- Elektrische Quadrupolübergänge.

Die Beiträge von höheren Multipolen sind zu vernachlässigen (Dieke 1968). Je nach Mechanismus des Übergangs müssen verschiedene Operatoren M betrachtet werden. Dipolübergänge werden je nach ihrer Natur mit elektrischen oder magnetischen Dipolmomentope-

ratoren beschrieben. Quadrupolübergänge hingegen mit dem elektrischen Quadrupoloperator. Elektrische Quadrupolübergänge spielen in der Regel bei optischen Absorptionsspektren von Kristallen keine Rolle. Sie sind im Allgemeinen zu schwach und werden im Folgenden vernachlässigt (Schläfer, Gliemann 1980; Dieke 1968). Eine weitere Möglichkeit zur quantitativen Beschreibung von Übergangswahrscheinlichkeiten bietet die sogenannte Oszillatorstärke f . Die Oszillatorstärke ist ein Zahlenwert, der ein quantitatives Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit darstellt, die einer Bande zugrunde liegt. Der Begriff Oszillatorstärke kann auf den Vergleich mit einem klassischen, quantenmechanischen Oszillator zurückgeführt werden. Das Quadrat des Übergangsmultipolmoments geht direkt in die Oszillatorstärke ein (Lever 1984; Figgis und Hitchman 2000; Schläfer, Gliemann 1980):

$$f = \frac{8\pi^2 m_e c_0 \tilde{\nu}_0}{3he^2} \cdot \frac{1}{g} \cdot |P^2|. \quad (2-13)$$

Hier ist m_e die Masse des Elektrons, g ist der Entartungsgrad des elektronischen Grundzustandes und e ist die Elementarladung. Die experimentell zugängliche Stärke (integrale Absorptionsintensität) einer Bande I_α oder auch die integrale molare Extinktion I_ε können verwendet werden, um die Oszillatorstärke eines Übergangs zu ermitteln:

$$f = \ln 10 \cdot \frac{4m_e \varepsilon_0 c_0^2}{N_A e^2} \cdot \frac{1}{c} \cdot I_a \quad \text{mit } I_\alpha = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \alpha d\tilde{\nu}, \quad (2-14)$$

$$f = \ln 10 \cdot \frac{4m_e \varepsilon_0 c_0^2}{N_A e^2} \cdot I_\varepsilon \quad \text{mit } I_\varepsilon = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon d\tilde{\nu}. \quad (2-15)$$

Hier ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Die Oszillatorstärke ist leicht auszuwerten, wenn die Linienform der Bande mit der Gauß-Funktion beschrieben werden kann. In diesem Fall ergibt sich zwischen f , dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten im Peakmaximum ε_{\max} und der vollen Breite der Bande bei halber Höhe $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ (FWHM) der folgende Zusammenhang (Schläfer, Gliemann 1980; Ullrich et al. 2003):

$$f \cong 4.599 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{\max} \cdot \Delta\tilde{\nu}_{1/2}. \quad (2-16)$$

2.2.6 Grundlagen zur Gruppentheorie

Die Gruppentheorie wird hier als Grundlage für die im nachfolgenden Kapitel behandelten Auswahlregeln und für die Interpretation der Absorptionsspektren benötigt. Methoden der Gruppentheorie ermöglichen eine systematische Beschreibung der Symmetrieeigenschaften

von Körpern. Die Symmetrie einer Kristallstruktur wird durch ihre Raumgruppe beschrieben. Es ergeben sich 230 Möglichkeiten der Kombination von Symmetrieeoperationen mit Translationskomponenten – die 230 Raumgruppen (Kleber 1990). Die Klassifikation von Kristallen nach ihrer makroskopischen Symmetrie führt zu 32 Kristallklassen, den sogenannten Punktgruppen (Kleber 1990). Für die Analyse von optischen Eigenschaften spielen Translationskomponenten keine Rolle; die Punktsymmetrie der Gitterlage der absorbierenden Spezies ist vielmehr von entscheidender Bedeutung.

Die Symmetrieeigenschaften der Orbitale eines Systems können ebenfalls mit der Gruppentheorie beschrieben werden. Die Kenntnis der Punktgruppe einer interessierenden Spezies ist daher erforderlich. Die Charaktertafel der Gruppe enthält Informationen über das in der Gruppe mögliche Symmetrieverhalten der Orbitale des Systems. Abbildung 2.6 zeigt die Charaktertafel für die Punktgruppe D_2 .

| D_2 | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | $h = 4$ | |
|-------|-----|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | | x^2, y^2, z^2 |
| B_1 | 1 | 1 | -1 | -1 | z, R_z | xy |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | y, R_y | xz |
| B_3 | 1 | -1 | -1 | 1 | x, R_x | yz |

Abb. 2.6: Charaktertafel der Punktgruppe D_2

Der Kopf der Charaktertafel enthält die Bezeichnung der Punktgruppe als Schönflies-Symbol und die Symmetrieeoperationen, die in dieser Gruppe möglich sind. Für D_2 sind das die Identitätsoperation E und drei zweizählige Drehachsen, die jeweils parallel zu x, y und z ausgerichtet sind. Zusätzlich wird hier noch die Ordnung $h = 4$ der Gruppe angegeben.

In der linken Spalte enthält die Charaktertafel Bezeichnungen, die für jede Zeile Symmetrierassen der jeweiligen Orbitale definieren. Für D_2 sind das die vollsymmetrische Darstellung A und die Rassen B_1, B_2 und B_3 . Symmetrierassen sind Bezeichnungen für die irreduziblen Darstellungen einer Gruppe. Sie charakterisieren die grundlegenden Symmetrieeigenschaften, die Orbitale in dieser Gruppe zeigen können. Es wird üblicherweise die Mullikansche Nomenklatur verwendet. Während die irreduziblen Darstellungen bzw. Rassen stets mit lateinischen Großbuchstaben angegeben werden, verwendet man für die Orbitale Kleinbuchstaben. Die Zahlenwerte in der Charaktertafel werden als Charaktere χ bezeichnet.

Die Charaktere in der Spalte der Identität E geben den Entartungsgrad der entsprechenden Orbitale an. Die Gruppentheorie sagt für die D_2 -Punktsymmetrie voraus, dass vier Orbitalsätze mit den Bezeichnungen a, b_1, b_2 und b_3 zu erwarten sind. Die Charaktere $+1$ und -1 zeigen

an, ob ein Orbital einer bestimmten Rasse unter der gegebenen Symmetrioperation sein Vorzeichen ändert (-1) oder nicht (+1). Die Situation wird in der Regel komplizierter, wenn das Verhalten eines Satzes von entarteten Orbitalen beschrieben wird. Der Charakter $\chi = 0$ kann sich beispielsweise ergeben, wenn von zwei entarteten Orbitalen unter einer Symmetrioperation nur eins sein Vorzeichen behält: $\chi = 1-1$.

Schließlich zeigen die beiden rechten Spalten, wie sich die kartesischen Koordinaten x, y, z , sowie die Funktionen derselben und Rotationen R_i um diese Achsen transformieren. Der Übergangsdipolmomentoperator $M_{x,y,z}^{ED}$ (s. Gl. (2-12) für elektrische Dipolübergänge, vgl. Gl. (2-18)) ist ein Vektor des Ortsraums (Schläfer, Gliemann 1980). Seine Komponenten verhalten sich wie Translationen und spannen die gleichen Symmetrierassen auf, wie die kartesischen Koordinaten. Dieser Zusammenhang spielt bei der Diskussion von Auswahlregeln eine wichtige Rolle und wird im nachfolgenden Kapitel 2.2.7 behandelt.

2.2.7 Auswahlregeln

Die Stärke, mit der ein Übergang zwischen zwei Zuständen stattfinden kann, wird wesentlich durch das Übergangsmoment P bestimmt. Ein Übergang kann nur dann stattfinden, wenn das Übergangsmoment einen von null verschiedenen Wert hat (Schläfer, Gliemann 1980; Figgis und Hitchman 2000). Man bezeichnet einen Übergang, bei dem $P = 0$ ist als verboten. Ein erlaubter Übergang liegt bei $P \neq 0$ vor. Es zeigt sich, dass erlaubte Übergänge nur dann vorliegen, wenn die beteiligten Wellenfunktionen bestimmten Auswahlregeln genügen. Im Wesentlichen bieten Auswahlregeln die Grundlage dafür, dass aus der Stärke von Banden auf Art und Mechanismus des Übergangs geschlossen werden kann.

Elektrische Dipolübergänge

Die überwiegende Mehrzahl der Banden in optischen Spektren ist auf elektrische Dipolübergänge zurückzuführen (Schläfer, Gliemann 1980; Figgis und Hitchman 2000; Dieke 1968). Bei elektrischen Dipolübergängen spielt der Übergangsdipolmomentoperator $M_{x,y,z}^{ED}$ und die beteiligten Wellenfunktionen Ψ_A bzw. Ψ_G eine zentrale Rolle (vgl. Kap. 2.2.5). Die Wellenfunktion Ψ kann als Produkt seiner zugrunde liegenden Komponenten geschrieben werden (Figgis und Hitchman 2000):

$$\Psi = \Psi_{Ort} \cdot \Psi_{Spin} \cdot \Psi_{Schwingung} \cdot \Psi_{Rotation} \cdot \Psi_{Translation} \quad (2-17)$$

Ψ_{Ort} und Ψ_{Spin} beschreiben den Zustand des elektronischen Systems, $\Psi_{Schwingung}$ bezieht sich auf den Schwingungszustand, $\Psi_{Rotation}$ den Rotationszustand und $\Psi_{Translation}$ beschreibt schließlich die Translation. Die letzteren Beiträge ($\Psi_{Rotation}$ und $\Psi_{Translation}$) können für die optischen Eigenschaften von Festkörpern vernachlässigt werden, da sie nur für die Gasphase bedeutsam sind. Die im Folgenden erläuterten zwei Typen von Auswahlregeln sind für elektronische Übergänge maßgeblich. Sie ergeben sich direkt aus Eigenschaften von Ψ_{Ort} und Ψ_{Spin} .

Spin-Auswahlregel

Die Spin-Auswahlregel umfasst die Spin-Multiplizität M , damit die Spinquantenzahl S und ist verknüpft mit Ψ_{Spin} . Das Übergangsdipolmoment ist nur von null verschieden, wenn Ψ_A und Ψ_G die gleiche Spinquantenzahl S aufweisen. Spin-erlaubte Übergänge finden also zwischen Zuständen mit gleicher Spin-Multiplizität statt: $S_{\Psi_A} = S_{\Psi_G}$, $\Delta S = 0$. Eine wichtige Konsequenz dieser Auswahlregel ist, dass Spin-erlaubte Übergänge typischerweise Extinktionskoeffizienten zeigen, die im Vergleich zu Spin-verbotenen Übergängen (Interkombinationsbanden, $S_{\Psi_A} \neq S_{\Psi_G}$) 10^2 bis 10^3 mal größer sind (s. Tab. 2.2).

Die Spinauswahlregel wird durch Spin-Bahn-Kopplung im Allgemeinen gelockert, da die reinen Spinzustände verändert werden. Den reinen Russel-Saunders-Termen können durch Spin-Bahn-Kopplung Anteile von anderen Termen beigemischt werden (Figgis und Hitchman 2000). Der Mischanteil ist proportional zur Größe der Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ und umgekehrt proportional zur Energiedifferenz ΔE zwischen den beteiligten Termen.

Symmetrierauswahlregel

Die Auswahlregeln stellen sich für die Orts-Wellenfunktionen Ψ_{Ort} völlig anders dar. Das elektrische Übergangsdipolmoment P_{ED} kann mit Hilfe des folgenden Integrals bestimmt werden (s. Kap. 2.2.5, vgl. Gl. (2-12)):

$$P_{ED} = \int \Psi_A^* \cdot M_{x,y,z}^{ED} \cdot \Psi_G dV. \quad (2-18)$$

Im Zentrum der Symmetrierauswahlregel stehen die Symmetrieeigenschaften der beteiligten Wellenfunktionen Ψ_A^* und Ψ_G und des Übergangsdipolmomentoperators $M_{x,y,z}^{ED}$. Die Symmetrierauswahlregel in ihrer allgemeinsten Form fordert, dass ein Übergang nur dann symmetrieerlaubt ist, wenn der Integrand oder Teile des Integranden in (2-18) invariant sind gegen-

über sämtlichen Operationen der Symmetriegruppe von $M_{x,y,z}^{ED}$ (Schläfer, Gliemann 1980). Die Symmetrierauswahlregel kann in gruppentheoretischer Schreibweise wie folgt dargestellt werden (Lorenz 1992):

$$\Gamma_{\Psi_A^*} \times \Gamma_{\Psi_G} \times \Gamma_{M_{x,y,z}^{ED}} \supseteq A \quad (2-19)$$

Hier sind $\Gamma_{\Psi_A^*}$, Γ_{Ψ_G} und $\Gamma_{M_{x,y,z}^{ED}}$ die irreduziblen Darstellungen der beteiligten Wellenfunktionen Ψ_A^* , Ψ_G und die irreduzible Darstellung des Übergangsdipolmomentoperators $M_{x,y,z}^{ED}$. A ist die totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Punktgruppe. Eine weitere Möglichkeit ist dann gegeben, wenn das direkte Produkt von $\Gamma_{\Psi_A^*}$ und Γ_{Ψ_G} die Rasse des Dipolmomentoperators $\Gamma_{M_{x,y,z}^{ED}}$ bzw. des Koordinatensystems $\Gamma_{x,y,z}$ enthält (Lorenz 1992):

$$\Gamma_{\Psi_A^*} \times \Gamma_{\Psi_G} \supseteq \Gamma_{M_{x,y,z}^{ED}} = \Gamma_{x,y,z} \cdot \quad (2-20)$$

In der Ligandenfeldtheorie ist es üblich, sich auf die wirksamen Symmetrieeoperationen der jeweiligen Punktgruppe zu beschränken, die direkt aus den Charaktertafeln entnommen werden können. Mit der Gruppentheorie kann entschieden werden, ob ein Übergang erlaubt ist, oder nicht. Die Charaktertafel der entsprechenden Punktgruppe enthält alle notwendigen Informationen über die Symmetrieeigenschaften der beteiligten Wellenfunktionen. Das Integral kann nur von null verschieden sein, wenn der Integrand die totalsymmetrische Darstellung A der jeweiligen Punktgruppe aufspannt oder enthält.

Regel von Laporte

Der elektrische Übergangsdipolmomentoperator $M_{x,y,z}^{ED}$ ist antisymmetrisch bei Spiegelung am Koordinatenursprung, d.h. bei Inversion. Das Verhalten eines elektronischen Zustandes bzw. von Ψ_{Ort} bei Inversion wird mit der Parität des Zustandes angegeben. Geht bei dieser Symmetrieeoperation Ψ_{Ort} in Ψ_{Ort} über, dann ist die Parität gerade: (g). Ungerade Parität (u) bedeutet, dass Ψ_{Ort} bei Inversion in $-\Psi_{Ort}$ transformiert wird. Das Übergangsdipolmoment P kann nur bei Übergängen zwischen Zuständen ungleicher Parität von null verschieden sein. Diese Beschränkung wird auch Regel von Laporte genannt (Figgis und Hitchman 2000; Schläfer, Gliemann 1980; Dieke 1968). Reine d-d-Übergänge (Übergangsmetallionen) oder auch f-f-Übergänge (Lanthanoidverbindungen) sind demnach Laporte-verboden und haben sehr geringe Stärken (integrale Absorptionsintensitäten). Für Russel-Saunders-Terme bedeutet die Laporte-Auswahlregel $\Delta L = \pm 1$.

Es gibt im Wesentlichen zwei Mechanismen, durch die das Laporte-Verbot gelockert werden kann:

- Bei Kristallplätzen ohne Inversionszentrum kann das Laporte-Verbot durch Beimischung von Zuständen ungerader Parität, wie z. B. pd- oder df-Mischung umgangen werden (Schläfer, Gliemann 1980; Figgis und Hitchman 2000). Es handelt sich dabei um eine statische Abweichung von der Zentrosymmetrie, die mit dem Grad der Mischung korreliert.
- Elektronische Übergänge von Teilchen auf zentrosymmetrischen Plätzen können durch Kopplung der elektronischen Zustände mit Schwingungsmoden ermöglicht werden. Dieser Kopplungsmechanismus wird als vibronische Kopplung (englisch: vibrational-electronic) bezeichnet und verlangt, dass es sich um Zustände mit ungleicher Parität handelt.

Magnetische Dipolübergänge

Stärken von magnetischen Dipolübergängen sind sehr klein im Vergleich zu Spin-erlaubten, elektrischen Dipolübergängen ($f \leq 10^{-6}$; Schläfer, Gliemann 1980; Hüfner 1978; Dieke 1968). Erlaubte magnetische Dipolübergänge treten nur zwischen Termen des gleichen RS-Kopplungstypus auf ($\Delta L = \Delta S = 0$). Zusätzlich ist die Auswahlbedingung $\Delta J = 0, \pm 1$ zu beachten (Hüfner 1978; Dieke 1968). Bei den Übergangsmetallionen werden magnetische Banden aufgrund ihrer relativ kleinen Stärken (integrale Absorptionsintensitäten) nicht beobachtet (Schläfer, Gliemann 1980; Figgis und Hitchman 2000).

Bei den Lanthanoidverbindungen werden erlaubte, magnetische Dipolbanden mit Oszillatorstärken von $f = 10^{-7}$ bis 10^{-6} im nahen Infrarot beobachtet (Dieke 1968). Termübergänge, die magnetisch erlaubt sind, konkurrieren mit Spin-erlaubten, elektrischen Banden. Bei den Lanthanoidverbindungen führen beide Dipolmechanismen zu vergleichbaren Oszillatorstärken von $f = \text{ca.} 10^{-6}$. Dagegen ist im sichtbaren Spektralbereich die Situation ähnlich wie bei den Übergangsmetallverbindungen, da magnetisch verbotene Banden mit Oszillatorstärken von $f \leq 10^{-8}$ schwer zu beobachten sind (Dieke 1968).

Oszillatorstärken

Oszillatorstärken f und lineare dekadische molare Extinktionskoeffizienten im Peakmaximum ϵ_{max} sind geeignet, um die Stärke von Übergängen zu quantifizieren und einzuordnen. Die in Tabelle (2.2) angegebenen Literaturwerte für f und ϵ_{max} können zur Charakterisierung von

Banden herangezogen werden (Figgis und Hitchman 2000; Burns 1993; Dieke 1968). Für 4f-5d-Übergänge sind zum Vergleich Oszillatorstärken dargestellt, die bei Yb²⁺-haltigen Halogeniden beobachtet wurden (**Lizzo et al. 1995 a, b). Übergänge dieses Typs spielen bei zweiwertigen Lanthanoidionen eine wichtige Rolle.

Tabelle 2.2: Oszillatorstärken und lineare molare dekadische Extinktionskoeffizienten für verschiedene elektronische Übergänge, * ϵ in $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$. 4f-5d-Übergänge: Oszillatorstärken aus Yb²⁺-haltigen Halogeniden (Lizzo et al. 1995 a, b)**)

| Art des Übergangs | Spin-Verbot | LAPORTE-Verbot | zentrosymmetrischer Platz | nicht zentrosymmetrischer Platz | molarer Extinktionskoeffizient, ϵ^* | Oszillatorstärke, f |
|-------------------|-------------|----------------|---------------------------|---------------------------------|--|--------------------------|
| d-d | ✓ | ✓ | ✓ | | 10^{-3} bis 1 | 10^{-10} bis 10^{-7} |
| d-d | ✓ | ✓ | | ✓ | 0.1 bis 10 | 10^{-8} bis 10^{-6} |
| d-d | | ✓ | ✓ | | 1 bis 50 | 10^{-5} bis 10^{-4} |
| d-d | | ✓ | | ✓ | 10 bis 300 | 10^{-5} bis 10^{-3} |
| 4f-4f | | ✓ | | | | 10^{-6} |
| 4f-5d ** | | | | | | 10^{-3} ** |
| IVCT | | ✓ | | | 100 bis 10^3 | 10^{-4} bis 10^{-2} |
| LMCT | | | | | 10^3 bis 10^5 | 10^{-3} bis 1 |

2.2.8 Temperaturabhängigkeit der Banden

Die Temperatur ist eine wichtige Einflussgröße im Hinblick auf energetische Lage, Halbwertsbreite, Kurvenform und schließlich auch auf die Stärke von Absorptionsbanden (Burns 1993; Figgis und Hitchman 2000). Die im Allgemeinen beobachtete thermische Volumenausdehnung mit steigender Temperatur führt zu einer Vergrößerung der interatomaren Abstände. Außerdem ist eine Temperaturerhöhung mit einer größeren Schwingungsamplitude der Atome um ihre Gitterpositionen verbunden. Die thermische Besetzung von höheren Schwingungsniveaus oder elektronischen Zuständen spielt außerdem eine wichtige Rolle. Neben der wichtigen Schwingungsfeinstruktur leisten noch eine Reihe von anderen Effekten wie z.B. Kristallbaufehler, Energieunschärfe, Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Verzerrung einen Beitrag zur Breite und Energie von Absorptionsbanden (Lever 1984).

Temperatureinfluss auf die energetische Lage von Absorptionsbanden

Die energetische Lage von Absorptionsbanden ist eine Funktion des Ligandenfeldstärkeparameters $\Delta = 10 Dq$ und der Racah-Parameter B und C. In der Regel verändert sich die Übergangsenergie von Banden mit der Temperatur. Die Ligandenfeldstärke Δ ist eine Funktion des

Abstandes R zwischen dem absorbierenden Zentrum und den Liganden (vgl. Kap. 2.2.3, Gl. (2-8)). Die Ligandenfeldstärke Δ ist proportional zu R^{-5} (2-8) und ist über den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{th} des Materials mit der Temperatur verknüpft (Di Bartolo 1968):

$$R(T) = R(0) \cdot (1 + \alpha_{th} \cdot T) \quad (2-21)$$

Die thermische Ausdehnung des Kristalls führt zu einer Verkleinerung der Ligandenfeldstärke. Die Energie des Übergangs wird dadurch eine Funktion der Temperatur. Für Übergangsmetalle kann die Änderung der Übergangsenergie $dE/d\Delta$ als Funktion der Ligandenfeldstärke aus Tanabe-Sugano- oder Orgel-Diagrammen ermittelt werden (s. Kap. 2.2.3; Di Bartolo 1968). Je größer der Betrag der Steigung $|dE/d\Delta|$, desto stärker wird die energetische Lage von Absorptionsbanden durch die Temperatur beeinflusst.

Wenn eine Einflussgröße zu einer Vergrößerung der Übergangsenergie einer Absorptionsbande führt, dann bezeichnet man diesen Prozess als Blauverschiebung der Bande. Man beschreibt den umgekehrten Effekt (die Verkleinerung der Übergangsenergie) mit dem Begriff Rotverschiebung. Die Art und Größe des Temperatureffektes (Blau- oder Rotverschiebung) sind für die Identifikation von Absorptionsbanden nützlich (Di Bartolo 1968). Die LMCT-Banden beispielsweise erfahren mit steigender Temperatur eine Rotverschiebung (Burns 1993).

Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von Absorptionsbanden

Gitterschwingungen in Kristallen bestimmen maßgeblich die zeitliche Änderung des Abstandes R der Liganden von den Zentralteilchen. Der Feldstärkeparameter Δ ändert sich folglich mit dem gleichen Zeitverhalten wie auch die Wärmeschwingungen. Erneut bestimmt der Betrag der Steigung $|dE/d\Delta|$ die Größe der Energieänderung und damit das Anwachsen der Halbwertsbreite einer Bande bei gegebenem $d\Delta$. Mit steigender Temperatur werden zunehmend höhere Schwingungszustände angeregt und dadurch vergrößern sich die mittleren Schwingungsamplituden. Die thermische Verbreiterung einer Absorptionsbande ist auf die Beteiligung einer größeren Anzahl an Schwingungsmoden zurückzuführen.

Die folgende Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der vollen Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ einer Absorptionsbande (Di Bartolo 1968):

$$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}(T) = \Delta \tilde{\nu}_{1/2}(0) \cdot \sqrt{\coth\left(\frac{h\nu_{eff}}{2kT}\right)}. \quad (2-22)$$

Hier ist $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}(0)$ die volle Halbwertsbreite bei $T = 0K$. Im Hochtemperaturgrenzfall ($kT \gg 2h\nu_{eff}$) ist die volle Halbwertsbreite proportional zu \sqrt{T} . Die effektive Schwingungsfrequenz ν_{eff} ergibt sich aus einer gewichteten Summe der am Übergang beteiligten Schwingungsfrequenzen (Lever 1984).

Temperaturabhängigkeit der Stärke von Absorptionsbanden

a) symmetrieerlaubte Banden

Die Stärke (integrale Absorptionsintensität) von symmetrieerlaubten Absorptionsbanden ist in guter Näherung von der Temperatur unabhängig (Figgis und Hitchman 2000; Lever 1984). Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ kann mit Gleichung (2-22) beschrieben werden. Bei einer Temperaturerhöhung bleibt die Fläche unter der Bande konstant während die Halbwertsbreite zunimmt. Häufig nimmt dann dementsprechend die Extinktion am Peakmaximum ab (Figgis und Hitchman 2000).

b) symmetrieverbotene Banden:

Die Stärken von symmetrieverbotenen, zentrosymmetrischen Banden entstehen erst durch vibronische Kopplung (vgl. Kap. 2.2.7.) Bei symmetrieverbotenen Banden wirkt sich die thermische Besetzung von höheren Schwingungszuständen und damit größeren Schwingungsamplituden substantiell auf die Bandenintensität aus. Für Übergänge dieser Art gilt, dass nur über den vibronischen Kopplungsmechanismus (dynamisch) die Laporte-Auswahlregel gelockert werden kann. Folglich führt die thermische Besetzung von höheren Schwingungsniveaus zu einer deutlichen Zunahme der Stärke des Übergangs und auch zu einer Bandenverbreiterung. Zusätzlich ist die vibronische Auswahlregel $\Delta v_{vibr} = \pm 1$ zu beachten (Figgis und Hitchman 2000; Lever 1984). Die Stärke von vibronischen Übergängen zeigt die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$I_v(T) = I_v(0) \cdot \coth\left(\frac{h\nu_{eff}}{2kT}\right). \quad (2-23)$$

$I_v(T)$ ist die Stärke bei der Temperatur T und $I_v(0)$ die Stärke bei $T = 0K$.

Temperatureinfluss auf den Intervallenz-Ladungstransfer (IVCT)

Die Stärke (integrale Absorptionsintensität) von IVCT-Übergängen nimmt bei gleichbleibender Anzahl an Charge-Transfer-Paaren mit steigender Temperatur ab (Burns 1993; Sherman 1987 a,b). Die Stärken von IVCT-Banden zeigen also ein anderes Temperaturverhalten im Vergleich mit typischen Ligandenfeldbanden. Diese Eigenschaft kann zur Unterscheidung von Banden verschiedenen Ursprungs genutzt werden (Burns 1993).

In der Arbeit von Hush (1967) wurde im Hochtemperaturgrenzfall ($h\nu \ll 2kT$) der folgende Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ eines IVCT-Übergangs, der Übergangsenergie E_{op} und der Temperatur angegeben (2-24):

$$\frac{(hc\Delta\tilde{\nu}_{1/2})^2}{E_{op} - E_0} = 16kT \cdot \ln 2. \quad (2-24)$$

Gleichung (2-24) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite eines IVCT-Übergangs. Für $E_{op} - E_0 = \text{const.}$ wird für die Halbwertsbreite ein \sqrt{T} -Gesetz erwartet. Für symmetrische Einelektronen-Transfers ($E_0 = 0$) kann mit Gleichung (2-24) die Halbwertsbreite aus der Übergangsenergie berechnet werden und umgekehrt. Darüber hinaus kann der Parameter E_0 , als Maß für die Abweichung vom symmetrischen Fall bestimmt werden (Hush 1967).

Besetzung höherer elektronischer Zustände

Das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten zweier Zustände k und l beschreibt die folgende Gleichung (Boltzmann-Näherung):

$$\frac{N_k}{N_l} = \frac{g_k}{g_l} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (2-25)$$

N_k und N_l sind die Besetzungszahlen, g_k und g_l sind die Entartungsgrade und $\Delta E = E_k - E_l$ ist die Energiedifferenz zwischen den Zuständen k und l . Die klassische Verteilungsfunktion nach Boltzmann (2-26) beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit $P_j = N_j/N$ jedes Zustands j , der Bestandteil eines Systems ist:

$$P_j = \frac{N_j}{N} = \frac{g_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{\sum_j g_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}. \quad (2-26)$$

Im Einzelfall muss geprüft werden, ob zur Beschreibung eines Systems eine Quantenstatistik (z. B. Fermi-Dirac) anzuwenden ist, oder ob je nach Energieabstand zum Fermi-Niveau die klassische Boltzmann-Statistik näherungsweise noch zulässig ist (Meschede 2004).

2.2.9 Spektroskopische Besonderheiten der Lanthanoide

Allgemeines

Der Begriff Lanthanoid ist die nach der IUPAC zulässige Gruppenbezeichnung für die 15 Elemente des Periodensystems mit den Protonenzahlen 57 (Lanthan) bis 71 (Lutetium). Dagegen ist die Bezeichnung Seltenerdmetall, oder auch seltene Erden ein Sammelname, der neben den Lanthanoiden auch die Elemente 21 (Scandium) und 39 (Yttrium) umfasst. Die Lanthanoide sind dadurch gekennzeichnet, dass bei ihnen die 4f-Unterschale allmählich aufgefüllt wird. Die Energien der 4f- und 5d-Orbitale sind recht ähnlich (Huheey 1988).

Stabile Oxidationsstufen

Für die Lanthanoide charakteristisch ist die Bildung dreiwertiger Kationen, Ln^{3+} . Obwohl diese Oxidationsstufe klar dominiert, gibt es eine Reihe von Verbindungen, in denen Seltenerdionen vierwertig (Ce, Pr, Tb) oder zweiwertig (Sm, Eu, Yb) auftreten (Dieke 1968; Blasse, Grabmaier 1994). Europium und Ytterbium bilden die stabilsten zweiwertigen Kationen, da die zweiwertige Stufe einer $4f^7$ - bzw. $4f^{14}$ - Konfiguration entspricht (Huheey 1988). Hier kommt die besondere Stabilität halb- bzw. abgeschlossener Unterschalen zum Tragen.

Spektroskopische Eigenschaften der Ln^{3+} Ionen

Die Lanthanoidionen sind durch eine nicht vollständig gefüllte 4f-Unterschale gekennzeichnet. Absorptionsspektren werden durch Übergänge zwischen den 4f-Zuständen, den sogenannten 4f-4f-Banden bestimmt. Es handelt sich dabei um Intrakonfigurationsübergänge, die der Laporte-Regel zufolge verboten sind (Dieke 1968; Blasse, Grabmaier 1994). Für die elektrischen Dipolübergänge des Typs 4f-4f sind Oszillatorstärken von $f \cong 10^{-6}$ zu erwarten (s. Kap. 2.2.7).

4f-Orbitale liegen tief im Inneren eines Lanthanoidatoms und werden durch vollständig gefüllte $5s^2$ - und $5p^6$ - Orbitale gut gegenüber äußeren Feldern (z. B. Liganden) abgeschirmt (Dieke 1968; Huheey 1988). Wie bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde, ist bei den Lanthanoiden die Wechselwirkung zwischen den Elektronen der f-Unterschale (Coulomb-Abstoßung, Austauschenergie) von der gleichen Größenordnung wie die Spin-Bahn-Kopplung jedes einzelnen f-Elektrons.

Die interelektronische Wechselwirkung führt zu einer energetischen Separierung der Russel-Saunders-Terme (^{2S+1}L), mit typischen Wellenzahldifferenzen von $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung führt zu einer weiteren Aufspaltung der RS-Terme in J-Niveaus des Typs $^{2S+1}L_J$ mit Energieunterschieden von einigen 1000 cm^{-1} (Hüfner 1978; Dieke 1968; Lorenz 1992). Es liegen keine reinen Russel-Saunders-Terme vor, da bei den Lanthanoiden ein intermediärer Kopplungstyp vorherrscht und der Gesamtbahndrehimpuls L nicht mehr sauber definiert ist (Haken, Wolf 1993; s. Kap. 2.2.3). Für die theoretische Behandlung von Termenergien sind jedoch RS-Zustände von fundamentaler Bedeutung (Dieke 1968).

In Kristallen führt der Einfluss des Ligandenfeldes zur Aufspaltung der J-Niveaus in sogenannte Stark-Level (Dieke 1968). Allerdings ist der Effekt der Term-aufspaltung im Ligandenfeld bei den Lanthanoiden recht klein (Dieke 1968; Blasse, Grabmaier 1994; Hüfner 1978). Das Ligandenfeld führt hier zu Energieaufspaltungen von einigen 100 cm^{-1} . Die Halbwertsbreiten von typischen 4f-4f-Übergängen in Kristallen liegt nur bei wenigen $10\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ (Figgis und Hitchman 2000). Insgesamt sind Absorptionsspektren der Ln^{3+} -Ionen in Kristallen durch eine Vielzahl an scharfen und linienhaften Banden gekennzeichnet.

Energetisch höher liegende elektronische Zustände einer $4f^n$ -Konfiguration sind $4f^{n-1}5d$ und $4f^{n-1}6s$. Interkonfigurationsübergänge des Typs 4f-5d und 4f-6s liegen für die Ln^{3+} Ionen bei hohen Energien im Vakuum-UV (Dieke 1968). Zusätzlich treten im Fall von Sm^{3+} , Eu^{3+} und Yb^{3+} , die eine Tendenz haben zweiwertige Ionen zu bilden, LMCT-Übergänge des Typs $4f^nL \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$ im langwelligen UV auf (Blasse, Grabmaier 1994; Henderson, Imbusch 1989).

Termenergien der dreiwertigen Lanthanoidionen (Dieke-Diagramm)

In einer ausführlichen und grundlegenden Arbeit von Dieke (1968) wurden die Termenergien der Russel-Saunders-Terme für die dreiwertigen Lanthanoidionen aus einer Vielzahl an experimentellen Daten ermittelt und in dem sogenannten Dieke-Diagramm zusammengefasst (s. Abb. 2.7). Das Dieke-Diagramm ist sehr nützlich für die Zuordnung von Absorptionsbanden in optischen Spektren von Lanthanoidverbindungen.

Entartung der Zustände – Theorem von Kramers

Die Term-entartung g_{LS} eines Russel-Saunders-Terms ^{2S+1}L ist durch das Produkt der Spinmultiplizität $M^S = 2S+1$ und der Bahnmultiplizität $M^L = 2L+1$ gegeben:

$$g_{LS} = (2L + 1) \cdot (2S + 1), \quad (2-27)$$

wobei M^S die Spinrentartung und M^L die Bahnrentartung des jeweiligen Terms angibt (Lorenz 1992; Dieke 1968; Figgis und Hitchman 2000). Die Niveaurentartung g_J eines Spaltterms $^{2S+1}L_J$ ist eine Funktion der Gesamtspinquantenzahl J (Figgis und Hitchman 2000):

$$g_J = 2J + 1. \quad (2-28)$$

Das Theorem von Kramers verlangt, dass für Ionen mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen die Kristallfeldzustände mindestens zweifach entartet sein müssen (Dieke 1968; Hüfner 1978). Die Kramersche Regel ist sehr nützlich für die Analyse der Kristallfeldaufspaltung in Lanthanoidmetallionen. Nichtentartete Kristallfeldzustände treten nur bei Ionen mit einer geraden Anzahl an Elektronen auf. Die größtmögliche Entartung g_U eines Spaltterms $^{2S+1}L_J$ mit ungerader Anzahl an Elektronen ist durch Gleichung (2-29) gegeben:

$$g_U = \frac{1}{2} \cdot (2J + 1). \quad (2-29)$$

Demgegenüber wird die größtmögliche Entartung g_G für Ionen mit gerader Anzahl an Elektronen durch Gleichung (2-30) beschrieben:

$$g_G = 2J + 1. \quad (2-30)$$

Auswahlregeln für 4f-4f Übergänge

Die allgemeinen Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlungsübergänge zwischen 4f-Zuständen der Lanthanoidionen wurden aus der Judd-Ofelt-Theorie entwickelt (Henderson, Imbusch 1989; Dieke 1968).

- a) $\Delta J \leq 6$; $\Delta S = 0$; $\Delta L \leq 6$
- b) Für ein Lanthanoidion mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen gilt:
 - 1) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ ist verboten
 - 2) $J = 0 \rightarrow$ ungerade J' Werte – schwache Übergänge
 - 3) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ – starke Übergänge

Magnetische Dipolstrahlungsübergänge können nur zwischen Komponenten des gleichen RS-Terms stattfinden (Dieke 1968). Es gilt:

- a) $\Delta L = 0$; $\Delta S = 0$
- b) $\Delta J = 0, \pm 1$ ($\Delta J = 0$ hat nur eine Bedeutung im externen Magnetfeld)

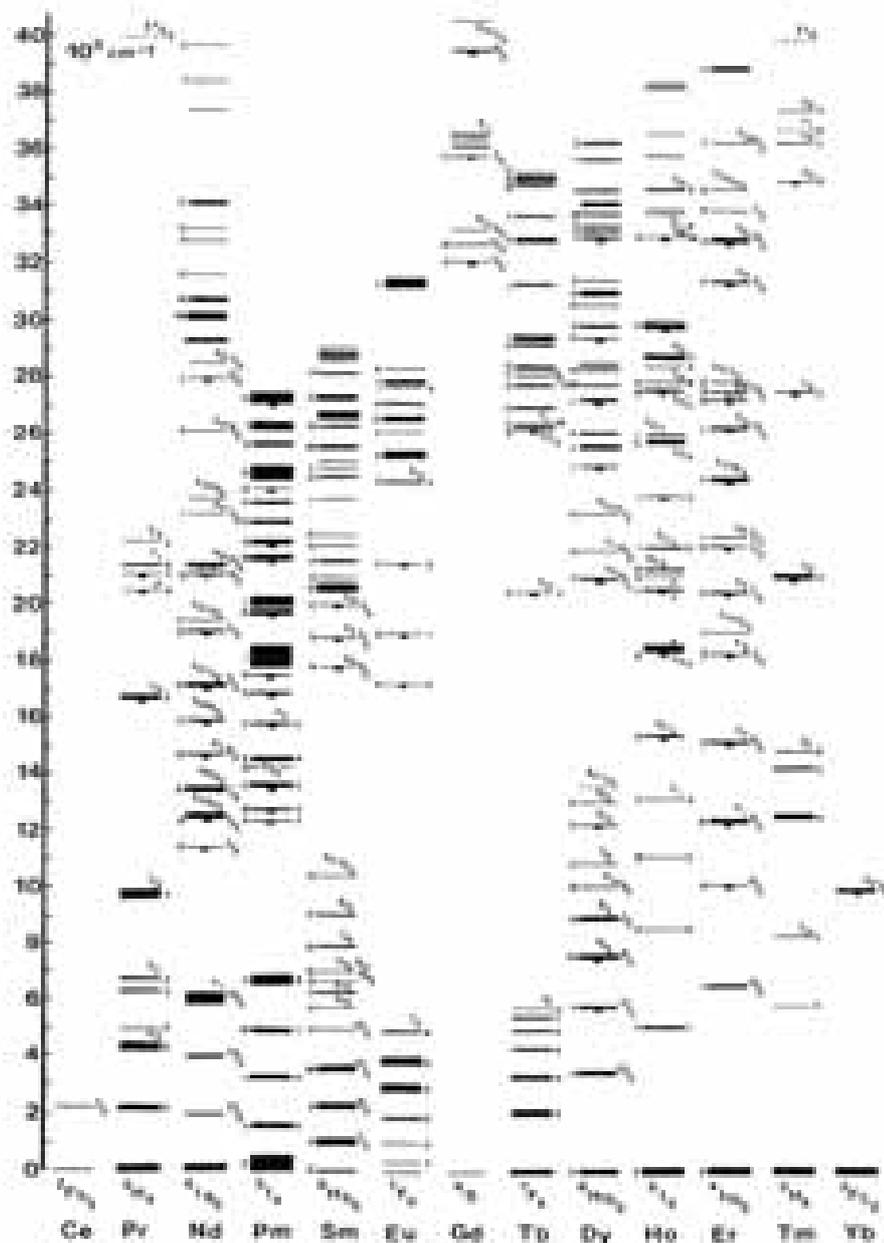


Abb. 2.7: Termenergien der dreiwertigen Lanthanoidionen (Dieke-Diagramm) aus Henderson und Imbusch (1989)

Spektroskopische Eigenschaften der Ln²⁺ Ionen

Bei zweiwertigen Lanthanoidionen liegt eine kleinere effektive Kernladung vor, die zu einer Verkleinerung der Energieaufspaltung zwischen den Orbitalen führt (Hüfner 1978). Die 4fⁿ⁻¹5d¹- Konfiguration liegt demzufolge energetisch vergleichsweise tief, oftmals bereits unterhalb von 20000 cm⁻¹ über dem Grundzustand (Dieke 1968). Optische Übergänge des

Typs 4f-5d sind für die zweiwertigen Lanthanoidionen charakteristisch. Diese Interkonfigurationsübergänge unterliegen nicht dem Laporte-Verbot. 4f-5d-Banden sind daher vergleichsweise starke Übergänge mit Oszillatorenstärken, die im Vergleich zu 4f-4f-Übergängen etwa um den Faktor 1000 größer sind (s. Kap. 2.2.7; Dieke 1968; Hüfner 1978). Wegen der Beteiligung von 5d-Zuständen werden die Energieterme stark vom Ligandenfeld beeinflusst, aufgespalten und verbreitert (Dieke 1968; Hüfner 1978). Sm^{2+} zeigt 4f-5d Übergänge im sichtbaren Spektralbereich, während im Fall von Eu^{2+} und Yb^{2+} Übergänge dieser Art im Allgemeinen im langwelligen UV liegen (Blasse, Grabmaier 1994).

3 Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Anfertigung von Einkristallscheiben

Einkristallschnitte der untersuchten Systeme wurden je nach Material und geforderter Schichtdicke mit einer Diamantdrahtsäge der Firma Well (Typ 3242) oder mit einer Fadensäge der Firma JBS (Typ WS.22) durchgeführt. Es wurden Drähte verwendet, die mit Diamantpulver in einer $40\mu\text{m}$ Körnung besetzt waren. Als Schleppmittel wurde Wasser verwendet. Die Diamantsäge kann nur für Schichtdicken ≥ 0.2 mm eingesetzt werden. Die Fadensäge arbeitet nach einem anderen Prinzip. Hier wird das Schneidmittel, in der Regel Wolfram-Carbide einer beliebigen Körnung in Glycerin, mit Hilfe des Fadens (Wolfram) durch die Probe gezogen. Diese vergleichsweise schonende Sägemethode erlaubt die Präparation von Kristallscheiben mit Schichtdicken ≥ 0.1 mm.

Schleifen und Polieren der Einkristallscheiben

Ein weiterer, wichtiger Arbeitsschritt ist das Schleifen und Polieren der Einkristallscheiben. Es wurden für diesen Arbeitsschritt zwei Poliermaschinen der Firma Bühler (Modell Phoenix beta bzw. Phoenix 4000) verwendet. Als Kühl- und Gleitmittel diente Wasser. Es wurden entweder sogenannte Läppfilme mit aufgeklebten Diamanten und unterschiedlicher Körnung verwendet ($0.5 \leq d \leq 30 \mu\text{m}$), oder auch Poliertücher, die mit verschiedenen Diamantsuspensionen auf Wasserbasis besprüht wurden ($0.1 \leq d \leq 15 \mu\text{m}$). Die Einkristallschnitte wurden beidseitig planparallel geschliffen und poliert.

Herkunft und Präparation der Einkristalle

Einkristalle des Systems $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) wurden vom Forschungsinstitut für Mineralische und Metallische Werkstoffe – Edelsteine / Edelmetalle – GmbH (FEE) in Idar-Oberstein zur Verfügung gestellt. Die Kristalle wurden in (111)-Richtung nach dem Czochralski-Verfahren in Iridium-Tiegeln gezüchtet. Die Edukte (Al_2O_3 und Yb_2O_3) werden vom Hersteller regelmäßig auf Verunreinigungen überprüft. Als Hauptverunreinigungen in Yb_2O_3 werden Si (5 ppm), Ca (<5 ppm) und Fe (<1 ppm) angegeben. Das Al_2O_3 enthält Fe (4 ppm) und Si (8 ppm) (Dupré 2004). Einkristalle des Systems Co_2SiO_4 wurden in einer Kooperation mit Prof. Dr. R. Dieckmann (Cornell University, Ithaca, USA) nach dem Zonenschmelzverfahren in einem Infrarotofen der Firma NEC präpariert. Die Kristalle wurden entlang der drei kristal-

lographischen Achsen orientiert. Experimentelle Details zur Kristallzucht finden sich bei Ullrich et al. (2004). Die Kristallzucht des Systems $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ wurde nach dem Bridgman-Verfahren durchgeführt Ullrich (2000). Die Stöchiometrie des Olivins wurde mit Hilfe der EDX-Analytik auf $x = 0.6$ bestimmt. In dieser Arbeit erfolgte die Orientierung des Kristalls und anschließende Präparation von orientierten Einkristallschnitten. Die Orientierung wurde in Kooperation mit Dr. R. Wartchow (Institut für anorganische Chemie, Universität Hannover) an einem Einkreisdiffraktometer mit Flächendetektor der Firma Stoe (Darmstadt) durchgeführt. Die Gitterkonstanten des Cobaltolivins wurden bestimmt: $a = 4.771$, $b = 10.243$ und $c = 5.988$ Å mit $\alpha = 90.2$, $\beta = 89.9$ und $\gamma = 90.1^\circ$. Nach der Präparation wurde die Kristallorientierung (001) der in dieser Arbeit verwendeten Cobaltmagnesiumolivine erneut mit Hilfe des Diffraktometers kontrolliert. Die Fehlorientierung lag bei maximal 6° und somit unterhalb von 2%. Orientierte Einkristalle der Systeme NdGaO_3 und Nd:YAlO_3 wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Matkovskii (State University Lviv Politechnic, Lviv, Ukraine), zur Verfügung gestellt.

Analytik und Kristalldickenbestimmung

Die Dicke der in dieser Arbeit verwendeten Kristalle lag (je nach System) zwischen $30\ \mu\text{m}$ und $1.5\ \text{mm}$. Eine kalibrierte Mikrometerschraube der Firma Mitutoyo wurde zur Bestimmung der Schichtdicken verwendet. Die Messgenauigkeit wird vom Hersteller bei ideal planparallel polierten Kristallen auf $\pm 1\ \mu\text{m}$ angegeben. Die Einkristallscheiben wurden mit Hilfe optischer Mikroskopie und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Darüber hinaus erfolgte eine Überprüfung der Stöchiometrie der Verbindungen mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalytik (EDX). Es konnten im Rahmen der Messgenauigkeit der Analytik keine Verunreinigungen der Einkristalle mit anderen Elementen nachgewiesen werden. Die angegebenen Probenstöchiometrien wurden bestätigt.

3.2 UV/VIS/NIR-Spektrometer

Für die Messung von Absorptionsspektren standen zwei Absorptionsspektrometer der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung. Das Modell Lambda 900 wurde für Messungen im Temperaturbereich von 25 bis 1200 °C unter in-situ Bedingungen verwendet. Der experimentelle Aufbau der Hochtemperaturapparatur wird in Kapitel 3.3 bzw. 3.4 beschrieben. Tabelle 3.1 zeigt Technische Daten des Lambda 900 Spektrophotometers.

Tabelle 3.1: Technische Daten des Lambda 900 Spektrometers

| | |
|--------------------------|---|
| Wellenlängenbereich | 185 – 3300 nm 175 – 185 (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, 340, 370 nm < 0.002 % bei 1690 nm |
| Grundlinienstabilität | A = ± 0.001 |
| Strahlungsquellen | Deuterium-Lampe im UV Wolfram-Halogen-Glühlampe im UV/VIS/NIR |
| Detektoren | Photomultiplier im UV/VIS PbS-Photowiderstand im NIR |

Um Messungen bei hohen Temperaturen zu ermöglichen, wurde das Lambda 900 Spektrometer umgebaut und mit der sogenannten „inversen Optik“ betrieben. Abbildung 3.1 zeigt den modifizierten, inversen Strahlengang des Lambda 900 Spektrometers. Als Strahlungsquelle wird wahlweise für den nahen UV-Bereich ($\lambda = 319$ bis 175 nm) eine Deuteriumlampe (8) und für den sichtbaren bis NIR-Bereich ($\lambda = 319$ bis 3300 nm) eine Wolfram-Halogen-Glühlampe (11) verwendet. Das Messlicht wird am Strahlteiler (9) in Probenstrahl (P) und Referenzstrahl (R) aufgeteilt und passiert den Probenraum mit Referenzstrahlblende (7) und Probenhalter, z.B. Experimentalofen (10). R und P werden mit Hilfe eines Strahlchoppers (5) moduliert und außerdem auf eine gemeinsame optische Achse gebracht. Hinter Spaltöffnungen (6) durchläuft das Licht zwei Doppelmonochromatoren, die mit Gittern für den NIR-Bereich, $\lambda \geq 861$ nm (4b bzw. 3a) sowie für den UV/VIS-Bereich, $\lambda < 861$ nm (4a bzw. 3b) ausgerüstet sind. Der Doppelmonochromator erlaubt eine gute Wellenzahlauflösung bei einem geringen Streulichtanteil.

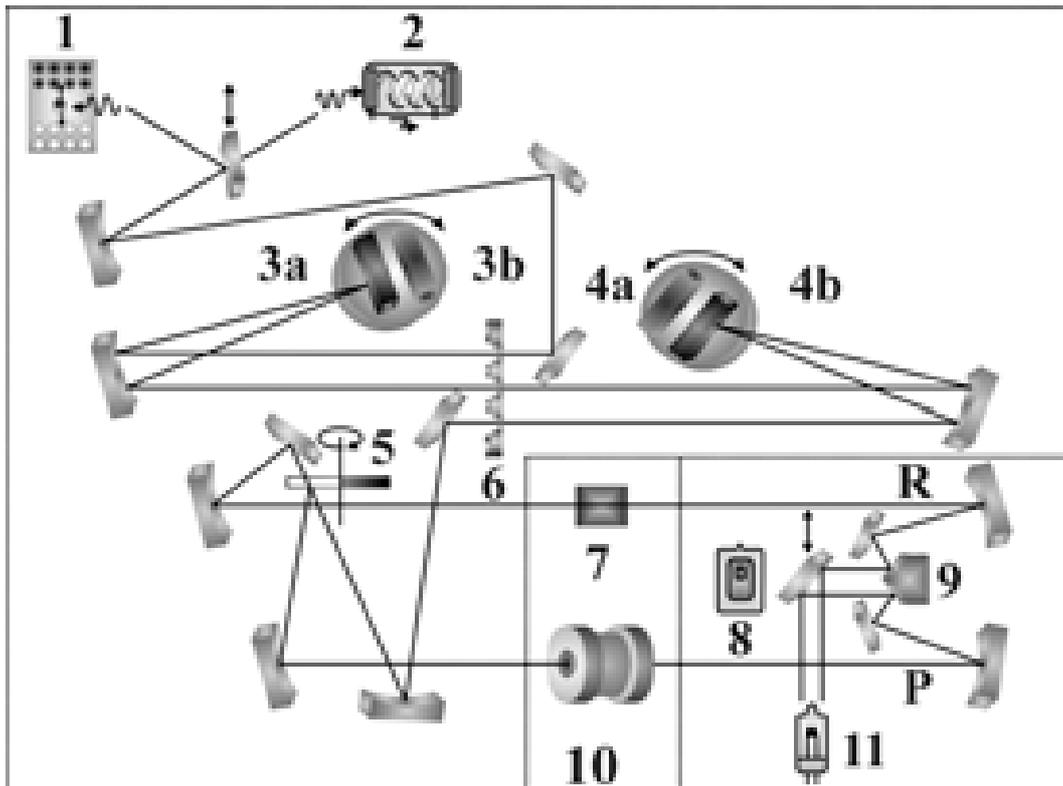


Abb. 3.1: Lambda 900 mit inverser Optik, schematisch (s. Text)

Im NIR ($\lambda \geq 861$ nm) wird eine PbS-Photowiderstand (1) als Detektor verwendet. Für $\lambda < 861$ nm wird die Detektion der Strahlung von einem Photomultiplier (2) übernommen. Die Messungen bei hohen Temperaturen sind üblicherweise mit starker Wärmestrahlung von Probe und Ofen verbunden. Wenn diese Strahlung spektral zerlegt den Detektor erreicht, dann führt das zu Messfehlern und sogar zur Überlastung der Detektoren. Dieser Fall tritt für einen herkömmlichen Strahlengang ein, bei dem die Detektoreinheit direkt hinter dem Probenraum platziert ist. Der inverse Strahlengang ermöglicht optische Hochtemperaturspektroskopie, da auch die Wärmestrahlung von Ofen und Detektor spektral ausgesondert wird, bevor die Detektoren erreicht werden. Das Spektrometer wurde mit der Spezialsoftware UV WinLab™ Version 2.9 der Firma Perkin-Elmer angesteuert und ausgelesen.

Bei den Temperatursprungexperimenten (s. Kap. 3.4) wurde zusätzlich ein Lambda 9 Spektrometer verwendet, das mit einem externen Strahlengang aus Lichtquelle, Proben- und Referenzstrahl und weiteren Bauelementen ausgerüstet ist. Messungen bei hohen Temperaturen wurden durch diesen modifizierten Strahlengang ermöglicht (Becker und Rau 1987). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Apparatur umgebaut und dadurch wurden die experimentellen Möglichkeiten erweitert (s. Kap. 3.4).

3.3 Hochtemperaturexperimente

Hochtemperaturofen und Probenhalter

Um in-situ Messungen bei hohen Temperaturen und in verschiedenen Gasatmosphären durchführen zu können, wurde ein spezieller Hochtemperaturofen aus Messing in den Probenraum des Lambda 900 bzw. in den Probenstrahl des Lambda 9 platziert (s. Abb. 3.2):

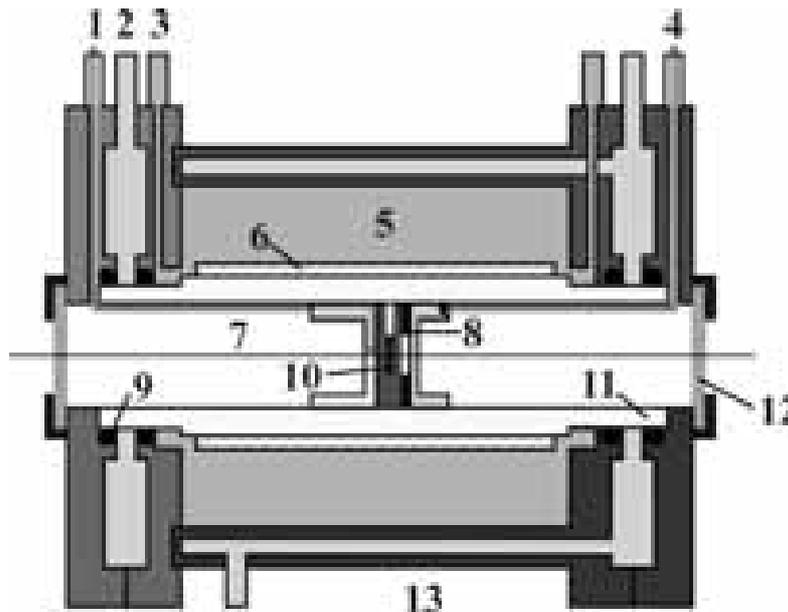


Abb. 3.2: Hochtemperaturofen, schematisch (s. Text)

Hochtemperaturofen von ähnlicher Bauart werden in der Arbeit von *RAU* beschrieben. Die Regelung der Ofentemperatur erfolgt standardmäßig über eine Kombination aus Netzteil der Firma EA (Typ P2 7150-040) und PID-Regler von Philips (Typ KS40), die mit einem Pt/PtRh10-Thermoelement (4) verbunden ist. Das Regelthermoelement (4) befindet sich an der Innenwand einer Heizkeramik (11) aus Korund (Al_2O_3). Es wurde Sinterkorund (Typ Alsint 99.7) der Firma Haldenwanger verwendet.

Durch die Wärmeabgabe einer elektrischen Widerstandsheizung können in den Experimentalföfen Probentemperaturen von bis zu 1400°C erreicht werden. Heizdraht aus Platin (Typ FKS 16) der Firma Degussa wurde verwendet. Die Platindrähte wurden mit Hilfe von Kapillarröhrchen aus Korund isoliert und bilden einen Heizmantel (6), der die Heizkeramik (11) umgibt. Zwischen Ofenrohr und wassergekühltem Außenmantel befindet sich ein Innenraum (5), der mit Stickstoffgas gespült wird (3). Dadurch erhöht sich die Lebensdauer der Heizwicklung, da sie weitgehend vor Oxidation geschützt wird. Zusätzlich wird zur Wärmedämmung des Innenraums Mineralwolle der Firma Thermal Ceramics (Cerachem Nr. 51) verwen-

det. Wassergekühlte und zweigeteilte Messingflansche bilden die Stirnseiten des Ofens. Das Kühlwasser durchläuft zwischen Wasserein- (2) und -ausgang (13) sowohl beide Messingflansche, als auch den Mantel des Ofens.

Der Probenraum (7) hat einen eigenen Gasraum und ist vom Innenraum (5) abgetrennt. Auf diese Weise kann unabhängig von der Stickstoffatmosphäre des Innenraums (3,5) im Probenraum eine definierte Gasatmosphäre (1,4) eingestellt werden. Darüber hinaus schließen Glasscheiben aus Quarz (Typ Suprasil 1) der Firma Heraeus (12) den Probenraum gasdicht nach außen ab. O-Ringe aus Viton[®] (Firma DuPont Dow elastomers, USA) (9) trennen die beiden Gasräume jeweils gegen das Kühlsystem ab. Die Temperatur der Probe (10) wird über ein zweites Pt/PtRh10-Thermoelement (1) bestimmt, das sich in unmittelbarer Nähe vom Probenort befindet (ca. ein Millimeter).

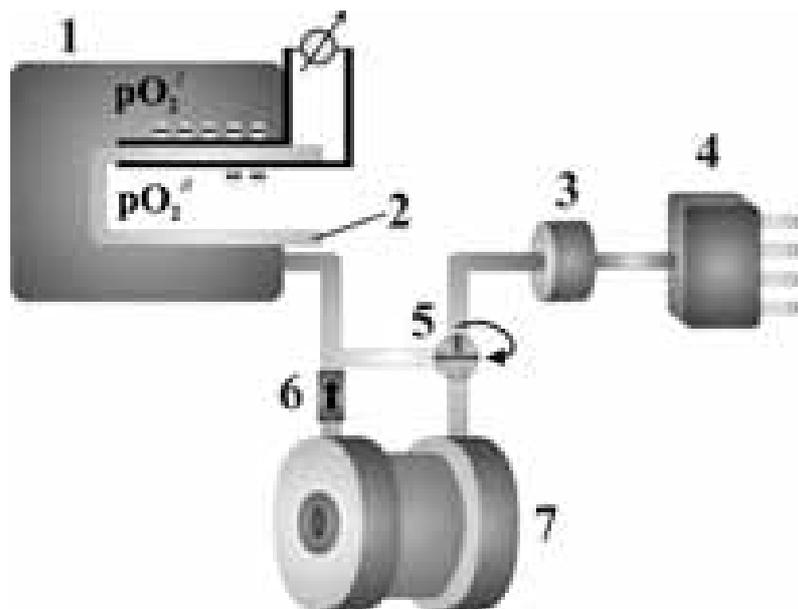


Abb. 3.3: Erweiterung des Messgasanschlusses (s. Text)

Die Probenhalter wurden aus einem Material gefertigt, das unter den angestrebten experimentellen Bedingungen nicht mit der Probe reagiert. Für Neodymgallat ($NdGaO_3$) und Ytterbiumgranat ($Yb_3Al_5O_{12}$) wurde Aluminiumoxid (Alsint 99.7) verwendet. Dagegen wurde Quarzglas (SiO_2) für die Untersuchungen am System $(Co_xMg_{1-x})_2SiO_4$ benutzt. Je nach Probengröße und Dicke wurden die Probenhalter mit einer Lochbohrung und einem Schlitz versehen. Die Probe wird in den Probenhalter eingesetzt und gegebenenfalls mit keilförmigen Hilfsstückchen fixiert. Auf die Kontaktierung und Befestigung von Proben mit Leitplatin wurde verzichtet. Weitere Bauelemente aus Al_2O_3 (8) wurden mit dem eigentlichen Proben-

halter (10) verbunden: a) eine mit Platinmetall beschichtete Lochblende und b) ein Bauteil zur Stabilisation der Position des Probenhalters im Ofen (s. Abb. 3.2). Die zusätzlichen Teile a) und b) wurden punktuell mit Platinpaste der Firma Ferro (Produkt 6402 1001) mit dem Probenhalter fest verbunden.

Um einen schnellen Austausch der Gasatmosphäre im Probenraum (7) zu ermöglichen, wurde der Messgasanschluss erweitert (s. Abb. 3.3). Es wurden weitere Bauteile der Marke Swagelok[®] (Firma B.E.S.T., Hamburg) direkt vor den Hochtemperaturofen platziert (s. Abb. 3.3). Ein Dreiwegehahn (5) und ein Rückschlagventil (6) wurden direkt vor den Gaseingang und -ausgang des Ofens eingebaut. Das Messgas kann je nach Stellung des Dreiwegehahns entweder am Ofen vorbei geführt werden (vgl. Abb. 3.3), oder durch den Ofen strömen. Dieser experimentelle Aufbau erlaubt schnelle Gaswechsel bei verminderter Rückvermischung.

Erzeugung und Messung von Sauerstoffaktivitäten

Definierte und zeitlich stabile Sauerstoffaktivitäten wurden für die Hochtemperaturrexperimente benötigt. Zu diesem Zweck wurden (je nach gewünschter Sauerstoffaktivität) strömende Gasgemische aus N_2/O_2 , Ar/H_2 (5% H_2) und CO/CO_2 verwendet. Gase der Firma Westfalen AG mit den Reinheitsstufen 5.0 (N_2), 3.0 (CO) und 2.5 (O_2 , CO_2) wurden verwendet. Die Mischungsverhältnisse wurden über einen Gasmischstand (4) eingestellt, der mit vier Masendurchflussreglern der Firma MKS (Typ 1259C) ausgestattet war. Ein Betriebsgerät der Firma MKS (Typ 647B-4R1N) erlaubt separat die Einstellung und Regelung von bis zu vier Gas-Volumenströmen. In dieser Arbeit wurden Mischungsverhältnisse von maximal 100:1 eingestellt, und zwar bei typischen Gas-Volumenströmen von $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Eine galvanische Festkörperkette (1) der Anordnung $pO_2' | Pt | ZrO_2 | Pt | pO_2''$ wurde in den Messgasstrom geschaltet (s. Abb. 3.3). Dabei ist pO_2' der Sauerstoffpartialdruck des Messgases und $pO_2'' = 0.21 \text{ atm}$ ist der als Referenz dienende Luftsauerstoff. Als Festelektrolyt wurde Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid (2) verwendet. Dieses Material eignet sich als reiner Sauerstoffionenleiter gut zur elektrochemischen Bestimmung von Sauerstoffaktivitäten. Die Messung der Zellspannung der Kette (1) ermöglicht eine Bestimmung und Kontrolle der Sauerstoffaktivität während des Experiments (Rickert 1973).

Mit Hilfe von Gasmischungen aus N_2 und O_2 kann im Experiment ein Sauerstoffaktivitätsbereich von $0 \geq \lg(a_{O_2}) \geq -4$ eingestellt werden. Für kleinere Aktivitäten können beispielsweise Mischungen aus CO und CO_2 verwendet werden. Für die Gleichgewichtsreaktion



sind in der Literatur zuverlässige thermodynamische Daten bekannt (Peters, Möbius 1958). Das CO / CO₂ Gleichgewicht kann als Hilfgleichgewicht zur Einstellung von definierten Sauerstoffaktivitäten genutzt werden:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = \frac{a(CO_2)}{a(CO) \cdot \sqrt{a(O_2)}}. \quad (3-2)$$

K ist die Gleichgewichtskonstante und ΔG die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion. Die Sauerstoffaktivität a(O₂) hängt im Gleichgewicht bei gegebener Temperatur nur vom Verhältnis der CO₂- und CO-Aktivitäten ab:

$$a(O_2) = \left(\frac{a(CO_2)}{a(CO) \cdot K}\right)^2. \quad (3-3)$$

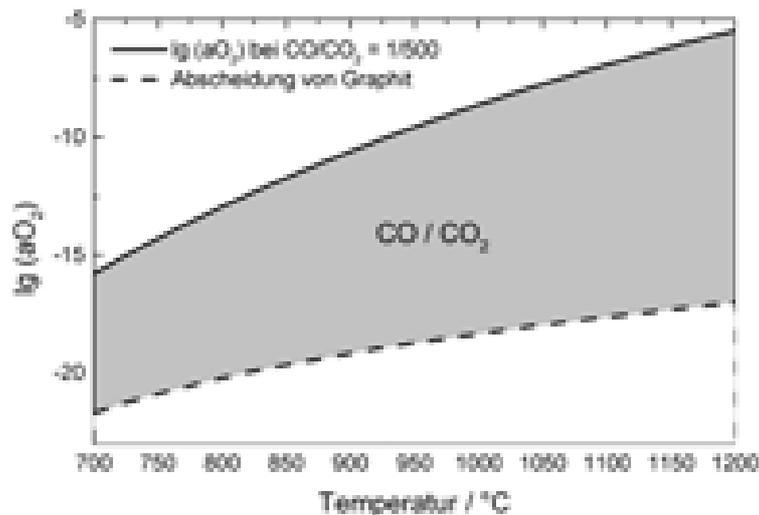


Abb. 3.4: Experimentell zugänglicher Bereich von Sauerstoffaktivitäten mit Hilfe von CO / CO₂ Gasmischungen. Allerdings muss auch das Boudouard-Gleichgewicht berücksichtigt werden (Peters, Möbius 1958):



Insbesondere bei hohen CO-Anteilen und tieferen Temperaturen kommt es zu Graphitabscheidungen, die die optischen Experimente deutlich behindern können. Die experimentell zugänglichen Sauerstoffaktivitäten sind in einem Temperaturbereich von 700 bis 1200°C in Abbildung 3.4 dargestellt. Die obere Grenzkurve ergibt sich für kleine CO-Anteile aus dem Mischungsverhältnis von maximal 1:500, das mit den Massendurchflussreglern eingestellt

werden kann. Die untere Kurve dagegen berücksichtigt das Boudouard-Gleichgewicht. Für CO-reiche Gasmischungen kommt es bei kleineren Sauerstoffaktivitäten zur Ausscheidung von Graphit.

Ein weiteres experimentelles Problem kann die Bildung von Übergangsmetallcarbonylen in Edelstahlkomponenten von Gasflaschen oder Druckminderern sein (bei hohen Drücken). Abscheidungen der Carbonylverbindungen auf Ofenkomponenten und Probenmaterialien können die optischen Experimente behindern Ullrich (2000). Da sich diese Verbindungen bereits bei wenigen hundert Grad Celsius wieder zersetzen, wurde ein Vorheizofen (3) in den Messgasstrom eingebaut, der bei etwa 400°C betrieben wurde (s. Abb. 3.3).

Korrektur der Wärmestrahlung

In der optischen Hochtemperaturspektroskopie tritt das Problem auf, dass auch die Wärmestrahlung des Ofens und die der Probe in den Spektren enthalten ist, denn alle drei Signale (Probenstrahl, Wärmestrahlung, Referenzstrahl) werden synchron moduliert und spektral zerlegt:

$$A_G = \lg\left(\frac{I_R}{I + I_W}\right). \quad (3-5)$$

A_G ist die Gesamttextinktion, I_R und I sind die Strahlungsleistungen (Intensitäten) von Referenzstrahl bzw. Probenstrahl und als Störgröße I_W schließlich die Wärmestrahlung von Probe und Ofen. Das Spektrum der Wärmestrahlung $A_W(\tilde{\nu})$ ist experimentell zugänglich, indem man den Probenstrahl bereits vor dem Hochtemperaturofen abblendet (s. Abb. 3.1):

$$A_W = \lg\left(\frac{I_R}{I_W}\right). \quad (3-6)$$

A_W kann schließlich dazu verwendet werden, um I_W aus der Gesamttextinktion herauszurechnen und das unverfälschte Probenspektrum $A(\tilde{\nu})$ zu erhalten:

$$A = \left(\frac{I_R}{I}\right) = -\lg\left(\frac{1}{10^{A_G}} - \frac{1}{10^{A_W}}\right). \quad (3-7)$$

3.4 Temperatursprungexperimente

Optische Spektrometer können nur dann bei hohen Temperaturen eingesetzt werden, wenn der Strahlengang entsprechend modifiziert wird (Minimierung der Wärmestrahlung). Das Lambda 9 Spektrometer wurde zu diesem Zweck umgebaut, damit die Wärmestrahlung des Ofens und der Probe nicht die Detektoren überlastet (Becker und Rau 1987; Ullrich 2000; s. Kap. 3.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurde der experimentelle Aufbau für die Untersuchungen in Kapitel 4.2.3 und 4.2.4 erweitert, umgebaut und neu justiert (s. Abb. 3.5):

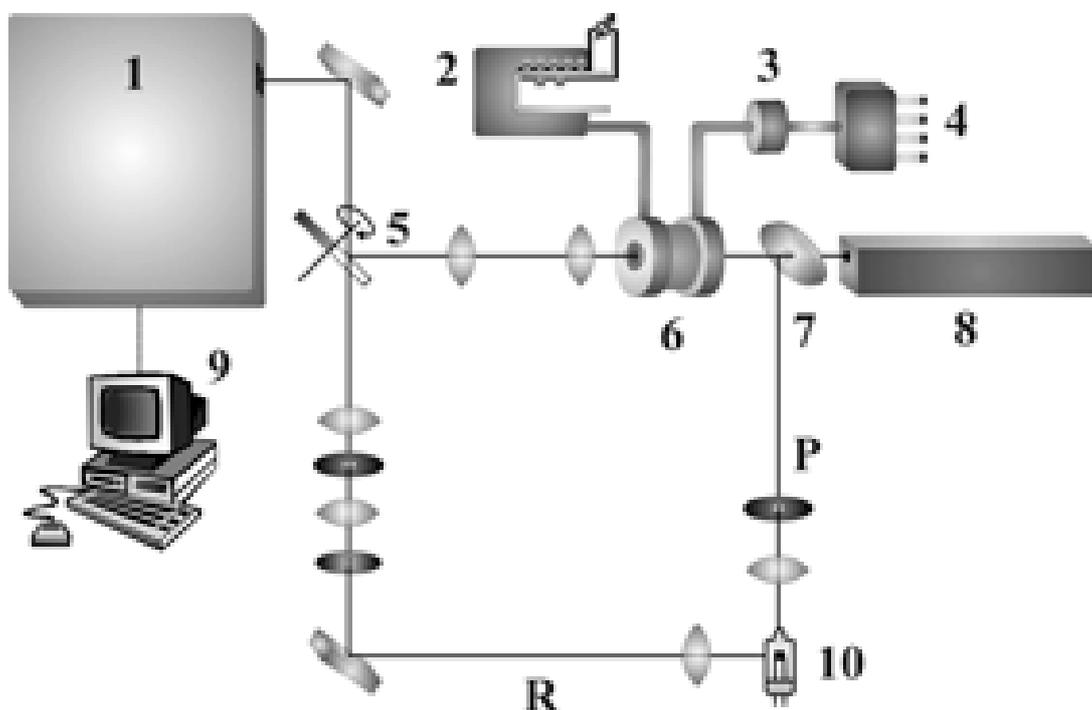


Abb. 3.5: Externer Strahlengang des modifizierten Lambda 9 Spektrometers (s. Text)

Als Lichtquelle dient eine Wolfram-Halogen-Glühlampe (10) der Firma Osram (Modell Xenophot HLX 64610). Der Referenzstrahl (R) erreicht über Umlenkspiegel, Blenden, Linsen und Spaltöffnungen einen Strahlchopper (5). Der Probenstrahl (P) wird an einem Lochspiegel (7) umgelenkt und durchstrahlt die Probe, die sich in einem speziellen Hochtemperaturofen (6) befindet. Mit Hilfe eines Gasmischstandes (4), der im Wesentlichen aus Komponenten der Firma MKS besteht, kann die Zusammensetzung des Probenraums im Experimentalofen vorgegeben und auch variiert werden. Das Messgas durchläuft einen Hilfsofen (3), passiert den eigentlichen Messofen (6) und erreicht schließlich eine elektrochemische Messzelle (2). Einzelheiten bezüglich des Gaskreislaufs und der verwendeten Gasmischungen werden in Kapitel 3.3 beschrieben. Der Probenstrahl (P) trifft ebenfalls auf den Strahlchopper (5). Das modulierte Licht wird schließlich durch eine seitliche Öffnung in das Lambda 9 Spektrometer

(1) eingekoppelt. Im Unterschied zum Standardbetrieb werden die internen Strahlungsquellen des Lambda 9 Spektrometers entfernt und der interne Strahlchopper des Spektrometers deaktiviert. Sonst bleibt der interne Strahlengang unverändert. Die Messdaten werden an einen Personalcomputer (9) übertragen. Das Spektrometer wird mit der Spezialsoftware PECSS (Version 3.2) von der Firma Perkin-Elmer ausgelesen und gesteuert.

Im Unterschied zur ursprünglichen Hochtemperaturapparatur (Becker und Rau 1987; Ullrich 2000) wurde ein Laser (8) in den externen Aufbau eingebaut. Es handelt hierbei um einen luftgekühlten CO₂-Laser (Firma Synrad, Modell J48-2S), der mit typischen Modulationsfrequenzen im Kilohertzbereich für die Temperatursprungexperimente als quasi-kontinuierlicher Laser angesehen werden kann (s. Kap. 4.2). Es handelt sich um einen Laser der Klasse IV, mit einer maximalen Ausgangsleistung von 25 W, bei einer Wellenlänge $\lambda = 10.57 \mu\text{m}$ bis $10.63 \mu\text{m}$. Der Durchmesser des Laserstrahls wird vom Hersteller mit 3.5 mm bei einer Strahlungsdivergenz von 4 mrad angegeben. Der Durchmesser der verwendeten Probenblenden wurde bei den Temperatursprungexperimenten kleiner als 3.5 mm gewählt, um simultan eine homogene Bestrahlung und spektroskopische Beobachtung der Proben zu ermöglichen (s. Kap. 4.2). Schutzplatten aus Polyacryl, $d = 1 \text{ cm}$, wurden um die Apparatur platziert, um Streustrahlung abzuschirmen.

Der Laser ist direkt auf die Probenscheibe im Inneren des Experimentalofens ausgerichtet und passiert zuvor einen Lochspiegel (7). Da die Laserstrahlung von den verwendeten optischen Linsen stark absorbiert wird, wurde der Experimentalofen möglichst dicht hinter dem Umlenkspiegel (7) platziert. Infolge dessen wurden die optischen Komponenten auf die neue Position des Experimentalofens abgestimmt und der Strahlengang neu justiert. Vergleichsmessungen mit Graufiltern der Firma Ealing ($A = 0.5, 1$ und 2) wurden durchgeführt, um die Güte des Strahlengangs quantitativ zu charakterisieren. Der neu konzipierte Strahlengang erlaubte im untersuchten Bereich von $0 \leq A \leq 2$ und $10000 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 33300 \text{ cm}^{-1}$ reproduzierbare und quantitative Messungen der Extinktion.

Die Temperatur von geeigneten, absorbierenden Systemen kann sich durch Absorption von Laserstrahlung um mehrere hundert Grad in wenigen Sekunden erhöhen (z. B. Bäckermann 1996). Die Einwirkung von CO₂-Laserstrahlung auf Cobaltolivine wird in dieser Arbeit systematisch untersucht. Typische Temperatur-Zeit-Verläufe werden in Kapitel 4.2.3 gezeigt und diskutiert.

Der zuvor gezeigte Messaufbau kombiniert das hochtemperaturtaugliche Lambda 9 Spektrometer mit der Möglichkeit den CO₂-Laser zum sprunghaften Aufheizen einer geeigneten Probe zu verwenden. Es kann also simultan die spektroskopische Charakterisierung eines Systems bei schnellen Temperatursprüngen erfolgen. Auf diese Weise sind kinetische Untersuchungen von schnellen, temperaturabhängigen Prozessen möglich, die in wenigen Sekunden abgeschlossen sind und experimentell sonst schwer oder gar nicht zugänglich sind (vgl. Becker, Bäckermann 1995; Bäckermann 1996; Bäckermann, Becker 1998).

4 Ergebnisse und Diskussion

In den Kapiteln 4.1 bis 4.3 werden Ergebnisse von spektroskopischen Untersuchungen an ausgewählten Festkörpersystemen dargestellt und im Hinblick auf die nachfolgenden zwei Themenbereiche und Fragestellungen diskutiert:

- Kinetische Untersuchung der Reaktivität von Festkörpern unter in-situ Bedingungen:
 - Heterogenreaktionen (fest-gasförmig) induziert durch Änderungen der Gasatmosphäre
 - Homogenreaktionen induziert durch Änderung der Temperatur
- Spektroskopische Besonderheiten von Lanthanoidverbindungen

Die grundlegende, gemeinsame Untersuchungsmethode in dieser Arbeit ist die optische Spektroskopie. In Kapitel 4.1 wird der Mechanismus der elektronischen Übergänge und die Reaktivität des blauen Ytterbiumgranats ($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) untersucht. Raumtemperaturspektren geben einen ersten Überblick über die beteiligten elektronischen Übergänge (Kap. 4.1.1). Die Temperaturabhängigkeit der Banden des blauen Ytterbiumgranats wird in Kap. 4.1.2 dargestellt und erlaubt, besser zwischen den in Kap. 4.1.1 vorgestellten Möglichkeiten der Bandenzuordnung zu unterscheiden. Ferner wird am Beispiel des Ytterbiumgranats die Reaktivität eines Festkörpersystems untersucht, dass zur seltenen Klasse der gemischtvalenten Lanthanoidverbindungen zählt (Kap. 4.1.3 bis 4.1.5). Bei dieser kinetischen Studie wird eine heterogene Festkörperreaktion (fest-gasförmig) untersucht, die durch große Änderungen der Sauerstoffaktivität hervorgerufen wird.

In Kapitel 4.2 werden am System $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ zwei Klassen von Festkörperreaktionen untersucht. Ein weiteres Beispiel für eine heterogene Festkörperreaktion sind die Untersuchungen am Cobaltolivin ($x = 0$), die durch kleine Änderungen der Sauerstoffaktivität hervorgerufen wurden (Kap. 4.2.1 und 4.2.2). Um eine homogene Festkörperreaktion handelt es sich bei den nachfolgenden Untersuchungen am Cobaltmagnesiumolivin ($x = 0.6$). Zunächst wurde die Eignung der Laserstrahlung für schnelle Temperatursprünge untersucht (Kap. 4.2.3). In Kapitel 4.2.4 werden kinetische Studien am Cobaltmagnesiumolivin dargestellt. Mit Hilfe von schnellen, laserinduzierten Temperatursprüngen wurde die Kationenaustauschreaktion im Cobaltmagnesiumolivin spektroskopisch verfolgt.

Im abschließenden Kapitel 4.3 wird am Beispiel des Neodymgallats (NdGaO_3) eine Lanthanoidverbindung untersucht, bei der das dreiwertige Neodym in einer sehr stabilen Oxidati-

onsstufe vorliegt. Die Raumtemperaturspektren werden in (4.3.1) dargestellt und diskutiert. Mit steigender Temperatur treten thermisch induzierte Absorptionsbanden auf, die nur mit Hilfe der optischen Hochtemperaturspektroskopie beobachtet werden können. Die Temperaturabhängigkeit der Banden wird quantitativ ausgewertet, um die Zuordnung der thermisch induzierten Banden zu ermöglichen (4.3.2). Sowohl beim Ytterbiumgranat, als auch beim Neodymgalliumoxid werden spektroskopische Besonderheiten von Lanthanoidverbindungen untersucht.

4.1 Untersuchungen am Ytterbiumgranat, $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Im nachfolgenden Kapitel wird das System $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) mit Hilfe der optischen Spektroskopie untersucht. Die Raumtemperaturspektren werden quantitativ ausgewertet, um die zusätzlichen Absorptionsbanden des blauen Ytterbiumgranats zu identifizieren und zu charakterisieren (4.1.1). Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden wird in Kapitel (4.1.2) untersucht und erlaubt zwischen verschiedenen in (4.1.1) vorgestellten Modellen zu unterscheiden. Reaktivitätsexperimente am Ytterbiumgranat werden in den Kapiteln 4.1.3 und 4.1.4 (Oxidation) bzw. in Kap. 4.1.5 (Reduktion) diskutiert. Die Zeitgesetze der kinetischen Experimente werden diskutiert und modelliert. Ein verfeinertes Modell der inneren Oxidation und ein Modell der äußeren Reduktion werden vorgestellt.

4.1.1 Raumtemperaturspektren

Die Absorptionsspektren des transparenten und des blauen Ytterbiumgranats bei Raumtemperatur erlauben einen ersten Überblick über die beteiligten elektronischen Übergänge.

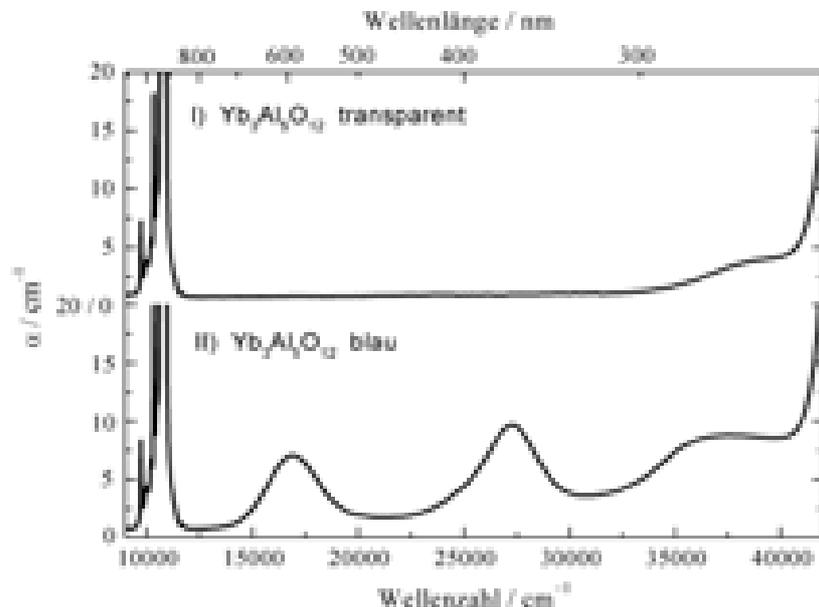


Abb. 4.1: Absorptionsspektrum eines blauen und eines transparenten Ytterbiumgranats bei Raumtemperatur im Vergleich

Abbildung 4.1 zeigt zwei Absorptionsspektren von YbAG-Einkristallen bei Raumtemperatur im Vergleich. Das obere Absorptionsspektrum (I) wurde an einem transparenten YbAG-Einkristall aufgenommen, der durch Oxidation eines ursprünglich blauen YbAG-Kristalls (II) erhalten wurde (s. Kap. 4.1.3). Im nahen Infrarot zeigt (I) bei $\tilde{\nu} \cong 10000 \text{ cm}^{-1}$ schmale und

intensive Banden. Ansonsten ist das Spektrum nahezu strukturlos und zeigt zwischen 12000 und 32000 cm^{-1} keine weiteren Absorptionsbanden. Nur unmittelbar vor der Absorptionskante, die bei etwa 42000 cm^{-1} liegt, erscheint noch eine schwache, breite Bande im nahen UV.

Die unbehandelten YbAG-Kristalle zeigen dagegen eine intensive Blaufärbung, die häufig bei der Zucht von Yb-reichen Granaten beobachtet wird (Dupré 2004; Xu et al. 2003). Der untere Teil (II) von Abbildung 4.1 zeigt das Absorptionsspektrum eines solchen blau gefärbten YbAG-Einkristalls. Im Unterschied zu (I) sind drei zusätzliche, breite Absorptionsbanden zu beobachten, deren Maxima bei $\tilde{\nu} \cong 16960, 27250$ und 37350 cm^{-1} liegen. Die Bande bei 16960 cm^{-1} liegt dabei im gelben Spektralbereich. Dadurch entsteht ein breites Absorptionsminimum im Blauen, das für die Farbe des Kristalls verantwortlich ist. Neben den drei zusätzlichen Absorptionsbanden ist im Spektrum für $\tilde{\nu} > 12000 \text{ cm}^{-1}$ ein deutlicher Anstieg der Extinktion des Untergrundes mit steigender Energie zu erkennen. Beide Spektren (I) und (II) zeigen eine vergleichbare Bandenstruktur im nahen Infrarot, wie auch eine sehr ähnliche Lage der Absorptionskante im UV.

Modellierung der Raumtemperaturspektren – Kurvenfits

Zur quantitativen Bestimmung von Lage, Breite und Stärke (integrale Absorptionsintensität) der Absorptionsbanden wurde die Kurvenform der Absorptionsspektren mit geeigneten mathematischen Funktionen modelliert (s. Abb. 4.2). Für die Kurvenformanalysen, die allesamt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt wurden, stand das Programm Peakfit 4.0 von der Firma Jandel Scientific Software zur Verfügung. Die Spektren des Ytterbiumgranats konnten mit einer nur sehr kleinen Abweichung der experimentellen Daten von der Summe der Fitfunktionen angepasst werden.

Die Fitparameter und Daten der Analyse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Das Ergebnis der Modellierungen sind in Abbildung 4.2 dargestellt, und zwar für den transparenten Granat (I) und den blauen Granat (II). Die experimentellen Daten sind blau gezeichnet und die Summe der Fitfunktionen wird durch schwarze Linien wiedergegeben.

Fitstrategie

Die Absorptionskanten und auch der starke Anstieg der Extinktion der 4f-Banden für $\tilde{\nu} < 12000 \text{ cm}^{-1}$ werden in (I) und (II) jeweils durch Gaußkurven von hoher Intensität beschrieben. Dem Kurvenfit des transparenten Granats (I) liegt ein linearer Untergrund nach Gl. (4-1) zugrunde, bei dem die Extinktion A_{UV} geringfügig mit der Wellenzahl ansteigt:

$$A_{IU} = a \cdot \tilde{\nu} + b. \quad (4-1)$$

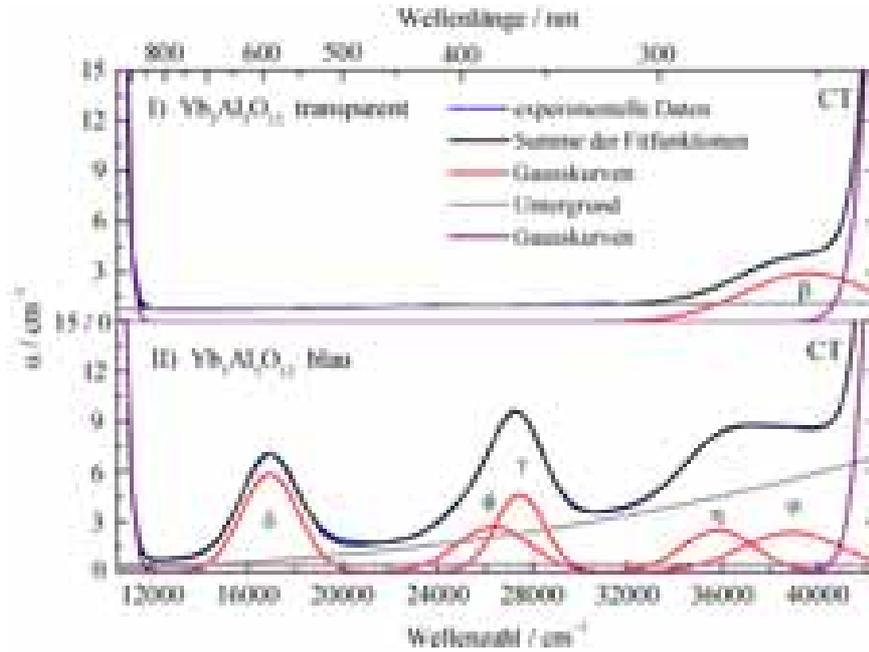


Abb. 4.2: Linienformanalyse und Vergleich der Spektren des transparenten (I) und des blauen (II) Ytterbiumgranats bei Raumtemperatur

Tabelle 4.1: Fitparameter der Kurvenformanalyse: Auswertung der Raumtemperaturspektren des blauen (II) und des transparenten (I) Ytterbiumgranats

| I) transparent | | | |
|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Bande | $\tilde{\nu}_{\max} / \text{cm}^{-1}$ | FWHM / cm^{-1} | $\alpha_{\max} / \text{cm}^{-1}$ |
| β | 39614 | 6344 | 2.9 |
| Untergrund | a | b | |
| | $1.22 \cdot 10^{-5}$ | 0.63 | |
| II) blau | | | |
| Bande | $\tilde{\nu}_{\max} / \text{cm}^{-1}$ | FWHM / cm^{-1} | $\alpha_{\max} / \text{cm}^{-1}$ |
| δ | 16943 | 2802 | 5.90 |
| ϕ | 26363 | 3638 | 2.70 |
| γ | 27464 | 2428 | 4.66 |
| η | 35818 | 3595 | 2.50 |
| φ | 38940 | 5061 | 2.38 |
| Untergrund | b | c | d |
| | 0.45 | $1.71 \cdot 10^{-11}$ | 2.51 |

Der Spektrenfit enthält eine Absorptionsbande β (nahe der Absorptionskante), die durch eine Gaußlinie modelliert wurde. Das Absorptionsspektrum des blauen Granats (II) mit den drei zusätzlichen Absorptionsmaxima konnte mit fünf Gaußfunktionen (δ bis φ) angepasst werden (rote Linien). Der Untergrund (graue Linien) trägt zur Extinktion über einen von der Energie unabhängigen ($a = 0$, b nach Gl. (4-1)) und einem nichtlinearen Anteil bei. Die Abhängigkeit der Extinktion des nichtlinearen Untergrundes A_{nU} von der Wellenzahl wurde mit der folgenden Potenzfunktion beschrieben:

$$A_{nU} = c \cdot \tilde{\nu}^d. \quad (4-2)$$

Auswertung und Diskussion

Untergrund der Spektren

Im Fall des transparenten Granats wird ein in guter Näherung ein konstanter Beitrag zur Absorption von etwa 0.91 cm^{-1} beobachtet. Das spekulare Reflexionsvermögen einer Probe kann mit dem realen Brechungsindex n der Probe und mit Hilfe der Gleichungen (2.3) und (2.4) berechnet werden (s. Kap. 2.2.1). Für das System Yb:YAG (10 mol % Yb) mit $n = 1.82$ ($\lambda = 632 \text{ nm}$) kann ein Untergrundbeitrag von $A \cong 0.08$ (Roditi) an der Extinktion berechnet. Unter der Annahme, dass n im betrachteten Wellenlängenbereich nahezu unabhängig von der Photonenenergie ist und dass n im System YbAG einen ähnlichen Wert hat, ist der experimentell bestimmte konstante Untergrundbeitrag von $A \cong 0.09$ in guter Übereinstimmung.

Der nichtlineare Untergrundbeitrag im blauen YbAG genügt Gl. (4-2) und steigt mit $d = 2.51$ exponentiell mit der Wellenzahl an. Vergleichbare, mit der Photonenenergie ansteigende Untergrundbeiträge wurden z. B. an oxidischen Lanthanoidverbindungen beobachtet, die unter stark reduzierenden Bedingungen präpariert wurden (Henke et al. 2000; Xu et al. 2003; Peters 2001). Als mögliche Erklärung für den Untergrund wurde von einigen Autoren Absorption durch Farbzentren diskutiert, die sich unter stark reduzierenden Bedingungen aus Anionenleerstellen bilden (Xu et al. 2003; Peters 2001; Berard et al. 1968).

Eine alternative Erklärung basiert auf der Annahme, dass die farbgebenden Defekte nicht statistisch im Kristall verteilt sind, sondern Aggregate bilden. Eine inhomogene Verteilung von Defekten (hier auf mikroskopischer Ebene) führt zu Streuprozessen, die zur Extinktion der Probe beitragen können (van de Hulst 1981; Bohren und Huffman 1998). Für Streuzentren, die kleiner sind als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, ergibt sich der folgende Zusammenhang für den Streuanteil der Extinktion: $A_s(\tilde{\nu}) \propto \tilde{\nu}^d$ (Bohren und Huff-

man 1998). Dabei wird der Zahlenwert des Experiments d durch das Verhältnis von Absorption zur Streuung bestimmt. Wenn Lichtstreuung dominiert ergibt sich $d = 4$ und der Exponent 1 wird für den umgekehrten Fall erwartet. In diesem Modell entspricht der experimentelle Wert von $d = 2.5$ im blauen Ytterbiumgranat einer Situation, bei der sowohl Lichtstreuung als auch Absorption eine Rolle spielen (s. Gl. (4-2)). Allerdings erlaubt die optische Spektroskopie allein nicht zwischen beiden vorgestellten mikrophysikalischen Ursachen für den nichtlinearen Untergrund (Farbzentren bzw. Streuung) zu unterscheiden.

Absorptionsbanden im nahen Infrarot ($9500 \leq \tilde{\nu} \leq 11500 \text{ cm}^{-1}$)

Ytterbium gehört zur Gruppe der Lanthanoidelemente. Das Yb^{3+} -Ion hat die elektronische Konfiguration $[\text{Xe}] 4f^{13}$. Es treten zwei 4f-Zustände auf: der elektronische Grundterm ${}^2F_{7/2}$ und das angeregte 4f-Niveau ${}^2F_{5/2}$ (Dieke 1968). Der Energieunterschied zwischen den Termen von etwa 10000 cm^{-1} erklärt sich durch Spin-Bahn-Kopplung (vgl. Kap. 2.2.9). Die schmalen und intensiven Absorptionsbanden, die in beiden Spektren des blauen und transparenten Ytterbiumgranats auftreten, liegen im nahen Infrarot bei Energien von 9500 bis etwa 11500 cm^{-1} . Die Bandenstruktur entsteht durch 4f-4f-Übergänge des Yb^{3+} zwischen den zwei unterschiedlichen J-Niveaus des 2F -Terms (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$). Übergangsenergie und Linienform der Bandensysteme in (I) und (II) stimmen gut mit 4f-4f-Banden von Yb^{3+} überein, die im System Yb:YAG beobachtet wurden (Peters 2001; Dieke 1968; Kaminskii 1981).

Absorptionskante ($\tilde{\nu} \geq 40000 \text{ cm}^{-1}$)

Die optischen Eigenschaften des Yb^{3+} -Ions sind nicht nur auf 4f-4f-Banden beschränkt. Im ultravioletten Spektralbereich werden häufig intensive Absorptionsbanden des Typs LMCT beobachtet (Blasse, Grabmaier 1994; Henderson, Imbusch 1989; s. Kap. 2.2.9). Übergänge dieser Art sind für die vergleichsweise langwelligen Absorptionskanten in Yb^{3+} -haltigen Oxiden und Granaten verantwortlich (Peters 2001; Pieterse et al. 2000). Die mit CT gekennzeichneten intensiven Gaußlinien in Abbildung 4.2 sind daher maßgeblich auf Übergänge des Typs $4f^{13}\text{O}^{2-} \rightarrow 4f^{14}\text{O}^-$ (LMCT) zurückzuführen und bestimmen die energetische Lage der Absorptionskante. Die breite Absorptionsbande β (nahe der Absorptionskante im transparenten Granat (I)) ist von unbekannter Natur.

Zusätzliche Absorptionsbanden des blauen Ytterbiumgranats ($12000 \leq \tilde{\nu} \leq 40000 \text{ cm}^{-1}$)

Die Bandenmaxima δ bis ϕ liegen bei Übergangsenergien zwischen 16500 cm^{-1} und 40000 cm^{-1} und haben durchweg Halbwertsbreiten von mehreren 1000 cm^{-1} . 4f-4f-Übergänge des dreiwertigen Ytterbiums kommen als Ursache für diese breiten Banden nicht in Frage (vgl.

Kap. 2.2.9). Der Energieunterschied zwischen der $4f^{13}$ - und der $4f^{12}5d^1$ -Konfiguration des Yb^{3+} liegt deutlich über 50000 cm^{-1} . Elektronische Übergänge des Typs 4f-5d werden für Yb^{3+} daher bei höheren Energien im kurzwelligen UV erwartet (Dieke 1968), (s. Kap. 2.2.9). Daher lassen sich die Banden δ bis ϕ weder durch 4f-4f- noch durch 4f-5d-Übergänge des Yb^{3+} erklären.

Die Spektren des blauen Granats sind vergleichbar mit den Absorptionsspektren, die am Si- und Yb-dotierten YAG erhalten wurden (Henke et al. 2000). Drei breite Absorptionsbanden bei 15160 cm^{-1} , 25790 cm^{-1} und 37060 cm^{-1} wurden in diesem System 4f-5d Übergängen des Yb^{2+} zugeordnet. Die Banden δ bis ϕ des blauen Granats liegen durchweg bei vergleichbaren Übergangsenergien. Die Übergangsenergien der Banden ϕ bis ϕ liegen allesamt im nahen Ultraviolett und befinden sich somit bei Energien, die für 4f-5d-Übergänge des zweiwertigen Ytterbiums typisch sind (Blasse, Grabmaier 1994).

Unter der Annahme, dass es sich beim blauen Ytterbiumgranat um eine gemischtvalente Verbindung handelt, die Ytterbium in verschiedenen Valenzen enthält, sind neben 4f-5d-Übergängen des Yb^{2+} auch IVCT-Banden des Typs $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ denkbar (s. Kap. 2.2.4). In gemischtvalenten Verbindungen des Europiums und des Ytterbiums wurden Übergänge dieser Art jeweils im sichtbaren Spektralbereich beobachtet (Lange 1992; Wickleder 2002; Wickleder et al. 2002). Das Auftreten eines intensiven IVCT-Übergangs ist ein typisches Merkmal der sogenannten Klasse II Verbindungen (nach Robin und Day 1967) und verursacht die Farbe vieler gemischtvalenter Verbindungen.

Quantitative Auswertung der zusätzlichen Banden – Oszillatorstärken

In der Arbeit von Henke et al. (2000) enthielt das System $(Yb_{0.02}Y_{0.98})_3Al_5O_{12}$ eine bekannte kleine Menge an Si^{4+} und die Bildung von Yb^{2+} wurde durch Ladungskompensation erklärt. Unter der Annahme, dass die Konzentrationen an Si^{4+} und Yb^{2+} gleich sind, kann das Absorptionsspektrum des dotierten Systems verwendet werden, um die Yb^{2+} -Konzentration im blauen Granat durch Spektrenvergleich zu ermitteln. Die Silizium-Konzentration in $(Yb_{0.02}Y_{0.98})_3Al_5O_{12}$ betrug 127 ppm und die linearen dekadischen Extinktionskoeffizienten der Peakmaxima bei $\tilde{\nu}_{\max} = 15160\text{ cm}^{-1}$ und 25790 cm^{-1} entsprachen $\alpha = 10.35\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\alpha = 14.57\text{ cm}^{-1}$ (Petermann 2003). Der dritte Peak bei 37060 cm^{-1} wurde aufgrund der starken Überlappung mit der Absorptionskante nicht berücksichtigt. Durch Vergleich mit entsprechenden Peakmaxima des blauen Granats ($\alpha(16900\text{ cm}^{-1}) = 6.46\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\alpha(27250\text{ cm}^{-1}) =$

9.05 cm⁻¹) kann die Konzentration des zweiwertigen Ytterbiums zu: $c(\text{Yb}^{2+}) = 0.0124 \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ermittelt werden.

Die so gewonnene Yb²⁺-Konzentration ermöglicht eine quantitative Auswertung der 4f-5d Banden. Mit den Beziehungen (2-2) und (2-16) kann die Oszillatorstärke f für die elektronischen Übergänge bestimmt werden. Die Banden δ bis φ wurden auf diese Weise ausgewertet (s. Tab. 4.2). Die Oszillatorstärken liegen alle in der Größenordnung von 10^{-3} . In Arbeiten von Lizzo et al. (1995 a,b) wurden vergleichbare Oszillatorstärken für 4f-5d-Übergänge des zweiwertigen Ytterbiums in Fluoriden beobachtet. Die Übereinstimmung mit Literaturdaten zeigt, dass mit der abgeschätzten Yb²⁺-Konzentration im blauen Ytterbiumgranat die experimentell beobachtete Bandenstärke in den Spektren gut erklärt werden kann. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die bekannte kleine Menge an Yb²⁺-Ionen für die zusätzlichen Banden im blauen Granat verantwortlich ist. Allerdings kann über die Oszillatorstärke allein nicht zwischen den beiden möglichen Übergangsmechanismen IVCT und 4f-5d unterschieden werden, da in beiden Fällen Oszillatorstärken von etwa 10^{-3} erwartet werden (s. Kap. 2.2.7, Tab. 2.2, S. 29).

Tabelle 4.2: Parameter der Banden δ bis φ des blauen Ytterbiumgranats

| Peak | $\tilde{\nu}_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ | FWHM / cm ⁻¹ | $\alpha_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ | $\epsilon_{\text{max}} / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $f \cdot 10^3$ |
|-----------|---|-------------------------|--|--|----------------|
| δ | 16943 | 2802 | 5.90 | 476.6 | 5.78 |
| ϕ | 26363 | 3638 | 2.70 | 218.1 | 3.44 |
| γ | 27464 | 2428 | 4.66 | 376.4 | 3.96 |
| η | 35818 | 3595 | 2.50 | 201.9 | 3.14 |
| φ | 38940 | 5061 | 2.38 | 192.2 | 4.21 |

Anzahl der 4f-5d Niveaus – Vergleich mit Yb²⁺:CaF₂

Ytterbium besetzt A-Plätze in der Granatstruktur, die durch die lokale D₂-Punktsymmetrie gekennzeichnet sind. Yb²⁺ hat die elektronische Konfiguration 4f¹⁴ mit dem Grundterm ¹S₀ (Hüfner 1978). Der erste angeregte elektronische Zustand entspricht einer 4f¹³5d¹-Konfiguration. Grundlegende Arbeiten zu den Absorptionseigenschaften von zweiwertigen

Lanthanoidionen wurden von Loh (1968, 1969, 1973) an dotierten Erdalkalimetallhalogeniden durchgeführt. Die elektronischen Übergänge des Typs $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ in diesen Systemen konnten gut mit der Aufspaltung der $5d^1$ -Orbitale im Ligandenfeld und der Aufspaltung des $4f^{n-1}$ -Rumpfes beschrieben werden.

Im kubischen Ligandenfeld mit der Punktsymmetrie O_h spalten die d-Orbitale in die beiden Zustände e_g und t_{2g} auf. Der unterste angeregte Zustand ist e_g . Zusätzlich wird die Aufspaltung des $4f^{n-1}$ -Rumpfes berücksichtigt, so dass die $4f^{n-1}5d^1$ -Konfiguration insgesamt durch eine Gruppe von e_g - und t_{2g} -Orbitalen beschrieben wird. Im System $\text{Yb}^{2+}:\text{CaF}_2$ (0.005 % Yb) ist daher zum einen die Aufspaltung des $4f^{13}$ -Rumpfes in die Spaltterme ${}^2F_{7/2}$ und ${}^2F_{5/2}$ mit $\Delta\tilde{\nu} \cong 10000 \text{ cm}^{-1}$ (Spin-Bahn-Kopplung) und zum anderen die Aufspaltung des $5d^1$ -Zustandes im Ligandenfeld mit $\Delta\tilde{\nu} \cong 10 \text{ Dq} \cong 16700 \text{ cm}^{-1}$ zu beachten (Loh 1968, 1969, 1973). In Abbildung 4.3 ist nach Loh (1968, 1969) das Absorptionsspektrum von Yb^{2+} in CaF_2 schematisch dargestellt.

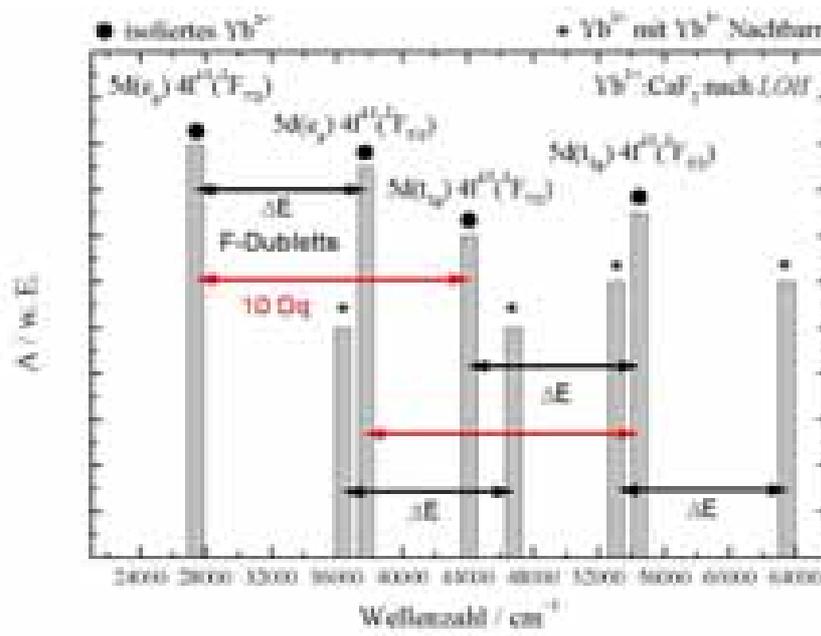


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Absorptionsspektrums von Yb^{2+} in CaF_2 (nach Loh 1968, 1969). Die Extinktion ist hier in willkürlichen Einheiten (w. E.) aufgetragen. 4f-5d-Banden werden in Form von grauen Balken dargestellt

Absorptionsbanden von isolierten Yb^{2+} -Ionen (schwarze Punkte) und Übergänge von Yb^{2+} mit benachbarten Yb^{3+} -Ionen (mit Sternchen * markiert) führen im Spektrum zu zwei Gruppen von jeweils vier Zuständen: I) $5d(e_g)4f^{13}({}^2F_{7/2})$, II) $5d(e_g)4f^{13}({}^2F_{5/2})$, III) $5d(t_{2g})4f^{13}({}^2F_{7/2})$ und IV) $5d(t_{2g})4f^{13}({}^2F_{5/2})$. Der Energieunterschied zwischen I) und II) bzw. zwischen III) und IV) beträgt ca. 10000 cm^{-1} und entspricht dem Energieunterschied zwischen den Dubletts ${}^2F_{7/2}$ und

$^2F_{5/2}$ (Spin-Bahn-Kopplung). Die Ligandenfeldstärke von $10 Dq \cong 16700 \text{ cm}^{-1}$ separiert jeweils die Niveaus I) und III) bzw. II) und IV) voneinander (rote Pfeile in Abb. 4.3).

Im Folgenden wird die Situation im System $\text{Yb}^{2+}:\text{CaF}_2$ auf den blauen Ytterbiumgranat übertragen. Aus der Gruppentheorie folgt, dass sich d-Orbitale in D_2 -Symmetrie in vier Orbitalsätze mit den Symmetrierassen a , b_1 , b_2 und b_3 aufspalten (s. Kap. 2.2.6, Abb. 2.6) und somit die Entartung der d-Orbitale in D_2 -Symmetrie vollständig aufgehoben wird (Lorenz 1992; Cotton 1990). Es ergeben sich im Prinzip fünf elektronische d-Zustände mit unterschiedlicher Energie.

Dem Modell von Loh zufolge muss zusätzlich die Aufspaltung des $4f^{n-1}$ -Rumpfes berücksichtigt werden. Wenn dieser Ansatz auf den blauen Ytterbiumgranat übertragen wird, führen beide Effekte zu insgesamt zehn $5d^1-4f^{13}$ -Zuständen. Aufgrund der relativ großen Yb^{3+} -Konzentration im blauen Ytterbiumgranat (Verhältnis $\text{Yb}^{3+} / \text{Yb}^{2+}$ etwa 1000:1) wird angenommen, dass lediglich Banden von Yb^{2+} -Ionen mit benachbarten Yb^{3+} -Ionen zu erwarten sind.

Die Spektren des blauen Ytterbiumgranats werden zwischen $13000 \leq \tilde{\nu} \leq 41000 \text{ cm}^{-1}$ mit fünf Gaußbanden angepasst. Auf der Grundlage dieser Fitstrategie werden Oszillatorstärken für die zusätzlichen Banden erhalten, die gut mit Literaturdaten für Absorptionsbanden des Yb^{2+} übereinstimmen. In ideal kubischer Symmetrie werden nach Loh für Yb^{2+} vier Banden des Typs 4f-5d erwartet. Zunächst wird beim Ytterbiumgranat die Abweichung von der kubischen Symmetrie vernachlässigt. Unter der Annahme, dass sowohl die Ligandenfeld- als auch die F-Multiplettaufspaltung gleich groß sind ($\Delta \tilde{\nu} \cong 10000 \text{ cm}^{-1}$) kann das Aufspaltungsmuster im blauen Ytterbiumgranat näherungsweise folgendermaßen gedeutet werden: Bande δ : $5d(e_g)4f^{13}(^2F_{7/2})$, ϕ : $5d(e_g)4f^{13}(^2F_{5/2})$, γ : $5d(t_{2g})4f^{13}(^2F_{7/2})$ und η : $5d(t_{2g})4f^{13}(^2F_{5/2})$. In D_2 -Punktsymmetrie (für große Abweichungen von der kubischen Symmetrie) werden jedoch insgesamt zehn 4f-5d-Banden erwartet (s. o.). In diesem Fall und bei einer größeren Ligandenfeldaufspaltung ist anzunehmen, dass die höherenergetischen 4f-5d-Banden nicht im untersuchten Energiebereich beobachtet werden können. Im System $\text{Yb}^{2+}:\text{CaF}_2$ konnte in der Tat ein größerer Energiebereich untersucht werden $24000 \leq \tilde{\nu} \leq 64000 \text{ cm}^{-1}$ (Loh 1968, 1969). Insgesamt acht 4f-5d-Banden konnten in diesem Energiebereich spektroskopisch erfasst und zugeordnet werden. Im System $\text{Yb}^{2+}:\text{MgF}_2$ mit Punktsymmetrie D_{2h} und verzerrt oktaedrischer Koordination wurden sechs 4f-5d-Übergänge zwischen 22000 und 50000 cm^{-1} beobachtet (Lizzo et al. 1995 a).

Fazit

Die zusätzlichen Absorptionsbanden im blauen Ytterbiumgranat erklären sich durch die Präsenz von zweiwertigem Ytterbium. Der blaue Ytterbiumgranat gehört somit zur seltenen Gruppe der gemischtvalenten Verbindungen. Daher kann es sich bei den elektronischen Übergängen des blauen Granats sowohl um Ligandenfeldbanden des Typs 4f-5d, als auch um eine Charge-Transfer-Bande im sichtbaren Spektralbereich (hier: IVCT, $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) handeln.

4f-5d-Banden des Yb^{2+} wurden bei den bisher in der Literatur untersuchten Verbindungen im nahen UV beobachtet, während IVCT-Banden typischerweise im sichtbaren Spektralbereich liegen. Allerdings ist die Zuordnung aufgrund der Übergangsenergien nicht zwingend, da vornehmlich Yb^{2+} in Halogeniden untersucht wurde und Studien an gemischtvalenten Granaten und Oxiden bisher in der Literatur nicht bekannt sind. Auch Oszillatorstärken erlauben keine Unterscheidung zwischen den Mechanismen 4f-5d und IVCT (s. Kap. 2.2.7, Tab. 2.2). Die Informationen aus den Raumtemperaturspektren allein genügen nicht für eine eindeutige Unterscheidung der Mechanismen. Allerdings kann die Temperaturabhängigkeit der Bandenparameter verwendet werden, um weitere Informationen zu gewinnen.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der Spektren

Über die Temperaturabhängigkeit der Spektren lässt sich die in Kapitel 4.1.1 vorgeschlagene und diskutierte Zuordnung der beteiligten Elektronenübergänge überprüfen und besser absichern. Abbildung 4.4 zeigt Absorptionsspektren des blauen Ytterbiumgranats bei verschiedenen Temperaturen, $25^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$.

Der Probenraum wurde kontinuierlich mit einer Ar/H_2 (5% H_2) Gasmischung gespült. Dadurch konnten stark reduzierende Bedingungen während des Experiments aufrecht erhalten werden: $\lg(a\text{O}_2) \cong -20$. Vor der eigentlichen Aufnahme der Temperaturreihe wurde die Probe für 24 h bei 1000°C in Ar/H_2 (5% H_2) Gasatmosphäre equilibriert.

Die Veränderungen der Spektren mit steigender Temperatur sind in Abbildung 4.4 durch Pfeile gekennzeichnet. Die Absorptionskante zeigt eine deutliche Rotverschiebung mit steigender Temperatur, so dass die Banden η und ϕ ($\tilde{\nu} \geq 30000 \text{ cm}^{-1}$) bei Temperaturen oberhalb von etwa 300°C von der Absorptionskante überlagert werden. Die Bande δ und das Bandensystem ϕ, γ sind auch noch bei 1000°C separat zu beobachten.

Die Extinktion am Peakmaximum nimmt für δ und ϕ , γ mit steigender Temperatur ab. Dagegen nimmt die Breite der Absorptionsbanden zu. Die Linienform im mittleren Teil des Spektrums verändert sich deutlich, wobei sich die niederenergetische Flanke des Bandensystems ϕ , γ mit steigender Temperatur deutlich herausbildet.

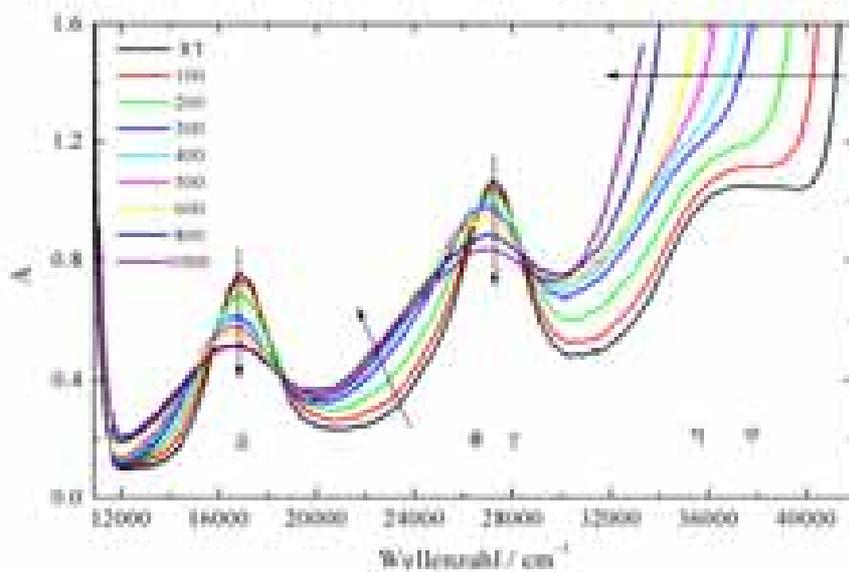


Abb. 4.4: Absorptionsspektren des blauen Ytterbiumgranats in Ar/H₂ Gasatmosphäre, 25°C ≤ T ≤ 1000 °C.

Modellierung der Spektrenserie

Um quantitative Aussagen aus der Temperaturabhängigkeit der Spektren zu gewinnen, wurden Spektrenfits durchgeführt. Ergebnisse dieser Auswertung sind für Temperaturen von 25°C ≤ T ≤ 1000°C in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Fitstrategie, die zuvor bei den Raumtemperaturspektren angewendet wurde, dient auch als Grundlage bei der Anpassung der Hochtemperaturdaten (s. Kap. 4.1.1).

Die Spektren können über den gegebenen Temperaturbereich gut mit fünf Gaußlinien für die zentralen Banden δ bis ϕ und die zwei intensiven Gaußpeaks für die Absorptionskante (CT) bzw. die 4f-4f-Flanke angepasst werden. Der Untergrund lässt sich auch für die Hochtemperaturspektren durch einen nahezu energieunabhängigen Beitrag beschreiben. Es zeigt sich, dass die Untergrundbeiträge in der Messreihe nahezu unabhängig von der Temperatur sind. Folgende Parameter ergeben sich mit Gl. (4-1) und (4-2) für die Temperaturreihe: $b = 0.070 \pm 0.004$, $c = 2.50 \cdot 10^{-12} \pm 5 \cdot 10^{-14}$ und $d = 2.51 \pm 0.01$. Die deutliche Rotverschiebung der Absorptionskante erschwert eine systematische quantitative Auswertung der Bandenparameter von η und ϕ . Daher werden nachstehend nur die Peakparameter der Banden δ , ϕ und γ berücksichtigt.

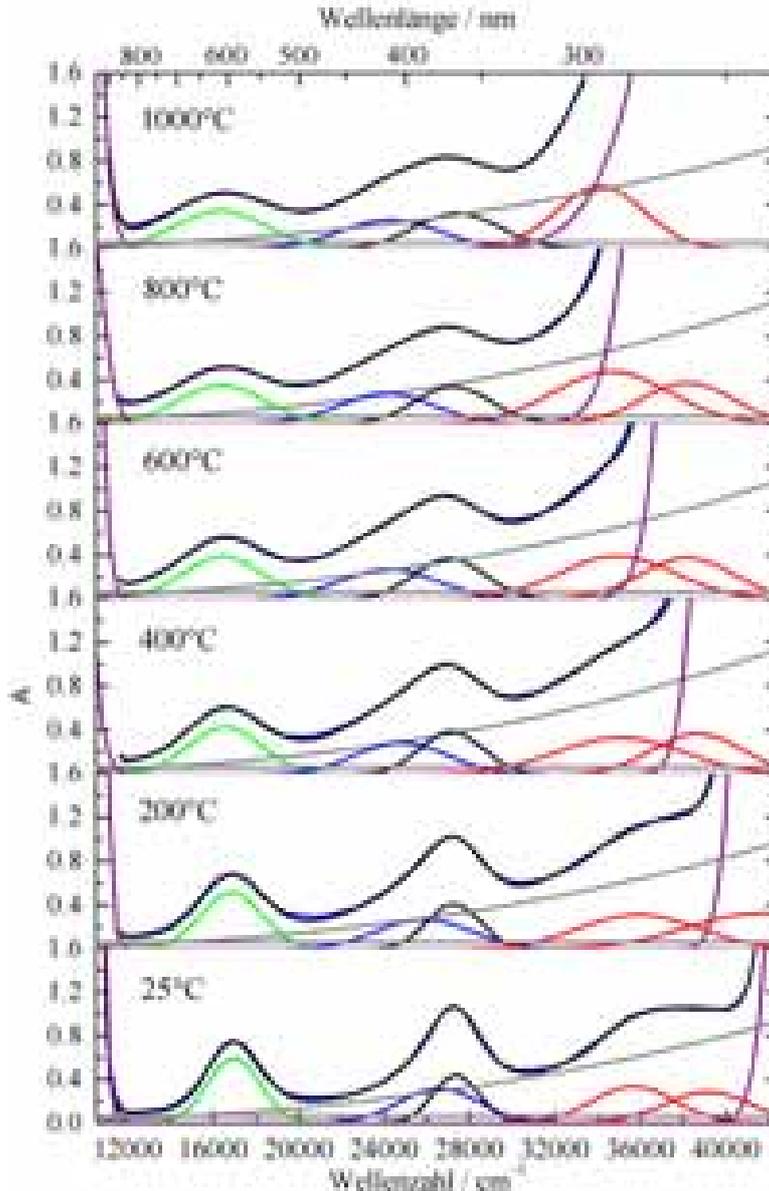


Abb. 4.5: Linienformanalysen von Absorptionsspektren des blauen Ytterbiumgranats bei $T = 25, 200, 400, 600, 800$ und 1000°C im Vergleich. Bande δ (grün), ϕ (blau), γ (schwarz), η bzw. ϕ (rot), Untergrund (grau), Absorptionskante und 4f-4f-Flanke (lila), Summe der Fitfunktionen (schwarz) und experimentelle Daten (blau)

Die Abbildungen 4.6-8 zeigen die Stärke (integrale Absorptionsintensität), die Peaklage und die volle Halbwertsbreite der Banden δ , ϕ und γ als Funktion der Temperatur. Zunächst wird das Temperaturverhalten der Bandenparameter qualitativ betrachtet:

- Die Stärken der Absorptionsbanden δ und ϕ sind kaum von der Temperatur abhängig (s. Abb. 4.6). Dagegen nimmt die Peakfläche von Bande γ mit der Temperatur zu. Die energetische Lage von γ bleibt näherungsweise konstant (s. Abb. 4.7), während im Fall von δ und ϕ Rotverschiebungen beobachtet werden. Die vollen Halbwertsbreiten der drei Banden nehmen mit steigender Temperatur zu (s. Abb. 4.8).

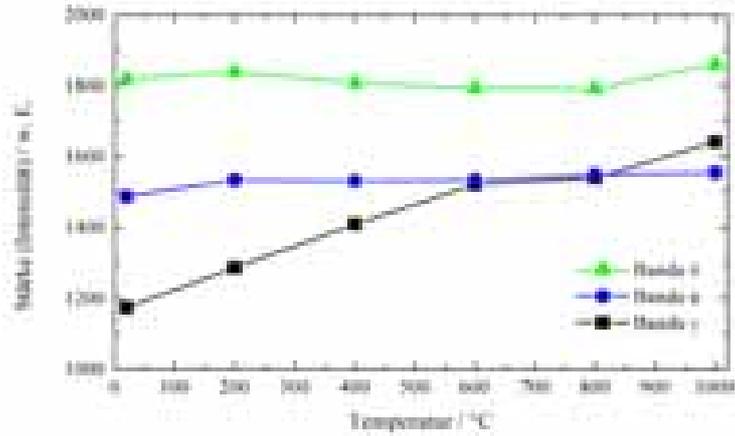


Abb. 4.6: Stärke (integrale Absorptionsintensität) der Banden δ , ϕ und γ als Funktion der Temperatur

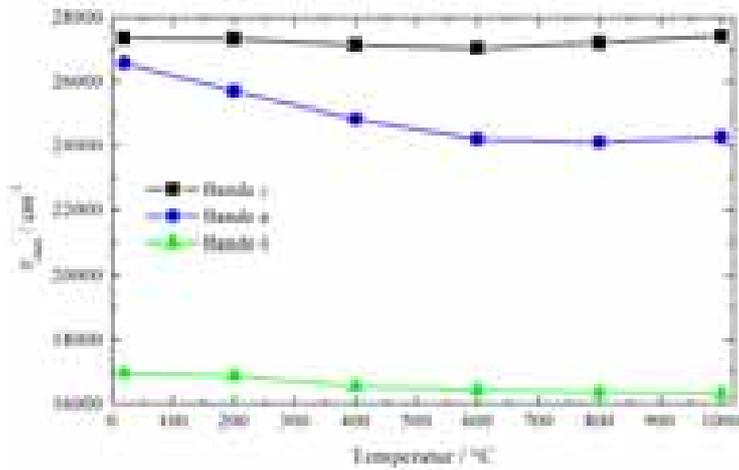


Abb. 4.7: Energetische Lage der Banden δ , ϕ und γ als Funktion der Temperatur

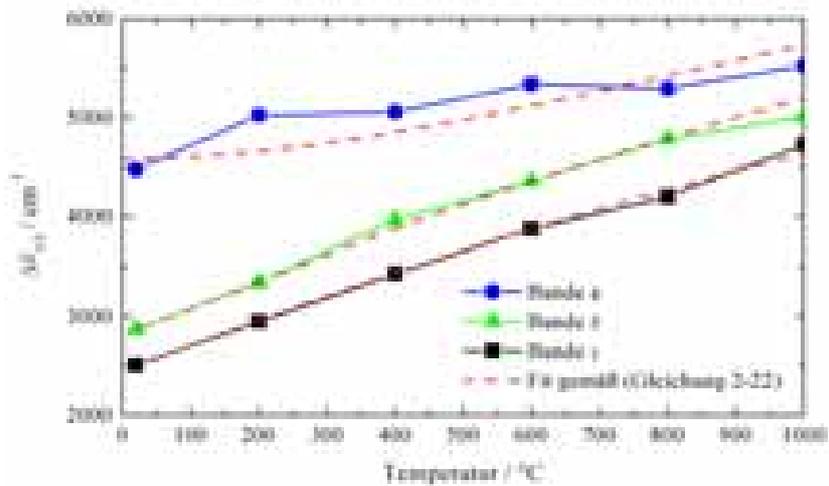


Abb. 4.8: Volle Halbwertsbreite der Banden δ , ϕ und γ als Funktion der Temperatur

Das Temperaturverhalten der Halbwertsbreiten wird im Folgenden quantitativ ausgewertet:

- Die Zunahme der Halbwertsbreiten wurde mit Hilfe von Gleichung (2-22) angepasst (s. Kap. 2.2.8). Es zeigt sich, dass die experimentellen Daten im Fall von δ und γ gut mit der Theoriefunktion modelliert werden können (s. Abb. 4.8). Es ergeben sich effektive Schwingungsfrequenzen ν_{eff} von $1.30 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für δ und von $1.18 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für γ . Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von Bande ϕ kann hingegen nicht gut mit Gleichung (2-22) angepasst werden. Es ergibt sich in diesem Fall mit ν_{eff} von $4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ eine ungewöhnlich große Schwingungsfrequenz.
- Der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite und der optischen Übergangsenergie (2-24) kann verwendet werden um Halbwertsbreiten zu ermitteln, die für IVCT-Übergänge erwartet werden (s. Kap. 2.2.8). Für Bande δ mit $\tilde{\nu} \cong 16900 \text{ cm}^{-1}$ ergeben sich beispielsweise im hier anzunehmenden symmetrischen Fall ($E_0 = 0$) eine Halbwertsbreiten zwischen 6200 cm^{-1} (Raumtemperatur) und 12900 cm^{-1} (1000°C). Die experimentell ermittelten Halbwertsbreiten dieser Bande sind im betrachteten Temperaturbereich jedoch mit 3000 cm^{-1} (Raumtemperatur) bis 5000 cm^{-1} (1000°C) um mehr als den Faktor 2 kleiner. Für die Banden ϕ und γ , die bei größeren Übergangsenergien liegen, werden noch größere Halbwertsbreiten erwartet.

Diskussion:

Die Absorptionskante erfährt mit steigender Temperatur die zu erwartende Rotverschiebung. Diese Beobachtung steht nicht im Widerspruch zur Annahme, dass die Absorptionskante durch einen LMCT-Übergang zu erklären ist (Burns 1993). Eine eindeutige Zuordnung wird allerdings erschwert, da die Banden η und ϕ stark mit der Absorptionskante überlappen. Aus diesem Grund wird auf eine eingehende quantitative Analyse der Bandenparameter von η , ϕ und von der Absorptionskante verzichtet.

Im mit Silizium dotierten System $(\text{Yb}_{0.02}\text{Y}_{0.98})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ treten die Absorptionsbanden der ersten zwei Maxima im sichtbaren bzw. nahen UV bei kleineren Übergangsenergien auf (Henke et al. 2000; Petermann 2003). Der Ersatz von Yttrium durch Ytterbium in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) bedeutet eine Verkleinerung der Gitterkonstante von 12.000 auf 11.931 \AA (Euler, Bruce 1965), (s. Kap. 2.1.1). Dadurch vergrößert sich die Ligandenfeldstärke, so dass die Banden im Ytterbiumgranat bei größeren Übergangsenergien liegen. Die Wärmeausdehnung des Kristalls führt dagegen zur Vergrößerung der Gitterkonstante und verursacht einen wesentlichen Beitrag zur Rotverschiebung der Banden δ und ϕ mit steigender Temperatur.

Das Temperaturverhalten der Halbwertsbreiten kann für die Banden δ und γ gut mit Gleichung (2-22) angepasst werden und die ermittelten, effektiven Schwingungsfrequenzen von etwa $1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ liegen in der zu erwarteten Größenordnung für Gitterschwingungen (Meschede 2004). Dieses Ergebnis unterstützt insbesondere für δ und γ die gewählte Fitstrategie für die Temperaturreihe. Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob die relativ große Halbwertsbreite von ϕ oder die deutliche Zunahme der Stärke von γ eine mikrophysikalische Ursache hat oder auf die starke Überlappung von ϕ und γ zurückzuführen ist. Das Temperaturverhalten der Halbwertsbreiten kann nicht zur Unterscheidung zwischen den Übergangsmechanismen herangezogen werden (IVCT oder 4f-5d), da in beiden Fällen bei hohen Temperaturen näherungsweise ein \sqrt{T} -Verhalten erwartet wird (s. Kap. 2.2.8).

Neben der Temperaturabhängigkeit ist die absolute Größe der Breite einer Bande ein wichtiges Kriterium. Die experimentellen Halbwertsbreiten der Banden sind im untersuchten Temperaturbereich deutlich schmaler im Vergleich zur IVCT-Theorie (Gl. (2-24)). Das ist ein wichtiger Hinweis dafür, dass es sich bei den Banden nicht um IVCT-Übergänge handelt. Im Fall des Ytterbiumgranats ist die Annahme eines symmetrischen Übergangs ($E_0 = 0$) gerechtfertigt, da die am Charge-Transfer beteiligten Ionen die gleiche Gitterlage besetzen. Es wurde bisher in der Literatur nicht beobachtet und ist nicht anzunehmen, dass sich die relativ großen Lanthanoidionen im Granat auch auf den kleinen B- oder C-Plätzen befinden können.

Die Stärke von Laporte- und damit auch von symmetrieerlaubten Banden ist näherungsweise von der Temperatur unabhängig und bleibt konstant (s. Kap. 2.2.8). Dieses Verhalten wird bei den Banden δ und ϕ beobachtet. Im Gegensatz dazu nimmt die Stärke von IVCT-Übergängen mit steigender Temperatur ab. Dieses Verhalten wird von keiner der drei Banden gezeigt und spricht im vorliegenden Fall eindeutig gegen den IVCT-Mechanismus.

Sowohl die Erkenntnisse des vorherigen Abschnitts (4.1.1), als auch die Ergebnisse aus der Temperaturreihe (4.1.2) lassen den Schluss zu, dass es sich bei den zusätzlichen Banden des blauen Ytterbiumgranats (auch bei der farbgebenden Bande δ) um 4f-5d-Übergänge des Yb^{2+} handelt.

4.1.3 Oxidation des Ytterbiumgranats – Spektrenserien

Im nachfolgenden Kapitel 4.1.3 wird die Redox-Reaktivität des Ytterbiumgranats untersucht. Die Oxidation des gemischtvalenten, blauen Ytterbiumgranats wurde mit optischer in-situ

Spektroskopie verfolgt. Die Spektrenserien während der Oxidation des blauen Ytterbiumgranats wurden im Bereich $11000 \leq \tilde{\nu} \leq 33000 \text{ cm}^{-1}$ vermessen.

Ein Einkristall des blauen Ytterbiumgranats ($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) wurde unter einer wasserstoffhaltigen Gasmischung (Ar/H_2 , 5%) auf 1000°C gebracht und spektroskopisch vermessen. Abbildung 4.9 zeigt das Absorptionsspektrum des blauen Granats, und zwar als das oberste Spektrum mit der größten Extinktion. Die Gasmischung erlaubte die Einstellung von sehr niedrigen Sauerstoffaktivitäten.

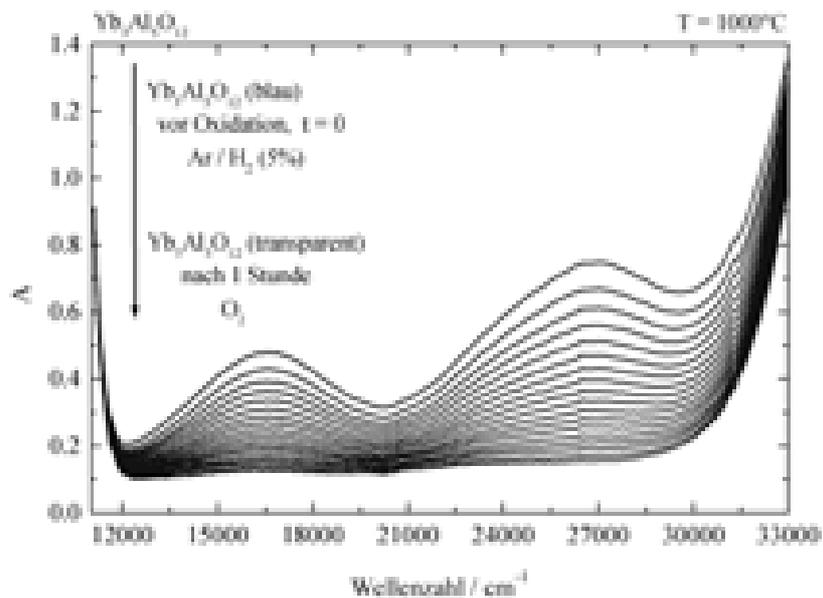


Abb. 4.9: Oxidation des blauen Ytterbiumgranats in reinem Sauerstoff bei 1000°C Probertemperatur

Nach einem sprunghaften Wechsel der Gasatmosphäre auf reinen Sauerstoff wurde die Extinktion der Probe in-situ spektroskopisch verfolgt. Abbildung 4.9 zeigt eine Reihe von Absorptionsspektren, die während eines solchen Experiments aufgenommen wurden. Die Extinktion der Probe nimmt infolge der Oxidation mit der Zeit ab und die Kinetik der Oxidation des blauen Ytterbiumgranats kann spektroskopisch bestimmt werden. Nach etwa 1 Stunde ändert sich die Extinktion nicht mehr und die Oxidation ist somit abgeschlossen. Das unterste Spektrum in Abbildung 4.9 entspricht quantitativ dem des oxidierten Ytterbiumgranats.

Monochromatische Auswertung der Peakmaxima

Die Extinktion am Peakmaximum bei $\tilde{\nu} = 16348 \text{ cm}^{-1}$ (offene Dreiecke) und 26724 cm^{-1} (Punkte) wurde ausgewertet und ist in Abbildung 4.10 als Funktion der Zeit aufgetragen. Damit die kinetischen Informationen bei verschiedenen Übergangsenergien miteinander verglichen werden können, wurde eine normierte Darstellung ausgewählt. Dazu wurde die

Extinktion des Granats vor, $A(0)$, und nach der Oxidation, $A(\infty)$, berücksichtigt. Man erhält auf diese Weise eine normierte Extinktion $A_n(t)$, die nur eine Funktion der Zeit ist:

$$A_n(t) = \frac{A(t) - A(\infty)}{A(0) - A(\infty)}. \quad (4-3)$$

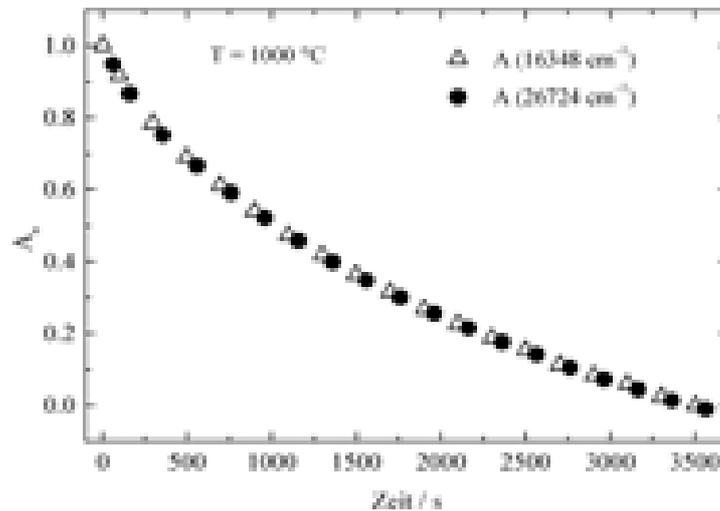


Abb. 4.10: Zeitlicher Verlauf der Oxidationsreaktion. Normierte Darstellung der Extinktion am Peakmaximum für $\tilde{\nu} = 16348 \text{ cm}^{-1}$ (offene Dreiecke) und $\tilde{\nu} = 26724 \text{ cm}^{-1}$ (Punkte)

Der Abbildung 4.10 ist direkt zu entnehmen, dass die Auswertung in beiden Fällen, also unabhängig von der Übergangsenergie des Peakmaximums, den gleichen Zeitverlauf für die Reaktionskinetik ergibt. Beide Peakmaxima können demnach zur Ermittlung der Reaktionskinetik ausgewertet werden und führen zum gleichen Ergebnis. Die Zeitauflösung der monochromatischen Auswertung ist in diesem Fall durch die Aufnahmezeit eines Absorptionsspektrums begrenzt und liegt bei einigen Minuten.

Quantitative Auswertung der Spektrenserie – Modellierung der Spektren

Die zeitabhängige Spektrenserie wird im Folgenden mit Theoriefunktionen modelliert und die so erhaltenen Subspektren in einem weiteren Auswertungsschritt quantitativ analysiert. Beispielhaft wird in Abbildung 4.11 das gefittete Spektrum des blauen Ytterbiumgranats bei 1000°C dargestellt. Es kam dabei die gleiche Fitstrategie zur Anwendung, die bereits für die Raumtemperaturspektren bzw. die Temperaturreihe verwendet wurde (s. Kap. 4.1.1 und 4.1.2).

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.11 die Wellenzahlen der zwei Peakmaxima ($\tilde{\nu} = 16348$ bzw. 26724 cm^{-1}) eingezeichnet worden, die zuvor als Funktion der Reaktionszeit ausgewertet wurden. Für die Modellierung der Spektren werden drei Gaußlinien bei mittleren Energien

platziert und eine Gaußlinie nahe der Absorptionskante. Zusätzlich werden zwei sehr intensive Gaußbanden im Bereich der Absorptionskante (CT) bzw. der 4f-4f-Flanke und schließlich ein linearer und ein nichtlinearer Beitrag für die Modellierung des Untergrunds (grau) verwendet. Die Summe der Fitfunktionen ist schwarz dargestellt und die experimentellen Daten sind blau eingefärbt.

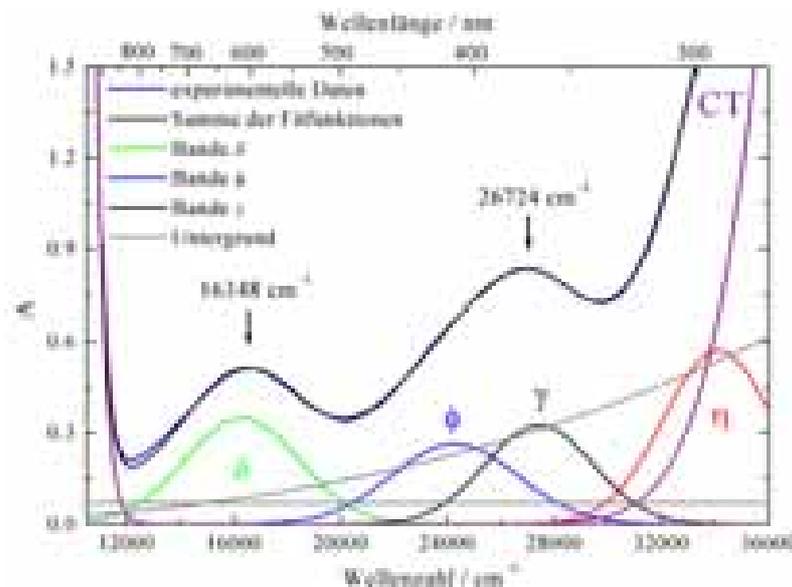


Abb. 4.11: Modellierung des Spektrums des reduzierten blauen Ytterbiumgranats bei $T = 1000^\circ\text{C}$ unter stark reduzierender Gasatmosphäre: Ar/H_2 (5%)

Der Verlauf des Oxidationsexperiments wird in Abbildung 4.12 anhand einiger modellierter Absorptionsspektren gezeigt, die bei Reaktionszeiten von $t = 0, 760, 1560, 2370$ und 3560 s aufgenommen wurden. Der Abbildung 4.12 ist zu entnehmen, dass sowohl die Flächen der Gaußlinien δ bis η als auch der nichtlineare Untergrund mit steigender Oxidationszeit kleiner werden. Außerdem wird eine Rotverschiebung der Absorptionskante beobachtet. Die Spektren lassen sich mit der verwendeten und in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 eingeführten Fitstrategie während der Oxidationsreaktion gut anpassen (s. Abb. 4.11 und 4.12). Die Spektrenserie wurde im Hinblick auf die zeitliche Änderung der Bandenparameter quantitativ ausgewertet. Im Mittelpunkt standen dabei die Stärken der Gausslinien δ , ϕ und γ sowie der Beitrag des nichtlinearen Untergrundes.

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 4.13 zusammengestellt. Hier liegt wieder eine normierte Darstellung $A_n(t)$ vor. $A_n(t)$ wurde mit Gleichung (4.3) aus den Peakflächen der Banden und / oder des Untergrundes vor $A(0)$ bzw. nach der Reaktion $A(\infty)$ bestimmt.

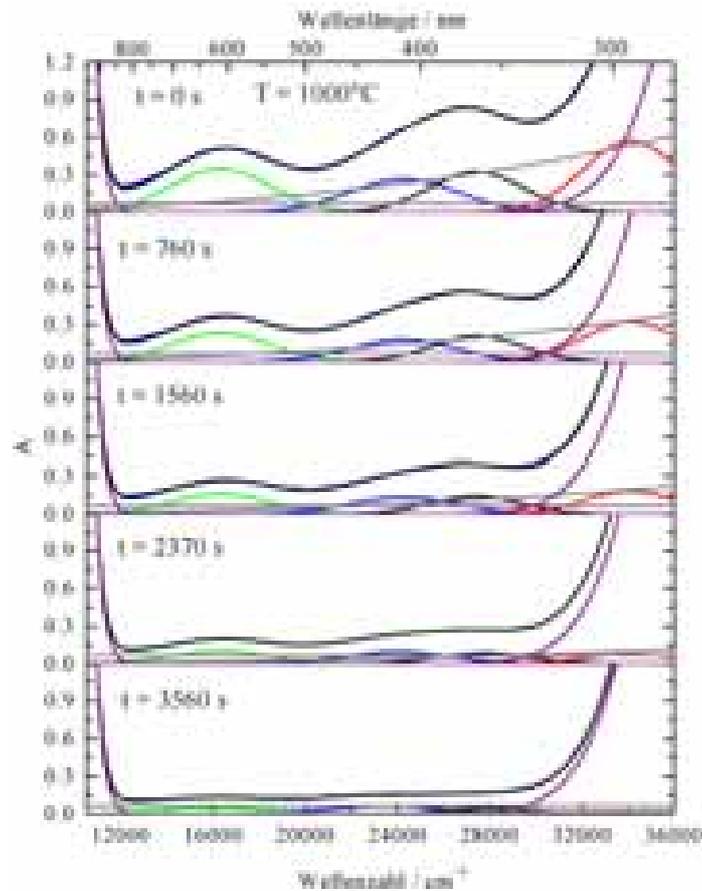


Abb. 4.12: Linienformanalysen von ausgewählten Spektren bei Reaktionszeiten von $t = 0, 760, 1560, 2370$ und 3560 s. Bande δ (grün), ϕ (blau), γ (schwarz), η (rot), Untergrund (grau), 4f-4f-Banden und Absorptionskante (lila), Summe der Fitfunktionen (schwarz) und experimentelle Daten (blau)

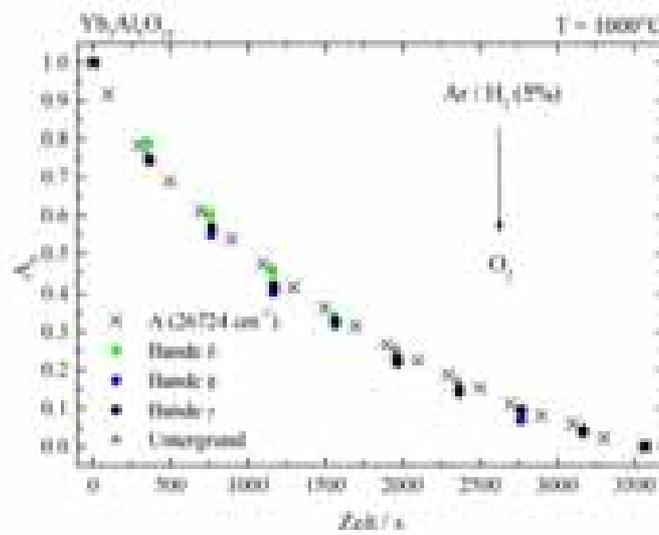


Abb. 4.13: Peakflächen von Bande δ (grün), ϕ (blau) und γ (schwarz), nichtlinearer Untergrund (grau) und Extinktion bei 26724 cm^{-1} (blaue Linie) als Funktion der Oxidationszeit. Normierte Darstellung gemäß Gl. (4-3)

Die normierten Peakflächen der Banden δ , ϕ und γ und des nichtlinearen Untergrundes sind in die Abbildung 4.13 als Funktion der Reaktionszeit eingetragen worden. Zum Vergleich wurde die Extinktion am Peakmaximum $\tilde{\nu} = 26724 \text{ cm}^{-1}$ mit eingezeichnet (s. Abb. 4.10). Abbildung 4.13 enthält daher kinetische Daten, die durch zwei verschiedene Auswertungsmethoden gewonnen wurden:

- Modellierung der zeitanhangigen Spektrenserien mit Theoriefunktionen: Auftragung der normierten Peakflächen der drei Banden δ , ϕ und γ und des nichtlinearen Untergrundes als Funktion der Reaktionszeit
- Monochromatische Auswertung der Peakmaxima: Auftragung der Extinktion am Peakmaximum (hier: $\tilde{\nu} = 26724 \text{ cm}^{-1}$, schwarze Kreuze, nach Abb. 4.10)

Beide Auswertungsmethoden ergeben die gleiche Zeitabhängigkeit.

Diskussion

Bei der Temperatur von 1000°C sind im Spektrum des blauen Ytterbiumgranats zwei Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 16348$ und 26724 cm^{-1} gut zu beobachten, die auf die Präsenz von Ytterbium in der zweiwertigen Oxidationsstufe zurückzuführen sind. Der blaue Granat ist bei hohen Temperaturen nur unter stark reduzierenden Bedingungen stabil. Der Wechsel der Gasatmosphäre auf reinen Sauerstoff führt zur Oxidation des blauen Granats und somit zum sukzessiven Verschwinden der zwei Peakmaxima. Die Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats kann mit der optischen in-situ Spektroskopie direkt aus dem Zeitverhalten der Extinktion bestimmt werden.

Sowohl das Zeitverhalten der Extinktion am Peakmaximum (monochromatische Auswertung), als auch das Zeitverhalten der Banden δ , ϕ , und γ bzw. des nichtlinearen Untergrundes (Modellierung der Spektren) enthält die gleiche kinetische Information. Das ist ein wichtiges Argument dafür, das die Banden δ , ϕ , und γ und auch der nichtlineare Untergrund durch zweiwertiges Ytterbium im blauen Granat verursacht werden. Lägen unterschiedliche Spezies vor, die signifikant zur Extinktion der Banden des blauen Granats beitragen, dann wäre ein einheitliches Zeitverhalten der einzelnen Subspektren einerseits und der zwei Peakmaxima andererseits nicht zu erwarten.

Die Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats kann im Prinzip durch beide Auswertungsmethoden ermittelt werden. Allerdings liegt die Zeitauflösung des Experiments lediglich bei einigen Minuten pro Messpunkt und ist unabhängig von der Auswertungsmethode durch die Aufnahmezeit eines Absorptionsspektrums während der Spektrenserie limitiert.

4.1.4 Monochromatische Experimente

In Kapitel 4.1.4 werden Experimente dargestellt, bei denen die Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats monochromatisch (bei konstanter Photonenenergie) untersucht wird. Im Unterschied zum vorherigen Kapitel wird auf die Aufnahme von Absorptionsspektren während der Reaktion verzichtet. Auf diese Weise kann die Zeitauflösung des Experiments auf einen Messpunkt pro Sekunde verbessert werden.

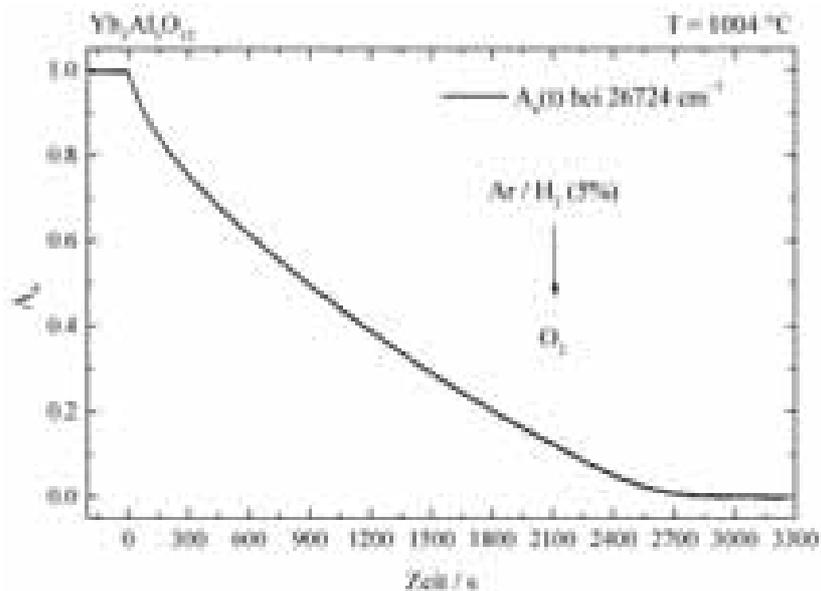


Abb. 4.14: Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats bei $T = 1004^\circ C$. Monochromatisches Experiment bei $\tilde{\nu} = 26724\text{ cm}^{-1}$ nach einem schnellen Gassprung $Ar / H_2 (5\%) \rightarrow O_2$

In Abbildung 4.14 wird ein Oxidationsexperiment des blauen Ytterbiumgranats bei $T = 1000^\circ C$ in reiner Sauerstoffgasatmosphäre gezeigt, dabei wurde ein schneller Gaswechsel von Ar / H_2 auf O_2 durchgeführt. Der Zeitpunkt des Gaswechsels liegt hier bei $t = 0$. Der experimentelle Aufbau hierzu wurde in Kapitel 3.3 beschrieben. Die Extinktion bei $\tilde{\nu} = 26724\text{ cm}^{-1}$ wurde in-situ als Funktion der Reaktionszeit aufgezeichnet und ist in Abbildung 4.14 als normierte Größe $A_n(t)$ aufgetragen, Gl. (4-3). Der reduzierte, blaue Granat setzt sich in etwa 50 Minuten zur transparenten Form um.

Modell der äußeren Oxidation – Diffusion in eine planparallele Probe

Ein erster Ansatz zur Beschreibung der Oxidationskinetik basiert auf der Annahme, dass es sich bei dem geschwindigkeitsbestimmenden Prozess um Volumendiffusion handelt. Die Geometrie der Probe ist mit $6.60 \times 6.62 \times 1.48\text{ mm}$ so bemessen, dass Transportprozesse im optischen Experiment in guter Näherung als eindimensional aufgefaßt werden können. Dazu

wurden im Experiment Probenblenden mit einem maximalen Lochdurchmesser von etwa einem Millimeter verwendet. Ferner wird im optischen Experiment der Probenstrahl senkrecht zu den Begrenzungsflächen ausgerichtet (parallel zur Ortsachse x).

Aus der Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes für die Diffusion in eine planparallele Probe kann der folgende Ausdruck hergeleitet werden (Crank 1975):

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{A(t) - A(0)}{A(\infty) - A(0)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{d^2}\right). \quad (4-4)$$

Gleichung (4-4) enthält Informationen über die Gesamtkonzentration der absorbierenden Spezies. D ist der chemische Diffusionskoeffizient des eindiffundierenden oxidierenden Defekts. In diesem Modell wird angenommen, dass es sich bei D um einen konzentrationsunabhängigen chemischen Diffusionskoeffizienten handelt (unabhängig von c bzw. t). M(t) ist die Gesamtmenge der eindiffundierten Substanz zum Zeitpunkt t bzw. M(∞) nach unendlicher Zeit.

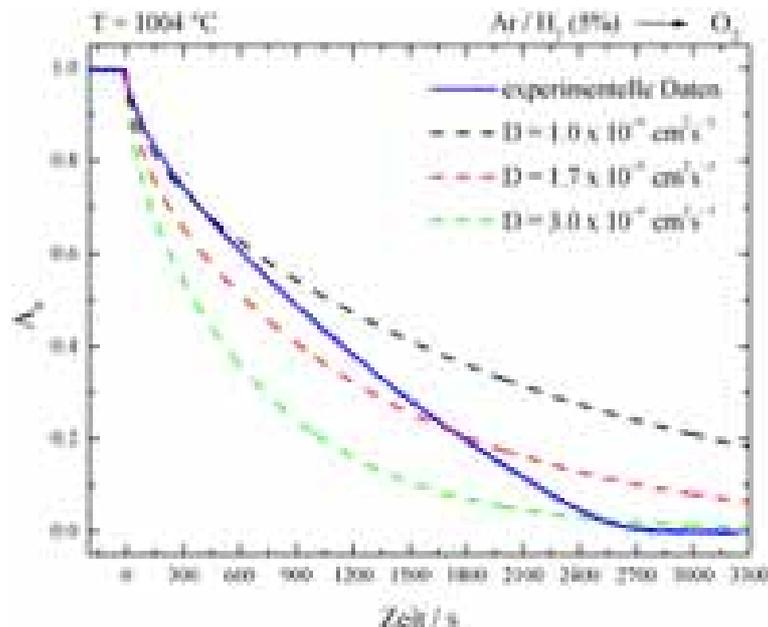


Abb. 4.15: Vergleich der experimentell ermittelten Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats bei T = 1004 °C (blau) mit Gleichung (4-4) und D = 1.0·10⁻⁶ cm² s⁻¹ (schwarz), 1.7·10⁻⁶ cm² s⁻¹ (rot) und 3.0·10⁻⁶ (grün) cm² s⁻¹

Bei der Granatoxidation ist der Fortschritt der Reaktion (Eindiffusion von Sauerstoff) mit einer Abnahme der normierten Extinktion $A_n(t)$ verbunden (Oxidation der farbgebenden Yb²⁺-Ionen). Wenn das Zeitgesetz der Granatoxidation mit Gleichung (4-4) angepasst werden kann, dann bietet das Modell der äußeren Oxidation eine Möglichkeit den chemischen

Diffusionskoeffizienten D des oxidierenden Defekts zu gewinnen (s. Abb. 4.15). Die experimentellen Daten sind blau eingefärbt. Der Summenterm in Gleichung (4-4) wurde bei der Berechnung bis zum hundertsten Summanden ($n = 100$) berücksichtigt. Mit der Probendicke d von 1.48 mm und den folgenden chemischen Diffusionskoeffizienten $D = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (schwarze Striche), $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (rote Striche) und $3.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (grüne Striche) wurden Kinetikkurven berechnet, die nach dem Modell der äußeren Oxidation zu erwarten sind. Es zeigt sich, dass die Zeitabhängigkeit der Granatoxidation mit diesem Modell nicht beschrieben werden kann.

Abschreckexperimente nach halber Oxidationszeit

In einem aufschlussreichen Experiment wurde die Oxidationsreaktion bereits bei halbem Umsatz abgebrochen. Die Probe wurde zu diesem Zweck nach halber Oxidationszeit rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter dem Lichtmikroskop angefertigte Kristallfotos sind in Abbildung 4.16 und 4.17 dargestellt. Abbildung 4.16 zeigt einen typischen blauen Ytterbiumgranat vor der Oxidation (I) und einen transparenten Kristall nach abgeschlossener Oxidation (II). Der abgeschreckte Kristall ist in Abbildung 4.16 (III) bzw. 4.17 (IV) dargestellt. Außen sind deutlich transparente Zonen zu erkennen, die einen blauen Kern im Inneren des Kristalls umgeben. Es sind klar definierte Farbfronten zu sehen. Die Oxidationsreaktion kann durch das Wachstum einer transparenten, oxidierten Zone von außen in den reduzierten, blauen Kristall beschrieben werden.

Die schematische Darstellung in Abbildung 4.18 illustriert den eindimensionalen Wachstumsprozess von oxidierten Bereichen in das Kristallinnere. Der Probenstrahl ist parallel zur Wachstumsrichtung x ausgerichtet. Zunächst wird vereinfachend angenommen, dass die Konzentration an Yb^{2+} während der Granatoxidation sowohl innerhalb des reduzierten Bereiches mit c_{red} , als auch in den oxidierten Randzonen mit $c_{\text{ox}} \cong 0$ konstant bleibt. Diese Annahme basiert auf der Beobachtung von klar definierten Farbfronten während der Oxidation. Die Abnahme der Dicke $d_{\text{red}}(t)$ des inneren reduzierten Bereiches ist daher direkt mit der äußeren oxidierten Schicht $\Delta x(t)$ und der Dicke des Kristalls d verknüpft:

$$d - d_{\text{red}}(t) = 2 \cdot \Delta x(t). \quad (4-5)$$

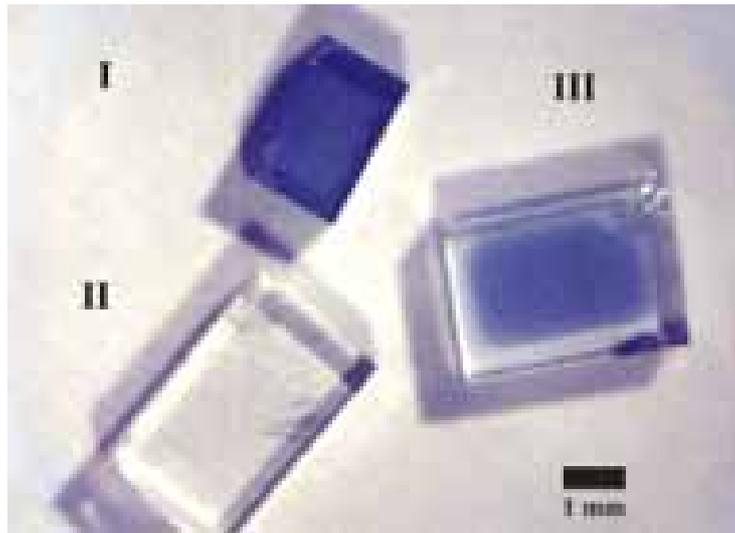


Abb. 4.16: I) blauer Ytterbiumgranat, II) transparenter Ytterbiumgranat III) halboxidierter Ytterbiumgranat

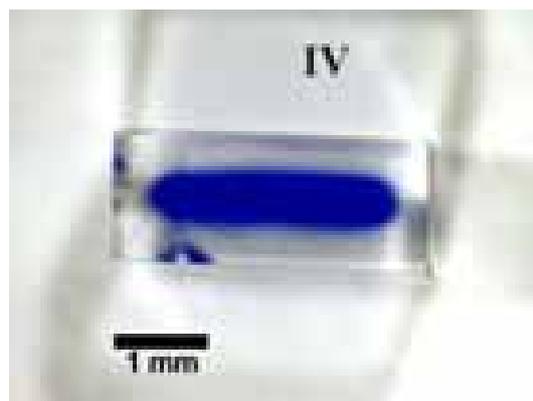


Abb. 4.17: IV) halboxidierter Ytterbiumgranat

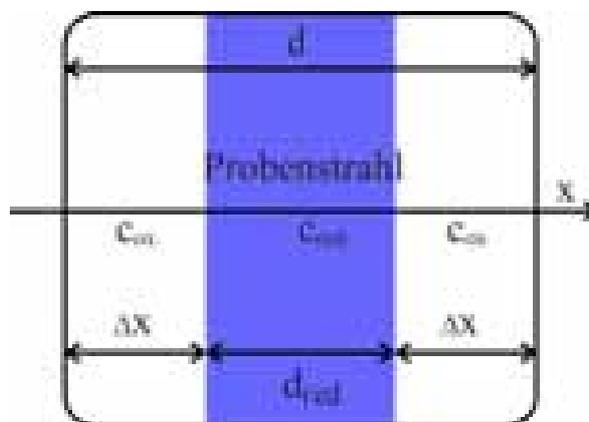


Abb. 4.18: Schematische Darstellung des Oxidationsprozesses

Mit Hilfe des optischen Experiments kann dem Lambert-Beer-Gesetz zufolge (s. Gl. (2-2)) direkt die zeitliche Abnahme von d_{red} bestimmt werden und daraus wird das Wachstum der oxidierten Randzonen $\Delta x(t)$ ermittelt:

$$A_n(t) = \frac{A(t) - A(\infty)}{A(0) - A(\infty)} = 1 - \frac{2}{d} \cdot \Delta x(t). \quad (4-6)$$

Gleichung (4-6) kann umgeformt werden zu:

$$1 - (1 - A_n(t))^2 = 1 - \frac{4}{d^2} \cdot \Delta x^2(t). \quad (4-7)$$

Abbildung 4.19 zeigt Oxidationsexperimente, die bei Probertemperaturen von $T = 861^\circ\text{C}$, 906°C und 950°C durchgeführt wurden (s.u.). Zusätzlich wurden in Abbildung 4.19 Ausgleichsgeraden hinzugefügt

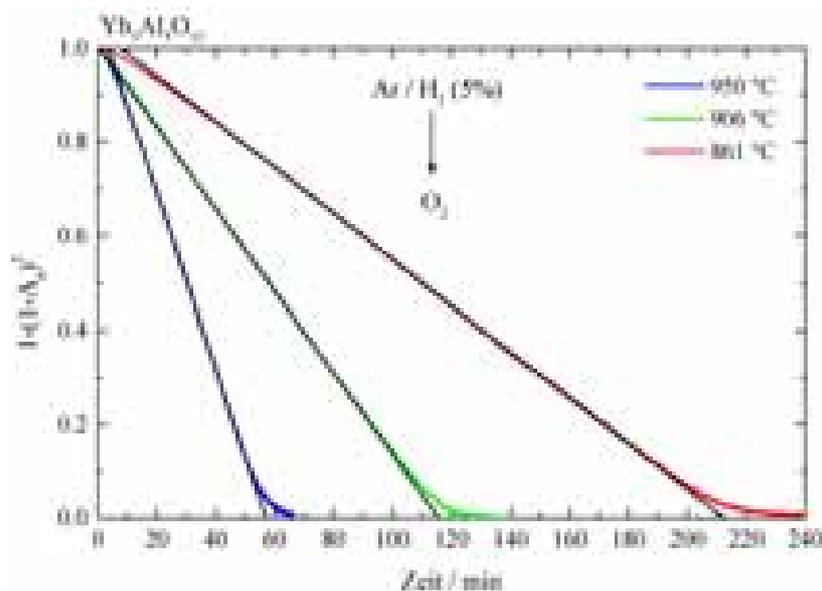


Abb. 4.19: Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats bei $T = 861^\circ\text{C}$, 906°C , 950°C und Ausgleichsgeraden nach Gl. (4-7), (schwarz). Quadratische Auftragung von A_n über der Oxidationszeit, nach Gleichung (4-7)

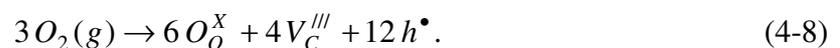
Die Ableitung der Ausgleichsgeraden wird in den nachfolgenden Abschnitten erläutert (vgl. Gl. (4-11)). Der weitgehend lineare Zusammenhang in Abbildung 4.19 zeigt, dass die Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats und somit auch das Wachstum der oxidierten Randzonen in den Kristall in guter Näherung nach einem parabolischen Zeitgesetz verläuft. Abweichungen von streng parabolischen Zeitgesetzen ergeben sich dagegen nur für sehr kurze und sehr lange Reaktionszeiten.

Modell der inneren Oxidation (klassisch)

Bei der Oxidation von Metalllegierungen AB, die aus einem edlen Legierungsbestandteil A und einer unedleren Komponente B in geringer Konzentration bestehen, tritt häufig als Reaktionstyp die innere Oxidation auf. Dieses Modell wird im folgenden Abschnitt erläutert. Sauerstoff diffundiert ins Innere der Legierung AB und reagiert mit der unedleren Legierungskomponente B (die in einer kleinen Konzentration vorliegt) zum Oxid BO. Wenn die Kinetik des Gesamtprozesses durch die Transporteigenschaften des Oxidationsmittels Sauerstoff im Volumen bestimmt wird, dann wandert die eigentliche Reaktionsfront R_f von der Oberfläche aus ins Innere des Systems und folgt einem parabolischen Zeitgesetz (Schmalzried 1995; Wagner 1959). Das klassische Modell der inneren Oxidation verlangt, dass der Transport von B vernachlässigbar ist und daher die Konzentration der unedlen Komponente c_B im Inneren der Probe konstant bleibt. An der Reaktionsfront geht c_B sprunghaft auf $c_B \equiv 0$ zurück. Im klassischen Modell der inneren Oxidation werden demnach nebeneinander oxidierte und reduzierte Bereiche erwartet, die durch innere Reaktionsfronten R_f voneinander separiert werden.

Innere Oxidation des blauen Ytterbiumgranats (klassisch)

Im Folgenden wird ein Modell der inneren Oxidation des Ytterbiumgranats entwickelt, das auf den Grundprinzipien der klassischen inneren Oxidation von Legierungen basiert (s. Abb. 4.20). Die Yb^{2+} -Ionen werden formal als unedle Komponente B in einer regulären $Yb_3Al_5O_{12}$ -Matrix betrachtet, in der das bezüglich Oxidation inerte Ion Yb^{3+} (A) in deutlichem Überschuss vorliegt. Sauerstoff wird aus der Gasphase in den Kristall eingebaut; eine mögliche Einbaureaktion ist dabei:



Hier sind O_O^X reguläre Plätze im Anionengitter, V_C^{III} Kationenleerstellen und h^\bullet Elektronenlöcher. Zur Beschreibung der Strukturelemente (Spezies und effektive Ladung und Gitterplatz) wird die Notation nach Kröger-Vink verwendet (Kröger 1964). Die Elektronenlöcher diffundieren in den Kristall und reagieren an der Reaktionsfront R_f mit den farbgebenden Yb^{2+} -Ionen (Yb_{Yb}^{\prime}) zu Yb^{3+} (Yb_{Yb}^X):



Im Inneren bzw. im reduzierten Teil des Kristalls (Abb. 4.20) bleibt die Anfangskonzentration der Yb^{2+} -Ionen $c_{B,red}$ erhalten. An der Reaktionsfront dagegen fällt sie steil ab und geht in der

oxidierten Zone näherungsweise auf null zurück $c_{B,ox} \cong 0$. Die Reaktionsfront separiert also die oxidierte, transparente Zone vom reduzierten, blauen Teil des Kristalls. Der Transport von Elektronenlöchern in den Kristall muss von einem anderen Defekt begleitet werden, damit die Elektroneutralitätsbedingung gewahrt bleibt. Sowohl die Diffusion von Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ (I) als auch der Transport von Kationenleerstellen $V_C^{///}$ (II) kommt dabei als begleitender Defekt in Frage.

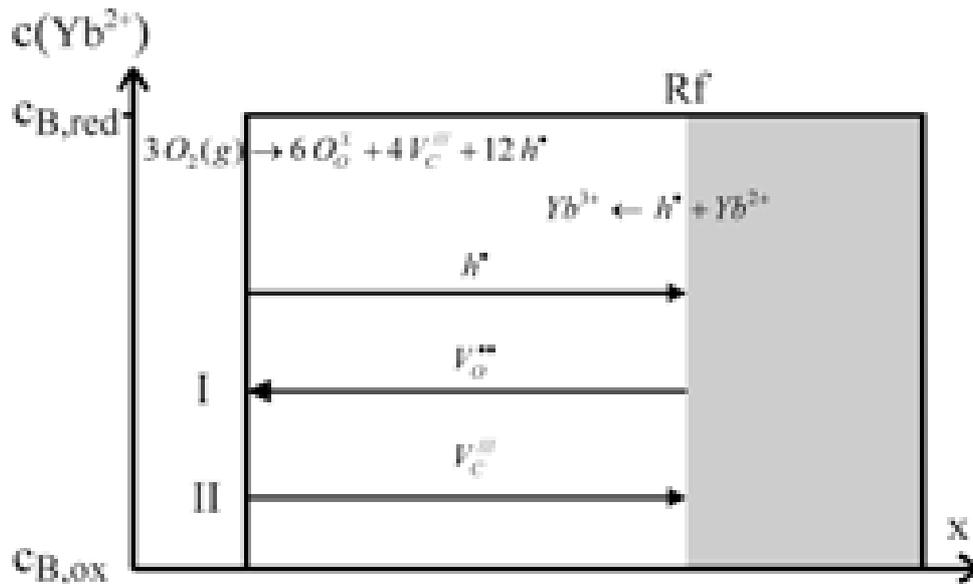


Abb. 4.20: Schematischer Verlauf der inneren Oxidation (klassisch) im blauen Ytterbiumgranat

Es wird angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion nach Gleichung (4-9) viel größer ist als die Transportprozesse, so dass die Geschwindigkeit der Granatoxidation durch die Diffusion im Volumen bestimmt wird. In diesem Fall wächst die Reaktionsfront von außen in den Kristall und folgt einem parabolischen Zeitgesetz. Mit dem parabolischen Wachstumsgesetz

$$\Delta x^2 = 2 \cdot k_p \cdot t \quad (4-10)$$

kann Gleichung (4-7) erweitert werden zu:

$$1 - (1 - A_n(t))^2 = 1 - \frac{4}{d^2} \cdot \Delta x^2(t) = 1 - \frac{8 \cdot k_p \cdot t}{d^2}. \quad (4-11)$$

Wenn die Reaktionsfront bei der Granatoxidation nach einem parabolischen Zeitgesetz in den Kristall wächst, kann die Wachstumskonstante k_p nach Gleichung (4-11) durch lineare Regression aus den in Abbildung 4.19 gezeigten Oxidationsexperimenten gewonnen werden.

Innere Oxidation des blauen Ytterbiumgranats (verfeinertes Modell)

Ein verfeinertes Modell der inneren Oxidation wurde von Wagner (1959) vorgeschlagen. Im klassischen Modell wird die reduzierte Komponente, in der Originalarbeit die unedlen Legierungsbestandteile B, als quasi immobil angenommen. Diese Annahme ist jedoch nicht immer gerechtfertigt. Wenn der Transport der reduzierten Komponente B nicht mehr zu vernachlässigen ist, dann kommt es zu einer Aufweitung der scharfen Reaktionsfront R_f zu einer Reaktionszone R_z (s. Abb. 4.21). Im Folgenden wird das verfeinerte Modell der inneren Oxidation auf die Granatoxidation übertragen. Der Transport des reduzierten Ladungszustandes (Yb^{2+}) in Richtung äußere Kristalloberflächen soll daher im verfeinerten Modell nicht mehr vernachlässigt werden. Wagner (1959) hat den folgenden Ausdruck für die Zeit- und Ortsabhängigkeit der Konzentration der reduzierten Komponente $c_B(x,t)$ abgeleitet:

$$\frac{c_R(x,t)}{c_R(0)} = 1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{2D_B t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_p}{2D_B}}\right)}. \quad (4-12)$$

Neben der parabolischen Wachstumskonstante k_p , die das Wachstum der transparenten Zone beschreibt, wird in diesem Modell über den chemischen Diffusionskoeffizienten D_B auch der Transport der reduzierten Komponente berücksichtigt. Es ergibt sich aus diesem Modell ein komplizierteres Zeitgesetz. Gleichung (4-12) muss über die Dicke des Kristalls integriert werden. Nach Integration und Umstellung der Gleichung ergibt sich der folgende Zusammenhang, mit dem die experimentelle Oxidationskinetik im nächsten Abschnitt quantitativ ausgewertet wird:

$$1 - (1 - A_n(t))^2 = \left(1 - \frac{8k_p t}{d^2}\right) - \frac{4\sqrt{2k_p t} \cdot F(k_p, D_B)}{d} - F(k_p, D_B)^2 \quad (4-13)$$

mit

$$F(k_p, D_B) = \frac{2}{d \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_p}{2D_B}}\right)}.$$

$$\left[2\sqrt{\frac{D_B t}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{k_p}{2D_B}\right) - \sqrt{2k_p t} \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_p}{2D_B}}\right) - 2\sqrt{\frac{D_B t}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{d^2}{16D_B t}\right) + \frac{d}{2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{d}{4\sqrt{D_B t}}\right) \right].$$

Der erste Term in Gleichung (4-13) ist identisch mit der klassischen Lösung (4-11) und wird ausschließlich durch die parabolische Wachstumskonstante k_p bestimmt. Die beiden Korrekturterme berücksichtigen zusätzlich den Beitrag des Transports der reduzierten Komponente mit dem chemischen Diffusionskoeffizienten D_B .

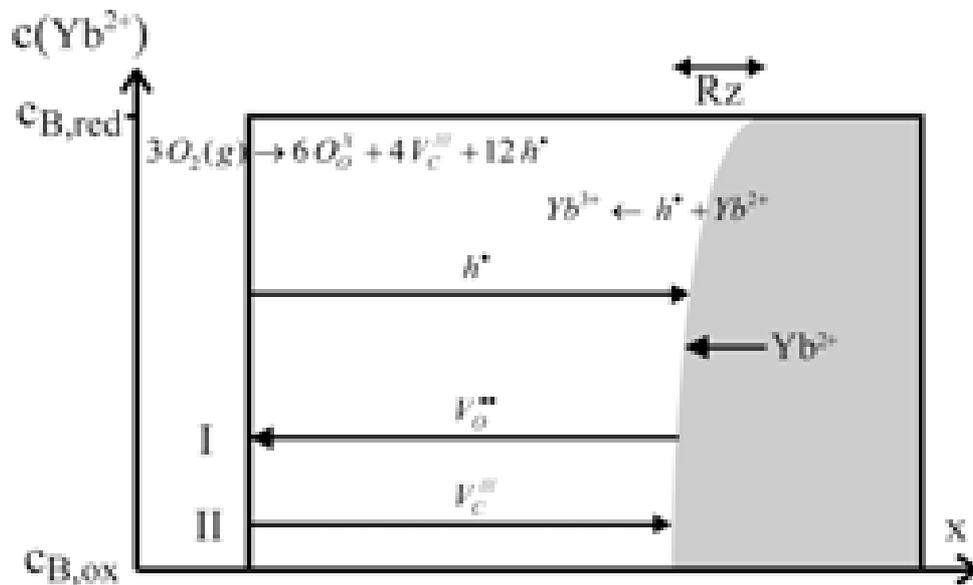


Abb. 4.21: Schematische Darstellung des verfeinerten Modells der inneren Oxidation

Die Abbildungen 4.22 bis 4.24 zeigen Oxidationskinetiken des blauen Ytterbiumgranats für verschiedene Temperaturen. Die Anpassung nach dem klassischen Modell (4-11) erfolgt durch lineare Regression (vgl. Abb. 4.20). Das Zeitgesetz nach dem verfeinerten Modell (4-13) ist in Abbildung 4.22 bis 4.24 schwarz dargestellt. Zur Datenanpassung mit Gleichung (4-13) wurde mit der Software eine nichtlineare Regression durchgeführt, die auf dem Levenberg-Marquardt Algorithmus basiert. Startparameter wurden mit dem Programm Mathcad[®] 2000 (Student Edition, Firma Mathsoft) ermittelt und die eigentliche nichtlineare Regression erfolgte mit dem Programm Mathematica[®] 5.0 (Wolfram Research). Für lange Reaktionszeiten folgt aus dem streng parabolischen Zeitgesetz der klassischen Lösung nach (4-11) ein scharfer Knick bei vollem Umsatz, der jedoch im Experiment nicht beobachtet wird (s. Abb. 4.22 bis 4.24).

Eine sehr gute Anpassung der Daten gelingt hingegen mit Gleichung (4-13), insbesondere für lange Reaktionszeiten (s. Ausschnitt a in Abbildung 4.22 bis 4.24). Der sich verlangsamende Verlauf der Oxidationsrate für lange Reaktionszeiten kann nur mit dem Zeitgesetz des verfeinerten Modells modelliert werden. Aus der Kurvenanpassung können als Fitparameter k_p und D_B ermittelt werden.

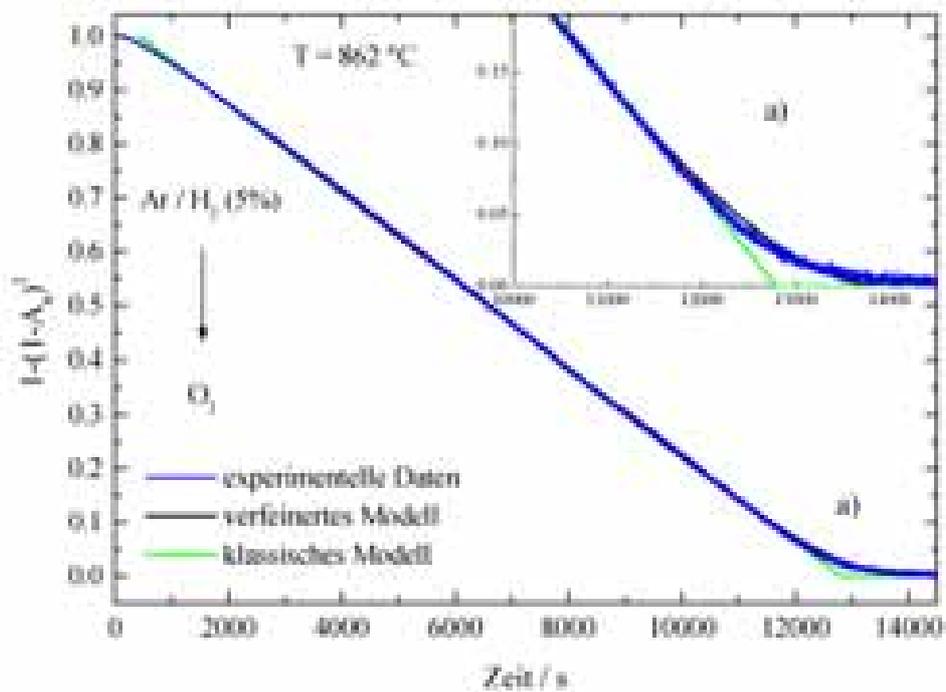


Abb. 4.22: Analyse der Oxidationskinetik des blauen Yttriumgranats nach dem klassischen Modell (4-11, grün) und nach dem verfeinerten Modell (4-13, schwarz) der inneren Oxidation, $T = 862^\circ\text{C}$

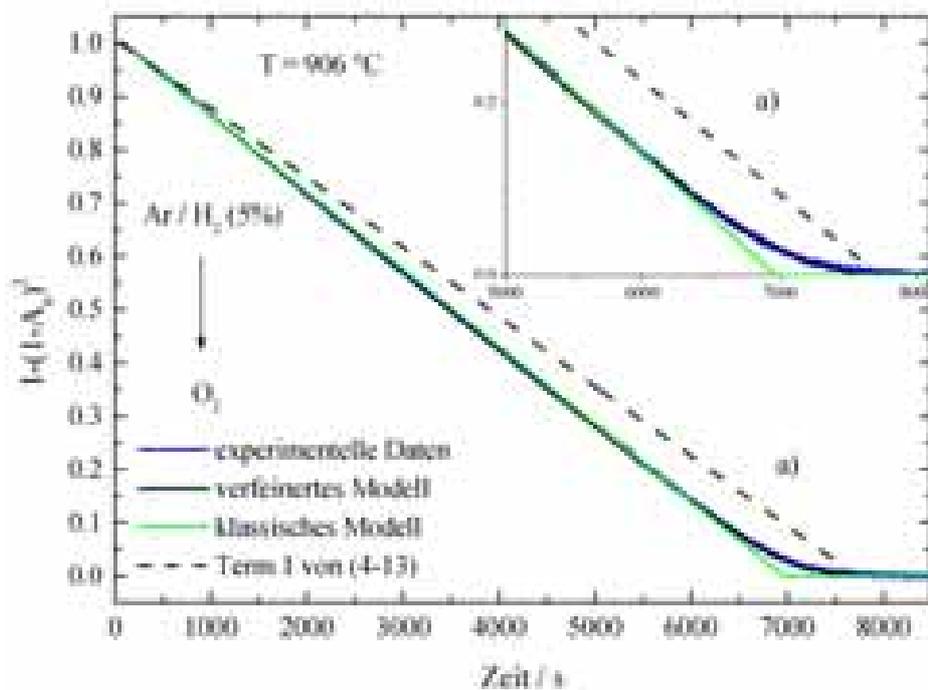


Abb. 4.23: Analyse der Oxidationskinetik des blauen Yttriumgranats nach dem klassischen Modell (4-11, grün) und nach dem verfeinerten Modell der inneren Oxidation (4-13, schwarz), $T = 906^\circ\text{C}$. Die gestrichelte Linie entspricht Term 1 aus Gl. (4-13).

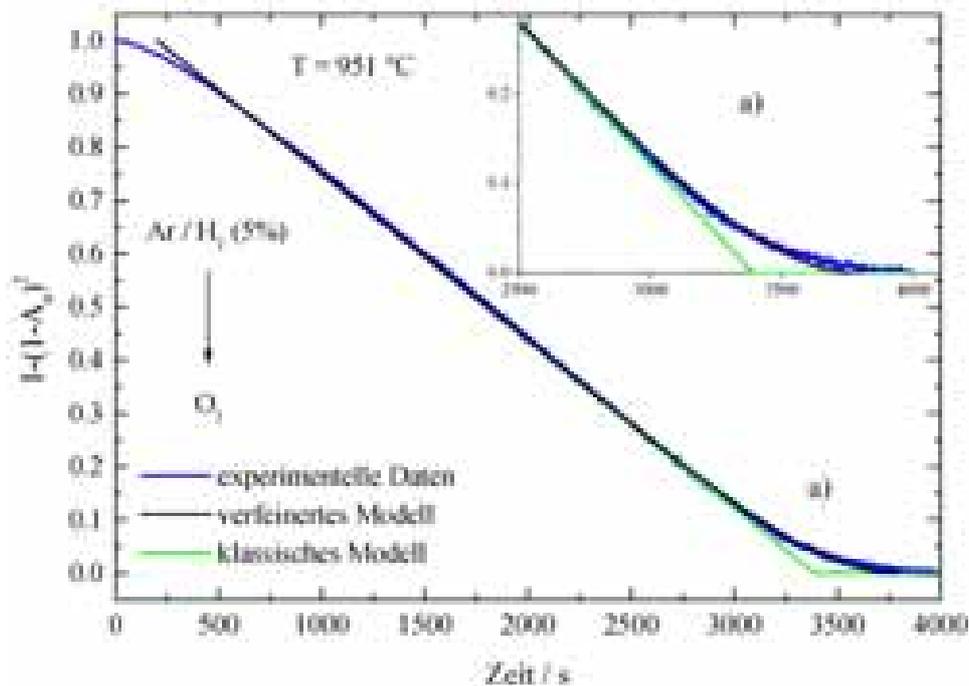


Abb. 4.24: Analyse der Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats nach dem klassischen Modell (4-11, grün) und nach dem verfeinerten Modell der inneren Oxidation (4-13, schwarz), $T = 951^{\circ}\text{C}$

In Abbildung 4.23 wurde zusätzlich der Beitrag von Term 1 aus Gleichung (4-13) eingezeichnet (gestrichelte Linie). Dieser Teil des verfeinerten Modells wird ausschließlich durch die parabolische Wachstumskonstante k_p bestimmt. Der Einfluss von D_B und somit der Transport der reduzierten Komponente hat einen deutlichen Einfluss auf den Reaktionsfortschritt und wirkt sich nicht nur für lange Reaktionszeiten aus. Wie Abbildung 4.23 zeigt, weicht Term 1 bereits nach etwa zehn Minuten merklich von der Fitfunktion (4-13) ab.

Für kurze Reaktionszeiten wurde im Experiment ein langsamerer Reaktionsfortschritt beobachtet, als es vom verfeinerten Modell zu erwarten ist.

Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der Parameter k_p und D_B in Abhängigkeit von der Temperatur

| $T / ^{\circ}\text{C}$ | $k_p \cdot 10^7 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ | $D_B \cdot 10^8 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ | k_p / D_B |
|------------------------|--|--|-------------|
| 862 | 2.19 ± 0.05 | 1.2 ± 0.4 | 17.7 |
| 906 | 3.88 ± 0.11 | 2.5 ± 0.8 | 15.6 |
| 951 | 8.26 ± 0.65 | 5.5 ± 5 | 14.9 |
| 1000 | 16.1 ± 2.2 | 10.2 ± 16.2 | 15.4 |
| 1080 | 25.6 ± 4.2 | 64.3 ± 83.3 | 4.0 |

Die Fitfunktion wird aus diesem Grund mit einem zusätzlichen empirischen Fitparameter t_0 (Inkubationszeit) versehen, der in der Größenordnung von einigen Minuten liegt. Tabelle 4.3 fasst Zahlenwerte zusammen, die für die parabolische Wachstumskonstante k_p und den chemischen Diffusionskoeffizient D_B im untersuchten Temperaturbereich von 862 bis 1080°C ermittelt wurden. D_B ist um etwa eine Größenordnung kleiner als k_p . Mit steigender Temperatur verringert sich der Unterschied zwischen k_p und D_B . Die Anpassung der experimentellen Daten ist besonders gut für tiefere Temperaturen.

Abbildung 4.25 zeigt k_p und D_B in einer Arrhenius-Darstellung. Für beide Parameter ergeben sich lineare Zusammenhänge mit Aktivierungsenergien von $E_A(k_p) = 144 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1.49 \pm 0.09 \text{ eV}$) bzw. $E_A(D_B) = 227 \pm 19 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2.35 \pm 0.20 \text{ eV}$). Die Aktivierungsenergie für den chemischen Diffusionskoeffizienten D_B ist deutlich größer.

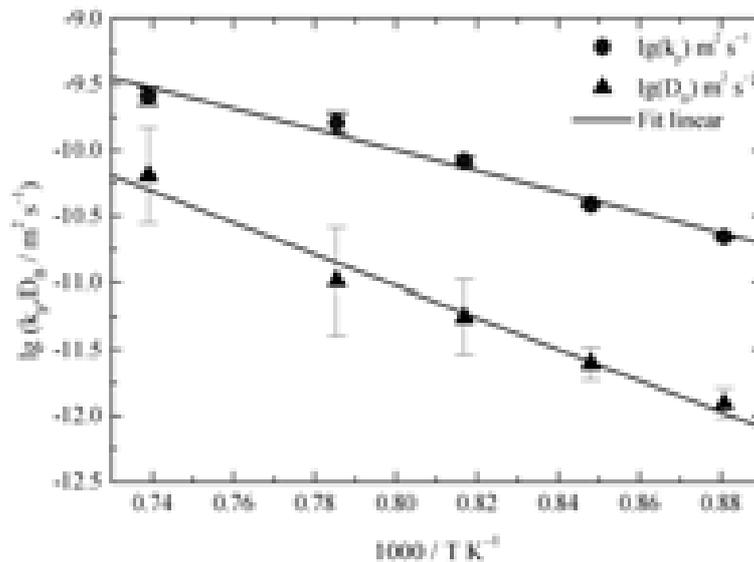


Abb. 4.25 zeigt die Parameter k_p und D_B in einer Arrhenius-Darstellung im Temperaturbereich von 862 bis 1080 °C

Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Oxidationsreaktion

In den vorherigen Abschnitten wurde die Oxidation des Ytterbiumgranats ausschließlich in reinem Sauerstoff untersucht. Im Folgenden werden orientierende Untersuchungen gezeigt, bei denen die Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats in verschiedenen Gasatmosphären beobachtet wurde. Der YbAG Einkristall wurde zuvor jeweils in einer Ar / H₂ (5%) Gasmischung für 24 h bei 1000°C equilibriert. Im nächsten Schritt wurde der Oxidationsprozess sowohl in reinem Sauerstoff, Argon oder CO /CO₂-Gasmischungen durchgeführt und spektroskopisch verfolgt. Die Sauerstoffaktivität der Gasatmosphären wurde in den Experi-

menten elektrochemisch bestimmt (s. Kap. 3.3). In Abbildung 4.26 werden die kinetischen Daten dieser Experimente dargestellt.

Die Oxidation des blauen Ytterbiumgranats in reinem Sauerstoff (schwarz, $T = 951^\circ\text{C}$) ist bereits nach knapp einer Stunde vollständig abgeschlossen. In Argon-Gasatmosphäre verlängert sich die Oxidationszeit um etwa den Faktor drei bis vier (blau, $T = 934^\circ\text{C}$). Die Sauerstoffaktivität des Argons wurde auf $\lg(a_{\text{O}_2}) = -5 (\pm 0.4)$ bestimmt. In einem weiteren Experiment wurde die Oxidation in einer CO / CO_2 Gasmischung untersucht (rot, $\lg(a_{\text{O}_2}) = -10$, $T = 983^\circ\text{C}$). Die kinetischen Daten zeigen, dass die Reaktion sogar nach über 8 Stunden noch nicht beendet war. Ein weiterer Gaswechsel auf reinen Sauerstoff wurde durchgeführt (schwarze Kurve, $t > 8.3 \text{ h}$). Dadurch wurde die Kinetik der Oxidation so stark beschleunigt, dass die Reaktion in den verbleibenden 20 Minuten vollständig abgeschlossen wurde.

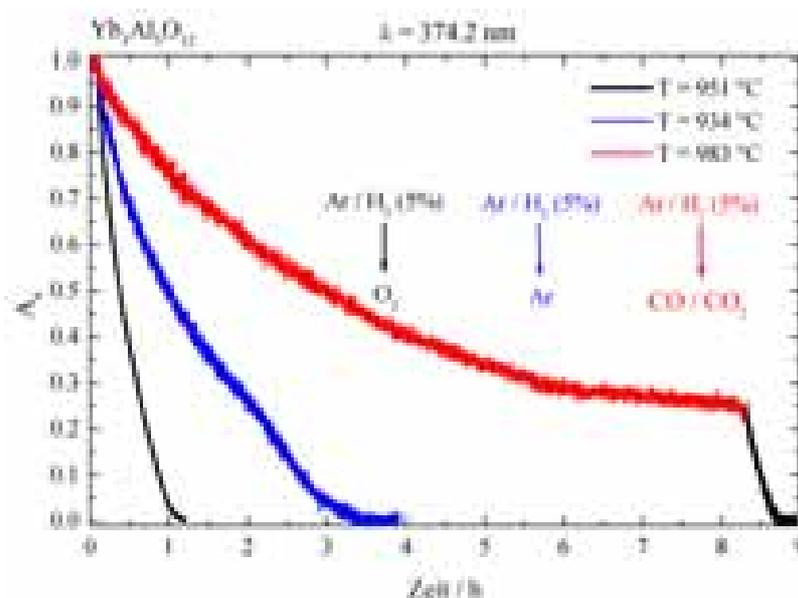


Abb. 4.26: Oxidationsexperimente in verschiedenen Gasatmosphären, schwarz O_2 ($\lg(a_{\text{O}_2}) = 0$, $T = 951^\circ\text{C}$), blau Argon ($\lg(a_{\text{O}_2}) = -5$, $T = 934^\circ\text{C}$), rot CO / CO_2 ($\lg(a_{\text{O}_2}) = -10$, $T = 983^\circ\text{C}$)

Die Untersuchungen zeigen, dass die Oxidationskinetik von der Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre abhängt.

Diskussion

Modell der äußeren Oxidation und Diskussion der Einbaureaktion

Die Einbaureaktion des Sauerstoffs aus der Gasphase (O_2 , molekular) in das Kristallvolumen fester Stoffe (O^{2-} , ionisch) besteht im Allgemeinen aus einer Reaktionsfolge unterschiedlicher Prozesse (z.B. Oberflächenreaktionen, Elektronenübergang und Durchtrittsreaktion). Wenn

der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Einbaureaktion deutlich langsamer verlaufen würde als die Transportprozesse im Kristallvolumen, dann würde der Kristall sich insgesamt und homogen mit der Zeit entfärben. Deshalb kann es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Granatoxidation nicht um die Einbaureaktion handeln. Allerdings können klar definierte Fronten entstehen, die den Kristall in oxidierte und reduzierte Teilbereiche aufteilen, wenn Transportprozesse im Volumen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Reaktion sind.

In dem Modell der äußeren Oxidation, wird das Zeitgesetz der Reaktion aus einer entsprechenden Lösung der Diffusionsgleichung entwickelt (Crank 1975). Hier sind die Kristalloberflächen der eigentliche Ort der Oxidation ($O_2(g) \rightarrow 2O^{2-} + 4h^\bullet$) und die Transportprozesse im Volumen sind der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses. Allerdings kann das experimentelle Zeitgesetz der Granatoxidation mit diesem Modell nicht beschrieben werden. In diesem Fall sind sowohl die Einbaureaktionen des gasförmigen Sauerstoffs in den Kristall, als auch die eigentliche Reaktion (Oxidation des Yb^{2+}), schnell gegenüber der Diffusion der beteiligten Defekte im Kristallvolumen.

Entstehung des parabolischen Zeitgesetzes im blauen Ytterbiumgranat

Ein parabolisches Zeitgesetz kann nur unter bestimmten Voraussetzungen beobachtet werden. Bei der inneren Oxidation liegen zwei Phasengrenzen vor. Einmal die Phasengrenze gasförmig-fest zwischen sauerstoffhaltiger Atmosphäre und Kristall und zum anderen die fest-fest-Phasengrenze zwischen AB und BO, so dass oxidierte und reduzierte Bereiche im Kristall entstehen.

Unter der Annahme, dass sich an beiden Phasengrenzen lokale thermodynamische Gleichgewichte eingestellt haben, sind dort sämtliche thermodynamischen Variablen und damit auch die lokalen Fehlstellenkonzentrationen fixiert. Wichtig ist in diesem Zusammenhang das chemische Potential des Sauerstoffs. An der Phasengrenze gasförmig-fest ist es durch die Sauerstoffaktivität der Gasphase definiert. An der fest-fest-Phasengrenze dagegen durch die Koexistenz der beiden Phasen. Es bildet sich ein mittlerer Fehlstellengradient aus, der als Triebkraft für die Diffusionsströme fungiert. Die geschwindigkeitsbestimmenden Defektflüsse sind dabei umgekehrt proportional zur Schichtdicke Δx der oxidierten Zone, woraus das parabolische Wachstumsgesetz resultiert (s. Schmalzried 1995).

Bei der Granatoxidation ist die Situation anders. Es gibt in diesem Fall nur eine Phasengrenze (gasförmig-fest) zwischen der Gasatmosphäre und den Kristalloberflächen. Es kann angenommen werden, dass sich dort (zumindest nach der Inkubationszeit t_0 , siehe unten) ein

lokales thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat und daher die lokalen Fehlstellenkonzentrationen (z.B. Kationenleerstellen, Elektronenlöcher) an der Phasengrenze fixiert sind.

Ein parabolisches Zeitgesetz kann dagegen nun erwartet werden, wenn auch an den inneren Reaktionsfronten die Fehlstellenkonzentrationen zeitunabhängig bleiben, obwohl es sich in diesem Fall um keine Phasengrenzen handelt. Da ein parabolisches Zeitgesetz im Experiment beobachtet wird, ist diese Situation einer Isoaktivitätsfläche offenbar gegeben. Es ist anzunehmen, dass sich unter den gewählten experimentellen Bedingungen (z. B. Oxidation in Sauerstoff, $\Delta \lg(a_{\text{O}_2}) \cong 20$) sehr große Fehlstellengradienten im Kristall ausbilden. Unter diesem Gesichtspunkt ist es gut verständlich, dass kleinere Variationen der Fehlstellenkonzentrationen an den Reaktionsfronten die Diffusionsströme der beteiligten Defekte nur unwesentlich beeinflussen und das parabolische Zeitgesetz weitestgehend erhalten bleibt. Das klassische Modell der inneren Oxidation ist sowohl zum im Experiment beobachteten, parabolischen Zeitgesetz als auch zur Entstehung von Farbfronten kompatibel.

Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz – verfeinertes Modell

In einem von Wagner (1959) eingeführten verfeinertem Modell wird neben dem Transport der oxidierenden Spezies in das reagierende System hinein auch die gegenläufige Diffusion der reduzierten Komponente berücksichtigt. Das kompliziertere Zeitgesetz (4-13), das durch Integration aus dem verfeinerten Modell der inneren Oxidation erhalten wurde, beschreibt die Oxidationskinetik des blauen Ytterbiumgranats sehr gut.

Die Oxidationskinetik kann mit der integrierten Lösung des verfeinerten Modells durch nichtlineare Regression angepasst werden und die parabolische Wachstumskonstante k_p sowie der chemische Diffusionskoeffizient D_B sind auf diese Weise zu gewinnen. k_p ist ein Maß für die quadratisch gemittelte Verschiebung der Reaktionsfront pro Zeiteinheit und enthält Informationen über den chemischen Diffusionskoeffizient des oxidierenden Defekts. Der chemische Diffusionskoeffizient D_B beschreibt den Transport des zweiwertigen Ladungszustandes im Ytterbiumgranat.

Aktivierungsenergien für k_p und D_B können durch Arrhenius-Auftragungen erhalten werden. Es ergeben sich $E_A(k_p) = 150 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1.56 \pm 0.14 \text{ eV}$) bzw. $E_A(D_B) = 227 \pm 19 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2.35 \pm 0.20 \text{ eV}$). Sowohl die ionische Diffusion von Yb^{2+} , als auch die Diffusion von Elektronen (jeweils zusammen mit begleitenden Defekten) stellen Möglichkeiten dar, den Transport des zweiwertigen Ladungszustands im Ytterbiumgranat zu beschreiben. Die deutlich größere Aktivierungsenergie im Fall von D_B bedeutet, dass der zweiwertige La-

dungszustand im Vergleich zum Oxidationsmittel eine geringere Beweglichkeit aufweist. Dieser Unterschied ist entscheidend für die Bildung von Farbfronten während der Oxidation.

Bei kurzen Reaktionszeiten wird eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet und es musste daher ein weiterer Fitparameter t_0 (Inkubationszeit) eingeführt werden. Als experimentelle Ursache kommt der Gaswechsel in Frage. Die Apparatur erlaubt zwar einen schnellen Gaswechsel, doch kann die reduzierende Gasmischung nur in einer endlichen Zeit durch Sauerstoff verdrängt werden. Es kann angenommen werden, dass die Inkubationszeit gerade die Zeit ist, bis zu der sich ein thermodynamisches Gleichgewicht an der Probenoberfläche (Phasengrenze gasförmig-fest), sowohl in Bezug auf Temperatur als auch Fehlstellenkonzentration, eingestellt hat.

Literaturvergleich

Eine detaillierte Diskussion der Defektchemie im Ytterbiumgranat wird dadurch behindert, dass im Gegensatz zu vielen Übergangsmetalloxiden, wie z. B. in Spinellen und Perowskiten, die Natur der Defekte und die Art der dominierenden Fehlordnung in Granaten weitgehend unbekannt ist. In der Literatur sind überwiegend die Transporteigenschaften von natürlichen Granaten untersucht worden, da diese eine große Bedeutung für geologische Fragestellungen haben. In den meisten Untersuchungen zu Granaten in der Literatur besteht das Problem, dass in den natürlichen Proben die Defektkonzentrationen weitgehend unbekannt und undefiniert sind (Freer 1990).

Am synthetischen Yttriumaluminiumgranat (YAG) sind wenige Arbeiten zu den Transporteigenschaften bekannt. Haneda et al. (1984) untersuchten die Sauerstoffdiffusion in YAG (O^{18} -Tracerexperimente). Die Autoren schlugen einen Leerstellenmechanismus für die Sauerstoffdiffusion in diesem Material vor. Jiménez-Melendo und Haneda (2001) bestimmten in einer späteren Arbeit die Kationendiffusion (Yb^{3+}) in YAG mit Hilfe von Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten (O^{2-} bzw. Yb^{3+}) zeigte, dass die Sauerstoffdiffusion in YAG schneller ist und eine kleinere Aktivierungsenergie aufweist. Für die Sauerstoff-Selbstdiffusion in YAG gaben die Autoren die folgenden Zahlenwerte an: $1 \cdot 10^{-15} \leq D_{ox} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \leq 1 \cdot 10^{-13}$ bei $1100^\circ\text{C} \leq T / ^\circ\text{C} \leq 1400^\circ\text{C}$ und einer Aktivierungsenergie von 310 kJ mol^{-1} . Der Kationendiffusionskoeffizient für Yb^{3+} in YAG wurde dagegen auf $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 1400°C bestimmt mit $E_A = 562 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieses Ergebnis erlaubt zwar keine eindeutige Zuordnung der Transportmechanismen im blauen Granat (Prozess I: Sauerstoffleerstellen bzw. II: Kationenleerstellen in Abb. 4.20 bzw. 4.21). Allerdings ist es ein wichtiger Hinweis darauf, dass der ionische Transport in den Kristall bei der

Oxidation des blauen Granats eher über Sauerstoffdiffusion (Leerstellenmechanismus) verläuft, als über die Diffusion von A-Platz-Kationen (Yb^{3+}).

In der kürzlich erschienenen Arbeit von Merkle et al. (2004) wurden parabolische Zeitgesetze und die Entstehung von Farbfronten im Zusammenhang mit einem stöchiometrieabhängigen chemischen Diffusionskoeffizient diskutiert. Als Modellsubstanz wurde SrTiO_3 verwendet und das parabolische Wachstumsgesetz aus einem solchen Modellansatz mit variablem Diffusionskoeffizienten angepasst. Es wurde vermutet, dass auch im System $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ein stöchiometrieabhängiger chemischer Diffusionskoeffizient vorliegen könnte. Wenn der chemische Diffusionskoeffizient des oxidierenden Defekts in den transparenten Zonen deutlich größer wäre als im blauen Bereich des Kristalls, dann könnte (ähnlich wie beim SrTiO_3) für große Änderungen der Sauerstoffaktivität ein parabolisches Zeitgesetz resultieren. Allerdings ist im Gegensatz zum SrTiO_3 über die Natur und Chemie der Defekte in Granaten wenig bekannt (Freer 1990) und daher eine detaillierte quantitative Analyse nach diesem alternativen Modellansatz noch nicht möglich (Merkle et al. 2004).

4.1.5 Reduktion des Ytterbiumgranats

Im folgenden Abschnitt wird die Kinetik der Reduktion des transparenten Ytterbiumgranats beschrieben und mit der Oxidation des blauen Granats verglichen. Abbildung 4.27 zeigt einen Vergleich von Redoxexperimenten, die monochromatisch bei $\tilde{\nu} = 26724 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 374.2 \text{ nm}$) durchgeführt wurden. In dieser Experimentserie wurde ein Einkristall des Ytterbiumgranats unter stark reduzierenden Bedingungen einer Ar / H_2 (5%) Gasatmosphäre auf die Reaktionstemperatur von $T = 1000^\circ\text{C}$ gebracht.

Der Kristall wurde nicht zuvor behandelt (Firma FEE, Idar-Oberstein; vgl. Kap. 3.1) und direkt im optischen Experiment oxidiert (schwarze Kurve; erste Oxidation). Die blaue Kurve zeigt die Reduktion des Kristalls und schließlich beschreibt die rote Kurve den zweiten Oxidationsprozess (s. Abb. 4.27).

Nach einer Reduktionszeit von etwa 12 Stunden kann keine Änderung in der Extinktion mehr beobachtet werden. Auffällig ist, dass der Reduktionsgrad der unbehandelten Probe unter den im Experiment gewählten Bedingungen nicht wieder erreicht werden kann. Infolge dessen verdeutlichen die schwarz gestrichelten Linien Gleichgewichtsextinktionen, die unter den gewählten experimentellen Bedingungen im reduzierten bzw. oxidierten Zustand erreicht werden können (s. Abb. 4.27).

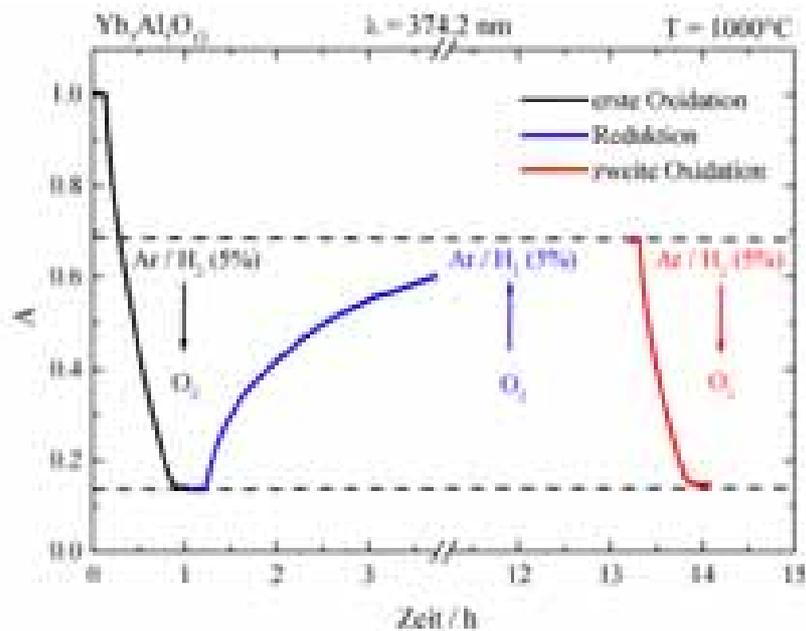


Abb. 4.27: Redoxexperimente, bei $\lambda = 374.2 \text{ nm}$ und $T = 1000^\circ\text{C}$. Schwarze Kurve: Oxidation des Ytterbiumgranats (unbehandelt). Reduktion (blaue Kurve) und Reoxidation (rote Kurve)

Die Kinetiken des ersten und des zweiten Oxidationsschrittes wurden nach dem verfeinerten Modell der inneren Oxidation mit Gleichung (4.13) ausgewertet (Kap. 4.1.4). Während D_B mit Zahlenwerten von $10.5 \pm 10.1 \cdot 10^{-8}$ bzw. $10.2 \pm 16.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei den beiden Oxidationsschritten näherungsweise konstant bleibt, wird bei der Oxidation des stärker reduzierten Kristalls (erste Oxidation) für k_p mit $11.5 \pm 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ein kleinerer Zahlenwert beobachtet (stärker reduzierter Kristall). k_p beträgt im Fall der zweiten Oxidation $16.1 \pm 2.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die parabolische Wachstumskonstante k_p ist somit auch von $c(\text{Yb}^{2+})$ abhängig und nimmt mit steigender Yb^{2+} -Konzentration ab. Näherungsweise scheint k_p umgekehrt proportional zu $c(\text{Yb}^{2+})$: $k_p \propto 1 / c(\text{Yb}^{2+})$ zu sein.

Quantitative Analyse der Reduktionskinetik des transparenten Ytterbiumgranats

Besonders auffällig ist der große Unterschied zwischen den Zeitgesetzen der Oxidation (schwarz bzw. rot) und der Reduktion (blau) des Ytterbiumgranats (s. Abb. 4.27). Hier folgt die Reduktion offenbar einem anderen Zeitgesetz und verläuft außerdem deutlich langsamer: während die Oxidation bei 1000°C (in reinem Sauerstoff) nur etwa eine Stunde dauert, ist die Reduktion des transparenten Granats bei dieser Temperatur erst nach etwa 12 Stunden vollständig abgeschlossen.

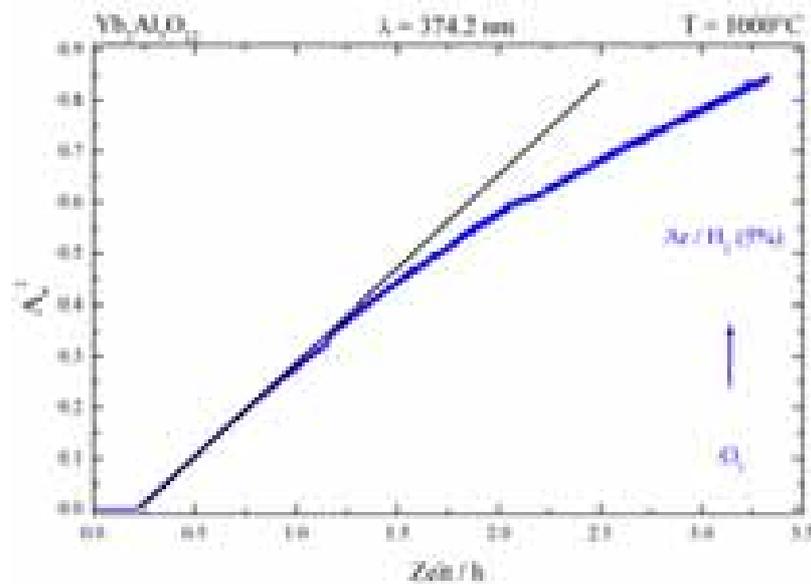


Abb. 4.28: Reduktion des Ytterbiumgranats. Quadratische Auftragung der normierten Extinktion A_n über der Reaktionszeit: blau experimentelle Daten, schwarz Hilfsgerade

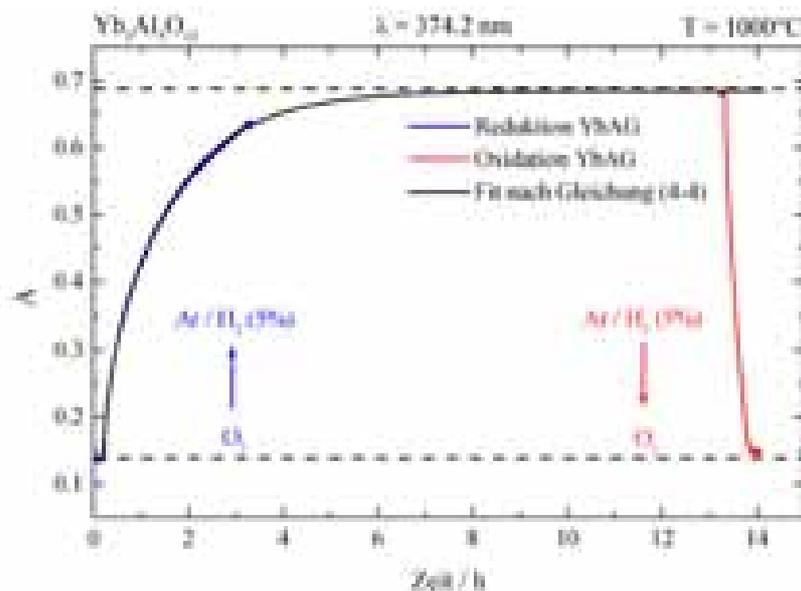


Abbildung 4.29: Kinetische Kurven der Reduktion und der zweiten Oxidation des Ytterbiumgranats bei $T = 1000^\circ\text{C}$ im Vergleich. Blaue Kurve Reduktion (exp.), schwarze Fitkurve nach Gl. (4-4), rot Oxidation (exp.)

Abbildung 4.28 zeigt eine quadratische Auftragung der normierten Extinktion A_n über der Reaktionszeit t . Die Abweichung von der schwarzen Hilfsgerade verdeutlicht, dass die Reduktion nur etwa während der ersten halben Stunde näherungsweise nach einem parabolischen Zeitgesetz verläuft. Das Zeitgesetz der Reduktion wurde mit Gleichung (4-4) angepasst, die sich aus einer entsprechenden Lösung der Diffusionsgleichung ergibt (s. Kap. 4.1.4). Abbildung 4.29 zeigt das Ergebnis einer solchen quantitativen Auswertung der Reduktionski-

netik als schwarze Fitkurve. Das Zeitgesetz der Reduktion kann sehr gut mit Gleichung (4-4) modelliert werden. Als Fitparameter kann der chemische Diffusionskoeffizient D (Reduktion) gewonnen werden. In diesem Experiment bei $T = 1000^\circ\text{C}$ ergibt sich ein Zahlenwert für D von $4.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Modell der Reduktion

Abbildung 4.30 zeigt eine Darstellung der Reduktion des Ytterbiumsgranats. In diesem Modell wird Sauerstoff aus dem Kristall in die Gasphase ausgebaut. Die Ausbaureaktion wurde hier unter Berücksichtigung von Sauerstoffleerstellen und Elektronen modelliert: $2 O_o^x \rightarrow O_2(g) + 2 V_o^{\bullet\bullet} + 4 e'$. Die eigentliche farbgebende Reaktion ist die Reduktion der Yb^{3+} -Ionen: $\text{Yb}^{3+} + e' \rightarrow \text{Yb}^{2+}$.

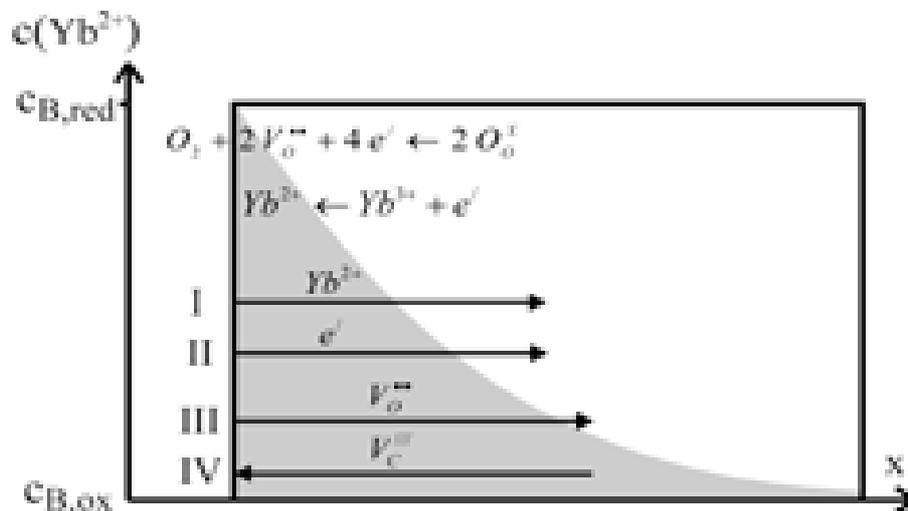


Abb. 4.30: Schematische Darstellung der Reduktion des Ytterbiumsgranats

An der Phasengrenze gasförmig-fest stellt sich ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht ein mit definierten Fehlstellenkonzentrationen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Modell nach Gleichung (4-4) durch Diffusion des zweiwertigen Ladungszustandes von den äußeren Kristalloberflächen aus in das Kristallinnere bestimmt. Der chemische Diffusionskoeffizient D ist daher eine zusammengesetzte Größe, die gekoppelte Flüsse von den Defektspezies enthält, die für die Transportgeschwindigkeit in den Kristall während der Reduktion bedeutsam sind. Es kann sich bei den Defekten um Yb^{2+} -Ionen handeln (Yb'_{yb}) (I) und um die entgegengesetzte Diffusion von Kationenleerstellen V_c^{III} (IV). Die von Sauerstoffleerstellen V_o^{II} (III) begleitete Diffusion von Elektronen (II) stellt eine alternative Möglichkeit dar, den Transport des zweiwertigen Ladungszustandes in den Kristall zu beschreiben.

Diskussion:

Die experimentellen Daten der Reduktionsreaktion können gut mit Gleichung (4-4) angepasst werden, die aus einem eindimensionalen chemischen Diffusionsmodell resultiert. Bei der Reduktionskinetik handelt es sich im Vergleich zur Oxidation (innere Oxidation) um ein anderes Zeitgesetz und einen anderen Reaktionsmechanismus. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird ebenfalls durch Volumendiffusion bestimmt. Der chemische Diffusionskoeffizient D liegt mit $4.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 1000^\circ\text{C}$ in der gleichen Größenordnung wie der Zahlenwert $D_B = 1.02 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ der aus dem Modell der inneren Oxidation bei der gleichen Proben-temperatur bestimmt wurde. Das ist ein Hinweis darauf, dass es sich in beiden Fällen um Transportkoeffizienten handelt, die den Transport des reduzierten Ladungszustandes (Yb^{2+} oder Elektronen) im Ytterbiumgranat charakterisieren. Eine Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten D und D_B kann nur erwartet werden, wenn es sich bei der Diffusion der reduzierten Komponente von außen in den Kristall um die gleichen Defektflüsse handelt, die auch für die Aufweitung der reduzierten Zone bei der inneren Oxidation verantwortlich sind. Sowohl aus der Oxidation des blauen Ytterbiumgranats (innere Oxidation), als auch aus Reduktionsexperimenten können daher Informationen über den Transport des zweiwertigen Ladungszustandes (Yb^{2+} oder Elektronen) im Ytterbiumgranat gewonnen werden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die optische in-situ Spektroskopie eine geeignete Methode darstellt, die Redoxkinetik des blauen Ytterbiumgranats zu beobachten. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode erstmals zur Untersuchung der Reaktivität einer Lanthanoidverbindung eingesetzt.

4.2 Untersuchungen an Cobaltolivinen, $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$

In diesem Kapitel wird die Reaktivität von Übergangsmetallverbindungen am Beispiel des Systems $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ mit $x = 1$ und $x = 0.6$ untersucht. Die Absorptionsspektren des Cobaltolivins (Co_2SiO_4) werden in Kapitel 4.2.1 vorgestellt. Die in den Spektren auftretenden elektronischen Übergänge werden zugeordnet. Ferner werden bei hohen Temperaturen und in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre Gleichgewichtsspektren aufgenommen und miteinander verglichen. In Kapitel 4.2.2 wird über Experimente berichtet, bei denen durch sprunghafte Änderung der Sauerstoffaktivität im Cobaltolivin Defektkonzentrationen verändert und die Defektkinetik als zeitliche Änderung der Extinktion spektroskopisch verfolgt wird. Spektroskopische Untersuchungen einer homogenen Festkörperreaktion werden in den Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 vorgestellt. Hier wird die Kinetik der Kationenaustauschreaktion in Cobaltmagnesiumolivin ($\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}$) $_2\text{SiO}_4$ durch die Einwirkung von schnellen laserinduzierten Temperatursprüngen untersucht (Kap. 4.2.4). Die Relaxationskinetik der Kationenverteilung wird qualitativ und quantitativ ausgewertet. Zuvor werden Vorexperimente zur Charakterisierung der Heizwirkung des CO_2 -Lasers gezeigt (Kap. 4.2.3). Bei allen Messungen wird im Stabilitätsbereich der jeweils untersuchten Olivine gearbeitet.

4.2.1 Co_2SiO_4 – Gleichgewichtsmessungen

In Abbildung 4.31 ist ein typisches Absorptionsspektrum eines in 100-Richtung orientierten Cobaltolivin-Einkristalls (Co_2SiO_4) bei Raumtemperatur aufgetragen. Das Spektrum kann im untersuchten Energiebereich in drei Bereiche unterteilt werden. Bei Übergangsenergien von 12000 bis 16000 cm^{-1} (Bereich 1) findet sich eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 13500 cm^{-1} . Im mittleren Energiebereich (Bereich 2) von 16000 bis 24000 cm^{-1} liegt ein komplexes Bandensystem vor. Schließlich steigt die Extinktion für Energien größer als 29000 cm^{-1} im Bereich der Absorptionskante stark an (Bereich 3).

Die folgende Übersicht der beteiligten elektronischen Übergänge in Cobaltolivinen orientiert sich an der kürzlich erschienenen Arbeit von Ullrich et al. (2004). Die optischen Eigenschaften des Cobaltolivins werden im Wesentlichen durch Spin-erlaubte d-d Übergänge des Co^{2+} hervorgerufen. Der elektronische Grundterm des Co^{2+} ($3d^7$) ist der Term ^4F und der erste angeregte Term ist ^4P . In idealer oktaedrischer Symmetrie (O_h) spaltet der Grundterm ^4F in drei Terme $^4\text{T}_{1g}$, $^4\text{T}_{2g}$ und $^4\text{A}_{2g}$ auf. Der angeregte Term ^4P transformiert sich zu $^4\text{T}_{1g}$. Allerdings muss eine weitere Aufspaltung der Terme $^4\text{T}_{1g}$, $^4\text{T}_{2g}$, $^4\text{A}_{2g}$ und $^4\text{T}_{1g}$ (^4P) in den niedrigeren Symmetrien der Kristallplätze M1 (D_{4h}) und M2 (C_{2v}) berücksichtigt werden.

Die hier gezeigten Absorptionsspektren bestehen daher aus mindestens zehn verschiedenen elektronischen d-d Übergängen, die auf Co^{2+} M1- und auf M2-Plätzen zurückzuführen und in Abbildung 4.32 markiert worden sind (blau: M1; schwarz M2). Die zuvor angesprochenen zwei Bereiche eins und zwei des Raumtemperaturspektrums (Abb. 4.31) können nach Ullrich et al. (2004) wie folgt zugeordnet werden:

Bereich 1:

In C_{2v} -Symmetrie (Co^{2+} auf der M2-Gitterlage) wird die Entartung des Grundterms ${}^4T_{1g}$ (in O_h) aufgehoben. ${}^4T_{1g}$ spaltet in die Zustände 4A_2 (Grundterm in C_{2v}), 4B_2 und 4B_1 auf. Der angeregte Term ${}^4A_{2g}$ (in O_h) transformiert sich zu 4B_1 (in C_{2v}). Die Bande in Teil 1 entspricht dem folgenden Übergang: ${}^4A_2 \rightarrow {}^4B_1$ (${}^4A_{2g}$). Es handelt sich um einen Übergang von Co^{2+} auf der M2-Gitterlage.

Bereich 2:

Dieses komplizierte Bandensystem besteht aus mindestens 9 elektronischen Übergängen aus den Grundtermen 4A_2 (M2-Platz, C_{2v}) bzw. 4E_g (M1-Platz, D_{4h}) in Spaltterme der Niveaus ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}$ (4P) (spin-erlaubt) bzw. in Spaltterme der Dubletts 2H oder 2G (spin-verboten).

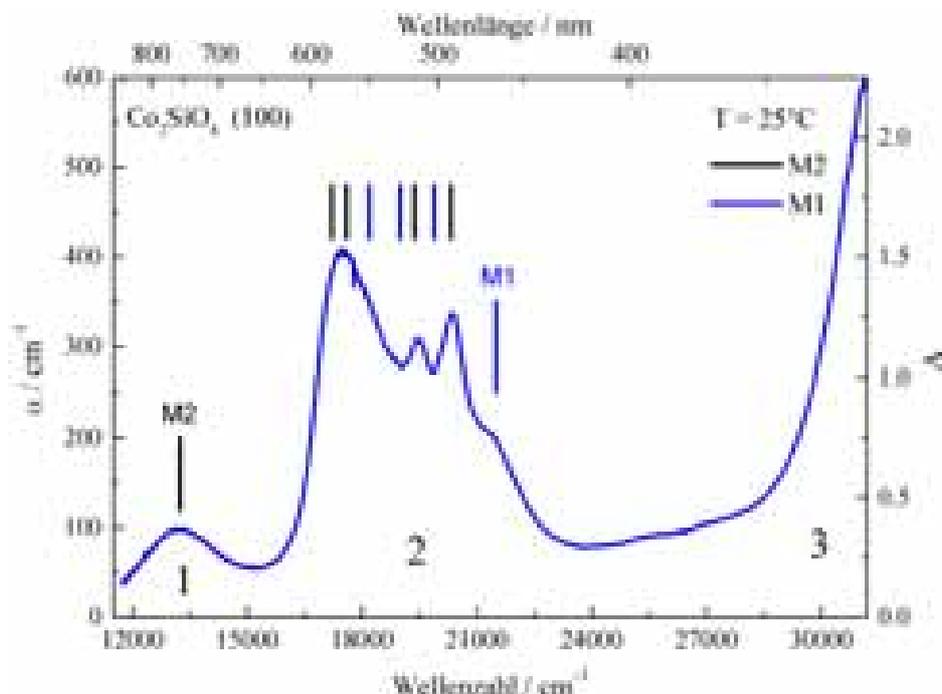


Abb. 4.31: Absorptionsspektrum von Co_2SiO_4 (100) bei $T = 25^\circ\text{C}$

In Abbildung 4.32 sind typische Absorptionsspektren eines in 100-Richtung orientierten Kobaltolivin-Einkristalls (Co_2SiO_4) aufgetragen. Das untere Spektrum wurde bei Raumtemperatur aufgenommen und im Vergleich dazu ist ein Spektrum bei $T = 862^\circ\text{C}$ und $\log(a_{\text{O}_2}) = -$

14.9 dargestellt. Bei hohen Temperaturen ($T = 862^\circ\text{C}$) fällt eine deutliche Intensitätszunahme und Verbreiterung des Bandensystems im mittleren Energiebereich (Bereich 2) bzw. eine Verbreiterung der Bande von Bereich 1 auf. Die Absorptionskante erfährt eine deutliche Rotverschiebung.

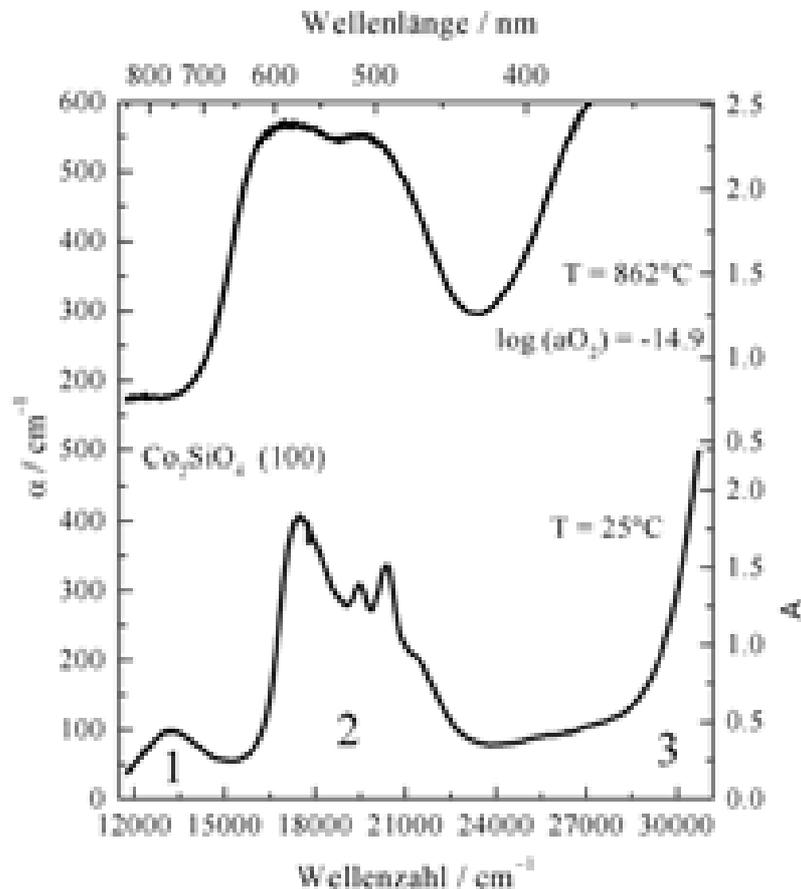


Abb. 4.32: Absorptionsspektren von Co_2SiO_4 (100), bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $T = 862^\circ\text{C}$; $\lg(a_{\text{O}_2}) = -14.9$ (oben)

Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Absorptionsspektren

Die Abbildung 4.33 zeigt einen Vergleich von Absorptionsspektren, die bei $T = 862^\circ\text{C}$ (isotherm) und bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten $-14.9 \leq \lg(a_{\text{O}_2}) \leq -12.9$ aufgenommen wurden. Im lokalen Minimum bei etwa $\tilde{\nu} = 22000$ bis 25000 cm^{-1} können merkliche Änderungen in der Extinktion beobachtet werden. Eine Vergrößerung der Sauerstoffaktivität (um etwa zwei Größenordnungen) führt zu einer Zunahme der Extinktion der Probe und umgekehrt. Es handelt sich jedoch um recht kleine Änderungen der Extinktion ($\Delta A \cong 0.02$). Zusätzlich wurde ein Differenzspektrum berechnet ($\Delta A = A_{\text{Ox}} - A_{\text{Red}}$), das im unteren Teil der Abbildung eingezeichnet worden ist. Die größten Änderungen in der Extinktion und ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis werden im Bereich des Extinktionsminimums beobachtet.

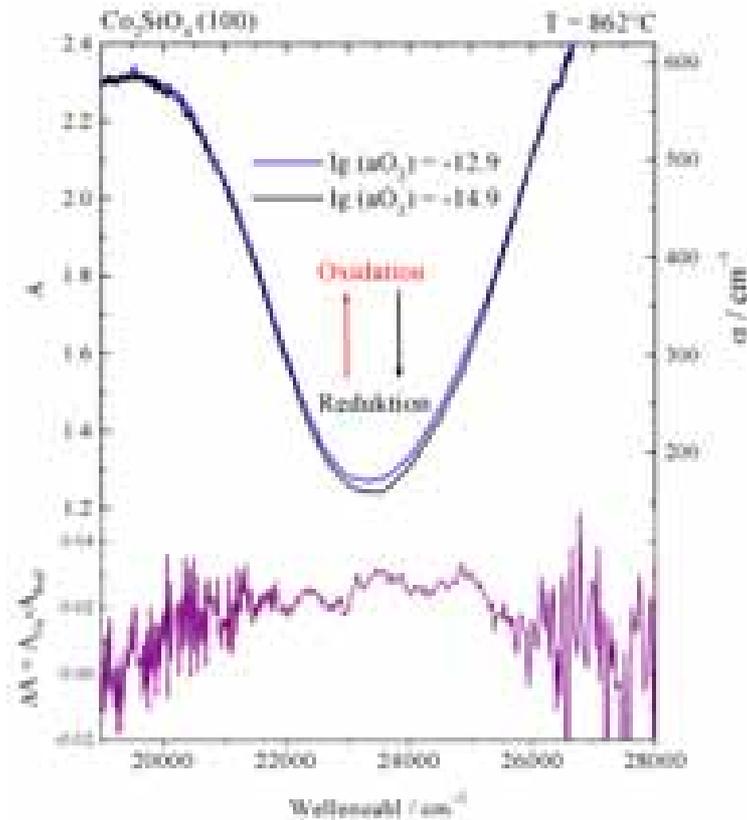


Abb. 4.33: Absorptionsspektren von Co_2SiO_4 (100) bei $T = 862^\circ\text{C}$ und $\log(a\text{O}_2) = -14.9$ bzw. $\log(a\text{O}_2) = -12.9$ im Vergleich im Energiebereich von $\tilde{\nu} = 19000$ bis 28000 cm^{-1} . Zusätzlich Differenzspektrum mit $\Delta A = A_{\text{Ox}} - A_{\text{Red}}$

Diskussion:

Schmitz-duMont und Friebel (1967) untersuchten die Remissionsspektren von polykristallinen Cobaltolivinen und ordneten die Banden d-d Übergängen des Co^{2+} zu. Taran und Rossman (2001) untersuchten polarisierte Absorptionsspektren cobalthaltiger Olivine und entwickelten eine weiterführende Zuordnung der Banden zu Co^{2+} auf M1 und M2 Gitterpositionen. In der kürzlich erschienenen Arbeit von Ullrich et al. (2004) wurde eine Bandenzuordnung von Co^{2+} auf M1 und M2 Plätzen vorgeschlagen, die zusätzlich die Polarisations- und Temperaturabhängigkeit der Banden berücksichtigt. Die Absorptionsspektren, die in dieser Arbeit aufgenommen wurden zeigen sich (qualitativ) in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Die Natur und die Konzentration von Punktdefekten sind für viele chemische und physikalische Eigenschaften kristalliner Materialien von entscheidender Bedeutung. Die Sauerstoffaktivität der den Kristall umgebenden Gasatmosphäre ist ein wichtiger Parameter, der die Fehlstellenkonzentrationen direkt beeinflusst. Die Defektkonzentrationen sind im thermodynamischen Gleichgewicht fixiert und können im Experiment als Funktion der Sauerstoffakti-

vität eingestellt werden. Im strukturell homologen System Eisenolivin (Fayalit, Fe_2SiO_4) wurde beobachtet, dass die Absorptionsspektren eine Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität zeigten. Oxidation des Materials führte zur Erhöhung der Extinktion und umgekehrt. Dieser Effekt wurde auf Defektabsorption unter Beteiligung von Elektronenlöchern zurückgeführt und systematisch untersucht (Ullrich 2000; Ullrich, Becker 2001).

Ein vergleichbarer Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit am System Co_2SiO_4 beobachtet. Die Sauerstoffaktivität wurde um zwei Größenordnungen erhöht und infolge dessen konnte eine im Energiebereich von $\tilde{\nu} = 22000$ bis 25000 cm^{-1} gut messbare Erhöhung der Extinktion der Probe registriert werden (s. Abb. 4.33). Die absoluten Änderungen in der Extinktion betragen jedoch bei nur etwa 1-2% der Extinktion und sind um den Faktor fünf kleiner als beim Fayalit. Die Experimente zeigen klar, dass auch im Cobaltolivin die Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre einen merklichen (wenn auch kleinen) Einfluss auf die Extinktion der Probe hat und daher Änderungen von Defektkonzentrationen spektroskopisch untersucht werden können. Die quantitative Vermessung des Zusammenhangs Extinktion – $a(\text{O}_2)$ unter Gleichgewichtsbedingungen soll jedoch zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung kinetischer Phänomene in Cobaltolivinen. Im nächsten Kapitel werden daher Experimente vorgestellt, bei denen die Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre sprunghaft verändert wird (um zwei Größenordnungen). Auf diese Weise wurden die Defektkonzentrationen im Cobaltolivin verändert und die Redoxkinetik bzw. die assoziierte Defektkinetik wird als zeitliche Änderung der Extinktion spektroskopisch verfolgt (heterogene Festkörperreaktion).

4.2.2 Co_2SiO_4 – Relaxationsexperimente

In den Experimenten dieses Abschnitts wurde isotherm die Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre variiert. Die Abbildungen 4.34 und 4.35 zeigen repräsentative Experimente, bei denen die Sauerstoffaktivität sprunghaft verändert und die Relaxation des Systems als Funktion der Zeit beobachtet wurde. Bei diesen Experimenten wurde die Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre während des Experiments elektrochemisch bestimmt (s. Kap. 3.3). Vor dem eigentlichen Redoxexperiment befindet sich der Kristall unter reduzierenden Bedingungen ($\lg(a\text{O}_2) = -12.9$ bzw. -13.6) im Gleichgewicht.

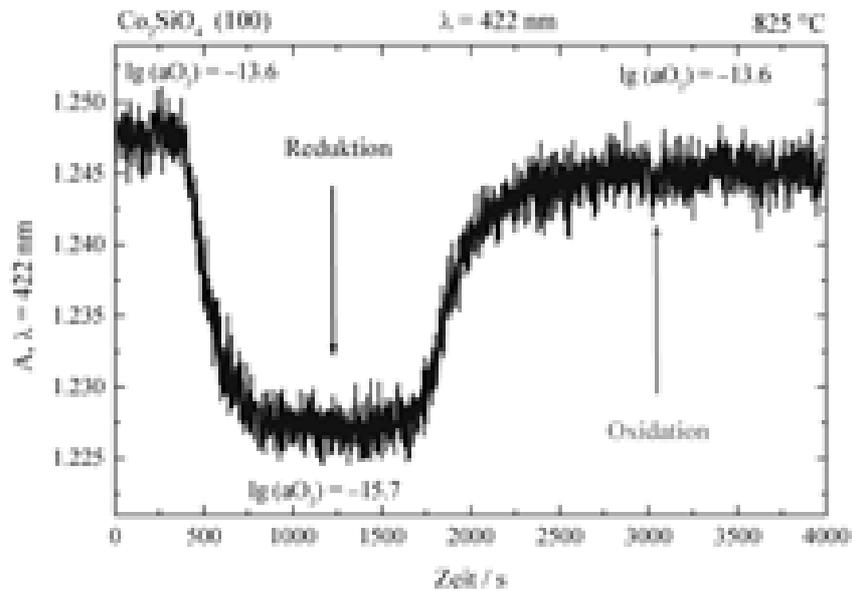


Abb. 4.34: Relaxationsexperiment bei $\tilde{\nu} = 23697 \text{ cm}^{-1}$ (422 nm) und $T = 825^\circ\text{C}$ an Co_2SiO_4 (100), $d = 42 \text{ }\mu\text{m}$, $\lg(a\text{O}_2) = -13.6$ bzw. $\lg(a\text{O}_2) = -15.7$

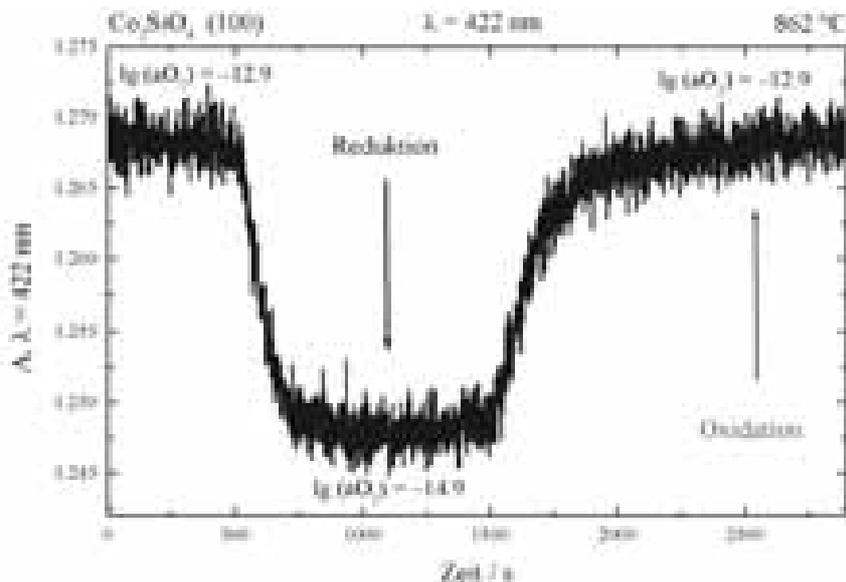


Abb. 4.35: Relaxationsexperiment bei $\tilde{\nu} = 23697 \text{ cm}^{-1}$ (422 nm) und $T = 862^\circ\text{C}$ an Co_2SiO_4 (100), $d = 42 \text{ }\mu\text{m}$, $\lg(a\text{O}_2) = -12.9$ bzw. $\lg(a\text{O}_2) = -14.9$

Als Beobachtungswellenlänge wurde $\tilde{\nu} = 23697 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 422 \text{ nm}$) ausgewählt, da bei dieser Energie die besten Nachweisbedingungen vorliegen (s. Kap. 4.2.1). Nach einigen Minuten wird die Zusammensetzung der Gasatmosphäre sprunghaft verändert und infolge dessen verringert sich die Sauerstoffaktivität um etwa zwei Größenordnungen. Die Extinktion der Probe nimmt bei Reduktion des Kristalls (Sauerstoffausbau) ab und das Zeitgesetz der

Reduktion kann beobachtet werden. Schließlich wird die Gaszusammensetzung erneut verändert, so dass die Ausgangsaktivität wieder erreicht wird. Die Extinktion der Probe steigt bei Oxidation (Sauerstoffeinbau) wieder an und erreicht schließlich in guter Näherung den Ausgangswert (s. Abb. 4.34 bzw. 4.35). Die Reversibilität der Relaxationsexperimente wurde im Rahmen dieser Arbeit mehrfach bestätigt.

Ein genauere Blick auf die Relaxationskinetik zeigt, dass für die zwei Teilprozesse Reduktion und Oxidation unterschiedliche Zeitabhängigkeiten beobachtet werden, wobei der Reduktionsprozess schneller abgeschlossen ist als die Oxidation. Außerdem ist ersichtlich, dass beide Prozesse bei höherer Temperatur schneller verlaufen.

Quantitative Auswertung der Redoxexperimente

Eine quantitative Auswertung der kinetischen Daten erfolgt mit Gleichung (4-4) aus Abschnitt 4.1.4. Diese Gleichung basiert auf der Lösung der Diffusionsgleichung für die Diffusion in eine planparallele Probe und wurde zuvor bereits im Zusammenhang mit den Experimenten am Ytterbiumgranat eingeführt. Die Anwendung des Diffusionsmodells basiert auf der Annahme, dass es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Prozess der Defektrelaxation um Volumendiffusion handelt. Als Beispiel zeigt Abbildung 4.36 ein typisches Relaxationsexperiment bei $T = 862^\circ\text{C}$, bei dem die Defektkinetik quantitativ mit Gleichung (4-4) ausgewertet wurde.

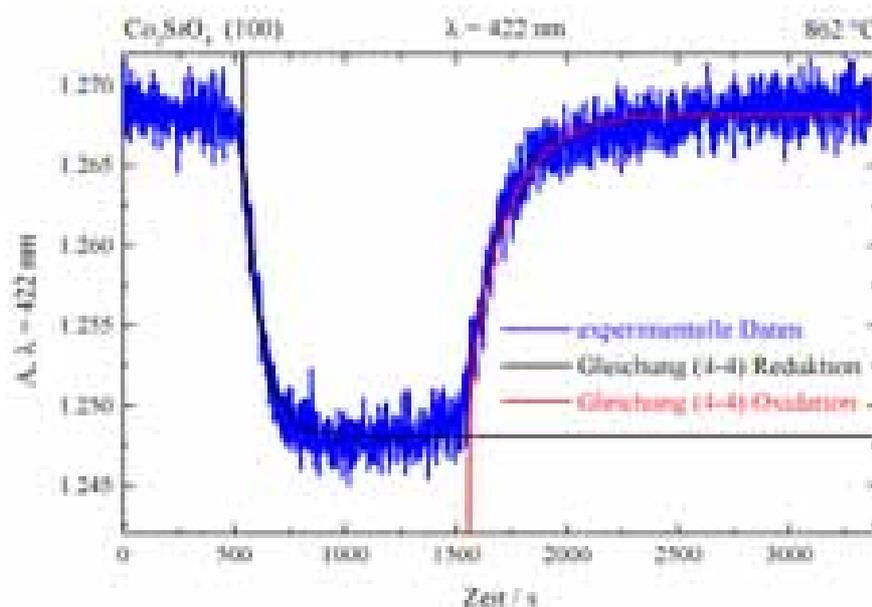


Abb. 4.36: Relaxationsexperiment bei $\tilde{\nu} = 23697 \text{ cm}^{-1}$ (422 nm) und $T = 862^\circ\text{C}$ an Co_2SiO_4 (100), $d = 42 \mu\text{m}$, $\lg(a_{\text{O}_2}) = -12.9$ bzw. $\lg(a_{\text{O}_2}) = -14.9$. Anpassung der experimentellen Daten mit Gleichung (4-4)

Die Zeitgesetze der beiden Teilreaktionen lassen sich gut mit Gleichung (4-4) anpassen. Es können chemische Diffusionskoeffizienten D_{Ox} und D_{Red} für die Oxidation bzw. Reduktion ermittelt werden. Für $T = 862^\circ\text{C}$ ergeben sich z. B. die folgenden Zahlenwerte: $D_{Ox} = 9.0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{Red} = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Vergleich der Systeme Cobaltolivin (Co_2SiO_4) und Fayalit (Fe_2SiO_4)

Die Relaxationskinetik des Cobaltolivins wurde systematisch bei verschiedenen Temperaturen und in Abhängigkeit von der Kristallorientierung untersucht. Ergebnisse sind in den Tabellen 4.4 und 4.5 für die (100)- bzw. (001)-Richtung des Co-Olivins zusammengefasst. Zusätzlich werden Diffusionskoeffizienten mit aufgeführt, die in analogen optischen Experimenten an Fayalit (Fe_2SiO_4) ermittelt wurden (Ullrich 2000).

Tabelle 4.4: Auswertung der Relaxationsexperimente in (100)-Richtung, parallel zur a-Achse von Co_2SiO_4 , mit Gleichung (4-4). Chemische Diffusionskoeffizienten für die Oxidation D_{Ox} bzw. Reduktion D_{Red} im Vergleich zu extrapolierten Daten für Fe_2SiO_4 nach Ullrich (2000)*

| T / °C | D_{Ox} | D_{Red} | System |
|--------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 825 | $7.1 \cdot 10^{-9}$ | $1.1 \cdot 10^{-8}$ | Co_2SiO_4 |
| 825 | $5.7 \cdot 10^{-9}$ | $2.9 \cdot 10^{-8}$ | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4^*$ |
| 862 | $1.0 \cdot 10^{-8}$ | $2.1 \cdot 10^{-8}$ | Co_2SiO_4 |
| 862 | $8.5 \cdot 10^{-9}$ | $3.8 \cdot 10^{-8}$ | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4^*$ |
| 893 | $2.0 \cdot 10^{-8}$ | $3.0 \cdot 10^{-8}$ | Co_2SiO_4 |
| 893 | $1.2 \cdot 10^{-8}$ | $4.7 \cdot 10^{-8}$ | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4^*$ |

Die Diffusionskoeffizienten für die Reduktion sind im Vergleich zur Oxidation durchweg größer und zeigen darüber hinaus eine ausgeprägte Anisotropie. In c-Richtung (001) werden um den Faktor 10 größere Transportkoeffizienten als in a-Richtung (100) gemessen.

Tabelle 4.5: Auswertung der Relaxationsexperimente in (001)-Richtung, parallel zur c-Achse von Co_2SiO_4 mit Gleichung (4-4). Chemische Diffusionskoeffizienten für die Oxidation D_{Ox} bzw. Reduktion D_{Red} im Vergleich zu extrapolierten Daten für Fe_2SiO_4 nach Ullrich (2000)*

| T / °C | D_{Ox} | D_{Red} | System |
|--------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 827 | $9.8 \cdot 10^{-8}$ | $1.3 \cdot 10^{-7}$ | Co_2SiO_4 |
| 827 | $1.5 \cdot 10^{-7}$ | $3.5 \cdot 10^{-7}$ | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4^*$ |
| 862 | $1.2 \cdot 10^{-7}$ | $1.8 \cdot 10^{-7}$ | Co_2SiO_4 |
| 862 | $2.1 \cdot 10^{-7}$ | $4.3 \cdot 10^{-7}$ | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4^*$ |
| 909 | $1.5 \cdot 10^{-7}$ | $2.3 \cdot 10^{-7}$ | Co_2SiO_4 |
| 909 | $3.0 \cdot 10^{-7}$ | $5.8 \cdot 10^{-7}$ | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4^*$ |
| 968 | $1.8 \cdot 10^{-7}$ | $2.8 \cdot 10^{-7}$ | Co_2SiO_4 |
| 968 | $4.5 \cdot 10^{-7}$ | $8.0 \cdot 10^{-7}$ | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4^*$ |

Der Vergleich mit den extrapolierten Transportkoeffizienten im Fayalit zeigt, dass beim Cobaltolivin bis auf die Oxidationsexperimente in a-Richtung durchweg kleinere Transportkoeffizienten beobachtet werden. Insgesamt liegen die Diffusionskoeffizienten in beiden Systemen in der gleichen Größenordnung. Abbildung 4.37 zeigt die Diffusionskoeffizienten in c- und a-Richtung in einer Arrhenius-Darstellung.

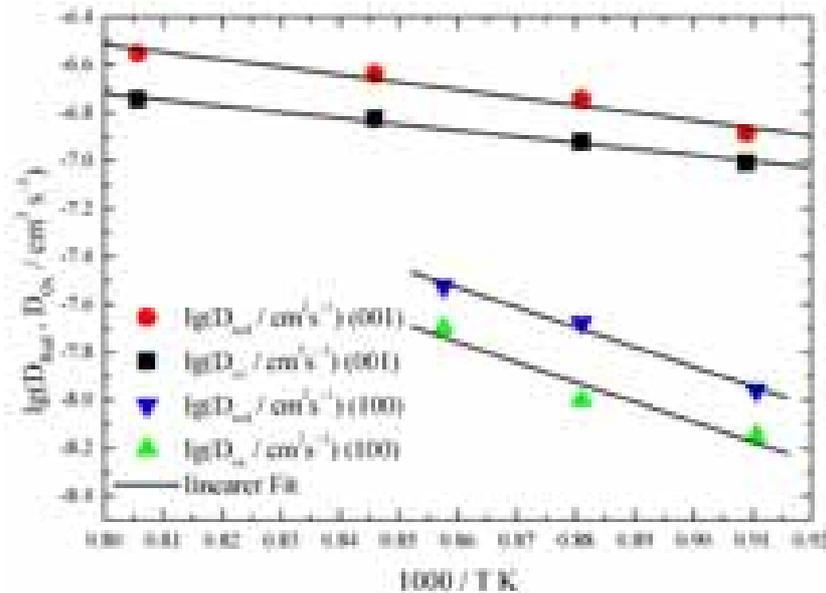


Abb. 4.37: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten D_{Red} und D_{Ox} in Co_2SiO_4 in c-Richtung und in a-Richtung

Tabelle 4.6: Aktivierungsenergien für die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Kristallorientierung. Vergleich mit Daten für Fayalit, Fe_2SiO_4 , Ullrich (2000).

| Orientierung | $E_A(D_{\text{Ox}}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | $E_A(D_{\text{Red}}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | System |
|--------------|---|--|---------------------------|
| | $E_A(D_{\text{Ox}}) / \text{eV}$ | $E_A(D_{\text{Red}}) / \text{eV}$ | |
| (100) | 159.3 ± 42.5 1.7 ± 0.4 | 158.2 ± 15.4 1.6 ± 0.2 | Co_2SiO_4 |
| (100) | 115.8 ± 9.6 1.2 ± 0.1 | 67.5 ± 9.6 0.7 ± 0.1 | Fe_2SiO_4 |
| (001) | 49.0 ± 3.6 0.5 ± 0.04 | 60.5 ± 8.3 0.6 ± 0.1 | Co_2SiO_4 |
| (001) | 86.8 ± 19.3 0.9 ± 0.2 | 67.5 ± 9.6 0.7 ± 0.1 | Fe_2SiO_4 |

Die Transportkoeffizienten in c-Richtung (001) wurden im Temperaturbereich von 827 bis 968°C untersucht und in a-Richtung (100) zwischen $T = 825$ und 893°C . Für beide kristallographischen Richtungen zeigen die Diffusionskoeffizienten Arrheniusverhalten. Eine deutliche Anisotropie wird auch bei den Aktivierungsenergien beobachtet (s. Tab. 4.6). Zusätzlich wird in der Tabelle ein Vergleich mit Daten des Fayalits (Fe_2SiO_4) gegeben (Ullrich (2000)). In c-Richtung (001) ergeben sich deutlich größere Aktivierungsenergien als in a-Richtung (100). Der gleiche Trend wird auch im System Fayalit beobachtet.

Diskussion:

Durch systematische sprunghafte Änderung der Sauerstoffaktivität wurden in Cobaltolivin, Co_2SiO_4 , Defektkonzentrationen verändert. Die zeitliche Änderung der Konzentrationen der absorbierenden Defektspezies während der Gleichgewichtseinstellung in Co_2SiO_4 wird hier erstmals mit Hilfe der optischen in-situ Spektroskopie verfolgt.

Die Defektkinetik wurde mit einer entsprechenden Lösung der Diffusionsgleichung für Diffusion in eine planparallele Probe quantitativ ausgewertet (Crank 1975). Die chemischen Diffusionskoeffizienten D_{Ox} und D_{Red} können auf diese Weise gewonnen werden. Diese Auswertung basiert auf der Annahme, dass es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Prozess der Defektkinetik um Volumendiffusion handelt. Im strukturell homologen System Fayalit (Fe_2SiO_4) wurden vergleichbare Experimente durchgeführt und ähnlich ausgewertet (Ullrich 2000).

Zunächst wird angenommen, dass der Stöchiometrieausgleich bei der Oxidation des Cobaltolivins, ähnlich wie beim Eisenolivin, durch den gekoppelten Fluss von Elektronenlöchern h^\bullet und Cobaltkationenleerstellen V_{Co}'' erfolgt. In diesem Fall enthält der chemische Diffusionskoeffizient D_{Ox} die Selbstdiffusionskoeffizienten der Cobalt-Kationenleerstellen $D(V_{\text{Co}}'')$ und der Elektronenlöcher $D(h^\bullet)$: $D_{\text{Ox}} = 3D(h^\bullet) \cdot D(V_{\text{Co}}'') / [D(h^\bullet) + 2D(V_{\text{Co}}'')]$. Falls die Beweglichkeit der Elektronenlöcher viel größer ist, als die der Kationenleerstellen, kann mit $D_{\text{Ox}} \cong 3 D(V_{\text{Co}}'')$ aus D_{Ox} der Selbstdiffusionskoeffizient der Cobalt-Kationenleerstellen ermittelt werden (Ullrich, Becker 2001; Schmalzried 1995). Unterstützende Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in Cobaltolivinen sollen jedoch zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Es zeigt sich, dass die Transporteigenschaften im System Co-Olivin anisotrop sind. Experimente an orientierten Einkristallen zeigten, dass die Diffusionskoeffizienten in c-Richtung etwa um den Faktor 10 größer sind als in a-Richtung. Der Cobaltolivin zeigt daher eine ausgeprägte Anisotropie in den Transporteigenschaften, die bereits in anderen Olivinen

beobachtet wurde (z. B. Buening, Buseck 1973; Ullrich 2000; Ullrich, Becker 2001). Darüber hinaus verläuft die Oxidationsreaktion langsamer, als die Reduktion. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Diffusionskoeffizienten wieder. Die Zahlenwerte für D_{Ox} sind durchweg kleiner im Vergleich zu D_{Red} .

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationskinetik wurde systematisch untersucht und zeigt sowohl in c- als auch in a-Richtung Arrhenius-Verhalten. Die Aktivierungsenergien sind stark anisotrop. In c-Richtung ergeben sich um den Faktor 2-3 kleinere Aktivierungsenergien. Der gleiche Trend wurde auch beim Fayalit beobachtet Ullrich (2000).

Alle experimentellen Untersuchungen der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit defektbedingter Eigenschaften natürlicher oder polykristalliner Olivine weisen auf einen Diffusionsmechanismus über Kationenleerstellen hin (z. B. Buening, Buseck 1973; Nakamura und Schmalzried 1983; Becker et al. 1992). Die Bildungsenergie für Kationenleerstellen wurde für das System Mg_2SiO_4 von Lasaga (1980) und von Brodholt (1997) berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildungsenergie für M2-Plätze erheblich höher ist als für M1-Plätze. Infolge dessen kann angenommen werden, dass die Kationenleerstellenkonzentration platzabhängig und auf dem M1-Teilgitter wesentlich größer sind. Daher kann die langsamere Diffusion in a-Richtung nicht weiter überraschen. In dieser kristallographischen Richtung verläuft die Diffusion über das M2-Teilgitter, bei dem nach den Berechnungen von Lasaga (1980) und von Brodholt (1997) eine deutlich geringere Leerstellenkonzentration vorliegt.

Bei den zuvor gezeigten Relaxationsprozessen wurde das Defektgleichgewicht im Cobaltolivin durch schnelle Änderungen der Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre gestört und eine heterogene Festkörperreaktion untersucht. Im den nachfolgenden Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 wird eine homogene Festkörperreaktion (Kationenaustauschreaktion) spektroskopisch verfolgt. In diesem Fall wird das Gleichgewicht der Kationenverteilung des Cobaltmagnesiumolivins durch schnelle Temperatursprünge gestört.

4.2.3 $(Co_{0.6}Mg_{0.4})_2SiO_4$ – Temperatursprungexperimente

Zur Charakterisierung der Laserheizung des CO_2 -Lasers wurden Probertemperatur-Zeit-Verläufe in Abhängigkeit von Basistemperatur und Laserleistung aufgenommen. In diesen Vorexperimenten wurde ein einfacher Versuchsaufbau der Anordnung CO_2 -Laser – Hochtemperaturofen (mit Probe) – Strahlblocker (Quarz) – Strahlungs-pyrometer verwendet. Einkristallscheiben eines Co-Olivins mit typischen Kristalldicken von einigen zehn Mikrometern wurden in den Strahl des CO_2 -Lasers gebracht. Die Temperatur der Probe wurde mit

einem Strahlungs-pyrometer berührungslos als Funktion der Zeit detektiert und über einen Computer digital ausgelesen (s. Abb. 4.38 bzw. 4.39). Die Zeitauf-
 lösung dieser Experimente lag bei 0.1s pro Datenpunkt. Die Temperatur-Zeit-Kurve in Abbildung 4.38 zeigt ein Expe-
 riment, bei dem der CO₂-Laser im Zeitintervall $81 \leq t / s \leq 91$ eingeschaltet war.

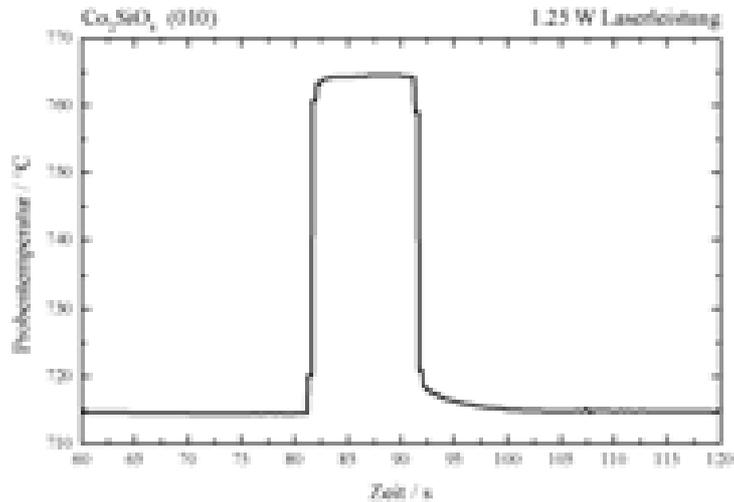


Abb. 4.38: Proben-temperatur-Zeit-Kurve einer Co₂SiO₄ (010) Einkristallscheibe (d = 30 μm) bei einer Einstrahlung von 1.25W Laserleistung ($81 \leq t / s \leq 91$)

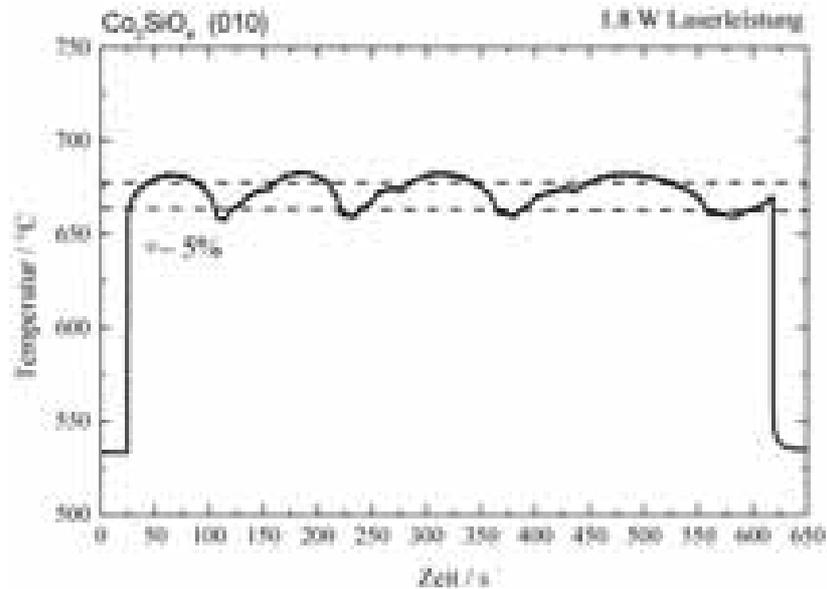


Abb. 4.39: Proben-temperatur-Zeit-Kurve einer Co₂SiO₄ (010) Einkristallscheibe (d = 30 μm) bei einer Einstrahlung von 1.8W Laserleistung für 10 Minuten. Schwarze Striche: ± 5%-Intervall von ΔT absolut

Die Probe wurde mit einer Laserleistung von 1.25 W bestrahlt. Bereits bei einer relativ kleinen Laserleistung von 1.25 Watt erfährt die Probe einen schnellen Temperaturanstieg um etwa 50°C. Der obere Temperaturlevel von 764°C wird nach etwa 3 Sekunden erreicht, wobei

98% der Temperaturänderung bereits in der ersten Sekunde des Aufheisprunges abgeschlossen ist. Der Abkühlvorgang dauert etwas länger. Es handelt sich immer noch um einen sehr schnellen Prozess, bei dem in der ersten Sekunde 93% der Temperaturänderung vollendet wird, aber die Basistemperatur ist erst nach etwa 9 s wieder erreicht.

Bei einer größeren Laserleistung von 1.8 W wird die Basistemperatur von 533°C um $\Delta T = 140^\circ\text{C}$ erhöht (s. Abb. 4.39) und ein mittleres oberes Temperaturniveau der Probe von $673 \pm 8^\circ\text{C}$ erreicht. Bei einer Leistungsstabilität des Lasers, die vom Hersteller auf $\pm 5\%$ angegeben wird, sollte man maximale Temperaturschwankungen von $\pm 7^\circ\text{C}$ bei $\Delta T = 140^\circ\text{C}$ erwarten. Im Experiment werden die Abweichungen jedoch leicht übertroffen (Abb. 4.39). Auch in diesem Experiment zeigt sich, dass der Aufheisprung um 140°C zu einem großen Teil bereits in der ersten Sekunde stattfindet (92%). Das obere Temperaturniveau wird nach etwa 10s erreicht. Es treten Temperaturänderungen von über 100°C pro Sekunde auf. Es zeigt sich bei der Auswertung dieser Experimente, dass es sich bei den Temperaturschwankungen des oberen Levels prinzipiell um ein periodisches Zeitverhalten handelt. Zufällige Änderungen in der Periodendauer treten jedoch häufig auf. Beim Abkühlprozess werden ebenfalls große Abkühlraten in der ersten Sekunde beobachtet ($dT/dt > 100^\circ\text{C} / \text{s}$). Die Basistemperatur wurde hier nach etwa 20s wieder erreicht. Im nachfolgenden Abschnitt und in Kapitel 4.2.4 werden die eigentlichen spektroskopischen Untersuchungen infolge von laserinduzierten Temperatursprüngen dargestellt.

Cobaltmagnesiumolivin – Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren

Orientierte Einkristallscheiben des Systems $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ (001) mit $x = 0.6$ wurden in das modifizierte optische Spektrometer eingebaut (s. Kap. 3.4). Abbildung 4.40 zeigt typische Absorptionsspektren im Temperaturbereich von $20^\circ\text{C} \leq T / ^\circ\text{C} \leq 900$ an Luft, die mit dem Meßaufbau bestimmt wurden (Ofenheizung, ohne Einwirkung des CO_2 -Lasers). Die Spektren sind in guter Übereinstimmung mit Ullrich et al. (2004).

Abbildung 4.41 zeigt dagegen einen Vergleich von Hochtemperaturspektren, einmal mit Laserheizung (1.25 W) bzw. ohne CO_2 -Laser, bei einer Basisprobentemperatur von $T = 633^\circ\text{C}$. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren des Cobaltmagnesiumolivins kann zur Bestimmung der Probentemperatur im Temperatursprungexperiment herangezogen werden. Ein Vergleich der Absorptionsspektren zeigt, dass in diesem Experiment bei einer Basistemperatur von 633°C ein oberes Temperaturniveau von etwa 880°C erreicht wurde (Abb. 4.41). Demnach wurde eine Laserleistung von 5 Watt benötigt, um einen Temperatursprung von knapp 250°C zu generieren.

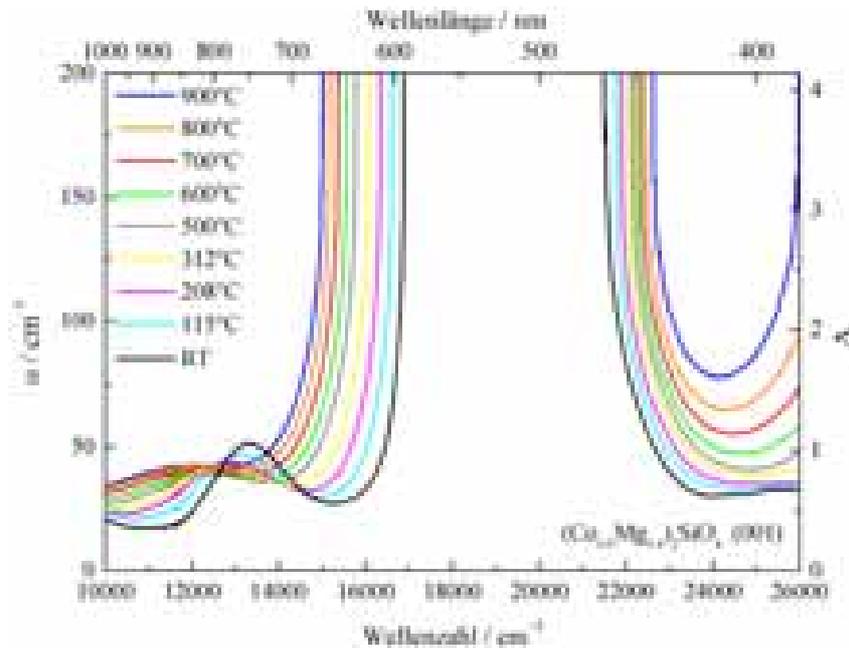


Abb. 4.40: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren des Systems $(\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_2\text{SiO}_4$ (001), $d = 207 \mu\text{m}$, $20^\circ\text{C} \leq T / ^\circ\text{C} \leq 900$ an Luft

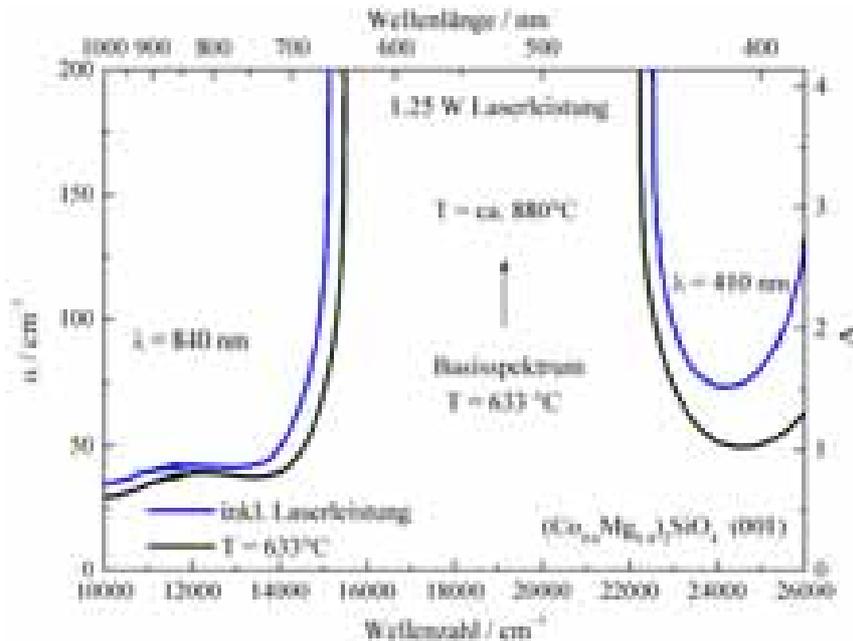


Abb. 4.41: Absorptionsspektren des Systems $(\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_2\text{SiO}_4$ (001). Schwarze Linie: $T = 633^\circ\text{C}$. Gestrichelte Linie: Spektrum bei zusätzlicher Einstrahlung von 5W Laserleistung bzw. $T = \text{ca. } 880^\circ\text{C}$

Diskussion

Die Vorexperimente zeigen klar, dass mit dem CO_2 -Laser schnelle und reproduzierbare Temperatursprünge an Co-Olivinen durchgeführt werden können. Aufheiz- und Abkühlraten von über 100°C pro Sekunde sind möglich. Mindestens 90% der Temperaturdifferenz wird

sowohl beim Aufheizen, als auch beim Abkühlprozess bereits in der ersten Sekunde vollendet. Die Stabilität des oberen Temperaturlevels wird im Wesentlichen durch die Leistungscharakteristik des Lasers bestimmt und limitiert. Allerdings werden die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen zur Stabilität ($\pm 5\%$) bezüglich der reinen Leistungsabgabe des Lasers im Temperatur-Zeit-Verhalten der aufgeheizten Proben leicht übertroffen. Als weitere Einflussgrößen ist zum einen das Regelverhalten des Ofens zu nennen und zum anderen die Wellenlängencharakteristik des CO₂-Lasers, die von der unbekanntem Temperatur des Lasermediums abhängt und in den Grenzen 10.57 bis 10.63 μm liegt. Daher können leicht größere Temperaturschwankungen im Vergleich zur reinen Leistungscharakteristik des Lasers nicht überraschen.

Der Vergleich der entsprechenden Absorptionsspektren zeigt, dass in der modifizierten optischen Apparatur eine Änderung der Proben temperatur durch den CO₂-Laser generiert werden kann und simultan optische Absorptionsspektren aufgenommen werden können. Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren des Cobaltmagnesiumolivins ermöglicht es, die Proben temperatur aus der Änderung der Extinktion während eines Temperatursprungexperimentes zu bestimmen.

In der Literatur sind bisher nur wenige Arbeiten bekannt, bei denen laserinduzierte Temperatursprünge zur Untersuchung von Kationenaustauschprozessen in Festkörpern genutzt wurden (Becker, Bäckermann 1995; Bäckermann 1996; Bäckermann, Becker 1998). Als Modellsystem wurde in diesen Arbeiten das Spinellsystem NiAl₂O₄ betrachtet. Im nachfolgenden Kapitel werden laserinduzierte Temperatursprünge zur Untersuchung der Kationenaustauschreaktion im Cobaltmagnesiumolivin eingesetzt.

Abschließend lässt sich sagen, dass in der beschriebenen optischen Apparatur die geforderten schnellen, laserinduzierten Temperatursprünge mit Aufheiz- bzw. Abkühlraten von über 100°C pro Sekunde realisiert werden können. Allerdings geht aus den Vorexperimenten klar hervor, dass die Temperaturstabilität während der Einstrahlungsphase des Lasers auf etwa $\pm 5\%$ beschränkt ist. Daher werden bei den Untersuchungen zur Kationenverteilung im Cobaltmagnesiumolivin die Aufheizsprünge bei der Auswertung der kinetischen Daten nicht berücksichtigt (s. Kap. 4.2.4).

4.2.4 $(\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_2\text{SiO}_4$ – Kationenverteilung

Die Absorptionsspektren des Systems $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ enthalten im Wesentlichen Ligandenfeldübergänge von Co^{2+} auf M1 und M2 Gitterpositionen (s. Kap. 4.2.1). Die Zuordnung nach Ullrich et al. (2004) wurde verwendet, um bei den Absorptionsspektren des Cobaltmagnesiummolvins Übergänge auszuwählen, die möglichst nur von Cobalt auf der M1- oder der M2-Gitterlage verursacht werden. In Abbildung 4.42 sind bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (840 nm, M2) bzw. 24390 cm^{-1} (410 nm, M1) geeignete Übergangsenergien für platzabhängige spektroskopische Untersuchungen markiert. Die in den folgenden Abschnitten dargestellten und diskutierten monochromatischen Experimente wurden bei diesen Wellenzahlen durchgeführt.

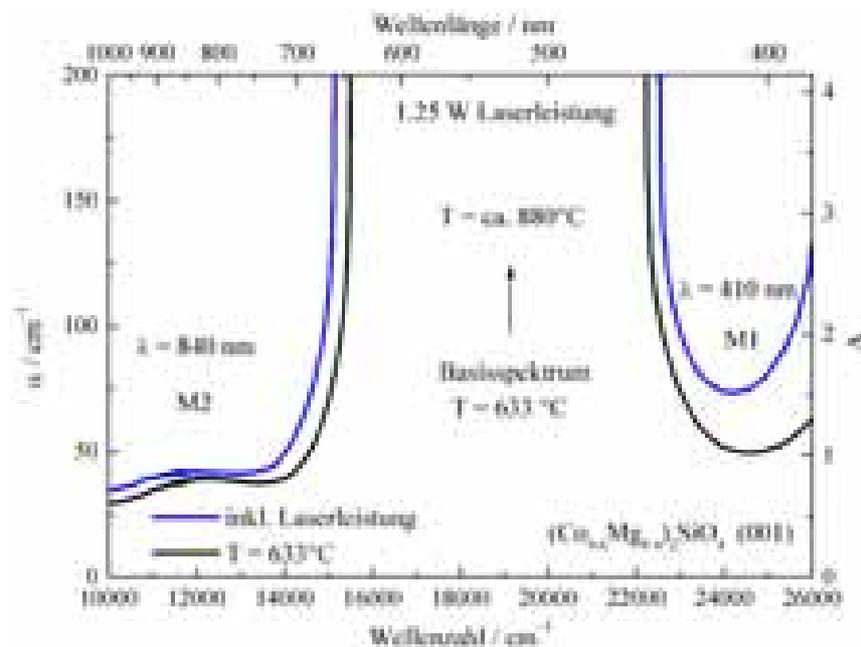


Abb. 4.42: Absorptionsspektren des Systems $(\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_2\text{SiO}_4$ (001). Schwarze Linie: $T = 633^\circ\text{C}$. Blaue Linie: Spektrum bei zusätzlicher Einstrahlung von 5W Laserleistung, $T = \text{ca. } 880^\circ\text{C}$ (s. Abb. 4.42)

Kinetische Messungen am Cobaltmagnesiummolvlin

Abbildung 4.43 zeigt ein Temperatursprungexperiment am System $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($x = 0.6$), bei dem die Extinktion bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (840 nm, M2-Platz) als Funktion der Zeit vermessen wurde. Die Probe wurde mit dem CO_2 -Laser bei einer Leistung von 5W für 20 Minuten bestrahlt. Infolge dessen steigt die Extinktion der Probe sprunghaft von 0.78 auf 0.84 an. Nach 24 Minuten wurde der Laser ausgeschaltet. Die Extinktion fällt zunächst sprunghaft und erreicht in den verbleibenden 40 Minuten des Experiments deutlich langsamer den Ausgangswert von $A = 0.78$.

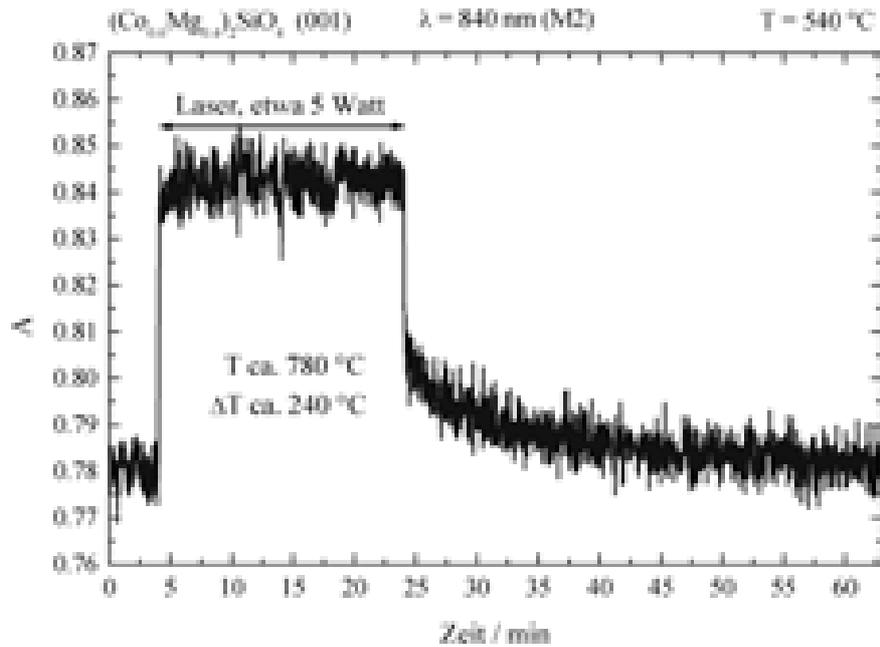


Abb. 4.43: Kinetisches Experiment bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (Extinktion bei 840 nm, M2-Platz). Schneller Temperatursprung von 540°C (Basistemperatur) auf etwa 780°C bei 5W Laserleistung

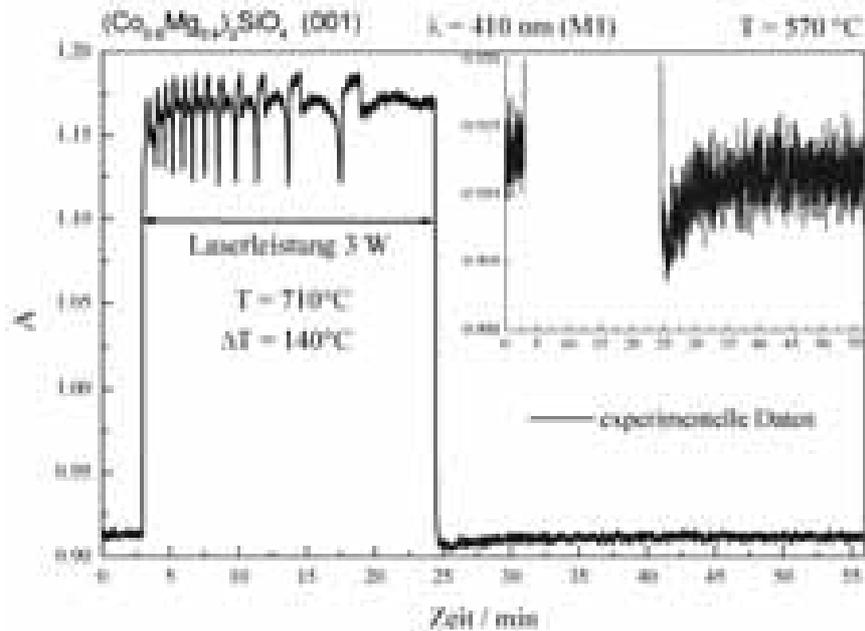


Abb. 4.44: Kinetisches Experiment bei $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ (Extinktion bei 410 nm, M1-Platz). Schneller Temperatursprung von 570°C (Basistemperatur) auf etwa 710°C bei 3W Laserleistung

In Abbildung 4.44 ist ein weiteres Temperatursprungexperiment dargestellt. Die Temperatur wird sich durch die zusätzliche Einstrahlung des Lasers (3 W Laserleistung) sprunghaft von 570°C auf 710°C erhöht. Im Unterschied zum vorherigen Experiment wurde hier die Extinktion bei $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ (410 nm, M1-Platz) verfolgt. Die Änderung der Extinktion während des Temperatursprungs ist mit $\Delta A \sim 0.25$ jedoch deutlich größer als im Experiment zuvor (ΔA

~ 0.06). Die Stärke (integrale Absorptionsintensität) des zugrunde liegenden elektronischen Übergangs bei $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ (M1-Platz) und somit auch der Extinktionskoeffizient ε zeigt eine deutlich größere Temperaturabhängigkeit. Nach dem Abschalten des Lasers fällt die Extinktion sprunghaft zurück, steigt danach jedoch im weiteren Zeitverlauf wieder auf den Ausgangswert an und zeigt damit im Vergleich zur M2-Platzbeobachtung das umgekehrte Verhalten (s. Abb. 4.44, Ausschnitt oben rechts). Im nächsten Abschnitt werden die Relaxationsexperimente qualitativ ausgewertet.

Auswertung der Temperatursprungexperimente

Nach dem Gesetz von Lambert-Beer (2-2) hängt die Extinktion sowohl vom molaren Extinktionskoeffizienten ε , als auch von der Konzentration c der absorbierenden Teilchen ab (s. Kap. 2.2.1). Die Zeitabhängigkeit der Extinktion in den Temperatursprungexperimenten wird entscheidend durch die Temperaturabhängigkeiten (und somit auch Zeitabhängigkeiten) von ε und c bestimmt:

$$A(T, t) = \varepsilon(T, t) \cdot c(T, t) \cdot d. \quad (4-14)$$

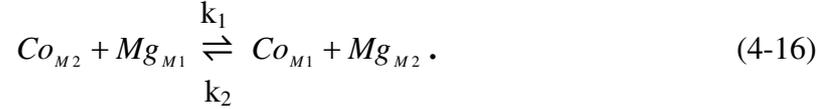
Zunächst werden für die Zeitabhängigkeiten von ε und c einfache Exponentialfunktionen eingeführt. Es ergibt sich folgende allgemeine Beziehung:

$$A(t) = \left[(\varepsilon_0 - \varepsilon_1) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_\varepsilon}\right) + \varepsilon_1 \right] \cdot \left[(c_0 - c_1) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + c_1 \right] \cdot d. \quad (4-15)$$

Gleichung (4-15) beschreibt Relaxationsprozesse zwischen den thermodynamischen Gleichgewichtszuständen 0 und 1. Die Indizes 0 und 1 beziehen sich auf Extinktionskoeffizienten bzw. Konzentrationen im Ausgangszustand 0 bzw. im Endzustand 1. Ein quantitatives Maß für die Zeitabhängigkeiten von ε und c stellen die Relaxationszeiten (τ_ε bzw. τ_c) dar.

Elektronische Prozesse und Schwingungseigenschaften bestimmen die energetische Lage, Halbwertsbreite, Kurvenform und schließlich auch die Stärke (integrale Absorptionsintensität) von Absorptionsbanden. Die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ε in Festkörpern beruht auf Veränderungen der elektronischen Eigenschaften bzw. der Schwingungsstruktur der absorbierenden Systeme, die in sehr kurzen Zeiträumen relaxieren können (typisch sind 10^{-15} bzw. 10^{-12} s; Meschede 2004; Atkins 1996). Der Extinktionskoeffizient ε folgt daher unmittelbar den laserinduzierten Temperaturänderungen, die typischerweise in einigen Sekunden abgeschlossen sind.

In der Olivinstruktur liegen mit M1 und M2 zwei kristallographisch und somit energetisch nicht äquivalente Kationenpositionen vor. Sowohl Mg^{2+} als auch Co^{2+} können im Cobaltmagnesiumolivin diese Gitterlagen besetzen. Die folgende Austauschreaktion beschreibt die Verteilung der zwei Ionensorten auf die M1- und M2-Untergitter:



Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 beschreiben die Hin- bzw. Rückreaktion der Kationenverteilung in Co-Olivinen. Die Gleichgewichtskonstante K_{KV} für die Kationenverteilung kann mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes formuliert werden:

$$K_{KV} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[Co_{M1}^\infty] \cdot [Mg_{M2}^\infty]}{[Co_{M2}^\infty] \cdot [Mg_{M1}^\infty]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{KV}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{KV}^0 - T \cdot \Delta S_{KV}^0}{RT}\right). \quad (4-17)$$

Hier ist ΔG_{KV}^0 die Freie Standardreaktionsenthalpie, ΔH_{KV}^0 ist die Standardenthalpie und ΔS_{KV}^0 ist die Standardentropie der Kationenaustauschreaktion. Der hochgestellte Index ∞ kennzeichnet das thermodynamische Gleichgewicht. Gleichung (4-17) gilt jedoch nur für ideale Mischbarkeit auf den Untergittern (Aktivitätskoeffizienten gleich eins).

Müller-Sommer et al. (1997), Boström (1989), Ghose und Wan (1974) und Miyake et al. (1987) untersuchten Cobaltolivine mit ex-situ-Röntgenmethoden. Den Untersuchungen zufolge besetzt Co^{2+} bevorzugt die M1-Gitterlage. Zusätzlich gibt es in diesen Arbeiten Hinweise darauf, dass sich das Gleichgewicht der Kationenaustauschreaktion bei Temperaturerniedrigung nach rechts verschiebt (Hinreaktion, Gl. (4-16)). Stört man das thermodynamische Gleichgewicht durch einen Temperatursprung, so stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein.

M2-Platzbeobachtung (schematisch) und Vergleich mit dem Experiment

Zur Herleitung der Verhältnisse für den M2-Platz werden in Gleichung (4-15) die Co^{2+} -Konzentration auf dem M2-Untergitter eingesetzt mit $c_0 = c_{M2}^{T_0}$, $c_1 = c_{M2}^{T_1}$, $\varepsilon_0 = \varepsilon_{M2}^{T_0}$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_{M2}^{T_1}$:

$$A_{M2}(t) = \left[(\varepsilon_{M2}^{T_0} - \varepsilon_{M2}^{T_1}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_\varepsilon}\right) + \varepsilon_{M2}^{T_1} \right] \cdot \left[(c_{M2}^{T_0} - c_{M2}^{T_1}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + c_{M2}^{T_1} \right] \cdot d. \quad (4-18)$$

Der Kationenplatz M2 wird als tiefgestellter Index hinzugefügt, sowie die Temperatur des Ausgangszustandes T_0 bzw. des Endzustandes T_1 als hochgestellter Index ergänzt.

In Abbildung 4.45 ist schematisch das Zeitverhalten der Extinktion während eines Relaxationsexperiments dargestellt, bei dem die Co^{2+} -Konzentration auf dem M2-Platz spektroskopisch verfolgt wird. Hier wird sowohl die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten und die der Cobaltkonzentration auf der M2-Gitterlage nach (4-18) für $\tau_\epsilon \ll \tau_c$ berücksichtigt. A_0 und A_1 sind Gleichgewichtsextinktionen bei T_0 (eingeschaltetem Laser) bzw. bei T_1 nach abgeschlossener Relaxation der Kationenverteilung. Der CO_2 -Laser wird im Zeitraum zwischen t_0^* und t_0 aktiviert. Durch das Ausschalten des Lasers ($t > t_0$) wird der Gleichgewichtszustand bei A_0 gestört.

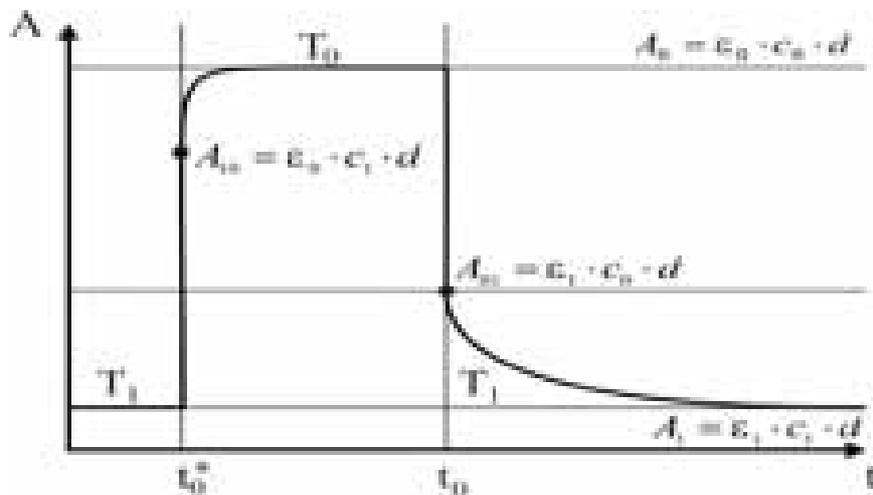


Abb. 4.45: Schematische Darstellung eines idealen Temperatursprungexperiments für ($\tau_\epsilon \ll \tau_c$), M2 Platzbeobachtung

Die Relaxationskinetik beschreibt das Zeitgesetz nach dem A_0 in die neue Gleichgewichtssituation bei A_1 überführt wird. Wenn τ_c hinreichend groß ist im Vergleich zu τ_ϵ , dann wird nach (4-18) erwartet, dass die zwei Teilprozesse $\epsilon(T,t)$ und $c(T,t)$ gut im Zeitgesetz unterschieden werden können. In diesem Fall ergibt sich für $t > t_0$ ein Knickpunkt A_{01} bei dem angenommen werden kann, dass der Extinktionskoeffizient ϵ bereits im neuen Gleichgewicht ist (ϵ_1, T_1), aber c_{M2} noch näherungsweise der Ausgangskonzentration entspricht (c_0 auch bei T_1). Beim Aufheizsprung ist bei A_{10} eine vergleichbare Situation denkbar: ϵ ist bereits im neuen Gleichgewicht (ϵ_0, T_0), c_{M2} ist noch unverändert geblieben (c_1 auch bei T_0). Allerdings muss hier auch die Bedingung $\tau_\epsilon \ll \tau_c$ gewährleistet sein, was bei der höheren Temperatur T_0 zu überprüfen ist.

Mit Hilfe des qualitativen Modells nach Gleichung (4-18) kann der Knickpunkt ($A_{01} \cong 0.8$) in den experimentellen Daten und die Kurvenform der Relaxationskinetik gut beschrieben werden (s. Abb. 4.44). Aufgrund der mangelnden Stabilität der Laserleistung während der

Einstrahlphase wird der Aufheizsprung hier nicht näher diskutiert. Die sprunghafte Änderung der Extinktion ist durch den Beitrag von ε zu erklären. Im Experiment liegt t_0 bei etwa 24 Minuten. Für $t \geq t_0 = 24$ min nimmt die Extinktion dagegen deutlich langsamer mit der Zeit ab (s. Abb. 4.43). Dieser zweite Teil der kinetischen Daten wird durch die Relaxation der Kationen erklärt. Bei Temperaturniedrigung wird das Gleichgewicht der Kationenverteilung (s. Gl. (4-16)) nach rechts verschoben. Die Konzentration von Co^{2+} auf dem M2-Untergitter nimmt daher ab. Der Zeitverlauf in Abbildung 4.43 entspricht qualitativ den Erwartungen einer schnellen Änderung der Extinktion (ε) und einer langsameren Änderung der Konzentration (Kationenverteilung). Somit kann die Relaxationskinetik der Kationenverteilung bei $T = 540^\circ\text{C}$ und $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ für $t > t_0$ als geschwindigkeitsbestimmender Schritt direkt im Experiment beobachtet werden.

M1-Platzbeobachtung (schematisch) und Vergleich mit dem Experiment

Abbildung 4.46 zeigt schematisch ein Temperatursprungexperiment, bei dem die Zeitabhängigkeit eines typischen M1-Übergangs beobachtet wird. Auch hier ergeben sich Gleichgewichtsextinktionen A_0 (bei T_0) und A_1 (bei T_1). Die sprunghafte Änderung des Extinktionskoeffizienten zwischen ε_0 (T_0) und ε_1 (T_1) führt zum Extinktionsminimum A_{01} ($t > t_0$) bzw. -maximum A_{10} ($t > t_0^*$) und ist wie im vorherigen Abschnitt durch die Temperaturabhängigkeit von ε zu erklären. Im Zuge der Hinreaktion, die nach Gleichung (4-16) bei Temperaturniedrigung zu erwarten ist, nimmt bei der M1-Platzbeobachtung allerdings die Co-Konzentration auf dem M1-Untergitter zu.

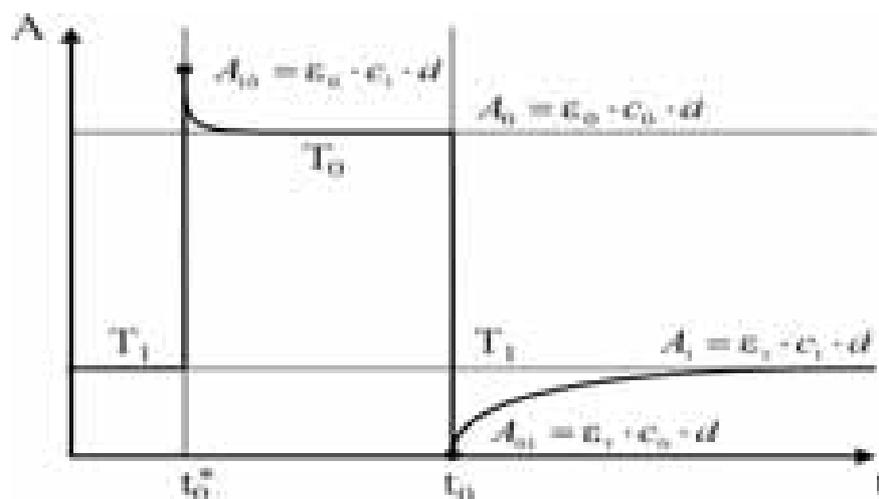


Abb. 4.46: Schematische Darstellung eines idealen Temperatursprungexperimentes ($\tau_e \ll \tau_c$), M1 Platzbeobachtung

Auch die M1-Platzbeobachtung kann mit einem Zeitgesetz des Typs (4-15) beschrieben werden. Wenn in (4-15) die Co^{2+} -Konzentrationen auf dem M1-Untergitter eingesetzt werden, ergibt sich der folgende Zusammenhang mit $c_0 = c_{M1}^{T_0}$, $c_1 = c_{M1}^{T_1}$, $\varepsilon_0 = \varepsilon_{M1}^{T_0}$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_{M1}^{T_1}$:

$$A_{M1}(t) = \left[(\varepsilon_{M1}^{T_0} - \varepsilon_{M1}^{T_1}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_\varepsilon}\right) + \varepsilon_{M1}^{T_1} \right] \cdot \left[(c_{M1}^{T_0} - c_{M1}^{T_1}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + c_{M1}^{T_1} \right] \cdot d. \quad (4-19)$$

Ähnlich wie bei der M2-Platzbeobachtung bestimmt die Größe der Relaxationszeiten τ_ε und τ_c , ob die Beiträge von $\varepsilon(t)$ bzw. $c(t)$ aufgrund unterschiedlicher Zeitabhängigkeiten im kinetischen Experiment separiert werden können.

Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt auch in diesem Fall, dass das qualitative Modell geeignet ist, das Zeitgesetz der Relaxationskinetik zu erklären. Die stärkere Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten bei $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ entspricht den Erwartungen eines typischen vibronischen Übergangs von Cobalt auf der M1-Gitterlage (Kap. 2.2.8). Aus Abbildung 4.44 ist zu entnehmen, dass im Experiment $t \geq t_0 = 24 \text{ min}$ die zwei Teilprozesse $\varepsilon(T,t)$ und $c(T,t)$ unterschieden werden können ($\varepsilon(t)$ nimmt ab, $c(t)$ nimmt zu). Somit kann bei $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ die Zunahme von c_{M1} als geschwindigkeitsbestimmender Schritt im Experiment für $t > t_0$ direkt verfolgt werden (Kationenaustauschreaktion).

Die qualitative Analyse der Relaxationsexperimente verdeutlicht, dass für $t > t_0$ (im Abkühlprozess) sowohl bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 840 \text{ nm}$, M2) als auch bei $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 410 \text{ nm}$, M1) die Relaxation der Kationenverteilung des Cobaltmagnesiumolivins als geschwindigkeitsbestimmender Schritt spektroskopisch verfolgt werden kann.

Quantitative Auswertung der Temperatursprungexperimente – Abkühlprozess

Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten während der Aufheizphase (limitierte Stabilität der Laserleistung) werden im Folgenden nur die kinetischen Daten des Abkühlprozesses quantitativ ausgewertet. Vor dem Ausschalten des Lasers befindet sich der Kristall im Gleichgewicht bei T_0 mit der Extinktion $A_0 = \varepsilon_0 \cdot c_0 \cdot d$. Nach abgeschlossener Relaxation hat die Probe die Temperatur T_1 bei einer Extinktion von $A_1 = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot d$ (s. Abb. 4.45 und 4.46). Um eine Fitfunktion zu erhalten, wird der allgemeine Ausdruck (4-15) ausmultipliziert und umgeformt. Es ergibt sich:

$$A(t) = (A_0 + A_1) \cdot \exp\left[-t \cdot \left(\frac{1}{\tau_\varepsilon} + \frac{1}{\tau_c}\right)\right] - A_1 \cdot \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_\varepsilon}\right) + \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \right] + A_1 \quad (4-20)$$

$$+ A_{01} \cdot \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) - \exp\left[-t \cdot \left(\frac{1}{\tau_\varepsilon} + \frac{1}{\tau_c}\right)\right] \right\} + A_{10} \cdot \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau_\varepsilon}\right) - \exp\left[-t \cdot \left(\frac{1}{\tau_\varepsilon} + \frac{1}{\tau_c}\right)\right] \right\}.$$

Diese Funktion (4-20) enthält die Knickpunkte $A_{10} = \varepsilon_0 \cdot c_1 \cdot d$ bzw. $A_{01} = \varepsilon_1 \cdot c_0 \cdot d$. A_{10} kann experimentell nur aus der Kinetikkurve des Aufheizprozesses entnommen werden (s. Abbildung 4.45 bzw. 4.46). In der vorliegenden Arbeit konnten die Aufheizsprünge nicht ausgewertet werden. Daher wird A_{10} durch A_0 , A_1 und A_{01} ausgedrückt, es gilt:

$$A_{10} = \frac{A_1}{A_{01}} \cdot A_0 = \frac{c_1}{c_0} \cdot A_0. \quad (4-21)$$

Gleichung (4-20) kann benutzt werden, um die Relaxationsexperimente quantitativ auszuwerten. Die laserinduzierten Temperatursprünge (und damit die Änderung von ε) sind bereits nach wenigen Sekunden abgeschlossen. Allerdings kann angenommen werden, dass sich auch in dieser vergleichsweise kurzen Zeit die Kationenverteilung bereits verändert hat.

Die kinetischen Daten aus den Relaxationsexperimenten wurden mit Gleichung (4-20) quantitativ ausgewertet. Die Datenauswertung wurde durch nichtlineare Regression mit dem Programm Mathematica[®] 5.0 der Firma Wolfram Research durchgeführt. Zuvor wurden die Startparameter für die eigentliche Datenanpassung mit dem Programm Mathcad[®] 2000 Student Edition der Firma Mathsoft ermittelt. In Abbildung 4.47 ist eine so erhaltene Regressionskurve für den Abkühlprozess eingezeichnet worden.

Es zeigt sich, dass eine gute Datenanpassung mit Gleichung (4-20) möglich ist. Für die Relaxationszeiten ergibt sich: $\tau_\varepsilon = 4.7 \pm 0.5$ s, $\tau_c = 541 \pm 21$ s. Die Relaxationszeit τ_c ist etwa um den Faktor 115 größer als τ_ε . Daher kann in diesem Experiment der schnelle Temperatursprung sehr gut von der Kinetik der Kationenverteilung unterschieden werden. Es bildet sich ein ausgeprägter Knickpunkt A_{01} in der Kinetik heraus. Die Kationenaustauschkinetik kann als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für längere Reaktionszeiten $t \geq t_0 = 24$ min direkt im Experiment beobachtet werden.

Abbildung 4.48 zeigt ein Temperatursprungexperiment, das bei einer höheren Temperatur von 628°C durchgeführt wurde. Der Ausgangszustand (A_0) wird in diesem Experiment deutlich schneller in den Endzustand (A_1) überführt. Bei der höheren Basistemperatur umfasst die Relaxationskinetik der Kationenverteilung einen Zeitraum von etwa 4 Minuten mit Relaxationszeiten von $\tau_\varepsilon = 2.8 \pm 0.4$ s und $\tau_c = 39 \pm 8$ s ($T_1 = 628^\circ\text{C}$). Der Knickpunkt bei $A_{01} = 0.821 \pm 2 \cdot 10^{-3}$ ist nicht mehr so deutlich in der Kinetik zu erkennen.

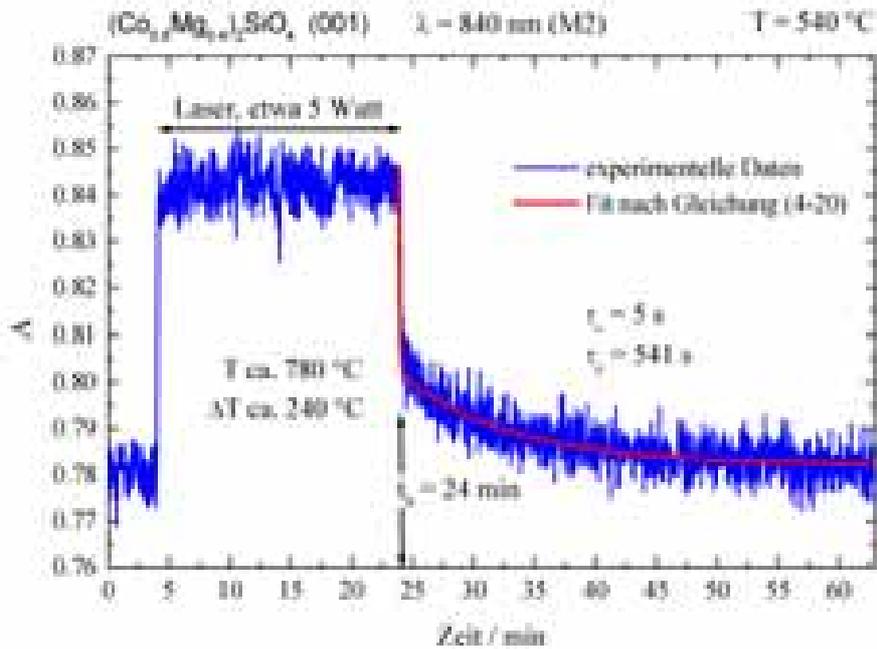


Abb. 4.47: Kinetisches Experiment bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (Extinktion bei 840 nm, M2-Platz). Schneller Temperatursprung von 780°C (zusätzliche Einstrahlung von 3W Laserleistung) auf etwa 540°C

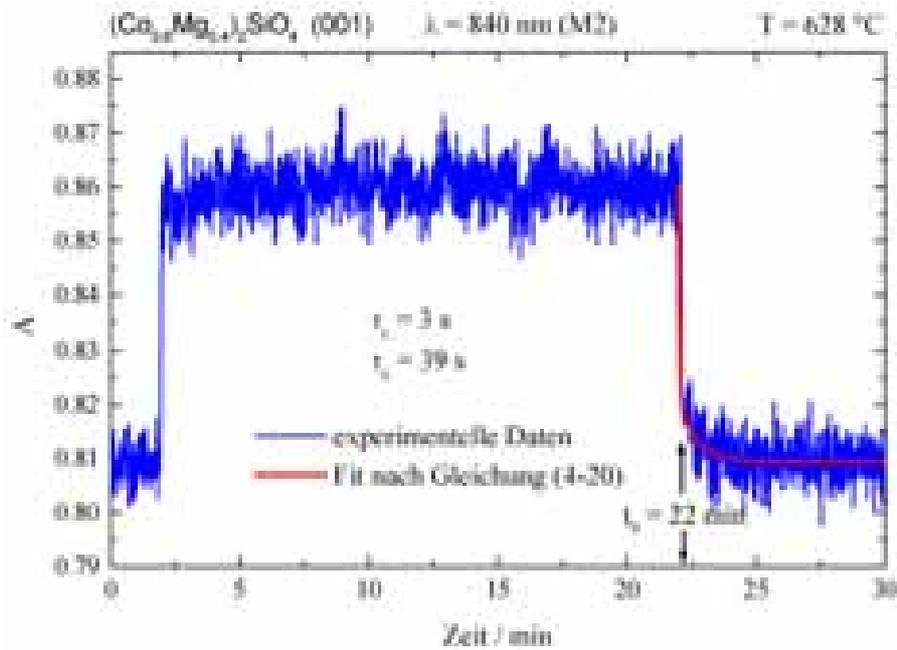


Abb. 4.48: Kinetisches Experiment bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (Extinktion bei 840 nm, M2-Platz). Schneller Temperatursprung von 780°C (zusätzliche Einstrahlung von 5W Laserleistung) auf etwa 628°C

Die Kinetik der Kationenverteilung wurde systematisch in einem Temperaturbereich von $512 \leq T_1 / ^\circ\text{C} \leq 628 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Eine Auswertung der Kinetikkurven mit Gleichung (4-20) zeigt, dass im betrachteten Temperaturbereich Relaxationszeiten von $1193 \geq \tau_c / \text{s} \geq 39$

beobachtet werden, die insgesamt knapp 3 Größenordnungen umfassen. Abbildung 4.49 zeigt die reziproke Relaxationszeit $1/\tau_c$ in einer Arrhenius-Auftragung. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang bei einer Aktivierungsenergie von $172 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (M2).

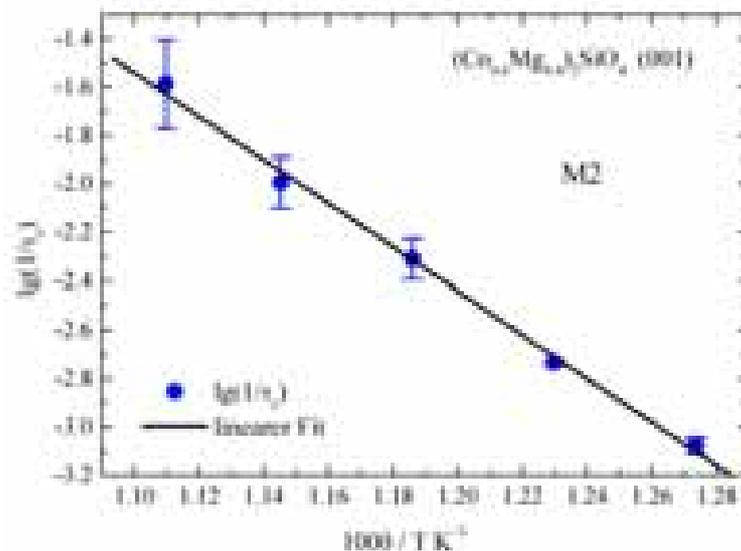


Abb. 4.49: Arrhenius-Auftragung der reziproken Relaxationszeit $1/\tau_c$ (M2). Blau: $\lg(1/\tau_c)$ Schwarz: linearer Fit. $E_A = 172 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1.78 \pm 0.06 \text{ eV}$)

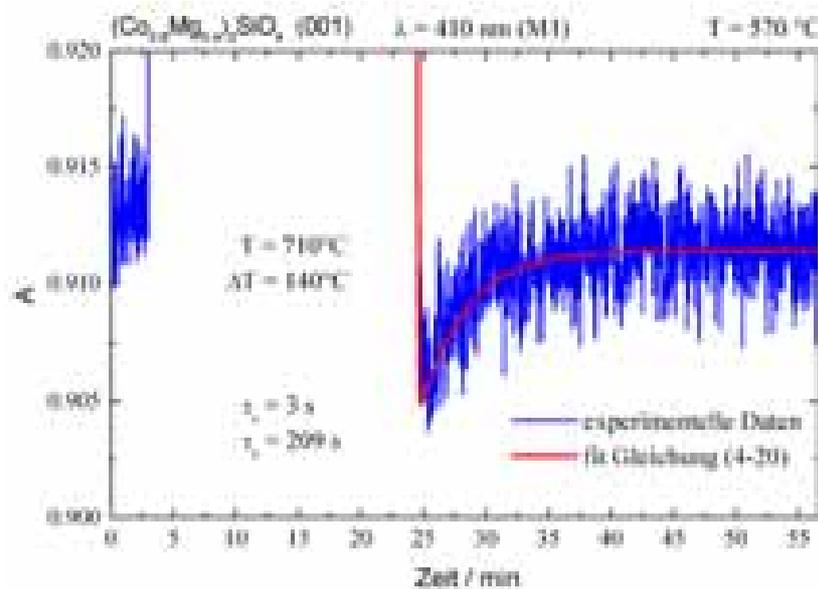


Abb. 4.50: Kinetisches Experiment bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (Extinktion bei 840 nm, M1-Platz). Schneller Temperatursprung von 710°C (Einstrahlung von 3W Laserleistung) auf 570°C .

Mit Gleichung (4-20) können auch Temperatursprungexperimente bei M1-Platzbeobachtung ausgewertet werden (s. Abb. 4.50). Auch hier kann die experimentelle Kurvenform gut angepasst werden. Es ergeben sich Relaxationszeiten von $\tau_e = 3.2 \pm 0.4 \text{ s}$ und $\tau_c = 209 \pm 22 \text{ s}$,

die in guter Übereinstimmung mit isothermen Messungen bei M2-Platzbeobachtung sind ($\tau_e = 4.5 \pm 0.5$ s und $\tau_c = 204 \pm 13$ s).

Formalkinetische Analyse

Gleichung (4.16) kann als Ausgangspunkt der formalkinetischen Analyse der Kationenaustauschreaktion verwendet werden. Falls jedoch Gleichung (4-16) einen Elementarschritt der Kationenaustauschreaktion darstellt, so spricht man von einem direkten Austausch oder Ringtausch. Die Zeitabhängigkeit von $[Co_{M_2}]$ wird durch den folgenden phänomenologischen Ansatz beschrieben:

$$\frac{d[Co_{M_2}]}{dt} = -k_1 \cdot [Co_{M_2}] \cdot [Mg_{M_1}] + k_2 \cdot [Co_{M_1}] \cdot [Mg_{M_2}]. \quad (4-22)$$

Relaxationsprozesse werden durch eine Störung des Gleichgewichts eingeleitet und verlaufen deshalb in der Nähe des Gleichgewichtes. Aus stöchiometrischen Gründen müssen unmittelbar nach der Störung die Konzentrationen aller Komponenten um den gleichen Betrag x vom Gleichgewicht entfernt sein. Mit der Abweichung vom Gleichgewicht x ,

$$[Co_{M_2}] = [Co_{M_2}^\infty] + x; [Mg_{M_1}] = [Mg_{M_1}^\infty] + x, \quad (4-23)$$

$$[Co_{M_1}] = [Co_{M_1}^\infty] - x; [Mg_{M_2}] = [Mg_{M_2}^\infty] - x, \quad (4-24)$$

ergibt sich die folgende Zeitabhängigkeit:

$$\frac{d([Co_{M_2}^\infty] + x)}{dt} = -k_1 \cdot ([Co_{M_2}^\infty] + x) \cdot ([Mg_{M_1}^\infty] + x) + k_2 \cdot ([Co_{M_1}^\infty] - x) \cdot ([Mg_{M_2}^\infty] - x), \quad (4-25)$$

die weiter umgeformt werden kann zu:

$$\frac{d[Co_{M_2}^\infty]}{dt} + \frac{dx}{dt} = -k_1 \cdot [Co_{M_2}^\infty] \cdot [Mg_{M_1}^\infty] + k_2 \cdot [Co_{M_1}^\infty] \cdot [Mg_{M_2}^\infty] \quad (4-26)$$

$$-k_1 \cdot x \cdot ([Co_{M_2}^\infty] + [Mg_{M_1}^\infty]) - k_2 \cdot x \cdot ([Co_{M_1}^\infty] + [Mg_{M_2}^\infty]) + (k_2 - k_1) \cdot x^2.$$

$\frac{d[Co_{M_2}^\infty]}{dt}$ ist ebenso wie $-k_1 \cdot [Co_{M_2}^\infty] \cdot [Mg_{M_1}^\infty] + k_2 \cdot [Co_{M_1}^\infty] \cdot [Mg_{M_2}^\infty]$ gleich null. Zusätzlich

können quadratische Terme in x vernachlässigt werden, da es sich bei x um eine kleine Abweichung vom Gleichgewicht handeln soll. Unter diesen Voraussetzungen kann (4-26) vereinfacht werden mit der Lösung:

$$\frac{dx}{dt} = -\{k_1 \cdot ([Co_{M_2}^\infty] + [Mg_{M_1}^\infty]) + k_2 \cdot ([Co_{M_1}^\infty] + [Mg_{M_2}^\infty])\} \cdot x \quad (4-27)$$

wobei
$$\frac{1}{\tau_c} = k_1 \cdot ([Co_{M_2}^\infty] + [Mg_{M_1}^\infty]) + k_2 \cdot ([Co_{M_1}^\infty] + [Mg_{M_2}^\infty]). \quad (4-28)$$

Hier ist τ_c die Relaxationszeit der Kationenverteilung. Trennung der Variablen, Integration und Berücksichtigung der Randbedingung $t = 0, x = x_0$ führt dann zu:

$$[Co_{M_2}] = ([Co_{M_2}^0] - [Co_{M_2}^\infty]) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) + [Co_{M_2}^\infty], \quad (4-29)$$

oder

$$\frac{[Co_{M_2}] - [Co_{M_2}^\infty]}{[Co_{M_2}^0] - [Co_{M_2}^\infty]} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (4-30)$$

Die Gleichungen (4-29) und (4-30) ergeben sich für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht und besagen, dass die Relaxationskinetik unter diesen Voraussetzungen einem einfach exponentiellen Zeitgesetz folgt. Das gleiche Zeitgesetz erster Ordnung wurde für die Modellierung der Temperatursprungexperimente verwendet und findet sich auch in den Gleichungen des Typs von (4-15).

Diskussion

Kationenverteilung in Olivinen

Die beiden Kationenplätze M1 und M2 im Cobaltmagnesiumolivin sind nicht nur spektroskopisch, sondern auch kristallographisch und somit energetisch nicht gleichwertig. Diese Eigenschaft der Plätze M1 und M2 ist der Grund für die Änderung der Co^{2+} -Konzentration auf den Teilgittern mit der Temperatur. Ghose und Wan (1974), Miyake et al. (1987) und Boström (1989) untersuchten Einkristalle des Systems $(Co_xMg_{1-x})_2SiO_4$ in Abhängigkeit des Cobaltgehalts x durch Röntgenstrukturanalyse. Müller-Sommer et al. (1997) führten ähnliche Studien an polykristallinen (Co,Mg)-Olivinen durch. In diesen ex-situ-Untersuchungen wurde übereinstimmend festgestellt, dass Co^{2+} eine starke Bevorzugung für den M1-Platz aufweist. Zusätzlich gibt es in den oben genannten Arbeiten Hinweise darauf, dass sich das Gleichgewicht der Kationenverteilung bei Temperaturerniedrigung nach rechts verschiebt (Hinreaktion, Gl. (4-16)).

Die in Kapitel 3.4 beschriebene und im Rahmen dieser Doktorarbeit aufgebaute Apparatur erlaubt schnelle, laserinduzierte Änderungen der Proben temperatur. Die sprunghafte Änderung der Proben temperatur ist für die Relaxationsexperimente der Kationenverteilung der entscheidende Parameter. Simultan ermöglicht dieser Aufbau optische in-situ Spektroskopie,

so dass die eigentliche Information in den Messkurven die Extinktion der Probe als Funktion der Zeit ist. Es gibt wenig Beispiele in der Literatur zur optischen in-situ Beobachtung von Kationenaustauschprozessen. Bisher wurden vergleichbare laserinduzierte Untersuchungen lediglich an Spinellen berichtet (Becker, Bäckermann 1995; Bäckermann 1996; Bäckermann, Becker 1998). In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Kationenaustauschreaktion am Cobaltmagnesiumolivin mit Hilfe der optischen in-situ Spektroskopie untersucht.

In Arbeiten von Taran und Rossman (2001) sowie Ullrich et al. (2004) wurden optische Absorptionsspektren am System $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ im Hinblick auf d-d-Übergänge von Co^{2+} im M2- bzw. M1-Untergitter analysiert. Bei der Übergangsenergie von $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (840 nm) liegt nach Ullrich et al. (2004) ein Übergang von Co^{2+} auf dem M2-Platz vor und bei $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ (410 nm) kann schließlich die Hochtemperaturflanke einer M1-Bande beobachtet werden. Für die kinetischen Studien wurde diese Übergangsenergien ausgewählt, da sie nach der Zuordnung von Ullrich et al. (2004) relativ wenig mit benachbarten Banden der jeweiligen anderen Gitterlage überlappen. Optimal für ein spektroskopisches Experiment dieser Art wären Übergänge, bei denen keine Beimischung des jeweils anderen Platzes vorliegt.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Extinktion bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (840 nm) bei Temperaturenniedrigung abnimmt. Dieses Verhalten wird für einen Übergang erwartet, bei dem sich Co^{2+} auf dem M2-Untergitter befindet und die Co^{2+} -Konzentration im Zuge der Hinreaktion der Kationenverteilung abnimmt. Der umgekehrte Trend wird für $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ (410 nm) beobachtet, denn hier nimmt aufgrund der Kationenaustauschreaktion die Co^{2+} -Konzentration auf dem M1-Platz zu.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse zur Kationenaustauschreaktion in der vorliegenden Arbeit, dass die Hinweise aus der Literatur zur Temperaturabhängigkeit der Co^{2+} -Besetzung der Gitterlagen M1 und M2 zutreffend sind. Dieses Ergebnis bestätigt auch die in der Arbeit von Ullrich et al. (2004) vorgeschlagene Zuordnung der Bande bei $\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$ (840 nm) und bei etwa $\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ (410 nm) zu Übergängen von Co^{2+} auf einer M2- bzw. M1-Gitterlage.

Qualitative Analyse der Relaxationsexperimente

Aus den kinetischen Daten geht hervor, dass die Zeitabhängigkeiten der Extinktion in den Relaxationsexperimenten durch zwei unterschiedliche, temperaturabhängige Größen bestimmt werden. Zum einen durch den Beitrag des linearen, dekadischen und molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon(t,T)$ bei der entsprechenden Übergangsenergie und zum anderen durch die Konzentration der absorbierenden Teilchen $c(t,T)$. In diesem Fall handelt es sich um die Co^{2+} -

Konzentration auf den zwei Gitterlagen M1 und M2, je nach Übergangsenergie. Wenn die Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der Zeit schneller abgeschlossen ist, als die Änderung der Konzentration, kann letztere als geschwindigkeitsbestimmender Schritt direkt im Experiment beobachtet werden.

Die Temperaturabhängigkeit von ϵ macht sich in den Messkurven durch sprunghafte Änderung der Extinktion bemerkbar. Bei ϵ handelt es sich um eine Größe, die direkt mit den elektronischen Eigenschaften und der Schwingungsstruktur des absorbierenden Teilchens korrespondiert. Die Änderung des Elektronenzustandes (des Schwingungszustandes) kann viel schneller erfolgen als die laserinduzierten Temperaturänderungen.

Die Aufheizsprünge wurden in dieser Arbeit nicht systematisch ausgewertet, da die begrenzte Leistungsstabilität des CO₂-Lasers eine verlässliche Analyse der Einstrahlungsphase nicht erlaubt.

Quantitative Analyse der Relaxationskinetik

Mit einer Theoriefunktion, die sowohl die Zeitabhängigkeit von ϵ als auch die der Co²⁺-Konzentration auf dem entsprechenden Untergitter enthält, konnten die kinetischen Daten qualitativ erklärt und quantitativ ausgewertet werden. Hier wurden die Zeitabhängigkeiten von ϵ und c durch einfache Exponentialfunktionen ausgedrückt. Diese Auswertungsmethode erlaubte eine gute Anpassung der experimentellen Daten.

Zwei Relaxationszeiten τ_c und τ_e wurden aus den Kurvenfits erhalten und charakterisieren die Zeitabhängigkeit der Konzentration bzw. des Extinktionskoeffizienten. Im untersuchten Temperaturbereich von $512 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 628$ war jeweils der laserinduzierte Temperatursprung schneller als die Konzentrationsänderungen: $\tau_c > \tau_e$. Folglich konnte als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Kationenrelaxation direkt im optischen Experiment beobachtet werden. Für $\tau_c \leq \tau_e$ relaxiert die Kationenverteilung bereits während des Temperatursprungs in die neue Gleichgewichtssituation und könnte demzufolge nicht untersucht werden. Mit typischen Relaxationszeiten von $\tau_e = 3$ bis 5 s ist experimentell eine Obergrenze gegeben, bei der und unterhalb der Kationenrelaxation nicht mehr mit der hier vorgestellten Temperatursprungmethode erfasst werden kann. Mit Hilfe der Arrheniusbeziehung kann extrapoliert werden, bei welcher Temperatur die Kationenverteilung und die thermische Relaxation die gleichen Relaxationszeiten ($\tau_c \cong \tau_e \cong 3\text{s}$) haben. Dieser Fall wird bei einer Temperatur von etwa 674°C erwartet.

Für große Relaxationszeiten τ_c ist die Langzeitstabilität des Messaufbaus von entscheidender Bedeutung. Allerdings liegt die Stärke der Temperatursprungmethoden in der Bestimmung von schnellen Austauschprozessen mit kleinem τ_c , da solche Prozesse nicht durch Abschreckexperimente (*ex-situ*) zugänglich sind. Langzeitmessungen bei tieferen Basistemperaturen wurden deshalb nicht durchgeführt.

Die Relaxationszeit der Kationenverteilung τ_c zeigt im untersuchten Temperaturbereich Arrheniusverhalten mit einer Aktivierungsenergie von $172 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für das strukturell homologe System (Ni,Mg)-Olivin hat Garsche (1994) aus *ex-situ* Experimenten Aktivierungsenergien aus der Geschwindigkeitskonstanten k_0 für die Ordnungsreaktion (Temperaturerniedrigung) ermittelt. Für das System $(\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.7})_2\text{SiO}_4$ wurde für $E_A(k_0)$ $170 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ angegeben und für $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_2\text{SiO}_4$ ergab sich $E_A(k_0)$ $181 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Aktivierungsenergien für die Kationenaustauschreaktion im (Ni,Mg)-Olivin sind von ähnlicher Größe wie im Cobaltmagnesiumolivin.

Formalkinetische Analyse

Die in dieser Arbeit durchgeführte formalkinetische Analyse könnte den direkten Austausch zweier benachbarter Cobalt und Magnesium Kationen oder einen Ringtausch unter Beteiligung von mehreren Ionen darstellen. Eine solche phänomenologische Behandlung von Untergitter-Austauschprozessen in Festkörpern findet sich unter anderem in Arbeiten von Dienes (1955) und von Mueller (1967). Gleichung (4-16) stellt bei einem Mechanismus dieser Art den Elementarschritt der Kationenrelaxation dar. Allerdings würde die benachbarte Umgebung für eine dichte Packung der Kristallbausteine während eines solchen Elementarschrittes stark gestört. Direkte Platzwechselfvorgänge zweier benachbarter Ionen oder ein Ringtauschmechanismus würden daher eine sehr hohe Aktivierungsenergie benötigen und sind deshalb als sehr unwahrscheinlich anzusehen (Schmalzried 1995).

Allerdings lassen sich die kinetischen Daten gut mit einem einfachen exponentiellen Ansatz für die Zeitabhängigkeit der M-Platzfraktionen von Cobalt beschreiben. Ein solches einfaches exponentielles Zeitgesetz kann aus der phänomenologischen Beschreibung des direkten Kationenaustausches für kleine Abweichungen gegenüber dem Gleichgewicht abgeleitet werden (s. Gl. (4-29) und Gl. (4-30)). Die Relaxationszeit der Kationenverteilung τ_c kann aus den Relaxationsexperimenten gewonnen werden. Nach dem formalkinetischen Ansatz ist τ_c eine zusammengesetzte Größe, die neben den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1 auch die Platzfraktionen der Co- und Mg-Ionen enthält (s. Gl (4-28)). Die Platzfraktionen der Ionen sind nicht aus den Messdaten zu gewinnen und daher können die Geschwindigkeitskonstanten

k_1 und k_2 nicht allein aus den optischen Relaxationsexperimenten der vorliegenden Arbeit bestimmt werden.

Die Beteiligung von Punktfehlstellen am Elementarschritt der Kationenaustauschreaktion kann als sehr wahrscheinlich angesehen werden, da die Aktivierungsbarrieren für diese Prozesse deutlich geringer und ein wesentliches Merkmal von Festkörperreaktionen sind. Für eine weitergehende, theoretische Behandlung müssen Differentialgleichungen des Typs (4-22) aufgestellt werden, die jedoch zusätzlich Punktfehlstellen wie Kationenleerstellen oder Zwischengitterteilchen enthalten.

Insgesamt konnte erstmals gezeigt werden, dass die optische in-situ Spektroskopie eine geeignete Methode darstellt, die Kationenverteilung in Olivinen zu untersuchen. Schnelle laserinduzierte Temperatursprünge sind eine wichtige Voraussetzung dafür, dass kleine Relaxationszeiten (schnelle Austauschprozesse) im Experiment charakterisiert werden können.

4.3 Untersuchungen am Neodymgalliumoxid, NdGaO₃

In diesem Kapitel werden orientierte Einkristalle des Neodymgalliumoxids (NdGaO₃) mit Hilfe der optischen Hochtemperaturspektroskopie untersucht. Im nachfolgenden Kapitel 4.3.1 werden die Raumtemperaturspektren dargestellt und die zahlreichen elektronischen Übergänge des Nd³⁺ zugeordnet. In Kapitel 4.3.2 wird die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren untersucht und ausgewertet. Die spektroskopischen Besonderheiten von thermisch induzierten Banden im Neodymgallat werden an zwei Beispielen quantitativ untersucht.

4.3.1 Raumtemperaturspektren

Abbildung 4.51 zeigt ein Raumtemperaturspektrum von NdGaO₃ (010), das im Wellenlängenbereich von $3300 \leq \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \leq 45000$ aufgenommen wurde. Der Einkristall wurde im Experiment parallel zur b-Achse (010) mit unpolarisiertem Licht vermessen.

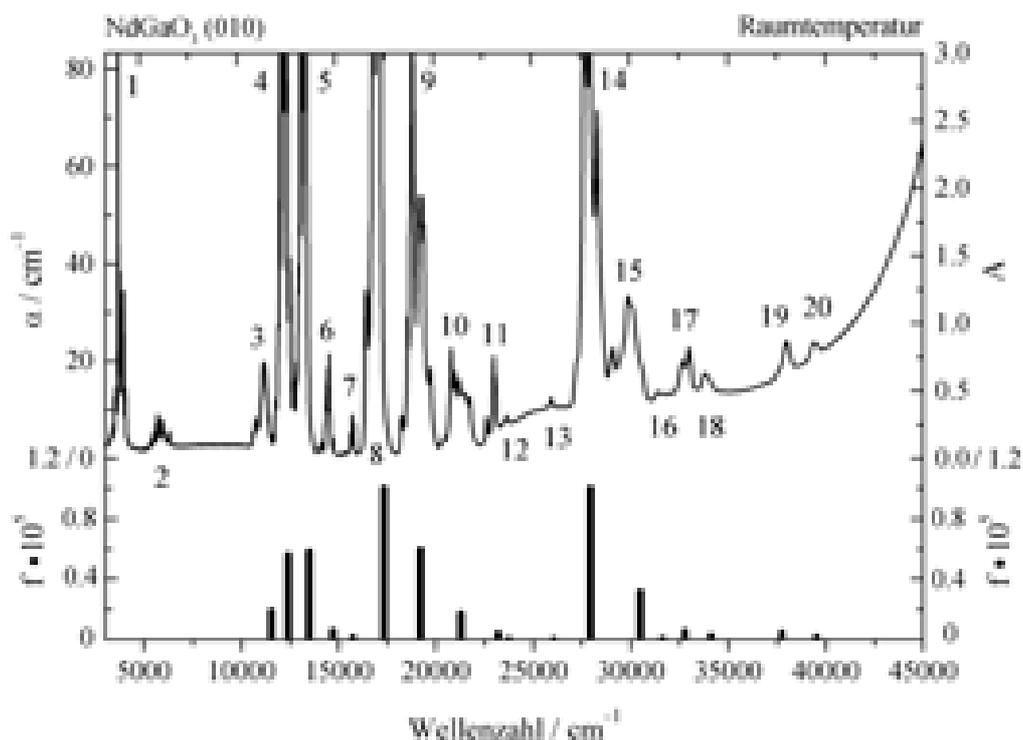


Abb. 4.51: Absorptionsspektrum eines NdGaO₃ (010) Einkristalls (blau) bei Raumtemperatur. Zum Vergleich sind Oszillatorenstärken (schwarz) angegeben, die von Orera et al. (1995 a,b) für NdGaO₃ bestimmt wurden

Es sind etwa 20 Bandensysteme im Spektrum zu erkennen, die nach aufsteigender Energie nummeriert wurden. Die einzelnen Bandensysteme zeigen teilweise eine ausgeprägte Feinstruktur. Insgesamt liegt eine Vielzahl an schmalen und scharfen Absorptionsbanden vor.

Orera et al. (1995 a,b) untersuchten die Systeme NdGaO₃ (001) und Nd:LaGaO₃ (001) mit Hilfe der optischen Spektroskopie im Temperaturbereich $9 \leq T / \text{K} \leq 300$. In dieser Arbeit wurden die Peakflächen der Banden ausgewertet und Oszillatorstärken für die elektronischen Übergänge ermittelt. Zum Vergleich mit dem in dieser Arbeit gemessenen Spektrum wurden die Oszillatorstärken nach Orera et al. (1995 a,b) in Abbildung 4.51 mit eingezeichnet.

Tabelle 4.7: Zuordnung der Bandensysteme 1 bis 20 (s. Abb. 4.51) in NdGaO₃ zu Termsymbolen und Vergleich der mittleren Übergangsenergien $\tilde{\nu}$ bei T = 25°C mit Literaturdaten $\tilde{\nu}_{\text{Lit.}}$ aus Orera et al. (1995 a,b) bei T = 300K.

| Nr. | Termsymbol | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_{\text{Lit.}} / \text{cm}^{-1}$ |
|-----|--|--------------------------------|--|
| 1 | $^4\text{I}_{13/2}$ | 4120 | 4133 |
| 2 | $^4\text{I}_{15/2}$ | 6192 | 6200 |
| 3 | $^4\text{F}_{3/2}$ | 11403 | 11460 |
| 4 | $^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}$ | 12427 | 12422 |
| 5 | $^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}$ | 13391 | 13495 |
| 6 | $^4\text{F}_{9/2}$ | 14675 | 14733 |
| 7 | $^2\text{H}_{11/2}$ | 15913 | 15748 |
| 8 | $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ | 17119 | 17330 |
| 9 | $^2\text{K}_{13/2}, ^4\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{9/2}$ | 19295 | 19194 |
| 10 | $^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{G}_{9/2}, ^2\text{D}_{3/2}, ^2\text{P}_{3/2}, ^4\text{G}_{11/2}$ | 21424 | 21276 |
| 11 | $^2\text{P}_{1/2}$ | 23131 | 23164 |
| 12 | $^2\text{D}_{5/2}$ | 23757 | 23753 |
| 13 | $^2\text{D}_{3/2}, ^2\text{P}_{3/2}$ | 26038 | 26042 |
| 14 | $^4\text{D}_{3/2}, ^4\text{D}_{5/2}, ^2\text{I}_{11/2}$ | 28096 | 27933 |
| 15 | $^4\text{D}_{7/2}, ^2\text{I}_{13/2}, ^2\text{L}_{17/2}, ^2\text{L}_{15/2}$ | 30086 | 30490 |
| 16 | $^2\text{H}_{9/2}$ | 31584 | 31645 |
| 17 | $^2\text{D}_{5/2}, ^2\text{D}_{3/2}$ | 32882 | 32785 |
| 18 | $^2\text{H}_{11/2}$ | 33982 | 34130 |
| 19 | $^2\text{F}_{5/2}$ | 38070 | 37735 |
| 20 | $^2\text{F}_{3/2}$ | 39443 | 39525 |

Die Übergangsenergien der einzelnen Bandensysteme, der Vergleich mit Literaturdaten (Orera et al. 1995 a,b) und die Zuordnung zu elektronischen Termen werden in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Aus den Absorptionsspektren wurden mittlere Termenergien ermittelt, so

dass die Termlagen in Tabelle 4.7 als Energieschwerpunkte zu verstehen sind. Die Termenergien stimmen gut mit den Literaturdaten überein.

Feinstruktur des Terms ${}^4I_{13/2}$

Abbildung 4.52 zeigt einen Ausschnitt des Absorptionsspektrums von NdGaO_3 im nahen Infrarot (Bandensystem 1, Abb. 4.52) zwischen $3300 \leq \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \leq 4700$. In diesem Energiebereich liegt der Term ${}^4I_{13/2}$ des Nd^{3+} . Für $\tilde{\nu} > 3900 \text{ cm}^{-1}$ sind 7 schmale Absorptionsbanden zu erkennen, die mit Kleinbuchstaben a bis g gekennzeichnet wurden. Zusätzlich werden für $\tilde{\nu} < 3900 \text{ cm}^{-1}$ mehrere sehr schwache Banden beobachtet. Die Peakmaxima der Banden a bis g wurden dem Absorptionsspektrum entnommen und werden in Tabelle 4.8 angegeben. Zum Vergleich sind Literaturdaten von Orera et al. (1995 a) aufgeführt.

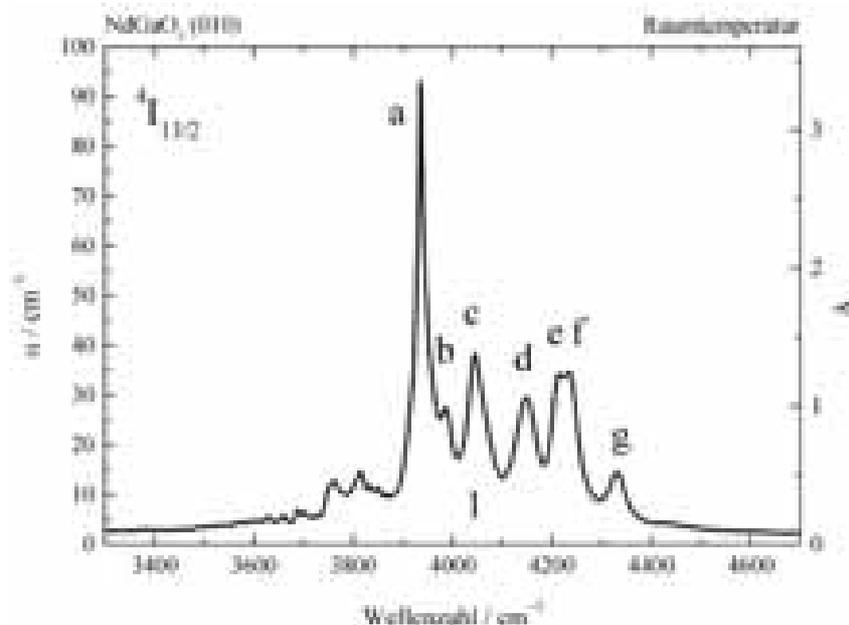


Abb. 4.52: Ausschnitt des Absorptionsspektrums von NdGaO_3 (010), Term ${}^4I_{13/2}$ (Bandensystem 1) zwischen $3300 \leq \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \leq 4700$, $T = 25^\circ\text{C}$. Die Peakmaxima sind mit kleinen Buchstaben (a bis g) gekennzeichnet

Der maximale Entartungsgrad eines Starklevels berechnet sich für Ionen mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen nach Gl. (2-29). Nach dem Theorem von Kramer müssen die Ligandenfeldzustände eines Ions mit ungerader Anzahl an Elektronen mindestens zweifach entartet sein (Kap. 2.2.9). Der maximale Entartungsgrad für den Spaltterm ${}^4I_{13/2}$ (Nd^{3+} , $4f^3$) beträgt somit 7.

Die tatsächliche Aufspaltung der Starklevel durch das Ligandenfeld hängt von der Punktsymmetrie des Kristallplatzes ab (Hüfner 1978). In der niedrigen C_s Punktsymmetrie wird der maximale Entartungsgrad der J-Spaltterme erreicht und es ergeben sich nach (2-29) im Fall

von ${}^4I_{13/2}$ sieben sog. Kramer-Dubletts, die jeweils zweifach energieentartet sind. Diese Feinstruktur des ${}^4I_{13/2}$ -Starklevels mit sieben Absorptionsbanden (a bis g) wird im Absorptionsspektrum tatsächlich beobachtet (Abb. 4.52). Auch der elektronische Grundzustand von Nd^{3+} (${}^4I_{9/2}$) spaltet in seine fünf Kramer-Dubletts auf (Dieke 1968, Hüfner 1978).

Tabelle 4.8: Übergangsenergien der Stark-Dubletts in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ des Terms ${}^4I_{13/2}$ bei $T = 25^\circ C$.

Literaturdaten $\tilde{\nu}_{Lit.}$ von Orera et al. (1995 a,b) sind zum Vergleich aufgeführt, $T = 300K$

| Termsymbol | Bande | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_{Lit.} / \text{cm}^{-1}$ |
|----------------|-------|--------------------------------|---------------------------------------|
| ${}^4I_{13/2}$ | a | 3868 | 3940 |
| | b | 3935 | 4018 |
| | c | 4002 | 4034 |
| | d | 4129 | 4146 |
| | e | 4206 | 4193 |
| | f | 4232 | 4231 |
| | g | 4349 | 4344 |

Besetzungswahrscheinlichkeiten des Grundzustandes ${}^4I_{9/2}$

Mit der Verteilungsfunktion nach Boltzmann Gl. (2-26) kann die Besetzungswahrscheinlichkeit P der elektronischen Terme des Nd^{3+} als Funktion der Temperatur berechnet werden (s. Kap. 2.2.8). Es wurden für den elektronischen Grundterm ${}^4I_{9/2}$ folgende Energieniveaus der Starklevel verwendet: 0, 90, 180, 430 und $545 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (Orera et al. 1995 b). In der Literatur finden sich keine Angaben bezüglich des ${}^4I_{11/2}$ Terms im System $NdGaO_3$. Allerdings sind für das strukturell homologe System $NdAlO_3$ Termenergien von ${}^4I_{11/2}$ bekannt mit 2023, 2097, 2158, 2264, 2323 und 2378 cm^{-1} . Diese wurden für die Auswertung berücksichtigt (Kaminskii 1981). Schließlich wurden für den Term ${}^4I_{13/2}$ Termenergien aus dieser Arbeit verwendet (Tab. 4.8).

Tabelle 4.9: Besetzungswahrscheinlichkeiten P der Kramer-Dubletts des Terms ${}^4I_{9/2}$ bei $T = 25^\circ C$ (nach Gl. (2-26), s. Kap. 2.2.8)

| Nr. | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | P |
|-----|--------------------------------|------|
| 1 | 0 | 0.44 |
| 2 | 90 | 0.29 |
| 3 | 180 | 0.19 |
| 4 | 430 | 0.06 |
| 5 | 545 | 0.03 |

Die Berechnungen zeigen, dass Beiträge höherer Energieterme als ${}^4I_{13/2}$ vernachlässigt werden können, da bei den in dieser Arbeit betrachteten Temperaturen die Besetzungswahrscheinlichkeiten dieser Terme sehr klein sind und sie nicht signifikant zur Zustandssumme beitragen. Tabelle 4.9 gibt die Besetzungswahrscheinlichkeit P für die Kramer-Dubletts des Terms ${}^4I_{9/2}$ bei Raumtemperatur an.

Diskussion

Die optischen Eigenschaften von NdGaO_3 werden im hier betrachteten Energiebereich durch 4f-4f-Übergänge des Nd^{3+} ($4f^3$) erklärt. Die energetische Aufspaltung der Terme wird bei den Lanthanoidionen maßgeblich über die Beiträge der Elektronen- und Spin-Bahn-Wechselwirkung bestimmt (Dieke 1968; Hüfner 1978) (s. Kap. 2.2.3 und 2.2.9). Der Beitrag der Elektronenwechselwirkung zur energetischen Aufspaltung zwischen den Termen kann aus der Lage der Energieschwerpunkte der Bandensysteme ermittelt werden. Im Fall des 4F -Terms ergibt sich aus dem Absorptionsspektrum ein Energieschwerpunkt, der mit 13500 cm^{-1} etwa 5700 Wellenzahlen unterhalb des 4G -Terms liegt (19200 cm^{-1}). Auch für anderen Termlagen können die Energieschwerpunkte ausgewertet werden. Die Abstände zwischen benachbarten Schwerpunkten betragen $4000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$.

Die Spin-Bahn-Kopplung führt zur Aufhebung der J-Entartung der Terme. Im Fall von Nd^{3+} spaltet der Grundterm 4I in vier Starklevel auf (J-Spalterme ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ und ${}^4I_{15/2}$), die sich jeweils um 2000 cm^{-1} in der Energie unterscheiden (Dieke 1968; Kaminskii 1981; Orera et al. 1995 a,b). In dieser Arbeit kann die mittlere Energiedifferenz zwischen ${}^4I_{13/2}$ und ${}^4I_{15/2}$ bestimmt werden, die mit 2072 cm^{-1} in der erwarteten Größenordnung ist. Insgesamt stimmt die energetische Lage der Terme gut mit Literaturdaten für NdGaO_3 überein (Orera et al. 1995 a,b) und entspricht dem typischen Termschema des Nd^{3+} (Dieke 1968; Hüfner 1978) (s. Kap. 2.2.9, Dieke-Diagramm, Abb. 2.7).

Dagegen ist der Einfluss des Ligandenfeldes auf die 4f-4f-Übergänge erwartungsgemäß klein (s. Kap. 2.2.3 und 2.2.9). Die Energieaufspaltung durch das Ligandenfeld kann aus der Breite der Starkmultipletts entnommen werden. Wird der Spalterm ${}^4I_{13/2}$ ausgewertet (Abb. 4.52), ergibt sich z. B. eine Termbreite von 620 cm^{-1} . Bei den dreiwertigen Lanthanoidionen sind Kristallfeldaufspaltungen von mehreren hundert Wellenzahlen typisch (Hüfner 1978, Dieke 1968). Für das Nd^{3+} ist der Beitrag der Elektronenwechselwirkung (Störoperator H_{ER}) an der Energieaufspaltung insgesamt etwas größer als die Spin-Bahn-Kopplung (H_{LS}). Das Ligandenfeld dagegen leistet einen relativ geringen Beitrag zur Energieaufspaltung (H_{LF}). Es

liegt somit mit $H_{ER} \cong H_{LS} > H_{LF}$ (Fall C) der typische Fall einer Lanthanoidverbindung vor (s. Kap. 2.2.3).

Die Feinstruktur des Terms ${}^4I_{13/2}$ besteht aus 7 Absorptionsbanden, die in der niedrigen C_s Punktsymmetrie erwartet werden können (Hüfner 1978). Die energetischen Lagen der sieben Kramer-Dubletts (Stark-Level) sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten (Orera et al. 1995 a,b). Bereits bei Raumtemperatur sind die ersten drei Starklevel des Grundmultipletts ${}^4I_{9/2}$ signifikant besetzt (s. Tab. 4.9). Somit trägt nicht nur der Grundzustand des ${}^4I_{9/2}$ Terms zur optischen Absorption bei Raumtemperatur bei, sondern auch höhere Starklevel dieses Multipletts.

Die zusätzlichen, recht schwachen Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} < 3900 \text{ cm}^{-1}$ sind auf Übergänge aus höheren Kramer-Dubletts zurückzuführen. Allerdings kann auch der Beitrag von vibronischen Seitenbanden an diesen schwachen Übergängen nicht ausgeschlossen werden, da Banden dieser Art sind im Allgemeinen um $50\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben sind (Hüfner 1978).

4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Spektren

Abbildung 4.53 zeigt Absorptionsspektren des Systems NdGaO_3 (010) in Abhängigkeit der Temperatur $20 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 900$. Es fällt auf, dass die Stärke (integrale Absorptionsintensität) einiger Absorptionsbanden mit der Temperatur zunimmt oder Banden wie t_I und t_{II} überhaupt erst bei höheren Temperaturen im Spektrum auftreten. Am Beispiel der Banden t_I und t_{II} wird die Temperaturabhängigkeit von thermisch induzierten Übergängen des NdGaO_3 untersucht. Diese Banden überlappen kaum mit anderen Übergängen und sind deswegen für eine Analyse besonders gut geeignet. Abbildung 4.54 zeigt einen Ausschnitt der Temperaturreihe zwischen 8000 und 10800 cm^{-1} . Neben Bande t_I mit dem Peakmaximum bei $\tilde{\nu} = 9320 \text{ cm}^{-1}$ tritt eine weitere Bande bei $\tilde{\nu} = 10470 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Stärke beider Übergänge nimmt mit der Temperatur zu. Zusätzlich wird noch eine schwache und relativ breite Bande bei etwa 8400 cm^{-1} beobachtet.

Eine etwas kompliziertere Situation liegt bei Bande t_{II} vor (Abb. 4.55). Im hier betrachteten Energiebereich zwischen 24000 und 28000 cm^{-1} entwickelt sich mit steigender Temperatur eine recht intensive Absorptionsbande, deren Maximum bei $\tilde{\nu} = 25800 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Die thermisch induzierte Bande t_{II} überlappt mit den Spin-verbotenen Übergängen ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ bzw. ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ (s. Tab. 4.7). Der nichtlineare Untergrund in diesem Energiebereich ist durch die niederenergetische Flanke des Bandensystems ${}^4D_{5/2}$, ${}^4D_{7/2}$ und ${}^2I_{11/2}$ zu erklären.

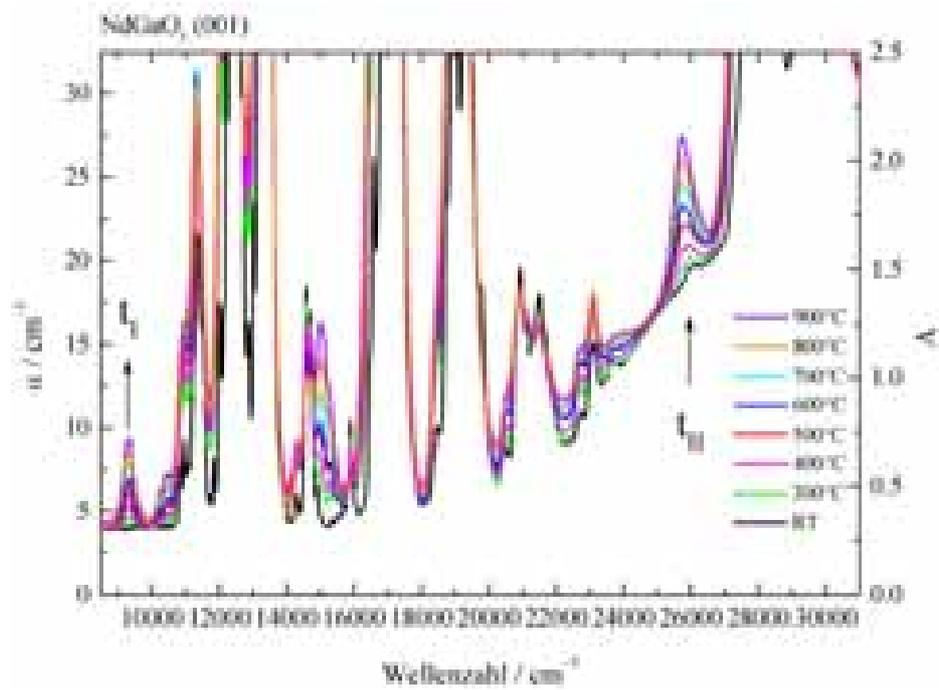


Abb. 4.53: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von NdGaO_3 (010) im Temperaturbereich von $20 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 900$ an Luft

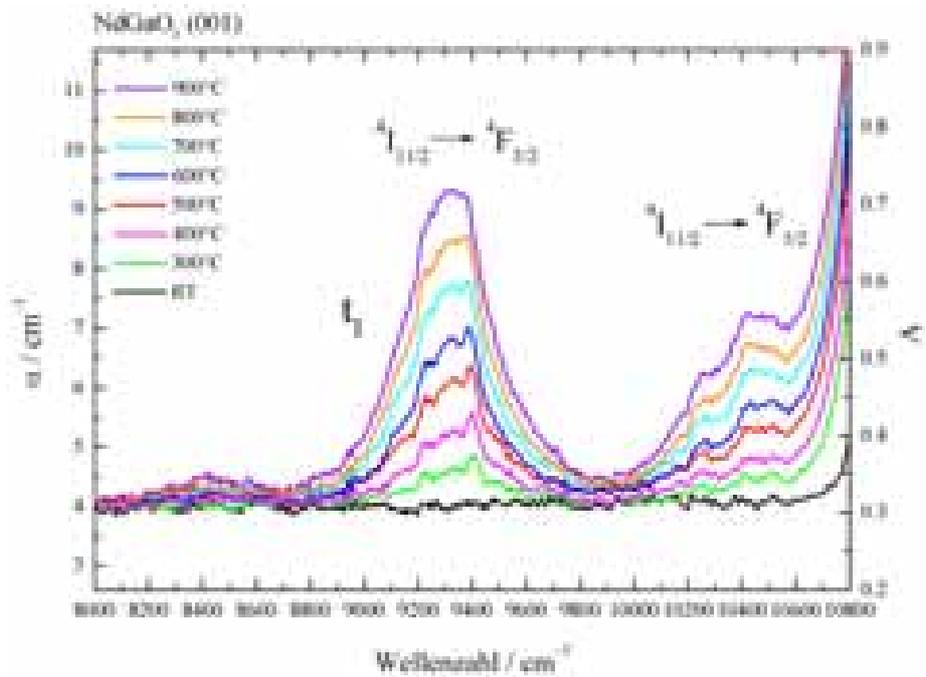


Abb. 4.54: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von NdGaO_3 (001) im Temperaturbereich von $20 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 900$ an Luft. Ausschnitt der Spektrenserie im Energiebereich $8000 \leq \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \leq 10800$, Bereich t_I

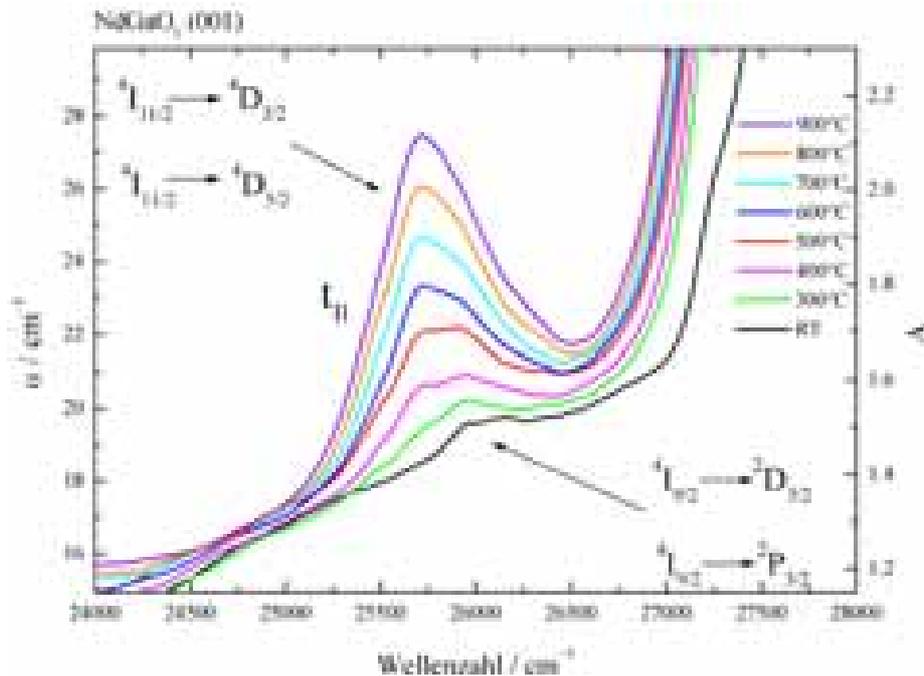


Abb. 4.55: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von NdGaO_3 (001) im Temperaturbereich von $20 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 900$ an Luft. Ausschnitt der Spektrenserie im Energiebereich $24000 \leq \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \leq 28000$, Bereich t_{II}

Besetzungswahrscheinlichkeiten des Terms $^4I_{11/2}$

Im vorherigen Abschnitt wurden für die Analyse der Raumtemperaturspektren die Besetzungswahrscheinlichkeiten P der einzelnen Starklevel des elektronischen Grundterms $^4I_{9/2}$ ermittelt (s. Kap. 4.3.1). Die Berechnung von $P(^4I_{11/2})$ wurde für die Analyse der Hochtemperaturrexperimente auf den ersten angeregten Term $^4I_{11/2}$ ausgedehnt (s. Kap. 2.2.8). Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Hier werden die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Starklevel der Terme $^4I_{9/2}$ ($0 \leq \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \leq 545$) und $^4I_{11/2}$ ($2023 \leq \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \leq 2378$) bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $T = 900^\circ\text{C}$ dargestellt. Bei Raumtemperatur sind nur der Grundterm $^4I_{9/2}$ und hier insbesondere die ersten drei Starklevel besetzt (s. Kap. 4.3.1). Bei 900°C sind auch die 6 Starklevel des Terms $^4I_{11/2}$ merklich thermisch angeregt (s. Abb. 4.56) und zwar mit einer Gesamtbesetzungswahrscheinlichkeit von $P(^4I_{11/2}) \cong 0.1$. Die thermische Besetzung von $^4I_{11/2}$ bei hohen Temperaturen ermöglicht Beiträge zur Extinktion der Probe durch Übergänge aus diesem thermisch angeregten Niveau. Bei Raumtemperatur hingegen bleibt der Term $^4I_{11/2}$ den Berechnungen zufolge nahezu unbesetzt ($P \cong 8 \cdot 10^{-5}$).

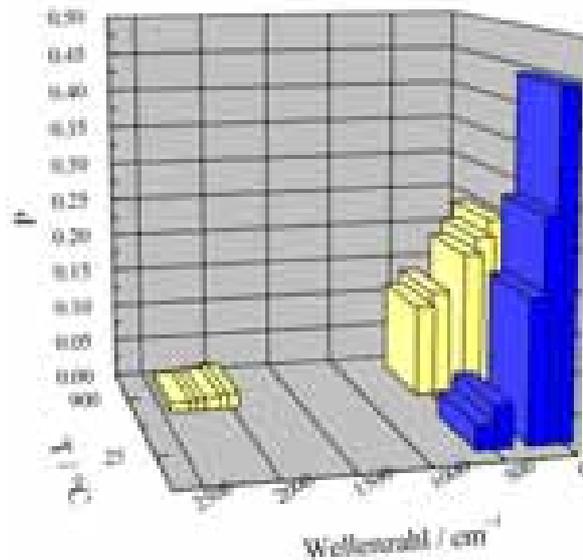


Abb 4.56: Besetzungswahrscheinlichkeiten P der Starklevel der Terme ${}^4I_{9/2}$ ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) und ${}^4I_{11/2}$ (2000 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1}) für $T = 25^\circ\text{C}$ (blau) bzw. $T = 900^\circ\text{C}$ (gelb)

Quantitative Analyse der thermisch induzierten Banden

Die Stärke I_α (integrale Absorptionsintensität) einer Bande ist proportional zur Oszillatorstärke f , die ein quantitatives Maß für die Stärke eines elektronischen Übergangs darstellt. Gleichung (2-14) verbindet beide Größen unter der Voraussetzung, dass ausschließlich der elektronische Grundzustand besetzt ist mit $P = 1$ (s. Kap. 2.2.8). Müssen jedoch zusätzlich höhere elektronische Zustände j berücksichtigt werden, so ist (2-14) durch (2-26) zu erweitern:

$$f = \ln 10 \cdot \frac{4m_e \cdot \epsilon_0 \cdot c_0^2}{N_A \cdot e^2} \cdot \frac{1}{c_i} \cdot \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \alpha_i d\tilde{\nu} \cdot \frac{N}{N_j} \quad (4-31)$$

c_i ist hier in mol / cm^3 einzusetzen ($i = \text{Nd}^{3+}$). Gleichung (4-31) kann in der Weise umgestellt werden, so dass sich die Fläche unter einer Absorptionsbande I_α als Funktion der Oszillatorstärke f , eines Proportionalitätsfaktors C_i und der Besetzungswahrscheinlichkeit P_j ausdrücken lässt:

$$I_\alpha = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \alpha_i d\tilde{\nu} = \frac{N_j}{N} \cdot \frac{N_A \cdot e^2 \cdot c_i}{\ln 10 \cdot 4m_e \cdot \epsilon_0 \cdot c_0^2} \cdot f = P_j \cdot C_i \cdot f \quad (4-32)$$

mit
$$C_i = \frac{N_A \cdot e^2 \cdot c_i}{\ln 10 \cdot 4m_e \cdot \epsilon_0 \cdot c_0^2} \text{ und } P_j = \frac{N_j}{N}.$$

Für eine quantitative Analyse der Temperaturabhängigkeit der Peakflächen mit Gleichung (4-32) wurde die Nd^{3+} Konzentration im System NdGaO_3 mit den Beziehungen (2-5) und (2-6) aus Kristallstrukturdaten von Vasylechko et al. (1999) auf $0.029 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt (s. Kap. 2.2.1). Auf diese Weise kann der Proportionalitätsfaktor C ermittelt werden.

Mit Hilfe von Gl. (2-26) wurde die Besetzungswahrscheinlichkeit P für ${}^4\text{I}_{11/2}$ als Funktion der Temperatur berechnet (s. Abb. 4.56). Schließlich wurde die Fläche unter den Banden t_I und t_{II} ($I_{\alpha,I}$ bzw. $I_{\alpha,II}$) durch numerische Integration als Funktion der Temperatur bestimmt. Durch einen Vergleich der integralen Absorptionsintensität I_α (T) mit den Größen C_i und $P_j(T)$ nach Gleichung (4-32) kann im untersuchten Temperaturbereich geprüft werden, ob die Oszillatorstärke f der thermisch induzierten Banden eine Temperaturabhängigkeit zeigt.

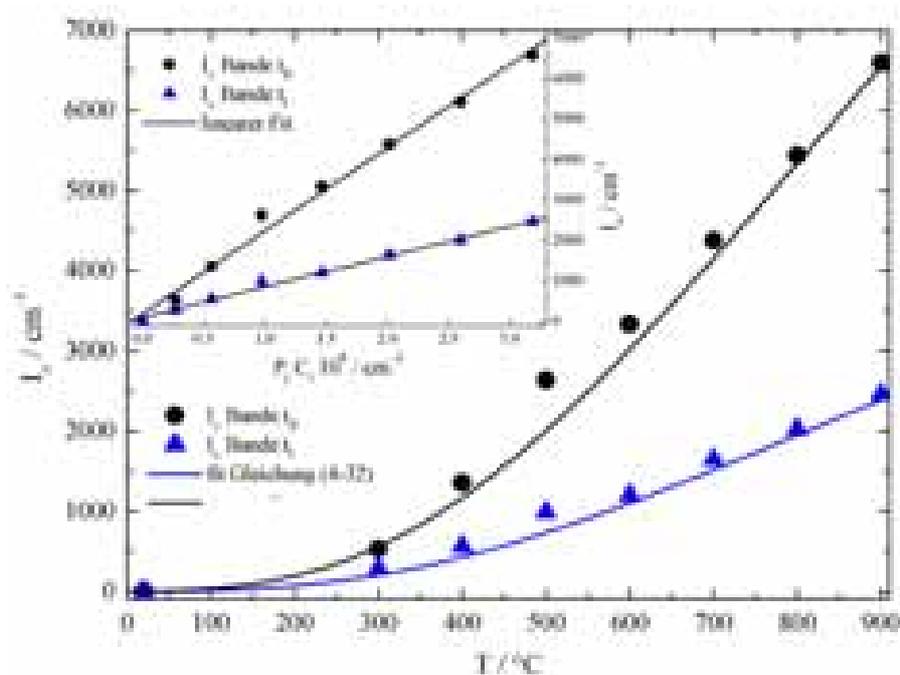


Abb. 4.57: Auftragung der Peakflächen I_α der Banden t_I (schwarze Kreise) und t_{II} (blaue Dreiecke) über der Temperatur. Zusätzlich im oberen Teil der Abbildung I_α über dem Produkt aus B und C

Im oberen Teil von Abbildung 4.57 sind die Peakflächen $I_{\alpha,II}$ von Übergang t_{II} (schwarze Kreise) und $I_{\alpha,I}$ von Übergang t_I (blaue Dreiecke) über dem Produkt $P_j \cdot C$ aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Aus der Steigung kann die Oszillatorstärke der thermisch induzierten Banden gewonnen werden. Es ergeben sich für die thermisch induzierten Banden t_I bzw. t_{II} Oszillatorstärken von $f = 7.50 \cdot 10^{-6}$ bzw. $f = 2.05 \cdot 10^{-5}$. Die Peakflächen der Banden t_I und t_{II} sind im unteren Teil von Abbildung 4.57 als Funktion der Temperatur dargestellt. Das Temperaturverhalten der Stärke der thermisch induzierten Banden kann mit

den zuvor ermittelten Oszillatorstärken gut modelliert werden (schwarze Linie, nach Gl. (4-32)).

Diskussion

Das System NdGaO_3 wurde mit Hilfe der optischen Spektroskopie im Temperaturbereich von $25\text{ °C} \leq T / \text{°C} \leq 900$ untersucht. In der Literatur sind bisher nur zwei Arbeiten bekannt, in denen die optischen Eigenschaften des Neodymgallats untersucht worden sind (Orera et al. 1995 a,b). Hier wurde allerdings der Tieftemperaturbereich von $10\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ betrachtet.

Es wurden bei den Hochtemperaturspektren von NdGaO_3 zahlreiche zusätzliche Absorptionsbanden beobachtet, deren Intensitäten mit der Temperatur anwachsen. Die Anzahl der beobachteten Banden ist somit größer, als für Nd^{3+} in C_s Punktsymmetrie erwartet wird (Hüfner 1978). Typische Ursachen für zusätzliche Banden sind vibronische Seitenbanden (Elektron-Phonon-Kopplung), Verunreinigungen im Kristall und magnetische Dipolübergänge (Dieke 1968; Hüfner 1978). Auf die mögliche Besetzung von höheren elektronischen Zuständen mit der Temperatur hat Dieke (1968) hingewiesen.

Die Energiedifferenz zwischen den thermisch induzierten Übergängen ($T > \text{ca. } 200\text{°C}$) und typischen elektronischen Banden des Grundmultipletts ${}^4I_{9/2}$ (Raumtemperatur) ist ein wichtiges Argument für die Zuordnung der Banden. Der Energieunterschied zwischen Bande t_I und dem benachbarten Übergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ beträgt etwa 2100 cm^{-1} . Eine ähnliche Energiedifferenz von $\Delta\tilde{\nu} = 2300\text{ cm}^{-1}$ wird zwischen Bande t_{II} und dem Übergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, {}^4D_{5/2}$ beobachtet. Bei vibronischen Seitenbanden beträgt ΔE üblicherweise etwa $50\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ und ist somit viel kleiner (Hüfner 1978). Daher kommen vibronische Seitenbanden als Erklärung für die thermisch induzierten Übergänge t_I und t_{II} nicht in Frage. Allerdings entsprechen die beobachteten Energiedifferenzen gut der Energieseparierung von etwa 2100 cm^{-1} zwischen dem Energieschwerpunkt des Grundterms ${}^4I_{9/2}$ und dem ersten angeregten Term ${}^4I_{11/2}$. Die energetische Lage der thermisch induzierten Banden spricht dafür, dass es sich um die folgenden elektronischen Übergänge handelt: ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (t_I) und ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, {}^4D_{5/2}$ (t_{II}).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Stärke der thermisch induzierten Übergänge konnten weitere Informationen gewonnen werden. Die Analyse der Peakflächen zeigte, dass die Temperaturabhängigkeit der Bandenstärke von t_I und t_{II} durch die thermische Besetzung des angeregten Niveaus ${}^4I_{11/2}$ zu erklären ist. Die Stärke der Banden t_I und t_{II} konnte quantitativ ausgewertet werden, indem die Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit

des Terms ${}^4I_{11/2}$ zugrunde gelegt wurde. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die Banden t_I und t_{II} durch Übergänge aus dem thermisch angeregten Niveau ${}^4I_{11/2}$ heraus entstehen.

Mit Hilfe der Proportionalität zwischen der Fläche einer Absorptionsbande und der Oszillatorstärke f konnten Oszillatorstärken für die thermisch induzierten Banden gewonnen werden: $f({}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}) = 7.50 \cdot 10^{-6}$ bzw. $f({}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, {}^4D_{5/2}) = 2.05 \cdot 10^{-5}$. Die Oszillatorstärken dieser Übergänge sind nahezu unabhängig von der Temperatur (s. lin. Fit in Abb. 4.57 und Gl. (4-32). Ein solches Temperaturverhalten der Oszillatorstärken wurde in der Arbeit von Orera et al. (1995 b) nur für das dotierte System $(Nd_xLa_{1-x})GaO_3$ mit $x = 0.01$ beobachtet. Beim $NdGaO_3$ nahmen die Oszillatorstärken (Banden aus dem Grundterm ${}^4I_{9/2}$) mit steigender Temperatur zwischen 10 K und 300 K durchschnittlich um den Faktor 2.7 zu. Dieses Ergebnis ist für f-f-Übergänge des Nd^{3+} in C_s -Punktsymmetrie unerwartet (Platz ohne Inversionszentrum) und konnte von den Autoren nicht erklärt werden.

4f-4f-Banden entstehen durch elektronische Übergänge zwischen 4f-Orbitalen (f: ungerade Parität). Es handelt sich daher um Laporte-verbotene Übergänge (Dieke 1968; Hüfner 1978; Figgis und Hitchman 2000). Die Laporte-Auswahlregel kann entweder statisch oder dynamisch umgangen werden (s. Kap. 2.2.7 und 2.2.8). Vleck (1937) konnte zeigen, dass im statischen Fall die Beimischungen bei 4f-4f-Übergängen überwiegend 5d-Charakter haben. In C_s -Punktsymmetrie (Nd^{3+} in $NdGaO_3$) gibt es kein Inversionszentrum, hier liegt der statische Fall vor. Folglich kann erwartet werden, dass die Stärke (integrale Absorptionsintensität) von 4f-4f Übergängen des Nd^{3+} in $NdGaO_3$ kaum von der Temperatur abhängt (Figgis und Hitchman 2000; Lever 1984). Bei den thermisch induzierten Banden handelt es sich um 4f-4f-Übergänge aus dem ersten angeregten Term ${}^4I_{11/2}$. Die Stärke der thermisch induzierten Banden (der Oszillatorstärke f) ist nicht von der Temperatur abhängig und zeigt somit das erwartete Temperaturverhalten.

Orera et al. (1995 a,b) haben Oszillatorstärken für $NdGaO_3$ im Wellenzahlenbereich $11399 \leq \tilde{\nu} / cm^{-1} \leq 39525$ bestimmt. Für die Übergänge ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ bzw. ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, {}^4D_{5/2}$ wurden von den Autoren Oszillatorstärken von $f = 2.1 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1.1 \cdot 10^{-5}$ angegeben. Die Oszillatorstärken der thermisch induzierten Banden sind mit $f({}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}) = 7.50 \cdot 10^{-6}$ bzw. $f({}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, {}^4D_{5/2}) = 2.05 \cdot 10^{-5}$ gut vergleichbar mit den Literaturdaten für den Grundzustand und liegen in der erwarteten Größenordnung ($f \sim 10^{-6}$) für elektrische Dipolübergänge des Typs 4f-4f (Dieke 1968).

Der magnetische Dipolmechanismus ist für die thermisch induzierten Banden auszuschließen, da zum einen die Oszillatorstärken zu groß sind und zum anderen die quantenmechanische Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ für diese Übergänge verletzt würde (s. Kap. 2.2.7 und 2.2.9).

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen konnten den Nachweis erbringen, dass es sich bei den thermisch induzierten Banden um die Übergänge ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (Bande t_I) und ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}, {}^4D_{5/2}$ (Bande t_{II}) handelt. Es ist dies unseres Wissens die erste Beobachtung der thermisch induzierten Übergänge aus Nichtgrundzustandsmultipletts in Lanthanoidverbindungen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lanthanoidverbindungen Ytterbiumgranat ($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) und Neodymgallat (NdGaO_3) erstmals mit Hilfe der optischen Hochtemperaturmesstechnik untersucht. Der blaue Ytterbiumgranat gehört zur seltenen Klasse der gemischtvalenten Verbindungen, die häufig ungewöhnliche elektronische und optische Eigenschaften zeigen. Ytterbium tritt im blauen Granat sowohl in der dreiwertigen als auch in der zweiwertigen Oxidationsstufe auf. Zusätzliche Absorptionsbanden des blauen Granats sind durch die Präsenz von Yb^{2+} in diesem Material zu erklären. Als mikrophysikalische Ursache für die elektronischen Übergänge des Yb^{2+} kommen 4f-5d Übergänge und / oder (im Fall der farbgebenden Bande) Charge-Transfer-Übergänge (IVCT, $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) in Frage. Der IVCT-Mechanismus kann ausgeschlossen werden, da im Experiment weder die Stärke der Banden bei steigender Temperatur kleiner wird, noch die Halbwertsbreite dem zugrunde liegenden Modell (Hush-Marcus-Theorie) entspricht. Die Zahl der elektronischen Übergänge liegt der Vorstellung zugrunde, dass 4f-5d-Übergänge ($4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$) formal durch die Aufspaltung der 5d-Orbitale durch das Ligandenfeld und durch die Aufspaltung des $4f^{13}$ -Kerns zu beschreiben sind. Die gefitteten Spektren wurden quantitativ ausgewertet. Es ergaben sich die typischen Oszillatorstärken für 4f-5d Übergänge.

Mit der optischen Hochtemperaturspektroskopie konnten im System Neodymgallat erstmals elektronische Übergänge aus dem angeregten Term $^4\text{I}_{11/2}$ von Nd^{3+} beobachtet werden. Der Bereich der in der Literatur bekannten optischen Messungen am Neodymgallat von 10 bis 300 K wurde in dieser Arbeit auf bis zu 1173 K erweitert. Bei hohen Temperaturen wird der angeregte Term $^4\text{I}_{11/2}$ signifikant thermisch besetzt, so dass die elektronischen Übergänge $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/3}$ und $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{D}_{3/2}, ^4\text{D}_{5/2}$ spektroskopisch bestimmt werden konnten. Die Stärke der thermisch induzierten Banden nimmt mit steigender Temperatur zu und korreliert mit der temperaturabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Terms $^4\text{I}_{11/2}$. Die Oszillatorstärken der thermisch induzierten Banden sind dagegen von der Temperatur unabhängig. Dieses Verhalten ist für die Intensität von Laporte-verbotenen elektronischen Übergängen des Nd^{3+} in C_s Punktsymmetrie (kein Inversionszentrum) zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Reaktivität einer Lanthanoidverbindung am Beispiel des Ytterbiumgranats mit Hilfe der optischen in-situ Spektroskopie bei hohen Temperaturen untersucht. Bei der Oxidation des blauen Granats in reinem Sauerstoff (heterogene Festkörperreaktion, fest-gasförmig) wurde die Bildung von Reaktionsfronten im

Kristallinneren (außen transparent, innen blau) beobachtet. Die Kinetik der Oxidationsreaktion verläuft in guter Näherung nach einem parabolischen Zeitgesetz. Mit Hilfe eines verfeinerten Modells der inneren Oxidation nach C. Wagner kann die Oxidationskinetik im gesamten Verlauf der Reaktion quantitativ ausgewertet und als Fitparameter zwei Transportkoeffizienten k_p und D_B gewonnen werden. Die parabolische Wachstumskonstante k_p enthält die chemischen Diffusionskoeffizienten der eindiffundierenden ionischen und elektronischen Defekte (z. B. Sauerstoffleerstellen, Elektronenlöcher) und D_B ist der chemische Diffusionskoeffizient, der den Transport des reduzierten Zustands (Yb^{2+}) beschreibt. Beide Transportkoeffizienten zeigen im untersuchten Temperaturbereich Arrheniusverhalten. Die größere Aktivierungsenergie von D_B weist auf eine limitierte Beweglichkeit des Yb^{2+} hin, die maßgeblich zum Entstehen der Reaktionsfronten bei der Oxidation beiträgt. Die Reduktion des transparenten Granats folgt einem anderen Zeitgesetz. Der chemische Diffusionskoeffizient kann durch Anpassung der Reduktionskinetik mit einer entsprechenden Lösung der Diffusionsgleichung gewonnen werden. Bei der gleichen Reaktionstemperatur liegen die Transportkoeffizienten D (äußere Reduktion) und D_B (verfeinertes Modell der inneren Oxidation) in der gleichen Größenordnung und beschreiben daher beide den Transport des reduzierten Zustands (Yb^{2+}) im Ytterbiumgranat.

Die Reaktivität von Übergangsmetallverbindungen wurde am Beispiel der Systeme $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ mit $x = 1$ bzw. 0.6 untersucht. Durch systematische, sprunghafte Veränderung der Sauerstoffaktivität können in Cobaltolivinen (Co_2SiO_4) Defektkonzentrationen verändert werden, die als zeitliche Änderung der Extinktion spektroskopisch erfasst und verfolgt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde die Defektkinetik des Cobaltolivins erstmals an orientierten Einkristallscheiben untersucht. Die Defektkinetik kann durch ein Diffusionsmodell quantitativ ausgewertet werden. Die Diffusionskoeffizienten sind in c-Richtung etwa um den Faktor 10 größer als in der a-Richtung. Die Aktivierungsenergie in c-Richtung ist etwa um den Faktor 2 bis 3 kleiner als in a-Richtung. Diese ausgeprägte Anisotropie der Transporteigenschaften ist auch bei anderen Kristallen des Olivintyps beobachtet worden.

Es konnte in der vorliegenden Arbeit erstmals gezeigt werden, dass die optische in-situ Spektroskopie eine geeignete Methode zur Untersuchung der Kinetik der Kationenaustauschreaktion (homogene Festkörperreaktion) im Cobaltmagnesiumolivin $(\text{Co}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_2\text{SiO}_4$ darstellt. Das Gleichgewicht der Kationenverteilung wurde durch laserinduzierte Temperatursprünge gestört und die Kinetik der Kationenaustauschreaktion spektroskopisch verfolgt. Zu diesem Zweck wurde ein CO_2 -Gaslaser in die optische Appara-

tur eingebaut, mit dem die benötigten schnellen Temperatursprünge von mehreren hundert Grad pro Sekunde realisiert werden konnten. Die schnellen Temperatursprünge wurden in den hier durchgeführten Experimenten durch Abschalten des Lasers realisiert. Bei Temperaturerniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht $\text{Co}_{\text{M2}} + \text{Mg}_{\text{M1}} \rightleftharpoons \text{Co}_{\text{M1}} + \text{Mg}_{\text{M2}}$ nach rechts. Die Kinetik der Kationenaustauschreaktion kann somit spektroskopisch untersucht werden, und zwar ergibt sich entweder eine Abnahme der Co^{2+} Konzentration auf der M2-Gitterlage ($\tilde{\nu} = 11905 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 840 \text{ nm}$) oder entsprechend eine Zunahme auf dem M1-Platz ($\tilde{\nu} = 24390 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 410 \text{ nm}$). Eine quantitative Auswertung der Relaxationskinetik zeigte, dass die Kationenaustauschreaktion im Cobaltmagnesiumolivin nach einem einfachen exponentiellen Zeitgesetz verläuft. Die vorgestellte optische Messmethode hat sich als geeignet erwiesen, die Kinetik der Kationenverteilung in Cobaltmagnesiumolivinen zu untersuchen. Die Aktivierungsenergie der Kationenaustauschreaktion wurde auf $172 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1.78 \pm 0.06 \text{ eV}$) bestimmt.

Zusammenfassend wurden in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von optischer in-situ und Hochtemperaturspektroskopie unterschiedliche Materialklassen untersucht. Dabei stand insbesondere die Kinetik heterogener und homogener Prozesse im Zentrum, aber auch spektroskopische Besonderheiten von Lanthanoidverbindungen.

Literatur

- Atkins, P.W. (1996) *Physikalische Chemie*; VCH: Weinheim.
- Bäckermann, J. (1996) *Optische in-situ Spektroskopie an NiAl₂O₄ und TiO₂*; Dissertation: Universität Hannover.
- Bäckermann, J; Becker, K.D. (1998) *Z. Phys. Chem.* **206**, 31-47.
- Barin, I. (1995) *Thermochemical data of pure substances*; VCH: Weinheim.
- Becker, K.D. (1990) *Solid State Ionics* **39**, 27-35.
- Becker, K.D. (1997) *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **101**, 1248-1257.
- Becker, K.D.; Bäckermann (1995) *Phase Transitions* **55**, 181-197.
- Becker, K.D.; Dreher, S.; Wissmann, S. (1992) *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **96**, 1778-1783.
- Becker, K.D.; He, T. (1992) *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **96**(12), 1886-1889.
- Becker, K.D.; Rau, F. (1987) *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **91**, 1279-1282.
- Becker, K.D.; Rau, F. (1988) *Solid State Ionics* **28-30**, 1290-1293.
- Berard, M.F.; Wirkus, C.D.; Wilder, D.R. (1968) *J. Am. Ceram. Soc.* **51**(11), 643-647.
- Blasse, G.; Grabmaier, B.C. (1994) *Luminescent Materials*; Springer-Verlag: Berlin; ch. 2.
- Bohren, C.F.; Huffman, D.R. (1998) *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley Interscience: New York; ch. 5.
- Borchardt-Ott, W. (2002) *Kristallographie*; Springer-Verlag: Berlin; Kap. 11.
- Boström, D. (1989) *Acta Chem. Scand.* **43**, 121-127.
- Bragg, W.L.; Brown, G.B. (1926) *Z. Kristallogr.* **63**, 538-556.
- Brodholt, J. (1997) *Am. Mineral.* **82**, 1049-1053.
- Buening, D.K.; Buseck, P.R. (1973) *J. Geophys. Res.* **78**, 6852-6862.
- Burns, R. G. (1993) *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, 2. ed.; Cambridge University Press: Cambridge.
- Cotton, F.A. (1990) *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley-Interscience: New York.
- Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*, 2. ed.; Oxford University Press: Oxford; ch. 4.
- Di Bartolo, B. (1968) *Optical Interactions in Solids*; John Wiley and sons: New York; ch. 4.
- Dieke, G.H. (1968) *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*; Interscience publishers: New York.
- Dienes, G.L. (1955) *Acta Metallurgica* **3**, 549-557.
- Dupré, K. (2004), *persönliche Mitteilung*.
- Euler, F.; Bruce, J.A. (1965) *Acta Crystallogr.* **19**, 971-978.
- Figgis, B.N.; Hitchman, M.A. (2000) *Ligand Field Theory and its Applications*; Wiley-VCH: New York.
- Freer, R. (1990) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; **86**, 1281-1286.

- Garsche, M. (1994) *Spektroskopische und strukturelle Untersuchungen zur interkristallinen Ni-Mg-Verteilung in Olivinen, (Mg_{1-x}Ni_x)₂[SiO₄]*; Dissertation: Technische Universität Berlin.
- Geller, S. (1957) *Acta Crystallogr.* **10**, 243-248.
- Ghose, S.; Wan, C. (1974) *Contrib. Mineral. Petrol.* **47**, 131-140.
- Haken, H.; Wolf, H.C. (1993), *Atom- und Quantenphysik*; 5. Auflage, Springer-Verlag: Berlin.
- Haneda, H.; Miyazawa, Y.; Shirasaki S. (1984) *J. Cryst. Growth*; **68**, 581-588.
- Hausmann, M. (1993) In *Größen, Einheiten und Symbole in der physikalischen Chemie / International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*; Homann, K.H., Hrsg.; VCH: Weinheim.
- He, T.; Becker, K.D.; Tannhauser, D.S. (1995) *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **99**, 658-666.
- Henderson, B.; Imbusch, G. F. (1989) *Optical spectroscopy of inorganic solids*; Clarendon Press: Oxford.
- Henke, M.; Perßon, J.; Kück, S. (2000) *J. Lumin.* **87-89**, 1049-1051.
- Holleman, A.F.; Wiberg, E. (1995) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Auflage; Walter de Gruyter: Berlin.
- Hüfner, S. (1978) *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*; Academic Press: New York.
- Huheey, J. E. (1988) *Anorganische Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin.
- Hush, N.S. (1967) In *Progress in Inorganic Chemistry*; Vol. 8; Cotton, F.A., Ed.; John Wiley: New York, 391-444.
- Jiménez-Melendo, M.; Haneda, H. (2001) *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2356-2360.
- Jordan, R.B. (1994) *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, Teubner:Stuttgart.
- Kaminskii, A.A. (1981) *Laser Crystals*; Springer Verlag: Berlin; Ch. 4.
- Kittel, C. (1973) *Einführung in die Festkörperphysik*; 3. Auflage; John Wiley & Sons: Frankfurt.
- Kleber, W. (1990) *Einführung in die Kristallographie*; 17. Auflage; Verlag Technik: Berlin.
- Kröger, F.A. (1964) *The Chemistry of Imperfect Crystals*; North-Holland: Amsterdam.
- Lange, F.T. (1992) *Darstellung von Europium(II,III)-chloriden durch Chemischen Transport und Untersuchungen zum Valenzzustand des Europiums in diesen Verbindungen*; Dissertation: Universität Karlsruhe.
- Lasaga, K. (1980) *Am. Mineral.* **65**, 1237-1248.
- Lever, A.B.P. (1984) *Inorganic electronic spectroscopy*; 2. ed.; Elsevier: Amsterdam.
- Lizzo, S.; Meijerink, A.; Dirksen, G.J.; Blasse, G. (1995 a) *J. Lumin.* **63**, 223-234.
- Lizzo, S.; Meijerink, A.; Dirksen, G.J.; Blasse, G. (1995 b) *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 959-964.
- Loh, E. (1968) *Phys. Rev.* **172**, 533-536.
- Loh, E. (1969) *Phys. Rev.* **184**, 348-352.
- Loh, E. (1973) *Phys. Rev. B* **7**, 1846-1850.

- Lorenz, I.-P. (1992) *Gruppentheorie und Molekülsymmetrie*; Attempo Verlag: Tübingen.
- Marcus, R.A. (1964) *Annu. Rev. Phys. Chem* **15**, 155-196
- Merkle, R.; Maier, J.; Becker, K.D.; Kreye, M. (2004) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3633-3638.
- Meschede, D. (2004), *Gerthsen Physik*; 22. Auflage; Springer-Verlag: Berlin.
- Miyake, M.; Nakamura, H.; Kojima, H.; Marumo, F. (1987) *Am. Mineral.* **72**, 594-598.
- Morrison, C.A. (1992) *Crystal Fields for Transition Metal Ions in Laser Host Materials*; Springer-Verlag: New York; Ch. 3.
- Mueller, R.F. (1967) *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2239-2243.
- Müller-Sommer, M.; Hock, R.; Kirfel, A. (1997) *Phys. Chem. Miner.* **24**, 17-23.
- Nakamura, A.; Schmalzried, H. (1983) *Phys. Chem. Miner.* **10**, 27-37.
- Orera, V.M.; Trinkler, L.E.; Merino, R.I. (1995 a) *Radiat. Eff. Defects Solids* **135**, 173-177.
- Orera, V.M.; Trinkler, L.E.; Merino, R.I.; Larrea, A. (1995 b) *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 9657-9673.
- Orgel, L. E. (1955) *J. Chem. Phys.* **23**, 1004-1014.
- Petermann, K. (2003), *persönliche Mitteilung*.
- Peters, H.; Möbius, H.-H. (1958) *Z. Phys. Chem.* **209**, 298-309.
- Peters, V. (2001) *Growth and Spectroscopy of Ytterbium-doped Sequioxides*; Dissertation: Universität Hamburg.
- Pieterse, L. van; Heeroma, M.; Heer, E. de; Meijerink, A. (2000) *J. Lumin.* **91**, 177-193.
- Racah, G. (1943) *Phys. Rev.* **63**, 367-382.
- Racah, G. (1949) *Phys. Rev.* **76**, 1352-1365.
- Rau, F. (1990) *Optische Spektroskopie an oxidischen Übergangsmetallverbindungen bei hohen Temperaturen*; Dissertation: Universität Hannover.
- Rickert, H. (1973) *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*; Springer-Verlag: Berlin; Kap. 7.
- Robin, M.B.; Day, P. (1967) *Adv. Inorg. Radiochem.* **10**, 247-422.
- Roditi Corp., GmbH, Hamburg.
- Schläfer, H.L.; Gliemann, G. (1980) *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*; 2. Auflage; Akademische Verlagsgesellschaft: Wiesbaden.
- Schlapp, R.; Penney, W.C. (1932) *Phys. Rev.* **42**, 666-686.
- Schmalzried, H. (1983) *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **87**, 551-558.
- Schmalzried, H. (1995) *Chemical Kinetics of Solids*, VCH: Weinheim.
- Schmidt, W. (2000) *Optische Spektroskopie*; VCH: Weinheim.
- Schmitz-DuMont, O.; Friebel, C. (1967) *Monatsh. Chem.* **98**, 1583-1602.
- Sherman, D.M. (1987 a) *Phys. Chem. Miner.* **14**, 355-363.
- Sherman, D.M. (1987 b) *Phys. Chem. Miner.* **14**, 364-367.
- Slater, J. C. (1929) *Phys. Rev* **34**, 1293-1322.

- Steffen, G. (2000) *Farbe und Lumineszenz von Mineralien*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart; Kap. 3.
- Tanabe, Y.; Sugano, S. (1954 a) *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 758-766.
- Tanabe, Y.; Sugano, S. (1954 b) *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766-779.
- Taran, M. N.; Rossman, G.R. (2001) *Am. Mineral.* **86**, 889-895.
- Tsai, T.-L.; Dieckmann, R. (1997) *Mater. Sci. Forum* **239-241**, 399-402.
- Ullrich, K. (2000) *Optische in-situ Spektroskopie an Olivinen: Temperaturabhängigkeit der Spektren, elektronische Defekte und Defektkinetik*; Dissertation, TU Braunschweig.
- Ullrich, K.; Becker, K.D. (2001) *Solid State Ionics.* **141-142**, 307-312.
- Ullrich, K.; Langer, K.; K.D. Becker (2002) *Phys. Chem. Miner.* **29**, 409-419.
- Ullrich, K.; Locmelis, S.; Binnewies, M.; Becker, K.D. (2003) *Phase Transitions* **76**, 103-116.
- Ullrich, K.; Ott, O.; Langer, K.; Becker, K.D. (2004) *Phys. Chem. Miner.* **31**, 247-260.
- Van de Hulst, H. C. (1981) *Light Scattering by Small Particles*; Dover Publications: Yew York.
- Vasylechko, L.; Matkovskii, A.; Savytskii, D.; Suchocki, A.; Wallrafen, F. (1999) *J. Alloys Compd.* **291**, 57-65.
- Vleck, J.H. van (1937) *J. Chem. Phys.* **41**, 67-8.
- Wagner, C. (1959) *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **63**, 772-790.
- Wang, H.M.; Simmonds, M.C.; Rodenburg, J.M. (2002) *Mater. Chem. Phys.* **77**, 802-807.
- Wickleder, C. (2002) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 1815-1820.
- Wickleder, C.; Hartenbach I.; Lauxmann P.; Schleid, T. (2002) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 1602-1606.
- Xu, X.; Zhao, Z.; Song, P.; Zhou, G.; Xu, J.; Deng, P. (2004) *Solid State Commun.* **129**, 717-720.
- Xu, X.; Zhao, Z.; Xu, J.; Deng, P. (2003) *J. Cryst. Growth* **257**, 272-275.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Marc Kreye
Anschrift Steinkamp 42
38104 Braunschweig
Geburtstag 21.05.1974
Geburtsort Gifhorn
Eltern Paul Kreye und Ingrid Kreye, geb. Wöltge
Familienstand verheiratet seit dem 10.10.2002
mit Antje Kreye, geb. Metzdorf
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

1980 – 1984 Grundschule, Ribbesbüttel
1984 – 1986 Orientierungsstufe, Isenbüttel
1986 – 1993 Otto-Hahn-Gymnasium, Gifhorn
10.05.1993 Abitur

Zivildienst

08/1993 – 10/1994 Paulus-Kirchengemeinde, Gifhorn

Studium

10/1994 – 09/1995 Studium der Wirtschaftswissenschaften (Diplom),
Universität Hannover
10/1995 – 01/2001 Studium der Chemie (Diplom),
Technische Universität Braunschweig
06.10.1997 Vordiplom
11/1997 – 05/1998 Studentische Hilfskraft am Institut für Hochfrequenztechnik
der Technischen Universität Braunschweig
10/1998 – 04/1999 Auslandsaufenthalt am Institute of Inorganic Synthetic Chemistry
der University of Wales, Swansea, Wales
10/1999 – 11/2000 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig für insgesamt 10 Monate
07/2000 – 01/2001 Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie der Technischen Universität Braunschweig mit dem
Thema: Strukturelle und elektrische Eigenschaften
des Systems $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\Delta}$
15.01.2001 Diplom

Promotion

04/2001 – heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig