

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 $(Co_xMg_{1-x})_2SiO_4$ 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 $(Co_{0.6}Mg_{0.4})_2SiO_4$ 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.