

Darstellung und Charakterisierung von ZnO-basierten Buntpigmenten

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Hilka Saal

geboren am 30. 10. 1981 in Hannover

2009

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. T. Bredow

Tag der Promotion: 13. 02. 2009

Abstract

The mixed oxides $Zn_{1-x}Mn_xO$ were synthesized via annealing methods. With increasing manganese content they exhibit colors from yellow over orange to red. It was shown that their color strength gets weaker in the same manner. Longer annealing periods and higher temperatures did not improve the color values but led to an even more brownish color with a wide particle size distribution and the formation of larger aggregates. In comparison to cadmium red the remission curve has a much weaker slope in the band gap region. A reasonable explanation seems to be the formation of manganese clusters due to magnetic coupling of the manganese(II)-ions. Quantum chemical calculations support this model, because manganese clusters are energetically favored over arrangements of isolated manganese ions. The most stable arrangement is predicted to be layers of manganese atoms ($x = 0.25$) with antiferromagnetic coupling. Energetically similar but structurally diverse clusters lead to different values for the calculated band gap. For $x = 0.25$ the calculated band gap can vary from 2 to 2.5 eV. This range is an intrinsic property of the system and explains the broad experimental absorption band. The magnetic behaviour of $Zn_{1-x}Mn_xO$ was found to be paramagnetic for diluted systems ($x < 0.02$) and antiferromagnetic (in accordance with the calculations) for higher manganese concentrations ($x > 0.02$). The oxidation state +2 for manganese was confirmed.

Co-doping with magnesium oxide improves the coloristic properties of the products. The inserted magnesium ions may potentially inhibit a stronger magnetic coupling of the manganese ions.

Upon stronger grinding the red hue of $Zn_{1-x}Mn_xO$ changes to orange-brown, while the particle size is simultaneously reduced and agglomerates are destroyed. The polyol method did not succeed in synthesizing manganese doped ZnO with an optimal particle size of 250-550 nm.

Due to the comparatively low refractive index of ZnO, the weak intensity of the band gap energy transition, the tendency of the manganese ions to form clusters and the low stability towards mechanical load the red $Zn_{1-x}Mn_xO$ is not a proper candidate to substitute the more brilliant cadmium red or the more stable and highly opaque red iron oxide.

Keywords: Doped zinc oxide, inorganic pigments, electronic structure calculations

Kurzzusammenfassung

Zn_{1-x}Mn_xO-Mischphasen wurden durch verschiedene Tempermethoden hergestellt. Sie nehmen mit steigendem Mangangehalt Farbtöne von gelb über orange bis rot an. Die Produkte wurden mittels Farbmatrik auf ihre Eignung als Pigment überprüft. Mit steigendem Mangangehalt werden geringere Buntheiten C^* im $L^*a^*b^*$ -System beobachtet. Längeres Tempern und höhere Temperaturen führen zur Bildung von größeren Aggregaten und einer unerwünschten Ausprägung der Farbeigenschaften. Dies äußert sich in zunehmend braunen Rottönen und geringeren Buntheiten. Im Vergleich zur Remissionskurve des brillanten Cadmiumrots steigt diese im Fall des Zn_{1-x}Mn_xO im Bereich der Bandlücke sehr flach an. Ein plausibles Erklärungsmodell für diese Beobachtung ist die zunehmende Ausbildung von Mangan-Clustern bei hohen Temperaturen. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass Mangan-Cluster gegenüber isolierten Anordnungen energetisch bevorzugt sind. Dabei ergeben sich für strukturell unterschiedliche Cluster verschiedene Bandlücken im sichtbaren Bereich. Dieser Schwankungsbereich der berechneten Bandlücken von $\Delta E_g = 0.5$ eV bestätigt den flachen Verlauf der experimentellen Remissionskurve. Als energetisch günstigste Anordnung werden Schichten ($x = 0.25$) von Manganatomen mit antiferromagnetischer Kopplung vorhergesagt. Magnetische Messungen haben ergeben, dass die Proben mit wenig Mangan ($x < 0.02$) paramagnetisches Verhalten und mit mehr Mangan ($x > 0.02$) antiferromagnetische Kopplungen aufweisen. Tempern in Anwesenheit von MgO führt zu einer Verbesserung der Buntheiten. Die gleichzeitig eingebauten Magnesiumatome verhindern möglicherweise eine stärkere Kopplung der Manganatome.

Bei kurzzeitigem Mahlen bei hoher Frequenz (Kugelmühle) geht der rote Farbton von Zn_{1-x}Mn_xO-Pigmenten unter Abnahme der Teilchengröße und Zerstörung von Agglomeraten in orange-braun über. Unter Anwendung der Polyol-Methode ist es nicht gelungen, auf direktem Wege Zn_{1-x}Mn_xO-Pigmente mit einer für die Deckkraft optimalen Teilchengröße von 250-550 nm herzustellen.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Brechzahl von ZnO, der zu geringen Intensität des Bandübergangs im Zn_{1-x}Mn_xO, der Bildung von Mn-Clustern und der geringen Stabilität gegenüber mechanischen Belastungen stellen Zn_{1-x}Mn_xO-Pigmente keinen Ersatz für das deutlich brillantere Cadmiumrot oder das deutlich besser deckende und stabilere Eisenoxidrot dar.

Schlagwörter: Dotiertes Zinkoxid, anorganische Pigmente, Berechnung der elektronischen Struktur

1	EINLEITUNG	1
2	GLIEDERUNG DER ARBEIT UND ZIELSETZUNGEN.....	3
3	GRUNDLAGEN	6
3.1	ZnO	6
3.1.1	<i>Defekte</i>	7
3.1.2	<i>Bandlücke und elektronische Bandstruktur.....</i>	7
3.1.3	<i>Anwendungen.....</i>	8
3.2	MnO	9
3.3	$Zn_{1-x}Mn_xO$	11
3.3.1	<i>Phasendiagramm.....</i>	11
3.3.2	<i>Optische Eigenschaften von $Zn_{1-x}Mn_xO$</i>	12
3.3.3	<i>Magnetische Eigenschaften von $Zn_{1-x}Mn_xO$</i>	13
3.4	Anforderungen an Buntpigmente	14
3.5	Weißpigmente	17
3.6	Ursachen von Farbigkeit	18
3.7	Buntpigmente	22
3.8	Farbmetrik.....	23
3.8.1	<i>Normlichtquelle und Normalbeobachter.....</i>	23
3.8.2	<i>$L^*a^*b^*$-Farbraum.....</i>	24
3.8.3	<i>Messanordnung- Ulbricht-Kugel</i>	26
3.9	UV/Vis-Spektroskopie und Bestimmung der experimentellen Bandlücke	27
3.10	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	28
3.11	Magnetische Messungen	28
4	QUANTENCHEMISCHE GRUNDLAGEN.....	30
4.1	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	30
4.2	Basissätze.....	32
4.3	Hartree-Fock	33
4.4	Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie.....	35
4.5	Hybridmethoden	38
4.6	Vom Molekül zum Festkörper- das Bloch Theorem.....	39
4.7	Brillouin-Zonen und Bändertheorie	40
4.8	CRYSTAL06	41
5	TEMPERVERSUCHE MIT MINERALISATOR.....	42
5.1	Variation des Mangengehalts	43
5.1.1	<i>Gitteraufweitung und Mangengehalt</i>	44
5.1.2	<i>Optische Eigenschaften.....</i>	46
5.1.3	<i>Magnetische Messungen</i>	52
5.1.4	<i>ESR-Spektren.....</i>	56

5.1.5	Teilchengröße.....	58
5.1.6	Zusammenfassung und Fazit	59
5.2	Variation der Reaktionsdauer bei hohen Temperaturen.....	60
5.2.1	Gitteraufweitung und Mangengehalt	60
5.2.2	Optische Eigenschaften.....	61
5.2.3	Magnetische Messungen	62
5.2.4	Teilchengröße.....	64
5.2.5	Fazit	66
5.3	Variation der Reaktionsdauer bei niedrigen Temperaturen.....	67
5.3.1	Pulverdiffraktometrie	67
5.3.2	Optische Eigenschaften.....	68
5.3.3	Fazit	69
5.4	Einfluss unterschiedlicher Abkühlraten	70
5.4.1	Pulverdiffraktometrie	70
5.4.2	Optische Eigenschaften.....	72
5.4.3	Fazit	73
5.5	Co-Dotierung mit ZnS	74
5.5.1	Einstufige Herstellung von $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$	74
5.5.2	Zweistufige Herstellung von $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$	78
5.5.3	Fazit	80
5.6	Co-Dotierung mit MgO.....	81
5.6.1	Pulverdiffraktometrie	81
5.6.2	Optische Eigenschaften.....	82
5.6.3	Vergleich mit bunttongleichen $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen	84
5.6.4	Fazit	85
5.7	Tempern von ZnO.....	86
5.7.1	Pulverdiffraktometrie	86
5.7.2	Optische Eigenschaften.....	87
5.7.3	Bestimmung der optischen Bandlücke mittels UV/Vis-Spektroskopie	88
5.7.4	Teilchengröße.....	88
5.7.5	Fazit	89
6	KORNGRÖBENEFFEKT	90
6.1.1	Zerkleinerung in der Kugelmühle.....	91
6.1.2	Deckkraft.....	97
6.1.3	Fazit	100
7	TEMPERVERSUCHE OHNE MINERALISATOR.....	101
7.1	Variation des Mangengehalts	101
7.1.1	Pulverdiffraktometrie	102
7.1.2	Optische Eigenschaften.....	103
7.1.3	Fazit	105

7.2	Variation der Reaktionstemperatur	106
7.2.1	Pulverdiffraktometrie	106
7.2.2	Optische Eigenschaften.....	107
7.2.3	Fazit	108
7.3	Variation der Reaktionsdauer.....	109
7.3.1	Pulverdiffraktometrie	109
7.3.2	Optische Eigenschaften.....	110
7.3.3	Fazit	110
7.4	Co-Dotierung mit MgO.....	111
7.4.1	Pulverdiffraktometrie	111
7.4.2	Optische Eigenschaften.....	111
7.4.3	Fazit	112
8	POLYOL-METHODE	113
8.1	Herstellung von ZnO.....	113
8.2	Herstellung von MnO.....	114
8.3	Herstellung von $Zn_{1-x}Mn_xO$	114
8.4	Fazit	114
9	QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN.....	115
9.1	Wahl der Methode und der Basissätze	115
9.2	Referenzrechnungen zu ZnO	119
9.2.1	Superzellen.....	119
9.2.2	ZnO mit Defekten	122
9.3	MnO in der Wurtzit-Struktur	127
9.4	Einbau von Mn in ZnO ohne weitere Defekte	128
9.4.1	Mangankonzentration.....	128
9.4.2	Mangan/Mangan-Abstand.....	129
9.4.3	Mangancluster.....	131
9.4.4	Strukturelle Betrachtungen	138
9.5	Einbau von Mn in ZnO mit Defekten	139
9.5.1	Sauerstoffleerstellen.....	139
9.5.2	Zink auf Zwischengitterplätzen	142
10	DISKUSSION	144
11	AUSBLICK.....	153
12	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNGEN	154
12.1	Apparative Möglichkeiten.....	154
12.2	Herstellung von MnO.....	154
12.3	Tempern von Pulvergemischen in Quarzglasampullen.....	154
12.4	Präparation von Pulverpresslingen und deren anschließendes Tempern in Tantalampullen.....	156

12.5	Präparation von nanoskaligen Pigmenten durch Fällung aus Diethylenglycol	156
12.6	Präparation der Plastisolausstriche.....	157
12.7	Probenbehälter für die Farbmessung am Pulver	157
12.8	Messungen	158
13	LITERATURANGABEN	159
14	ANHANG	165
A	Tabellenanhang.....	165
A1	Tabellen zu 5.1	166
A2	Tabellen zu 5.2	169
A3	Tabelle zu 5.3	170
A4	Tabellen zu 5.4	171
A5-1	Tabellen zu 5.5.1	172
A5-2	Tabellen zu 5.5.2.....	175
A6	Tabellen zu 5.6	176
A7	Tabellen zu 5.7	180
A8	Tabelle zu 6	181
A9	Tabellen zu 7.1	181
A10	Tabellen zu 7.2	183
A11	Tabellen zu 7.3	186
A12	Tabellen zu 7.4	187
A13	Tabellen zu Kapitel 8.....	188
B	Pulverdiffraktogramme	189
C	REM Aufnahmen.....	192
D	Weitere Abbildungen.....	193
E	Verwendete Chemikalien.....	195
F	Verwendete Geräte	196
G	Verwendete Basissätze	197
H	Berechnung der Atomisierungsenergien.....	198
I	Transformationsmatrizen	198

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a, c	Gitterparameter
V	Gittervolumen
L^*	Helligkeitswert im CIE $L^*a^*b^*$ -System
a^*	Rot-Grün-Wert im CIE $L^*a^*b^*$ -System
b^*	Gelb-Blau-Wert im CIE $L^*a^*b^*$ -System
C^*	Buntheit im CIE $L^*a^*b^*$ -System
h	Buntonwinkel im CIE $L^*a^*b^*$ -System
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage (Internationale Beleuchtungskommission)
D65	Normlichtquelle Tageslicht
n	Brechzahl
K	Absorptionskonstante
S	Streukonstante
R	Reflektion/Remission
$d_{opt.}$	optimale Teilchengröße
χ_{mol}	molare Suszeptibilität
C	Curie-Konstante
Θ_p	paramagnetische Curie-Temperatur
V_O	Sauerstoffleerstelle
Zn_i	Zinkatom auf einem Zwischengitterplatz
HF	Hartree-Fock
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
PW	Perdew Wang (Funktional)
GGA	generalized gradient approximation
LDA	local density approximation
LSDA	local spin density approximation
PW1PW	verwendete Hybridmethode
AFM	antiferromagnetisch
FM	ferromagnetisch

1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit geht es um die Eigenschaften des Systems $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ und die Fragestellung, ob eine gezielte Synthese pulverförmiger Mischphasen mit ausreichenden koloristischen Eigenschaften für den Einsatz als anorganische Buntpigmente möglich ist.

Anorganische Buntpigmente stellen eine wichtige Substanzklasse der industriellen Produkte dar. Sie kommen fein dispergiert in Anstrichstoffen, Kunststoffen, Künstlerfarben, Druckfarben sowie Keramiken etc. zum Einsatz.^[1] Neben den farbgebenden Eigenschaften spielen ihre Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen (wie Chemikalien, Licht und Wetter) eine wichtige Rolle.

Ein wichtiger Gesichtspunkt ist außerdem die Toxizität. Im Fall der Cadmium-Pigmente führte deren Giftigkeit nach jahrzehntelanger Verwendung schließlich zur EU-weiten Limitierung.^[2-5] Damit entstand besonders im Bereich der anorganischen Rotpigmente eine große Lücke. Diese wurde zum Teil durch das rote Eisenoxid (Fe_2O_3) geschlossen. Dieses hat zwar einen bräunlichen, weniger brillanten Rotton, ist aber durch seinen Preis, die hohe Deckkraft und Beständigkeit mittlerweile das wichtigste anorganische Rotpigment. Im Bereich der Autolacke greift man auf organische Verbindungen und/oder Kombinationen aus anorganischen und organischen Verbindungen zurück. Organische Pigmente sind im Vergleich deutlich brillanter. Allerdings sind sie weniger licht- und wetterbeständig.

In diesem Kontext wäre es von großer Bedeutung, die Lücke, die Cadmiumrot hinterlassen hat, mit einem anorganischen Rotpigment ähnlicher Farbbrillanz zu schließen.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden nur wenige chemisch neuartige Systeme als Ersatz diskutiert.^[1]

Die von Jansen und Letschert^[6] entwickelten $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ -Mischphasen weisen in Abhängigkeit der Zusammensetzung sehr brillante Farbtöne von gelb-orange-rot auf, die den entsprechenden Cadmiumpigmenten ähneln. Aufgrund des hohen Weltmarktpreises von Tantal kommen sie jedoch für eine großindustrielle Produktion nicht in Frage.

Des Weiteren wurden Orange- und Rotpigmente auf Cersulfid-Basis entwickelt, die einige Jahre großtechnisch produziert wurden. Aufgrund ihrer negativen Eigenschaft, bei Kontakt mit Feuchtigkeit H_2S freizusetzen, ist die Produktion jedoch wieder zurückgegangen.¹

Das in dieser Arbeit untersuchte Mischoxid $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ist ein bereits bekanntes System, welches als Mineral Zinkit in der Natur vorliegt. Die partielle Substitution von Zink(II)-Ionen durch die etwas größeren Mangan(II)-Ionen führt zu einer Aufweitung des hexagonalen Wirtsgitters. Die Farbe dieser Mischoxide $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ist je nach Dotierungsgrad orange bis rot.

Vor einigen Jahrzehnten wurde ein Verfahren zur Herstellung von Mangan-dotiertem ZnO für die Verwendung als Pigment patentiert.^[7] Mehrere Jahrzehnte später folgte ein Stoffpatent,^[8] mit dem Zweiphasen-Gemische $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{ZnS}$ als Pigment geschützt wurden. Zur großtechnischen Produktion und Anwendung dieser Pigmente kam es jedoch nie. Ein Grund ist der rot-braune Farbton, der auf eine breite Absorptionsbande zurückzuführen ist. Das brillante Cadmiumrot weist hingegen eine steile Absorptionskante auf. Gelänge es, durch gezielte Präparation, die Absorptionskurve von Mangan-dotiertem ZnO der von Cadmiumrot anzunähern, so wäre das Produkt ein geeigneter Ersatz.

Außerdem steht das System $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften seit einigen Jahren wieder im Fokus des wissenschaftlichen Interesses.^[9-70] Dabei handelt es sich um ein potentiell Material für die Anwendung als DMS („diluted magnetic semiconductor“), wobei man die Kombination eines Halbleiters mit einem magnetischen oder magnetisierbarem Element bzw. Ion ausnutzt. Optimal wäre ein bei Raumtemperatur ferromagnetisches System. Die Art des Magnetismus von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ist seit einigen Jahren Gegenstand einer noch andauernden Diskussion.^[57] Es werden Paramagnetismus,^[61] Antiferromagnetismus,^[21, 70] Ferromagnetismus^[56] und Spin-Glas-Verhalten^[12] von Mn-dotiertem ZnO berichtet. Teilweise herrscht aufgrund der gewählten Herstellungsmethoden jedoch Unklarheit hinsichtlich der Frage, ob das im $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ enthaltene Mangan wirklich in der Oxidationsstufe +2 vorlag oder höhere Oxidationsstufen beteiligt waren.^[57]

¹ Vortragsveranstaltung „Pigmente-Aktueller Stand und neue Entwicklungen“, Darmstadt, 09/2008

2 Gliederung der Arbeit und Zielsetzungen

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Herstellung von festen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen und ihrer Charakterisierung im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als anorganische Rotpigmente. Die Arbeit gliedert sich in die experimentellen Arbeiten zur Synthese mit der analytischen Charakterisierung der Produkte sowie die quantenchemischen Rechnungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ zum Verständnis der farbgebenden Eigenschaften.

Zum Einstieg in das Themengebiet werden zunächst in den Kapiteln 3.1, 3.2 und 3.3 die hier relevanten Stoffeigenschaften von ZnO , MnO bzw. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ vorgestellt. In den darauf folgenden Kapiteln werden grundsätzliche Pigmenteigenschaften und -Anforderungen (3.4) erläutert, einige Weißpigmente (3.5) vorgestellt, chemische Ursachen von Farbigkeit erklärt (3.6) sowie einige wichtige anorganische Buntpigmente genannt (3.7). Da die Produkte mit Hilfe der Farbmeterik untersucht und charakterisiert wurden, wird das zugrunde liegende Messprinzip in Kapitel 3.8 ausführlich erläutert. In den darauf folgenden Unterkapiteln wird auf die Auswertung der UV/Vis-Messungen (3.9), der Röntgengpulverdiffraktogramme (3.10) und der magnetischen Messungen (3.11) mit den relevanten Details eingegangen.

Quantenchemische Hintergründe werden in Kapitel 4 erläutert. Zunächst erfolgt ein Einstieg über die Schrödinger-Gleichung (4.1) und mögliche Basissätze (4.2). Da die quantenchemischen Rechnungen mit einer sogenannten Hybridmethode aus Hartree-Fock und Dichtefunktional-Theorie durchgeführt wurden, werden diese beiden Methoden in den Kapiteln 4.3 und 4.4 vorgestellt und auf Hybridmethoden in 4.5 eingegangen. Abschließend folgen die Anwendung der Quantenchemie auf Festkörper (4.6), die Bändertheorie (4.7) und die wichtigsten Hintergründe des verwendeten Programms CRYSTAL06 (4.8)

In den Kapiteln 5-8 werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten ausgewertet und diskutiert.

Dabei werden zwei verschiedene Tempermethoden (Kapitel 5- Tempern von Pulvergemischen in Quarzglasampullen mit Mineralisator; Kapitel 7- Tempern von Pulverpresslingen in Tantalampullen ohne Mineralisator) sowie eine alternative naßchemische Herstellungsmethode (Kapitel 8) vorgestellt und deren Anwendbarkeit für die Synthese von Pigmenten untersucht.

In den Kapiteln 5.1 und 7.1 soll zunächst der Einfluss des Mangangehalts auf die Produkteigenschaften vorgestellt werden. Die Zusammensetzung $Zn_{1-x}Mn_xO$, die den farbstärksten Rotton aufweist wird dann mit dem bekannten $Zn_{1-x}Mn_xO$ /ZnS-Pigment und Cadmiumrot verglichen.

Ein ausführlicher Vergleich zum Eisenoxidrot erfolgt in Kapitel 6 bei der Diskussion der Deckkraft in Abhängigkeit der Brechzahl. In Kapitel 6 werden Ergebnisse von Mahlversuchen unter extremen Bedingungen an $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pulvern und der Einfluss der Teilchengröße auf die Deckkraft vorgestellt. Es gilt dabei auch, die mechanische Stabilität der Pigmente zu untersuchen.

Außerdem soll die Ursache der rot bis rot-braunen Farbe der $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen untersucht werden. Es stellte sich die Frage, inwieweit der wenig brillante Farbton eine intrinsische Eigenschaft des Systems ist, oder lediglich auf eine inhomogene Verteilung der Manganatome im Wirtsgitter zurückzuführen ist. Sollte letzteres der Fall sein, müsste durch längeres Tempern eine homogenere Verteilung zu erzielen sein. Daher wird der Einfluss unterschiedlicher Temperaturen und Reaktionszeiten (Kapitel 5.2 und 5.3 bzw. 7.2 und 7.3) sowie unterschiedlicher Abkühlraten (5.4) auf die Farbeigenschaften der Produkte untersucht.

Es soll außerdem geklärt werden, inwieweit Co-Dotierungen im Anionen- und Kationenuntergitter Einfluss auf die Farbeigenschaften des Systems haben. In Kapitel 5.5 werden Versuche vorgestellt, geringe Mengen Schwefel in das Anionengitter einzubauen. Auch diese Mischphasen werden im Hinblick auf ihre Eigenschaften als Pigment beleuchtet.

Gleiches gilt für die Co-Dotierungsprodukte mit Magnesiumoxid aus den Kapiteln 5.6 bzw. 7.4. Hier soll der Einfluss von Magnesium im Kationenuntergitter auf kristallographische und koloristische Eigenschaften von Mangan-dotiertem ZnO untersucht werden.

In Kapitel 5.7 werden Temperversuche von ZnO ohne Dotierungsreagenzien diskutiert. Hier soll die Auswirkung der Temperbedingungen in Quarzglasampullen auf die Farbeigenschaften und somit auf (nach dem Abkühlen) eventuell verbleibende Defekte im ZnO untersucht werden.

In Kapitel 9 werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen vorgestellt, ausgewertet und diskutiert. Zunächst werden in den Kapiteln 9.1 und 9.2 die Resultate von Vorab-

Rechnungen an ZnO und MnO vorgestellt, die zur Wahl der verwendeten Methode und Basisätze führten. Des Weiteren wurde MnO in der Wurtzit-Struktur berechnet (9.3). Danach folgen in den Kapiteln 9.4 und 9.5 die Ergebnisse von Rechnungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ohne bzw. mit zusätzlichen Defekten wie Zink auf Zwischengitterplätzen und Sauerstoffleerstellen. Das Ziel ist es, festzustellen, ob unterschiedliche Anordnungen (Mangan/Mangan-Abstand, Mangan-Cluster, Mangan/Defekt-Abstand) zu unterschiedlichen Bandlücke führen, was in der Folge die breite Absorption bisher bekannter $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen erklären könnte.

In Kapitel 10 erfolgen eine Diskussion der Ergebnisse und ein Vergleich von Theorie und Experiment. Abschließend wird in Kapitel 11 ein Ausblick gegeben.

3 Grundlagen

Stoffeigenschaften

3.1 ZnO

ZnO kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-Struktur.^[71] In **Abb. 3-1** ist ein Ausschnitt aus dem hexagonalen Gitter des ZnO zusammen mit der Wigner-Seitz-Zelle abgebildet. Für die Zinkatome und Sauerstoffatome ergibt sich eine tetraedische Koordination durch die nächsten Sauerstoffatome bzw. Zinkatome. Die Punktgruppe ist $6mm$ und die Raumgruppe $P6_3mc$ (186).

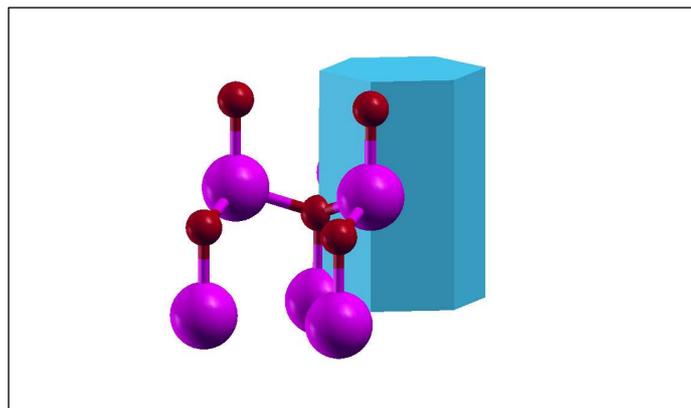


Abb. 3-1: Ausschnitt aus dem hexagonalen ZnO-Gitter und Wigner-Seitz-Zelle

Die veröffentlichten Werte^[72] für die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur liegen zwischen 3.2475 \AA und 3.2501 \AA für $a (= b)$ und zwischen 5.2042 und 5.2075 \AA für c . Das c/a -Verhältnis schwankt zwischen 1.593 und 1.6035 und ist damit kleiner als das ideale Verhältnis von $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. Für den Strukturparameter u (fraktionale Sauerstoff- z -Koordinate in der Einheitszelle und somit Bindungslänge entlang der c -Achse) werden Werte zwischen 0.383 und 0.3856 berichtet.

Aufgrund der hexagonalen Symmetrie besitzt ZnO zwei verschiedene Brechzahlen für die Polarisierung parallel und senkrecht zur c -Achse. Die beiden Werte liegen bei Licht einer Wellenlänge von 550 nm nahe beieinander ($n_{\parallel} = 2.01$ und $n_{\perp} = 2.03$).

3.1.1 Defekte

Ein Grund für die unterschiedlichen veröffentlichten Gitterparameter des ZnO sind die unterschiedlichen Herstellungsmethoden und der damit verbundene Schwankungsbereich im Ausmaß der Defektbildung. Zinkoxid weist eine gewisse Phasenbreite ZnO_{1-x} mit $x < 0.001$ auf.^[73, 74] Dieser Zink-Überschuss (oder dieses Sauerstoff-Defizit) kann entweder durch Auftreten von Zink auf Zwischengitterplätzen (Zn_i), Sauerstofffehlstellen (V_O) oder einer Kombination aus beidem aufgefasst werden.^[75] Hierüber herrscht in der Literatur eine starke Kontroverse. Aufgrund von Ionendiffusion und Größenaspekten wurde Zn_i als Hauptdefekt postuliert.^[76-80] Andere gehen aufgrund von Reaktionsraten,^[81] Diffusionsexperimenten,^[82] oder elektrischen Leitfähigkeits- und Halleffekts-Messungen^[74, 83] von V_O als dominierendem Defekt aus. Halliburton et al.^[84] berichten eine Rotfärbung (Rotverschiebung der optischen Bandkante) von ZnO-Einkristallen, die durch Tempern der zuvor farblosen Einkristalle bei 1100 °C in Zinkdampf hervorgerufen wurde. Aus anschließenden EPR- und Halleffekt-Messungen wurde auf die Anwesenheit von entweder Zn_i oder V_O geschlossen. Selim et al.^[85] hingegen behaupten, die Rotverschiebung unter Zn-reichen Bedingungen sei lediglich durch V_O erklärbar. Die Bildung von Zn_i in ZnO sei unwahrscheinlich und somit nicht der Grund für die gefundene *n*-Typ Leitfähigkeit. Diese werde durch Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen oder Fehlstellen verursacht. Der Einbau von Wasserstoff in ZnO und die daraus resultierende Leitfähigkeit wurde zuvor bereits experimentell^[86, 87] nachgewiesen und mit quantenchemischen ab initio Methoden^[76, 88] bestätigt. Kohan et al postulieren des Weiteren sowohl V_O als auch Zinkfehlstellen V_Zn und bei hohem Zn-Partialdruck Zinkatome auf Zwischengitterplätzen Zn_i .

3.1.2 Bandlücke und elektronische Bandstruktur

Die berichteten Werte für die experimentelle Bandlücke von ZnO liegen zwischen 3.2 und 3.44 eV. Eine Ursache für die starke Diskrepanz liegt in den unterschiedlichen Präparationsmethoden.^[89]

Die Bandstruktur von ZnO wurde mit verschiedenen quantenchemischen Ansätzen berechnet und die Güte der Rechnung durch Vergleich der berechneten Gitterparameter und Bandlücke mit experimentellen Daten bestimmt^[72]. In früheren Ansätzen^[90-93] wurden zur Vereinfachung die Zn-3*d* Zustände als Kernniveau betrachtet. Hieraus ergaben sich zu kleine Gitterkonstanten und die Lage der 3*d* Zustände konnte nicht vorhergesagt werden. Mit der Verbes-

serung der Leistungsfähigkeit der Computer konnten in späteren Arbeiten ^[94-97] die Zn-3d Niveaus als Valenzzustände in die Rechnungen mit einbezogen werden. Allerdings basieren die meisten dieser Rechnungen auf dem LDA-Ansatz und unterschätzen durch den Fehler der Selbstwechselwirkung (s. Kap. 4.4) somit die Bandlücke um ca. 2 eV (3.3 eV vs. 0.9-1.3 eV).

Das Valenzband von ZnO wird aus den leeren 4s-Orbitalen der Zinkatome gebildet und das Leitungsband aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs.^[98] Das Valenzband wird durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen in drei Subbänder (A, B und C) aufgespalten.

3.1.3 Anwendungen

Zinkoxid ist eine großtechnisch produzierte Chemikalie mit vielfältigen Anwendungen. Die vermutlich am weitesten zurückreichende Anwendung ist die als Weißpigment, wodurch ZnO auch den Namen Zinkweiß erhielt. Zinkoxid wurde in der Malerei verwendet, wo es das unbeständigere Bleiweiß ersetzte. Aufgrund der geringen Deckkraft wurde es als Deckfarbe mehr und mehr durch Titanweiß ersetzt. ZnO kommt aber durch dessen Bandlücke in der UV-Region des elektromagnetischen Spektrums noch als UV-Absorber in Sonnenschutzcremes zum Einsatz. Es ist zudem wesentlicher Bestandteil pharmazeutischer Wundheilsalben (Zinksalbe).

Wichtige technische Anwendungen sind: ^[98]

- Additiv beim Vulkanisationsprozess in der Gummiherstellung für Autoreifen
- Zuschlag zum Zement zur Erhöhung von dessen Beständigkeit gegenüber Wasser
- Katalysator

Aktuelle Forschungen sehen in ZnO ein viel versprechendes Material für: ^[99]

- blaue/UV-Optoelektroniken
 - einen ITO-Ersatz (dotiert mit Al)
 - Halbleiter Spintronics als “diluted magnetic semiconductor”, DMS (dotiert mit Mn, Co, Fe)
-

3.2 MnO

MnO kristallisiert in der kubischen Kochsalz-Struktur der Raumgruppe 225 (**Abb. 3-2**).

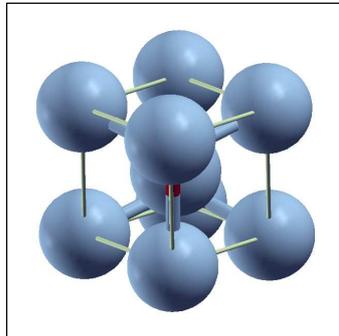


Abb. 3-2: Ausschnitt aus dem kubischen MnO-Gitter

Jedes Manganatom bzw. Sauerstoffatom ist von sechs Sauerstoffatomen bzw. Manganatomen oktaedrisch koordiniert. MnO kristallisiert je nach Herstellungsmethode in einer gewissen Phasenbreite von $\text{MnO}_{1,00}$ bis $\text{MnO}_{1,15}$.^[100] Der formale Sauerstoffüberschuss wird durch Leerstellen auf Mn^{2+} -Gitterplätzen erklärt. Mangan(II)-Oxid weist eine hohe Affinität zu Sauerstoff auf und neigt schon bei Raumtemperatur dazu partiell höhere Oxidationsstufen zu erlangen. Stöchiometrisches MnO kann nur unter reduzierenden Reaktions- und Abkühlbedingungen gewonnen werden. Beim Erhitzen von MnO im Sauerstoffstrom bildet sich oberhalb von 420 °C Mn_3O_4 .^[101]

MnO ist ein typischer Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur T_N von 118 K.^[102, 103] Die Atome ordnen sich unterhalb dieser Temperatur so an, dass ihre ungepaarten *d*-Elektronen in den sogenannten Weiss'schen Bereichen abwechselnd α - und β -Spin haben. Die Wechselwirkungen sind weitreichend und kooperativ.

Stabilität der Oxidationsstufen

Mangan kann mit Sauerstoff einige Oxide bilden, die sich in der Stöchiometrie und damit den Oxidationsstufen der Manganatome unterscheiden. Die bekannten Manganoxide sind MnO_2 (Braunstein), Mn_5O_8 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und MnO. Dabei hängt die Stabilität eines Oxids gegenüber einer jeweiligen sauerstoffärmeren Spezies vom Sauerstoffpartialdruck ab. In Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie^[100] sind die experimentell untersuchten Gleichgewich-

te zwischen den einzelnen Oxiden genannt. Das in dieser Arbeit relevante MnO steht im Gleichgewicht mit Mn₃O₄. In **Abb. 3-3** ist der Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks für die Umsetzung von Mn₃O₄ zu MnO unter Sauerstoffabgabe gegen die Temperatur aufgetragen.

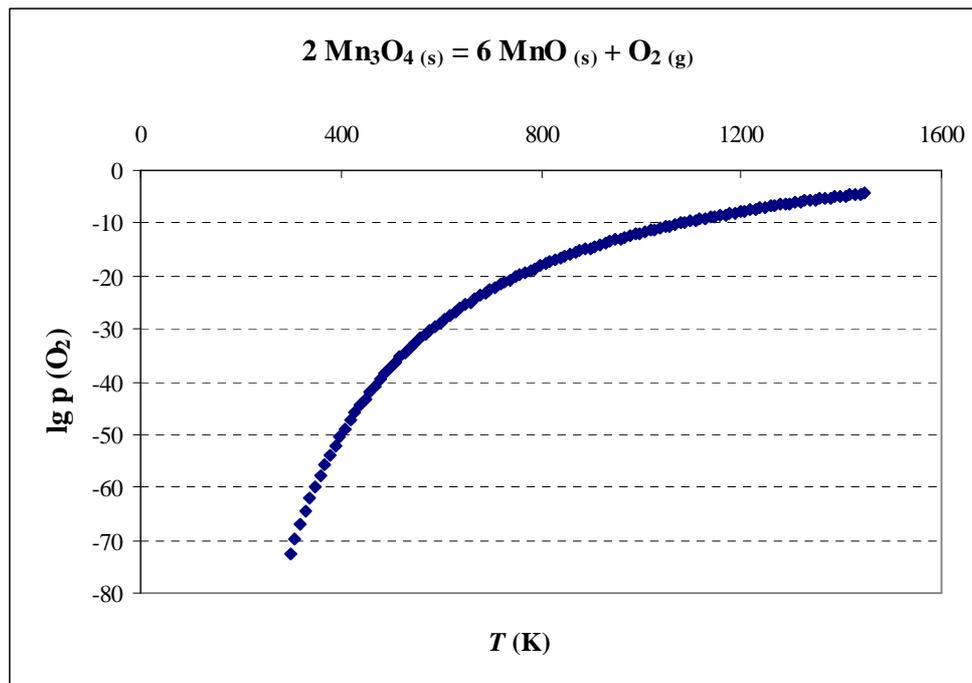


Abb. 3-3: Zustandsbereich von Mn₃O₄ und MnO in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks und der Temperatur

Der gezeigte Zusammenhang ^[104] gilt im Temperaturbereich von 1200-1450 K und wurde bis Raumtemperatur extrapoliert. Demnach ist bei Raumtemperatur Mn₃O₄ stabiler und erst bei hohen Temperaturen erfolgt die Reaktion zu MnO.

Das Mahlen von MnO an Luft führt zur Oxidation zu MnO₂. ^[105] Auch beim längeren Stehen von feinem MnO an Luft wurden nach einem Tag bis zu 3% MnO₂ nachgewiesen. ^[105]

3.3 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

3.3.1 Phasendiagramm

Zinkoxid und Manganoxid kristallisieren nicht isotyp, d.h. in unterschiedlichen Raumgruppen. Daher existiert eine große Mischungslücke im gemeinsamen Phasendiagramm.

Die Untersuchungen der Mischbarkeit von MnO in ZnO gehen bis ins Jahr 1946 zurück. Rigamonti ^[106] postulierte eine maximale Löslichkeit von 22 % MnO in ZnO bei 900 °C. Zwanzig Jahre später fand Bates ^[107] eine Löslichkeit von 25 % bei 800 °C. Es wurden metallisches Mangan und Zinkoxid als Edukte verwendet, um eine zu hohe Oxidationsstufe des Mangans auszuschließen. Das entsprechende Phasendiagramm ^[107] ist in Abb. 14-9 im Anhang D abgebildet.

In einer späteren Arbeit führten White und McIlvried ^[108] Temperexperimente in Platinkapseln mit höheren Mangangehalten bis zu 1300 °C durch. Dabei scheint die Löslichkeit von MnO in ZnO bei höheren Temperaturen nicht wesentlich zu steigen, was an dem steilen Verlauf der Löslichkeitskurve (s. Abb. 14-10 im Anhang D) auf beiden Seiten der Mischungslücke zu erkennen ist.

Ab 1200 °C bildete sich anstatt der zweiten MnO-reichen Phase das Zinkmanganat ZnMn_2O_4 mit der Hausmannit-Struktur. Die Oxidation von Mn^{2+} zu Mn^{3+} bei hohem Mangangehalt und hohen Temperaturen sei auf die Reaktion von metallischem Mangan, welches sich unter den zunächst reduzierenden Bedingungen gebildet habe, mit der Gefäßwand aus Platin zurückzuführen. In der Folge sei durch die Bildung von Metalllegierungen der Metallgehalt in der Reaktionsmischung geringer und somit der Sauerstoffanteil größer. Die Bedingungen sind also nicht geeignet, um eine definitive Aussage über die Löslichkeit von MnO in ZnO bei hohen Temperaturen zu treffen. Entsprechend vorsichtig muss das postulierte Phasendiagramm betrachtet werden. Die Bestimmung der wahren Löslichkeit kann durch die Nebenreaktion mit dem Platin verhindert worden sein, sodass der Verlauf der Löslichkeitskurve nicht zutreffen muss.

Mit Hilfe des chemischen Transports konnten weinrote $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Einkristalle mit einem Mangangehalt bis zu $x = 0.2$ hergestellt werden. ^[109]

3.3.2 Optische Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

Wie von dem natürlich vorkommenden Mineral Zinkit bekannt ist, weist ZnO durch Einbau von Mangan mit steigender Konzentration eine Gelb-, Orange- oder Rotfärbung auf. Ein anderer Name für das Mineral ist Rotzinkerz. Dittler ^[110] führte die Rotfärbung auf die Anwesenheit von MnO und MnO₂ zurück. Danach gäbe es einen Ladungstransfer zwischen den Manganionen der unterschiedlichen Oxidationsstufen. Die alleinige Anwesenheit von MnO könne keine Rotfärbung verursachen. Korinth ^[7] veröffentlichte 1933 eine Patentschrift, in der mehrere Synthesemöglichkeiten von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ beschrieben sind. Auch die unter reduzierenden Bedingungen im CO-Strom hergestellten Pigmente weisen eine Rotfärbung auf. Hier sollte die Anwesenheit von höheren Oxidationsstufen nahezu ausgeschlossen sein.

Mangan(II) im oktaedrischen und tetraedischen Ligandenfeld

Zweiwertiges Mangan besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^5$. Die *d*-Orbitale sind sowohl im tetraedischen als auch oktaedrischen Ligandenfeld mit je einem Elektron besetzt, sodass immer die High-Spin-Anordnung mit dem Grundzustand 6A_1 resultiert. ^[111] Alle möglichen Übergänge in ZnS:Mn ^[112] von diesem Zustand aus sind spinverboten und daher von schwacher Intensität. ^[113] Auch im $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ zeigt das tetraedisch koordinierte Mn^{2+} keine ausgeprägten elektronischen Übergänge. ^[9,105, 114] McClure ^[115] interpretierte die Absorptionsspektren von ZnS:Mn durch Auftreten von Mn^{2+} -Paaren, die zu stärkeren Intensitäten führen würden, da die Auswahlregeln im veränderten Kristallfeld aufgehoben worden seien. Die gefundenen Intensitäten der Übergänge der Paare sind um ein Vielfaches stärker als die von isolierten Ionen. Ob diese ein analoges Erklärungsmodell für die intensive (bräunliche) rote Farbe im $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ liefern, ist jedoch unklar.

Sowohl die Ursache der roten Farbe von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ als auch der Grund für den breiten Anstieg der Absorptionsbande, der zu dem bräunlichen, nicht brillanten Farbton führt, sind nach aktuellem Kenntnisstand nicht vollständig geklärt.

3.3.3 Magnetische Eigenschaften von $Zn_{1-x}Mn_xO$

Eine der möglichen neuen Anwendungen, die dotiertes ZnO in das Interesse der universitären und industriellen Forschung gerückt haben, ist die als DMS. Die Abkürzung steht für diluted magnetic semiconductor („verdünnter magnetischer Halbleiter“). Das Ziel ist die Dotierung eines Halbleiters mit einem magnetisierbaren Element.^[57] Dieses kann entweder ein Übergangsmetall oder ein Seltenerdmetall sein. Bedingung sind ungepaarte Elektronen, die ein magnetisches Moment hervorrufen. Für die geplanten Anwendungen² sollte das Material (der DMS) bei Raumtemperatur Ferromagnetismus aufweisen. Bisherige Materialien besitzen eine zu niedrige Curie-Temperatur und sind somit ungeeignet. Um eine höhere Curie-Temperatur zu realisieren, sollen Halbleiter mit einer großen Bandlücke wie ZnO als Ausgangsmaterial geeignet sein. Zweiwertiges Mangan besitzt die Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^54s^0$ und somit im High-Spin-Zustand eine hohe Zahl ungepaarter Elektronen. Die Kombination in Form von $Zn_{1-x}Mn_xO$ scheint ein viel versprechender Kandidat zu sein, auch weil die möglicherweise alternativ entstehende Phase³ Mn_3O_4 eine Curie-Temperatur < 50 K hat.^[57]

Die Publikationen zu synthetisierten $Zn_{1-x}Mn_xO$ Mischphasen⁴ und deren angeblichen magnetischen Eigenschaften sind zahlreich und kontrovers. Es stellt sich zum Einen die Frage, inwieweit Mangan im Sinne einer echten Mischphase eingebaut wurde oder nicht eventuell neben ZnO kleine Fremdcluster oder eine zweite Phase (z.B. MnO oder ein höheres Oxid) vorliegen.^[57] Die größte Uneinigkeit herrscht darüber, ob es tatsächlich bei Raumtemperatur ferromagnetisches $Zn_{1-x}Mn_xO$ gibt. Es wird von Paramagnetismus^[17, 18], Spin-Glas-Verhalten,^[12] Antiferromagnetismus^[21, 70] und Ferromagnetismus^[16, 20, 25, 53, 54, 56] berichtet. Letzterer wird teilweise auf weitere Unreinheiten wie z.B. eingebaute Stickstoffatome^[27] zurückgeführt. Dabei stellt sich aufgrund der Syntheserouten die Frage inwieweit den Forschern $Zn_{1-x}Mn_xO$ mit Mangan in der Oxidationsstufe +2 vorlag.

² Spin-basierte LEDs, Sensoren, Transistoren

³ Die Entstehung von Sekundärphasen ist eine große Herausforderung bei der Synthese von DMS^[33].

⁴ $Zn_{1-x}Mn_xO$ mit $x < 0.1$ in den meisten Fällen

Pigmente

3.4 Anforderungen an Buntpigmente

Pigmente stellen eine große Klasse an festen Substanzen dar, die fein verteilt in eine Matrix dispergiert werden und im umgebenden Medium unlöslich sind.^[1] In der jeweiligen Anwendungsmatrix können sie z.B. als Korrosionsschutz-, Magnet-, oder Buntpigment dienen. Der Einsatz aufgrund der optischen Eigenschaften basiert auf der selektiven Lichtabsorption und/oder -Streuung. Durch die Unlöslichkeit stehen sie im Gegensatz zu Farbstoffen, die ausschließlich organisch und im umgebenden Medium löslich sind. Pigmente können sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Begriff Pigment auf anorganische Verbindungen beschränkt sein.

Industriell zum Einsatz kommende Pigmente erfüllen gewisse Anforderungen hinsichtlich ihrer Qualität, Toxizität und Wirtschaftlichkeit.

Die Qualität von Pigmenten hängt u. a. vom Färbe- und/oder Deckvermögen, der chemischen Resistenz, der Wetterstabilität und der Dispergierbarkeit ab. Die Kristallstruktur sowie die homogene Verteilung aller beteiligten Ionen (oder Atome) sind entscheidend für den Farbeindruck, den eine Phase vermittelt. Denn schließlich hängt vom (gleichmäßigen) Abstand und den Winkeln zwischen den Ionen ab, wie und in welchem Ausmaß Licht absorbiert, reflektiert und gestreut wird.

Die grundlegende Theorie, die Absorption, Streuung, Teilchengröße und Brechzahl mathematisch zueinander in Bezug setzt, ist die Mie-Theorie.^[116] Diese beruht auf den Maxwell-Gleichungen und geht im Modell von einer ebenen Wellenfront (eintreffendes Licht) aus, welches auf eine optisch isotrope Kugel (Pigmentkorn) fällt. Als Ergebnisse lassen sich der Absorptionsquerschnitt Q_A und der Streuquerschnitt Q_S bestimmen, woraus das Verhältnis des optisch wirksamen Querschnitts zum geometrischen Querschnitt gewonnen wird.

Mit dieser Theorie kann das Remissionsspektrum (und damit die Farbeigenschaften) eines unbekanntes Pigments bei bekannter Brechzahl, vorgegebener Konzentration und Teilchengröße-Verteilung voraus berechnet werden.^[117]

Eine andere gebräuchliche Theorie beruht auf der Kubelka-Munk-Gleichung.^[118] Diese stellt einen Zusammenhang zwischen dem Reflektionsgrad R_∞ einer unendlich dicken pigmentierten Schicht, der Absorptionskonstanten K und der Streukonstanten S her.^[117, 119, 120]

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad \text{Gl 3-1}$$

Die Streukonstante bestimmt das Deckvermögen und hängt unter anderem von der **Brechzahl** n ab. Allgemein wünschenswert sind eine möglichst hohe Brechzahl und damit eine große Differenz der Brechzahlen von Pigment n_p und umgebendem Medium n_m . Der Zusammenhang zwischen dem an einer glatten Oberfläche reflektierten Anteil des Lichts F (optische Ausbeute) und der Brechzahldifferenz wird über die Fresnel-Gleichung hergestellt.

$$F = \frac{(n_p - n_m)^2}{(n_p + n_m)^2} \quad \text{Gl 3-2}$$

Neben der Brechzahl spielt die Teilchengröße eine wesentliche Rolle. Einen einfachen Zusammenhang zwischen der Brechzahldifferenz (von Pigment und umgebendem Medium) und der optimalen Teilchengröße d_{opt} eines Pigments^[120] stellt folgende Näherungsformel dar.

$$d_{opt} \approx \frac{\lambda}{2.1(n_p - n_m)} \quad \text{Gl 3-3}$$

Für die optische Qualität spielt nicht nur die Teilchengröße sondern auch die *Teilchengrößenverteilung* eine wichtige Rolle.^[120] Erwünscht ist eine möglichst schmale Verteilungskurve. Bei einer breiten Verteilung kann es zu nicht reproduzierbarer Streuung und somit stark schwankenden Ergebnissen bei optischen Messungen (wie der Farbmessung) kommen. Damit im Zusammenhang steht die *Dispergierbarkeit*. Schlecht dispergierbare Pigmente bilden viele (unterschiedlich große) Agglomerate im Medium aus. Dadurch ist die effektive Teilchengrößenverteilung breiter, was wieder zu verfälschten, nicht reproduzierbaren Farbwerten führt.

Von langfristiger Bedeutung für die Güte eines Pigments sind die chemische Resistenz und die Wetterstabilität, worunter auch die Lichtechtheit fällt. Damit bezeichnet man das Verhal-

ten eines Stoffes unter Lichteinfluss (wie UV-Einstrahlung durch die Sonne) über einen längeren Zeitraum. Ein Beispiel für einen nicht-lichtechten Stoff ist Quecksilbersulfid. Das rote Quecksilbersulfid Zinnoberrot wandelt sich unter Lichteinwirkung in die schwarze Modifikation um. Dadurch wurden Gemälde, in denen rotes Quecksilbersulfid eingesetzt wurde, mit der Zeit schwarz. Es wird heute als Pigment nicht mehr verwendet.

Obwohl die optischen Eigenschaften eines Pigments hervorragend sein können, kann die Giftigkeit ein Ausschlusskriterium darstellen. Im Falle der Cadmiumsulfid/Selenid- Pigmente (Cadmiumgelb, -orange und -rot) wurde das Bewusstsein erst in den 70er Jahren auf deren Giftigkeit gelenkt und begonnen diese gesetzlich zu verbieten. Bis zu deren Verbot hatten sie eine breite Anwendung gefunden. Ein adäquater Ersatz gerade im Sektor der Anorganischen Rotpigmente wäre von großer Bedeutung für die Pigmentindustrie.

Neben den optischen Eigenschaften gilt es, die Produktionskosten eines potentiellen Ersatzes möglichst gering zu halten und damit dessen Vertrieb wirtschaftlich zu gestalten. Auch dadurch kommen manche Pigmente trotz der Buntheit für eine industrielle Anwendung nicht in Frage. Ein Beispiel sind die von Jansen und Letschert entwickelten $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ -Mischphasen,^[6] die zwar brillante Farbtöne von gelb über orange bis rot aufweisen, aber aufgrund des hohen Weltmarktpreises des Tantals keine großtechnische Verwendung finden.

3.5 Weißpigmente

Die Ursache des optischen Effekts bei Weißpigmenten ist die unselektive Lichtstreuung. Es wird kein sichtbares Licht absorbiert, sodass die optische Wirkung im Wesentlichen durch das Streuvermögen bestimmt wird. Letzteres ist über die Brechzahl Teilchengrößeabhängig. In **Tabelle 3-1** sind die optimalen Teilchengrößen einiger Weißpigmente zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Einige Weißpigmente und deren Brechzahlen n (Vakuum) sowie ihre optimale Teilchengröße d_{opt} .

Pigment	n ^[121]	d_{opt} (μm) ^[121]
TiO ₂ (Rutil)	2.80	0.19
TiO ₂ (Anatas)	2.55	0.24
ZnS	2.37	0.29
ZnO	2.01	0.48

Das wichtigste Weißpigment stellt die Rutil-Modifikation von Titandioxid dar. TiO₂ ist das Pigment mit der höchsten bekannten Brechzahl ($n = 2.8$). Dadurch ist die mögliche Brechzahldifferenz zum umgebenden (organischen) Medium und damit die optische Ausbeute hoch. Das optimale Streuvermögen und damit die optimale Deckkraft erreicht Titandioxid bei einer Teilchengröße von etwa 0.2 μm .

Das zweitwichtigste Weißpigment ist Zinksulfid in der Zinkblende-Modifikation. Neben reinem ZnS (Sachtolith) kommen auch die Lithopone, welche Mischungen aus Zinksulfid und Bariumsulfat darstellen, zum Einsatz. ZnS-basierte Weißpigmente haben seit der großtechnischen Einführung von TiO₂ als Weißpigment in den 1950er Jahren an Bedeutung verloren.^[122]

Das als Zinkweiß bekannte Zinkoxid hat aufgrund seiner niedrigen Brechzahl und damit (im Vergleich zu ZnS und TiO₂) geringen Deckkraft als Weißpigment in Farben und Lacken an Bedeutung verloren. Die wichtigsten heutigen Anwendungen sind in Kapitel 3.1.3 genannt.

3.6 Ursachen von Farbigkeit

Wird von einem Stoff oder Farbkörper ein Teil des sichtbaren Lichtes absorbiert und ein Teil reflektiert, so ergibt sich ein bunter Farbeindruck. Dieser wird durch die wellenlängenabhängige Absorption des Farbkörpers, die Brechung und Absorption des umgebenden Mediums und die wellenlängenabhängige Wahrnehmung durch das menschliche Auge als ein bestimmter Farbton wahrgenommen. In diesem Kapitel sollen die physikalischen Hintergründe der Farbentstehung von anorganischen Verbindungen (wie Schmucksteinen und Buntpigmenten) anhand von Beispielen erläutert werden. Die Ursachen von Farbigkeit können in unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. ^[123] Eine strikte Trennung der einzelnen Gruppen ist nicht immer möglich und zwei oder mehrere Modelle können zur Beschreibung des Farbeffektes dienen. Farbe kann z.B. verursacht werden durch: ^[123]

- I. *Übergangsmetalle in einem Ligandenfeld* ^[123]
- II. *Charge-Transfer-Übergänge* ^[123]
- III. *Bandübergänge in (Metallen und) Halbleitern* ^[123]
- IV. *Farbzentren* ^[123]

Die elektronischen Übergänge dieser optischen Prozesse werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

I. *Übergangsmetalle in einem Ligandenfeld*

Die Farbe des roten Schmucksteins Rubin ist folgendermaßen zu erklären. Rubin besteht zu 99 % aus Al_2O_3 und zu 1 % aus Cr_2O_3 und ist damit Cr^{3+} -dotiertes Korund. Die Cr^{3+} -Ionen nehmen die Al^{3+} -Positionen ein und sind somit ebenfalls verzerrt oktaedrisch koordiniert. ^[124] Nach der Ligandenfeldtheorie ^[125] werden die Energieniveaus der Valenz- d -Orbitale (hier $3d$ -Orbitale) bei Übergangsmetallatomen oder -kationen im oktaedrischen Ligandenfeld derart aufgespalten, dass die d_{xy} -, d_{yz} - und d_{xz} -Orbitale energetisch abgesenkt und die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale energetisch angehoben werden. Die Atomorbitale des Metallatoms wechselwirken mit den Atomorbitalen (gleicher Symmetrie) der Liganden, woraus die Molekülorbitale mit ihren entsprechenden Symmetriekennzeichnungen abgeleitet werden. In den Tanabe-

Sugano-Diagrammen ^[126, 127] werden die relativen Energien dieser MO-Zustände in Abhängigkeit von der Stärke des Ligandenfelds aufgetragen. Ein solches Term-Schema ist in **Abb. 3-4 A** ^[123] für ein Metallion mit einer $3d^3$ -Elektronenkonfiguration abgebildet. Die gestrichelten Linien stellen die Lage der Energieniveaus von Cr^{3+} in Rubin dar.

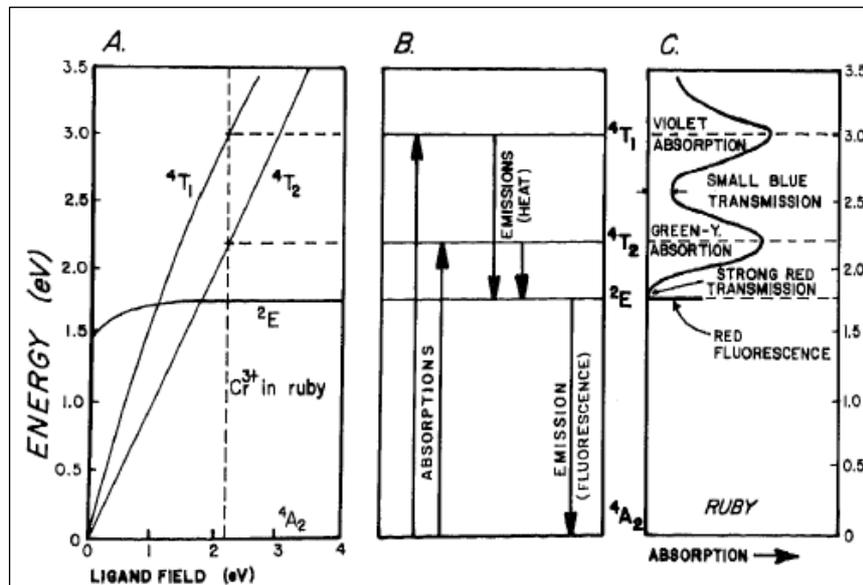


Abb. 3-4: Termdiagramm von Cr^{3+} in einem verzerrt oktaedrischen Ligandenfeld (A), die Energieniveaus und Übergänge im Rubin (B) und das resultierende Absorptionsspektrum (C) ^[123]

Die möglichen Übergänge zwischen den Zuständen sind in **Abb. 3-4 B** dargestellt. Wenn weißes Licht durch Rubin fällt, treten die beiden Absorptionsmechanismen $4A_2 \rightarrow 4T_2$ und $4A_2 \rightarrow 4T_1$ mit den Energien 2.2 eV bzw. 3.0 eV auf. Das resultierende Absorptionsspektrum ist in **Abb. 3-4 C** abgebildet. Unterhalb von 2.0 eV wird kein Licht mehr absorbiert, sodass rotes Licht transmittiert wird. Nach der Absorption bei 3.0 eV fällt die Absorptionskurve nicht auf Null, stattdessen wird ein Teil des Lichts (bei etwa 2.6 eV) absorbiert und das transmittierte blaue Licht ist entsprechend schwächer. Daher weist Rubin einen roten Farbton mit einem leichten Violett-Stich auf.

Stoffe wie Rubin werden als *allochromatisch* klassifiziert, da der Farbeffekt durch eine Verunreinigung hervorgerufen wird. Im Gegensatz dazu gibt es *idiochromatische* Stoffe. Hier ist das farberzeugende Element Hauptbestandteil der Verbindung.

II. Charge-Transfer-Übergänge

Ein Beispiel für Farbe, die durch Charge-Transfer-Übergänge hervorgerufen wird, ist der blaue Saphir. Dieser ist wie Rubin aus Al_2O_3 aufgebaut, enthält jedoch an Verunreinigungen wenige ppm Eisen in Form von Fe^{2+} und die gleiche Menge Titan in der Oxidationsstufe Ti^{4+} . Beide Ionen nehmen die Positionen des Al^{3+} ein und sind somit verzerrt oktaedrisch von den Sauerstoffliganden umgeben. Sitzen Fe^{2+} und Ti^{4+} auf benachbarten Al-Positionen, so kann ein Ladungstransfer nach Gleichung 3-4 erfolgen.



Der Energiebetrag von 2.11 eV, der für diesen „charge transfer“ nötig ist, kann durch Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge aufgebracht werden. Da noch weitere Energieübergänge im Saphir auftreten, ergibt sich als Resultat aller Absorptionsmaxima ein blauer Farbeindruck.

Der blaue Saphir ist ein Beispiel für einen Kation-Kation charge transfer. Ein Anion-Anion-Transfer kommt zum Beispiel in Lapis lazuli vor.

III. Farbzentren

Farbzentren können z.B. bei der Züchtung von Alkalimetallhalogenid-Kristallen auftreten, wenn wie im additiven Färbeprozess überschüssige Metallatome vorhanden sind. Diese können dann ein Elektron abgeben, sodass sich M^+ und ein Halogenidion aus dem Kristallgitter (z.B. Cl^-) zu einem Kristall-Ionenpaar an der Oberfläche kombinieren. Das Elektron ist dann in der entstandenen Halogenidleerstelle gefangen. Dadurch entstehen zusätzliche Niveaus zwischen Valenz- und Leitungsband des Alkalimetallhalogenids, deren Bandlücke normalerweise (ohne Defekte und Farbzentren) zwischen 5 und 12 eV liegt. In der Folge kann Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert werden.

IV. Farbe durch Bandübergänge in Metallen und Halbleitern

Metalle, Halbleiter und Isolatoren sind Festkörper, deren energetische Zustände über die Bändertheorie beschrieben werden können. Sie alle besitzen ein Valenzband, also das besetzte Band mit der höchsten (Fermi-)Energie, und ein Leitungsband, was das energetisch niedrigste unbesetzte Band darstellt. In Analogie zu Molekülen werden diese auch manchmal als HOCO und LUCO bezeichnet. Der Unterschied zwischen den drei genannten festen Systemen liegt in der Energiedifferenz E_g zwischen Valenz- und Leitungsband. Bei Metallen liegt keine Bandlücke vor, bei Halbleitern ist diese < 4 eV und bei Isolatoren ist sie größer als 4 eV. ^[128] Bei Metallen können Elektronen „freiwillig“, d.h. ohne äußere Anregung vom Valenz- ins Leitungsband übergehen, weswegen sie eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen.

Bei Halbleitern ist die Bandlücke größer, und es erfordert eine gewisse Anregungsenergie, um Elektronen ins Leitungsband anzuregen. Entspricht diese Energie der von sichtbarem Licht, so entsteht Farbe. Die Gruppe der Halbleiter kann man weiter aufspalten in Halbleiter mit großer, mit mittlerer und mit kleiner Bandlücke. Solche mit großer (≥ 3.0 eV) Bandlücke sind farblos, da die Energie des elektronischen Übergangs zwischen Valenz- und Leitungsband durch Absorption von UV-Licht aufgebracht wird. Ein Beispiel hierfür ist das weiße ZnO.

Ein Halbleiter mit mittlerer Bandlücke ist Cadmiumsulfid ($E_g = 2.6$ eV). Hier führt der elektronische Übergang zu Absorption von sichtbarem Licht, sodass Cadmiumsulfid gelb erscheint. Cadmiumselenid hingegen ist ein Halbleiter mit niedriger Bandlücke und ist daher dunkelbraun. Mischkristalle von CdS und CdSe weisen je nach Zusammensetzung Bandlücken zwischen diesen Werten auf. Damit erhält man mit steigendem Selengehalt im $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ Farben von gelb-orange-rot-dunkelrot.

3.7 Buntpigmente

Grundlage für den Einsatz von Buntpigmenten ist deren Vermögen Licht, selektiv zu absorbieren und/oder zu streuen. Mögliche Absorptionsprozesse, die zur farbigen Erscheinung führen, wurden in dem vorangegangenen Kapitel vorgestellt.

Die Qualität der optischen Eigenschaften hängt u. a. von der Brechzahl, der Teilchengröße, der Teilchengröße-Verteilung und der Intensität des Absorptionsprozesses ab. In **Tabelle 3-2** sind einige Buntpigmente mit ihren Brechzahlen und der Ursache des Farbeffekts aufgeführt.

Tabelle 3-2: Einige Anorganische Buntpigmente und deren Farbursache, Brechzahl n , durchschnittliche Teilchengröße d_0 sowie ihre hauptsächlichlichen Anwendungsgebiete

Name und Farbe	Ursache der Farbigkeit ^[123]	n ^[129]	d_0 (μm) ^[130]	Anwendung ^[130]
Rotes Eisenoxid, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Charge-Transfer ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) und d-d-Übergänge im Ligandenfeld	2.7	0.1-1	Baustoffe, Kunststoffe, Gummi
Cadmiumgelb, -orange, -rot $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$	Bandübergang (Halbleiter)	2.4-2.8	0.1-0.3	Keramiken, Künstlerfarben
Chromoxidgrün Cr_2O_3	d-d-Übergänge im Ligandenfeld	2.5	0.3-0.4	Anstrichstoffe, Baustoffe, Kunststoffe, Keramiken
Chromgelb $\text{Pb}(\text{Cr,S})\text{O}_4$	Charge-Transfer	2.3-2.65	0.06-0.2	Automobil- und Industrielacke

Das als Rotpigment verwendete Eisenoxid hat je nach Reinheit eine rot-rotbraune Farbe. Sie kommt durch Überlagerung von $d-d$ -Übergängen des Eisens und Charge-Transfer-Übergängen zustande sowie (vorwiegend bei natürlichem Eisenoxid) durch gewisse Anteile von gelben und schwarzen Eisenoxiden.

Eine wichtige Pigmentklasse stellen die komplexen anorganischen Buntpigmente auf Rutil-Basis sowie die Spinell-Pigmente dar.^[131] Beispiele hierfür sind das Nickeltitangelb $(\text{Ti,Ni,Sb})\text{O}_2$ bzw. das Kobaltblau $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$. Besonders die Pigmente auf TiO_2 -Basis zeichnen sich durch eine hohe Brechzahl (2.6-2.8) aus. Ein rotes Rutil-Pigment wäre ein idealer Cadmiumrot-Ersatz.

Analytische Methoden

3.8 Farbmetriek

Die hergestellten Pigmentproben wurden mittels der Farbmetriek untersucht und charakterisiert. Es handelt sich dabei um eine Methode, den Farbeindruck, den eine Probe hinterlässt, objektiv mit Farbwerten zu beschreiben. In diesem Kapitel wird das Prinzip der Farbmetriek kurz erläutert und die für die Auswertung wichtigen Messbedingungen und Farbwerte vorgestellt. Für detaillierte Beschreibungen sei auf die Literatur ^[40, 132, 133] zu diesem Thema verwiesen.

3.8.1 Normlichtquelle und Normalbeobachter

Die Voraussetzungen für Farbwahrnehmung sind a) eine Lichtquelle, b) ein Stoff oder Körper, der nach Bestrahlung selektiv Licht absorbiert und/oder reflektiert sowie c) das menschliche Auge als Empfänger, welches den visuellen Reiz an das Gehirn weiterleitet. Da das Ergebnis dieses Prozesses nicht nur von der Lichtquelle und dem betrachteten Gegenstand abhängt, ist es rein subjektiver Natur.

Die Farbmessung soll im Gegensatz hierzu eine objektive Methode zur Beurteilung von Farbe sein. Hierzu hat die internationale Beleuchtungskommission (CIE, Commission Internationale de l'Éclairage) einige Empfehlungen bzgl. der Lichtquellen und der Beobachter vorgeschlagen. Es werden Normlichtquellen mit bekannter spektraler Verteilung gewählt. Eine solche Lichtart stellt D65 dar, welches nachgeahmtes Tageslicht mit einer Farbtemperatur von 6500 K ist.

Die Beobachtung durch das Messgerät erfolgt unter normierten Bedingungen. Der Normalbeobachter wurde im Jahre 1931 entwickelt und sollte repräsentativ für das Sehvermögen der farbnormalsichtigen Bevölkerung sein. Er wurde durch visuelle Tests mit normalsichtigen Versuchspersonen festgelegt. Hierbei sollten die Personen einen Farbton, der ihnen auf einer Platte gezeigt wurde, durch Überlagerung des Lichts dreier Primärlichtquellen auf der daneben liegenden Platte erzeugen. Die resultierenden Intensitäten beschrieben dann die Testfarbe. Als Folge wurden die Spektralfunktionen für verschiedene Beobachtungswinkel (2°, 10°) festgelegt, die in die heutigen Farbmess-Systeme implementiert sind. Ein Standardsystem, welches auch in dieser Arbeit verwendet wird, bestehend aus Normlichtquelle und Nor-

malbeobachter ist D65-10. Letztere Angabe bedeutet, dass für die Auswertung die Spektralfunktionen eines 10°-Normalbeobachters verwendet werden.

Jedes Lichtsignal/ jede Farbe kann man in die Normfarbwerte X , Y und Z (rot, grün und blau) zerlegen. Diese Werte werden folgendermaßen berechnet.

$$X = k \sum PR\bar{x}; \quad Y = k \sum PR\bar{y}; \quad Z = k \sum PR\bar{z} \quad \text{mit } k = \frac{100}{\sum P\bar{y}}. \quad \text{Gl 3-5}$$

Dabei stellen \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} die Normspektralwertfunktionen des farbmesstechnischen Normalbeobachters dar und sind damit Funktionen der Wellenlänge. P ist die relative spektrale Verteilung der Normlichtart und R die Reflektion der Probe. Für jede Wellenlänge wird also das Produkt dieser Funktionen gebildet und anschließend alle Produkte über den gesamten Wellenlängenbereich aufsummiert. Y ist gleichzeitig ein Maß für die Helligkeit, da die spektralen Empfindlichkeitskurven des menschlichen Auges für Grün und die Helligkeit sehr nahe beieinander liegen.

3.8.2 $L^*a^*b^*$ -Farbraum

Mit einem an das Messgerät angeschlossenen Computer und geeigneter Software wird das von der Probe reflektierte Signal verwertet und in die Farbwerte umgerechnet. Es gibt unterschiedliche Gleichungen, nach denen die spektrale Verteilung umgerechnet wird und damit unterschiedliche Systeme, in denen die Farbwerte angegeben werden. Das in dieser Arbeit verwendete System ist der CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum.^[134] Die L^* -, a^* - und b^* -Werte werden folgendermaßen berechnet.

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad \text{Gl 3-6}$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad \text{Gl 3-7}$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad \text{Gl 3-8}$$

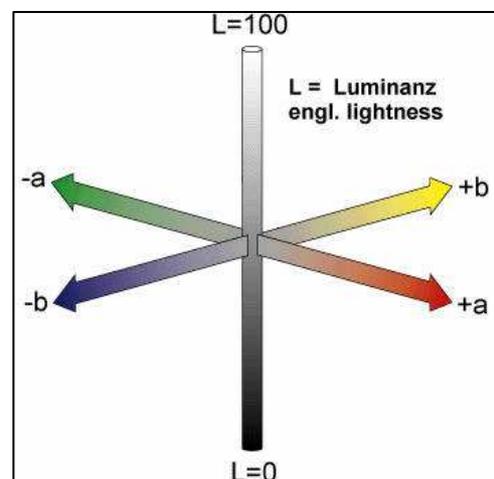


Abb. 3-5: $L^*a^*b^*$ -Farbraum⁵

X_n , Y_n und Z_n sind die Normfarbwerte des Bezugsweißes. L^* , a^* und b^* spannen ein dreidimensionales Koordinatensystem (s. **Abb. 3-5**)⁵ auf mit der Helligkeitsachse L^* , der Rot-Grün-Achse a^* und der Gelb-Blau-Achse b^* . Es werden meist nicht die absoluten Farbwerte angegeben, sondern die Abstände der Werte zu denen eines verwendeten Standards (ΔL^* , Δa^* , Δb^*).

Der Abstand von Standard zu Probe (oder der zweier Proben) im Farbraum stellt die Länge des Vektors zwischen den beiden Farbpunkten dar.

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{GI 3-9}$$

Aus den $L^*a^*b^*$ -Werten können die Größen Buntheit (engl. chroma) C^* und Farbton (Buntonwinkel, engl. hue) h abgeleitet werden.^[10] Wie in **Abb. 3-6**⁶ dargestellt, ist C^* die Länge des Vektors vom „Unbuntpunkt“ (Ursprung des Koordinatensystems) bis zum Farbpunkt der Probe und h der Winkel zwischen diesem Vektor und der a^* -Achse.

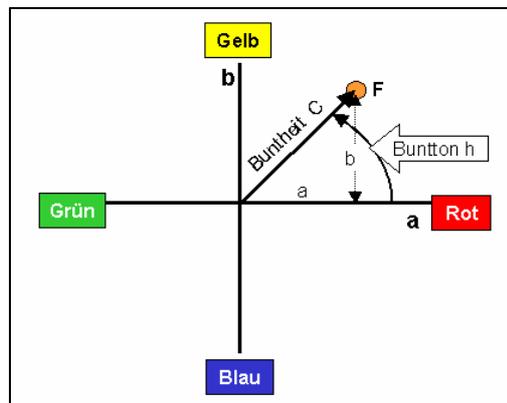


Abb. 3-6: a^*b^* -Farbebene und Bestimmung der Buntheit C^* sowie des Buntonwinkels h ⁶

Mathematisch werden diese Größen folgendermaßen berechnet.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad \text{und} \quad h = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad \text{GI 3-10; GI 3-11}$$

Je größer die Buntheit C^* ist, desto weniger Grauanteil ist enthalten und desto gesättigter und brillant ist die Farbe.

⁵ <http://www.seilnacht.com/Lexikon/cielab2.JPG>

⁶ http://www.farbmetrik-gall.de/images/absys_460.gif

Die in dieser Arbeit diskutierten Proben liegen alle im ersten Quadranten der Farbebene zwischen Gelb und Rot ($0^\circ \leq h \leq 90^\circ$).

3.8.3 Messanordnung- Ulbricht-Kugel

Es gibt in der Farbmeterik verschiedene Messgeometrien. In dieser Arbeit wurden alle Farbmessungen mit einem Farbspektrometer durchgeführt, welches eine Ulbricht-Kugel mit d/8-Geometrie enthält. Ein schematischer Aufbau ^[133] ist in **Abb. 3-7** gezeigt. Die Kugel ist innen weiß und reflektiert das von der (Xenon-)Lampe ausgesendete Licht vollständig und in unterschiedliche Richtungen. Dadurch wird die Probe diffus beleuchtet. Die Detektion erfolgt im Winkel von 8° zum Lot. Es ist damit möglich, den im gleichen negativen Winkel (Einfallswinkel) eintreffenden Strahl mit einer Glanzfalle zu absorbieren. Solche Messungen mit ausgeschaltetem Glanz werden mit SCE (specular excluded) bezeichnet und solche mit eingeschaltetem Glanz (ausgeschalteter Glanzfalle) als SCI (specular included).

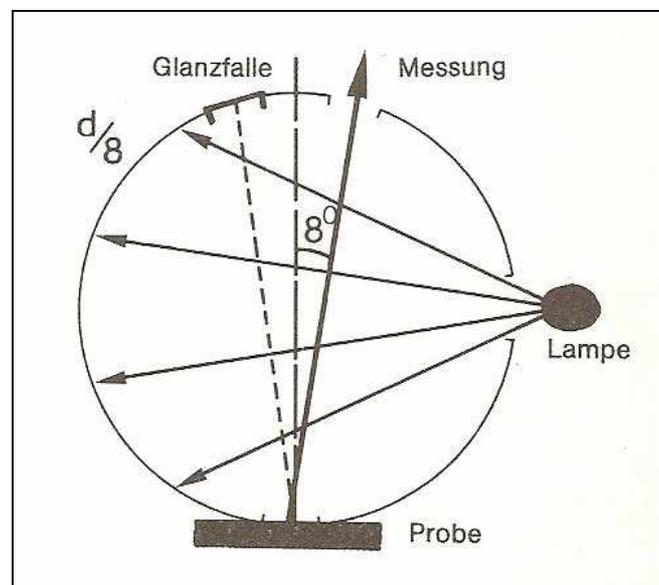


Abb. 3-7: Schematische Darstellung einer Ulbricht-Kugel mit d/8-Messgeometrie ^[133]

3.9 UV/Vis-Spektroskopie und Bestimmung der experimentellen Bandlücke

Zur Bestimmung der Bandlücke wurde die spektrale Verteilung im UV/Vis-Bereich ausgewertet. Die gemessene spektrale Reflektion R wurde nach der Kubelka-Munk-Theorie^[118] in ein Maß für die Absorption $F(R)$ umgerechnet.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R) \quad \text{Gl 3-12}$$

Unter der Annahme, dass der elektronische Übergang erlaubt ist, kann man die Bandlücke durch eine Darstellung nach Tauc^[135] bestimmen. Dazu trägt man, wie in **Abb. 3-8** gezeigt, $[F(R) \cdot \nu]^2$ gegen die Wellenzahl ν auf.

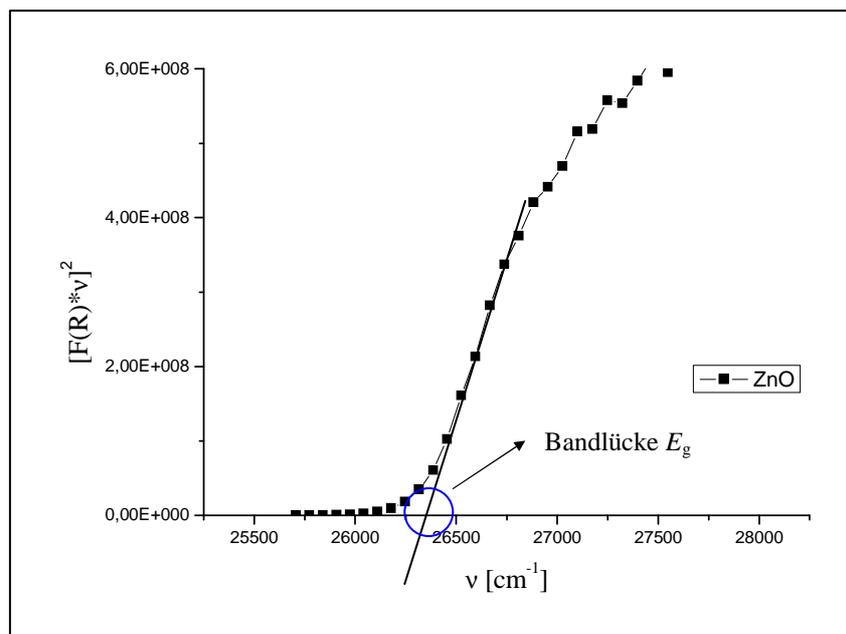


Abb. 3-8: Tauc-Auftragung zur Bestimmung der experimentellen Bandlücke E_g am Beispiel von ZnO

Der Wendepunkt dieses Verlaufes wird über das Maximum der ersten Ableitung bestimmt. Anschließend extrapoliert man aus dem linearen Bereich um den Wendepunkt auf $[F(R) \cdot \nu]^2 = 0$. Dieser Schnittpunkt der linearen Anpassung stellt die Bandlücke dar.

3.10 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die erhaltenen kristallinen Phasen der Produktpulver wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Für die Lektüre der zugrunde liegenden Theorie dieser Methode sei auf die Literatur ^[136] verwiesen.

Die gewonnen Rohdaten wurden im Index & Refine Modul der Software WinX^{POW} nach dem Werner-Algorithmus (TREOR-Programm) ^[137] indiziert und die Gitterkonstanten verfeinert.

3.11 Magnetische Messungen

Einige pulverförmige Proben wurden mit magnetischen Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Für die theoretischen Hintergründe sei auf die Literatur zu diesem Thema verwiesen. ^[128, 138] Im Folgenden wird die Auswertung der Ergebnisse erläutert.

Aus der Auftragung der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur erhält man durch den Verlauf zunächst eine Information darüber, ob magnetische Wechselwirkungen in der Probe auftreten. ^[138]

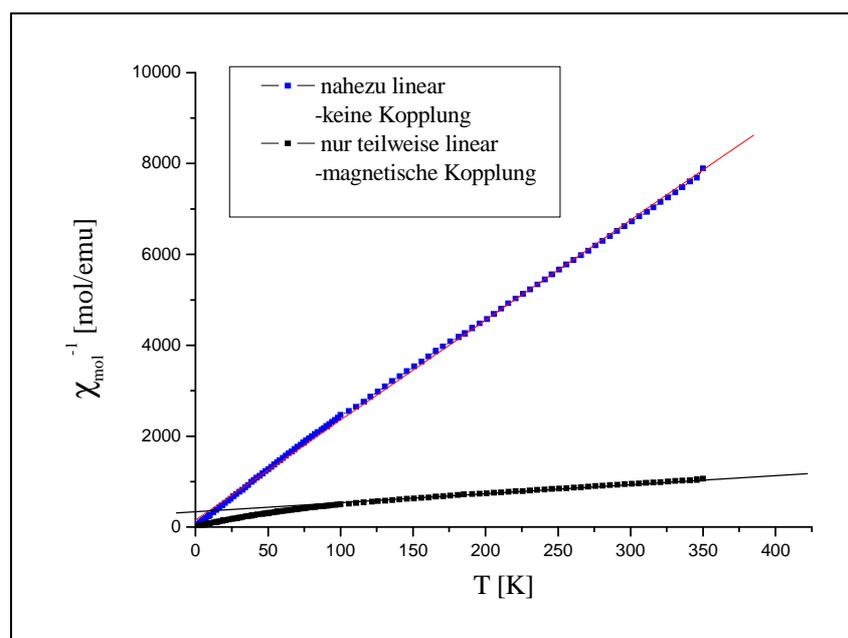


Abb. 3-9: Auftragung der reziproken magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur für eine paramagnetische Substanz (lineares Verhalten, blau) und eine mit magnetischen Kopplungen (nur teilweise linear, schwarz)

Anschließend können die linearen Bereiche je nach Art des Verlaufes nach dem Curie-Gesetz (Gl. 3-13) oder nach dem Curie-Weiss-Gesetz (Gl. 3-14) angepasst und aus der Steigung die Curie-Konstante C bestimmt werden. Θ_p ist die paramagnetische Curie-Temperatur.

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} \quad \text{Gl 3-13}$$

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta_p} \quad \text{Gl 3-14}$$

Die beiden Gleichungen geben den linearen Verlauf des paramagnetischen Beitrags zur Gesamtmagnetisierung wieder. Jedes chemische System weist einen diamagnetischen Effekt auf, sodass sich die molare Suszeptibilität χ_{mol} aus zwei Komponenten zusammensetzt.

$$\chi_{mol} = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad \text{Gl 3-15}$$

Der diamagnetische Anteil χ_{dia} ist temperaturunabhängig und bei Substanzen mit magnetischen Momenten normalerweise um ein Vielfaches kleiner als der paramagnetische Anteil χ_{para} .

Im System $Zn_{1-x}Mn_xO$ ist zu erwarten, dass das zweiwertige Mangan mit der Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^5$ den wesentlichen Teil der Magnetisierung verursacht. Im Grundzustand 6A_1 , der sowohl für die oktaedrische als auch die tetraedische Koordination gilt, sind alle fünf d -Orbitale einfach besetzt. Da kein Bahn-Anteil in der Spin-Bahn-Kopplung enthalten ist, handelt es sich bei Mn^{2+} um ein System mit reinem Spinmagnetismus („spin-only“) und Curie-Verhalten.

$$\chi_{mol}({}^6A_1) = \frac{C}{T} = \mu_0 \frac{N_A}{3k_B T} \mu^2 = \mu_0 \frac{N_A}{3k_B T} \mu_B^2 g^2 S(S+1) \quad \text{Gl 3-16}$$

Das Mn^{2+} -Ion besitzt ein theoretisches magnetisches Moment μ von $5.9 \mu_B$.^[102] Für paramagnetisches $Zn_{1-x}Mn_xO$ ohne Kopplungen wäre eine Curiekonstante von $x \cdot C(Mn^{2+})$ zu erwarten. Aus der Steigung der linearen Bereiche bestimmt man die Curie-Konstanten der Proben und vergleicht die Werte qualitativ untereinander und mit dem theoretisch zu erwartenden Wert. Aus dem Schnittpunkt der linearen Anpassungsgeraden mit der Temperaturachse wird die paramagnetische Curie-Temperatur bestimmt.

4 Quantenchemische Grundlagen

Da die quantenchemischen Rechnungen mit einer Hybridmethode aus Hartree-Fock- und Dichtefunktionaltheorie durchgeführt wurden, werden im Folgenden die Grundlagen dieser beiden quantenchemischen Verfahren beschrieben.

Es werden die für die Auswertung der quantenchemischen Rechnungen nötigen Grundlagen^[139] der theoretischen Festkörperchemie vorgestellt. Hierzu wird zunächst die Methodik für Moleküle^[140, 141] beschrieben und danach der Übergang zu periodischen Systemen erläutert. Die Bändertheorie wurde in Kapitel 3.6 bei der Beschreibung optischer Übergänge in Halbleitern mit niedriger Bandlücke bereits aufgegriffen.

4.1 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Jedes System kann quantenmechanisch durch die Schrödinger-Gleichung^[142] beschrieben werden, die in ihrer allgemeinen *zeitunabhängigen* Form folgendermaßen lautet.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Gl 4-1}$$

Das zu untersuchende System wird mit der Wellenfunktion Ψ beschrieben, auf die der Hamilton-Operator \hat{H} angewendet wird, um den Energieeigenwert E des Systems zu bestimmen. Der Hamilton-Operator setzt sich aus dem Operator der kinetischen Energie \hat{T} und dem der potentiellen Energie \hat{V} zusammen.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(\mathbf{r}) \quad \text{Gl 4-2}$$

Für ein System, das aus Elektronen und Kernen besteht, wie z.B. ein Molekül oder ein Festkörper, müssen die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten untereinander berücksichtigt werden. Vernachlässigt man relativistische Korrekturen, so ergibt sich Gleichung (4-3).

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \right) \quad \text{Gl 4-3}$$

Die ersten beiden Terme stellen die kinetischen Energien aller n Elektronen mit den Massen m und die aller N Kerne mit den Massen M_A dar. Die Coulomb-Anziehung zwischen den Elektronen mit der Ladung $-e$ und den Kernen mit der Ladung Z_A wird mit dem dritten Term beschrieben. Mit dem vierten und fünften Term werden die Abstoßungen der Elektronen und der Kerne beschrieben.

Die Massen der Kerne sind um ein Vielfaches größer als die der Elektronen, womit ihre Geschwindigkeit und damit die kinetische Energie viel kleiner ist als die der Elektronen. Daher kann die kinetische Energie der Kerne in der Berechnung der Gesamtenergie näherungsweise vernachlässigt werden (Born-Oppenheimer-Näherung). Im Modell der ruhenden Kerne wird die elektrostatische Abstoßung der Kerne als konstant angenommen und kann daher für die Berechnung der Wellenfunktion ebenfalls weggelassen werden. Eine gebräuchliche Konvention ist die Verwendung von atomaren Einheiten. Es wird folgendermaßen vereinfacht.

$$4\pi\epsilon_0 \equiv 1 ; m \equiv 1 ; e \equiv 1 ; \hbar \equiv 1 \quad \text{Gl 4-4}$$

Die Energieangabe erfolgt in Hartree (1 Hartree \equiv 1 atomare Energieeinheit \cdot 27.21 eV).

Gleichung 4-3 wird somit zum vereinfachten elektronischen Hamilton-Operator.

$$\hat{H}^{el} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Gl 4-5}$$

Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichung für wasserstoffähnliche Atome sind die Atomorbitale, die durch die Funktionen $\phi_\mu(\mathbf{r})$ beschrieben werden.

4.2 Basissätze

In quantenchemischen Rechnungen wird durch die Wahl der Basissätze die Art der zugrunde liegenden Atomfunktionen festgelegt. ^[143] Im Allgemeinen werden aufgrund des hohen Rechenaufwands keine wasserstoffähnlichen Funktionen ϕ_N verwendet.

Eine Näherung stellen die Slater-Orbitale (STO, Slater-type-orbitals) dar, deren allgemeine Form wie folgt aussieht.

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} \exp[-\zeta r] Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad \text{Gl 4-6}$$

Hierbei ist n die Hauptquantenzahl, N der Normalisierungsfaktor und ζ der Orbitalexponent.

Y_{lm} sind die komplexen Kugelflächenfunktionen mit den Nebenquantenzahlen l und m .

Slater-Orbitale stellen eine gute Beschreibung bei $r = 0$ und $r \rightarrow \infty$ dar. Da bei Molekülen und Festkörpern Vielzentren-Integrale (s. unten) gelöst werden müssen und dies mit STOs schwierig ist, haben sie in der Praxis an Bedeutung verloren.

Der am häufigsten verwendete Typ Basisfunktionen sind die Gaußfunktionen (GTO, Gaussian-type-orbitals). Die allgemeine Form lautet.

$$\eta^{GTO} = N x^a y^b z^c \exp[-\alpha \cdot r^2] \quad \text{Gl 4-7}$$

Mit $l = a + b + c$ werden die GTOs als s -Funktionen ($l = 0$), p -Funktionen ($l = 1$), d -Funktionen ($l = 2$), etc. klassifiziert.

Für eine akkurate Beschreibung der Atome werden in etwa dreimal so viele GTOs benötigt wie STOs. In der Praxis werden kontrahierte Gaußfunktionen verwendet (CGF, contracted Gaussian function), deren allgemeine Formulierung folgendermaßen lautet.

$$\eta_{\tau}^{CGF} = \sum_a^A d_{a\tau} \eta_a^{GTO} \quad \text{Gl 4-8}$$

Hier werden einige (meist drei bis sechs) primitive Gaußfunktionen durch Linearkombination miteinander zu einer Funktion verknüpft.

4.3 Hartree-Fock

Bei der Hartree-Fock-Methode ^[144] wird die Gesamtwellenfunktion Ψ durch eine Slater-Determinante genähert.

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\bar{x}_1) & \chi_2(\bar{x}_1) & \chi_3(\bar{x}_1) & \dots \\ \chi_1(\bar{x}_2) & \chi_2(\bar{x}_2) & \chi_3(\bar{x}_2) & \dots \\ \chi_1(\bar{x}_3) & \chi_2(\bar{x}_3) & \chi_3(\bar{x}_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad \text{Gl 4-9}$$

Die Ein-Elektronen-Orbitale bestehen aus einem Raum-abhängigen ψ_i und einem Spin-abhängigen Teil (α und β für den Aufwärts- bzw. Abwärts-Spin).

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha_i \quad \text{Gl 4-10}$$

Der Energieerwartungswert des geschlossenschaligen Systems wird folgendermaßen berechnet.

$$E_0^{\text{HF}} = \langle \Psi_0 | \hat{H}^{el} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_i^n h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) = T_e + E_{eK} + E_{ee} + E_x \quad \text{Gl 4-11}$$

Dabei sind die Integrale wie folgt definiert.

$$h_{ii} = \int \psi_i^*(1) \hat{h}_1(1) \psi_i(1) d\mathbf{r}_1 = \langle i | \hat{h}_1 | i \rangle \quad \text{Gl 4-12}$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \hat{h}_{12} \psi_i(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (ii | jj) \quad \text{Gl 4-13}$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \hat{h}_{12} \psi_j(1) \psi_i(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = (ij | ji) \quad \text{Gl 4-14}$$

Das Integral h_{ii} beinhaltet die kinetische Energie der Elektronen T_e sowie die Elektron-Kern-Anziehungen. Die elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird mit dem Integral J_{ij} beschrieben. K_{ij} stellt das Austauschintegral dar. Durch Variation des Energiefunktionals wird ein Satz von Eigenwertgleichungen (Hartree-Fock-Gleichungen) mit

den entsprechenden Eigenwerten ε_i erhalten. Diese Eigenwerte stellen Orbital-Energien dar. Nach dem Koopmans-Theorem ^[145] entsprechen die negativen Orbitalenergien in erster Näherung Ionisierungsenergien. Dadurch dass sich die Vernachlässigung der Orbital-Relaxationen und die der Elektronen-Korrelationen kompensieren, stellen die Energien der besetzten Orbitale gute Näherungen dar. Allerdings findet diese Kompensation bei den unbesetzten Orbitalen nicht statt, sodass deren Energien (Elektronenaffinitäten) eine schlechte Näherung darstellen. Die Energien sind viel zu hoch, sodass die Berechnung von Anregungsenergien (Bandlücke: $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) qualitativ falsche Werte ergibt.

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Gl 4-15}$$

Da eine direkte numerische Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen für Moleküle nicht möglich ist, werden sie in eine Matrixgleichung überführt. Dieser liegen Basisfunktionen ϕ_μ (Atomorbitale) zugrunde, die durch Linearkombination die Molekülorbitale ψ_i bilden.

$$\psi_i = \sum_\mu^m c_{\mu i} \phi_\mu \quad \text{Gl 4-16}$$

Der beschriebene LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) geht auf Roothaan ^[146] zurück und führt zu den Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad \text{Gl 4-17}$$

mit der Fockmatrix \mathbf{F} , der Koeffizientenmatrix \mathbf{C} , der Überlappungsmatrix \mathbf{S} und der Energiematrix \mathbf{E}

Die Hartree-Fock-Methode (HF) (oder SCF für „self-consistent field“) ist ein iteratives Verfahren, mit dem Schritt für Schritt durch Lösen der Schrödinger-Gleichung die Orbitale verbessert und damit in jedem Schritt eine niedrigere Energie berechnet werden. Die HF-Methode berücksichtigt die Korrelation zwischen Elektronen mit antiparallelem Spin nicht, sodass diese im Mittel zu nahe beieinander sind. Als Folge wird die Energie des Grundzustands des Systems zu hoch berechnet.

4.4 Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie

Die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) stellt im Prinzip eine exakte Methode dar, die sowohl Austausch- als auch Korrelationswechselwirkungen berücksichtigt.^[150-151] Sie geht auf zwei Theoreme von Hohenberg und Kohn zurück nach denen die Wellenfunktion des Grundzustands Ψ Funktional der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist und die Suche nach der Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie der Suche nach der energetisch niedrigsten Elektronendichte gleichkommt. Die Energie des Grundzustands E_0 ist damit das Minimum des Energiefunktionals⁷ $E[\rho(\mathbf{r})]$. Die Elektronendichte ist dabei Maß für die Wahrscheinlichkeit eines der n Elektronen im betrachteten Raum anzutreffen und damit

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n |\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad \text{Gl 4-18}$$

Auch bei DFT stellt die korrekte Beschreibung von Austausch und Korrelation eine Herausforderung dar. Kohn und Sham^[150] führten ein Referenzsystem für nicht-wechselwirkende Elektronen ein, womit die kinetische Energie der Elektronen und damit der größte Anteil an der Gesamtenergie möglichst korrekt beschrieben werden. Kleinere Energieanteile, wie die Austausch- und Korrelationswechselwirkungen, werden näherungsweise beschrieben. Die Kohn-Sham-Methode basiert wie die Hartree-Fock-Methode auf Orbitalen, den Kohn-Sham-Orbitalen, welche als Werkzeug zur Generierung der Ladungsdichte dienen. Das Dichtefunktional kann folgendermaßen formuliert werden.

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] = T_e + E_{eK} + E_{ee} + E_x + E_C \quad \text{Gl 4-19}$$

Der erste Term stellt die kinetische Energie T_e der nicht-wechselwirkenden Elektronen (Referenzsystem) mit derselben Dichte dar. $J[\rho]$ stellt die Coulomb-Wechselwirkung E_{ee} der Elektronen dar.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{Gl 4-20}$$

⁷ Ein Funktional ist eine Funktion, deren Variable selbst Funktion einer weiteren Variable ist.

Der zweite Term in Gleichung 4-19 beschreibt die Kern-Elektron-Anziehung E_{eK} .

Bei der Kohn-Sham-Methode wird analog zur Hartree-Fock-Methode ein Satz von Gleichungen im selbst-konsistenten, iterativen Verfahren gelöst. Diese Kohn-Sham-Gleichungen beinhalten aber nun zusätzlich Korrelations- und Austauschwechselwirkungen.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Gl 4-21}$$

$$\text{mit} \quad v_{xc}[\rho] = \frac{\delta(E_x + E_c)[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad \text{Gl 4-22}$$

Eine zur HF-Methode analoge Entwicklung der Kohn-Sham-Gleichungen in Basisorbitale (AOs) ergibt die Fockmatrix-analoge Kohn-Sham-Matrix \mathbf{K} .

$$\mathbf{KC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad \text{Gl 4-23}$$

DFT ist wie gesagt an sich ein exakter Ansatz. Da man aber die genaue Beschreibung für die Austausch- und Korrelationswechselwirkungen $E_{xc}[\rho]$ nicht kennt, kann man sich diesen nur nähern. Ein wichtiger Ansatz, diese Wechselwirkungen mathematisch zu beschreiben, ist die lokale Dichte-Näherung (LDA für „local density approximation“). Hier hängen die Austausch- und Korrelationsenergie nur von der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ ab. Sie wird nach dem Modell des freien Elektronengases als örtlich konstant angenommen.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{Gl 4-24}$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ ist die Austausch-Korrelationsenergie für ein Teilchen des homogenen Elektronengases der Dichte $\rho(\mathbf{r})$. Diese Größe kann in ihre beiden Bestandteile aufgespalten werden.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{Gl 4-25}$$

Das getrennt formulierbare Austauschfunktional E_x^{LDA} ist mit

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad \text{Gl 4-26}$$

dabei exakt für das freie Elektronengas, während das Korrelationsfunktional E_c^{LDA} eine numerische Anpassung an Quanten-Monte-Carlo-Simulationen für das freie Elektronengas darstellt. Für Metalle werden daher die Energien mit LDA in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet. Probleme treten auf, sobald die Elektronendichte nicht homogen verteilt ist, wie z.B. bei Oxiden. Außerdem heben sich die Selbstwechselwirkungsterme nicht gegenseitig auf ($J_{ii} - K_{ii} \neq 0$).

Eine Weiterentwicklung, die den ersten Nachteil von LDA adressiert, stellt die Gradienten-Näherung GGA (generalized gradient approximation) dar. Hier sind die gradientenkorrigierten Funktionale sowohl von der Dichte als auch von deren Gradienten abhängig. Zusätzlich erfolgt eine getrennte Formulierung für beide Spinorientierungen (α , β).

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dr \quad \text{Gl 4-27}$$

In der Praxis wird auch dieser Ausdruck in Austausch E_x^{GGA} und Korrelation E_c^{GGA} aufgespalten.

Der fundamentale Fehler des GGA-Ansatzes ist, dass die Selbstwechselwirkung der Elektronen nicht behoben wird, da sich mathematisch die Diagonal-Terme für die Coulomb- und die Austauschwechselwirkung nicht auslöschen.

In der Folge sind die Energien der besetzten Orbitale zu hoch, sodass die Übereinstimmung mit den Ionisierungsenergien (anders als bei HF) nicht gut ist. Für die unbesetzten Orbitale werden die Energien durch korrekte $n-1$ -Potentiale in guter Übereinstimmung mit den Elektronenaffinitäten ermittelt, was eine Verbesserung zu Hartree-Fock darstellt. Insgesamt werden aufgrund der hohen Energie der besetzten Orbitale die Anregungsenergien als zu gering berechnet, und damit die Bandlücken deutlich unterschätzt. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, werden bei der HF-Methode die Bandlücke aufgrund der zu hohen Energie der unbesetzten Orbitale überschätzt. Für eine exakte Berechnung wären CI-Methoden (CI configuration interaction) nötig, die rechnerisch sehr aufwändig und für Festkörper noch nicht implementiert

sind. Daher lag die pragmatische Lösung der Kombination von HF und DFT nahe. Diese Hybridmethoden werden im folgenden Kapitel erläutert.

4.5 Hybridmethoden

Die Beiträge der Austauschenergien sind wesentlich größer als die der Korrelationen.^[151] Daher ist es für die Optimierung der quantenchemischen Methode notwendig, das Austauschfunktional möglichst genau zu beschreiben.

Die in dieser Arbeit betrachteten Hybridmethoden stellen die Verwendung von Kombinationen aus Hartree-Fock und GGA (DFT)-Austauschfunktionalen innerhalb von ab initio Rechnungen auf DFT-Basis dar. Ein Hybridfunktional ist folgendermaßen zusammengesetzt.

$$E_x = a E_x^{HF} + (1 - a) E_x^{GGA} \quad \text{Gl 4-28}$$

Diese Mischungen aus HF und GGA verbessern die Vergleichbarkeit quantenchemischer Rechnungen mit dem Experiment in vielen Fällen erheblich.^[22] Dies betrifft u. a. Strukturparameter,^[19] Bandlücken^[152] und magnetische Kopplungskonstanten.^[153]

Neben dem gewählten Verhältnis von HF zu GGA-Anteil können die Hybridfunktionale durch die Wahl des DFT-Austauschfunktionals weitere Parameter enthalten.

Das B3LYP-Funktional^[149] ist für Moleküle parametrisiert.

In der vorliegenden Arbeit wurde das PW1PW-Austauschfunktional verwendet, das für Festkörper parametrisiert ist und zu 80 % DFT (GGA) und zu 20 % Hartree-Fock ($a = 0.2$ in Gl. 4-28) darstellt.

4.6 Vom Molekül zum Festkörper- das Bloch Theorem

Für ein System aus sehr vielen regelmäßig angeordneten Atomen, also z.B. ein kristalliner Festkörper (in der Modellvorstellung unendlich viele Atome), resultieren aus der allgemeinen Gleichung (4-16) sehr viele lineare Gleichungen, sodass die zu lösende Säkulärdeterminante ebenfalls sehr groß wird.

Die Lösung des Problems gelingt jedoch durch das Bloch-Theorem. ^[139, 182] Dieses nutzt die Translationssymmetrie der periodisch aufgebauten Festkörper bei der Generierung der Wellenfunktion aus. Letztere besteht aus Kristallorbitalen $\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ (vgl. Molekülorbitale in Molekülen), die aus Bloch-Funktionen ϕ_μ durch Linearkombination gebildet werden.

$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} C_{\mu,i}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \quad \text{Gl 4-29}$$

Die Blochfunktionen werden aus lokalen Funktionen, Atomorbitalen, oder in anderen Fällen ebenen Wellen zusammengesetzt.

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} \quad \text{Gl 4-30}$$

Dabei stellt A_{μ} die Kern-Koordinate in der Referenzzelle dar, in der χ_{μ} zentriert ist. Die Summe $\sum_{\mathbf{g}}$ ist über den Satz aller Gittervektoren \mathbf{g} ausgedehnt. Gleichung (4-29) ist das

Analogon zum molekularen LCAO-Ansatz (Gleichung 4-6). Analog zur molekularen Quantenchemie wird mit dem Variationsprinzip nach der niedrigsten Energie gesucht. Die Expansionskoeffizienten der Bloch-Funktionen werden durch Lösung einer der Roothaan-Hall-Gleichung analogen Matrixgleichung bestimmt.

$$\mathbf{F}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k}) = \mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k})\mathbf{E}(\mathbf{k}) \quad \text{Gl 4-31}$$

Die Fockmatrix \mathbf{F} , die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} , die Überlappungsmatrix \mathbf{S} und die diagonale Energiematrix \mathbf{E} sind nun \mathbf{k} -abhängig.

4.7 Brillouin-Zonen und Bändertheorie

Der Wellenvektor \vec{k} setzt sich im dreidimensionalen Raum aus den Anteilen der drei Raumrichtungen x,y und z zusammen.^[155]

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) \quad \text{GI 4-32}$$

Seine Richtung ist der des Impulsvektors \vec{p} identisch und ist mit diesem über die de-Broglie-Beziehung (3-18) verknüpft.

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \quad \text{GI 4-33}$$

Da k die Dimension einer reziproken Wellenlänge hat, stellt man sich \vec{k} als Vektor in einem reziproken Raum, dem „k-Raum“ vor.^[155]

Die Einheitszelle des reziproken Raums wird als erste Brillouin-Zone bezeichnet. Sie besteht im Prinzip aus unendlich vielen Punkten, die jeweils für eine bestimmte Kombination von k_x , k_y und k_z ein Kristallorbital, also eine bestimmte Art der Wechselwirkung der Orbitale darstellen. Man kann nun die **elektronische Bandstruktur** bestimmen, in dem man den Verlauf der Kristallorbitale für alle möglichen \vec{k} -Werte innerhalb der ersten Brillouin-Zone ermittelt. Es gibt beliebig viele dieser elektronischen Zustände, je nachdem wie hoch aufgelöst man die elektronische Struktur haben möchte. Je mehr k-Punkte, desto dichter ist die Brillouin-Zone beschrieben. In der Praxis wählt man eine bestimmte Einheitszelle im realen Raum und variiert dann die Zahl der speziellen k-Punkte um eine möglichst genaue Rechnung bei gleichzeitiger Berücksichtigung der möglichen Rechenleistung durchzuführen. Die Interpolation der speziellen Punkte erfolgt über das Monkhorst-Pack-Netz.^[156]

Für jede Raumgruppe gibt es charakteristische Punkte innerhalb der Brillouin-Zone, sodass man sich den Gang der Energiewerte entlang dieser Punkte anschaut. Der Ursprung der Brillouin-Zone ist immer der Γ -Punkt. Weitere Punkte liegen auf den Ecken und Kantenmitten des Polyeders, der die Brillouin-Zone begrenzt. Für unterschiedliche Raumgruppen ergeben sich somit unterschiedliche Brillouin-Zonen.

Die Berechnung der **Bandlücke** aus der Energiedifferenz (analog zur HOMO-LUMO-Differenz bei Molekülen) zwischen dem höchsten besetzten Band und dem niedrigsten unbesetzten Band stellt eine Näherung dar. Im Experiment hat man nach erfolgter Anregung elektronische Übergänge zwischen n -Elektronenzuständen. Bei den quantenchemischen Rechnungen nähert man sich der exakten Beschreibung mit dem Einelektronenmodell. Damit hat man bei der HF-Methode den Fehler bei den unbesetzten und bei den reinen DFT-Methoden bei den besetzten Orbitalen (s. Abschnitt 4.3 bzw. 4.4)

Bei einer direkten Bandlücke befinden sich das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes am gleichen k -Punkt der Brillouin-Zone, während sie bei einer indirekten Bandlücke an unterschiedlichen Punkten liegen. Für optische Anregungen sind nur direkte (vertikale) Übergänge symmetrieeerlaubt.

4.8 CRYSTAL06

Mit Hilfe des Programmpakets CRYSTAL06^[157] können ab initio Rechnungen für Festkörper und Oberflächen durchgeführt werden. Dabei können entweder Hartree-Fock oder Kohn-Sham Hamilton-Operatoren verwendet werden, die Austausch-Korrelations-Funktionale nach der Dichte-Funktional-Theorie anwenden. CRYSTAL06 ist das einzige verfügbare Programm, welches Hybridmethoden für Festkörper verwenden kann. Bei den durchgeführten Rechnungen wurde die Hybridmethode PW1PW gewählt (s. oben). Alle verwendeten Kristallorbitale werden durch Linearkombination der Bloch-Funktionen generiert. Die lokalen Funktionen (Atom-Orbitale) werden durch kontrahierte Gauß-Funktionen beschrieben.

5 Temperversuche mit Mineralisator

In diesem Kapitel werden die Proben vorgestellt und diskutiert, die durch Tempern von Pulvergemischen in Quarzampullen unter Zusatz eines Mineralisators als Mischoxid-Pigment erhalten wurden. Dabei bestand das Hauptziel in der Dotierung von ZnO mit Mn^{2+} nach Gleichung 5-1. Da Mn^{2+} -Ionen einen etwas größeren Radius haben, als Zn^{2+} -Ionen (0.8 Å vs. 0.74 Å bei einer Koordinationszahl 4^[158]) ist zu erwarten, dass das hexagonale ZnO-Gitter eine leichte Aufweitung erfährt.



Als Mineralisator fungiert bei den Umsetzungstemperaturen ($T \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$) HCl, welches sich nach Gleichung 5-2 aus der Zersetzung von dem zugegebenen $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ bildet. $\text{HCl}_{(g)}$ löst die Oxide und transportiert fortlaufend einen Teil in die Gasphase, aus der das Produkt rekristallisiert. Durch die Zersetzung von Ammoniak nach Gleichung 5-3 zu Wasserstoff herrschen leicht reduzierende Reaktionsbedingungen, die ausreichen sollten, um die zweiwertige Oxidationsstufe des MnO beizubehalten. Das Gleichgewicht 5-3 liegt bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ auf der rechten Seite.^[159] Der Gesamtdruck in diesem System ist aufgrund der fortlaufenden Umsetzung der Oxide über die Gasphase komplex zusammengesetzt. In erster Näherung kann für die Berechnung des Druckes angenommen werden, dass sich zunächst aus einem Mol NH_4Cl insgesamt 3 Mol Gasmoleküle ($1.5 \text{ H}_2 + 0.5 \text{ N}_2 + 1 \text{ HCl}$) bilden.

Die Menge des Mineralisators hat zum Einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gleichung 5-1, da mit steigender Menge (begrenzt über den maximal möglichen Innendruck in der Ampulle) von gasförmigem HCl mehr Oxide gleichzeitig gelöst und rekristallisiert werden können.

Zum Anderen ist bei einer größeren HCl-Teilchenzahl mit einem stärkeren Quarzangriff zu rechnen.^[160]

Um die Auswirkungen von unterschiedlichen HCl-Drücken auf die Produkte zu untersuchen, wurde die Ammoniumchloridmenge für drei verschiedene Ausgangszusammensetzungen ($1-x \text{ ZnO} + x \text{ MnO}$) variiert. Des Weiteren wurde das Ampullenvolumen über die Länge der Ampulle variiert, um den Einfluss von eventuellen Schwankungen beim Abschmelzen bei späteren Experimenten zu untersuchen. Die Produkte wurden röntgenographisch untersucht. Alle Proben fielen einphasig in der hexagonalen Wurtzit-Struktur an. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14-1 zusammengefasst.

Vergleicht man die Gitterkonstanten jeweils einer Zusammensetzung (ZnO/MnO), so ist kein merklicher Trend bei einer geringen Änderung des Ampullenvolumens erkennbar. Damit ist die Ampullenlänge (bei einer Länge zwischen 15-18 cm), die durch das Abschmelzen variieren kann, als Fehlerquelle zu vernachlässigen.

Eine größere Menge Ammoniumchlorid scheint bei wenig Mangan so gut wie keinen Einfluss zu haben. Die Werte der Gitterkonstanten liegen alle nahe beieinander.

Bei der 80:20 Mischung ist ein Trend zu kleineren Gitterkonstanten mit steigendem HCl-Druck erkennbar. Diese Proben wurden mittels EDX untersucht und es zeigt sich, dass der Mangananteil x mit größerem HCl-Druck etwas kleiner wird, was durch einen erhöhten Quarzangriff erklärt werden könnte. Die erhöhte Menge an Mineralisator in der Ampulle führt zu größeren Stoffmenge an $\text{HCl}_{(g)}$. In der Folge wird mehr Mangan in die Ampullenwand transportiert und eine Nebenreaktion mit dem Quarzglas kann verstärkt stattfinden. Ein geringer Prozentsatz geht des Weiteren durch das Auskondensieren der gasförmigen Spezies am anderen Ampullenende (s. 12.3) beim Abkühlen als MnCl_2 verloren. Bei 9 mg NH_4Cl und 20 % MnO (0.179 g bei 1 g) in der Eduktmischung sind dies 3 %. Um sicher zu gehen, dass der Einbau von Mn in ZnO vollständig stattfindet und die Nebenreaktion mit dem Quarzglas in nicht allzu großem Maß auftritt, wurden in den folgenden Experimenten 6 mg Ammoniumchlorid bei einer Ampullenlänge von 18 cm verwendet. Der Partialdruck von $\text{HCl}_{(g)}$ beträgt bei 850 °C dann 0.74 bar.

5.1 Variation des Mangangehalts

In diesem Abschnitt werden $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ Mischphasen mit unterschiedlichem Mangangehalt betrachtet. Der Einbau des Mangans in das Kationenuntergitter erfolgte durch Tempern von ZnO und MnO in Anwesenheit von NH_4Cl nach der allgemeinen Vorschrift in 12.3.

Eine Übersicht der Zusammensetzungen nach Einwaage sowie Details der Versuchsbedingungen sind in Tabelle 14-2 gegeben.

Anhand der im Pulverdiffraktogramm gefundenen Phasen sowie der Gitterkonstanten der hexagonalen Phase (dotiertes ZnO) wird der Grad des Einbaus von Mn in ZnO überprüft. Durch einen Abgleich mit EDX-Messungen wird die Abhängigkeit der Gitteraufweitung vom Mangangehalt ermittelt.

Es soll die Zusammensetzung gefunden werden, welche den farbstärksten Rotton aufweist. Die farbmetrische Analyse erfolgt daher an ZnO-reichen Proben außerhalb der Mischungslücke.

5.1.1 Gitteraufweitung und Mangangehalt

Die Proben wurden röntgenographisch untersucht. Alle Proben fielen einphasig in der hexagonalen Wurtzit-Struktur an. In Tabelle 14-3 im Anhang befindet sich eine Auflistung sämtlicher Gitterkonstanten a , c und V . Hier werden nur exemplarisch für die Auswertung wichtige Daten verwendet. Mit steigendem Mangangehalt nehmen die Gitterkonstanten a , c und V zu, das heißt das Zinkoxidgitter erfährt, wie erwartet, eine Aufweitung durch den Einbau der Manganatome.

Zunächst soll der Zusammenhang zwischen dem Mangangehalt und den Gitterkonstanten ermittelt werden. Für die Bestimmung des Mangangehalts, wurden einige Proben mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Der Fehler dieser Messungen ist relativ groß und wird auf $\pm 1\%$ (bezogen auf die Gesamtkationenmenge Zn + Mn) geschätzt. Es zeigt sich, dass die Proben nach dem Tempern nicht mehr die Zusammensetzung der Einwaage aufweisen, sondern an Mangan verarmt sind. Ein Teil befindet sich offenbar in der Ampullenwand (in Form von Silikaten), was sich durch den starken Quarzangriff erkennen lässt. Die Ampullen sind nach dem Tempern von innen milchig getrübt und beinhalten teilweise eingewachsene Produkt-Reste. Im Anhang C in Abb. 14-6 ist eine REM-Aufnahme einer Ampulleninnenwand nach dem Tempern gezeigt, die $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Kristallite enthält. EDX-Messungen von solchen Ampullenbruchstücken haben ergeben, dass das Mn/Zn-Verhältnis an den getrübten Stellen größer ist, als es der Einwaage der jeweiligen darin getemperten Probe entspräche. An dieser Stelle lässt sich feststellen, dass die Reaktionsbedingungen mit hohen Temperaturen und Quarzglas als Reaktionsgefäßwand nicht optimal sind.

In **Abb. 5-1** ist die Gitteraufweitung gegen den Mangangehalt aufgetragen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der ausgewählten Proben befindet sich in **Tabelle 5-1**. Die Fehlerbalken der x-Werte ergeben sich aus der zu erwartenden Messgenauigkeit und der Streuung der Ergebnisse. Der Fehler der Gittervolumina ist der Ausgabe der verfeinerten Gitterkonstanten entnommen.

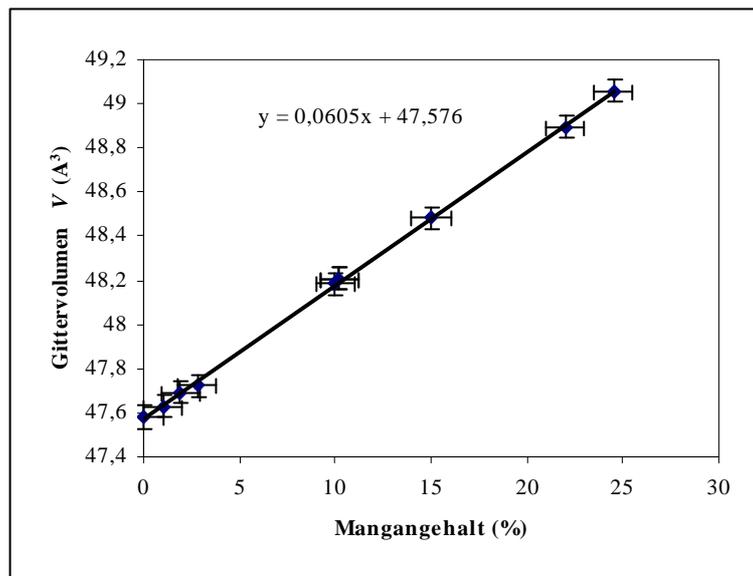


Abb. 5-1: Gittervolumen der hexagonalen Phase in Abhängigkeit des Mangangehalts

$x \cdot 100$	0	1	1.9	2.8	10	15	22	24.5
$V (\text{Å}^3)$	47.58	47.63	47.69	47.73	48.18	48.48	48.89	49.06

Analog zu der Vegard'schen Regel ^[161] ergibt sich ein linearer Zusammenhang auf der ZnO-reichen Seite der Mischungslücke. Mit steigendem Mangangehalt steigt auch das Gittervolumen der hexagonalen ZnO-Phase an.

Unter der Annahme, dass lediglich der Einbau des Mangans zu der Veränderung der Gitterkonstanten (also der Aufweitung des Gitters) führt, kann die sich ergebende Gerade als Eichkurve für die näherungsweise Bestimmung der Zusammensetzung weiterer Proben verwendet werden. Bezieht man den Fehler dieser Eichproben mit ein, so ergibt sich ein Satz von linearen Gleichungen. Mit diesen kann nun der Mangangehalt der weiteren Proben über deren Gittervolumen näherungsweise bestimmt werden. Daraus resultiert eine

Genauigkeit von $\pm 0.5\%$ bezogen auf die Gesamtkationenmenge. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle A1 im Anhang.

Aus der Gitteraufweitung der Probe mit 30 % MnO und 70 % ZnO in der Ausgangsmischung geht hervor, dass sich bei 850 °C maximal in etwa 26 % Mn in $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.26$) lösen.

Mit der Gitteraufweitung einher geht eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2Θ -Winkeln. Im Anhang B in Abb. 12-1 ist beispielhaft ein Pulverdiffraktogramm für $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$ abgebildet.

5.1.2 Optische Eigenschaften

Ausgehend vom weißen Zinkoxid verändert sich die Farbe mit steigendem Mangangehalt von gelb-orange (1-2 % Mangan) über dunkelorange (5-6 % Mangan) und rot (12 % Mn) bis zu tiefrot (15 % -25 % Mangan). In **Abb. 5-2** sind vier Proben unterschiedlicher Zusammensetzung abgebildet.



Abb. 5-2: Pulverförmige Mischphasen $Zn_{1-x}Mn_xO$ mit $x = 0.01$; 0.05 ; 0.10 und 0.15 von links nach rechts

Farbmessung

Zur objektiven Beschreibung des Farbeindrucks wurden von den Proben der Reihe $Zn_{1-x}Mn_xO$ (mit $x = 0.01, 0.02 \dots 0.15$) Plastisolausstriche mit einer Schichtdicken von 700 μm angefertigt und diese an drei unterschiedlichen Stellen gemessen. Die in Tabelle 14-4 zusammengestellten Farbkoordinaten $L^*a^*b^*$, die Bunttonwinkel h (Farbtöne) sowie die Buntheiten C^* stellen Mittelwerte aus diesen Einzelmessungen dar. Die Länge des Vektors ΔE^* zwischen zwei Messpunkten derselben Probe im CIEL^{*} a^*b^* -Farbraum ist ein

Merkmal für deren Homogenität. Alle ausgewerteten Ausstriche wiesen ein $\Delta E^* \leq 0.5$ auf. Große Unterschiede treten jedoch bei verschiedenen Ausstrichen nach unterschiedlichen Dispersionszeiten und unterschiedlicher Temperatur beim Trocknen auf. Alle Plastisol/Pigment-Mischungen, die hier miteinander verglichen werden, wurden möglichst einheitlich behandelt. (d.h. eine Dispersionsdauer von fünf Minuten und anschließendem zehnminütigem Aushärten bei 180 °C im Trockenschrank).

In **Abb. 5-3** sind die Ergebnisse der Farbmessung in der a^*b^* -Ebene, genauer gesagt in deren ersten Quadranten, dargestellt. Aufgetragen ist der Gelb-Blau-Wert b^* gegen den Rot-Grün-Wert a^* . Wie in 3.8 beschrieben, gibt die Lage des Messpunktes in dieser Ebene den Farbton (Buntonwinkel h) und dessen Buntheit C^* an. Die einzelnen Punkte spiegeln die Proben unterschiedlicher Zusammensetzung wider. Mit dem kleinsten (hier gemessenen) Mangananteil von ca. 1 % (bezogen auf die Gesamtkationenzahl) erhält man einen Gelbton, der in der Farbebene im Messpunkt oben links wieder zu finden ist. Die gestrichelte Linie ausgehend von diesem Punkt zeigt an, dass sich entlang dieser der eingesetzte Manganoxidgehalt um $\Delta x = 0.01$ erhöht. Der Messpunkt von Cadmiumrot (Degussa) ist mit dem schwarzen Punkt gekennzeichnet. Der Übersichtlichkeit halber sind keine Fehlerbalken eingetragen.

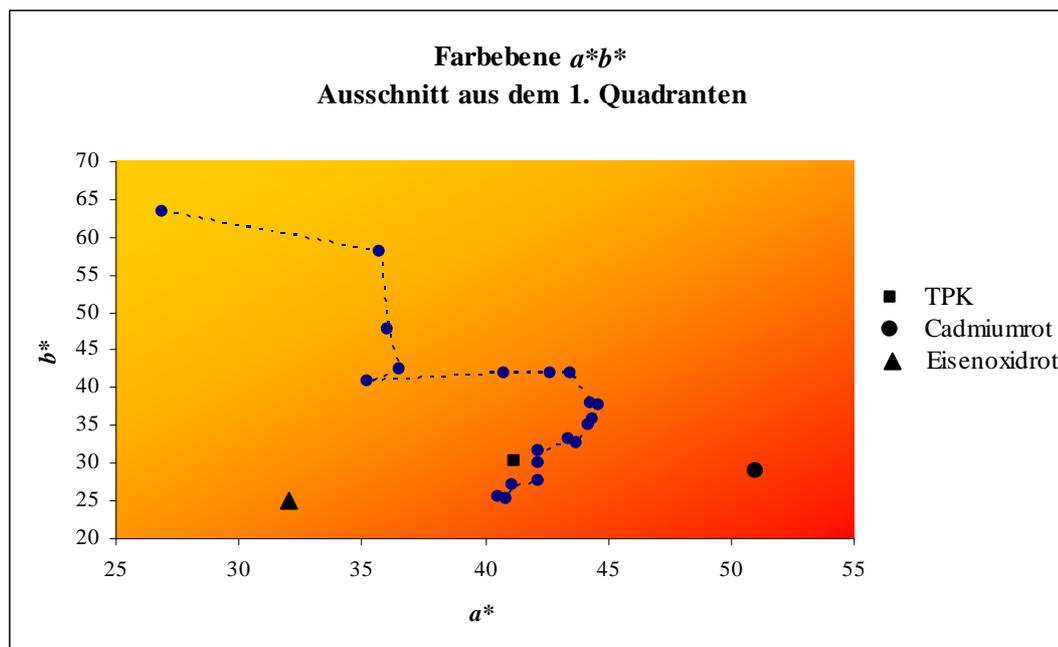


Abb. 5-3: Lage der Farbmesspunkte in der a^*b^* -Ebene; Von oben links nach rechts entlang der gestrichelten Linie erhöht sich der eingesetzte Mangangehalt, der schwarze Punkt repräsentiert Cadmiumrot, das Dreieck Eisenoxidrot, das Quadrat das von der Ferro hergestellte $Zn_{1-x}Mn_xO/ZnS$ (Eigenname TPK)

Mit steigendem Mangangehalt wird der Bunttonwinkel h , welcher den Farbton angibt kleiner. In der a^*b^* -Farbebene bedeutet dies, dass sich der Winkel zwischen dem Farbvektor (Vektor vom Nullpunkt zum Messpunkt der Probe) und der a^* -Achse verkleinert. Bei geringem Mangangehalt nimmt der Winkel stark ab, das heißt bei geringen Veränderungen in der Zusammensetzung ist eine deutliche Farbveränderung messbar und wahrnehmbar. Jedoch scheint ein Sättigungsverhalten vorzuliegen. Ab etwa 9 % eingesetztem Manganoxid (in der Eduktmischung) ist die Veränderung des Farbtons geringer. Die Proben unterscheiden sich bei (subjektiver) Betrachtung mit dem menschlichen Auge kaum noch. In der Farbebene kann man dies daran erkennen, dass die Punkte mit höherem Mangangehalt im roten Bereich akkumulieren. Der Trend der kontinuierlichen Rotverschiebung wird offenbar bei einer eingesetzten Menge von 4 und 5 % MnO unterbrochen. Hier knickt der Verlauf ein. Ursache hierfür könnten temperbedingte Schwankungen wie ein kurzes Überhitzen des Ofens sein. Der Einfluss höherer Temperaturen auf die Farbeigenschaften wird im nächsten Kapitel (5.2) sowie in Kapitel 7.2 behandelt. Es lässt sich an dieser Stelle feststellen, dass das System besonders bei geringem Mangangehalt empfindlich auf Temperaturschwankungen reagiert, was sich in unterschiedlichen Farbtönen widerspiegelt. Der dadurch hervorgerufene Fehler der Farbwerte ist somit größer als der Geräte-Messfehler.

Da in diesem System ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$) zwischen der ermittelten Zusammensetzung und der Gitteraufweitung ein linearer Zusammenhang besteht, kann anstelle des Mangangehalts das Gittervolumen als unabhängige Variable verwendet werden. In **Abb. 5-4** ist der Bunttonwinkel h in Abhängigkeit des Volumens aufgetragen.

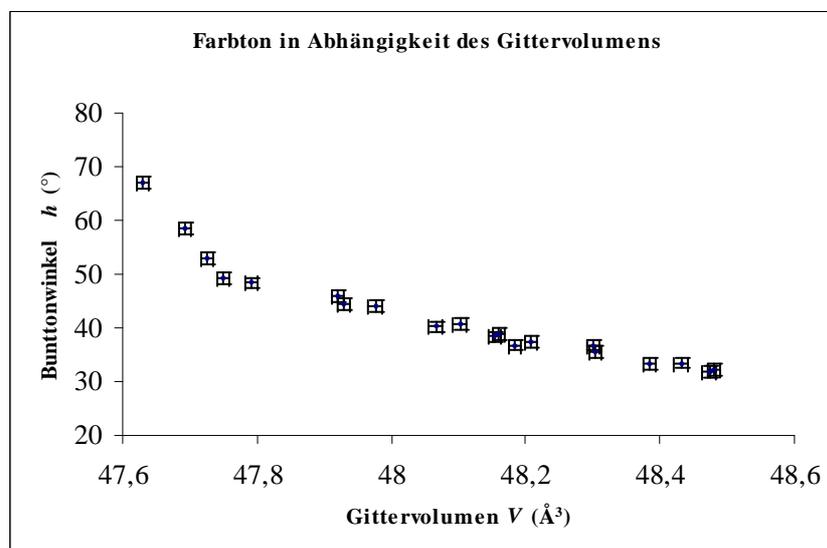


Abb. 5-4: Bunttonwinkel (Farbton) in Abhängigkeit des gemessenen Gittervolumens

Für die Beurteilung einer Probe ist neben dem Farbton h deren Buntheit C^* von großer Bedeutung. Wie in Kapitel 3.8 beschrieben, hängt diese unmittelbar mit der Länge des Farbvektors zusammen. Je kürzer dieser ist, desto stärker ist der Grauanteil in der Probe, desto unreiner ist der resultierende Farbeindruck. In **Abb. 5-5** ist die Buntheit C^* gegen das Gittervolumen aufgetragen. Bei 5 % Mangan scheint ein lokales Minimum der Buntheit vorzuliegen. Dies entspricht dem Knick im Verlauf der Proben in der Farbebene.

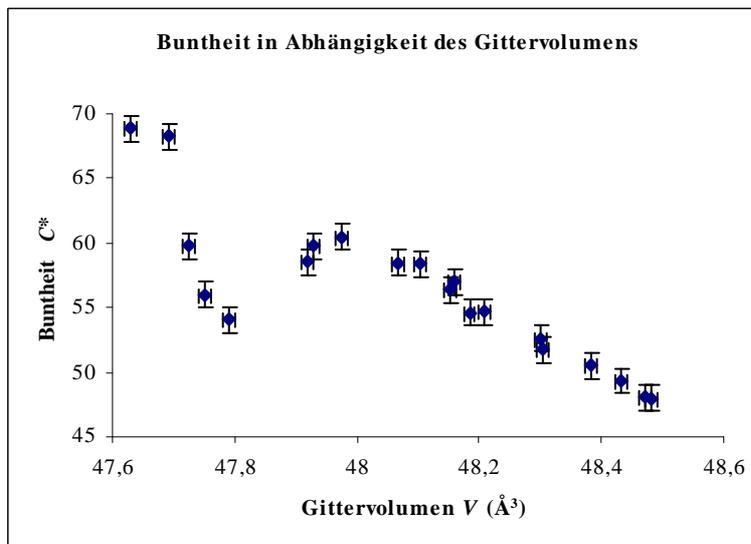


Abb. 5-5: Buntheit in Abhängigkeit des Gittervolumens

Mit steigendem Mangangehalt nimmt die gemessene Buntheit ab. Auch bei subjektiver Betrachtung erscheinen die Proben ab einem Mangangehalt von 13 % eher bräunlich-rot und nicht brillant. Die zugehörige Remissionskurve steigt relativ flach an.

Vergleich mit Cadmiumrot

Der Messpunkt von Cadmiumrot in der Farbebene liegt bei einem relativ kleinen Bunttonwinkel mit einer sehr hohen Buntheit außerhalb des Verlaufes der Konzentrationsreihe $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Ein Vergleich der Remissionskurve einer hergestellten roten Mischphase mit der des Cadmiumrots ist in **Abb. 5-6** dargestellt.

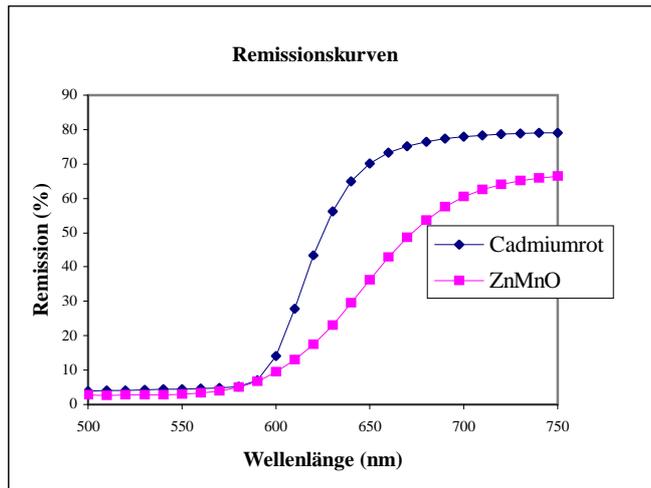


Abb. 5-6: Vergleich der Remissionskurven von Cadmiumrot und einer $\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}$ - Mischphase mit nahezu gleichem Bunttonwinkel

Vergleich mit industriell gefertigtem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ - Rotpigment (TPK, Firma Ferro)

Das Pigment TPK auf $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{ZnS}$ -Basis (Firma Ferro) hat einen gemessenen Bunttonwinkel von 36.33° und eine Buntheit von 51.1. Der gemessene Mangengehalt beträgt 15.2 % bezogen auf das Kationenverhältnis (Zn:Mn) und die Bestimmung des Gittervolumens ergab einen Wert von 48.517 \AA^3 . Diese Werte stimmen in etwa mit dem Vegard'schen Verlauf (s. oben) überein. Allerdings weisen in etwa bunttongleiche Proben der eigenen Versuchsreihe einen geringeren Mangengehalt auf. Ein Vergleich ist in **Tabelle 5-2** gegeben.

Tabelle 5-2: Vergleich des Pigments TPK mit bunttongleichen selbst hergestellten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Pigmenten

x	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*	Opazität	$V(\text{\AA}^3)$	% Mn
0.15/TPK	43.8	41.2	30.3	51.1	36.3	85	48.517	15.2
0.1	46.4	43.7	32.7	54.6	36.8	72	48.163	10
0.12	44.2	42.1	31.5	52.6	36.8	78	48.203	10.4

Die Proben weisen im Vergleich zum TPK leicht bessere (größere) Werte für L^* , a^* , b^* und C^* auf. Allerdings ist die Opazität (Undurchsichtigkeit) des TPK deutlich besser. Die Erklärung liegt bei der etwas geringeren Teilchengröße und der besseren Dispergierbarkeit des TPK-Pigments im Vergleich zu den hier hergestellten Proben. (1-4 μm vs. 2-10 μm). (Der Einfluss des Mahlens und damit verbunden der Teilchengröße auf die Pigmenteigenschaften werden in Kapitel 6 behandelt.)

Bestimmung der Bandlücke mittels UV/Vis-Spektroskopie

Von einigen der Proben wurde die Bandlücke mittels UV-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde wie in Kapitel 3.9 beschrieben zunächst die prozentuale wellenlängenabhängige Remission in einen normierten $F(R)$ -Verlauf umgerechnet. In Abbildung **Abb. 5-7** ist $F(R)$ gegen die Wellenzahl für unterschiedliche Mangankonzentrationen aufgetragen. Mit steigendem Mangengehalt erfolgt eine zunehmende Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen (größeren Wellenlängen) und somit kleineren Bandlücken. Die bestimmten Werte für die Bandlücken sind in **Tabelle 5-3** zusammengefasst.

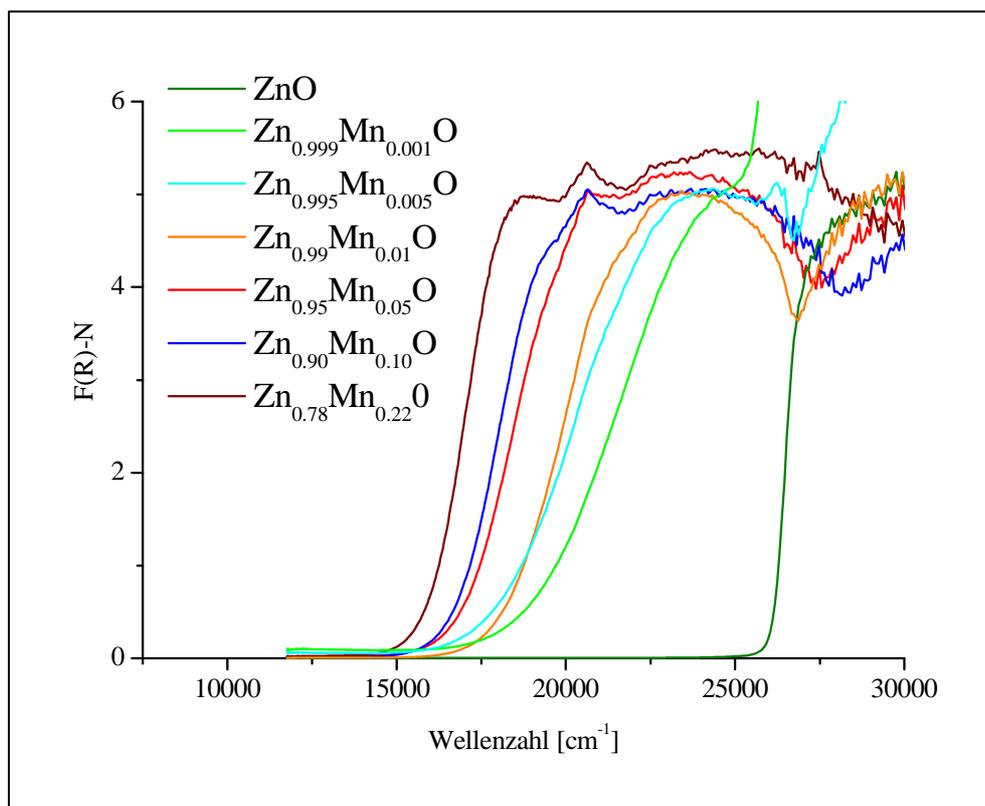


Abb. 5-7: Normierte $F(R)$ -Kurven für einige $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen

Tabelle 5-3: Experimentell bestimmte Bandlücken von $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen

x	0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10	0.22
E_g (eV)	3.27	2.59	2.47	2.41	2.24	2.19	2.05

5.1.3 Magnetische Messungen

Zweiwertiges Mangan besitzt eine d^5 -Elektronenkonfiguration. MnO gilt als klassisches Beispiel für ein antiferromagnetisches Material.

Die vergleichsweise geringe Buntheit der hergestellten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Pigmente könnte auf eine eventuelle Bildung von Manganclustern infolge von magnetischen Kopplungen der Manganatome zurückzuführen sein. Daher wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen an Proben unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt und ausgewertet. Alle ausgewerteten Ergebnisse wurden aus den Messungen bei einer Feldstärke von 1 Tesla erhalten. Zusätzlich wurden die Proben bei 3 und 7 Tesla gemessen. Sie wiesen alle keine Feldabhängigkeit auf, was ein Indiz für ferromagnetische Verunreinigungen gewesen wäre.

In **Abb. 5-8** ist die reziproke magnetische Suszeptibilität für fünf unterschiedliche Mangankonzentrationen gegen die Temperatur aufgetragen.

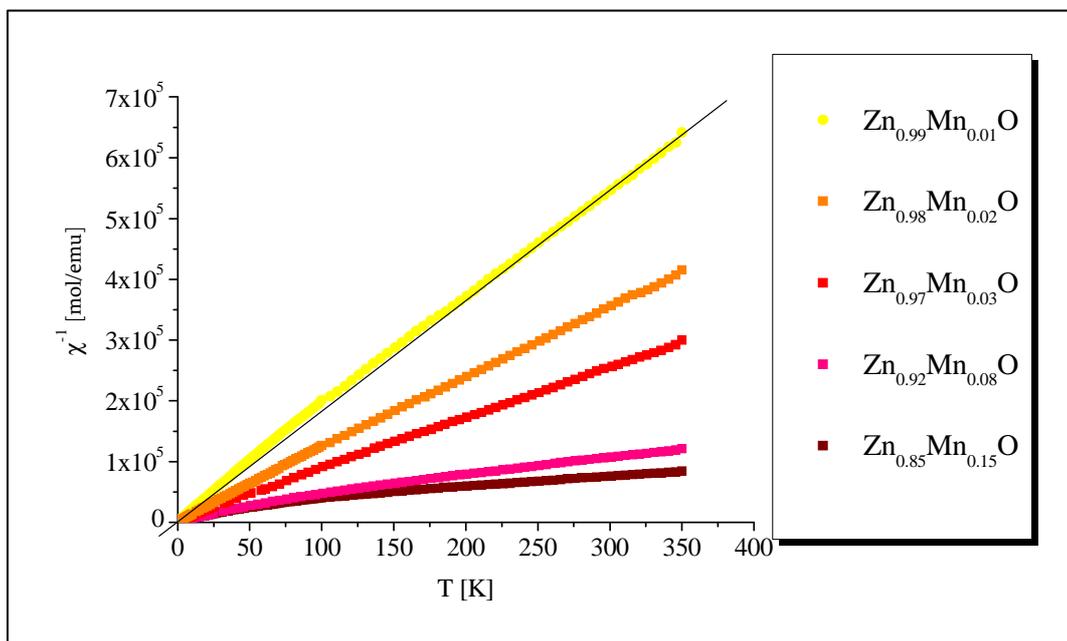


Abb. 5-8: Auftragung der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} in mol/emu gegen die Temperatur T in Kelvin

Für geringe Mangankonzentrationen (1 % und 2 %) ist der Verlauf nahezu linear und folgt dem Curie-Gesetz (Gleichung 5-4) mit den Variablen χ_{mol} (molare Suszeptibilität) und T (Temperatur) sowie der Curie-Konstanten C mit der Steigung C^{-1} . Der diamagnetische An-

teil spielt bei der näherungsweise Bestimmung der Curie-Konstanten keine wesentliche Rolle. Es ergibt sich folgende Geradengleichung der Form $y = a + bx$.

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} + \chi_{dia}$$

GI 5-4

Die Steigung der Anpassungsgeraden für 1 % Mn beträgt $C^{-1} = 22.03 \pm 0.06$ mol/emuK. Damit ergibt sich für die Curie-Konstante ein Wert von $C = 45.4 \cdot 10^{-3}$ emu·K·mol⁻¹. Für fiktives unverdünntes paramagnetisches Mn²⁺ mit einem effektiven theoretischen Moment von $5.9 \mu_B$ wäre eine Konstante von $C = 4.38$ emu·K·mol⁻¹ zu erwarten. Der für die Probe Zn_{0,99}Mn_{0,01}O gefundene Wert beträgt in etwa 1 % von diesem Wert, womit die bestimmte Mangankonzentration verifiziert ist.

Bei einer Konzentration von 3 % Mangan und mehr lassen sich die Daten für den gesamten Temperaturbereich nicht mehr linear anpassen. Eine Aufteilung in zwei Temperaturbereiche ist sinnvoll, um das Verhalten zu beschreiben. Der lineare Bereich bei höherer Temperatur kann dann linear angepasst werden. Wie in **Abb. 5-9** gezeigt, lässt sich z.B. für Zn_{0,92}Mn_{0,08}O der Hochtemperaturbereich ab ca. 75 K linear anpassen.

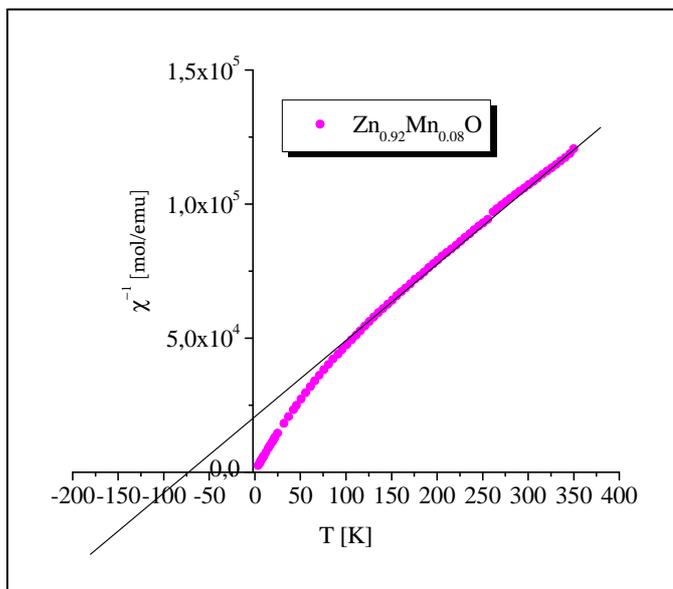


Abb. 5-9: Lineare Anpassung im Temperaturbereich von 75-350 K für Zn_{0,92}Mn_{0,08}O

Dieses Verhalten wird über das Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 2) beschrieben und ist typisch für antiferromagnetische Verbindungen. ^[138]

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta_p} \quad \text{Gl 5-5}$$

Der lineare Hochtemperatur-Verlauf kann somit nach Gl 5-4 angepasst werden und aus dem Schnittpunkt der resultierenden Geraden mit der Temperatur-Achse (x-Achse) die paramagnetische Curie-Temperatur Θ_p (auch Weiss-Konstante) unter Vernachlässigung des diamagnetischen Anteils näherungsweise bestimmt werden.

Wenn das magnetische Zentrum isoliert vorliegt, können die Parameter Θ_p und C interpretiert werden. Bei einem magnetisch konzentrierten Material ist der Zusammenhang komplizierter und es kann sein, dass parallele und antiparallele Momentausrichtungen konkurrieren. ^[138] Für die in Abb. 5-9 gezeigte Probe ergibt sich eine paramagnetische Curie-Temperatur Θ_p von -76.5 K. Damit überwiegen die antiferromagnetischen Kopplungen, sofern gleichzeitig ferromagnetische Kopplungen untergeordnet vorhanden sind.

In **Tabelle 5-4** sind die berechneten Θ_p -Werte für die Proben unterschiedlicher Zusammensetzung aufgeführt. MnO wurde ebenfalls auf seine magnetische Suszeptibilität untersucht. Der Verlauf ist in **Abb. 5-10** gezeigt. Oberhalb von ca. 125 K ist eine lineare Abhängigkeit bis 350 K zu erkennen. Dieser Bereich wurde linear angepasst und aus der Geradengleichung analog zu den $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ die paramagnetische Curie-Temperatur aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Temperatur-Achse bestimmt. Damit beträgt die gemessene Néel-Temperatur, die den Übergang vom Anti- zum Paramagnetismus angibt in etwa 125 K. Die Literaturwerte für T_N und Θ_p von MnO betragen 118 K bzw. -610 K. ^[162] Das aus der Steigung bestimmte magnetische Moment beträgt $5.87 \mu_B$

Tabelle 5-4: Paramagnetische Curie-Temperatur Θ_p ^a für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen und MnO

x	0.02	0.03	0.08	0.15	MnO
Θ_p	-4.7	-5.07	-76.5	-149	-674

^aDie Werte haben einen Fehler von etwa $\pm 2\%$

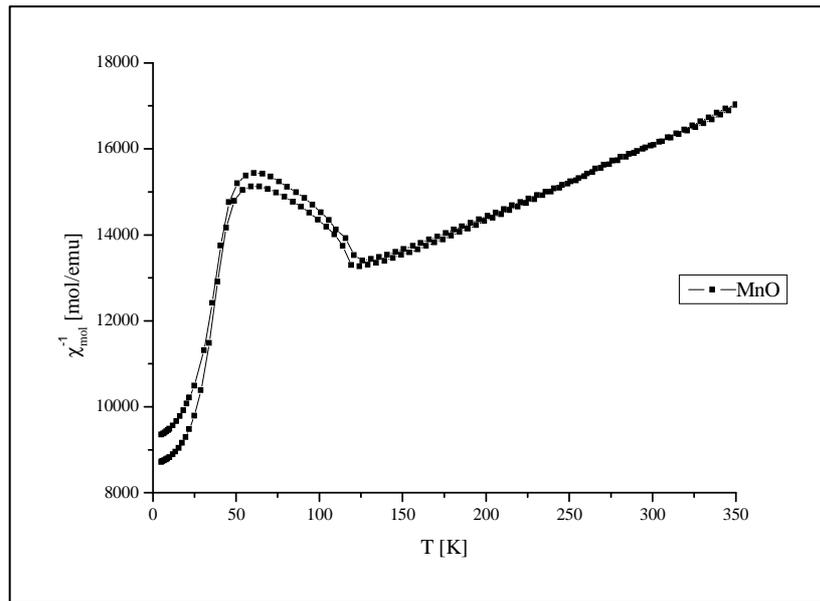


Abb. 5-10: Reziproke molare magnetische Suszeptibilität von MnO in Abhängigkeit der Temperatur

Die Proben mit 1 % (und 2 % Mangan) verhalten sich nach dem Curie-Gesetz paramagnetisch. Das über die Curie-Konstante C bestimmte Moment μ_{eff} für Mn^{2+} ist mit der Konzentration des eingesetzten Mangans kohärent. Umgekehrt lässt dies den Schluss zu, dass bei der Annahme von zweiwertigem Mangan der Gehalt von Mn^{2+} in der Probe von 1 % bestätigt wurde. Die bestimmten Curie-Konstanten der Proben mit einem höheren Mangangehalt sind kleiner als man zunächst aus der Mangankonzentration erwarten würde. In **Tabelle 5-5** sind die theoretischen Werte den näherungsweise bestimmten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 5-5: Theoretische und experimentelle Curie-Konstanten ^a von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen

x	0.01	0.02	0.03	0.08	0.15	MnO
$C^{\text{theo.}}$	0.044	0.088	0.131	0.350	0.656	4.374
$C^{\text{exp.}}$	0.045	0.069	0.097	0.286	0.473	4.367
Δ	0.001	0.019	0.034	0.064	0.183	0.008

^a Die Werte haben in etwa einen Fehler von $\pm 0.5\%$

Bei geringen Mangankonzentrationen sind die Abweichungen Δ relativ gering. Sie steigen mit steigendem Mangangehalt an.

Für die vorgestellte Auswertung gilt, dass zusätzlich zu den Fehlern der linearen Regression bei der Bestimmung von C weitere Fehlerquellen auftreten. Zum Einen wurde der diamagnetische Anteil vernachlässigt. Zum Anderen liegt in der angegebenen Mangankonzentration der Fehler der EDX-Messungen sowie der der Gittervolumina, aus denen teilweise auch der Mangangehalt bestimmt wurde.

Bei einer geringen Mangankonzentration liegt also eine ausreichende Verdünnung der zweiwertigen Mn-Ionen vor, sodass diese keine magnetische Kopplung eingehen können. Sobald die Konzentration jedoch höher ist, tritt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Mangan-Ionen auf und die Zahl der messbaren ungepaarten Elektronen nimmt ab.

5.1.4 ESR-Spektren

Das ESR-Spektrum von $\text{Zn}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}\text{O}$ ist in **Abb. 5-11** gezeigt. Bei der hohen Verdünnung der Mn^{2+} -Ionen im Wirtsgitter sind einzelne Aufspaltungsmuster identifizierbar, die nach Anpassung und Vergleich mit Literaturdaten die Zweiwertigkeit des Mangans bestätigen.⁸

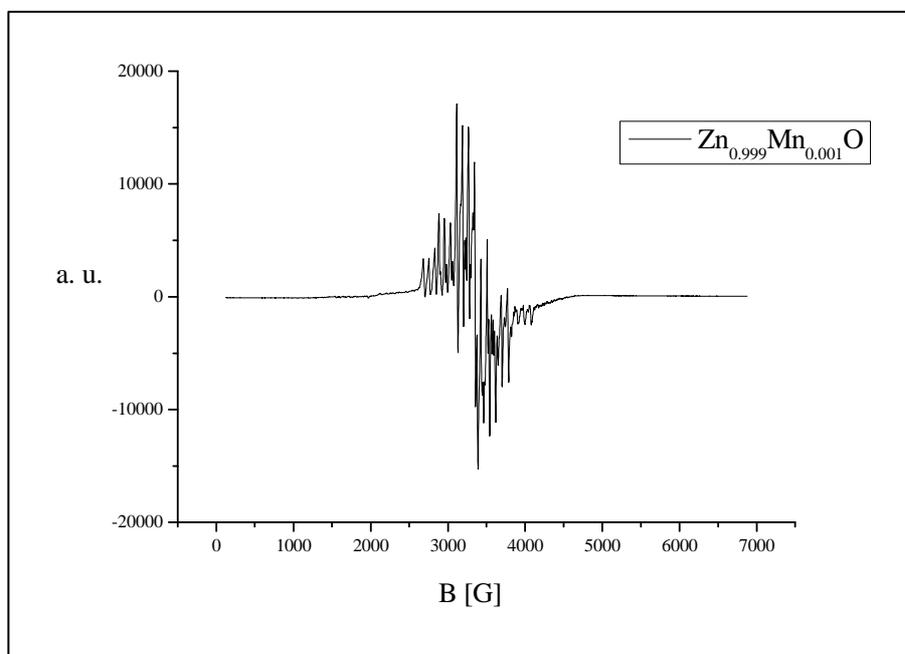


Abb. 5-11: ESR-Spektrum von $\text{Zn}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}\text{O}$

⁸ Private Communications, Prof. K.D. Becker, 2008

Bei Proben mit einer höheren Mangankonzentration ist keine Aufspaltung mehr erkennbar, und man kann die Spektren nicht mehr zur Aufklärung der lokalen elektronischen Struktur auswerten. Als Beispiel ist in **Abb. 5-12** das ESR-Spektrum von $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}$ gezeigt.

Aufgrund der hohen Mn^{2+} -Konzentration und der daraus resultierenden zahlreichen Koppelungsmöglichkeiten, fallen die Signale zu einem Kurvenzug zusammen.

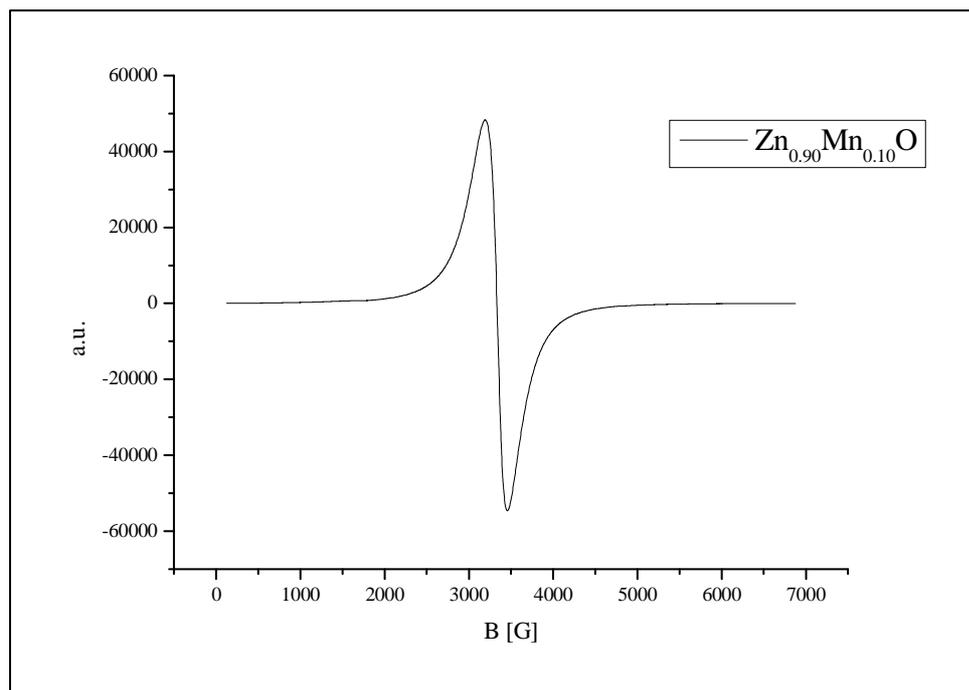


Abb. 5-12: ESR-Spektrum von $\text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}$

5.1.5 Teilchengröße

Von einigen gemahlene Proben unterschiedlicher Zusammensetzung wurden REM-Aufnahmen angefertigt, um einen Überblick über die Teilchengröße und Teilchengröße-Verteilung zu bekommen. In **Abb. 5-13** ist beispielhaft eine Aufnahme einer Probe der ungefähren Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$ zu sehen. Die einzelnen Körner auf diesem Bild haben Teilchengrößen zwischen 2-10 μm . An einigen Stellen sind Agglomerate zu erkennen, die zur Veranschaulichung teilweise schwarz umrandet sind.

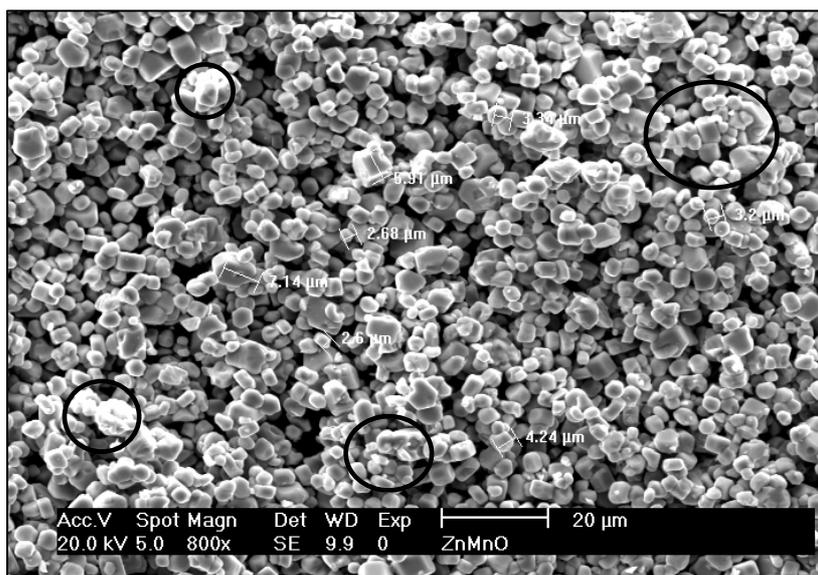


Abb. 5-13:REM-Aufnahme eine Probe der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$

Die Korngrößen und -formen dieser Probe sind verhältnismäßig homogen. Dies ist nicht bei allen untersuchten Proben der Fall. Teilweise sind Primärpartikel mit einer Größe von 20 μm enthalten, was die im Anhang C in **Abb. 14-7** dargestellte REM-Aufnahme einer Probe der ungefähren Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ zeigt.

Die Teilchengröße wurde außerdem mittels Laserbeugung bestimmt. In **Tabelle 5-6** sind die x_{10} -, x_{50} - und x_{90} -Werte der beiden genannten Proben aufgeführt.

Tabelle 5-6: Ergebnisse der Teilchengrößemessungen von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung

Probe	x_{10} (μm)	x_{50} (μm)	x_{90} (μm)
$\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$	4	12	28
$\text{Zn}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}$	3	8	14

5.1.6 Zusammenfassung und Fazit

Bei steigendem Mangangehalt findet bei den in dieser Reihe hergestellten Proben zunehmend eine Nebenreaktion mit dem Quarzglas statt und die Produkte enthalten weniger Mangan als eingesetzt wurde. Der Einbau von Mangan in Zinkoxid führt zu einer Farbverschiebung von weiß-gelb-orange-rot. Dabei tritt der farbstärkste Rotton, der bunttongleich mit dem industriell hergestellten TPK ist, bei einem Manganoxidgehalt von etwa 12 Prozent auf. Die Buntheit dieser roten Mischphasen ist nicht wesentlich besser als die des TPK und damit zu gering für eine industrielle Anwendung. Dies kann durch eine auftretende magnetische Kopplung der Mangan-Ionen erklärt werden. Es stellt sich die Frage inwieweit eine Verbesserung der Farbeigenschaften möglich ist. Die Versuchsbedingungen werden daher in den folgenden Unterkapiteln variiert.

Durch das ESR-Spektrum von $\text{Zn}_{0,999}\text{Mn}_{0,001}\text{O}$ und die Auswertung der magnetischen Messung an $\text{Zn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}$ zeigt sich, dass die Versuchsbedingungen geeignet sind, um die Zweiwertigkeit des Mangans bei niedrigen Konzentrationen beizubehalten. Es ist anzunehmen, dass die Bedingungen auch bei Proben höherer Mangankonzentration in Bezug auf die Wertigkeit des Mangans (jedoch nicht in Hinblick auf den Quarzangriff) geeignet sind.

Wie in diesem Abschnitt beschrieben, nimmt die Buntheit mit steigendem Mangangehalt im Zinkoxid ab, die entsprechenden Remissionskurven verlaufen relativ flach (im Vergleich zum Cadmiumrot) und ein bräunliches Rot resultiert als Farbeindruck. Eine Ursache hierfür könnte die Bildung von Manganclustern sein, womit sich lokale Konzentrationsgradienten im Wirtsgitter ergeben. Unterschiedliche Mangan-Konzentrationen im ZnO haben jedoch unterschiedliche Bandlücken (Rotverschiebung der Bandlücke) zur Folge. Kommen mehrere solche nahe beieinander liegende Übergänge in einer Probe vor, so verläuft der Übergang von Absorption zu Remission bei einer optischen Messung sehr flach. Es tritt der Effekt der subtraktiven Farbmischung auf.

5.2 Variation der Reaktionsdauer bei hohen Temperaturen

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, erhält man aus einer Ausgangsmischung von 88 % ZnO und 12 % MnO nach Tempern bei 850 °C eine Mischphase, deren Farbton zwar dem zu verbessernden TPK entspricht, jedoch eine ebenso geringe Buntheit aufweist. Es stellte sich die Frage, ob der eher bräunlich-rote Farbton eine intrinsische Eigenschaft ist, oder auf eine inhomogene Verteilung der Manganatome/-ionen im ZnO-Gitter zurückzuführen ist. Wäre letzteres der Fall, müsste man über längere Reaktionszeiten eine Gleichgewichtsverteilung erreichen.

Um dies zu untersuchen, wurden Mischungen der Zusammensetzung 88 % ZnO und 12 % MnO bei zwei verschiedenen Reaktionstemperaturen unterschiedlich lange getempert. Folgende Versuche wurden durchgeführt, wobei alle Proben mehrmals hergestellt wurden.

Tabelle 5-7:Temperversuche mit 12 % MnO und 88 % ZnO

	6 h	48 h	96 h
850 °C	x	x	x
950 °C	x	x	x

Tempern bei Temperaturen von $T \leq 800$ °C führt nach 6 Stunden nicht zum vollständigen Einbau von MnO in das ZnO-Gitter. Daher wurden die Betrachtungen erst ab 850 °C vorgenommen.

5.2.1 Gitteraufweitung und Mangengehalt

Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 14-5 und Tabelle 14-6 für die Temperaturen 850 °C bzw. 950 °C zusammengefasst. Die Werte liegen alle sehr nahe beieinander. Auf die graphische Darstellung wird deshalb verzichtet. Bei beiden Temperaturen scheint das Gittervolumen bei einer Reaktionszeit von 96 Stunden im Vergleich zu 48 Stunden ein wenig abzunehmen (z.B. 48.267 \AA^3 vs. 48.13 \AA^3 für 950 °C).

Des Weiteren ist die Gitteraufweitung der bei 950 °C getemperten Proben für Reaktionszeiten bis zu 48 h etwas stärker als bei 850 °C. Bei 96 h ist der Unterschied sehr gering.

Aus den Gittervolumina und der in Kapitel 5.1 bestimmten Eichgeraden wurde näherungsweise die Menge des eingebauten Mangans bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5-8** zusammengefasst.

Tabelle 5-8: Über die Gitteraufweitung bestimmte Mangananteile [% Kationen] und mit EDX ermittelte (Werte in Klammern)

	6	48	96
850 °C	9.9-10.3 (10-11)	9.8-10.8 (9-10)	8.9-9.4 (8-9)
950 °C	11.2-11.6 (10-11)	11.2-11.7 (9-10)	8.7-9.7 (8-9)

Die Werte stimmen in etwa mit den Ergebnissen von EDX-Messungen überein die in Klammern hinter die berechneten Werte gesetzt wurden.

Das wesentliche Resultat ist, dass mit beiden Methoden festgestellt wurde, dass der Mangangehalt bei hohen Temperaturen mit längerer Reaktionszeit abnimmt.

5.2.2 Optische Eigenschaften

Mit steigender Reaktionstemperatur und -zeit wiesen die Proben Farbtöne von rot bis braunrot auf. Bei einer Reaktionstemperatur von 950 °C fielen die Proben in Form von dunkelbraun-schwarzen Agglomeraten mit einer Größe bis zu einem Millimeter an. Teilweise waren sehr harte Mikrometer große Körner enthalten. Die angefallene Teilchengrößenverteilung (REM-Aufnahme s. unten) war sehr breit. Durch Mahlen in der Kugelmühle werden zwar die großen Agglomerate zerstört, nicht aber die verwachsenen Aggregate. Daher war die Anfertigung von homogenen Ausstrichen nicht möglich. Die Farbmessungen erfolgten daher direkt am Pulver. Aufgrund der breiten Teilchengrößenverteilung bei zu großen Teilchen ergaben die Farbmessungen der bei 950 °C für 96 h getemperten Probe zu starke Streuungen in den Farbwerten und der Helligkeit. Daher werden die Ergebnisse nicht aufgeführt. Nach subjektivem Empfinden weist diese Probe den stärksten Braunton auf.

Wie Tabelle 14-7 und Tabelle 14-8 zu entnehmen ist, sinkt die Buntheit bei beiden Reaktionstemperaturen mit zunehmender Reaktionszeit. Die jeweils höchsten Buntheiten weisen die Proben nach einer Temperdauer von 6 Stunden auf. In **Abb. 5-14** ist die Lage der Messpunkte der unterschiedlich getemperten Pigmente in der Farbebene dargestellt. Wie

man sieht, wird der Abstand vom Proben-Punkt zum Koordinaten-Ursprung und damit die Buntheit C^* mit höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit kleiner.

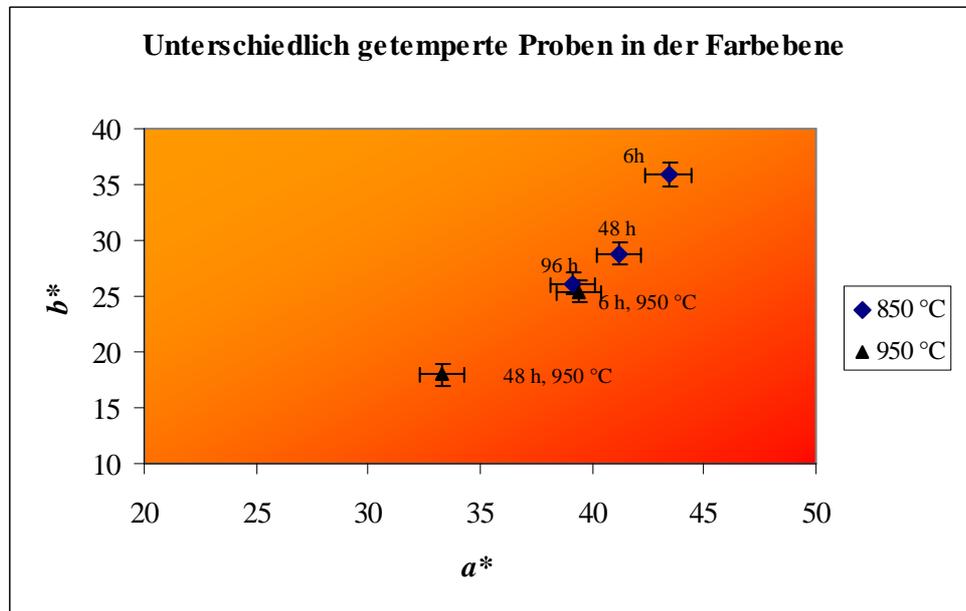


Abb. 5-14: Einfluss der Temperatur und Temperdauer auf die Lage der Pigmente in der Farbebene

Längere Temperzeiten bewirken also keine Verbesserung der Farbeigenschaften, sondern führen zu braunerer Farbtönen geringerer Buntheit.

5.2.3 Magnetische Messungen

Die für 6 und 96 Stunden getemperten Proben beider Temperaturen wurden auf ihre temperaturabhängige molare Suszeptibilität untersucht. Sie zeigten bei 1, 3 und 7 Tesla keine Feldabhängigkeit. Die dargestellten Ergebnisse wurden mit einem Feld von 1 Tesla erhalten. In **Abb. 5-15** ist die reziproke molare Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen. Aus den linearen Hochtemperatur-Bereichen wurden durch lineare Regression näherungsweise die Curie-Konstanten und die paramagnetischen Curie-Temperaturen der Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5-9** aufgeführt. Die Werte für 6 Stunden Tempem bei beiden Temperaturen unterscheiden sich kaum. Wie in **Abb. 5-15** zu sehen ist, liegen die Werte sehr nahe beieinander. Offenbar hat die Temperdauer einen stärkeren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften als die Temperatur. Höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten folgen dem gleichen Trend. Dies wurde auch teilweise bei den Gitterkonstanten und Farbwerten beobachtet.

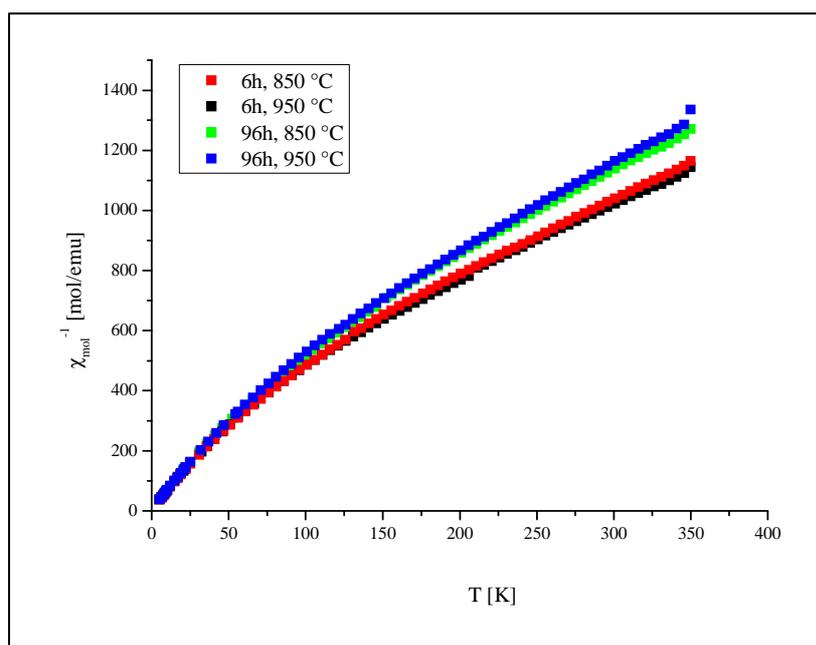


Abb. 5-15: Reziproke molare Suszeptibilität einiger unterschiedlich getempert Proben in Abhängigkeit der Temperatur

Bei 96 Stunden weist die bei 950 °C getemperte Probe die niedrigste Curie-Konstante und die niedrigste paramagnetische Curie-Temperatur auf. Die Curie-Konstante lässt darauf schließen, dass gleich viel Mangan vorhanden ist, wie in den anderen Proben, die Manganatome jedoch stärker miteinander koppeln, oder dass weniger Mangan in der Probe enthalten ist. Die gleichzeitig niedrigere Curie-Temperatur, die, wie in Kapitel 5.1 gezeigt, mit der Mangankonzentration abnimmt, deutet jedoch daraufhin, dass letzteres der Fall ist.

Mit einem Mangangehalt von 12 % (der Kationen) wäre bei paramagnetischem (nicht koppelndem) Verhalten der Mn^{2+} -Ionen der theoretische Wert für die Curie-Konstante $C = 0.526$. Die theoretischen Werte C^{theo} wurden unter Berücksichtigung der gemessenen und berechneten Mangananteile abgeschätzt.

Tabelle 5-9: C und θ_p von Proben der Ausgangsmischung 88 % ZnO und 12 % MnO, die unterschiedlich getempert wurden

Temperbedingungen	6 h, 850 °C	96 h, 850 °C	6 h, 950 °C	96 h, 950 °C
C^{theo}	0.44	0.39	0.49	0.40
C	0.39	0.36	0.40	0.34
θ_p	-108.8	-102.9	-106.4	-88.5

5.2.4 Teilchengröße

Von einigen Proben wurden REM-Aufnahmen angefertigt. Zunächst werden zwei Proben miteinander verglichen, die für 6 und 96 Stunden bei 950 °C getempert wurden. Letztgenannte Probe ließ sich aufgrund der groben Körner und breiten Teilchengröße-Verteilung nicht sinnvoll farbmetrisch untersuchen. Auch im REM-Bild (**Abb. 5-16 a**) ist diese subjektiv beobachtete breite Teilchengröße-Verteilung bei relativ großen Korngrößen zu erkennen. Die Teilchen und Teilchenaggregate weisen Größen zwischen ca. 10 µm und 75 µm auf. In **Abb. 5-16 b**) ist ein vergrößertes Pigmentkorn gezeigt. An dieser Aufnahme ist zu erkennen, dass das Pigmentkorn eine undefinierte unsymmetrische Form und einige Bruchkanten aufweist. Diese können durch den Zerkleinerungsversuch zustande gekommen sein.

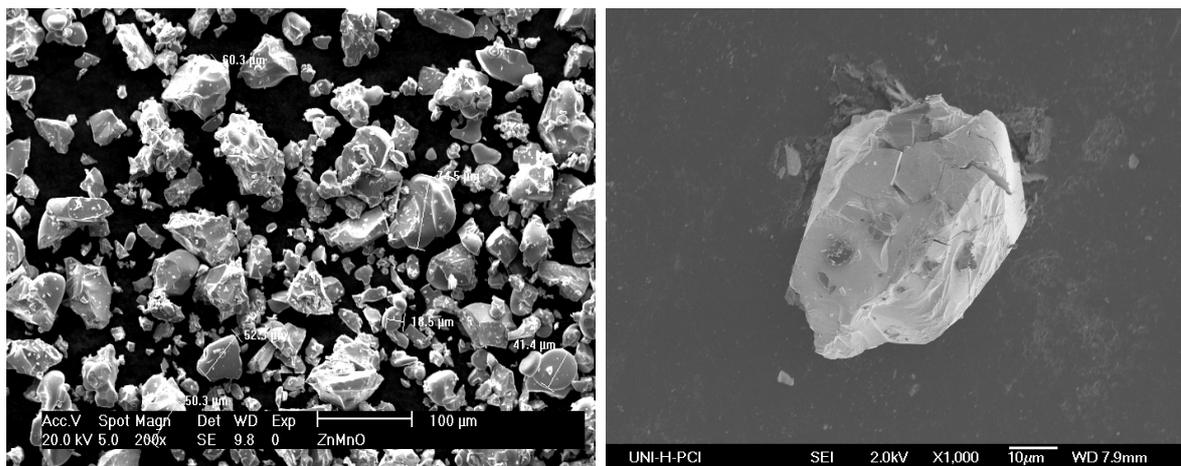


Abb. 5-16: REM-Aufnahme der bei 950 °C für 96 Stunden getemperten Probe: a) Überblick über die Teilchengröße-Verteilung; b) Vergrößerung eines Teilchens

Zwei REM-Aufnahmen der sechs Stunden getemperten Probe sind in **Abb. 5-17** gezeigt. Man sieht in **Abb. 5-17 a**), dass die Teilchen im Vergleich zur vorherigen Probe kleiner sind und eine einheitlichere Größenverteilung besitzen. Die meisten Teilchen haben eine Größe von 3-9 µm, jedoch sind auch gelegentlich bis zu 20 µm große Partikel zu finden. In **Abb. 5-17 b**) ist ein vergrößertes Pigmentagglomerat mit einer Größe von etwa 11 µm gezeigt, auf dem weitere aber kleinere Partikel zu erkennen sind.

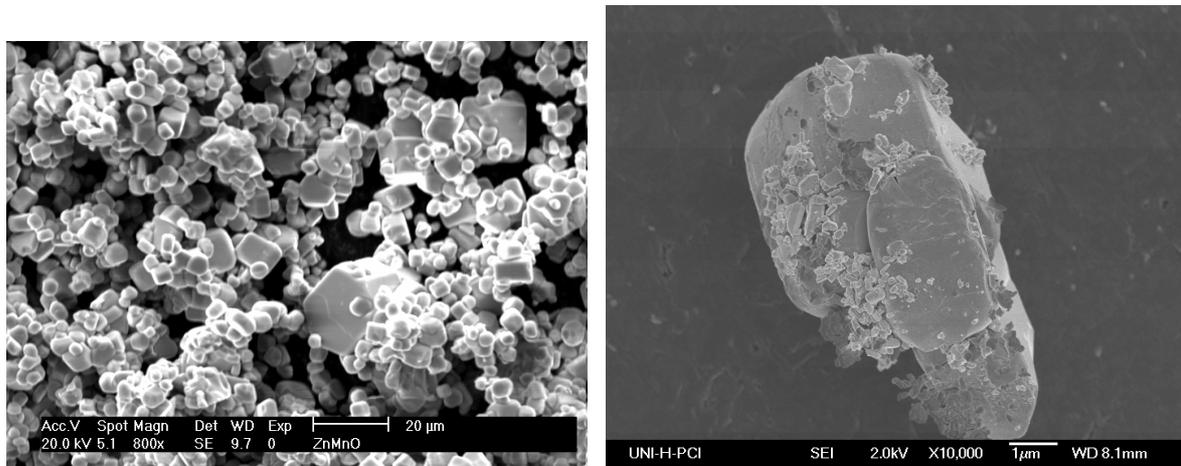


Abb. 5-17: REM-Aufnahme der bei 950 °C für 6 Stunden getemperten Probe: a) Überblick über die Teilchengrößeverteilung; b) Vergrößerung eines Teilchens

Des Weiteren wurden Teilchengrößemessungen mittels Laserbeugung vorgenommen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5-10** zusammengefasst. Die x -Werte geben die mittlere Größe in µm des im Index genannten Prozentanteils aller gemessenen Teilchen an. Der Tabelle ist z. B. zu entnehmen, dass 50 % der für 6 h bei 850 °C getemperten Probe eine mittlere Teilchengröße von 8 µm haben.

Tabelle 5-10: Ergebnisse der Teilchengrößemessung von Proben, die durch unterschiedliches Tempern hergestellt wurden

Probe	x_{10} (µm)	x_{50} (µm)	x_{90} (µm)
6 h, 850 °C	3	8	15
96 h, 850 °C	5	11	24
6 h, 950 °C	5	13	24
96 h, 950 °C	2	10	22

Aus diesen Werten geht der starke Unterschied, der in den REM-Aufnahmen zwischen den beiden bei 950 °C getemperten Proben, sichtbar wurde, nicht hervor. Bis auf die erste Probe, die durch Tempern für 6 h bei 850 °C hergestellt wurde, weisen alle Proben ähnliche Werte auf.

Eine Erklärungsmöglichkeit könnte sein, dass die Agglomerate der Probe nach 6 h ähnlich groß sind wie die Aggregate der Probe nach 96 h. Somit liefert die Teilchengrößemessung in dispergierten Systemen allein keine ausreichende Information über die speziellen Besonderheiten der Proben.

5.2.5 Fazit

Mit steigender Reaktionszeit werden die Produkte grobkörniger und ihr Farbton nimmt einen stärkeren Brauntönen an, was an der geringeren Buntheit C^* zu erkennen ist. Entweder wird eine homogenere Verteilung der Manganatome erreicht, die aufgrund der intrinsischen Eigenschaften des Systems zum braunen Farbton führen, oder die homogene Verteilung gelingt durch längeres Tempern nicht. Gleichzeitig nimmt mit steigender Temperdauer der Mangangehalt ab, was auf eine parallele Reaktion mit dem Quarzglas zu Silicaten zurückzuführen sein könnte.

Die Gitteraufweitung nach 6-stündiger Reaktionszeit ist bei 950 °C stärker als bei 850 °C. Allerdings werden bei 850 °C auch nach längerer Reaktionszeit nicht die Gitterkonstanten erhalten, die durch eine höhere Temperatur bewirkt werden. Stattdessen nehmen sie ab. Dies spricht dafür, dass der Einbau des Mangans in Zinkoxid unter den gewählten Bedingungen (mit 6 mg Ammoniumchlorid) langsamer ist, als die Nebenreaktion mit der Quarzglasampulle.

Die Proben zeigen eine antiferromagnetische Kopplung der Manganatome, was am Verlauf der temperaturabhängigen Suszeptibilitätskurven und der (im Vergleich zu den erwarteten Werten) geringeren Werte für die Curie-Konstante zu erkennen ist. Somit konkurrieren in diesem System die Mangankopplung und die Nebenreaktion mit der Quarzglaswand, die beide einer homogenen Verteilung aller Manganatome entgegenstehen. Der Einfluss der Mangankopplung auf die Farbe der Pulver kann daher mit dieser Methode nicht isoliert untersucht werden.

Im Hinblick auf die Farbeigenschaften stellen 6 Stunden Tempern bei 850 °C die besten der hier getesteten Bedingungen dar.

5.3 Variation der Reaktionsdauer bei niedrigen Temperaturen

Der zugegebene Mineralisator beschleunigt bei hohen Temperaturen die Festkörperreaktion in dem er (meist in Form seiner Zersetzungsprodukte) die beteiligten Oxide partiell in die Gasphase löst und somit die Rekristallisation zum Mischoxid ermöglicht. Er spielt also die Rolle eines Katalysators. Dieser Prozess läuft bei Temperaturen um 850 °C innerhalb von wenigen Stunden ab, was an einer messbaren Farbveränderung und Gitteraufweitung im Fall von $Zn_{1-x}Mn_xO$ erkennbar ist. Bei alternativen Syntheserouten, wie der Fällung aus einem Lösungs- / Suspensionsmittel (s. Kapitel 8) spielen wesentlich niedrigere Temperaturen eine Rolle. Um einen indirekten Vergleich bzgl. der entstehenden Phasen und der optischen Eigenschaften solcher Proben herzustellen, wurden Oxidgemische bei niedrigen Temperaturen in Quarzglasampullen getempert.

Dazu wurden folgende Versuche mit einer Mischung von 10 % MnO und 90 % ZnO durchgeführt.

t	200 °C	300 °C	400 °C
2 Wochen	x	x	x
4 Wochen	x	x	x

Es wurden jeweils 6 mg NH_4Cl verwendet

5.3.1 Pulverdiffraktometrie

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen für die unterschiedlichen Zusammensetzungen sind in Tabelle 14-9 im Anhang A zusammengefasst. Bei allen Proben ist noch MnO als zweite Phase im Pulverdiffraktogramm zu erkennen. Die Intensität der Manganoxidreflexe nimmt mit höherer Temperatur ab, jedoch nicht mit längerer Reaktionszeit bei gleicher Temperatur. Im Anhang B in Abb. 14-2 und Abb. 14-3 sind beispielhaft die Diffraktogramme der Proben, die durch vierwöchiges Tempern bei 200 °C bzw. 400°C hergestellt wurden, abgebildet.

In **Abb. 5-18** ist die Gitteraufweitung der hexagonalen ($Zn_{1-x}Mn_xO$ -) Phase in Abhängigkeit der Temperdauer aufgetragen.

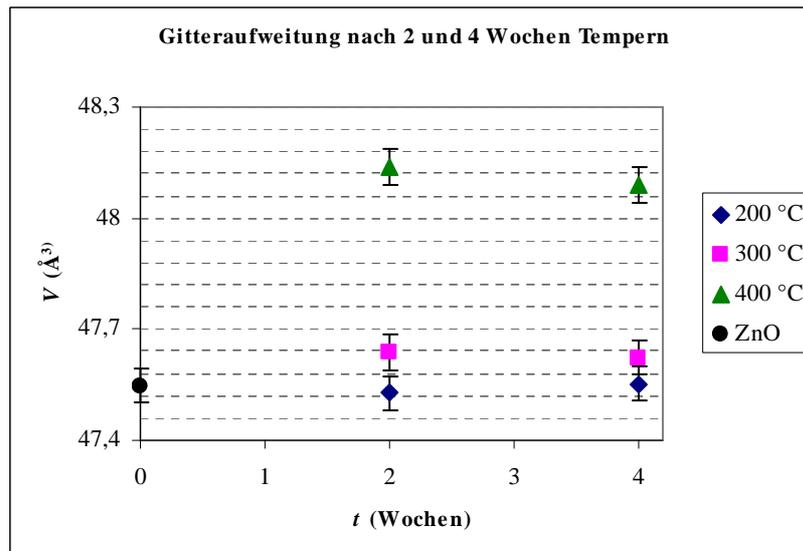


Abb. 5-18: Gitteraufweitung in Abhängigkeit der Temperdauer einer ZnO/MnO-Mischung von 90:10 bei 200, 300 und 400 °C

Die Gitterkonstanten der bei 200 °C getemperten Proben sind etwas niedriger als die von ZnO, was aber am statistischen Fehler liegen kann. Die Werte für 300 °C liegen geringfügig über denen der niedrigeren Temperatur aber deutlich unter denen der bei 400 °C getemperten Proben. Hier scheint die Gitteraufweitung nach 4 Wochen etwas geringer zu sein, als die nach 2 Wochen Tempern. Berechnet man mit der in Kapitel 5.1 aufgestellten Eichgeraden den Anteil des eingebauten Mangans, so ergeben sich für die bei 200 °C getemperten Proben leicht negative Werte, für 300 °C leicht positive Werte (1 %) und für 400 °C ist fast die eingesetzte Menge von 10 % MnO zu finden.

5.3.2 Optische Eigenschaften

Der Farbeindruck korreliert mit den Gitterkonstanten und den daraus abgeleiteten Mengen an eingebautem Mangan. Je mehr Mangan eingebaut ist, desto stärker ist die Rotverschiebung des Produktes im Vergleich zum ZnO.

Wie in **Abb. 5-19** zu erkennen ist, führt das Tempern bei 200 °C zu einer schwachen Farbveränderung ins Graugrünliche. Bei 300 °C getemperte Proben sind bräunlich-orange, während die bei 400 °C getemperten Proben rötlich-braun sind. Die Farbintensität ist nicht so stark wie die der bei höheren Temperaturen getemperten Pulvern (Kapitel 5.1-5.2). Teilweise wiesen die Pulver in den Ampullen Farbgradienten auf, und zwar war das Pulver zur Ampullenmitte und an der Oberfläche der Schüttung farbstärker.



Abb. 5-19: 4 Wochen getemperte Proben in ihren Quarzampullen;
oben: 200 °C, Mitte: 300 °C, unten: 400 °C

Des Weiteren ist an der Beschaffenheit und Trübung der Ampullen erkennbar, dass der Quarzangriff bei 200 °C so gut wie gar nicht, bei 300 °C ein wenig und bei 400 °C etwas stärker stattgefunden hat.

Aufgrund des Farbgradienten wurde keine Farbmessung durchgeführt. Die rötlich-braune Farbe der bei 400 °C getemperten Proben (bzw. die orange-braune der bei 300 °C getemperten Probe) ist nach subjektiver Einschätzung wesentlich weniger brillant, als die der Pulver der gleichen Zusammensetzung, die bei 850 °C getempert wurden.

5.3.3 Fazit

Temperaturen von 200 °C reichen nicht aus, um unter den gewählten Bedingungen (Pulvergemisch und Mineralisator in Quarzglasampullen) zweiwertiges Mangan in Zinkoxid einzubauen. Entweder waren die Gasphasenlöslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeiten im Festkörper nicht ausreichend oder die Löslichkeit von Mn^{2+} in ZnO ist bei 200 °C sehr gering. Bei 300 °C wird ein geringer Prozentsatz eingebaut, was an der orangefarbenen Erscheinung der Produkte und der leichten Gitteraufweitung zu erkennen ist.

Erst bei 400 °C findet ein fast vollständiger Einbau statt, was an der Gitteraufweitung und der roten Farbe deutlich wird. Da auch nach vier Wochen Tempern nicht eingebautes MnO verbleibt, beträgt die realisierbare Löslichkeit von MnO bei 400 °C weniger als 10 %.

5.4 Einfluss unterschiedlicher Abkühlraten

Für einen brillanten Farbeindruck sind eine homogene Phase und damit eine homogene Verteilung aller Atome im Kristallgitter nötig. Ob diese über langsameres Abkühlen im System $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ zu erreichen ist, sollte mit den in diesem Kapitel vorgestellten Proben untersucht werden. Dazu wurden Proben der Ausgangsmischung von 90 % ZnO und 10 % MnO und 6 mg NH_4Cl nach Tempern für 5.5 Stunden bei 850 °C in einem HT-Ofen mit externem Temperaturprogrammregler unterschiedlich schnell abgekühlt. Folgende Versuche wurden durchgeführt.

Tabelle 5-12: Temperreihe mit unterschiedlichen Abkühlraten

Abkühlrate	5 °/h	50 °/h	ca. „1500 °/h“ ^a
Probe	x	x	x

^aDie Ampulle wurde sofort aus dem Ofen genommen und auf der Laborbank auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die ersten zwei Raten wurden mit dem Regler vorgegeben, während die letzte ein Schätzwert des sofortigen Abkühlens auf der Laborbank darstellt.

5.4.1 Pulverdiffraktometrie

Die Proben wurden röntgenographisch untersucht. In Tabelle 14-10 im Anhang A4 sind die Gitterkonstanten und die anhand des Gittervolumens berechneten prozentualen Mengen des eingebauten Mangans (x') aufgeführt. Unter Berücksichtigung der statistischen Streuung der Messergebnisse, ist festzustellen, dass die Abkühlrate einen relativ geringen Einfluss auf die Gitterkonstanten hat. In **Abb. 5-20** ist das Gittervolumen in Abhängigkeit der Abkühlrate aufgetragen. Von links nach rechts erhöht sich die Abkühlrate und die Gesamtaufenthaltsdauer der Ampulle im Ofen verringert sich. Die größte gewählte Abkühlrate war sofortiges Herausnehmen der Ampulle (nach dem 5.5-stündigen Tempern bei 850 °C) und Abkühlen auf der Laborbank. Es wurde geschätzt, dass die vollständige Abkühlung auf Raumtemperatur ca. 30 Minuten gedauert hat. Möglicherweise war der Prozess schneller, sodass der Wert für die Abkühlrate noch größer ist.

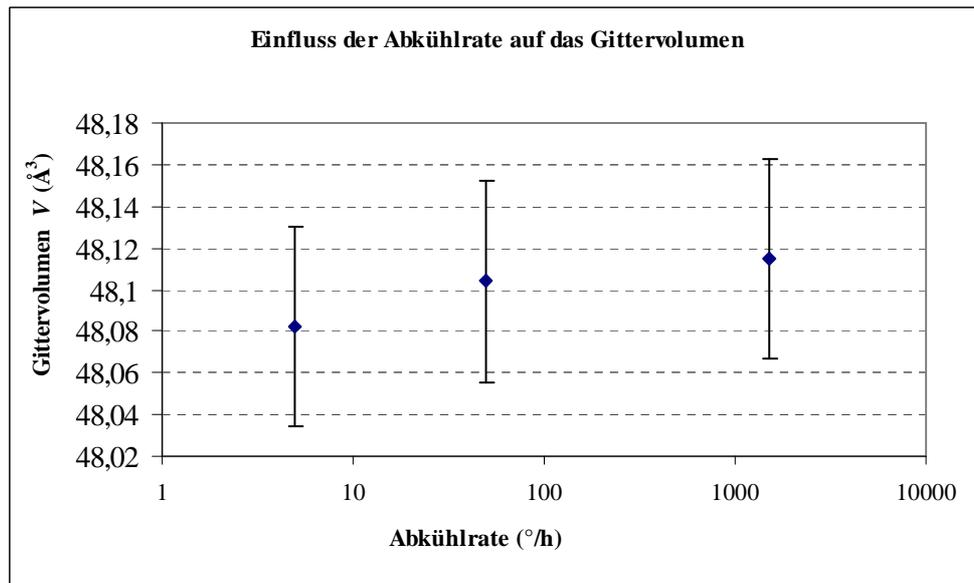


Abb. 5-20: Einfluss der Abkühlrate auf das Gittervolumen von Gemischen aus 90 % ZnO und 10 % MnO, die zuvor für 5.5 h bei 850 °C getempert wurden

Die Werte scheinen einen leichten Trend anzuzeigen, nämlich dass mit langsamerem Abkühlen das Gittervolumen etwas abnimmt. Dies spiegelt sich in den berechneten Mengen des eingebauten Mangans wider. In **Tabelle 5-13** sind die aus den Gittervolumina näherungsweise berechneten x' -Werte der $Zn_{1-x'}Mn_{x'}O$ -Mischphasen zusammengefasst.

Tabelle 5-13: Ungefähre Zusammensetzung von $Zn_{1-x'}Mn_{x'}O$ -Mischphasen nach unterschiedlichen Abkühlraten eines getemperten Gemisches von 90 % ZnO und 10 % MnO

Abkühlrate	5 °/h	50 °/h	ca. „1500 °/h“ ^a
$x' \cdot 100$	8.2-8.7	8.6-9.1	8.7-9.2

Ein Grund für die Abnahme des Mangangehalts bei langsamerem Abkühlen könnte ein stärkerer Quarzangriff durch längeres Tempern bei hohen Temperaturen sein. Wie in Kapitel 5.1 erwähnt, führt stattfindender Quarzangriff zu einer Abnahme des Mn/Zn-Verhältnisses.

Gleichzeitig könnte eine Entmischung der Oxide eingetreten sein. Anhand des Phasendiagramms ZnO-MnO (s. Anhang D Abb. 14-10) ist ersichtlich, dass zwischen den reinen

Oxiden eine große Mischungslücke vorliegt. Für Temperaturen unterhalb von 500 °C ist der Verlauf der Kurve nicht bekannt. Wie in Kapitel 5.3 festgestellt, ist nach vierwöchigem Tempern eines Gemisches von 90 % ZnO mit 10 % MnO bei 400 °C noch kubisches MnO im Pulverdiffraktogramm zu finden. Entweder hat dort die Diffusionsgeschwindigkeit für den Einbau nicht ausgereicht, oder die Löslichkeit von Mangan(II)-Ionen im Kationenuntergitter von ZnO ist bei 400 °C kleiner als 10 %. Dies würde bedeuten, dass bei sehr langsamem Abkühlen sich bei niedrigen Temperaturen ein neues Gleichgewicht einstellt. Im Pulverdiffraktogramm wurde jedoch kein MnO gefunden. Sollte hier eine Entmischung stattgefunden haben, lässt sich diese jedoch nicht nachweisen. Eventuell ausgetretenes MnO könnte in der Folge auch mit dem Quarzglas reagiert haben.

5.4.2 Optische Eigenschaften

Die Produkte fielen alle in Form von roten Pulvern an, was anhand der gewählten Zusammensetzung zu erwarten war. Mit bloßem Auge ist kein merklicher Unterschied zwischen den Proben erkennbar. Diese Beobachtungen spiegeln sich in den gemessenen Farbwerten wider, welche sehr nahe beieinander liegen. Bei gleichem Farbton (Buntonwinkel) scheint die Buntheit jedoch ein wenig abzunehmen, je schneller man abkühlt. In **Abb. 5-21** ist die Buntheit C^* in Abhängigkeit der Abkühlrate aufgetragen.

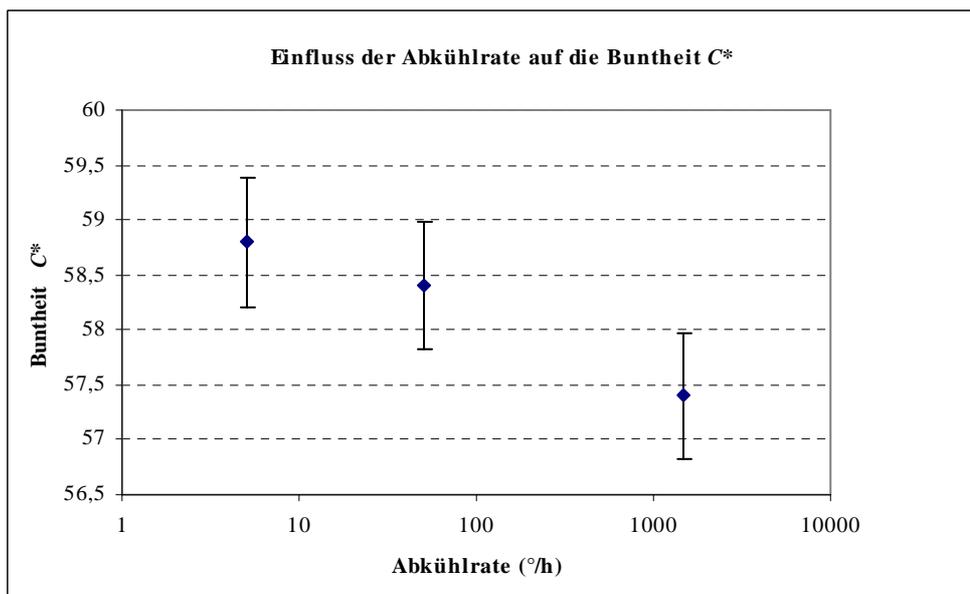


Abb. 5-21: Einfluss der Abkühlrate auf die Buntheit von getemperten $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen

Das Pulver in der Ampulle, die sofort aus dem Ofen genommen wurde, war schwarz und nahm erst beim Abkühlen auf Raumtemperatur den roten Farbton an.

5.4.3 Fazit

Aufgrund des parallel stattfindenden Quarzangriffs sind die Versuchsbedingungen nicht optimal, um den Einfluss der Temperaturbedingungen auf die Farbe und Homogenität der resultierenden Mischphasen zu untersuchen. Sie sind jedoch gut genug, um einen qualitativen Vergleich der Proben anzustellen. Obwohl der temperatur- und zeitabhängige Quarzangriff berücksichtigt werden muss, ist ein gewisser Trend zu höheren Buntheiten mit langsamerem Abkühlen erkennbar. Die höheren Buntheiten könnten aber auch Folge des niedrigeren Mangan-Gehalts sein. Wie in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, wird die Buntheit mit steigendem Mangan-Gehalt kleiner.

5.5 Co-Dotierung mit ZnS

In diesem Unterkapitel soll der Einfluss von ZnS auf das System $Zn_{1-x}Mn_xO$ untersucht werden. Das Ziel ist die Synthese von $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$ - Mischphasen, um den zusätzlichen Einfluss von Schwefel im Anionenuntergitter auf die Farbwerte zu untersuchen. Es stellt sich die Frage, inwieweit der Einbau von Schwefel in das Anionenuntergitter präparativ bei gleichzeitiger Zielsetzung möglichst guter Farbeigenschaften gelingt. Das Kapitel gliedert sich in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Proben vorgestellt, die aus den Edukten MnO, ZnO und ZnS in einem Tempereschritt hergestellt wurden.

Die im zweiten Abschnitt behandelten Proben wurden in zwei Schritten auf unterschiedliche Weise hergestellt. Und zwar wurden zunächst $ZnO_{1-y}S_y$ und $Zn_{1-x}Mn_xO$ durch Tempern von ZnO mit ZnS bzw. ZnO mit MnO hergestellt und diese Mischphasen anschließend mit MnO bzw. ZnS durch Tempern zu den quaternären Verbindungen umgesetzt.

5.5.1 Einstufige Herstellung von $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$

Die Proben wurden durch dreitägiges Tempern bei 850 °C von ZnO mit MnO und ZnS (Blende) sowie einem Zusatz von Jod (als Mineralisator) hergestellt. Es wurden folgende Versuche (mit x gekennzeichnet) durchgeführt.

Tabelle 5-14: Überblick über die Zusammensetzungen von getemperten ZnO/MnO/ZnS-Gemischen

% ZnS ^b	% MnO ^a									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
0						x				
2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4	x					x				
6	x					x				
8	x					x				

^a ($x \cdot 100$); ^b ($y \cdot 100$)

Daraus ergeben sich folgende Versuchsreihen.

- $x = 0$; y wird variiert
- $y = 0.02$; x wird variiert
- $x = 0.1$; y wird variiert

Eine Auflistung aller Einwaagen ist in Tabelle 14-12 im Anhang A 7 zu finden.

Pulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden röntgenographisch untersucht. Die Gitterkonstanten sowie weitere entstandene Phasen sind in Tabelle 14-13 in Anhang A7 aufgelistet. Bei fast allen Produkten wurde ZnS in der Zinkblende-Modifikation im Pulverdiffraktogramm gefunden. Lediglich die Proben mit hohem Mangangehalt der Versuchsreihe b) wiesen kein ZnS auf. In **Abb. 5-22** ist das Gittervolumen der hexagonalen ZnO-Phase gegen die stöchiometrischen Koeffizienten von Mn (x) und S (y) aufgetragen.

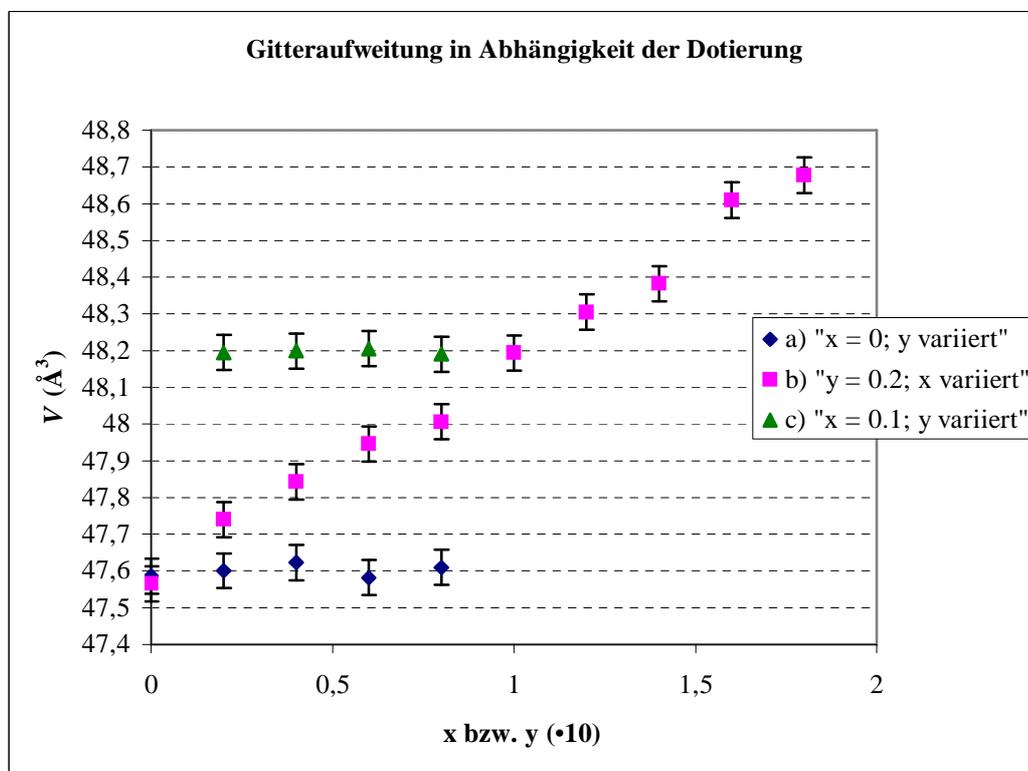


Abb. 5-22: Gittervolumen der hexagonalen ZnO-Phase in Abhängigkeit der Dotierung für die Reihen a), b) und c)

Bei der Versuchsreihe ohne Mangan (blau) bewirkt eine steigende Menge an ZnS unter den gewählten Versuchsbedingungen offenbar keine Vergrößerung des Gittervolumens. Das gleiche gilt für die Versuchsreihe c) mit 10 % Mangan im Kationenuntergitter. Steigender Mangangehalt hingegen führt zu einer zunehmenden Gitteraufweitung, was in Kapitel 5.1 bereits herausgestellt wurde.

Optische Eigenschaften

Die Proben der Versuchsreihe ohne Mangan wiesen eine gelbliche Färbung auf. Es wurden Ausstriche angefertigt und diese farbmetrisch durch Messung auf Schwarz und auf Weiß (Modus Over Light / Over Dark) untersucht. Eine Auflistung aller Farbwerte und der Deckkraft der Proben ist in Tabelle 14-14 im Anhang A7 zu finden. Die Werte für die Reihen a) (ohne Mangan) und c) (10% Mangan) scheinen in der jeweiligen Reihe innerhalb der statistischen Streuung alle ähnlich zu sein. Es ist kein Trend in der Farbveränderung mit steigendem ZnS-Gehalt erkennbar. Daher wurde auf eine weitere Illustration dieser Ergebnisse verzichtet und im Folgenden die Ergebnisse der Reihe b) vorgestellt. Bei steigendem Mangangehalt ergibt sich ein ähnlicher Verlauf der Proben-Punkte in der Farbebene (Abb. 5-23) wie bei der Konzentrationsreihe aus Kapitel 5.1.

Mit steigendem Mangangehalt nehmen die Helligkeit L^* und die Buntheit C^* kontinuierlich ab, wie es auch bei der Konzentrationsreihe aus Kapitel 5.1 beobachtet wurde.

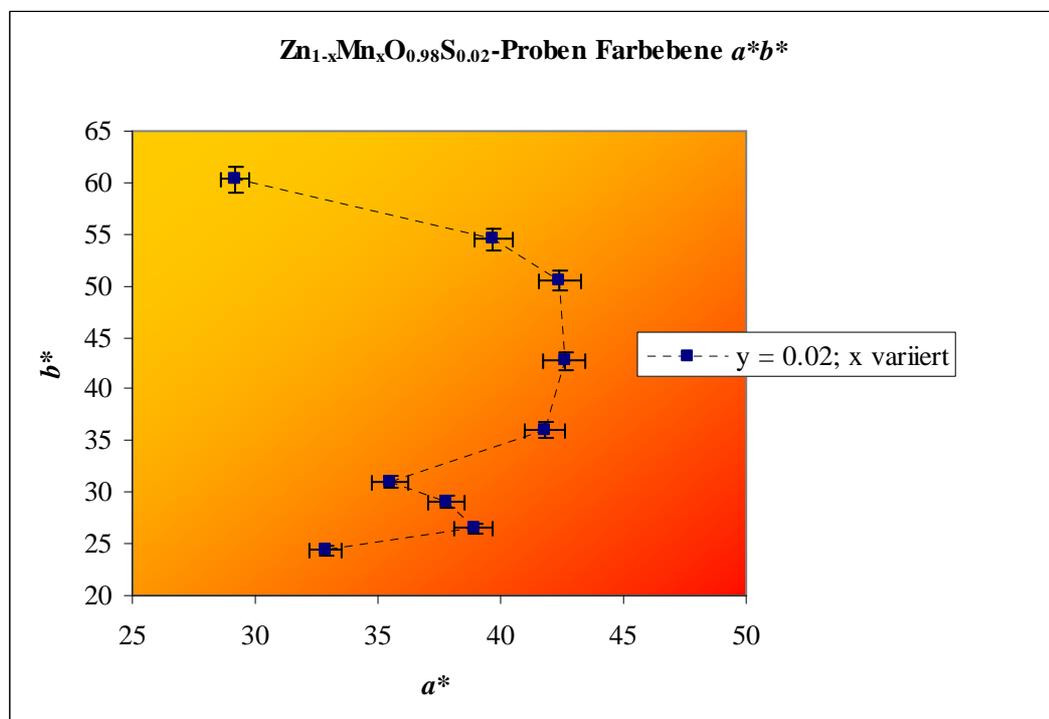


Abb. 5-23: Lage der Proben-Punkte in der Farbebene: von links oben erhöht sich entlang der gestrichelten Linie der eingesetzte Mn-Gehalt um $\Delta x = 0.02$

Teilchengröße

Die Teilchengröße der Pigmente beträgt wenige Mikrometer. In Abb. 5-24 ist beispielhaft die REM-Aufnahme einer Probe mit der Zielzusammensetzung $\text{Zn}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}_{0,98}\text{S}_{0,02}$ gezeigt. Man sieht, dass die Primärpartikel teilweise nur eine Größe von 1 μm aufweisen.

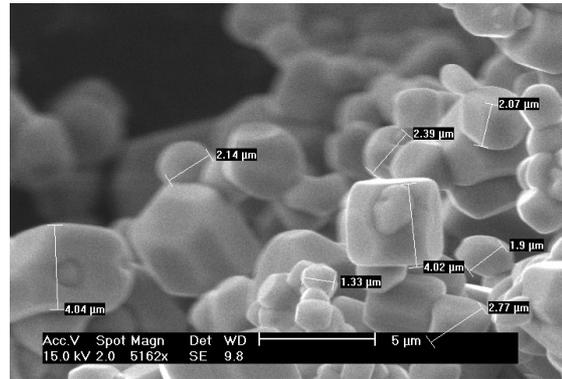


Abb. 5-24: REM-Aufnahme einer Probe der Zielzusammensetzung $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,98}\text{S}_{0,02}$

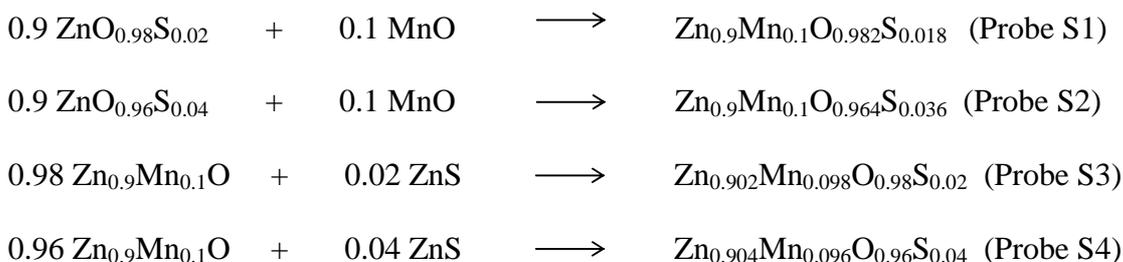
5.5.2 Zweistufige Herstellung von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$

Da die eingesetzte ZnS-Menge bei den Proben der Versuchsreihe c) im vorangegangenen Kapitel offenbar keinen merklichen Einfluss auf die Gitterkonstanten von Pulvern mit einem Kationenverhältnis Zn/Mn von 90/10 hatte, wurde davon ausgegangen, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen kaum Schwefel in das ZnO-Wirtsgitter eingebaut wurde. Daher konnte der Einfluss von Schwefel auf die rote Farbe von Mangan-dotiertem ZnO nicht ausgewertet werden. Obwohl die Gasphasenlöslichkeit von Sulfiden mit Jod besser ist als die der Oxide, ^[163] wurden ZnO und MnO zu den farbigen Produkten umgesetzt, während ZnS scheinbar unbeteiligt war.

Die Gasphasenlöslichkeit von Oxiden und Sulfiden mit Brom ist in etwa gleich groß.^[153] Aus diesem Grund wurde Brom in einer weiteren Versuchsreihe als Mineralisator verwendet. Das Ziel war die Synthese von $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,98}\text{S}_{0,02}$ - und $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ - Mischphasen. Um die Versuchsbedingungen bzgl. des Einbaus von Schwefel in ZnO zu testen, wurden zunächst die ternären Verbindungen $\text{ZnO}_{0,98}\text{S}_{0,02}$, $\text{ZnO}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ ⁹ sowie $\text{Zn}_{90}\text{Mn}_{10}\text{O}$ ¹⁰ hergestellt.

Die Einwaagen und Zusammensetzungen sowie die Gitterkonstanten dieser Verbindungen sind in Tabelle 14-15 im Anhang A7 aufgelistet. Offenbar konnte Schwefel unter den Versuchsbedingungen eingebaut werden, da eine leichte Vergrößerung der Gitterkonstanten mit steigendem Schwefelgehalt zu erkennen ist. Bei $\text{ZnO}_{0,98}\text{S}_{0,02}$ ist noch eine geringe Menge ZnS im Pulverdiffraktogramm zu erkennen, bei $\text{ZnO}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ jedoch nicht, was vermutlich ein temperbedingter (Ofentemperatur) Zufall ist. Anhand des Gittervolumens von $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$ und der in Kapitel 5.1 erstellten Eichgeraden beträgt der Gehalt des eingebauten Mangans etwa 9.5 % (10 % Einwaage).

Diese ternären Verbindungen wurden nach folgenden Gleichungen zu den quaternären Mischchalkogeniden umgesetzt.



⁹ 6 Tage, 950 °C, Brom; s. 12.3

¹⁰ 6 Stunden, 850 °C, 6 mg NH_4Cl

Die Proben werden der Einfachheit halber S1-S4 genannt. Die Einwaagen sind in Tabelle 14-16 und die röntgenographischen Daten in Tabelle 14-17 im Anhang A7 zusammengefasst. Alle Proben außer der Probe S4, welche eine geringe Menge ZnS (Blende) aufweist, sind einphasig. Die Gitterkonstanten der hexagonalen ZnO-Phase unterscheiden sich nur geringfügig. Damit hat die Reihenfolge des Temperns keinen Einfluss auf die Gitteraufweitung.

Optische Eigenschaften

Die Schwefel-dotierten Proben ($\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$) sind hellgelb, während $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$, wie in Kapitel 5.1, vorgestellt einen tief-roten Farbton aufweist. Die Produkte der zweiten Stufe fielen teilweise sehr grobkörnig an. Sie sind nach dem Mahlen alle dunkel-rot-braun und mit dem bloßen Auge kaum unterscheidbar. Da die Proben aufgrund der breiten und unterschiedlichen Teilchengrößeverteilung mit der Kugelmühle nicht einheitlich zu zerkleinern waren, wurden sie mit dem Handmörser zu einem Pulver homogenisiert. Danach waren die Teilchen noch zu groß um einen homogenen, deckenden Ausstrich anfertigen zu können. Die Farbmessung wurde daher direkt am Pulver durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14-18 im Anhang A7 zusammengefasst. In **Abb. 5-25** ist die Lage der vier Proben in der a^*b^* -Farbebene dargestellt.

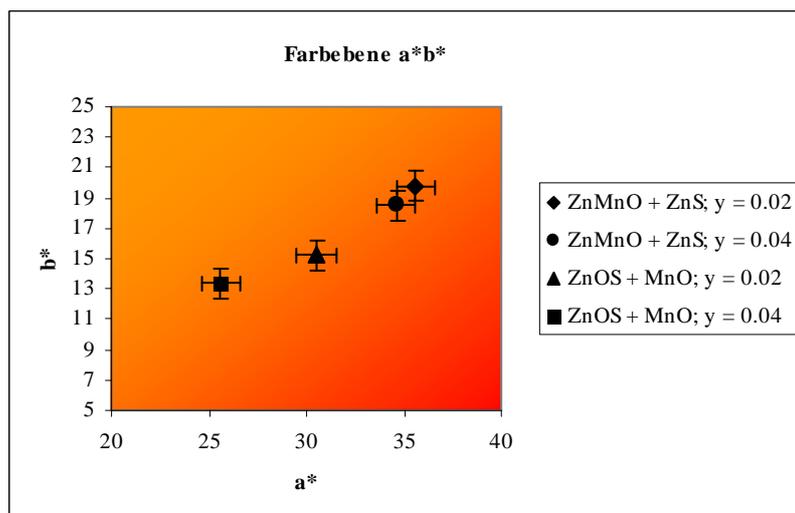


Abb. 5-25: Lage der unterschiedlich synthetisierten $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,98}\text{S}_{0,02}$ - und $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ - Mischphasen in der Farbebene

Die Proben, die über eine kationische Substitution im ersten Schritt und eine anionische Substitution im zweiten Schritt hergestellt wurden, weisen größere Farbwerte a^* und b^* auf als die Proben, die über die andere Route hergestellt wurden. Damit haben sie bei ähnlichem Bunttonwinkel h größere Buntheiten C^* . Des Weiteren sind jeweils die Proben mit einem geringen Schwefelanteil farbstärker. Die Helligkeiten aller Proben sind in etwa ähnlich.

Teilchengrößemessung

Die Teilchengrößen der Proben sind alle sehr groß und liegen bei 10-70 μm . In **Abb. 5-26** ist beispielhaft die REM-Aufnahme von $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ gezeigt.

Bei einer Teilchengrößemessung mittels Laserbeugung wurden die Werte $x_{50} = 23.5 \mu\text{m}$ und $x_{90} = 58.96 \mu\text{m}$ ermittelt.

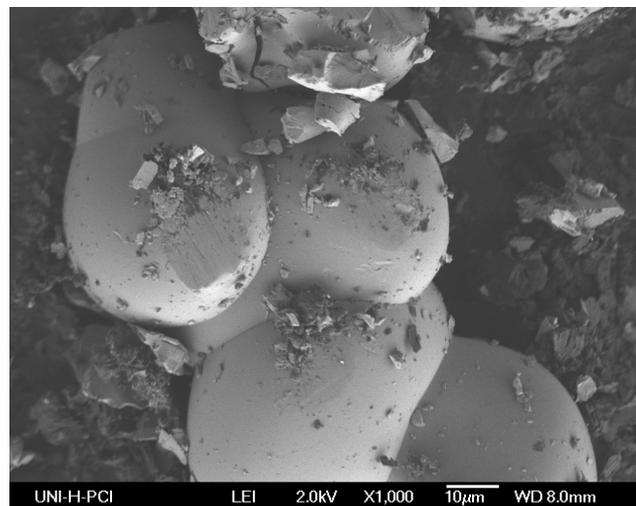


Abb. 5-26: REM-Aufnahme von $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$

5.5.3 Fazit

Tempern unter milden Bedingungen (Versuche 5.5.1) führt nicht zum merklichen Einbau von Schwefel in das Anionenuntergitter. Diese Produkte zeigen einen ähnlichen Trend der Rotverschiebung wie die Konzentrationsreihe aus 5.1. Bedingungen, die zum nahezu vollständigen Einbau von 2 und 4 % Schwefel in das Anionengitter führen, stellt zweistufiges Tempern mit deutlich längeren Temperzeiten bei beiden Schritten dar. Diese Produkte weisen jedoch eine sehr breite Teilchengrößeverteilung bei großer Korngröße auf, sodass sie nicht zu einem einheitlichen Pulver vermahlen werden können. Des Weiteren sind die Farbtöne rot-braun und die Buntheiten entsprechend gering, wie es auch in Kapitel 5.2 für länger getemperte Proben beobachtet wurde. Die Pulver sind somit nicht als Pigment geeignet.

5.6 Co-Dotierung mit MgO

In diesem Unterkapitel soll der Einfluss von Magnesiumoxid, welches in der Kochsalz-Struktur kristallisiert, auf das System $Zn_{1-x}Mn_xO$ untersucht werden. Zinkoxid kristallisiert in der Wurtzit-Struktur und Manganoxid in der Kochsalzstruktur. Im Phasendiagramm existiert eine breite Mischungslücke. Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, verschlechtert sich der Farbton von $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen mit längerer Temperdauer, was auf eine zunehmende Mangan-Cluster-Bildung zurückzuführen sein könnte. Die Anwesenheit eines weiteren Kations im Gitter mit ähnlichem Ionenradius könnte diesen Prozess verhindern oder verlangsamen. Da der Radius von Mg^{2+} -Ionen in tetraedischer Koordination etwas kleiner ist, als der von Zn^{2+} -Ionen (0.71 Å vs. 0.74 Å) ist zu erwarten, dass bei vollständigem Einbau, die Gitterkonstanten der hexagonalen Phase etwas kleiner sind als die der $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen mit gleichem Zn/Mn-Verhältnis. Außerdem ist zu erwarten, dass eine geringe Menge Mg als $MgCl_2$ beim Abkühlen am anderen Ampullenende auskondensiert.^[163] Die Löslichkeit von Mg^{2+} in ZnO bei 1300 °C beträgt etwa 2 %.^[72, 164] Um den Einfluss von Mg^{2+} auf die Farbtöne und die Farbtonveränderung bei längerer Reaktionszeit zu untersuchen, wurden Oxidgemische mit unterschiedlichen Zn/Mn-Verhältnissen mit und ohne 5 % MgO (bezogen auf die Gesamtkationenmenge) für 6.5 h und 48 h getempert. Die Zusammensetzungen und Einwaagen der Oxide sind in Tabelle 14-19 aufgeführt.

5.6.1 Pulverdiffraktometrie

Die Tabellen mit den Gitterkonstanten aller Proben befinden sich im Anhang A6. In **Abb. 5-27** ist der Verlauf des Gittervolumens V in Abhängigkeit der eingesetzten Manganoxidmenge für die vier Temperreihen gezeigt. Für die Gitterkonstanten a und c ergibt sich ein ähnlicher Verlauf. Die Proben, die mit Magnesiumoxid getempert wurden, weisen für die jeweilige Temperdauer kleinere Gittervolumina auf als die ohne MgO. Des Weiteren wird bei 30 % MnO scheinbar ein Sättigungswert erreicht, was darauf zurückzuführen ist, dass die Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke liegt und parallel eine kubische Phase anfällt. Aus den Gittervolumina der Proben mit 30 % MnO und ohne MgO geht hervor, dass der Anteil des eingebauten Mangans in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Kapitel 5.1 in etwa $x = 0.25-0.26$ also 25-26 % beträgt. Bei den Proben mit MgO kann durch den gleichzeitigen Einbau von Mg^{2+} das Gittervolumen nicht als Maß für den Anteil des eingebauten Mangans verwendet werden.

Wie bereits in Kapitel 5.2 festgestellt wurde, nehmen die Gitterkonstanten auch hier bei hohen Temperaturen mit längerer Reaktionszeit ab.

Bei keiner Probe wurde MgO im Pulverdiffraktogramm gefunden, sodass davon auszugehen ist, dass es nahezu vollständig eingebaut wurde. Eine kubische Phase mit einer relativ hohen Intensität wurde oberhalb eines eingesetzten Anteils von 30 % MnO gefunden, sodass diese MnO und nicht MgO zugeordnet werden kann.

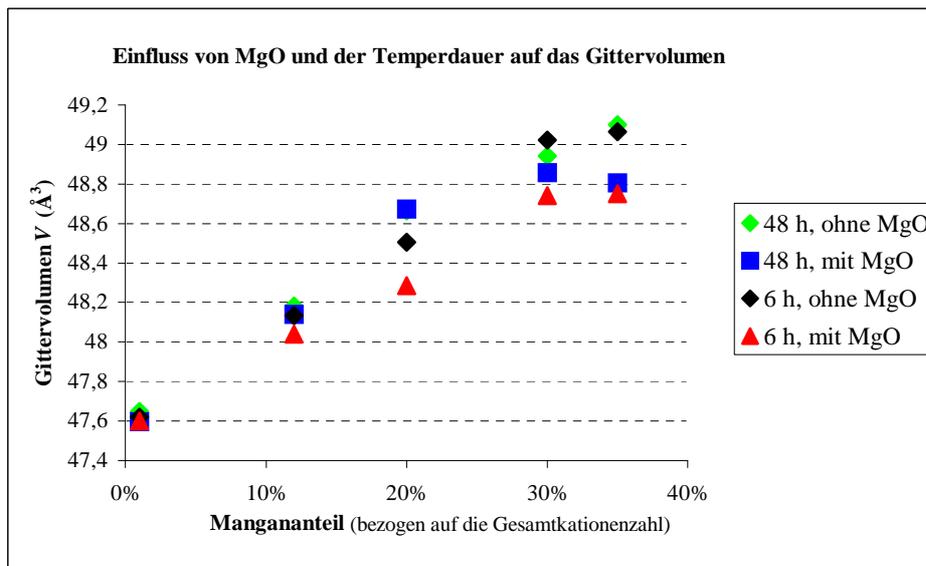


Abb. 5-27: Einfluss von MgO auf das Gittervolumen V

5.6.2 Optische Eigenschaften

Die Farbwerte a^* , b^* und L^* sowie die abgeleiteten Werte C^* und h sind in Tabelle 14-21 im Anhang zusammengefasst. In **Abb. 5-28** ist der Bunttonwinkel in Abhängigkeit der Temperdauer für 1 %, 12 % und 20 % MnO mit und ohne MgO angegeben. Die Messpunkte der Proben mit 30 und 35 % Manganoxid liegen nahe beieinander. Diese Proben weisen ähnliche Farbtöne auf. Sie tauchen der Übersichtlichkeit halber nicht im Diagramm auf.

In Anwesenheit von MgO ist die Rotverschiebung bei gleichem Zn/Mn-Verhältnis geringer als ohne MgO. Die Bunttonwinkel sind daher größer. Außerdem bewirkt eine längere Temperdauer eine stärkere Rotverschiebung.

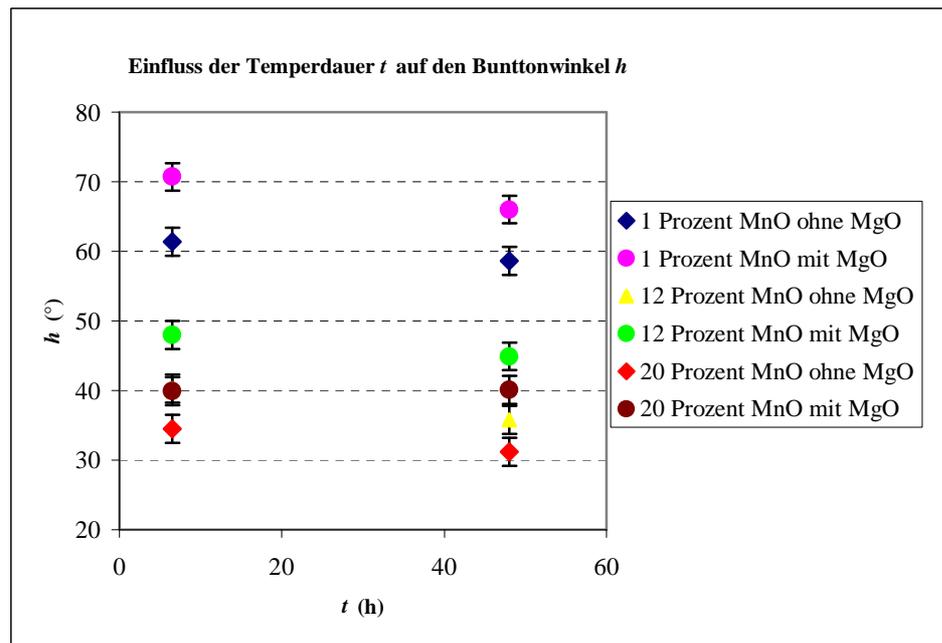


Abb. 5-28: Bunntonwinkel h in Abhängigkeit der Temperdauer für 1 %, 12 %, 20 % MnO in der Ausgangsmischung mit und ohne MgO

MgO hat einen signifikanten Einfluss auf die Buntheiten C^* . Bei jeweils gleich getemperten Proben ist die Buntheit der Proben mit MgO größer. Einen Überblick gibt **Abb. 5-29**. Des Weiteren ist die Abnahme der Buntheit mit längerer Temperdauer bei den Proben mit MgO geringer.

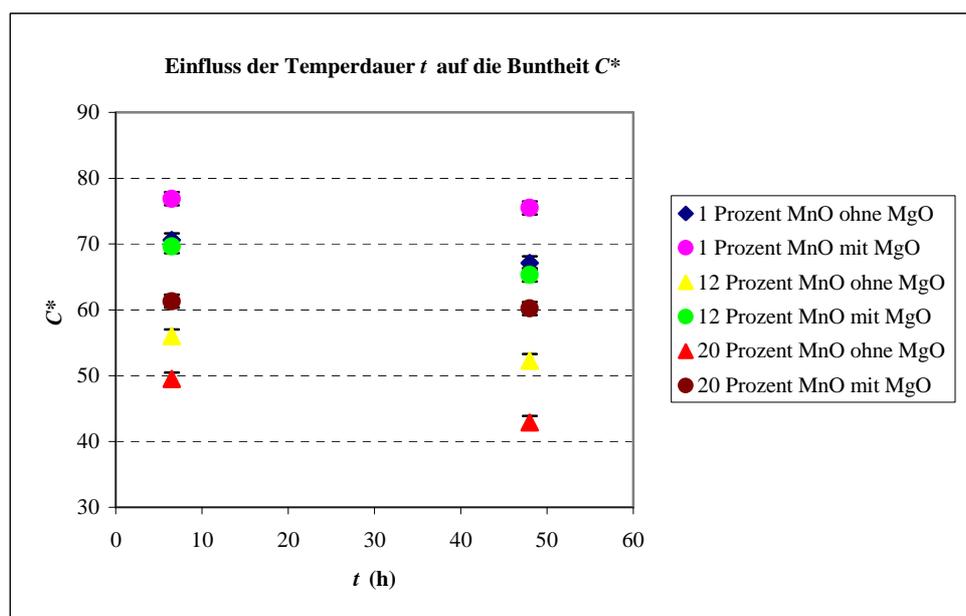


Abb. 5-29: Buntheit C^* in Abhängigkeit der Temperdauer für 1 %, 12 %, 20 % MnO in der Ausgangsmischung mit und ohne MgO

5.6.3 Vergleich mit bunttongleichen $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen

Da die Rotverschiebung ohne die zusätzliche Anwesenheit von MgO stärker ist, können die hier behandelten Proben mit und ohne MgO nicht direkt qualitativ miteinander verglichen werden. Ein Vergleich erscheint nur bei gleichem Farbton (bunttongleich) sinnvoll. In **Tabelle 5-15** sind die Buntheiten C^* und Bunttonwinkel h zweier $Zn_{1-x-z}Mn_xMg_zO$ -Mischphasen denen von entsprechend bunttongleichen $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen gegenübergestellt.

Tabelle 5-15: Vergleich der Buntheiten bei gleichem Bunttonwinkel von Mischphasen mit und ohne MgO

	C^*	h
$Zn_{1-x-0.05}Mn_xMg_{0.05}O$	70	48
$Zn_{1-x}Mn_xO$	54	48
$Zn_{1-x-0.05}Mn_xMg_{0.05}O$	65	45
$Zn_{1-x}Mn_xO$	60	45

Bei gleichem Farbton (Bunttonwinkel h) ist die Buntheit C^* der Pigmente, die mit MgO getempert wurden, größer als die der Pigmente ohne MgO.

Um die Farbveränderung mit und ohne MgO mit steigendem Mangangehalt besser vergleichen zu können, wurde eine Konzentrationsreihe $Zn_{1-x-0.05}Mn_xMg_{0.05}O$ angefertigt. Die Zusammensetzungen und die Ergebnisse der Farbmessung sind im Anhang A6 in Tabelle 14-22 zusammengefasst. Im Folgenden werden diese Proben mit den $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen aus Kapitel 5.1 verglichen. In **Abb. 5-30** sind die Lage der Messpunkte der Konzentrationsreihen $Zn_{0.95-x}Mn_xMg_{0.05}O$ und $Zn_{1-x}Mn_xO$ (mit $x = 0.01, 0.02, \dots$ usw.) in der Farbebene dargestellt. Entlang den gestrichelten Linien erhöht sich bei beiden Reihen der Mangangehalt um 1 % (also $\Delta x = 0.01$). Wie man unter anderem an der Probe mit der kleinsten Manganmenge (jeweils der Messpunkte oben links beider Reihen) erkennen kann, ist die Rotverschiebung mit MgO weniger stark ausgeprägt.

Die Buntheiten der Pigmente mit MgO sind teilweise deutlich größer als die der Pigmente ohne MgO.

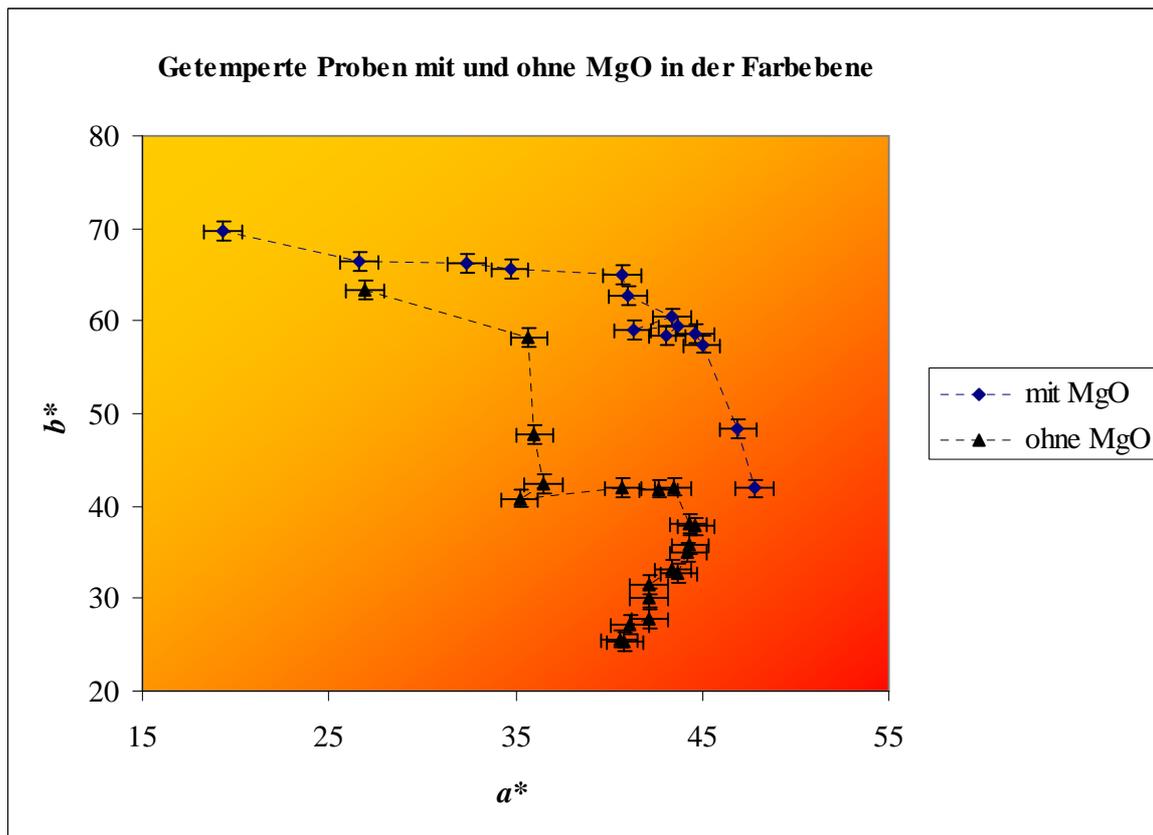


Abb. 5-30: Getemperte $Zn_{1-x}Mn_xO$ - und $Zn_{0.95-x}Mn_xMg_{0.05}O$ - Mischphasen in der Farbebene

5.6.4 Fazit

Der parallele Einbau von Mg^{2+} und Mn^{2+} -Ionen in das hexagonale Wurtzit-Gitter des ZnO führt zu einer geringeren Gitteraufweitung als es bei $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pigmenten mit gleichem Zn/Mn-Verhältnis der Fall ist. Gleichzeitig ist die Rotverschiebung weniger stark. Diese Effekte sind vermutlich auf den kleineren Radius der Mg^{2+} -Ionen in tetraedischer Koordination zurückzuführen.

Die Buntheiten der $Zn_{0.95-x}Mn_xMg_{0.05}O$ -Pigmente sind größer als die der $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pigmente. Möglicherweise verhindern die eingebauten Magnesiumatome die Clusterbildung der Manganatome und führen somit zu einer Gitterstabilisierung.

5.7 Tempern von ZnO

Die Versuche in den Quarzglasampullen finden bei so hohen Temperaturen statt, dass man den Einfluss eventueller Gitterdefekte berücksichtigen muss. Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, sind als wichtigste Punktdefekte Sauerstofffehlstellen und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen zu nennen. Zinkoxid weist thermochromatisches Verhalten auf. Wird ZnO an Luft erhitzt, so verfärbt es sich durch partielle Sauerstoffabgabe gelb. Dieser Effekt ist reversibel, nach einer gewissen Zeit ist das ZnO nach dem Abkühlen an Luft wieder weiß.

In den Quarzampullen liegt ein geschlossenes System vor. Es stellt sich die Frage, inwieweit Defekte in den Mischoxiden $Zn_{1-x}Mn_xO$ bei der Synthese gebildet werden und diese nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur verbleiben und dann eventuell die optischen Eigenschaften der Mischphasen beeinflussen. Es ist zu erwarten, dass der Farbeffekt der Dotierung mit Mangan um einiges stärker ist, als derjenige, der durch einen eventuellen Verbleib an Defekten hervorgerufen wird. Daher wurde zur systematischen Überprüfung der Versuchsbedingungen Zinkoxid in Quarzglasampullen und mit Zusatz von Ammoniumchlorid als Mineralisator bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedlich lange getempert. Idealerweise sollte in allen Fällen nach dem Abkühlen das Produktpulver weiß sein.

Es wurden jeweils 1 g ZnO und 6 mg Ammoniumchlorid eingesetzt und nach folgender Versuchsmatrix getempert.

Tabelle 5-16: Temperversuche mit ZnO			
	6.5	50	98
850 °C	x	x	x
950 °C	x	x	x

5.7.1 Pulverdiffraktometrie

Die Gitterkonstanten der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 14-23 im Anhang A10 zusammengefasst. Da die Werte keinem Trend zu folgen scheinen und nahe beieinander liegen, wurde auf eine graphische Darstellung verzichtet.

5.7.2 Optische Eigenschaften

Die Proben weisen alle einen Gelbstich auf, der bei den einzelnen Proben unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Längere Temperzeiten und eine höhere Temperatur bewirken einen stärkeren Gelbton. Da die stärker gelblichen Proben auch größere Partikel und mehr Agglomerate aufwiesen, wurden keine Plastisol-Ausstriche angefertigt. Stattdessen wurden die Proben mit dem Handmörser auf eine ähnliche Feinheit gemahlen und die Farbmessung direkt am Pulver durchgeführt. Die Farbwerte sind in Tabelle 14-24 im Anhang A10 zusammengefasst. Als Standard wurde ungetempertes ZnO verwendet. In **Abb. 5-31** sind die Farbwerte in der a^*b^* -Farbebene dargestellt.

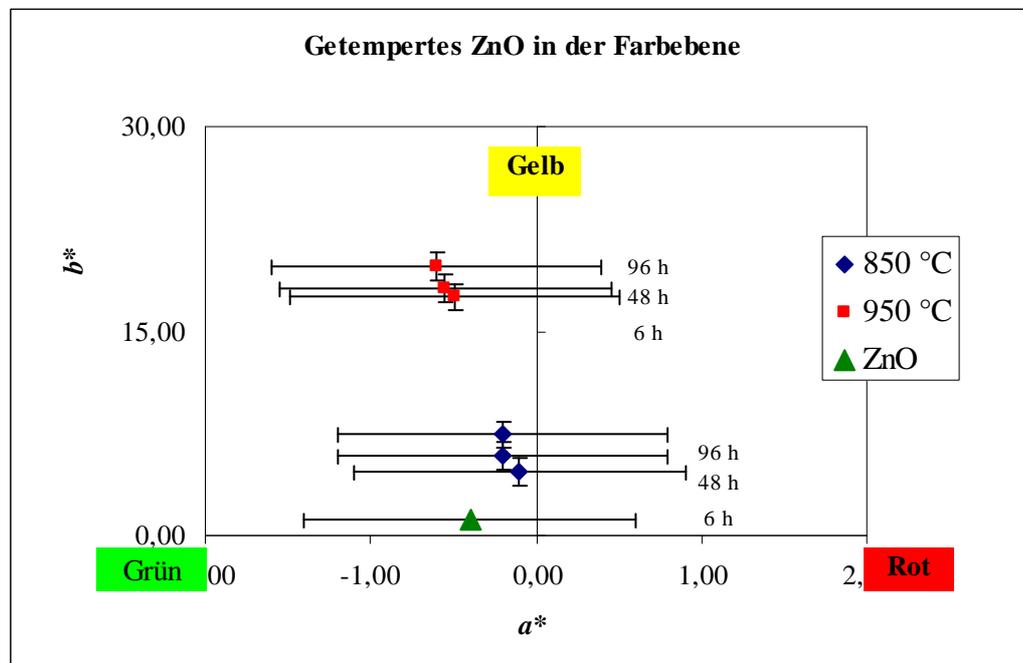


Abb. 5-31: Getempertes ZnO in der a^*b^* -Ebene im Vergleich zu ungetempertem ZnO: bei beiden Temperaturen erhöht sich von unten nach oben die Temperdauer

Der Messpunkt von ungetempertem (weißem) Zinkoxid liegt bei Berücksichtigung des anzunehmenden Messfehlers nahezu im Ursprung der Farbebene. Bei den getemperten Proben ist die unterschiedlich starke Gelbverschiebung durch einen größeren b^* -Wert erkennbar. Diese Verschiebung korreliert mit der visuellen Wahrnehmung der Proben durch das menschliche Auge. Die bei 950 °C getemperten Proben weisen einen deutlich größeren Gelbwert auf, als die bei 850 °C getemperten Pulver. Bei beiden Temperaturen nimmt der b^* -Wert mit längerer Temperdauer ein wenig zu.

5.7.3 Bestimmung der optischen Bandlücke mittels UV/Vis-Spektroskopie

Die Bandlücken wurden durch Auswertung der spektralen Reflektion nach UV/Vis-Messungen mit der Kubelka-Munk-Theorie und einer anschließenden Tauc-Auftragung bestimmt. In **Tabelle 5-17** sind die Bandlücken für die getemperten ZnO-Proben und ungetempertes ZnO zusammengefasst. Mit zunehmender Gelbverschiebung geht eine Verringerung der Bandlücke einher.

Tabelle 5-17: Experimentell bestimmte Bandlücken von unterschiedlich getemperten ZnO-Pulvern

Probe	ZnO	6.5 h, 850 °C	6.5 h, 950 °C	50 h, 850 °C	50 h, 950 °C	96 h, 850 °C	96 h, 950 °C
E_g (eV)	3.27	3.20	3.19	3.19	3.16	3.16	3.15

5.7.4 Teilchengröße

Ungetempertes ZnO hat eine Teilchengröße von einigen Hundert Nanometern. In **Abb. 5-32 a)** ist eine entsprechende REM-Aufnahme gezeigt. Bereits nach 6-stündigem Tempern bei 850 °C entstehen Mikrometergroße Partikel, wie es in **Abb. 5-32 b)** gezeigt ist. Die Teilchengrößemessung ergibt größere Werte ($x_{50} = 24 \mu\text{m}$), was vermutlich auf die Bildung von Agglomeraten zurückzuführen ist.

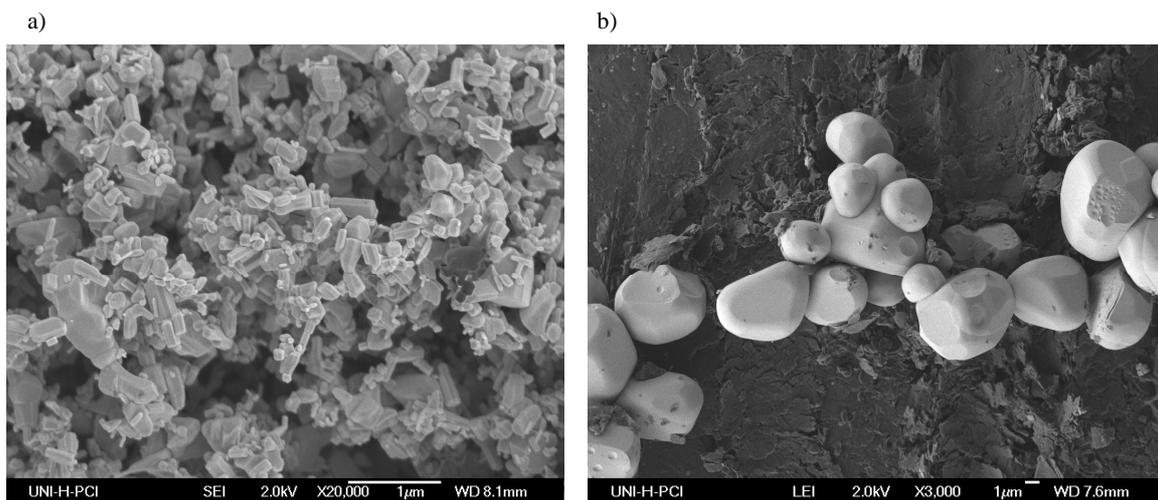


Abb. 5-32: REM-Aufnahme von a) ungetempertem ZnO und b) für 6.5 h bei 850 °C getempertem ZnO

Tempern bei 950 °C führt zu noch größeren Teilchen ($x_{50} = 30 \mu\text{m}$). Die Ergebnisse der Teilchengrößemessungen aller Proben sind in Tabelle 14-25 im Anhang A7 aufgeführt.

5.7.5 Fazit

Tempert man Zinkoxid ohne Manganoxid unter sonst gleichen Bedingungen (Quarzampullen, Ammoniumchlorid, Temperaturbereich), so verbleibt nach dem Abkühlen eine gelbe Färbung im Produktpulver. Dies ist vermutlich auf bei hohen Temperaturen entstandene Gitterdefekte zurückzuführen, die sich beim Abkühlen nicht vollständig zurückbilden. Mit steigender Reaktionszeit (2 und 4 Tage) und höherer Temperatur (950 °C) tritt der Effekt stärker auf, was an dem größeren Gelb-Wert b^* dieser Proben zu erkennen ist.

6 Korngrößeneffekt

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, spielt die Teilchengröße und die Teilchengröße-Verteilung bei der Probenvorbereitung für die Farbmessung und bei der Farbmessung selbst eine wichtige Rolle. Die bisher diskutierten Proben wurden alle gleich lange bei einer moderaten Frequenz von 15 Hz gemahlen. Die erhaltenen Teilchen hatten einen Primärpartikeldurchmesser von durchschnittlich 2-10 μm und wiesen im Plastisolaustrich eine relativ hohe Durchsichtigkeit (geringe Opazität) auf. Für eine optimale Deckkraft im Wellenlängenbereich von 350-700 nm sollten ZnO-basierte Pigmente nach der Näherungs-Gleichung

$$d_{opt} \approx \frac{\lambda}{2.1(n_p - n_m)} \quad \text{Gl 6-1}$$

eine Teilchengröße von etwa 250- 550 nm haben.¹¹

Es gibt zwei Möglichkeiten, feinere Teilchengrößen zu erreichen. Zum Einen kann man versuchen, direkt feinere Teilchen herzustellen. Dies ist durch Tempern in Quarzampullen bei hohen Temperaturen nicht möglich, da schon nach wenigen Stunden (vermutlich bevor die Reaktion zum Mischoxid vollständig abgelaufen ist) die Kristallisation zu Mikrometergroßen Partikeln stattfindet. In Kapitel 8 wird eine alternative Methode, die die Synthese von nanoskaligen Pigmenten ermöglicht, vorgestellt.

Zum Anderen kann man versuchen, durch Mahlen (z.B. in der Kugelmühle) die mittlere Korngröße des Produktpulvers zu verringern, was in diesem Unterkapitel behandelt wird. Für die Arbeiten stand eine Schwingmühle zur Verfügung, bei der das Mahlgut zusammen mit einer Mahlkugel mit einer bestimmten Frequenz geschüttelt wird. Die Zusammenhänge zwischen der Mahlfrequenz, der Mahldauer, der verwendeten Mahlkugeln sowie der eingesetzten Menge an Mahlgut sind komplex.¹² Mit der Mahlfrequenz und der Masse und Zahl der eingesetzten Mahlkugeln sowie der Mahlgutmenge kann man die Endteilchengröße steuern. Legt man diese Parameter fest und variiert die Mahldauer, so gelangt man ab einer

¹¹ Hier wurde die Brechzahl des organischen Mediums auf $n_m = 1.5$ geschätzt.

¹² Private Communications beim Workshop „Probenaufbereitung und Analyse“, Firma Fritsch, Göttingen 2007

bestimmten Zeit zu der durch die Bedingungen festgelegten Maximalzerkleinerung. Weiteres Mahlen führt dann nicht mehr zu einer weiteren Zerkleinerung. Generell liegt die maximal mögliche Endfeinheit von pulverförmigem Mahlgut solcher Schwingmühlen bei ca. 5 μm .¹³ Wie aus diesem Kapitel ersichtlich wird, ist unter Verwendung geringer Mahlgutmengen in diesem System eine Feinheit von $d \leq 1\mu\text{m}$ möglich.

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften von getemperten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ - Proben diskutiert, die unter verschiedenen Bedingungen in der Kugelmühle (Schwingmühle) gemahlen wurden.

6.1.1 Zerkleinerung in der Kugelmühle

In dieser Versuchsreihe sollte das Mahlgut relativ drastischen Bedingungen ausgesetzt werden, um generell die Materialeigenschaften (Veränderung der Teilchengröße und der Farbe) zu untersuchen. Es wurden 0.25 g Mahlgut bei einem Volumen von 5 mL und einer großen Mahlkugel (\varnothing 1cm) verwendet und die Mahldauer bei einer Frequenz von 30 Hz variiert. Hierfür wurde ein Pulver eingesetzt, welches eine relativ große Primärpartikelgröße bzw. größere Agglomerate aufwies. Dies wurde durch mehrtägiges Tempern erzielt. Die Ausgangsmischung hatte eine Zusammensetzung $1-x(\text{ZnO}):x(\text{MnO})$ von 80:20 und die Produktzusammensetzung (nach dem Tempern) beträgt in etwa $\text{Zn}_{87}\text{Mn}_{13}\text{O}$.

Ab einer Mahldauer von 30 Minuten konnte das gemahlene Pulver schlecht aus dem Mahlbehälter entfernt werden, da es (fein verteilt) stark in der Innenwand adsorbiert war. Das Pulver selbst hatte bräunliche bis grüne Farbtöne angenommen (Farbmessung s. unten).

Pulverdiffraktometrie

Die unterschiedlich gemahlene Proben wurden röntgenographisch untersucht. In allen Fällen konnte nur die hexagonale, aufgeweitete Phase $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ mit ($x \sim 0.13$) eindeutig identifiziert werden. Inwieweit sich durch die lokale Reibung und Wärme beim Mahlen weitere Phasen gebildet haben, ist aus den Pulverdiffraktogrammen nicht eindeutig ersicht-

¹³ Retsch, Produktinformation zur Mühle MM200 in „Zerkleinern und Homogenisieren mit Kugelmühlen“

lich. Es zeigt sich, dass mit längerer Mahldauer in der Kugelmühle eine Verbreiterung der Reflexe eintritt, was in **Abb. 6-1** anhand der (100)-, (002)- und (101)-Reflexe gezeigt ist.

Die Gitterkonstanten wurden nicht verfeinert, da die breiteren Reflexe der feineren Pulver besonders bei höheren 2Θ -Winkeln einen relativ großen Fehler hervorrufen.

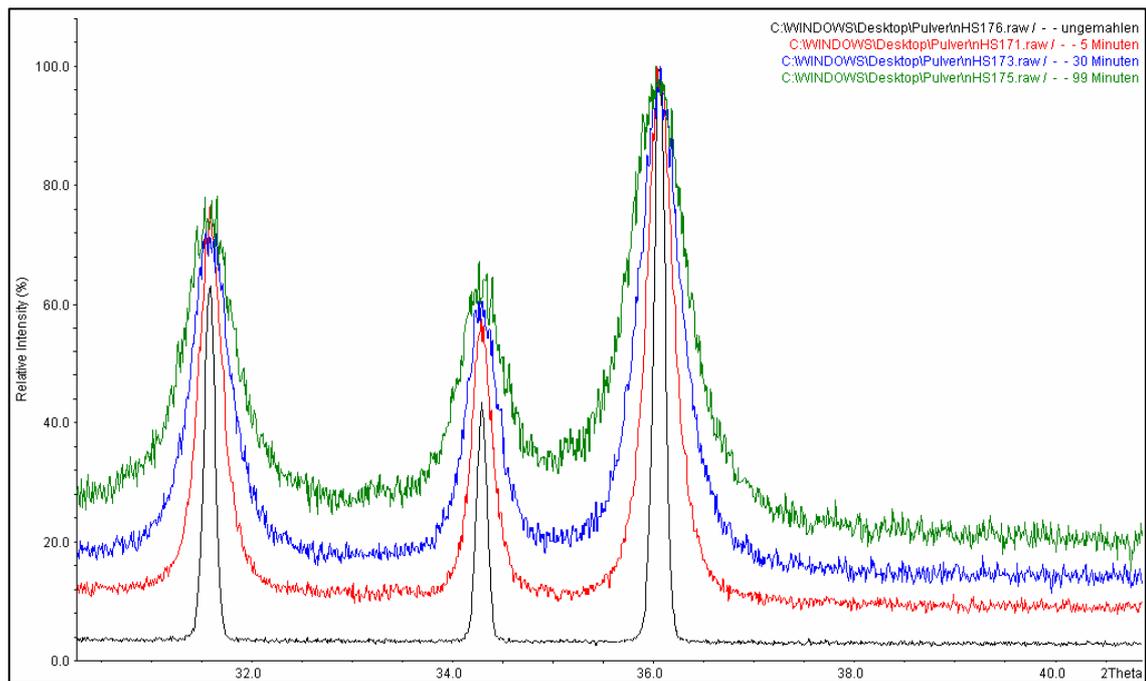


Abb. 6-1: Verbreiterung der (100)-, (002), und (101)-Reflexe von hexagonalen $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen, die unterschiedliche lange gemahlen wurden. Schwarz: ungemahlen; rot: 5 Min.; blau: 30 Min.; grün: 99 Min.

Teilchengrößemessung

Die Größenverteilung der Teilchen wurde mittels Laserbeugung in Ethanol bestimmt. Zur besseren Einschätzung, ob die Teilchengrößen durch Agglomerate, Aggregate oder Primärpartikel zustande kommen, werden REM-Aufnahmen herangezogen. In **Abb. 6-2** sind die Häufigkeitsverteilungskurven für die Teilchengröße der Pulver nach unterschiedlicher Mahldauer abgebildet.

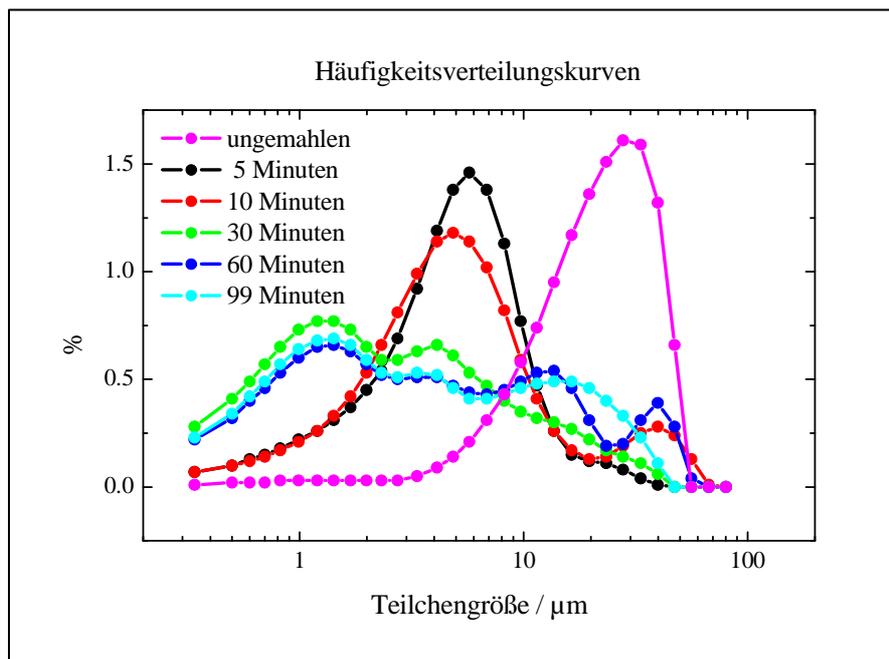


Abb. 6-2: Teilchengrößeverteilung von Proben nach unterschiedlicher Mahldauer bei 30 Hz

Das Maximum der gemessenen Teilchengrößeverteilungskurve des *ungemahlenen Pulvers* liegt bei etwa 30 µm. Dies ist im Wesentlichen auf Agglomerate zurückzuführen, was durch eine REM-Aufnahme ersichtlich wird (s. **Abb. 6-3**). Dabei beträgt die durchschnittliche Primärpartikelgröße nur etwa 5 µm. Die Stärke der Adhäsionskräfte dieser Teilchen in den entsprechenden Agglomeraten ist offenbar (nach 44-stündigen Tempern) so groß, dass überwiegend letztere zu finden sind und kein weiteres Maximum in der Größenverteilungskurve bei 5 µm, wie zu erwarten wäre.

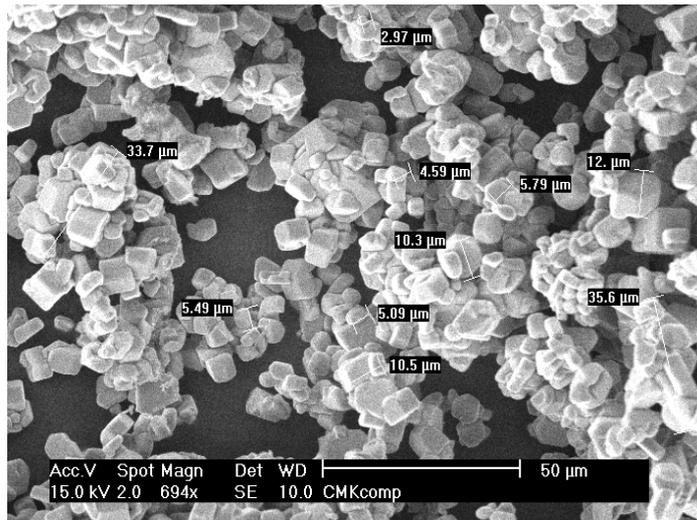


Abb. 6-3: REM-Aufnahme des ungemahlene Pulvers

Bereits nach *fünfminütigem Mahlen* sind die Agglomerate weitestgehend zerstört und es erscheint nur noch ein ganz schwaches Maximum bei ca. 25 µm in der Größenverteilungskurve. Die meisten Teilchen haben noch eine Größe von 5-8 µm. Die REM-Aufnahmen (**Abb. 6-4**) zeigen, dass die Primärpartikel teilweise ebenfalls zerstört wurden und sich dieses feinere Pulver von einigen hundert Nanometern um die größeren Partikel lagert.

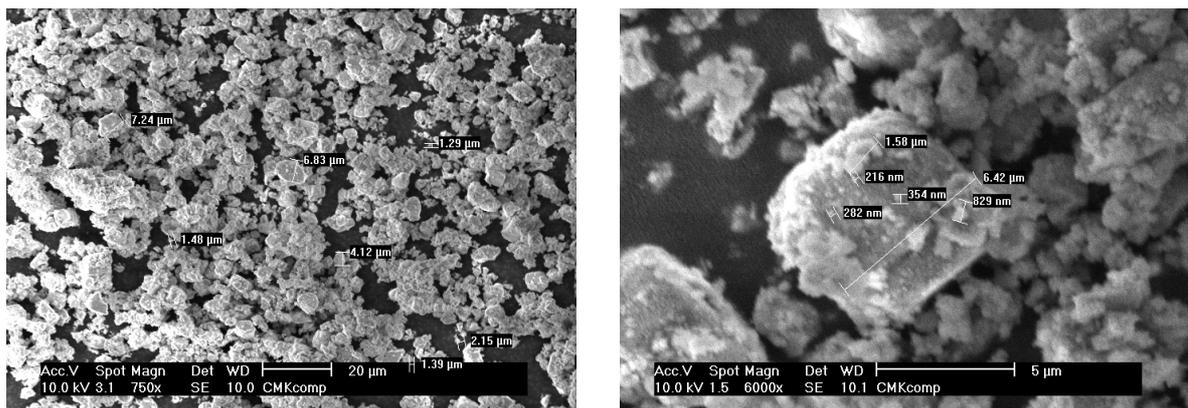


Abb. 6-4: REM-Aufnahme einer Probe nach fünf Minuten Mahlen bei 30 Hz; links: Übersicht über die Teilchengrößenverteilung; rechts: vergrößerte Darstellung eines größeren Primärpartikels

Nach *zehn Minuten mahlen* ergibt sich ein ähnliches Bild mit einer leichten Verschiebung in Richtung kleinerer Teilchengröße. Hier scheinen sich wieder verstärkt Agglomerate mit einem größeren Durchmesser zu bilden.

Eine starke Veränderung tritt nach *30 Minuten mahlen* auf. Die meisten Teilchen haben eine Größe von 1-2 μm , jedoch sind auch noch einige Primarteilchen von etwa 3-5 μm vorhanden. Nach weiterem Mahlen (60 und 99 Minuten) verändern sich die Verteilungskurven nur noch geringfügig. Innerhalb des Messbereiches ist kein weiteres Maximum bei noch kleinerer Größe zu finden, jedoch bei etwa 10 μm , was vermutlich auf Agglomerate mit dem Suspensionsmittel Ethanol zurückzuführen ist. Beispielhaft ist in **Abb. 6-5** die Aufnahme einer Probe nach 60-minütigem Mahlen gezeigt.

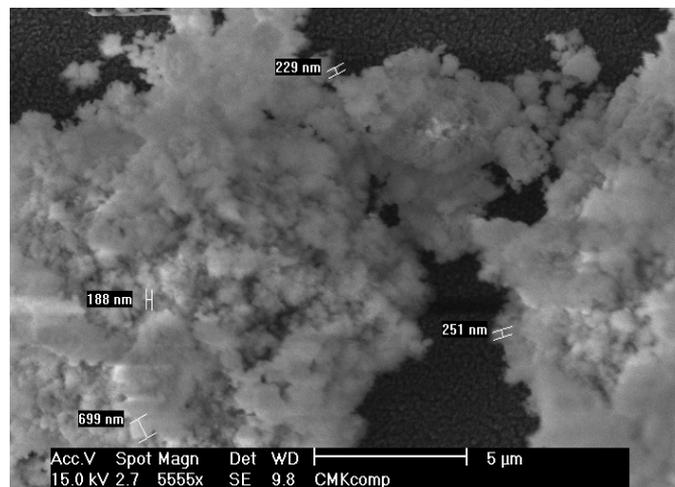


Abb. 6-5: REM-Aufnahme einer Probe nach 60 Minuten Mahlen

Optische Eigenschaften

Das ungemahlene Pulver ist tiefrot. Schon nach fünf Minuten Mahlen ist eine deutliche Veränderung der Farbe erkennbar, das Pulver ist orange-bräunlich. Der braune Farbton tritt bei längerer Mahldauer zunehmend in den Vordergrund der Wahrnehmung (**Abb. 6-6**).



Abb. 6-6: Pulver nach unterschiedlicher Mahldauer, von links nach rechts: ungemahlen, 5 min., 10 min., 30 min., 60 min., 99 min.

Farbmessung

Da sehr wenig gemahlene Pulvers aus den Mahlbehältern gewonnen werden konnte, wurde kein Ausstrich angefertigt und die Pulver direkt farbmessungsmäßig untersucht. Hierbei war aufgrund der geringen Probenmenge der Probenbehälter nur zu etwa 66 % befüllt, womit der Abstand von der Messblende zur Probenoberfläche bei allen Proben geringer war. Zum Vergleich wurde der Standard TPK (Ferro) mit geringer (Probenbehälter war zu etwa 66 % befüllt) und normaler Probenmenge (d.h. kein Abstand von Messblende zur Probenoberfläche) gemessen. Dieser Unterschied wirkt sich deutlich auf die Helligkeit L^* der Proben aus. Die Auswirkung auf die anderen Werte in der Farbebene (a^* , b^* und daraus abgeleitet h und C^*) ist vergleichsweise gering. Der geringere Weg durch die Probe (Oberfläche-Untergrund) führt zu einem größeren anzunehmenden Fehler. Die Farbwerte sind in Tabelle 14-26 im Anhang A5 zusammengefasst. In **Abb. 6-7** ist der Bunttonwinkel in Abhängigkeit der Mahldauer aufgetragen. Die ungemahlene Probe hat einen Bunttonwinkel von 33° , was dem roten Farbeindruck entspricht. Nach 5 Minuten mahlen beträgt der Winkel 50° , was ebenfalls mit dem orange-braunen Farbeindruck korreliert. Die Helligkeit L^* hat sich im Vergleich zu der ungemahlene Probe vergrößert ($L^* = 46.6$ vs. 34.8). Grund ist die größere Oberfläche in Folge der kleineren Teilchen, womit mehr Licht reflektiert werden kann. Nach einer Mahldauer von 99 Minuten ändert sich bei gleicher Helligkeit (46.4 vs. 46.6) der a^* -Wert (Rot-Grün-Wert) erheblich, was sich auf den Buntton-

winkel h auswirkt. Dieser hat einen Wert von 66° und bestätigt den grünlich-braunen Farbeindruck.

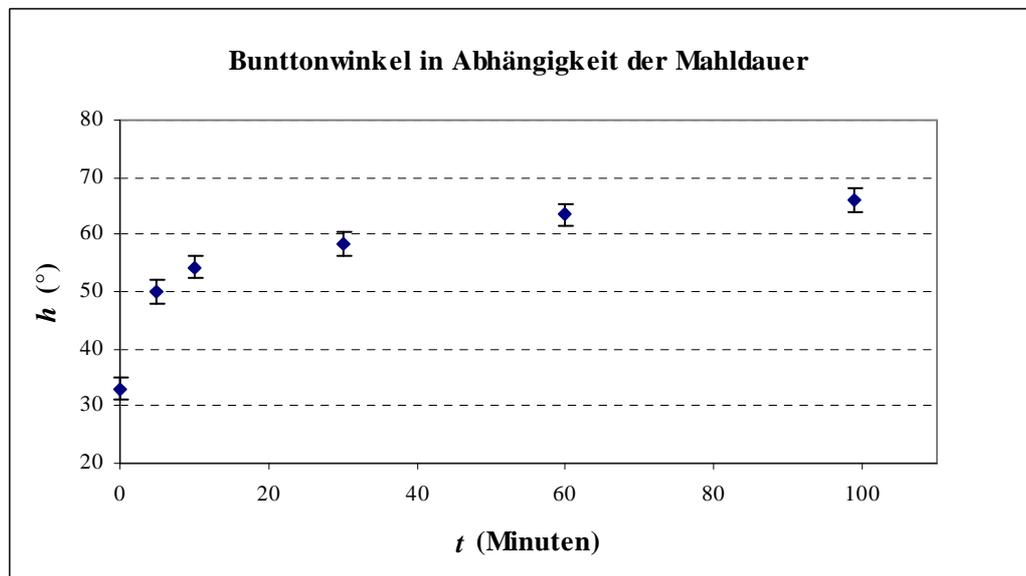


Abb. 6-7: Bunttonwinkel in Abhängigkeit der Mahldauer

Der Verlauf scheint sich einem Sättigungswert anzunähern. Nach längerem Mahlen ist die Farbtonveränderung nicht mehr so stark wie bereits nach wenigen Minuten Mahlen. Das System ist offenbar bei starken mechanischen Belastungen sehr empfindlich und ändert schnell den Farbton, was für die verarbeitende Pigmentindustrie von großer (negativer) Bedeutung sein kann.

6.1.2 Deckkraft

In diesem Abschnitt wird die Deckkraft von Pigmenten unterschiedlicher Teilchengröße in Plastisolausstrichen untersucht und diese untereinander verglichen. Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, erhält man durch mehrtägiges Tempnen größere Partikel mit schlechteren Farbeigenschaften, als nach mehrstündigem Tempnen. Auch nach wenigen Stunden Tempnen ist die Teilchengröße zu groß um eine ausreichende Deckkraft zu erzeugen. Die Produkte müssen alle auf eine möglichst einheitliche Teilchengröße zerkleinert werden. Dabei stellt das Mahlen bei 15 Hz für viermal 15 Minuten einen Kompromiss aus Zerkleinerung und Erhalt des Farbtons dar.

Im Folgenden wird der Einfluss der Brechzahl und der Teilchengröße auf die Deckkraft beim Vergleich von Eisenoxid mit $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pigmenten ersichtlich.

Farbmessung und Vergleich mit Eisenoxid

Mit der Farbmessung der Plastisolausstriche sollte neben den Farbwerten die Deckkraft ermittelt werden. Hierzu wurden die Messungen im Modus „Over Light / Over Dark“ (auf Schwarz und Weiß) durchgeführt. Als zusätzlicher Parameter wird die Opazität (Deckkraft) angegeben. Als Referenz wurde ein Vollton-Ausstrich von rotem Eisenoxid mit 100%-iger Deckkraft verwendet. In **Tabelle 6-1** sind die Farbwerte und Opazitätswerte für einige Plastisolausstriche angegeben.

Tabelle 6-1: Farbwerte und Deckkraft einiger Plastisolausstriche

Probe	L^*	a^*	b^*	C^*	h	Opazität
Fe_2O_3	39.1	31.8	24.7	40.3	37.8	100
TPK	43.6	40.9	30.0	50.8	36.3	85
$Zn_{1-x}Mn_xO$ ungemahlen	61.2	19.7	14.3	24.3	36	36
$Zn_{1-x}Mn_xO$: 90 Min.; 30 Hz	36.7	18.1	18.0	25.6	45	97
$Zn_{1-x}Mn_xO$: 4mal 15 Min.; 15 Hz	48.1	44.3	35.0	56.5	38.3	70

Die Deckkraft eines ungemahlene Pulvers ist mit 36 % sehr niedrig. Man sieht im Ausstrich noch die einzelnen Pigmentkörner. Das von der Firma Ferro hergestellt $Zn_{1-x}Mn_xO/ZnS$ (TPK) weist einen rot-bräunlichen Farbton auf und hat im Ausstrich eine Deckkraft von 85 %. Das verwendete Plastisol wurde als Prüfmatrix für ZnO-basierte Pigmente als geeignet befunden.¹⁴ Daher wurde dieses auch für die selbst hergestellten Pigmente benutzt. Eine („moderat“ gemahlene) Probe der Konzentrationsreihe aus Kapitel 5.1 weist eine Deckkraft von 70 % auf.

Ein stärker gemahlene Pulver (30 Hz, 90 Minuten) ist sehr feinkörnig und hat im Ausstrich eine Deckkraft von 97 %. Der Farbton dieser Probe ist dunkel orange-braun. Hier

¹⁴ Private Communication, Dr. Letschert, Frankfurt 2007

wurde mit 0.5 g mehr Mahlgut eingesetzt, um genug Material für die Anfertigung des Ausstriches zu erhalten. Damit waren die Bedingungen weniger drastisch, was vermutlich erklärt, dass der Farbton nicht den leichten Grünstich aufweist, wie eine Probe, von der nur 0.25 g für 90 Minuten bei 30 Hz gemahlen wurden. In **Abb. 6-8** sind die Ausstriche von ungemahlenem, schwach gemahlenem sowie stark gemahlenem $Zn_{1-x}Mn_xO$ im Vergleich zu Eisenoxidrot dargestellt.

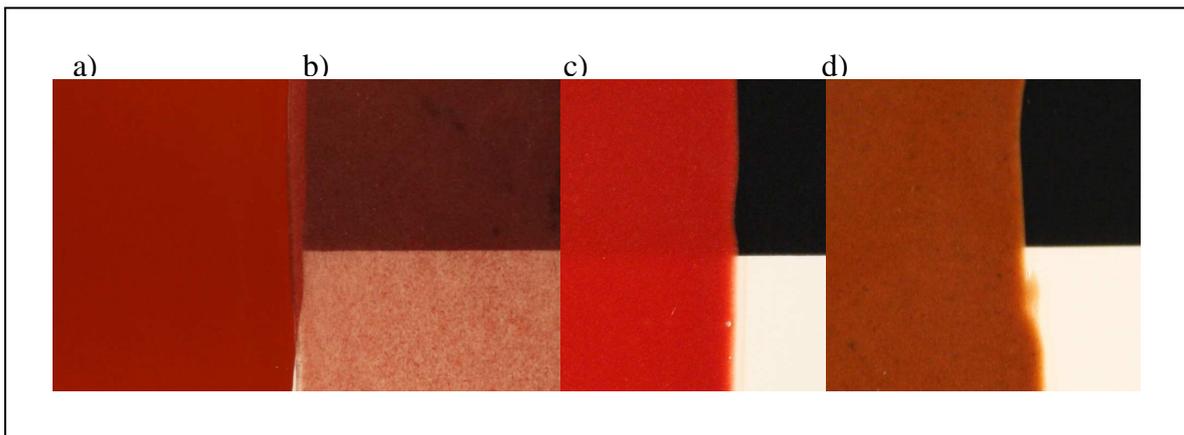


Abb. 6-8: Ausschnitt aus Plastisolausstrichen: a) Eisenoxid; b) ungemalenes $Zn_{1-x}Mn_xO$, c) $Zn_{1-x}Mn_xO$ aus Kapitel 5.1: 4mal 15 Minuten bei 15 Hz gemahlen, d) $Zn_{1-x}Mn_xO$: 90 Minuten bei 30 Hz gemahlen

Der Farbton von schwach gemahlenem $Zn_{1-x}Mn_xO$ (Abb. 6-8 c)) ist stärker rot und brillanter, als der von Eisenoxid-Rot (Abb. 6-8 a)), jedoch nicht deutlich genug besser um die schlechtere Deckkraft auszugleichen. Bei nahezu gleicher Deckkraft weist das dann stark gemahlene feinkörnige $Zn_{1-x}Mn_xO$ (Abb. 6-8 d)) einen deutlich braunerem Farbton auf.

Teilchengröße

Die REM-Aufnahme (**Abb. 6-9**) der Probe, die 90 Minuten bei 30 Hz gemahlen wurde, zeigt, dass die Teilchen zwischen 100-400 nm groß sind.

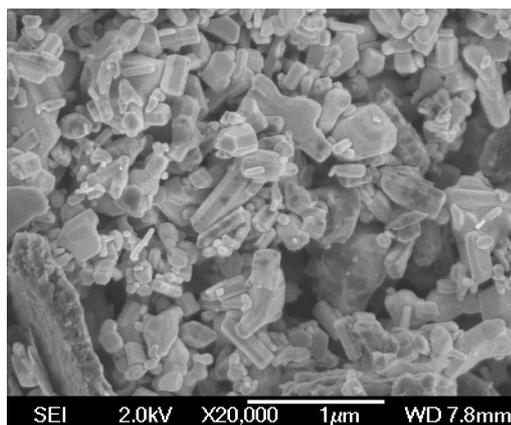


Abb. 6-9: REM-Aufnahme nach 90 Minuten Mahlen bei 30 Hz

6.1.3 Fazit

Die durch Tempern in Quarzampullen erzeugten roten $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen verändern schon bei kurzzeitiger starker mechanischer Beanspruchung in der Kugelmühle ihren Farbton nach orange-braun. Bei längerer Mahldauer überwiegt der braune Farbton zunehmend und die mittlere Teilchengröße verkleinert sich. Bei sehr langem Mahlen (99 Minuten) tritt schließlich keine weitere Zerkleinerung auf, jedoch eine leichte Farbtonverschiebung ins Grünliche. Hinweise auf eine (tribochemische) Entmischung konnten im Pulverdiffraktogramm jedoch nicht eindeutig gefunden werden.

Die Deckkraft von Mikrometergroßen $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pigmenten ist erwartungsgemäß schlecht und reicht nicht an die von Eisenoxid-Rot heran. Nach Zerkleinerung in der Kugelmühle auf einige Hundert Nanometer wird eine sehr hohe Deckkraft im Plastisolstrich erzeugt, womit die Voraussagen der Näherungsformel 6-1 bestätigt werden. Allerdings hat bei dieser Probe die erwähnte Farbtonverschiebung zu orange-braun stattgefunden.

7 Temperversuche ohne Mineralisator

Die Reaktion von pulverförmigem ZnO mit pulverförmigem MnO läuft in Quarzglasampullen bei etwa 850 °C ohne Mineralisator sehr langsam und mit Mineralisator innerhalb weniger Stunden ab. Aufgrund des Schmelzpunktes des Quarzglases von 1200 °C lässt sich der Einfluss der Dotierung von ZnO mit Mn^{2+} oberhalb dieser Temperatur nicht untersuchen. Daher wurde eine alternative Syntheseroute ausgehend von ZnO und MnO in Tantalampullen mit Reaktionstemperaturen im Hoch-Temperatur-Ofen bis zu 1530 °C gewählt. Da ohne Beteiligung der Gasphase die Festkörperreaktion sehr langsam erfolgt, muss eine möglichst gute Festkörperdiffusion ermöglicht werden. Dazu wurden die Oxide miteinander vermahlen und anschließen zu Pulverpresslingen verarbeitet. Die Details zur Versuchsdurchführung sind in Kapitel 12.4 aufgeführt. In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse von verschiedenen Temperreihen vorgestellt. Dabei wurden die Parameter Mangangehalt, Temperatur, und Temperdauer variiert.

7.1 Variation des Mangangehalts

Pulverpresslinge mit unterschiedlichem ZnO / MnO-Verhältnis wurden nach 12.4 präpariert. Die eingewogenen Mengen sowie die Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen sind in Tabelle 14-27 im Anhang A11 zusammengefasst. Zunächst wurde mittels einer Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) ermittelt, dass Zinkoxid oberhalb von 1300 °C zersetzt wird und in die Gasphase abdampft. Daher wurden alle Proben zunächst vier Tage bei 1250 °C getempert, bevor sie auf die Endtemperatur von 1530 °C erhitzt wurden. Diese Temperatur wurde dann weitere drei Tage gehalten.

Die Form der Presslinge blieb nach dem Tempern erhalten. Im Vergleich zu den Eigenschaften vor dem Tempern waren sie deutlich härter und wiesen beim zerkleinern deutlich größere Körner auf.

7.1.1 Pulverdiffraktometrie

Eine geringe Menge jeder Probe wurde gemahlen und röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie sind in Tabelle 14-28 im Anhang A11 zusammengefasst. In Abb. 14-4 im Anhang B sind die Pulverdiffraktogramme mit 2% und 20 % im Vergleich zu einander gezeigt. Bei 2 % ist das Rauschen sehr schwach und die Reflexe relativ schmal. Bei 20 % MnO ist keine zusätzliche Phase erkennbar, das Rauschen ist aber etwas stärker als bei weniger Manganoxid. Die Reflexe sind etwas breiter und aufgrund der höheren Dotierung zu kleineren 2Θ -Winkeln verschoben. Ab einem Mangangehalt von 24 % sind zwei Phasen, eine hexagonale ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$) und eine kubische ($\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$) im Pulverdiffraktogramm zu finden. Analog zu den in Quarzglasampullen getemperten ZnO/MnO-Mischungen wird mit steigendem Mangangehalt die Gitteraufweitung der hexagonalen Phase größer. Die Berechnung der Konzentration des eingebauten Mangans anhand der in Kapitel 5.1 aufgestellten Geradengleichung ergibt höhere Werte als durch die Zusammensetzung der Einwaage möglich ist. Entweder liegt der Fehler in der verwendeten Gleichung und somit bei den Ergebnissen aus Kapitel 5.1 oder in der Einwaage. Es könnte aber auch sein, dass bei den hohen Temperaturen durch die Festkörperdiffusion Fehlstellen wie Zink- oder Manganatome auf Zwischengitterplätzen zu einer zusätzlichen Gitteraufweitung führen. In **Abb. 7-1** ist die Gitteraufweitung in Abhängigkeit der eingesetzten MnO-Menge für die Proben, die einphasig anfielen, aufgetragen.

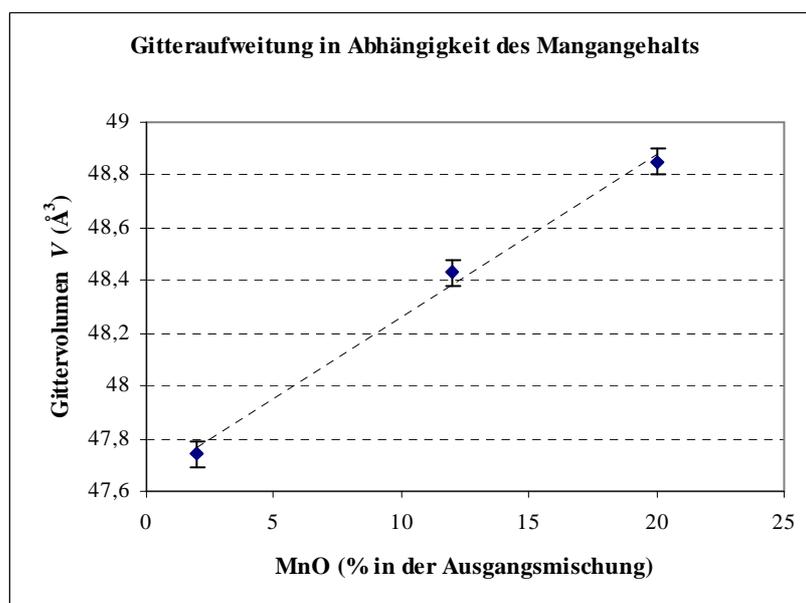


Abb. 7-1: Gitteraufweitung in Abhängigkeit der eingesetzten MnO-Menge

7.1.2 Optische Eigenschaften

Die Presslinge mit einem Manganoxidgehalt ab 12 % waren sehr hart und mit dem Handmörser bis zu einer Korngröße von einigen Mikrometern zu zerkleinern. Lediglich die Probe mit 2 % MnO war relativ weich und damit vermutlich aufgrund des geringen Mangangehalts der Härte von reinem ZnO ähnlicher. Von der Zerkleinerung der Presslinge in der Kugelmühle wurde abgesehen, da die Teilchengrößeverteilung nach Erfahrung dadurch eher breiter wird und die relativ harten Bruchstücke der Presslinge bei einem ersten Versuch für einen hohen Abrieb des Korunds (Innenmaterial der Mahlbehälter) gesorgt haben. In **Abb. 7-2** ist beispielhaft ein Pressling nach dem Tempern abgebildet.



Abb. 7-2: Pulverpressling $\text{Zn}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{O}$ nach dem Tempern

Die Presslinge waren alle rot bis dunkelrot und nach dem Mahlen orangebraun bis rotbraun. Teilweise wiesen sie schwarze Ränder auf. Diese Bereiche waren nach dem Mahlen ebenfalls rotbraun und zeigten im Pulverdiffraktogramm nur die hexagonale $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Phase. Bei höherem Mangananteil waren teilweise grüne Ränder zu erkennen. Diese offensichtlich zweite Phase konnte jedoch schwer isoliert werden.

Das Pulver, das durch Mahlen der getemperten Presslinge im Achatmörser entsteht, weist nach subjektivem Eindruck eine breite Korngrößenverteilung auf. Daher wurden keine Ausstriche angefertigt, sondern die gemahlene Presslinge direkt farbmessend untersucht. In **Abb. 7-3** sind die Messpunkte der Pulver in der Farbebene bis zu 24 % MnO dargestellt. Auf die Darstellung der Fehlerbalken wurde aufgrund der Übersichtlichkeit verzichtet. Da die Teilchengröße und -verteilung der Proben unterschiedlich war, ist ein Fehler für a^* und b^* von ± 1 anzunehmen. Die Farbtöne mit 2, 12 und 20 % unterscheiden sich etwas, was an den unterschiedlichen Winkeln zwischen den Farbvektoren zur a^* -Achse erkennbar ist. Je kleiner der Winkel ist, desto stärker ist die Rotverschiebung. Der kleinere a^* -Wert

einer Probe mit 20 % bedeutet also nicht unbedingt, dass die Probe „weniger rot“ ist, sondern hier nur, dass die Buntheit C^* (Länge des Vektors) kleiner ist.

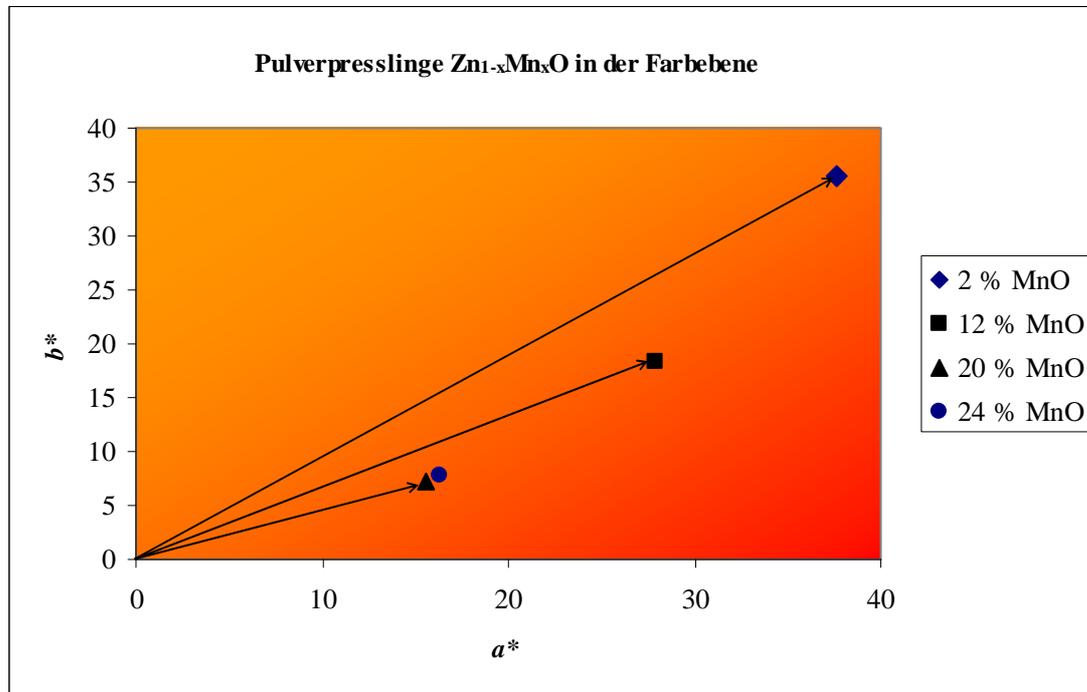


Abb. 7-3: Pulverpresslinge $Zn_{1-x}Mn_xO$ (mit $x = 0.02; 0.12; 0.20$ und 0.24) in der Farbebene

Die Punkte mit 20 und 24 % MnO liegen sehr nahe beieinander, sodass man sie unter Berücksichtigung des Fehlers als gleich ansehen kann.

Ein visueller Vergleich mit orangefarbenen und roten Pigmenten aus Kapitel 5.1 zeigt, dass der Farbton der in Tantalampullen (1530 °C, ohne Mineralisator) getemperten Proben deutlich brauner ist, als der in Quarzampullen (850 °C, mit Mineralisator) getemperten Proben gleicher Zusammensetzung. In **Abb. 7-4** ist dies am Beispiel von $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ und $Zn_{0.80}Mn_{0.20}O$ gezeigt.

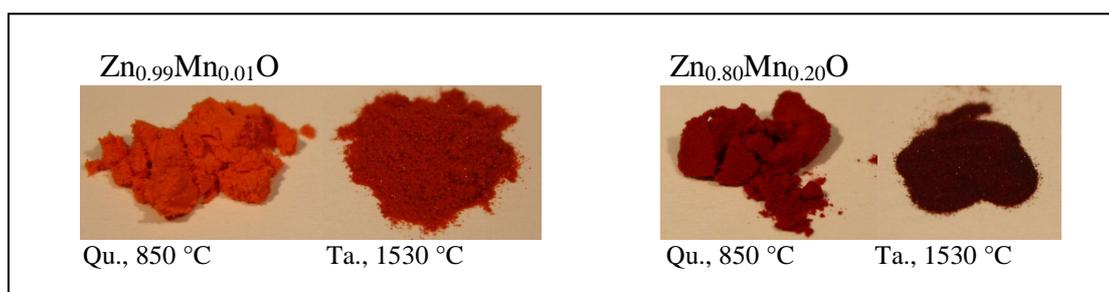


Abb. 7-4: Visueller Vergleich von $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ - und $Zn_{0.80}Mn_{0.20}O$ -Mischphasen, die in Quarzampullen (Abk. Qu.) mit und in Tantalampullen (Abk. Ta.) ohne Mineralisator hergestellt wurden

7.1.3 Fazit

Mit steigendem Mangangehalt erfolgt eine zunehmene Rotverschiebung und Aufweitung des hexagonalen Wirtsgitters. Die Farbtöne sind im subjektiven Vergleich mit den Proben aus Kapitel 5.1 gleicher Zusammensetzung stärker ins Rote verschoben, was sich bei der Farbmessung im kleineren Bunttonwinkel h bemerkbar macht. Außerdem sind sie brauner, was sich in den geringeren Buntheiten C^* widerspiegelt.

Der Zusammenhang zwischen Gitteraufweitung und Mangangehalt ist auch hier linear. Bei Verwendung der Anpassungsgeraden aus Kapitel 5.1 ist der berechnete Anteil x des eingebauten Mangans höher, als es über die Zusammensetzung der Einwaage möglich ist. Ein Grund für die zusätzliche Aufweitung könnten Gitterdefekte sein, die nach dem Abkühlen verblieben sind.

7.2 Variation der Reaktionstemperatur

Wie in Kapitel 5.2 festgestellt, weisen getemperte Pulvergemische bei hohen Temperaturen (800-950 °C) eine mit der Reaktionsdauer und –Temperatur zunehmende Farbtonveränderung zu rotbraunen Farbtönen auf. Parallel findet ein zunehmend starker Quarzangriff statt, sodass der Einfluss der Temperatur nicht isoliert betrachtet werden konnte. Beim Tempern in Tantalampullen mit Innentiegeln aus MgO spielen Nebenreaktionen mit der Gefäßwand keine wesentliche Rolle. Um den Einfluss von unterschiedlichen (sehr) hohen Temperaturen auf die Beschaffenheit und Farbe von Pulver-Presslingen ZnO/MnO zu untersuchen, wurden Mischungen mit 2%, 12%, 20% und 24% MnO zu Presslingen verarbeitet und bei 1100 °C, 1300 °C und 1530 °C getempert. Eine Übersicht über die Einwaagen ist in Tabelle 14-30 im Anhang A12 gegeben.

7.2.1 Pulverdiffraktometrie

Die Gitterkonstanten der hexagonalen Phase sind in Tabelle 14-31 im Anhang A12 zusammengefasst. Ein Überblick über den Verlauf des Gittervolumens der hexagonalen Phase in Abhängigkeit der Temperatur ist in **Abb. 7-5** gegeben.

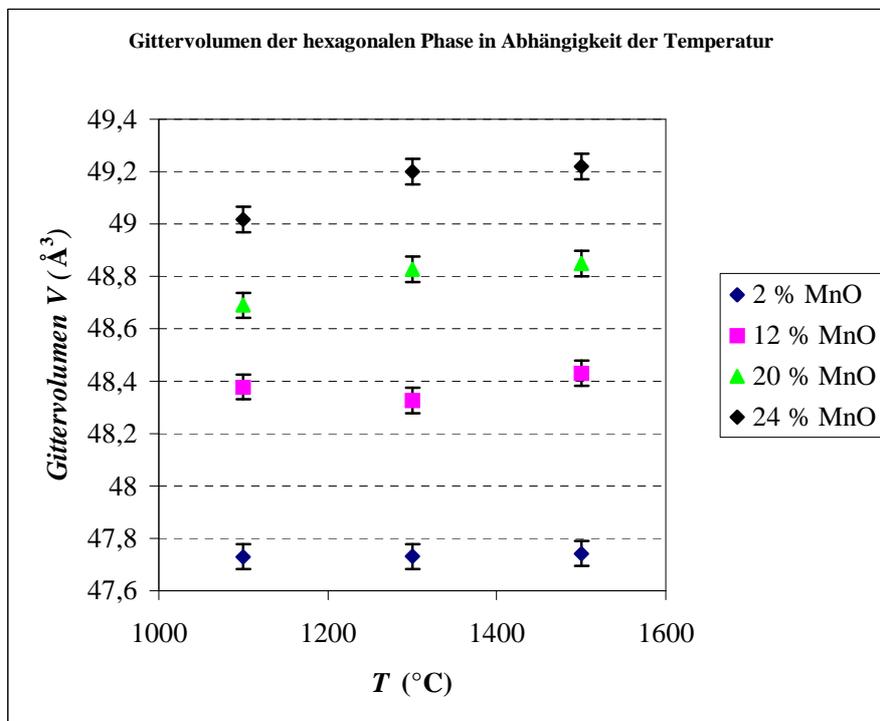


Abb. 7-5: Gittervolumen der hexagonalen Phase von getemperten Proben unterschiedlichem Mangan-Gehalt in Abhängigkeit der Temperatur

Bei 2 % und 12 % MnO ändert sich das Volumen innerhalb der Fehlertoleranzen nicht merklich. Bei 20 % und 24 % wird ab 1300 °C ein größeres Volumen erreicht. Der aus den Gittervolumina berechnete Mangan Gehalt ist hier höher als über die Einwaage zu erwarten wäre. Zwei mögliche Erklärungen erscheinen zunächst plausibel.

1) Der Einbau von Mangan findet bei mehr Manganoxid in der Ausgangsmischung durch Tempern bei höherer Temperatur in einem größeren Maße statt. Dies würde aber bedeuten, dass bei den Proben mit niedrigerer Temperatur parallel nicht eingebautes MnO vorliegen müsste. Dies wurde jedoch nur bei der Probe mit 24 % MnO gefunden, nicht bei 20 % MnO. Es könnte sein, dass die Intensitäten geringer MnO-Mengen zu gering sind um im Pulverdiffraktogramm sichtbar zu sein.

2) Mit steigender Temperatur bilden sich vermehrt Defekte aus, die zu einer zusätzlichen Gitteraufweitung führen und sich beim Abkühlen nicht zurückbilden.

7.2.2 Optische Eigenschaften

Die getemperten Presslinge gleicher Zusammensetzung unterscheiden sich kaum. Mahlt man diese zu einem homogenen Pulver, so scheint es, dass die Pulver mit steigender Reaktionstemperatur etwas dunkler sind und eine etwas stärkere Rotverschiebung aufweisen. Dies kann jedoch ein reiner Teilchengrößeeffekt sein. Wie in Kapitel 6 gezeigt, sind stärker gemahlene Pulver (mit dann kleinerer Teilchengröße) heller, haben einen größeren Bunttonwinkel und sind somit im Vergleich zum ungemahlene Pulver größerer Teilchengröße „orangefarbener“.

Die gemahlene Presslinge wurden als Pulver direkt farbmtrisch untersucht. Im Anhang A10 in Tabelle 14-32 sind die Ergebnisse zusammengefasst. In **Abb. 7-6** sind die Messpunkte der $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ - und $Zn_{0.80}Mn_{0.20}O$ -Mischphasen nach dem Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen in der Farbebene dargestellt. Man sieht, dass bei beiden Zusammensetzungen der Bunttonwinkel (bestimmt den Farbton) kleiner wird, womit eine stärkere Rotverschiebung einhergeht. Die Proben mit 2 % MnO haben alle ähnliche Buntheiten C^* (die Vektorlängen sind bei Berücksichtigung des Fehlers gleich). Bei 20 % MnO ist die Rotverschiebung mit steigender Temperatur nicht so stark wie bei 2 % MnO und die Buntheiten (Längen der Vektoren) nehmen von 1100 °C bis 1530 °C deutlich ab.

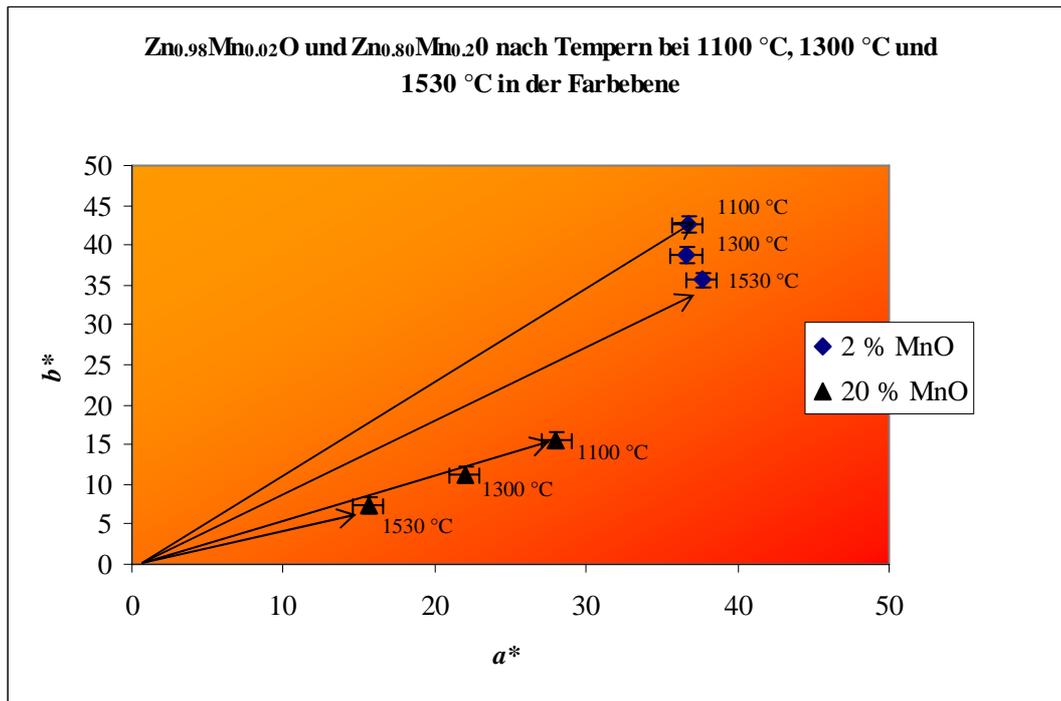


Abb. 7-6: Gemahlene Zn_{1-x}Mn_xO-Presslinge nach Tempern bei 1100, 1300 und 1530 °C in der Farbebene

Die Ergebnisse der Farbmessung entkräften ein wenig die 1. These im vorangegangenen Abschnitt, dass bei „niedrigeren“ Temperaturen (1100 °C) die Gitteraufweitung kleiner ist, weil MnO nicht vollständig eingebaut ist. Wenn dies so wäre, würde eine Mischung aus einer roten Phase (Zn_{1-x}Mn_xO) und einer grünen Phase (MnO) vorliegen. Die Farbe müsste dann eigentlich durch die Überlagerung beider Farbtöne brauner sein, als bei höheren Temperaturen, bei denen dann mehr MnO eingebaut wäre. Die bei höheren Temperaturen getemperten Proben sind jedoch brauner und haben eine geringere Buntheit. Daher erscheint die These, dass zusätzliche Gitterdefekte bei höheren Temperaturen vermehrt gebildet werden, plausibler.

7.2.3 Fazit

Für die getemperten Presslinge mit 20 und 24 % MnO gilt: Mit steigender Temperatur steigt die Gitteraufweitung, während sich der Farbton schwach ins Rote verschiebt und die Buntheit erheblich sinkt. Als Ursache erscheint eine zunehmende Defektbildung möglicherweise hervorgerufen durch Mangan-Cluster-Bildung, die zu einer Inhomogenität des Gitters führt, plausibel. Im Vergleich zu den Proben gleicher Zusammensetzung der Konzentrationsreihe aus Kapitel 5.1 weisen die Proben deutliche braunere Farbtöne sowie eine breitere Teilchengröße-Verteilung und gröbere Körner auf.

7.3 Variation der Reaktionsdauer

Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, führt längeres Tempern unter den gewählten Bedingungen in den Quarzglasampullen zu einer Farbtonverschlechterung. Um den Einfluss der Reaktionsdauer ohne den störenden Nebeneffekt des Quarzangriffs betrachten zu können, wurden Pulverpresslinge der Zusammensetzung 88 % ZnO und 12 % MnO unterschiedlich lange getempert. Zunächst wurde mehrere Tage bei 1250 °C getempert, um das Abdampfen von ZnO zu vermeiden. Anschließend wurde für 3, 6 und 8 Tage bei 1530 °C getempert.

Die getemperten Presslinge wiesen keine großen Unterschiede im Aussehen auf, jedoch in der subjektiv empfundenen Härte und Korngröße. Mit steigender Reaktionszeit werden größere Teilchen und ein stärker „zusammengesintertes“ Material mit höherer Härte erhalten.

7.3.1 Pulverdiffraktometrie

In Anhang B in Abb. 14-5 sind die Pulverdiffraktogramme der drei Proben gezeigt. Manche Reflexe weisen eine breite Schulter zu kleineren 2Θ -Winkeln bzw. einen schwachen Nebenreflex auf. Dies ist bei den Proben mit kürzerer Reaktionszeit (3 und 6 Tage) besonders ausgeprägt. Eine Erklärung könnte die gleichzeitige Anwesenheit einer höher dotierten $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphase sein. Nach 8 Tagen Tempern ist die Probe dann homogener und die breite Schulter bzw. der Nebenreflex verschwinden.

Die Gitterkonstanten der Proben sind im Anhang A 11 in Tabelle 14-34 zusammengefasst. Sie unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Auf eine graphische Darstellung wird verzichtet.

7.3.2 Optische Eigenschaften

Die Proben unterscheiden sich nach subjektivem Empfinden nicht signifikant untereinander. Da die Teilchengröße zu groß und die Teilchengrößeverteilung zu breit war, wurden keine Plastisolausstriche angefertigt und die gemahlene Presslinge als Pulver direkt farbmetrisch untersucht. In **Abb. 7-7** sind die Proben in der Farbebene dargestellt.

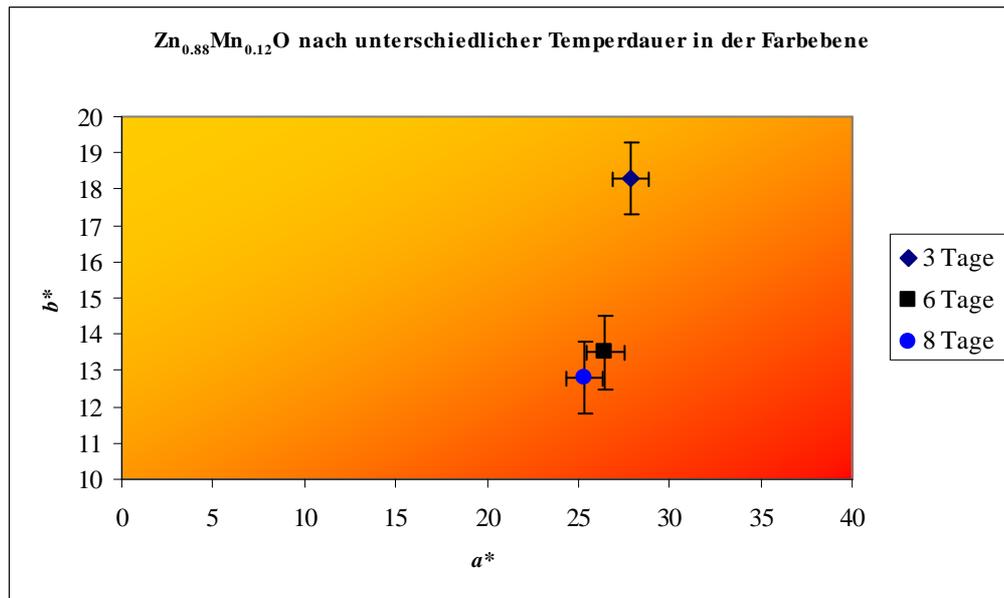


Abb. 7-7: Zn_{0.88}Mn_{0.12}O nach unterschiedlicher Temperdauer in der Farbebene

Im Vergleich zum Farbton, den die 3 Tage getemperte Probe aufweist, erreicht man nach weiteren 3 Tagen eine deutlich stärkere Rotverschiebung, was an dem kleineren Bunttonwinkel erkennbar ist. Nach weiteren 2 Tagen (insgesamt 8 Tage Temperdauer) ist der Unterschied sehr gering. Bei Berücksichtigung des Fehlers unterschieden sich die Proben nicht.

7.3.3 Fazit

Nach längerer Temperdauer sinken der Bunttonwinkel und die Buntheit, was auch in Kapitel 5.2 festgestellt wurde. Die Gitterkonstanten unterscheiden sich nicht wesentlich. Die Farbtonveränderung nach längerer Temperdauer ist vermutlich ein Korngrößeneffekt. Mit längerer Temperdauer können größere Kristallite wachsen. Wie in Kapitel 6 beschrieben, führen kleinere Teilchengrößen zu orangefarbeneren Pigmenten.

7.4 Co-Dotierung mit MgO

Wie in Kapitel 5.6 beschrieben, sind weisen die in Quarzampullen hergestellten Mischphasen $Zn_{1-x-z}Mn_xMg_zO$ im Vergleich zu bunttongleichen $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pigmenten größere Buntheiten auf. Daher stellte sich die Frage, ob dies auch für Presslinge zutrifft, die in Tantalampullen getempert werden und ob sich Mg unter den Bedingungen der reinen Festkörperdiffusion einbauen lässt.

Es wurden verschiedene Zusammensetzungen $(1-x-z)(ZnO):x(MnO):z(MgO)$ getestet. Die Einwaagen sind in Tabelle 14-36 im Anhang A12 aufgeführt. Im Folgenden wird eine Probe vorgestellt, die aufgrund des Zn/Mn-Verhältnisses mit einer Probe ohne MgO verglichen werden kann. Die Ausgangsmischungen hatten die Zusammensetzungen: $(1-x-z)(ZnO):x(MnO):z(MgO) = 76:19:5$ bzw. $(1-x)ZnO: x(MnO) = 80:20$ mit $Zn/Mn = 4$

7.4.1 Pulverdiffraktometrie

Ein Vergleich (s. **Tabelle 7-1**) der Gitterkonstanten zeigt, dass die Gitteraufweitung bei den Proben ohne MgO mit gleichem Zn/Mn-Verhältnis größer ist.

Tabelle 7-1: Vergleich der Gitterkonstanten von $Zn_{0,76}Mn_{0,19}Mg_{0,05}O$ und $Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$

Zn/Mn	Zusammensetzung (%)			Phasen	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
	ZnO	MgO	MnO				
4	76	5	19	hexagonal	3.2765(4)	5.2297(6)	48.622(11)
4	80	0	20	hexagonal	3.2814(15)	5.2384(17)	48.85(4)

7.4.2 Optische Eigenschaften

Die Presslinge, die mit MgO getempert wurden, sind im Vergleich zu denen ohne MgO deutlich heller und orangefarbener. In **Abb. 7-8** ist dies am Beispiel eines Zn/Mn-Verhältnisses von 4/1 gezeigt.



Abb. 7-8: Getemperte Presslinge:
links: $Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$;
rechts:
 $Zn_{0,76}Mn_{0,19}Mg_{0,05}O$

Farbmessung

Der farbmetrische Vergleich der beiden Proben zeigt, dass die Proben sich bei ähnlichem Bunttonwinkel deutlich in den Farbwerten a^* und b^* und damit in der Buntheit C^* unterscheiden. Dies ist in **Abb. 7-9** an dem kürzeren Abstand der Probe ohne MgO zum Ursprung des (zweidimensionalen) Koordinatensystems zu erkennen.

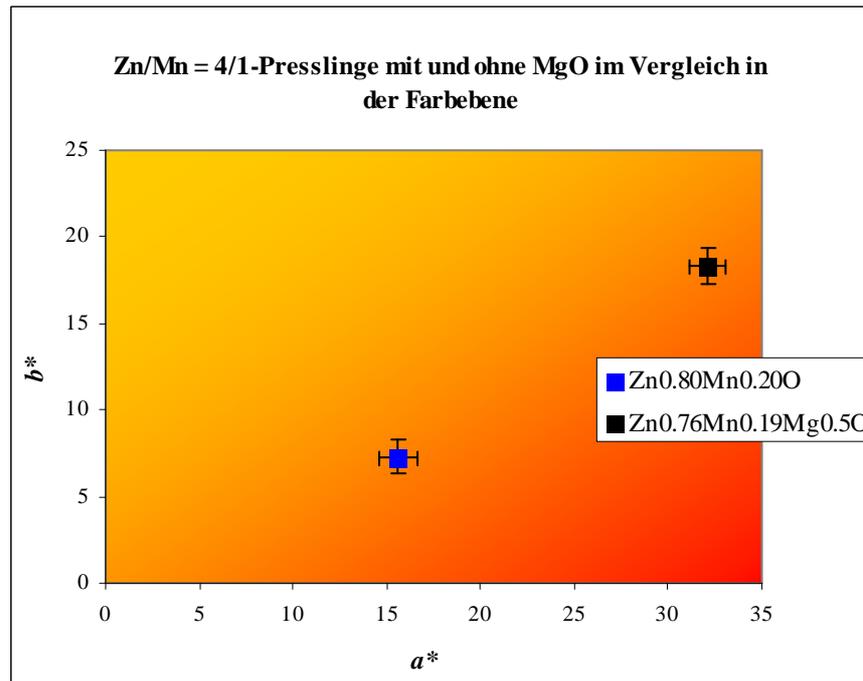


Abb. 7-9: Getemperte Presslinge mit einem Zn/Mn-Verhältnis von 4/1 mit und ohne MgO in der Farbebene

7.4.3 Fazit

Wie bei den Proben, die durch Tempern in Quarzampullen hergestellt wurden, ist auch hier eine Verkleinerung der Gitterkonstanten bei zusätzlichem Einbau von Magnesium zu beobachten. Die Farben der Proben sind heller und weisen eine geringere Rotverschiebung auf als die Proben ohne MgO mit gleichem Zn/Mn-Verhältnis. Dabei ist die Buntheit teilweise deutlich größer, was hier am Beispiel von Zn/Mn = 4/1 gezeigt wurde.

8 Polyol-Methode

Die Teilchengröße von ZnO-basierten Buntpigmenten liegt für eine ausreichende Deckkraft nach Gleichung (3-3) zwischen 250-550 nm. Da die Pulver, die man durch Tempern erhält, einige Mikrometer groß und durch Mahlen in der Kugelmühle nicht auf eine schmale Teilchengröße zu zerkleinern sind, wäre die direkte Synthese von feineren $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pulvern sinnvoll.

In diesem Kapitel werden Versuche vorgestellt, mittels einer Fällung aus Diethylenglycol zu nanoskaligen Pigmenten zu gelangen. Hierzu wurde auf eine Versuchsvorschrift ^[165, 166] zurückgegriffen, die für reines ZnO beschrieben wurde. Man suspendiert die entsprechenden Metallacetate in Diethylenglycol (DEG), erhitzt und erhält nach Abkühlen und Abzentrifugieren das nanoskalige Oxid/ Mischoxid. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung ist in Kapitel 12.5 zu finden.

In Tabelle 14-40 im Anhang A15 sind die Ziel-Produkte und die tatsächlich erhaltenen Produkte mit deren Gitterkonstanten, sofern eine hexagonale ZnO-Phase im Pulverdiffraktogramm auftrat, aufgeführt.

8.1 Herstellung von ZnO

Mit der verwendeten Methode erhält man sehr feinkörniges, weißes Zinkoxid. Die Teilchengröße liegt bei wenigen Nanometern. Die Primärteilchen lagern sich zu größeren sphärischen Agglomeraten zusammen, wie in Abb. 8-1 zu erkennen ist.

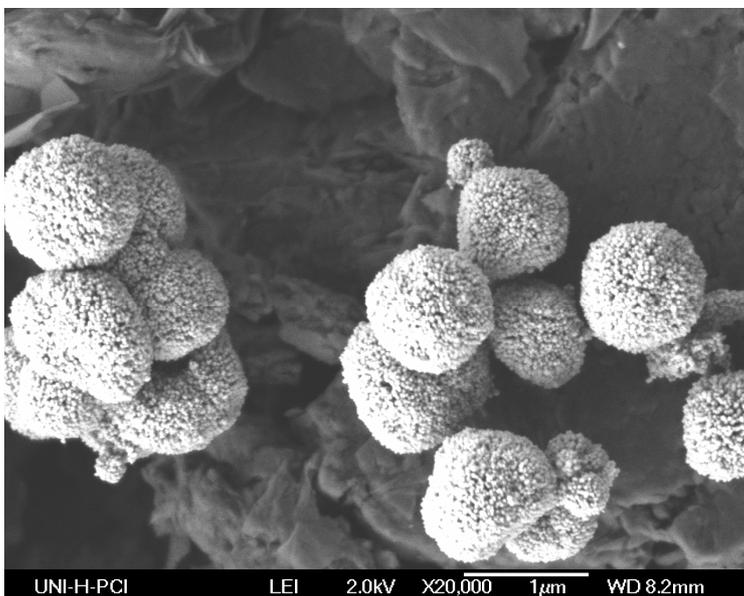


Abb. 8-1: Mit der Polyol-Methode hergestelltes ZnO

8.2 Herstellung von MnO

Versucht man unter den gleichen Bedingungen, MnO aus Manganacetat Tetrahydrat herzustellen, so erhält man als Feststoff Mn_3O_4 . Arbeitet man unter Schutzgas (Ar), so findet man im Pulverdiffraktogramm des Produktes keine Hinweise auf die Bildung eines Manganoxids. Stattdessen ist das Reflexmuster des Eduktes Manganacetat Tetrahydrat zu erkennen.

8.3 Herstellung von $Zn_{1-x}Mn_xO$

Alle Produkte aus Versuchen, Mangan-dotiertes ZnO mit dieser Methode herzustellen, sind beige bis dunkelbraun. Aus den ermittelten Gitterkonstanten der hexagonalen Phase geht kein merklicher Einbau von Mangan hervor. Anhand der Reflexbreiten lässt sich gegenüber den getemperten Produkten aus den Kapiteln 5 und 7 auf eine kleinere Primärpartikelgröße schließen.

EDX-Messungen ergaben ein Zink/Mangan-Verhältnis von 98/2. Aufgrund der kleinen Gitterkonstanten ist jedoch ungewiss, ob dieses gemessene Mangan wirklich eingebaut oder lediglich an der Oberfläche adsorbiert ist. Da das Zn/Mn-Verhältnis der Einwaage 90/10 betrug, ist die überwiegende Menge an Mangan in der Lösung verblieben.

8.4 Fazit

Mit der DEG-vermittelten Synthese lässt sich nanoskaliges ZnO herstellen. Manganoxid (MnO) konnte nicht auf analoge Weise hergestellt werden. Ohne Schutzgas erhält man durch die Temperatur von 200 °C das Oxid Mn_3O_4 . Unter Schutzgas gelingt die Fällung eines Oxides gar nicht, man rekristallisiert das Edukt Manganacetat. Auch eine quantitative Dotierung von ZnO mit Mangan ist unter den gewählten Bedingungen nicht gelungen. Es wurden teilweise 2 % Mn (bezogen auf die Summe der Kationen Zn + Mn) mittels EDX detektiert, jedoch ist unklar, ob diese geringe Mengen eingebaut wurden, oder nur an der Oberfläche adsorbiert waren.

9 Quantenchemische Rechnungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen vorgestellt. Das Ziel bestand in der Klärung der breiten Absorptionsbande der im Laborexperiment durch Tempern hergestellten rot-braunen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen. Dabei wurde der Einfluss der Dotierung von ZnO mit Mn auf die Bandlücke und die relative Stabilität von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen untersucht. Variiert wurden die Mangankonzentration (über die Zahl der Manganatome und die Größe der Translationseinheit), der Abstand der Manganatome sowie deren magnetischer Zustand. Außerdem wurden Defekte wie Zn_i und V_O hinzugezogen und deren Einfluss auf die Bandlücke von reinem ZnO und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ untersucht.

Die Werte für die Bandlücken wurden durch Berechnung der Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Band genähert.

9.1 Wahl der Methode und der Basissätze

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket CRYSTAL06 durchgeführt. Als Korrelationsfunktional wurde das Perdew Wang Funktional ^[167] innerhalb der „Generalized Gradient Approximation“ (GGA) verwendet.

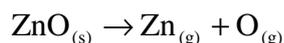
Methode

Es wurden zwei verschiedene Methoden überprüft:

- a) eine reine DFT-Methode mit PWGGA als Austauschfunktional, im folgenden PWGGA genannt
- b) eine Hybridmethode mit 80 % DFT (PWGGA) und 20 % Hartree-Fock, im folgenden PW1PW genannt.

Die Methoden wurden an Zinkoxid und Manganoxid getestet und dabei die Atomisierungsenergien, Gitterparameter und Bandlücken verglichen. Eine Übersicht der Ergebnisse für ZnO ist in **Tabelle 9-1** gegeben.

Die angegebenen Atomisierungsenergien als Maß für die Stabilität wurden nach folgender Reaktionsgleichung berechnet.



G19-1

Für die Atome wurden die auskonvergierten Basissätze Zn: 86-4111111G411111d, Mn: 86-4111111G411111d und O: 8-411111G* verwendet. Die Energien wurden näherungsweise (ohne Nullpunktsenergien) für 0 K berechnet, während die experimentellen Werte in Tabelle 9-1 für 298 K gelten. Für einen besseren Vergleich müssten die Enthalpien in Folge von Schwingungsrechnungen berechnet werden.

Tabelle 9-1: Berechnete Atomisierungsenergien E_{Atom} , Gitterparameter (a , c) und Bandlücken E_g von ZnO mit den Methoden PWGGA und PW1PW

	PW1PW	PWGGA	exp.
E_{Atom} (kJ·mol ⁻¹)	691.7	698.2	730.1 ^a
a (Å)	3.2585	3.2748	3.2482 ^{[168] b}
c (Å)	5.2223	5.2705	5.2040 ^{[168] b}
E_g (eV)	3.18	1.25	3.35 ^[169, 170] 3.37 ^[171]

^aFür 298 K, als Referenz dienen die Bildungsenthalpien von ZnO_(s), Zn_(g) und O_(g) [NIST], s. Anhang

^bFür 4.2 K

Die Atomisierungsenergie von ZnO wird mit der PWGGA-Methode etwas höher und damit etwas näher am experimentellen Wert berechnet, als mit PW1PW. Allerdings werden die Gitterkonstanten überschätzt und die Bandlücke deutlich unterschätzt. Der Wert von 1.25 eV liegt in der Größenordnung von Literaturwerten,^[76, 172, 173] die u. a. mit DFT-Methoden, berechnet wurden. Damit wird der in Kapitel 4.4 genannte Nachteil von reinen DFT-Methoden deutlich. Die mit der Hybridmethode berechnete Bandlücke liegt relativ nah an den experimentellen Werten, die jedoch für Raumtemperatur gelten.

Bei MnO wurde zusätzlich die Magnetisierung mit den möglichen Zuständen AFM (antiferromagnetisch) und FM (ferromagnetisch) untersucht. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9-2** zusammengefasst.

Auch beim MnO wird die Bandlücke mit der reinen DFT-Methode deutlich unterschätzt. Die Gitterkonstanten werden mit beiden Methoden etwas unterschätzt.

Tabelle 9-2: Vergleich der Methoden PWGGA und PW1PW anhand der Atomisierungsenergien E_{Atom} , des Energieunterschiedes ΔE (FM-AFM)^a, der Gitterkonstanten a sowie der Bandlücke E_g für MnO in der NaCl-Struktur

	PW1PW		PWGGA		exp.
	AFM	FM	AFM	FM	
E_{Atom} (kJ·mol ⁻¹)	897.0	888.2	941.3	922.9	914.9 ^b
ΔE (kJ·mol ⁻¹)		8.8		18.4	
a (Å)	4.3764	4.4663	4.3184	4.4917	4.445 ^[174]
E_g (eV)	3.46	1.79/4.78	1.27	0.07/2.48	3.7 ^[175]

^aDie Energieangabe bezieht sich auf die Formeleinheit MnO^b NIST, Bildungsenthalpien bei 298 K, s. Anhang H

Da sich der wesentliche Teil der Auswertung auf die Bandlücke konzentriert, wurde die Hybridmethode PW1PW für alle folgenden Rechnungen gewählt.

Integralabbruchsschranken und Gitterpunkte

Des Weiteren wurden die Integralabbruchsschranken sowie die Zahl der Gitterpunkte nach Pack-Monkhorst und Gilat an der primitiven Zelle von Zinkoxid getestet. Je größer die gewählten Werte sind, desto genauer sollte das Ergebnis der Rechnung sein. Allerdings erhöht sich auch der Rechenaufwand. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9-3** zusammengefasst.

Die Atomisierungsenergien und Gitterkonstanten ändern sich bei Vergrößerung der Gitterdichte nicht. Einen geringen Einfluss haben die Integralabbruchsschranken. Die Änderungen sind jedoch so gering, dass sie den höheren Rechenaufwand nicht lohnen.

Tabelle 9-3: Atomisierungsenergien E_{Atom} und Gitterkonstanten (a , c) von ZnO für unterschiedliche k-Punkt-Netze Monkhorst (M) und Gilat (G) sowie Integralabbruchsschranken I_1 und I_2 für Coulomb- und Austauschintegrale

k-Punkte		Integralabbruchsschranken		E_{Atom} (kJ·mol ⁻¹)	a (Å)	c (Å)
M	G	I_1	I_2			
6	6	7	14	691.7	3.2585	5.2223
6	6	9	18	692.3	3.2556	5.2257
12	12	7	14	691.7	3.2584	5.2225
12	12	9	18	692.3	3.2555	5.2259

Erweiterung des Zn-Basissatzes

Der Basissatz für Zn wurde mit einer d -Funktion, einer f -Funktion sowie der Kombination aus beiden erweitert. Ein Vergleich ist in **Tabelle 9-4** gegeben.

Tabelle 9-4: Atomisierungsenergien E_{Atom} , Gitterkonstanten a und c , sowie Bandlücken E_g für ZnO mit unterschiedlichen Zn-Basissätzen

	86-4111G41d	86- 4111G411d	86- 4111G41d1f	86- 4111G411d1f	exp.
E_{Atom} (kJ·mol ⁻¹)	691.7	705.1	697.6	709.2	730.1 ^a
a (Å)	3.2585	3.2671	3.2556	3.2617	3.2482 ^{[168] b}
c (Å)	5.2223	5.2379	5.2144	5.2361	5.2040 ^{[168] b}
E_g (eV)	3.18	3.16	3.14	3.13	3.35 ^[169, 170] 3.37 ^[171]

^aFür 298 K, als Referenz dienten die Bildungsenthalpien von ZnO_(s), Zn_(g) und O_(g), Webbook NIST, s. Anhang H

Die Atomisierungsenergie liegt mit Verwendung einer weiteren d -Funktion näher an dem experimentellen Wert und zwar auch näher als mit einer zusätzlichen f -Funktion. Die Kombination aus beiden liefert erwartungsgemäß das energetisch beste Ergebnis. Dabei schwanken die Gitterkonstanten a und c um einen Wert von etwa 3.26 Å bzw. 5.22 Å. Bei beiden Parametern ist also für die folgenden Rechnungen eine Genauigkeit von ± 0.01 Å zu erwarten.

Fazit

Die Hybridmethode PW1PW (80 % DFT und 20 % Hartree-Fock) ist für die näherungsweise Bestimmung der Bandlücken im System Zn_{1-x}Mn_xO besser geeignet als die reine DFT-Methode PWGGA. Für die folgenden Rechnungen wurden die Basissätze Zn:86-4111G41d, Mn: 4111G41d und O:8-4111G* verwendet.

9.2 Referenzrechnungen zu ZnO

9.2.1 Superzellen

Die primitive Einheitszelle von ZnO besteht aus Zn_2O_2 . Da hier (vgl. Phasendiagramm ZnO-MnO) kein Dotierungsspielraum vorliegt, wurden verschiedene Transformationen (s. Anhang) eingesetzt um Superzellen der Form $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ und $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ zu generieren. Um die Güte der späteren Rechnungen an den dotierten Zellen zu beurteilen und eventuelle Fehler im Programm bei der Translation auszuschließen, wurden zunächst die Bandlücken der undotierten Superzellen bestimmt und mit der der primitiven Zelle verglichen. Eine Übersicht ist in **Tabelle 9-5** gegeben.

Tabelle 9-5: Atomisierungsenergien E_{Atom} und Bandlücken E_g für ZnO unterschiedlicher Zellgrößen

Zelle	$E_{\text{Atom}}^{\text{a}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	E_g (eV)
Zn_2O_2	692	3.18
$\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$	692	3.18
$\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$	692	3.18

^aDie Energieangabe bezieht sich auf die Formeleinheit ZnO

Die Reproduzierbarkeit der Atomisierungsenergie für die Formeleinheit ZnO und die Bandlücke ist demnach einwandfrei. In **Abb. 9-1** ist die $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ -Superzelle abgebildet.

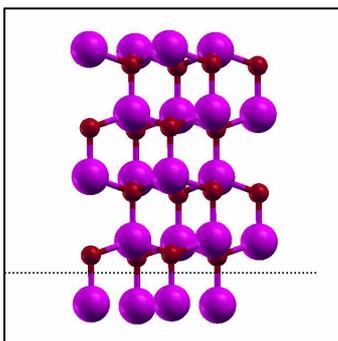


Abb. 9-1: $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ -Superzelle;
unterhalb der gestrichelten Linie
beginnt die benachbarte Zelle

Elektronische Zustandsdichte

Die DOS („density of states“, Zustandsdichte) für ZnO (berechnet für die $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ -Zelle) ist in **Abb. 9-3** im Bereich der Bandlücke vergrößert dargestellt.

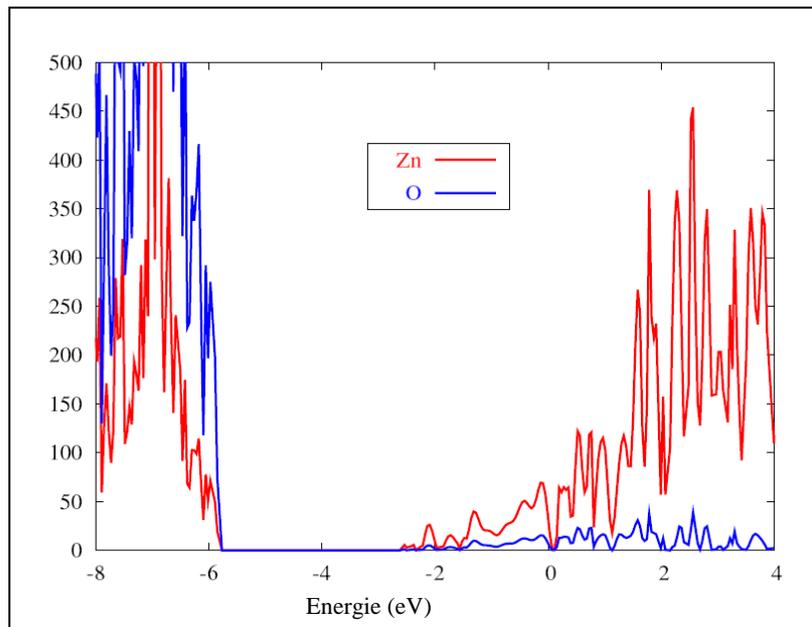


Abb. 9-2: DOS von ZnO

Das Valenzband (links) wird aus Orbitalen des Sauerstoffs gebildet und das Leitungsband aus denen des Zinks. Im Gegensatz zum steilen Abfall der DOS vom Valenzband zur Bandlücke, steigt sie im Bereich des Leitungsbands nur schwach an. Dieser Verlauf wird auch mit LDA-GGA-Rechnungen erhalten.^[172] Eine Projektion auf die einzelnen an den Bändern beteiligten Orbitalsorten (**Abb. 9-3**) zeigt, dass das Valenzband überwiegend aus den besetzten p -Orbitalen des Sauerstoffs und das Leitungsband überwiegend aus den leeren $4s$ -Orbitalen des Zinks gebildet werden. Auch dies ist im Einklang mit Literatur-Rechnungen.^[172, 173]

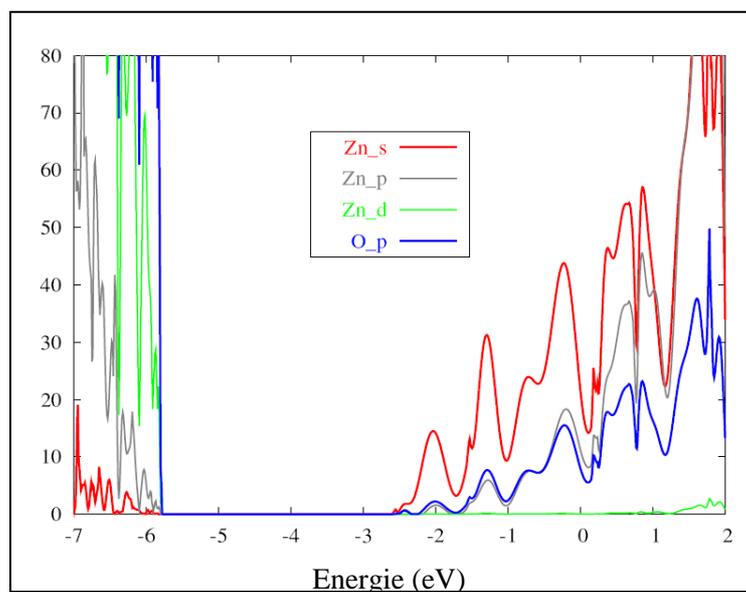


Abb. 9-3: DOS von ZnO mit Projektion auf die an der Bandlücke beteiligten Orbitale

Bandstruktur

Anhand der Bandstruktur (**Abb. 9-4**) kann man erkennen, dass es sich in Übereinstimmung mit LDA-GGA-Rechnungen ^[172] bei der Bandlücke um einen direkten Übergang handelt, der am Gamma-Punkt der Brillouin-Zone stattfindet.

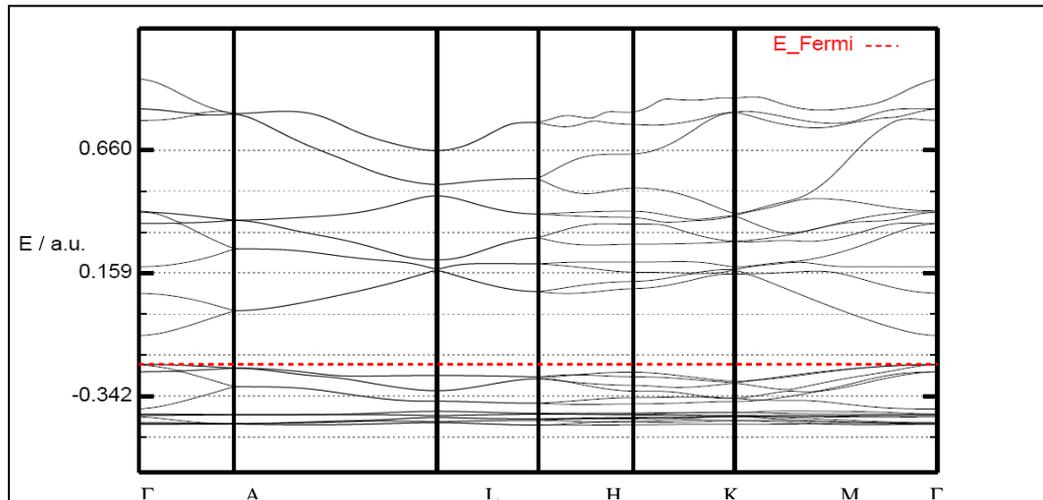


Abb. 9-4: Bandstruktur von ZnO

Eine Mulliken-Populationsanalyse ergab, dass die Zinkatome eine formale Ladung von +1 und die Sauerstoffatome eine formale Ladung von -1 aufweisen. Damit hat ZnO einen partiell kovalenten Charakter. Bei einer stark ionischen Verbindung wären die Formalladungen +2 bzw. -2.

9.2.2 ZnO mit Defekten

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, sind sowohl Zinkatome auf Zwischengitterplätzen Zn_i als auch Sauerstoffleerstellen V_O mögliche Punktdefekte im ZnO, die zu nichtstöchiometrischem ZnO_{1-x} führen. ^[83, 85] Da bei den hohen Temperaturen der Synthese von ZnO-basierten Mischphasen die Bildung von Defekten berücksichtigt werden muss, soll deren Effekt auf die Bandlücke untersucht werden. Gerade Proben, die länger bei hohen Temperaturen getempert wurden, weisen mit einer breiten Absorptionsbande von sichtbarem Licht eine rot-braune Farbe auf, was auf die Überlagerung von verschiedenen energetisch ähnlichen Bandlücken hinweist. Reines ZnO, das einige Stunden und Tage getempert wurde zeigt gelbliche Farbtöne, was darauf schließen lässt, dass nach dem Abkühlen Defekte im Gitter verbleiben. Daher wurde zunächst der Einfluss von V_O und Zn_i auf die Bandlücke von ZnO untersucht. Diese Defekte wurden in $Zn_{16}O_{16}$ -Superzellen eingebaut. In **Abb. 9-5** sind die resultierenden Zellen abgebildet. Zu erwarten ist eine Verringerung der Bandlücke, da dies durch die Gelbverschiebung im Laborexperiment gefunden wird.

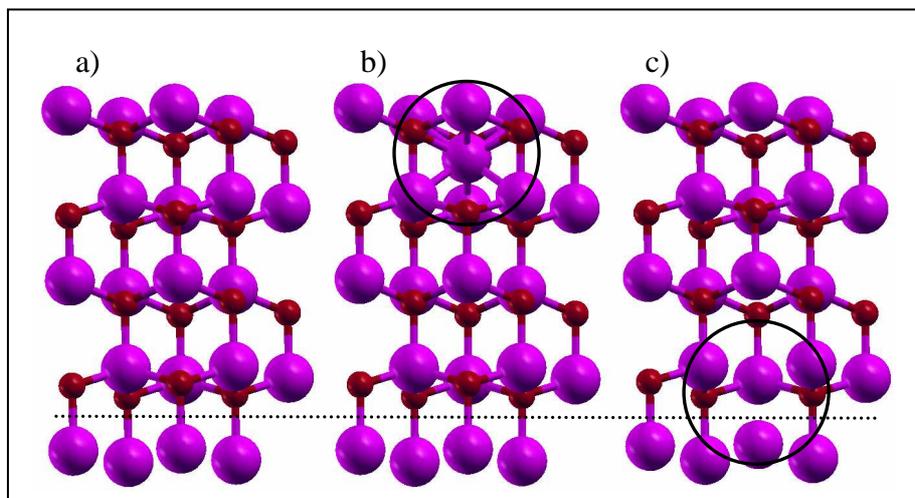


Abb. 9-5: ZnO mit und ohne Defekte: a) $Zn_{16}O_{16}$, b) $Zn_{16}O_{16}:Zn$, c) $Zn_{16}O_{15}$

Von allen Zellen wurden die Energien und die Gitterkonstanten optimiert sowie die Bandlücken berechnet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9-6** zusammengefasst. Für die Sauerstoffleerstelle wurde in einer Rechnung das Atom komplett entfernt und in einer weiteren der Basissatz des Sauerstoffs durch Einführen einer so genannten Ghost-Funktion an der Position belassen. Dadurch wird die lokale elektronische Umgebung der direkt benachbar-

ten Zinkatome besser wiedergegeben. Der Basissatz der Zinkatome allein reicht nicht aus, um ein F-Zentrum zu beschreiben.

Zum Vergleich der Stabilitäten wurden als Referenz die Elemente $\text{Zn}_{(s)}$ und $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ verwendet. Es ergeben sich für die beiden Defekte die folgenden Gleichungen.



$$\Delta E_R = \frac{1}{16} \left[E(\text{Zn}_{17}\text{O}_{16(s)}) - E(\text{Zn}_{16}\text{O}_{16(s)}) - E(\text{Zn}_{(s)}) \right] \quad \text{GI 9-3}$$



$$\Delta E_R = \frac{1}{16} \left[E(\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}) + \frac{1}{2} E(\text{O}_{2(g)}) - E(\text{Zn}_{16}\text{O}_{16(s)}) \right] \quad \text{GI 9-5}$$

Tabelle 9-6: Reaktionsenergien ^a ΔE_R nach Gl. 9-3 und 9-5, Gitterkonstanten (a , c) und Bandlücken E_g von ZnO mit unterschiedlichen Defekten basierend auf der $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ -Superzelle (alle Singulett) und einer Sauerstoffleerstelle V_O in $\text{Zn}_{48}\text{O}_{47}$ zum Vergleich

	$\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$	$\text{Zn}_i \rightarrow \text{Zn}_{17}\text{O}_{16}$	$V_O \rightarrow \text{Zn}_{16}\text{O}_{15}$	$V_O \rightarrow \text{Zn}_{16}\text{O}_{15}$ mit Ghost-Fkt.	$V_O \rightarrow \text{Zn}_{48}\text{O}_{47}$
ΔE_R (kJ · mol ⁻¹)	0	26	28	26	9.1
a (Å)	3.2590	3.3146	3.2357	3.2376	3.2495
c (Å)	5.2205	5.3154	5.1863	5.1894	5.2110
E_g (eV)	3.18	0.94	2.89	2.87	2.94

^a Die Reaktionsenergien wurden durch die Zellgröße dividiert und somit auf die Formeleinheit Zn(Defekt)O normiert

Festes Zink als Referenz zu verwenden, entspricht lediglich einem Modell, was bei den relativ hohen Reaktionstemperaturen von 850 °C bis 950 °C nicht zutreffen muss. Für eine genaue Betrachtung müsste man über Schwingungsrechnungen die temperaturabhängigen Werte für die Enthalpien und Entropien berechnen, um somit eine Bildungsenthalpie bei den Reaktionstemperaturen (850 °C-950°C) zu erhalten. Eine andere Möglichkeit, Defektbildungsenergien über die chemischen Potentiale der freien Referenzatome zu berechnen wird unter anderem von Janotti et al. ^[176] beschrieben.

Alle berechneten Reaktionsenergien ΔE_R (für 0 K) sind positiv. Die Energie mit Ghost-Funktion ist etwas weniger positiv, da die Elektronendichte am Ort der Leerstelle somit besser beschrieben wird. Bei $\text{Zn}_{48}\text{O}_{47}$ ist die Reaktionsenergie kleiner, was aufgrund

der geringeren Defektkonzentration zu erwarten war. Auf die Sauerstoffleerstelle bezogen ist die Bildungsenergie jedoch fast gleich.

Der Einbau von Defekten führt erwartungsgemäß zu kleineren Bandlücken. Ein zusätzliches Zinkatom auf einem Zwischengitterplatz führt zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten und zu einer deutlichen Verringerung der Bandlücke. Eine Sauerstoffleerstelle führt zu einer geringen Erniedrigung der Bandlücke und der Gitterkonstanten. Die Ergebnisse mit und ohne Ghost-Funktion unterscheiden sich nicht wesentlich. Dafür ist der Rechenaufwand mit Ghost-Funktion erheblich größer. Die Bandlücke von $\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}$ kommt durch einen indirekten Bandübergang zustande.

Elektronische Zustandsdichte und Bandstruktur von $\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}$

In **Abb. 9-6** ist die Zustandsdichte von $\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}$ mit Ghost-Funktion abgebildet. Im Vergleich zu reinem ZnO sind weitere Zustände oberhalb des Valenzbands hinzugekommen, an denen nicht nur das Ghost-Atom und Sauerstoff beteiligt sind, sondern auch die Zinkatome.

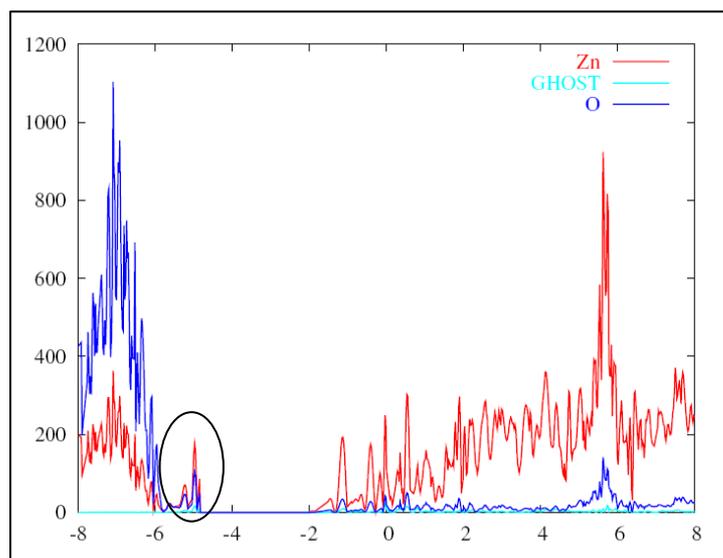


Abb. 9-6: DOS von $\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}$ mit Ghost-Funktion

In reinem ZnO haben die Zinkatome eine Formalladung von +1 und die Sauerstoffatome eine von -1. Nach Entnahme eines Sauerstoffatoms mit Verbleib einer Ghost-Funktion ist also ein Elektronen-Überschuss von -1 vorhanden. Bei manchen Systemen wie den Alkalimetallhalogeniden verbleibt diese Ladung in der Lücke als F-Zentrum. Im vorliegenden System wurde gefunden, dass Zink am Fermi-Niveau beteiligt ist. Eine Untersuchung der

Spindichten ergibt, dass die verbleibende Ladung der Ghost-Funktion nicht als reines F-Zentrum vorliegt, sondern partiell auf die unmittelbar benachbarten Zinkatome verteilt ist. Dies ist in **Abb. 9-7** gezeigt.

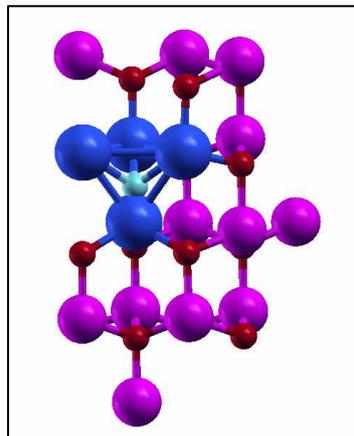


Abb. 9-7: Ghost-Funktion (türkis) und benachbarte Zinkatome (blau) in Zn₁₆O₁₅

An der Position der Ghostfunktion verbleibt eine Formalladung von -0.4. Die restlichen -0.6 verteilen sich zu je -0.15 auf die benachbarten Zinkatome, die in Abb. 9-7 blau gekennzeichnet sind. Damit haben diese vier Zinkatome eine Formalladung von + 0.85 (anstatt +1 im defektfreien ZnO).

Elektronische Zustandsdichte und Bandstruktur von Zn₁₆O₁₆:Zn

In **Abb. 9-8** ist die Zustandsdichte von Zn₁₆O₁₆:Zn abgebildet.

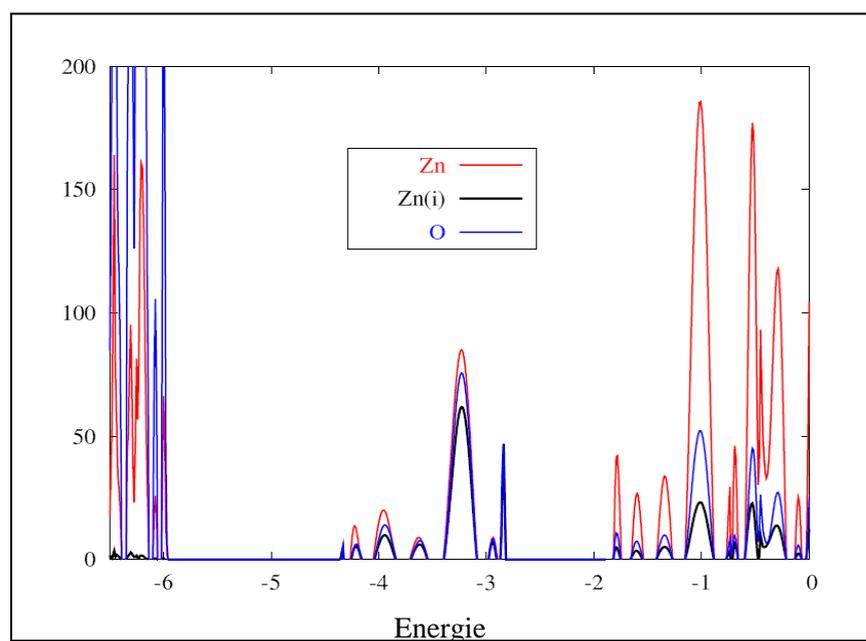


Abb. 9-8: DOS von Zn₁₆O₁₆:Zn

Durch den Einbau des Zinkatoms sind in der Bandlücke des ZnO weitere Niveaus hinzugekommen, an denen sowohl Zink- als auch Sauerstoffatome beteiligt sind.

Das Zink auf dem Zwischengitterplatz trägt nach Optimierung eine formale Ladung von + 0.3 (anstatt +1 wie Zn in defektfreiem ZnO). Die Ladung von -0.3 ist im Wesentlichen auf zwei der insgesamt sechs benachbarten Zinkatom beteiligt.

An der Bandstruktur (**Abb. 9-9**) kann man erkennen, dass nach Einbau eines Zinkatoms auf einem Zwischengitterplatz eine indirekte Bandlücke vorliegt.

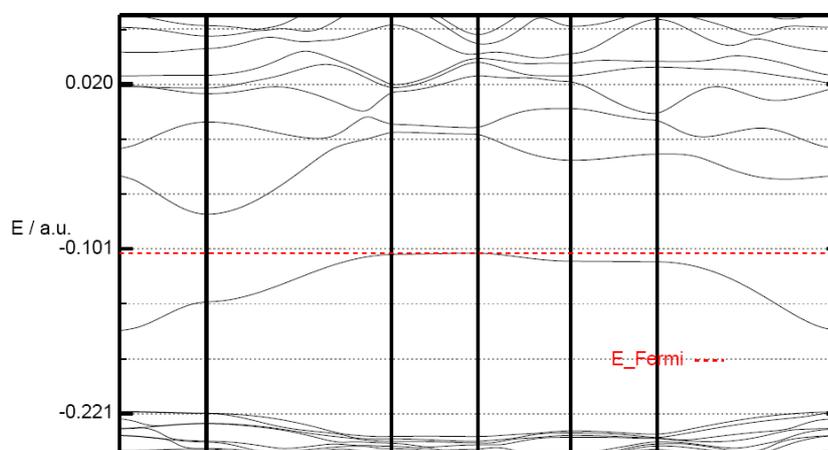


Abb. 9-9: Bandstruktur von $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}:\text{Zn}$

Fazit

Sauerstoffleerstellen und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen in ZnO führen zu einer Verschiebung der berechneten Bandlücke. Während mit Zink auf einem Zwischengitterplatz die Bandlücke von 3.2 eV auf 0.94 eV deutlich verkleinert wird, ist die Verringerung mit einer Sauerstoffleerstelle vergleichsweise klein (von 3.2 eV auf 2.9 eV). Die Bildungsenergie von $\text{Zn}_{48}\text{O}_{47}$ ist aufgrund der geringeren Defektkonzentration erwartungsgemäß kleiner als die von $\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}$. Die Bandlücken sind jedoch ähnlich (2.89 vs. 2.94 eV). Dies spricht dafür, dass die Bandlücke nicht stark konzentrationsabhängig ist. Für eine genauere Betrachtung müssten größere Superzellen verwendet werden, sodass eine realistische Defektkonzentration (ZnO_{1-x} mit $x < 0.001$ ^[73]) gewählt werden kann.

9.3 MnO in der Wurtzit-Struktur

MnO kristallisiert bevorzugt in der kubischen NaCl-Struktur und hat in dieser Struktur eine Bandlücke von etwa 3.7 eV. ^[175] Im hexagonalen Wirtsgitter des Zinkoxid ($Zn_{1-x}Mn_xO$) sind die Manganatome jedoch tetraedisch koordiniert. Zur Referenz wurden die relative Stabilität von MnO in der Wurtzit-Struktur sowie die Bandlücke im antiferromagnetischen und im ferromagnetischen Zustand berechnet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9-7** zusammengefasst.

Tabelle 9-7: Atomisierungsenergien E_{Atom} , Energiedifferenz $\Delta E(\text{FM-AFM})$, Gitterkonstanten (a , c) und Bandlücke E_g von MnO in der Wurtzit-Struktur und der NaCl-Struktur

	Wurtzit		NaCl	
	AFM	FM	AFM	FM
E_{Atom} (kJ · mol ⁻¹)	891.9	880.9	897.0	888.2
ΔE (FM-AFM) (kJ · mol ⁻¹)	11		8.8	
a (Å)	3.4043	3.4358	4.3764	4.4663
c (Å)	5.3574	5.3766	--	--
d (Mn-O) (Å)	2.03/2.07	2.07/2.09	2.22	2.23
E_g (eV)	2.82	1.69/6.93	3.46	1.79/4.78

Die berechneten Gitterparameter a und c für MnO in der Wurtzit-Struktur sind etwas kleiner, als die mit LSDA-DFT berechneten aus der Literatur. ^[177] Der kürzeste Mn-O-Bindungsabstand ist in der Wurtzit-Struktur um etwa 0.1-0.2 Å kürzer als in der NaCl-Struktur.

Elektronische Zustandsdichte

Die elektronischen Zustandsdichten von MnO in der Wurtzit-Struktur und der NaCl-Struktur sind in **Abb. 9-10** gezeigt. Bei beiden Strukturen wird das Valenzband überwiegend aus O-2p-Orbitalen und das Leitungsband überwiegend aus Mn-3d-Orbitalen gebildet.

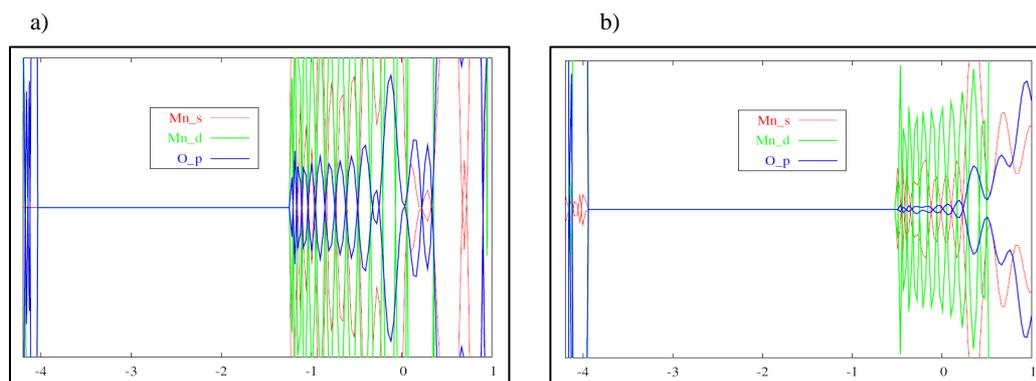


Abb. 9-10: DOS von MnO in a) der Wurtzit- und b) der NaCl-Struktur (beide AFM)

9.4 Einbau von Mn in ZnO ohne weitere Defekte

In den bereits vorgestellten Superzellen des hexagonalen ZnO wurden partiell Zn-Atome durch Manganatome ersetzt. Die entsprechenden Mangankonzentrationen sind bei hohen Temperaturen experimentell zugänglich, da sie auf der ZnO-reichen Seite des Phasendiagramms außerhalb der Mischungslücke liegen. Dennoch stellen die Rechnungen nur Modell-Rechnungen dar, da die Energien und somit die Reaktionsenergien bei 0 K berechnet werden. Für die relativen Stabilitäten der Mangan-dotierten ZnO-Zellen wurden die einfachen Oxide als Referenz verwendet.



Die Reaktionsenergien bei 0 K wurden näherungsweise (die Nullpunktsenergien fehlen) nach Gleichung 9-7 am Beispiel der $(\text{Zn,Mn})_{16}\text{O}_{16}$ -Zelle berechnet.

$$\Delta E_R = \frac{1}{16} E(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}) - (1-x) \cdot E(\text{ZnO}) - x \cdot E(\text{MnO}) \quad \text{G19-7}$$

Über die unterschiedlichen Zellgrößen und die Zahl der substituierten Atome lässt sich der Dotierungsgrad steuern. Setzt man eine gerade Zahl von Manganatomen ein, so kann man die Spins (5 *d*-Elektronen) beider Atome antiparallel (antiferromagnetisch AFM) oder parallel (ferromagnetisch FM) anordnen. Aus einer ungeraden Zahl resultiert lokaler Ferromagnetismus.

9.4.1 Mangankonzentration

Die gewählten Dotierungen und daraus resultierenden Mangankonzentrationen sind in **Tabelle 9-8** zusammengefasst.

Zelle	Mn-Anteil (%)
$\text{Zn}_{46}\text{Mn}_2\text{O}_{48}$	4.2
$\text{Zn}_{44}\text{Mn}_4\text{O}_{48}$	8.33
$\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$	12.5
$\text{Zn}_{12}\text{Mn}_4\text{O}_{16}$	25
$\text{Zn}_{36}\text{Mn}_{12}\text{O}_{48}$	25

Tabelle 9-8: Zusammensetzung der eingesetzten dotierten Superzellen und resultierender Mangananteil in % (bezogen auf das kationische Untergitter)

9.4.2 Mangan/Mangan-Abstand

Im Labor-Experiment wird etwa ab einem Mangangehalt von 6 % ein Rotton erzeugt. Der farbstärkste Rotton wird mit etwa 10-13 % Mn erreicht. Die Pulver weisen im Vergleich zum brillanten Cadmiumrot einen bräunlichen Farbton auf und die Remissionskurven steigen deutlich flacher an. Eine Ursache könnte darin liegen, dass mehrere energetisch ähnliche Übergänge nahe beieinander liegen. Folgende These kann formuliert werden.

Es gibt verschiedene energetisch ähnliche Anordnungen der Manganatome im ZnO-Gitter, die zu unterschiedlichen jedoch nahe beieinander liegenden Bandlücken führen, sodass als Resultat der rot-braune Farbton durch die Überlagerung der einzelnen Anregungsprozesse wahrgenommen wird.

Um dies zu untersuchen wurde in der $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ -Zelle zunächst der Mangan/Mangan-Abstand variiert und die Bandlücke berechnet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9-9** zusammengefasst. In **Abb. 9-11** sind beispielhaft zwei verschiedene Mangan/Mangan-Abstände in den jeweiligen Supercellen abgebildet.

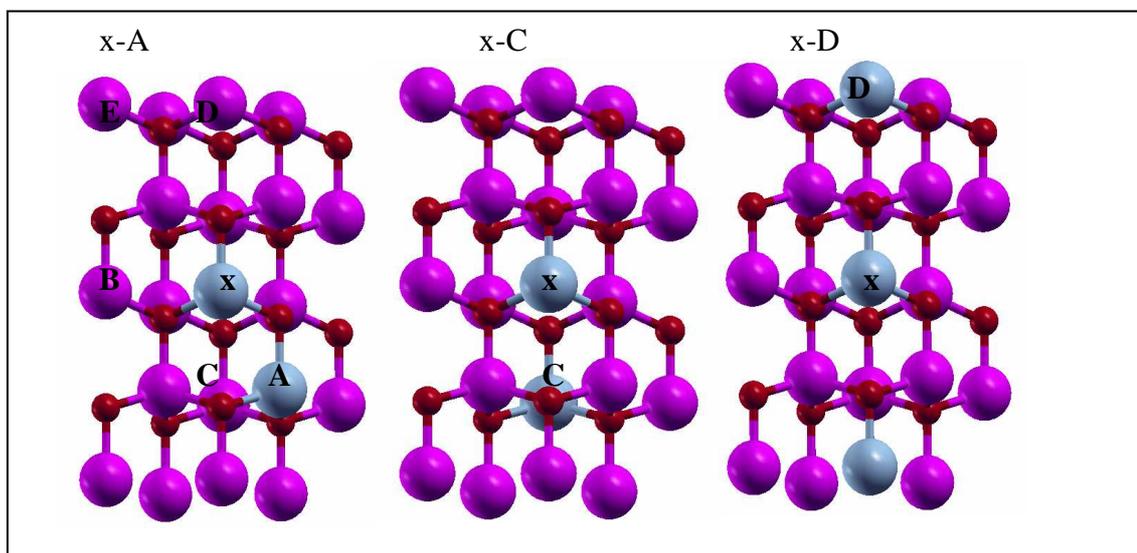


Abb. 9-11: $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ -Zellen mit unterschiedlichem Mn-Mn-Abstand: x-A: $d = 3.24 \text{ \AA}$; x-C: $d = 4.59 \text{ \AA}$; x-D: 5.25 \AA (hellblau: Mangan, pink: Zink, rot: Sauerstoff)

Wie die Ergebnisse in Tabelle 9-9 zeigen, führt die Variation des Mangan/Mangan-Abstandes bei Einbau von zwei Manganatomen bei der antiferromagnetischen Anordnung nicht zu unterschiedlichen Bandlücken. Der Energieunterschied zwischen der antiferromagnetischen (Grundzustand) und der ferromagnetischen Ordnung ist bei fast allen Mangan/Mangan-Abständen klein und innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit. Dieses Ergebnis wurde auch mit LSDA-(DFT)-Rechnungen erhalten.^[48]

Bei dem energetisch günstigsten (zweitgrößten) Abstand x-B ist der Unterschied etwas größer (0.8 kJ/mol). Hier liegen beide Manganatome in der kristallographischen *a-b*-Ebene.

Tabelle 9-9: Relative Energien $E_{\text{rel.}}$ ^a, Gitterkonstanten und Bandlücken für unterschiedliche Mn/Mn-Abstände in der $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ -Superzelle mit antiferromagnetischer (AFM) und ferromagnetischer (FM) Anordnung sowie Energiedifferenz dieser Zustände

$x \dots$	d (Mn-Mn) (Å)	a (Å)	c (Å)	AFM		FM		ΔE (FM- AFM) (kJ · mol ⁻¹)
				$E_{\text{rel.}}$ (kJ · mol ⁻¹)	E_{g} (eV)	$E_{\text{rel.}}$ (kJ · mol ⁻¹)	E_{g} (eV)	
A	3.2404	3.2738	5.2473	0.3	2.38	0.6	2.09	0.3
B	3.2727	3.2727	5.2456	0	2.42	0.8	1.74	0.8
C	4.5945	3.2742	5.2480	0.4	2.38	0.4	2.27	0
D	5.2478	3.2741	5.2478	0.4	2.39	0.4	2.26	0
E	6.1855	3.2741	5.2478	0.4	2.37	0.4	2.25	0

^aDie Energieangaben sind auf die Formeleinheit (Zn,Mn)O normiert.

Um das Ergebnis, dass der Mangan/Mangan-Abstand bei nur zwei Manganatomen keinen Einfluss auf die Bandlücke des antiferromagnetischen Zustands hat, zu überprüfen, wurden zwei verschiedene Mangan/Mangan-Abstände in der $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Superzelle getestet. Auch hier wurden die Strukturen optimiert und die Bandlücke berechnet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9-10** zusammengefasst.

Auch bei der größeren Zelle ändert sich die Bandlücke des AFM-Zustandes mit größerem Mangan/Mangan-Abstand nicht.

Tabelle 9-10: Relative Energien^a, Gitterkonstanten und Bandlücken für zwei unterschiedliche Mn/Mn-Abstände in der Zn₄₆Mn₂O₄₈-Superzelle mit antiferromagnetischer (AFM) und ferromagnetischer (FM) Anordnung sowie Energiedifferenz dieser Zustände

d (Mn-Mn) (Å)	a (Å)	c (Å)	AFM		FM		ΔE (FM-AFM) (kJ·mol ⁻¹)
			$E_{\text{rel.}}$ (kJ·mol ⁻¹)	E_{g} (eV)	$E_{\text{rel.}}$ (kJ·mol ⁻¹)	E_{g} (eV)	
3.267	3.263	5.232	0	2.64	0.1	2.22	0.1
7.702	3.263	5.233	0.1	2.63	0.1	2.56	0

^aDie Energieangaben wurden auf die Formeleinheit (Zn,Mn)O normiert

Bei größerem Mangan/Mangan-Abstand ist der Energieunterschied zwischen AFM und FM erwartungsgemäß gleich Null. Hier sind die Manganatome so weit voneinander entfernt, dass keine Kopplung stattfinden kann und somit die Spinanordnung keine Rolle spielt. Dies gilt auch für die kleinere (Zn₁₆O₁₆-Zelle). Bei beiden Zellen mit dem größten Mangan/Mangan-Abstand liefert der FM-Zustand eine Bandlücke, die um etwa 0.1 eV niedriger ist, als die des AFM-Zustands. Dies kann man jedoch aufgrund der Genauigkeit der Rechnungen nicht als Trend werten.

Da der Einbau von zwei Manganatomen in die größere Superzelle eine niedrigere Mangankonzentration als in der kleineren Zelle bedeutet, ist die Bandlücke erwartungsgemäß größer (2.6 eV vs. 2.4 eV bei Zn₁₄Mn₂O₁₆).

Mit dem Einbau von zwei Manganatomen und der Variation des Mangan/Mangan-Abstand lässt sich die im Laborexperiment gefundene breite Absorptionsbande nicht erklären.

9.4.3 Mangancluster

Es wurden außerdem unterschiedliche Mangancluster infolge einer höheren Dotierung untersucht. In die Zn₁₆O₁₆-Zelle wurden Mangan-Ketten (Zn₁₂Mn₄O₁₆) und -Schichten (Zn₁₂Mn₄O₁₆) eingebaut. In die größere Zelle konnten neben isolierten Ketten (Zn₄₄Mn₄O₄₈) und Schichten (Zn₃₆Mn₁₂O₄₈) weitere Anordnungen wie isolierte Cluster niedrigerer Ordnung, Rauten und Tetraeder eingebracht werden. Die sich ergebenden Superzellen sind in den **Abb. 9-12** und **Abb. 9-13** dargestellt.

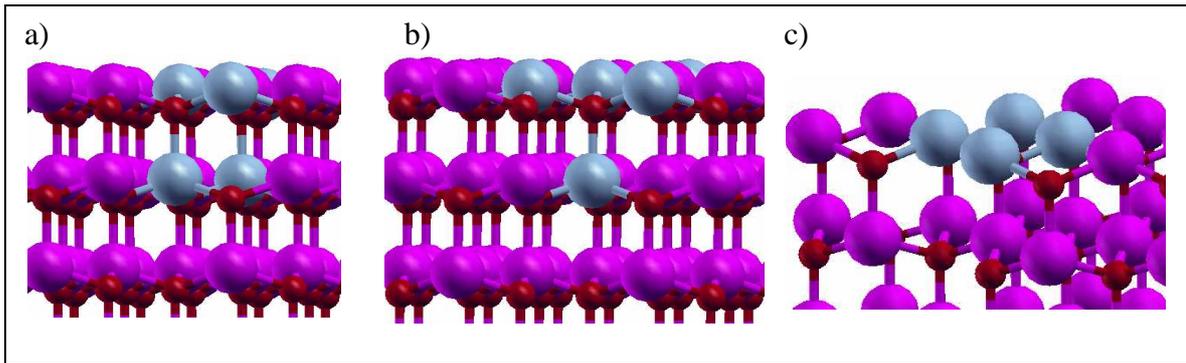


Abb. 9-12: Unterschiedliche Anordnungen von 4 Manganatomen in der $\text{Zn}_{44}\text{Mn}_4\text{O}_{48}$ -Zelle: a) niedrige Ordnung; b) Tetraeder; c) Raute

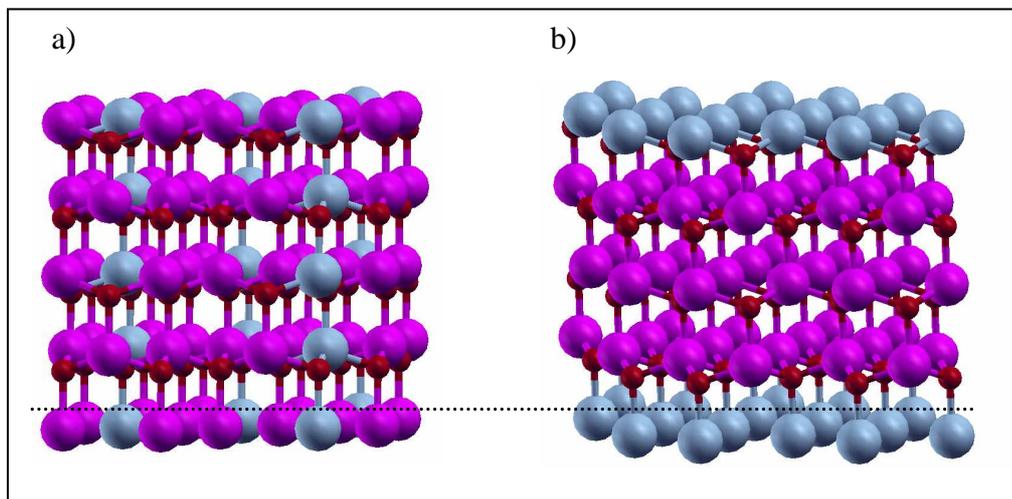


Abb. 9-13: a) Kettenförmige ($\text{Zn}_{44}\text{Mn}_4\text{O}_{48}$) und b) Schichtförmige ($\text{Zn}_{36}\text{Mn}_{12}\text{O}_{48}$) Anordnung von Manganatomen

Für manche Mangan-Cluster ergeben sich im antiferromagnetischen Zustand Energiedifferenzen je nachdem in welcher Reihenfolge die Spins der Atome angeordnet sind. Da Mn^{2+} mit seiner d^5 -Elektronenkonfiguration im High-Spin-Zustand vorliegen sollte, gibt es pro Manganatome fünf ungepaarte Elektronen, deren Spins zueinander parallel sind. Ein Beispiel für die unterschiedlichen Anordnungen der Atome zueinander ist in **Abb. 9-14** am Beispiel von Manganketten gezeigt.

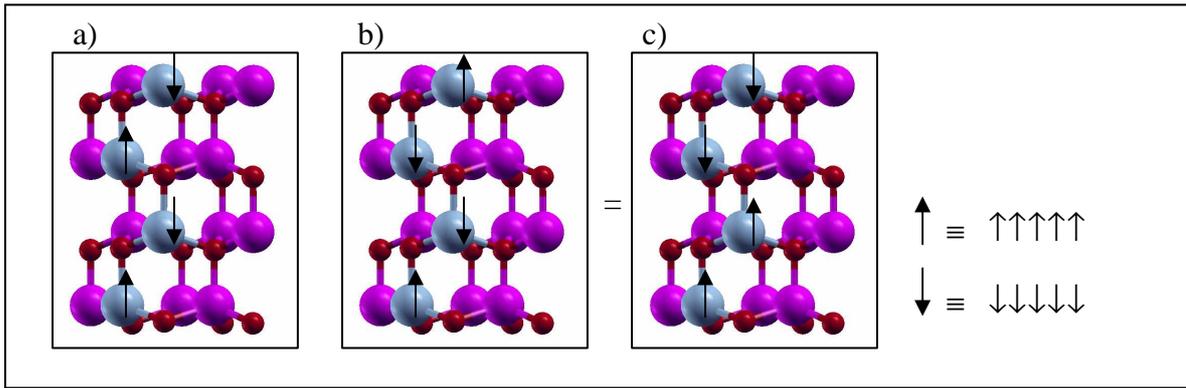
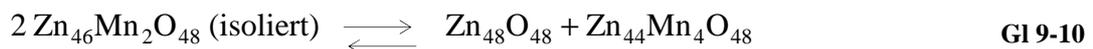
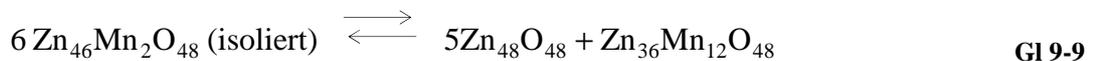
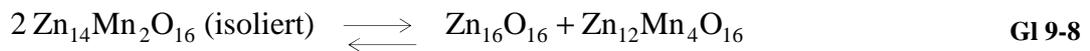


Abb. 9-14: Verschiedene Spinanordnungen für eine Mangan-4er-Kette im $\text{Zn}_{12}\text{Mn}_4\text{O}_{16}$

Stabilität der Cluster

Bei allen Zellen ist die für 0 K berechnete Bildungsenergie positiv. Je höher der Mangan-gehalt, desto größer ist die Bildungsenergie. Dies ist damit im Einklang, dass bei niedrigen Temperaturen eine breite Mischungslücke im System ZnO-MnO vorliegt. Einen direkten Vergleich der relativen Energien $E_{\text{rel.}}$ unterschiedlicher Anordnungen kann man nur zwischen Zellen gleicher Mangankonzentration anstellen.

Da die Bildungsenergie von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ bei 0 K positiv ist und mit steigendem Mangan-gehalt größer wird, ist nicht direkt ersichtlich, dass eine Clusterbildung begünstigt ist. Anschaulich wird dies erst, wenn man die isolierte Anordnung (zwei Manganatome mit großem Abstand voneinander) als Referenzsystem verwendet. Man kann dann folgende Gleichgewichte für die Verteilung der Manganatome im Wirtsgitter aufstellen.



Die Reaktionsenergien $\Delta E_{\text{Cluster}}$ der gedachten Hinreaktion (Bildung des Clusters aus der isolierten Verteilung) werden dann wie in Gl. 9-11, am Beispiel von $\text{Zn}_{12}\text{Mn}_4\text{O}_{16}$ gezeigt, berechnet.

$$\Delta E_{\text{Cluster}} = \frac{1}{16} [E(\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}) + E(\text{Zn}_{12}\text{Mn}_4\text{O}_{16}) - 2 \cdot E(\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16})] \quad \text{Gl 9-11}$$

In **Tabelle 9-11** sind die Gitterkonstanten, die relativen Energien $E_{\text{rel.}}$, die Clusterbildungsenergien $\Delta E_{\text{Cluster}}$ nach 9-11 (und analogen Gleichungen) und Bandlücken für unterschiedliche Mangancluster in den dotierten Superzellen zusammengefasst.

Tabelle 9-11: Gitterkonstanten (a , c), Clusterbildungsenergien $\Delta E_{\text{Cluster}}$,^a relative Energien $E_{\text{rel.}}$,^a Bandlücken E_g (für α und β Spin) und Energiedifferenzen zwischen AFM und FM für unterschiedliche Mangancluster im $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ mit $x = 0.25$ und $x = 0.083$

Zustand	a	c	$\Delta E_{\text{Cluster}}$ (kJ · mol ⁻¹)	$E_{\text{rel.}}$ ^a (kJ · mol ⁻¹)	E_g (eV)		ΔE (FM-AFM) (kJ · mol ⁻¹)
	(Å)	(Å)			α	β	
Zn ₁₂ Mn ₄ O ₁₆ Kette; x = 0.25							
AFM a)	3.29	5.27	-0.9	0.2	2.53	2.53	
AFM b) = c)	3.29	5.27	-0.4	0.7	2.36	2.36	1 0.5
FM	3.29	5.27	0.1	1.2	2.04	3.91	
Zn ₁₂ Mn ₄ O ₁₆ Schicht (a-b-Ebene); x = 0.25							
AFM (alle)	3.29	5.27	-1.1	0	2.05	2.05	
FM	3.29	5.28	2.1	3.2	1.35	3.61	3.2
Zn ₃₆ Mn ₁₂ O ₄₈ Schicht (a-b-Ebene); x = 0.25							
AFM	3.29	5.27	-0.9	0	2.06	2.06	
FM	3.29	5.28	2.3	3.2	1.36	3.61	3.2
Zn ₄₄ Mn ₄ O ₄₈ Cluster niedriger Ordnung; x = 0.083							
AFM	3.27	5.24	-0.2	0	2.42	2.65	
FM	3.27	5.24	0.2	0.4	2.09	3.39	0.4
Raute; x = 0.083							
AFM	3.27	5.24	-0.2	0	2.33	2.60	
FM	3.27	5.24	0.3	0.5	1.97	3.38	0.5
Kette; x = 0.083							
AFM	3.27	5.24	0	0.2	2.44	2.44	
FM	3.27	5.24	0.2	0.4	2.28	3.41	0.2
Tetraeder; x = 0.083							
AFM	3.27	5.24	-0.1	0.1	2.35	2.42	
FM	3.27	5.24	0.3	0.5	2.01	3.39	0.4

^a Die Energien wurden auf die Formeleinheit (Zn,Mn)O normiert

Bei allen berechneten Systemen ist eine Bildung von Mangan-Clustern in der antiferromagnetischen Anordnung gegenüber einer isolierten Verteilung der Atome bevorzugt. Die ferromagnetischen Anordnungen liegen bei der Betrachtung der Gleichgewichte energetisch höher. Eine optimale Referenz für die isolierte Verteilung wäre eine Superzelle mit gleicher Anzahl an Manganatomen und größtmöglichem Abstand der Atome untereinander. Dies ist bei der kleineren Zelle aufgrund der Translation jedoch nicht möglich. Bei den vorgestellten Rechnungen gilt, dass man für eine genaue Untersuchung der Gleichgewichtslage und der relativen Stabilitäten die temperaturabhängigen Enthalpien und Entropien berechnen müsste, um anstelle von Reaktionsenergien (ΔE) freie Enthalpien ΔG angeben zu können. Möglicherweise könnten Entropieeffekte einer regelmäßigen Anordnung der Manganatome (Schichten) bei hohen Temperaturen entgegenstehen. Nach ersten Rechnungen ist zu erwarten, dass der Einfluss der temperaturabhängigen Enthalpie und Konfigurationsentropie auf die Reaktionsenergie bei hohen Temperaturen etwa $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bezogen auf die Formeleinheit $(\text{ZnMn})\text{O}$ beträgt. Da dies in der Größenordnung der Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Clustern liegt, können sich die relativen Stabilitäten bei hohen Temperaturen umkehren. Die Abschätzung erfolgte unter der Annahme einer bis zur Mischungslücke idealen Mischung. Für die Mischungsentropie wurde folgende Gleichung^[89] verwendet.

$$\Delta S_M = -R(1-x)\ln(1-x) - Rx\ln(x) \quad \text{GI 9-12}$$

Eine Änderung der relativen Stabilitäten von antiferromagnetischer und ferromagnetischer Ordnung ist jedoch nicht zu erwarten, da die Schwingungen für beide Fälle nahezu gleich ausfallen sollten.

Für die Mangankonzentration von 25 % („ $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}^*$ “) ergeben sich mit beiden Zellen (16er und 48er) in der Schichtanordnung Werte mit einer hohen Übereinstimmung, was die Verlässlichkeit der Ergebnisse bestätigt. Die Werte für die Bandlücke des antiferromagnetischen Zustands unterscheiden sich nur um 0.01 eV (2.05 eV vs. 2.06 eV).

Aufgrund der Translation der Superzelle bei der Rechnung, sind die Zustände b) und c) der Mangan-4er-Kette im $\text{Zn}_{12}\text{Mn}_4\text{O}_{16}$ gleich. Dies spiegelt sich im gleichen Ergebnis für die Energie und Bandlücke wider. Der Unterschied zu der Bandlücke des Zustands a) beträgt 0.17 eV und damit etwas mehr als man der statistischen Streuung ($\Delta E_g = \pm 0.1 \text{ eV}$) zu-

schreiben würde. Der Energieunterschied zwischen diesen Anordnungen beträgt (auf die Formeleinheit (Zn,Mn)O normiert) nur 0.5 kJ/mol und ist damit gering. Der ferromagnetische Zustand liegt energetisch nur wenig über den antiferromagnetischen Zuständen.

Bei den Manganschichten (s. Abb. 9-13 b)) ist die Bandlücke mit allen relativen Spin-Anordnungen der vier Ausgangsatome gleich groß. Daher wurden die Werte in einer Zeile zusammengefasst. Die Schichtanordnung ist energetisch etwas günstiger als die Kettenanordnung bei gleicher Mangankonzentration. Die Bandlücke ist jedoch (mit 2.05 eV vs. 2.36 und 2.53 eV) deutlich geringer. Hier ist die Energiedifferenz zum entsprechenden ferromagnetischen Zustand größer. Dies spiegelt die Beobachtung aus dem vorangegangenen Abschnitt wider, indem gezeigt wurde, dass die Energiedifferenz zwischen AFM und FM für die Anordnung von zwei Manganatomen in der *a-b*-Ebene (mit $d = 3.273 \text{ \AA}$) größer ist als die der anderen Anordnungen.

Da im antiferromagnetischen Zustand Manganatome mit α - und β -Spin gepaart auftreten, ist zu erwarten, dass die Bandlücken für beide Elektronensorten gleich sind. Dies ist bei dem einfachen Cluster, der Raute und dem Tetraeder jedoch nicht der Fall. Hier unterscheiden sich die Bandlücken aufgrund der lokalen Geometrie der Manganatome um 0.23 eV (Cluster), 0.27 eV (Raute) und 0.07 eV (Tetraeder). Bei diesen Differenzen kann man nicht mehr von einer statistischen Streuung ausgehen, da normalerweise die Bandlücken der α - und β -Elektronen für eine Zelle exakt gleich groß sind. Die Streuung ist nur bei dem Vergleich unterschiedlicher Zellen zu erwarten.

Es ergeben sich also allein für den antiferromagnetischen Zustand bei vergleichsweise niedrigen Energieunterschieden relativ große Unterschiede für die Bandlücke, je nachdem welche Mangananordnung vorliegt. Für eine Mangankonzentration von 25 % wurden Werte zwischen 2.05 eV und 2.53 eV berechnet und für eine Konzentration von ca. 8 % ($\text{Zn}_{44}\text{Mn}_4\text{O}_{48}$) Werte zwischen 2.33 eV und 2.65 eV.

Da die Clusterbildung energetisch begünstigt ist und im antiferromagnetischen Zustand zu einer signifikanten Schwankungsbreite der berechneten Bandlücke führt, lässt sich schließen, dass die im Experiment gefundene breite Absorptionsbande eine intrinsische Materialeigenschaft von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen ist.

Elektronische Zustandsdichte

Die DOS (density of states) für den antiferromagnetischen Zustand in der Schichtanordnung der Zelle $\text{Zn}_{12}\text{Mn}_4\text{O}_{16}$ ist in **Abb. 9-15** gezeigt. Durch die Projektion auf die an den Bändern um die Bandlücke beteiligten Orbitale wird ersichtlich, dass die Mangan- d -Zustände zusammen mit den Sauerstoff- p -Zuständen das Valenzband bilden, was in **Abb. 9-16** vergrößert dargestellt ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen von LSDA-Rechnungen ^[48, 49] überein. Das Leitungsband wird wie bei undotiertem Zinkoxid überwiegend aus den leeren Zn- s -Orbitalen gebildet. Dies gilt für alle hier betrachteten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Zellen (ohne weitere Defekte). Der Anstieg der DOS beim Leitungsband ist in Übereinstimmung mit der Literatur ^[48, 49] vergleichsweise flach.

Wie man sieht, sind die Verläufe für die α - und β -Elektronen gleich, womit auch die Bandlücken gleich sind.

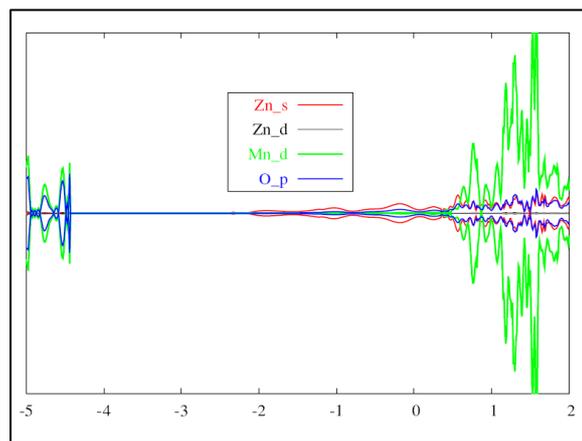


Abb. 9-15: DOS von $\text{Zn}_{12}\text{Mn}_4\text{O}_{16}$ in der Schichtanordnung mit Projektion auf einige Orbitale

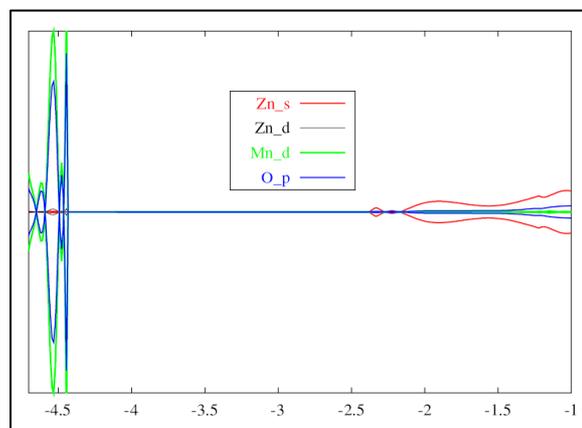


Abb. 9-16: Vergrößerung der DOS in der Orbitalprojektion für $\text{Zn}_{12}\text{Mn}_4\text{O}_{16}$ in der antiferromagnetischen Schichtanordnung auf den Bereich der Bandlücke

9.4.4 Strukturelle Betrachtungen

Im kubischen Mangan(II)-Oxid (MnO) betragen die Bindungswinkel Mn-O-Mn 90° ^[177], sodass es zu Austauschwechselwirkungen zwischen den Manganatomen kommen kann. Im hexagonalen Zinkoxid sind die Bindungswinkel mit etwa 109° größer. Die Kopplungen benachbarter Manganatome sind somit nicht so günstig wie in einer kubischen Anordnung.

Bei allen optimierten Strukturen mit einer Clusteranordnung der Manganatome im dotierten System $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ haben sich die Bindungswinkel im Vergleich zur Startkonfiguration verkleinert. Die Änderungen sind relativ gering und betragen in den meisten Fällen etwa 2° . Ein Winkel von 90° kann aufgrund der hexagonalen Symmetrie nicht erreicht werden. Die Winkel bei Anordnungen der Manganatome in der *a-b*-Ebene (Schichten) haben sich von 111° auf 109° verkleinert. Bei der Kette entlang der *c*-Achse haben sich die Winkel von 108° auf 105.5° verkleinert.

Die größeren Bindungswinkel in der *a-b*-Ebene im Vergleich zu denen entlang der *c*-Achse, erklärt die größere Stabilität der Schichtanordnung und den deutlich größeren Energieunterschied ΔE (FM-AFM) bei dieser Anordnung nicht.

Die Mn-O-Bindungslängen liegen bei der Schichtanordnung mit 2.03 \AA und der Kettenanordnung mit 2.05 \AA im Bereich der Bindungslänge von MnO in der Wurtzit-Struktur. Da diese energetisch nicht deutlich ungünstiger ist, als die NaCl-Struktur, konnte das System unter Beibehaltung der relativ großen Winkel konvergieren.

9.5 Einbau von Mn in ZnO mit Defekten

In Mangan-dotierte Superzellen wurden weitere Defekte eingebaut. Die wichtigsten Fehlstellen sind solche, die zu einem leichten Zink-Überschuss führen, also zusätzliches Zink auf Zwischengitterplätzen Zn_i und Sauerstoffleerstellen V_O . Im Laborexperiment spielt durch die hohen Synthesetemperaturen die Ausbildung von solchen Defekten eine große Rolle. Es ist aufgrund von Festkörperkinetischen Betrachtungen nicht zu erwarten, dass sich während eines Abkühlprozesses von wenigen Minuten bis Stunden alle Defekte komplett zurückbilden. Es sollte daher überprüft werden, inwieweit die genannten Defekte Einfluss auf die Bandlücke und damit die optischen Eigenschaften der Mischphasen-Pigmente $Zn_{1-x}Mn_xO$ haben.

9.5.1 Sauerstoffleerstellen

In die Zellen $Zn_{14}Mn_2O_{16}$ und $Zn_{46}Mn_2O_{48}$ mit benachbarten Manganatomen wurden Sauerstoffleerstellen V_O eingebaut. Es wurden in der $Zn_{14}Mn_2O_{15}V_O$ -Zelle a) der energetisch günstigste (zweitkürzeste) Abstand und b) der kürzeste zwischen den Manganatomen gewählt. Dabei wurde 1. direkt das Sauerstoffatom zwischen den Manganatomen entfernt und 2. das nur zu einem Manganatom benachbarte Sauerstoffatom. In **Abb. 9-17** sind die Zellen dargestellt. Bei der kleineren Zelle wurde gleichzeitig der Fall mit und ohne Ghost-Funktion getestet. Zum Vergleich der relativen Stabilitäten wurde die Reaktionsenergie nach Gleichung 9-14 berechnet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9-12** zusammengefasst.

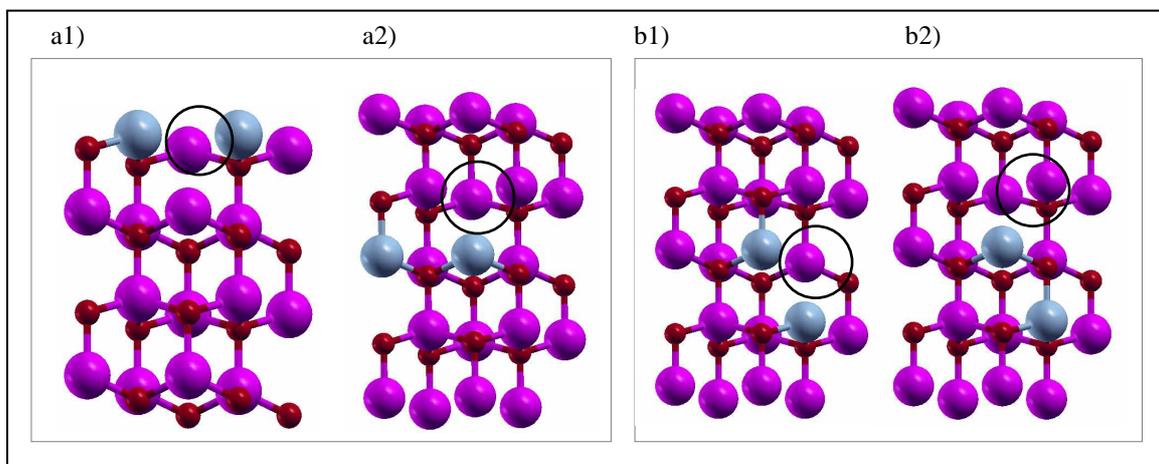
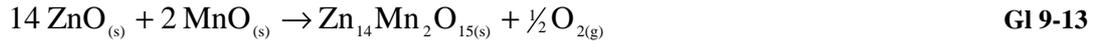


Abb. 9-17: Sauerstoffleerstelle V_O am Beispiel von $Zn_{14}Mn_2O_{15}$ mit a) dem energetisch günstigsten und b) dem kürzesten Mn-Mn-Abstand: a1) bzw. b1) V_O zwischen den Manganatomen, a2) bzw. b2) V_O zu einem Mn benachbart



$$\Delta E_R = \frac{1}{16} [E(\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{15}) + \frac{1}{2} E(\text{O}_2) - 14 \cdot E(\text{ZnO}) - 2 \cdot E(\text{MnO})] \quad \text{G19-14}$$

Tabelle 9-12: Gitterkonstanten (a, c), Atomisierungsenergien E_{Atom} , Bandlücken E_g und Energiedifferenzen ΔE (FM-AFM) für Mangan-dotiertes ZnO mit Sauerstoffleerstellen an unterschiedlichen Positionen

Zustand	Anordnung (s. Abb. 9-17)	a (Å)	c (Å)	ΔE_R^a (kJ·mol ⁻¹)	E_g (eV)		ΔE (FM- AFM) (kJ·mol ⁻¹)
					α	β	
Mn Zn ₁₄ Mn ₂ O ₁₅ – V _O zwischen Mn-Paar							
AFM	a1)	3.25	5.20	27.5	2.63	2.63	0.7
FM	a1)	3.25	5.21	28.2	2.20	3.03	
Zn ₁₄ Mn ₂ O ₁₅ – V _O benachbart zu einem Mn-Atom							
AFM	a2)	3.25	5.21	28.6	3.01	2.65	0.8
FM	a2)	3.25	5.21	29.4	2.66	2.99	
Zn ₁₄ Mn ₂ O ₁₅ – V _O mit Ghost-Funktion benachbart zu einem Mn-Atom							
AFM	a2)	3.25	5.21	26.6	3.01	2.64	0.9
FM	a2)	3.25	5.21	27.5	2.64	3.00	
Mn Zn ₁₄ Mn ₂ O ₁₅ – V _O zwischen Mn-Paar							
AFM	b1)	3.25	5.21	28.3	2.64	2.70	0.4
FM	b1)	3.25	5.21	28.7	2.30	3.14	
Zn ₁₄ Mn ₂ O ₁₅ – V _O benachbart zu einem Mn-Atom							
AFM	b2)	3.25	5.21	28.9	2.72	2.96	0.3
FM	b2)	3.25	5.21	29.2	2.54	3.00	
Zn ₄₆ Mn ₂ O ₄₇ – V _O zwischen Mn-Paar							
AFM	b1)	3.25	5.22	9.3	2.53	2.59	0.2
FM	b1)	3.25	5.22	9.5	2.35	2.85	
Zn ₄₆ Mn ₂ O ₄₇ – V _O benachbart zu einem Mn-Atom							
AFM	b2)	3.25	5.22	9.4	2.84	2.64	0.1
FM	b2)	3.25	5.22	9.5	2.51	2.93	

^a Die Energien wurden auf die Formeleinheit (Zn,Mn)(V_O,O) normiert.

Die Energiedifferenzen zwischen antiferromagnetischer und ferromagnetischer Anordnung sind in allen Fällen nicht groß. Wie bei den Mangan-dotierten Zellen ohne Sauerstoffleerstellen ist der AFM-Zustand energetisch etwas niedriger, was sich in der kleineren Reaktionsenergie widerspiegelt.

Bei beiden Mangan/Mangan-Abständen ist die Anordnung, bei der die Sauerstoffleerstelle direkt zwischen den Manganatomen sitzt (a1 und b1), energetisch günstiger. Für den Fall des energetisch günstigsten Abstands und V_O zwischen den Manganatomen (a1) ist der Energieunterschied zwischen antiferromagnetischer und ferromagnetischer Anordnung mit $\Delta E = 0.7$ eV etwas kleiner als in der entsprechenden $Zn_{14}Mn_2O$ -Zelle mit gleichem Mangan/Mangan-Abstand ohne V_O ($\Delta E = 0.8$ eV, siehe Tabelle 9-9, S. 135). Beim kürzesten Mn-Mn-Abstand (b) ist die Energiedifferenz im Vergleich zu $Zn_{14}Mn_2O_{16}$ (Tabelle 9-9, S. 130) etwas größer (0.4 für b1) bzw. gleich groß (0.3 für b2) wenn V_O zwischen den Mn-Atomen bzw. in Nachbarschaft zu nur einem Mn-Atom sitzt.

Sauerstoffleerstellen tragen also in Übereinstimmung mit der Literatur^[43] nicht wesentlich zur Stabilisierung der ferromagnetischen Anordnung im Mangan-dotierten ZnO bei.

Die Bandlücken von $Zn_{1-x}Mn_xOV_O$ für die α - und β -Elektronen sind gleichgroß bis maximal um 0.06 eV verschieden, wenn die Fehlstelle zwischen den Manganatomen sitzt (a1 und b1). Diese lokale Symmetrie ist für den anderen Fall, in dem die Fehlstelle nur zu einem Manganatom benachbart ist (a2 und b2), nicht gegeben. Als Resultat unterscheiden sich die Bandlücken für die α - und β -Elektronen um 0.36 eV ($Zn_{14}Mn_2O_{15}$) bzw. 0.2 eV ($Zn_{46}Mn_2O_{47}$). Da auch in diesem System ($Zn_{1-x}Mn_xOV_O$) das Valenzband überwiegend aus Mn-3d-Orbitalen (mit geringer Beteiligung der O-2p-Orbitale) und das Leitungsband überwiegend aus Zn-4s-Orbitalen gebildet wird, hat die Sauerstoffleerstelle Einfluss auf die Manganelektronen und somit die Bandlücke.

Wie in Kapitel 9.4 festgestellt, kann Mangan-dotiertes ZnO für unterschiedliche Mangan-Cluster bei gleicher Mangankonzentration unterschiedliche Bandlücken aufweisen. Dieser Schwankungsbereich der Bandlücke erklärt die breite Absorptionsbande. *Sollten sich aufgrund hoher Temperaturen Sauerstoffleerstellen bilden^[43, 76, 178], so wäre eine zusätzliche Verbreiterung der Absorptionsbande aufgrund der lokalen Umgebung der Manganatome zu erwarten.*

9.5.2 Zink auf Zwischengitterplätzen

Um den Einfluss von Zink auf Zwischengitterplätzen auf die Bandlücke der Mischphasen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ zu untersuchen, wurden in die Zelle $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ Zinkatome mit unterschiedlichem Abstand zum Manganpaar eingebaut. Für den Mangan/Mangan-Abstand wurde die energetisch günstigste Variante mit $d(\text{Mn-Mn}) = 3.27 \text{ \AA}$, wie aus 9.4 hervorging, gewählt. Die resultierenden Superzellen sind in **Abb. 9-18** abgebildet.

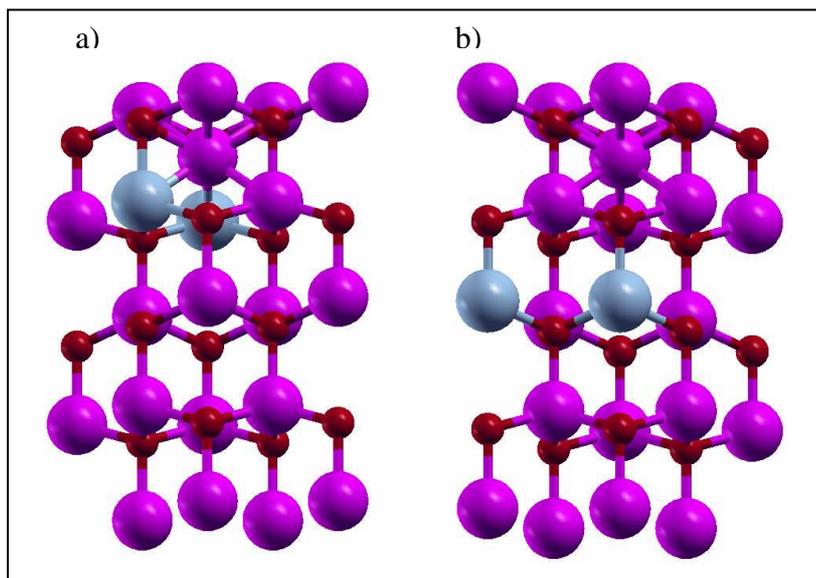
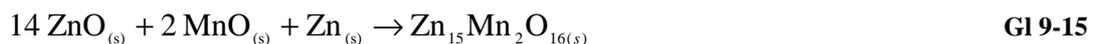


Abb. 9-18: $\text{Zn}_{15}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$: a) Zn_i direkt beim und b) Zn_i entfernt vom Mn-Paar

Die Strukturen wurden für die antiferromagnetische und ferromagnetische Anordnung der Manganatome optimiert und die Bandlücken bestimmt. In **Tabelle 9-13** sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Zur Berechnung der relativen Stabilitäten dienten die einfachen Oxide und festes Zink als Referenz. Folgende Reaktionsgleichung kann aufgestellt werden.



Die Reaktionsenergie wurde dann nach Gleichung 9-16 berechnet. Die Energien wurden auf die Formeleinheit $(\text{Zn}, \text{Zn}_i, \text{Mn})\text{O}$ normiert, um die Energiedifferenzen ΔE (FM-AFM) besser mit der von $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ vergleichen zu können.

$$\Delta E_{\text{R}} = \frac{1}{16} [E(\text{Zn}_{15}\text{Mn}_2\text{O}_{16}) - 14 \cdot E(\text{ZnO}) - 2 \cdot E(\text{MnO}) - E(\text{Zn})] \quad \text{G19-16}$$

Hier werden Bildungsenergien von Systemen gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Anordnung bei 0 K miteinander verglichen. Für eine genaue Betrachtung, die den Laborexperimenten (hohe Synthesetemperaturen) näher kommt, müssten die temperaturabhängigen Entropien sowie Enthalpien und somit die freien Reaktionsenthalpien ΔG bestimmt werden.

Tabelle 9-13: Gitterkonstanten und Bandlücken von $\text{Zn}_{15}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ mit Zink auf Zwischengitterplätzen

	a	c	$\Delta E_{\text{R}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{g}}(\text{eV})$		$\Delta E(\text{FM-AFM})$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
	(\AA)	(\AA)		α	β	
$\text{Zn}_{15}\text{Mn}_2\text{O}_{16} - \text{Zn}_i$ beim Mn-Paar						
AFM	3.32	5.33	24.4	1.32	1.31	0.3
FM	3.33	5.33	24.7	1.07	1.56	
$\text{Zn}_{15}\text{Mn}_2\text{O}_{16} - \text{Zn}_i$ entfernt vom Mn-Paar						
AFM	3.32	5.33	26.0	1.18	1.18	0.4
FM	3.33	5.33	26.4	1.22	1.31	

Die Anordnung, bei der das Zinkatom auf dem Zwischengitterplatz direkt am Mangan-Paar sitzt, ist energetisch günstiger. Damit dürfte sich keine Konzentrationsabhängigkeit ergeben. Bei beiden Anordnungen ist die Bandlücke im Vergleich zum $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ deutlich verringert (1.3 und 1.2 eV vs. 3.4 eV). Die Bandlücken sind aber größer als bei $\text{Zn}_{17}\text{O}_{16}$ (1.07-1.56 eV vs. 0.94 eV).

Der Energieunterschied ΔE (FM-AFM) ist bei beiden Anordnungen geringer als in $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ mit gleichem Mangan/Mangan-Abstand. (0.3/0.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ vs. 0.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, s. Seite 130, Tabelle 9-9).

Damit wird der ferromagnetische Zustand in Gegenwart von Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen etwas stabilisiert. Er liegt aber immer noch höher als der antiferromagnetische Zustand. In der Literatur zu $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ wird u. a. postuliert, dass das System mit Zink auf Zwischengitterplätzen ferromagnetisch sei. ^[43]

10 Diskussion

Rotverschiebung und Bandlücke

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, gelangt man durch partiellen Einbau von Mangan (in Form von Mn^{2+}) in das hexagonale ZnO-Gitter zu Mischphasen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, die mit steigendem Mangangehalt Farbtöne von gelb über orange bis rot annehmen. Dabei sinkt die experimentell bestimmte Bandlücke von ZnO (3.3 eV) mit steigendem Mangangehalt ab.

Im Vergleich zum Cadmiumrot sind die Farbtöne deutlich weniger brillant, was sich im unterschiedlichen Verlauf der Remissionskurven widerspiegelt. Während Cadmiumrot eine steile Absorptionskante (Übergang von Absorption zu Remission) aufweist, erfolgt der Anstieg bei $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen sehr flach. Diese Eigenschaft konnte auch durch optimierte Versuchsbedingungen (kürzere Temperdauer) nicht wesentlich verbessert werden. Auch im Fall der in Tantalampullen getemperten Pulver-Presslingen ist eine kontinuierliche Rotverschiebung mit steigendem Mangangehalt zu beobachten. Diese Pigmente sind jedoch im Vergleich zu denen in Quarzglasampullen hergestellten brauner und haben geringere Buntheiten.

Die näherungsweise bestimmten Bandlücken mittels quantenchemischer Rechnungen an Mangan-dotiertem Zinkoxid zeigten ebenfalls, dass die Bandlücke mit steigendem Mangangehalt kleiner wird. Hier wurde mit der gewählten Hybridmethode für ZnO eine Bandlücke von 3.18 eV bestimmt, die etwas kleiner ist als der experimentelle Wert (3.37 eV). Bei einer Mangankonzentration von 12.5 % (bezogen auf die Gesamtkationenzahl) beträgt die Bandlücke ca. 2.4 eV und liegt somit im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Mit steigendem Mangangehalt wird die Bandlücke noch kleiner (bis zu 2 eV bei 25 % Mn).

Die im Experiment gefundene Rotverschiebung wird somit bestätigt. Ein Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Bandlücken ist in **Abb. 10-1** gezeigt.

Dabei resultiert aus den quantenchemischen Rechnungen, dass unterschiedliche Mangan-Cluster bei gleicher Mangan-Konzentration unterschiedliche Bandlücken ergeben. In **Abb. 10-1** sind zur Verdeutlichung des Ausmaßes des Schwankungsbereiches mehrere Bandlücken für eine Mangankonzentration abgebildet.

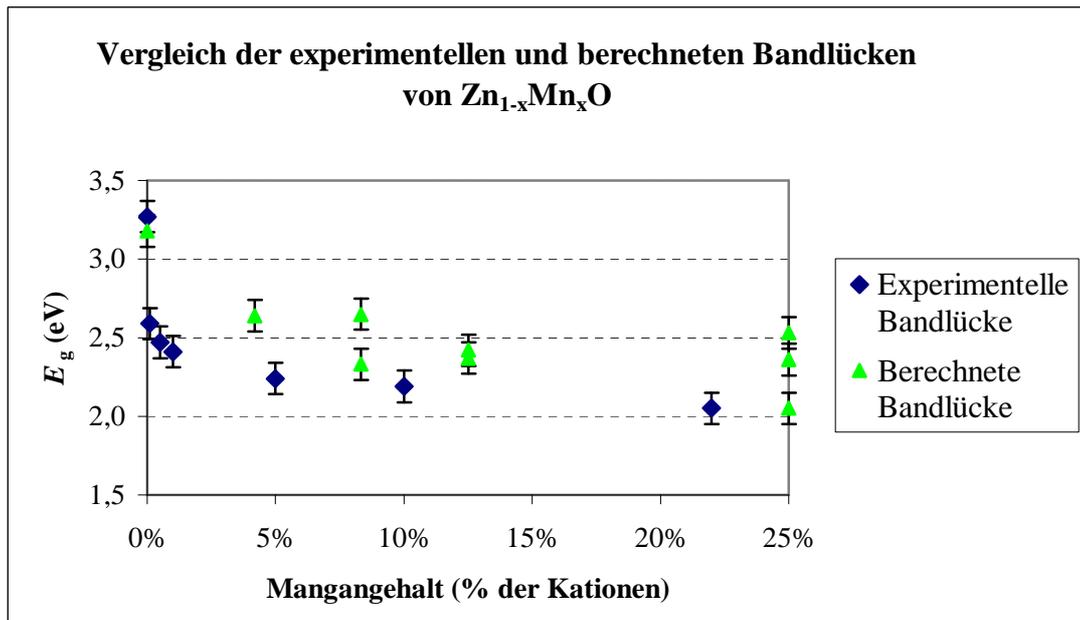


Abb. 10-1: Vergleich der experimentell bestimmten mit den berechneten Bandlücken von $Zn_{1-x}Mn_xO$

Elektronische Zustandsdichte und optische Anregung

In Übereinstimmung mit der Literatur^[99, 172, 173] hat die Projektion der elektronischen Zustandsdichte (DOS) auf die einzelnen Orbitale der Atome ergeben, dass das Valenzband von undotiertem ZnO überwiegend O-2p-Charakter hat und das Leitungsband überwiegend aus Zn-4s gebildet wird. Bei Mangan-dotiertem ZnO kommen oberhalb des Valenzbandes Mn-3d-Zustände hinzu, was zu der genannten Verkleinerung der Bandlücke führt. Das Leitungsband wird weiterhin aus Zn-4s gebildet. Auch dies steht in Übereinstimmung mit der Literatur.^[48, 49]

Damit müsste die optische Anregung von Mn-3d nach Zn-4s erfolgen. Dabei ändert sich die Nebenquantenzahl l jedoch um 2, was zur Folge hat, dass der Übergang verboten sein müsste¹⁵ und die zu erwartende Intensität entsprechend gering ausfallen müsste. Nach diesem Modell könnte die geringe Buntheit von $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen (im Vergleich zu Cadmiumrot) somit als intrinsische Materialeigenschaft angesehen werden.

¹⁵ Bei erlaubten Übergängen ändert sich die Nebenquantenzahl um 1

Gitteraufweitung

Mit der genannten Rotverschiebung geht eine kontinuierliche Aufweitung des hexagonalen Wirtsgitters einher. Der Zusammenhang ist linear. Damit konnte eine Anpassungsgerade aufgestellt werden, die näherungsweise die Bestimmung des Mangangehalts von weiteren $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Proben erlaubt. So wurde z.B. ermittelt, dass der Mangangehalt (in Quarzglasampullen) mit steigender Temperdauer sinkt. Die mittels Pulverdiffraktometrie gefundenen Werte wurden durch EDX-Messungen gestützt. Eine genaue Aussage über den Gehalt des eingebauten Mangans ist aufgrund des Fehlers ($\pm 1\%$) der EDX-Messungen jedoch nicht möglich. Wie in Kapitel 7.1 festgestellt, ist der über die Gitteraufweitung bestimmte Mangangehalt bei manchen Proben größer als es durch die Zusammensetzung der Einwaage möglich ist. Hier könnten Gitter-Defekte, die sich bei hohen Temperaturen bilden und sich beim Abkühlen aus kinetischen Gründen nicht zurückbilden können, eine zusätzliche Gitteraufweitung hervorrufen. Dies kann -vermutlich in geringerem Maße- auch bei den in Quarzampullen getemperten Proben aufgetreten sein, und führt zu einer Verfälschung des Zusammenhangs zwischen Gitteraufweitung und Mangangehalt.

Auch die quantenchemischen Rechnungen ergeben eine Gitteraufweitung bei Einbau von Mangan.

Versuchsbedingungen

Das Tempern der pulverförmigen Oxide in Quarzglasampullen unter Zusatz von HCl als Mineralisator führt mit steigendem Mangangehalt zu einem stärkeren Quarzangriff. Daher verarmen die Produkte im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung an Mangan. Homogenitäts-Veränderungen im Zuge unterschiedlicher Temperbedingungen können somit nicht isoliert betrachtet werden. Die Resultate dieser Temperreihen geben Hinweise darauf, dass höhere Temperaturen und längere Temperzeiten in diesem System zu einer Verschlechterung des Farbtons führen. Die Proben erscheinen zunehmend rot-braun und die gemessenen Buntheiten werden kleiner. Dieser Effekt wurde ebenfalls bei den in Tantalampullen ohne Mineralisator getemperten Proben beobachtet. Hier wurden jedoch weitaus höhere Temperaturen verwendet als im Fall der Quarzampullen (800-950 °C vs. 1100-1530 °C). Für einen optimalen Vergleich müssten Pulver-Presslinge auch bei den niedrigeren Temperaturen getempert werden.

Elektronischer Zustand der Manganatome

Die Auswertungen der magnetischen Messungen haben ergeben, dass es sich bei $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ mit geringem Dotierungsgrad (1-2 % Mn, hohe Verdünnung) um ein paramagnetisches Material handelt. Ist der Mangananteil größer, so tritt zunehmend eine antiferromagnetische Kopplung ein. Bezieht man den mittels EDX und XRD näherungsweise bestimmten Mangangehalt mit ein, ist die aus dem linearen Hochtemperatur-Bereich (hier < 120 K) ermittelte Curiekonstante kleiner als erwartet. Die damit einhergehende Verkleinerung des effektiven magnetischen Momentes ist auf die Kopplung der Mangan²⁺-Ionen zurückzuführen.

Magnetische Messungen sowie ESR-Spektren gestatten lediglich im Fall geringer Mangankonzentrationen Aussagen hinsichtlich der lokalen Umgebung von Mangan und der homogenen Verteilung der Manganatome im Wirtsgitter. Durch die daraus gewonnenen Ergebnisse wird die Zweiwertigkeit des Mangans der in Quarzampullen getemperten Mischphasen bestätigt. Da die Presslinge für die Reaktion in Tantalampullen mit Presswerkzeug aus Stahl behandelt wurden, erschien die Untersuchung von magnetischen Eigenschaften nicht sinnvoll.

Bei den quantenchemischen Rechnungen wurden für jede unterschiedliche Mangan-Anordnung lokaler Antiferromagnetismus (die Spins der Manganatome in den Superzellen sind gepaart) und lokaler Ferromagnetismus (alle Manganatome haben die gleiche Spino-rientierung) getestet. Da die Superzellen, die meistens nur wenige (2 oder 4) Manganatome enthalten, translatiert werden, nähert man sich lediglich dem realen Verhalten magnetischer Substanzen an. Die Ausbildung Weiss'scher Bezirke, die jeweils mehr als vier Manganatome beinhalten, kann in den Modellrechnungen nicht berücksichtigt werden. Dennoch kann man die relativen Stabilitäten von Manganatomen mit paralleler oder antiparalleler Spinanordnung miteinander vergleichen. Bei allen Mangan-Anordnungen in Superzellen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ohne weitere Defekte (s. unten) ist die antiparallele Anordnung energetisch günstiger. Damit wird im Modell antiferromagnetisches Verhalten in Übereinstimmung mit dem Experiment vorhergesagt.

Mangan-Cluster

Die genannte Verschlechterung des Farbtons mit längerer Temperdauer zu rot-braun lässt vermuten, dass der Farbton als eine Mischfarbe durch Überlagerung mehrerer Farben zustande kommt. Ein plausibles Modell ist die Ausbildung von Mangan-Clustern. Zweiwertiges Mangan ist in Umgebung von Sauerstoff (MnO) normalerweise oktaedrisch koordiniert, während es im $Zn_{1-x}Mn_xO$ tetraedisch koordiniert ist. Außerdem ist vom kubischen MnO bekannt, dass es weitreichende kooperative antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Manganatomen aufweist.

Diese Superaustauschwechselwirkungen sind bei Mn-O-Mn-Bindungswinkeln von 90° besonders begünstigt.^[177] Sowohl strukturelle als auch eine magnetische (elektronische) Gründe sprechen also dafür, dass die zunächst homogen verteilten Manganatome gegenseitig in Wechselwirkung treten und somit zu einer Verzerrung und Inhomogenisierung der Struktur führen.

Die Bindungswinkel Mn-O-Mn haben sich in den quantenchemischen Rechnungen bei allen optimierten Strukturen im Vergleich zur Startgeometrie verkleinert. Der ideale Winkel für magnetische Wechselwirkungen von 90° kann aufgrund der hexagonalen Struktur des Wirtsgitters nicht erreicht werden.

Die quantenchemischen Rechnungen haben des Weiteren ergeben, dass Mangan-Cluster gegenüber Anordnungen mit isolierten Mangan-Atomen energetisch begünstigt sind. Dabei liegen unterschiedliche Cluster gleicher Mangankonzentration energetisch nahe beieinander. Für die berechneten Bandlücken gilt dies nicht. Bei einer Mangankonzentration von 25 % (Superzelle $Zn_{12}Mn_4O_{16}$) liegen die Werte zwischen 2.05 und 2.53 eV. Der Unterschied von 0.5 eV ist deutlich größer als der Fehler der Rechnungen (± 0.1 eV). Teilweise unterscheiden sich im antiferromagnetischen Zustand sogar die Bandlücken der α - und β -Elektronen aufgrund der lokalen Geometrie der Manganatome.

Der Schwankungsbereich in den vorhergesagten Bandlücken erklärt die breite Absorptionsbande, die sogar die synthetisch optimierten Farbpigmente aufweisen. Damit ist die mangelnde Brillanz der $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pigmente besonders bei höherem Mangan Gehalt eine intrinsische Eigenschaft.

Mit steigender Temperatur und längerer Reaktionsdauer treten also zunehmend mehr Manganatome in gegenseitige Wechselwirkung, was zu einer verstärkten Clusterbildung und somit zu unterschiedlichen Werten für die Bandlücke führt. Man kann diesen Effekt nur

umgehen, wenn die Reaktion schnell stattfinden kann und man das System nicht lange bei hohen Temperaturen hält.

Schichtanordnungen von Manganatomen in der kristallographischen a - b -Ebene des Wurtzit-Gitters sind energetisch besonders stabil. Hier ist der energetische Unterschied zwischen antiferromagnetischer und ferromagnetischer Anordnung deutlich größer als bei anderen Anordnungen. Die Bandlücke des antiferromagnetischen Zustands beträgt 2.05 eV, was im Experiment einen roten Farbton zur Folge hätte.

Defekte

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt, der die optischen Eigenschaften von ZnO und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Pigmenten wesentlich beeinflussen kann, sind Gitterdefekte. Als relevante Defekte im Zinkoxid sind solche zu betrachten, die zu nicht-stöchiometrischem ZnO_{1-x} führen. Dies sind Zinkatome auf Zwischengitterplätzen (Zn_i) und Sauerstoffleerstellen (V_O).

In Quarzglasampullen getemperte ZnO-Pulver weisen einen Gelbstich auf, der mit längerer Reaktionszeit und höherer Temperatur stärker ausgeprägt ist. Die genannte Phasenbreite ZnO_{1-x} geht mit dem thermochromatischen Verhalten von ZnO einher. Beim Erhitzen von ZnO an Luft bilden sich die genannten Defekte und die Farbe ändert sich nach gelb (Pulver^[75]) oder rot (Einkristalle^[84, 179]). Dieser Prozess ist normalerweise reversibel, d.h. beim Abkühlen bilden sich die Defekte zurück und die Farbverschiebung geht ebenfalls zurück.

Möglicherweise ist dieser Prozess in abgeschlossenen Quarzglasampullen mit Mineralisator nicht reversibel, da der Sauerstoff, der das Gitter verlassen hat, irreversible Reaktionen mit anderen Reaktionspartnern (wie z. B. H_2) eingegangen ist.

Bei Mangan-dotierten Proben wird nach längerer Reaktionszeit und höheren Temperaturen eine Verschlechterung der Farbe beobachtet. Dieses Resultat könnte darauf zurückzuführen sein, dass zu der durch Mangan hervorgerufenen Rotverschiebung eine zusätzliche Verschiebung aufgrund von Gitterdefekten hinzukommt.

Die quantenchemischen Rechnungen haben ergeben, dass die Bandlücke beim Einbau von Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen in $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ -Superzellen deutlich kleiner wird (bis zu $E_g = 1.2$ eV). Die Gitterkonstanten a und c werden größer. Dabei ist die Anordnung, bei der das Zn_i in direkter Nachbarschaft zum Mangan-Paar sitzt, energetisch günstiger als die, bei der ein etwas größerer Abstand zwischen Zn_i und Mn-Mn vorliegt. Würden

die Defekte in dieser unrealistisch großen Konzentration in der Praxis auftreten, wäre das Pulver schwarz. Dies wird bei hohen Temperaturen (beim Herausnehmen der Ampulle aus dem heißen Ofen) beobachtet. Bei Raumtemperatur sind die Proben dann je nach Mangan-gehalt gelb, orange oder rot bzw. rot-braun. Es ist aber eher unwahrscheinlich, dass sich die vielen Fehlstellen beim Abkühlen innerhalb von wenigen Minuten in großem Maß zurückbilden. Zink auf Zwischengitterplätzen erklärt somit nicht die schwarze Farbe bei hohen Temperaturen. Möglicherweise würde eine geringere Zn_i -Defektkonzentration zu einer weniger starken Verkleinerung der Bandlücke führen, sodass diese dann sichtbaren Bereich (gelb-rot) liegt. Die berechnete Gitteraufweitung beim Einbau von Zn_i wäre dann vermutlich ebenfalls etwas geringer. Um dies zu klären, müssten größere Superzellen verwendet werden, was die Rechenzeit erheblich erhöht.

Die Entnahme von Sauerstoffatomen (V_O für Sauerstoffleerstelle) in $Zn_{1-x}Mn_xO$ hat bei den quantenchemischen Rechnungen ebenfalls eine Verringerung der Bandlücke ergeben. Hier liegen die ermittelten Werte mit 2.5 eV teilweise im Bereich der Bandlücken ohne weitere Fehlstellen und teilweise etwas darüber (3.0 eV). Auch hier ist die gewählte Defektkonzentration zu groß.^[73] Zwischen den Möglichkeiten der kompletten Entnahme eines Sauerstoffatoms und dem Verbleib einer Ghost-Funktion (eine Ladung von -1 verbleibt am Ort der Fehlstelle V_O) haben sich keine signifikanten Unterschiede im Hinblick auf die Bandlücke ergeben. Anders als im Fall der Alkalimetallhalogenide^[123] (s. Kapitel 3.6/Farbzentren) bleibt die Ladung nicht als F-Zentrum zurück, sondern verteilt sich partiell auf die unmittelbar benachbarten Zinkatome. Dies führt dazu, dass auch diese am Valenzband beteiligt werden.

Sollten also V_O - Defekte in $Zn_{1-x}Mn_xO$ auftreten, hätte dies einen noch größeren Schwankungsbereich der Bandlücken (im Vergleich zu $Zn_{1-x}Mn_xO$ ohne Defekte) zur Folge. Falls diese dann nicht homogen verteilt wären, wäre das Resultat die Überlagerung energetisch ähnlicher Bandlücken, was wiederum den breiten Verlauf der Remissionskurve erklären könnte. Für eine genaue Untersuchung müssten diese Fehlstellen bei Proben, die unterschiedlich getempert wurden, experimentell nachgewiesen werden.

Einfluss von Magnesiumoxid

Im Einklang mit der Literatur^[72] führt eine Dotierung mit Mg^{2+} zu einer Vergrößerung der Bandlücke, was sich in der geringeren Rotverschiebung der Mischphasen im Vergleich zu Proben gleichen Zn/Mn-Verhältnisses ohne Mg widerspiegelt.

Bei beiden Tempermethoden (Quarzampullen mit Mineralisator und Tantalampullen ohne Mineralisator) sind die Buntheiten der Proben, die zusätzlich eingebautes MgO enthalten, im Vergleich zu $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen größer. In Relation zu Proben ohne MgO sinken die Buntheiten der MgO enthaltenden Proben bei längerer Temperdauer nicht so stark. Möglicherweise verhindern die Magnesiumatome in gewissem Maß eine stärkere Clusterbildung der Manganatome, da sie als diamagnetische Atome die Kopplungen der Manganatome blockieren. Zur quantitativen Untersuchung müsste die lokale elektronische Struktur der Manganatome untersucht werden.

Korngröße

Ein wesentlicher Unterschied, der die optischen Eigenschaften beeinflusst, ist die unterschiedliche Teilchengröße, die man mit den beiden Temper-Methoden (Quarz- vs. Tantalampullen) erzielt. Die Reaktion mit Mineralisator in Quarzglasampullen ist bereits nach wenigen Stunden abgeschlossen und führt zu Teilchengrößen von einigen Mikrometern. Nach mehrtägigem Tempern von Pulver-Presslingen ohne Mineralisator ist die Korngröße in etwa um ein Zehnfaches größer. Das mehrtägige Tempern von Pulverpresslingen stellt also keine geeignete Methode dar, um Pigmente herzustellen.

Die berechnete optimale Teilchengröße (250-550 nm) für ZnO und ZnO-basierte Pigmente ist um ein Zehnfaches kleiner als die, die man durch mehrstündiges Tempern in Quarzglasampullen erhält. Daher ist die Deckkraft dieser Pigmente im Vergleich zu rotem Eisenoxid mit 100 %-iger Deckkraft (und einem rot-braunen Farbton) relativ gering. Die Buntheit der roten $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Mischphasen ist jedoch besser als die von Eisenoxid. Mahlt man rote $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Pigmente auf die geeignete Teilchengröße von einigen Hundert Nanometern, so verändert sich der Farbton stark zu Orange-braun. Hier wird dann eine Deckkraft von nahezu 100 % erreicht. Der Farbton ist aber deutlich brauner als der von rotem Eisenoxid.

Die Versuche, über die Polyol-vermittelte Fällung (Kapitel 8) nanoskaliges Mangandotiertes ZnO herzustellen, waren erfolglos. Folgende Erklärung erscheint plausibel.¹⁶

¹⁶ Private Communications, Prof. P. Behrens, 07/2008

Sollten sich im Suspensionsmittel Diethylenglycol nanoskalige Partikel mit einer homogenen Zn/Mn-Verteilung bilden, so kann es aufgrund der kurzen Diffusionswege zu einer Entmischung kommen. Da das zweiwertige Mangan im späteren Mischoxid eine tetraedische Koordination einnehmen müsste und die Löslichkeit von Mn^{2+} bei 200 °C (vermutlich) sehr gering ist, diffundiert es an die Oberfläche des Nanopartikels, wo es eine zweite Phase bildet und/oder an das Suspensionsmittel (oktaedrisch) koordiniert. Der entstehende Konzentrationsgradient führt zur Auflösung der Nanopartikel oder die festen Oxidpartikel, die erhalten werden können, beinhalten nur sehr wenig Mangan.

Fazit: Eigenschaften von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

Mangan-dotiertes Zinkoxid besitzt folgende intrinsische Eigenschaften. Die optische Anregung erfolgt von Bändern mit überwiegend Mn-3d-Charakter in Bänder mit überwiegend Zn-4s-Charakter, was im Orbitalmodell einem verbotenen Übergang entspräche. Die resultierenden Übergänge müssten von schwacher Intensität sein.

Des Weiteren neigen die Manganatome in diesem System aus strukturellen und elektronischen (magnetische Kopplung) Gründen dazu, Mangan-Cluster zu bilden. Dies hat einen breiten Schwankungsbereich der Bandlücke zur Folge. Damit ist der flache Anstieg der Remissionskurve zu erklären. Die Farben der Pigmente sind also bei hohen Temperaturen nicht langzeitstabil. Rote Farben würden wahrscheinlich auch bei Raumtemperatur nach längerer Zeit in braunere Farbtöne übergehen.

Eine weitere wichtige intrinsische Eigenschaft ist die vergleichsweise geringe Brechzahl von ZnO, die dazu führt, dass die Deckkraft und die optische Ausbeute gering sind.

Ein herstellungsbedingter Nachteil von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ist die Bildung von Defekten, was zu einer zusätzlichen Verschlechterung des Farbtons führen kann. Außerdem ist das System empfindlich bei starken mechanischen Beanspruchungen (Farbtonveränderung zu orangebraun) und Kontakt mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen (Gefahr der Oxidation des zweiwertigen Mangans).

All diese Nachteile führen dazu, dass $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ das Eisenoxidrot als Pigment nicht ersetzen kann. Obwohl der Farbton von rotem $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ weniger braun ist als der von Eisenoxidrot, rechtfertigt dies nicht die geringere Brechzahl und die geringere Stabilität.

Um ein Ersatz für das Cadmiumrot zu sein, müsste die Farbbrillanz deutlich größer sein.

11 Ausblick

Zusätzlich zu den vorgestellten Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen könnten die Ergebnisse von Schwingungsrechnungen Hinweise auf die relativen Stabilitäten von unterschiedlichen Mangan-Clustern in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ bei hohen Temperaturen geben. Interessant ist die Fragestellung, ob auch für hohe Temperaturen eine Schichtanordnung der Mangantome im ZnO-Wirtsgitter vorhergesagt wird, oder ob dann aufgrund von Entropieeffekten Cluster-Anordnungen der Manganatome mit niedrigerer Ordnung bevorzugt wären. Es ist außerdem zu klären, inwieweit andere Defekte wie eingebaute Stickstoff- und/oder Wasserstoffatome und Zinkfehlstellen die Bandlücke beeinflussen.

Präparativ interessant wäre, inwieweit Co-Dotierungen mit Mg^{2+} -Ionen oder zweiwertigen $3d$ -Kationen die antiferromagnetische Kopplung von Manganatomen blockieren oder begünstigen und somit die Brillanz der Mischphasen beeinflussen.

Selbst wenn es gelänge, die optischen Eigenschaften durch eventuelle Co-Dotierungen zu verbessern, wird das System $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ jedoch aufgrund der niedrigen Brechzahl und der geringen Stabilität vermutlich auch in Zukunft nicht als Rotpigment in Frage kommen.

12 Experimentelle Durchführungen

Allgemeines

12.1 Apparative Möglichkeiten

Die Herstellung der Mischoxide in Hannover erfolgte durch Tempern von käuflich erworbenem ZnO und selbst hergestelltem MnO (s. 12.3). Das Abwiegen der Edukte erfolgte mit einer Laborwaage der Auflösung 1 mg. Zum Mahlen der Produkte stand eine Schwingmühle mit Sinterkorund-Mahlbehältern und –Kugeln zur Verfügung. Da zum Dispergieren keine Farbensausreibemaschine zur Verfügung stand, wurde das Pigment durch 5-minütiges intensives Reiben mit einem Achatmörser in das Plastisol eingearbeitet, s. 12.6.

Das Tempern von Pulverpresslingen oberhalb von 1100 °C fand am Max-Planck-Institut für Chemische Physik Fester Stoffe in Dresden statt, s. 12.4. Dort stand zum Abwiegen der Edukte eine Analysenwaage der Auflösung 0.01 mg und zum Vermischen der Edukte eine Planetenmühle mit Wolframcarbid als Behälter-Innen- und Kugelmateriale zur Verfügung.

12.2 Herstellung von MnO

Manganoxid wurde nach ^[109, 180] durch 6-stündiges Erhitzen von Mangancarbonat Hydrat im Wasserstoffstrom und anschließendem Abkühlen im Wasserstoffstrom hergestellt.

Probenherstellung

12.3 Tempern von Pulvergemischen in Quarzglasampullen

Die im Folgenden allgemein beschriebene Probenherstellung gilt für alle Proben, die in Quarzglasampullen hergestellt wurden. Die entsprechenden Details zu der Reaktionsdauer und –Temperatur sowie der Menge an eingesetztem Mineralisator werden in den jeweiligen Unterkapiteln genannt.

Die entsprechenden Mengen an Zinkoxid und Manganoxid (und Magnesiumoxid- Kapitel 5.6) wurden für jeweils 1 g Produkt abgewogen und intensiv miteinander vermischt. Jedes

Gemisch wurde in eine halbseitig abgeschmolzene, ausgeheizte (Handgebläsebrenner) und am oberen Ende verjüngte Quarzglasampulle (Durchmesser 1 cm, Länge 18 cm) gefüllt und jeweils einige mg eines Mineralisators (s. unten) zugegeben. Die Ampullen wurden bei einem Druck von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mbar mit einem Handgebläsebrenner abgeschmolzen. Anschließend wurden fünf Ampullen zusammen in waagrecht aufgestellte Ein-Zonen-Öfen gelegt, wobei sich die Pulver an den Böden der Ampullen befanden und die Ampullenböden zusammen mit der Spitze jeweils eines Thermoelements mittig in den Öfen platziert wurden. Die Steuerung der Öfen erfolgte über digitale Regler. Die Öfen wurden auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt (etwa 30 min.) und bei dieser Temperatur für die jeweils genannte Temperdauer gehalten. Beim Abkühlen wurden die Ampullen halbseitig aus den Öfen geschoben, sodass in den Ampullenspitzen, welche kein Pulver enthielten, restliche Gasphasenspezies auskondensieren konnten.

Nach dem Abkühlen wurden die Ampullen geöffnet und die Produktpulver nach Waschen mit Aceton in Schnappdeckelgläschen gefüllt.

Zugabe des Mineralisators

Ammoniumchlorid

Die entsprechende Menge wurde abgewogen und über einen Trichter in die Ampulle gefüllt.

Brom

Die mit der Eduktmischung befüllte halbseitig verschlossene Ampulle wurde an einer Vakuumapparatur evakuiert und anschließend soviel Brom über einen Schlenkfinger einkondensiert, dass der Druck bei der Reaktionstemperatur (950 °C) etwa 0.6 bar betrug. Die Ampulle wurde anschließend unter Vakuum und Stickstoffkühlung abgeschmolzen.

ZnO_{1-y}S_y

Als Schwefelquelle diente ZnS in der Wurtzit-Modifikation, welches durch Tempern von ZnS bei einer Temperatur von 1050 °C hergestellt wurde. ZnS (Wurtzit) und ZnO wurden mit Brom als Mineralisator nach langsamem Hochheizen 6 Tage bei 950 °C getempert.

Auf diese Weise wurden ZnO_{0,98}S_{0,02} und ZnO_{0,96}S_{0,04} synthetisiert.

12.4 Präparation von Pulverpresslingen und deren anschließendes Tempern in Tantalampullen

Der Ansatz für eine Probe betrug 3 g. Die entsprechenden Mengen ZnO und MnO (und ggf. MgO) wurden abgewogen und anschließend durch Mahlen (400 Umdrehungen/Minute, 4 mal 15 Minuten mit je 10 Minuten Pause) in einer Planetenmühle miteinander vermischt. Das gemahlene Pulver wurde mit einer Pulverpresse zu jeweils 3 Presslingen verarbeitet. Diese wurden in MgO-Tiegel gegeben, welche als Innentiegel dienen. Als Außentiegel wurden Tantalampullen verwendet, welche in der Argon-Box unter leicht reduziertem Druck (ca. 0.5 bar) im Lichtbogen abgeschmolzen wurden. Die Tantaliegel wurden dann im Hochtemperatur-Ofen getempert. Zunächst wurden alle Proben für 4 Tage bei 1250 °C getempert und anschließend auf die Zieltemperatur hochgeheizt. Eine Ausnahme bilden die Proben, die sieben Tage bei 1100 °C getempert wurden. Die Temperaturen und die jeweiligen Haltezeiten bei der höchsten Temperatur werden in den jeweiligen Unterkapiteln genannt.

12.5 Präparation von nanoskaligen Pigmenten durch Fällung aus Diethylenglycol

Entsprechende Mengen der Acetate (Zinkacetat Dihydrat, Manganacetat Tetrahydrat) wurden abgewogen und in 50 mL Diethylenglycol (DEG) gegeben. Die Suspension wurde in einem mit einem Thermometer und einem Rückflusskühler versehenen 250mL-Zweihalskolben gerührt und im Ölbad zunächst auf 140 °C erhitzt. Zu der mittlerweile klaren Lösung wurden 2 mL destilliertes Wasser gegeben und die dann trübe Suspension auf 210 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für mehrere Stunden gehalten. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wurde dann gleichmäßig auf 8 Zentrifugengläschen aufgeteilt und so lange abzentrifugiert, bis eine deutliche Trennung von Feststoff und klarer Flüssigkeit zu erkennen war. Nach dem Dekantieren wurde der Feststoff zweimal mit Ethanol aufgeschlämmt und erneut abzentrifugiert. Nach dem letzten Abdekantieren des Ethanols wurde der Feststoff mit ein wenig Ethanol aufgeschlämmt und diese Suspension in Petrischälchen gefüllt, welche dann über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet wurden.

Probenvorbereitung

12.6 Präparation der Plastisolausstriche

Die in Quarzglasampullen getemperten Proben wurden mit einer Kugelmühle gemahlen (Schwingmühle MM200, Firma Retsch, Mahlbehälter 5 mL, Korund, eine Kugel mit 1 cm Durchmesser, ca. 1 g Mahlgut). Hierbei wurden die Mahlbehälter im konstanten Argonstrom befüllt und verschlossen. Um eine möglichst einheitliche Größenverteilung zu erzielen, wurde insgesamt 60 Minuten bei einer moderaten Frequenz von 15 Hz gemahlen. Es wurden vier Zyklen mit fünfzehn Minuten Mahlen bei 15 Hz und zehn Minuten Stillstand durchlaufen, um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden.

Anschließend wurden jeweils 0.25 g einer Probe zusammen mit 5 g Plastisol dispergiert (fünf Minuten intensives Reiben im Achatmörser) und mit einer Rakel (700 μm , Firma Erichsen) auf einer Glasplatte ausgestrichen. Dieser Ausstrich wurde für 10 Minuten bei 180 °C im Trockenschrank getrocknet und nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur farbmetrisch (große Blende mit $\varnothing = 30$ mm, LAV für „large area view“) untersucht.

12.7 Probenbehälter für die Farbmessung am Pulver

Für Messungen direkt am Pulver wurden Probenbehälter gefertigt, die 3mm tief und einen Innendurchmesser von 8 mm hatten. Die Unterseite des Probenbehälters war an die Klemmvorrichtung am Spektrometer angepasst. In **Abb. 12-1** sind links ein Behälter ohne und rechts einer mit Probe abgebildet.



Abb. 12-1: Probenbehälter für die Farbmessung, links ohne Probe, rechts mit Probe

Die Farbmessungen erfolgten mit einer kleinen Blende ($\varnothing = 6$ mm, SAV für „small area view“).

12.8 Messungen

Die magnetischen Messungen wurden von Eva Brücher, Abteilung von Prof. Dr. A. Simon, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt und von Dr. Kremer betreut.

Die Teilchengrößenmessungen wurden am Institut für Partikeltechnik, TU Braunschweig durchgeführt.

Die ESR-Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie, TU Braunschweig durchgeführt.

Fehlerdiskussion

Bei allen Experimenten liegt ein Fehler in den Einwaagen der verwendeten Chemikalien. Dieser beträgt bei den in Hannover durchgeführten Experimenten aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Waagen ± 0.001 g und bei den in Dresden am MPI durchgeführten ± 0.00001 g. Des Weiteren tritt ein Fehler bei den Ofentemperaturen auf. Die Öfen waren vorher zwar auf die Zieltemperatur getunt, was ein Überheizen verhindern sollte. Ein lokaler Temperaturgradient ist dennoch vorhanden, sodass die Lage des Thermoelements ebenfalls zum Übersteuern des Ofens führen kann. Die Auswirkungen dieser Fehler auf die Farbeigenschaften der Proben ist komplex und wurde daher nicht in die Fehlerbalken der Farbwerte einbezogen.

Der Fehler der EDX-Messungen ist relativ groß (± 1 %), da das Gerät zuvor nicht auf die untersuchten Elemente kalibriert wurde.

13 Literaturangaben

- [1] H. Endriß, *Aktuelle anorganische Buntpigmente*, Vincentz Verlag, Hannover, **1997**, S. 17.
- [2] *Verordnung über umweltgefährliche Stoffe*, Schweizerische Bundeskanzlei, **1988**.
- [3] EEC Council Directive, *EEC 91/338*, **1991**.
- [4] *Cadmiumverordnung, 855. Verordnung Bundesgesetzblatt Rep. Österreich*, **1993**.
- [5] *The Swedish Ban on Cadmium, Dok. SNFS (1981:5) IPK:13* National Swedish Environmental Protection Board, **1981**.
- [6] M. Jansen, H. P. Letschert, *Nature* **2000**, *404*, 980-982.
- [7] Patent DE589783, *Verfahren zur Herstellung von anorganischen Farbpigmenten* E. Korinth, G. Meder, I. G. Farbenindustrie, **1933**.
- [8] Patent US4159207 *Pigment*, J. W. Nuss, Ferro Corporation, **1979**.
- [9] T. Fukumura, J. Zhengwu, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 3366-3368.
- [10] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **2000**, *287*, 1019-1022.
- [11] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **2000**, *39*, L555-L558.
- [12] T. Fukumura, J. Zhengwu, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 958-960.
- [13] U. Kenji, T. Hitoshi, K. Tomoji, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 988-990.
- [14] D. C. Look, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2001**, *80*, 383-387.
- [15] K. Jae Hyun, K. Hyojin, K. Dojin, I. Young Eon, C. Woong Kil, *Journal of Applied Physics* **2002**, *92*, 6066-6071.
- [16] S. W. Jung, S. J. An, Y. Gyu-Chul, C. U. Jung, L. Sung-Ik, C. Sunglae, *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 4561-4563.
- [17] A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, D. Kumar, J. F. Muth, J. Narayan, *Solid State Communications* **2002**, *121*, 371-374.
- [18] X. M. Cheng, C. L. Chien, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 7876-7878.
- [19] D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner, R. G. Wilson, *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 239-241.
- [20] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring, *Nature Materials* **2003**, *2*, 673-677.
- [21] S. W. Yoon, S. B. Cho, S. C. We, S. Yoon, B. J. Suh, H. K. Song, Y. J. Shin, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 7879-7881.
- [22] P. Glatzel, U. Bergmann, J. Yano, H. Visser, J. H. Robblee, W. W. Gu, F. M. F. de Groot, G. Christou, V. L. Pecoraro, S. P. Cramer, V. K. Yachandra, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9946-9959.
- [23] S. Kolesnik, B. Dabrowski, *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*, 5379-5381.
- [24] D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. E. Lofland, S. Dhar, C. J. Metting, S. R. Shinde, Z. Ma, B. Varughese, K. V. Ramanujachary, L. Salamanca-Riba, T. Venkatesan, *Nature Materials* **2004**, *3*, 709-714.
- [25] P. Sharma, A. Gupta, F. J. Owens, A. Inoue, K. V. Rao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *282*, 115-121.
- [26] N. A. Spaldin, *Physical Review B* **2004**, *69*, 125201.
- [27] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, *Physical Review B* **2004**, *70*, 052408.
- [28] R. K. Zheng, H. Liu, X. X. Zhang, V. A. L. Roy, A. B. Djurisic, *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 2589-2591.

-
- [29] A. Ashida, K. Masuko, T. Edahiro, T. Oshio, N. Fujimura, *Journal of Crystal Growth* **2005**, 275, e2211-e2215.
- [30] E. Chikoidze, Y. Dumont, F. Jomard, D. Ballutaud, P. Galtier, O. Gorochov, D. Ferrand, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 10D327.
- [31] P. H. Dederichs, K. Sato, H. Katayama-yoshida, *Phase Transitions* **2005**, 78, 851 - 867.
- [32] M. Ivill, S. J. Pearton, D. P. Norton, J. Kelly, A. F. Hebard, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 053904.
- [33] R. Janisch, P. Gopal, N. A. Spaldin, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2005**, 17, R657-R689.
- [34] M. H. Kane, K. Shalini, C. J. Summers, R. Varatharajan, J. Nause, C. R. Vestal, Z. J. Zhang, I. T. Ferguson, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 023906.
- [35] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, H. Kalt, *Superlattices and Microstructures* **2005**, 38, 209-222.
- [36] M. Kunisu, F. Oba, H. Ikeno, I. Tanaka, T. Yamamoto, *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 121902.
- [37] H. Nguyen Hoa, B. Virginie, S. Joe, *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 082505.
- [38] K. W. Nielsen, J. B. Philipp, M. Opel, A. Erb, J. Simon, L. Alff, R. Gross, *Superlattices and Microstructures* **2005**, 37, 327-332.
- [39] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. Kelly, R. Rairigh, A. F. Hebard, T. Steiner, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2005**, 23, 274-279.
- [40] A. K. Pradhan, Z. Kai, S. Mohanty, J. B. Dadson, D. Hunter, Z. Jun, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, S. Mathews, B. Joseph, B. R. Sekhar, B. K. Roul, *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 152511.
- [41] F. Reuß, *Untersuchung des Dotierverhaltens und der magnetischen Eigenschaften von epitaktischen ZnO-Heterostrukturen*, Dissertation, Ulm **2005**.
- [42] R. Seshadri, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2005**, 9, 1-7.
- [43] M. H. F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout, U. V. Waghmare, *Physical Review Letters* **2005**, 94.
- [44] J. Zhang, R. Skomski, D. J. Sellmyer, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 10D303.
- [45] C. J. Cong, K. L. Zhang, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **2006**, 243, 2764-2771.
- [46] F. Daniel, S. Heidemarie, G. Marius, *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 134104.
- [47] M. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, D. Spemann, A. Setzer, P. Esquinazi, A. Pöpl, H. von Wenckstern, K. W. Nielsen, R. Gross, H. Schmid, W. Mader, G. Wagner, M. Grundmann, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, 307, 212-221.
- [48] P. Gopal, N. A. Spaldin, *Physical Review B* **2006**, 74.
- [49] D. Iusan, B. Sanyal, O. Eriksson, *Physical Review B* **2006**, 74.
- [50] N. Kim, H. Kim, J. W. Kim, S. J. Lee, T. W. Kang, *Physical Review B* **2006**, 74.
- [51] A. Quesada, M. A. García, P. Crespo, A. Hernando, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, 304, 75-78.
- [52] L. M. Sandratskii, P. Bruno, *Physical Review B* **2006**, 73.
- [53] H. Schmidt, M. Diaconu, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer, P. Esquinazi, A. Pöpl, D. Spemann, K. W. Nielsen, R. Gross, G. Wagner, M. Grundmann, *Superlattices and Microstructures* **2006**, 39, 334-339.
- [54] N. Theodoropoulou, V. Misra, J. Philip, P. LeClair, G. P. Berera, J. S. Moodera, B. Satpati, T. Som, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, 300, 407-411.
- [55] H. M. Zhong, J. B. Wang, X. S. Chen, Z. F. Li, W. L. Xu, W. Lu, *Journal of Applied Physics* **2006**, 99.
-

-
- [56] L. B. Duan, G. H. Rao, J. Yu, Y. C. Wang, W. G. Chu, L. N. Zhang, *Journal of Applied Physics* **2007**, 102.
- [57] S. J. Pearton, D. P. Norton, M. P. Ivill, A. F. Hebard, J. M. Zavada, W. M. Chen, I. A. Buyanova, *Journal of Electronic Materials* **2007**, 36, 462-471.
- [58] K. Samanta, S. Dussan, R. S. Katiyar, P. Bhattacharya, *Applied Physics Letters* **2007**, 90.
- [59] S. Singh, P. Thiyagarajan, K. M. Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, B. Tiwari, M. Kottaisamy, M. S. R. Rao, *Journal of Physics D-Applied Physics* **2007**, 40, 6312-6327.
- [60] F. Tuomisto, A. Mycielski, K. Graszka, *Superlattices and Microstructures* **2007**, 42, 218
- [61] S. Venkataraj, N. Ohashi, I. Sakaguchi, Y. Adachi, T. Ohgaki, H. Ryoken, H. Haneda, *Journal of Applied Physics* **2007**, 102.
- [62] Q. Xu, L. Hartmann, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, D. Spemann, M. Grundmann, *Physical Review B* **2007**, 76.
- [63] Q. Xu, H. Schmidt, L. Hartmann, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer, P. Esquinazi, C. Meinecke, M. Grundmann, *Applied Physics Letters* **2007**, 91, 092503.
- [64] W. Xu, Y. Zhou, X. Zhang, D. Chen, Y. Xie, T. Liu, W. Yan, S. Wei, *Solid State Communications* **2007**, 141, 374-377.
- [65] E. Cespedes, G. R. Castro, F. Jimenez-Villacorta, A. de Andres, C. Prieto, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2008**, 20.
- [66] V. S. Dang, S. C. Yu, T. L. Phan, *Journal of the Korean Physical Society* **2008**, 52, 1566-1569.
- [67] H. J. Lin, D. Y. Lin, J. S. Wu, W. C. Chou, C. S. Yang, J. S. Wang, W. H. Lo, *Journal of the Korean Physical Society* **2008**, 53, 98-101.
- [68] J. Stehr, C. Knies, D. M. Hofmann, W. Xu, Y. X. Zhou, X. Y. Zhang, *Journal of the Korean Physical Society* **2008**, 53, 67-70.
- [69] S. U. Yuldashev, H. C. Jeon, T. W. Kang, R. A. Nusretov, I. V. Khvan, V. O. Pelenovich, *Journal of the Korean Physical Society* **2008**, 53, 192-195.
- [70] J. Luo, J. K. Liang, Q. L. Liu, F. S. Liu, Y. Zhang, B. J. Sun, G. H. Rao, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 086106-086103.
- [71] C. Klingshirn, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **2007**, 244, 3027-3073.
- [72] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics* **2005**, 98.
- [73] H. Oppermann, G. Stöver, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1984**, 511, 57-71.
- [74] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, G. Stöver, *Physica Status Solidi A-Applied Research* **1981**, 66, 635-648.
- [75] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, S. 1491-1492.
- [76] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle, *Physical Review B* **2000**, 61, 15019-15027.
- [77] M. H. Sukkar, H. L. Tuller, *Advances in Ceramics* **1982**, 7, 71.
- [78] K. I. Hagemark, *Journal of Solid State Chemistry* **1976**, 16, 293-299.
- [79] C. Jae Shi, Y. Chul Hyun, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1976**, 37, 1149-1151.
- [80] A. W. Sleight, R. Wang in *Solid-State Chemistry of Inorganic Materials*, Vol. 453 Eds.: P. K. Davis, A. J. Jacobson, C. C. Torardi, T. A. Vanderah), **1997**, 323-330.
- [81] G. D. Mahan, *Journal of Applied Physics* **1983**, 54, 3825-3832.
- [82] J. W. Hoffman, I. Lauder, *Transactions of the Faraday Society* **1970**, 66, 2346.
- [83] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, *Physical Review Letters* **1999**, 82, 2552.
- [84] L. E. Halliburton, N. C. Giles, N. Y. Garces, L. Ming, X. Chunchuan, B. Lihai, L. A. Boatner, *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 172108.
- [85] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, K. G. Lynn, *Physical Review Letters* **2007**, 99.
- [86] Y. M. Strzhemechny, H. L. Mosbacker, D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton,
-

- N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, S. Niki, L. J. Brillson, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 2545-2547.
- [87] S. F. J. Cox, E. A. Davis, S. P. Cottrell, P. J. C. King, J. S. Lord, J. M. Gil, H. V. Alberto, R. C. Vilão, J. Piroto Duarte, N. Ayres de Campos, A. Weidinger, R. L. Lichti, S. J. C. Irvine, *Physical Review Letters* **2001**, *86*, 2601.
- [88] C. G. Van de Walle, *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 1012.
- [89] F. Janetzko, *Effekte langreichweitiger Wechselwirkungen in Metalloxiden*, Dissertation, Hannover, **2003**.
- [90] I. O. S. Bloom, *Physica Status Solidi (B)* **1973**, *58*, 561-566.
- [91] J. R. Chelikowsky, *Solid State Communications* **1977**, *22*, 351-354.
- [92] I. Ivanov, J. Pollmann, *Physical Review B* **1981**, *24*, 7275.
- [93] D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, *Physical Review B* **1981**, *24*, 6899.
- [94] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, A. Baldereschi, *Physical Review B* **1995**, *52*, 16977-16980.
- [95] P. Schröer, P. Krüger, J. Pollmann, *Physical Review B* **1993**, *47*, 6971.
- [96] P. Schröer, P. Krüger, J. Pollmann, *Physical Review B* **1994**, *49*, 17092.
- [97] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, *Physical Review B* **1995**, *52*, 14316-14319.
- [98] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag, *Physik Journal* **2006**, *5*, 33-39.
- [99] C. Klingshirn, *Chemphyschem* **2007**, *8*, 782-803.
- [100] L. Gmelin, *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, *56, Mn*, Chemie, Weinheim, **1953**, S. 14.
- [101] L. Gmelin, *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, *56, Mn*, Chemie, Weinheim, **1953**, S. 9.
- [102] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Leipzig, **1999**, p. 55.
- [103] L. Gmelin, *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, *56, Mn*, Chemie, Weinheim, **1953**, S. 39.
- [104] E. M. M. Binnewies, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim, **2002**, S. 684.
- [105] D. Reinen, G. Schwab, V. Günzler, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1984**, *516*, 140-152.
- [106] R. Rigamonti, *Gazz. Chem. Ital.* **1946**, *76*, 474.
- [107] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1966**, *28*, 397.
- [108] W. B. White, McIlvried, K.E., **1966**.
- [109] S. Locmelis, *Chemischer Transport oxidischer Mischphasen mit ZnO, Ga₂O₃ und TiO₂ als Wirtsgitter*, Dissertation, Hannover, **1998**.
- [110] E. Dittler, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1925**, *148*, 332-344.
- [111] J. J. Foster, N. S. Gill, *Journal of the Chemical Society A -Inorganic Physical Theoretical* **1968**, 2625.
- [112] T. Kushida, Y. Tanaka, Y. Oka, *Journal of the Physical Society of Japan* **1974**, *37*, 1341-1348.
- [113] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [114] R. Viswanatha, S. Sapra, S. SenGupta, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6303-6310.
- [115] D. S. McClure, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 2850-2855.
- [116] C. Duboc, T. Phoeung, D. Jouvenot, A. G. Blackman, L. F. McClintock, J. Pécaut, M.-N. Collomb, A. Deronzier, *Polyhedron* **2007**, *26*, 5243-5249.
- [117] H. G. Völz, *Angewandte Chemie* **1975**, *87*, 721-731.
- [118] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, *12*, 539.
- [119] F. Hund, *Angewandte Chemie* **1981**, *93*, 763-771.

- [120] F. Hund, *Chemie Ingenieur Technik* **1966**, 38, 423.
- [121] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Inorganic Pigments*, Wiley Inter Science, **2006**, S. 27.
- [122] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Inorganic Pigments*, Wiley Inter Science, **2006**, S. 53.
- [123] a) K. Nassau, *Color Research and Application* **1987**, 12, 4-26.
b) K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York 2001, S. 29-31, 81-108, 143-152, 155-185, 187-203
- [124] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, **1984**, S. 242-243.
- [125] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [126] Y. Tanabe, S. Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, 9, 766-779.
- [127] Y. Tanabe, S. Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, 9, 753-766.
- [128] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, S. 1420-1424.
- [129] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Inorganic Pigments*, Wiley Inter Science, **2006**, S. 28, 68, 75, 81.
- [130] H. Endriß, *Aktuelle anorganische Buntpigmente*, Vincentz Verlag, Hannover, **1997**, S. 47, 62, 81, 126.
- [131] H. Endriß, *Aktuelle anorganische Buntpigmente*, Vincentz Verlag, Hannover, **1997**, S. 94-112.
- [132] F. W. Billmeyer, M. Saltzmann, *Grundlagen der Farbtechnologie*, 2. Aufl. Muster-Schmidt Verlag, Göttingen, Zürich, **1993**, S. 1-238.
- [133] A. Berger-Schunn, *Praktische Farbmessung*, Göttingen, **1994**, S. 100.
- [134] S. Ito, S. Shimada, A. Tsunashima, K. Kodaira, T. Matsushita, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1978**, 439, 259-264.
- [135] J. Tauc, *Amorphous and liquid semiconductors*, Plenum, London, New York, **1974**.
- [136] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1994**.
- [137] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *Journal of Applied Crystallography* **1985**, 18, 367-370.
- [138] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Leipzig, **1999**.
- [139] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**, S. 45-163.
- [140] R. Grinter, *The Quantum in Chemistry- An Experimentalist's View*, **2005**, S. 28-41.
- [141] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2001**, S. 1-195.
- [142] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361.
- [143] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2001**, S. 97-101.
- [144] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126.
- [145] T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104.
- [146] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [147] E. Fermi, *Z. Phys.* **1928**, 48, 73.
- [148] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [149] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652.
b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
c) S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211.
d) P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J.Phys.Chem.* **1994**, 98, 11623-11627.

- [150] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [151] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2001**, S. 78-84.
- [152] J. Muscat, A. Wander, N. M. Harrison, *Chemical Physics Letters* **2001**, *342*, 397-401.
- [153] S. Locmelis, C. Brünig, M. Binnewies, A. Börger, K. D. Becker, T. Homann, T. Bredow, *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 1965-1971.
- [154] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.
- [155] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1996**, S. 103-118.
- [156] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188.
- [157] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2003**, *64*, 2183-2190.
- [158] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, S. 2002-2003.
- [159] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2007**, S. 471.
- [160] A. Rossberg, H. Oppermann, R. Starke, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1987**, *554*, 151-165.
- [161] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17-26.
- [162] H. Shaked, J. Faber, R. L. Hitterman, *Physical Review B* **1988**, *38*, 11901.
- [163] K. T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M. **1988**, S. 541.
- [164] E. R. Segnit, A. E. Holland, *Journal of the American Ceramic Society* **1965**, *48*, 409-413.
- [165] C. Feldmann, H.-O. Jungk, *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 372-374.
- [166] C. Feldmann, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1301-1303.
- [167] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244.
- [168] R. R. Reeber, *Journal of Applied Physics* **1970**, *41*, 5063-5066.
- [169] B. Hoffmann, *Zeitschrift Fur Physik* **1967**, *206*, 293-&.
- [170] W. H. Strehlow, E. L. Cook, **1973**, *2*, 163-200.
- [171] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-j. Koh, K.-t. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 3912-3918.
- [172] Y. Imai, A. Watanabe, I. Shimono, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2003**, *14*, 149-156.
- [173] Y. Imai, A. Watanabe, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2004**, *15*, 743-749.
- [174] G. A. Waychunas, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **1991**, *25*, 11-68.
- [175] Iskender.Rn, I. A. Drabkin, Emelyano.Lt, Y. M. Ksendzov, *Soviet Physics Solid State, USSR* **1969**, *10*, 2031.
- [176] A. Janotti, C. G. V. de Walle, *Physical Review B* **2007**, *76*.
- [177] P. Gopal, N. A. Spaldin, U. V. Waghmare, *Physical Review B* **2004**, *70*.
- [178] K. Teske, H. Oppermann, G. Stöver, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1984**, *511*, 72-76.
- [179] A. Mycielski, A. Szadkowski, L. Kowalczyk, B. Witkowska, W. Kaliszek, B. Chwalisz, A. Wysmo, *physica status solidi (c)* **2004**, *1*, 884-887.
- [180] L. Gmelin, *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, *56, Mn*, Chemie, Weinheim, **1953**, S. 18.
- [181] J. V. Levinskij, *Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys* Materials Park, OH, Stuttgart, **1997**, S. 1287.
- [182] F. Bloch, *Z. Physik* **1928**, *52*, 555-600

14 Anhang

A Tabellenanhang

Tabelle 14-1: Einfluss des aus der NH_4Cl -Menge m und der Ampullenlänge L abgeleiteten HCl-Partialdrucks^a auf die Gitterkonstanten von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen und den Mangangehalt (Bestimmung mittels EDX); Die Proben wurden alle für 6 Stunden bei 850 °C getempert

m (mg)	L (cm)	p (HCl) (bar)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	x
0.99 ZnO + 0.01 MnO						
3	18	0.37	3.2505(4)	5.2058(4)	47.634(11)	
3	15	0.45	3.24997(19)	5.20534(21)	47.614(5)	
6	18	0.74	3.2498(5)	5.2040(6)	47.598(15)	
6	15	0.89	3.2502(3)	5.2061(3)	47.628(8)	
9	18	1.12	3.2507(3)	5.2060(3)	47.643(8)	
9	15	1.34	3.2499(4)	5.2054(5)	47.612(11)	
0.90 ZnO + 0.10 MnO						
3	18	0.37	3.2632(5)	5.2193(6)	48.130(15)	
3	15	0.45	3.2632(7)	5.2191(7)	48.130(18)	
6	18	0.74	3.2621(6)	5.2180(7)	48.087(17)	
6	15	0.89	3.2630(6)	5.2193(7)	48.124(17)	
9	18	1.12	3.2620(8)	5.2201(9)	48.104(22)	
9	15	1.34	3.2647(10)	5.2223(11)	48.20(3)	
0.80 ZnO + 0.20 MnO						
3	18	0.37	3.2782(6)	5.2377(7)	48.748(18)	
3	15	0.45	3.2775(8)	5.2343(9)	48.693(22)	0.185(5)
6	18	0.74	3.2756(3)	5.2338(4)	48.634(9)	
6	15	0.89	3.2757(5)	5.2343(6)	48.640(15)	0.174(5)
9	18	1.12	3.2758(5)	5.2354(5)	48.653(13)	
9	15	1.34	3.2751(4)	5.2344(4)	48.624(11)	0.171(5)
ZnO			3.249	5.2080(7)	47.632(16)	

^aEs wurde angenommen, dass der HCl-Druck ein Drittel des Gesamtdrucks ausmacht

A1 Tabellen zu 5.1

Tabelle 14-2: Zusammensetzungen und verwendete Oxidmengen nach Einwaage von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen

x	<i>m</i> (ZnO) (g)	<i>m</i> (MnO) (g)
0.001	0.9991	0.0009
0.005	0.996	0.004
0.01	0.9913	0.0087
0.02	0.9825	0.0175
0.03	0.9737	0.0263
0.04	0.9650	0.0350
0.05	0.9561	0.0439
0.06	0.9473	0.0527
0.07	0.9384	0.0616
0.08	0.9295	0.0705
0.09	0.9206	0.0794
0.10	0.9117	0.0883
0.11	0.9027	0.0973
0.12	0.8938	0.1062
0.13	0.8848	0.1152
0.14	0.8757	0.1243
0.15	0.8667	0.1333
0.16	0.8576	0.1424
0.17	0.8485	0.1515
0.18	0.8394	0.1606
0.19	0.8302	0.1698
0.20	0.8211	0.1789
0.22	0.8027	0.1973
0.25	0.7749	0.2251
0.30	0.7280	0.2720

Tabelle 14-3: Gitterkonstanten (a , c , V) von $Zn_{1-x}Mn_xO$ Mischphasen nach Einwaage x und Vergleich der mittels EDX (x') und Gitteraufweitung (x'') bestimmten Zusammensetzung

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	x' (·100)	x'' (·100)
0.001 ^a	--	--	--		
0.01 ^b	3.2502(12)	5.2064(14)	47.63(3)	1	0.7-1.3
0.02	3.2518(3)	5.2080(3)	47.692(7)	1.9	1.7-2.3
0.03	3.2528(4)	5.2084(5)	47.725(12)	2.8	2.3-2.8
0.04	3.2533(13)	5.2091(15)	47.75(4)		2.7-3.2
0.05	3.2544(9)	5.2106(10)	47.791(24)		3.4-3.9
0.06	3.2571(11)	5.2162(13)	47.92(3)		5.5-6.0
0.07	3.25795(24)	5.2140(3)	47.929(7)		5.7-6.2
0.08	3.2590(4)	5.2158(6)	47.976(12)		6.5-7.0
0.09	3.2618(5)	5.2205(6)	48.102(14)		8.6-9.0
0.10	3.26140(15)	5.21800(17)	48.066(4)		8.0-8.4
0.11	3.2631(10)	5.2224(12)	48.16(3)		9.5-10.0
0.12	3.2632(7)	5.2217(8)	48.154(20)		9.4-9.9
0.13	3.2645(4)	5.2209(4)	48.184(11)	10	9.9-10.4
0.14	3.2649(4)	5.2222(5)	48.208(11)		10.3-10.8
0.15	3.2672(10)	5.2245(11)	48.30(3)		11.8-12.3
0.16	3.2671(5)	5.2252(6)	48.303(14)		11.9-12.3
0.17	3.2690(7)	5.2280(7)	48.384(18)		13.2-13.6
0.18	3.27039(23)	5.22877(25)	48.431(6)		14.0-14.4
0.19	3.2716(3)	5.2293(3)	48.473(7)		14.7-15.1
0.20	3.2720(5)	5.2290(6)	48.481(15)	15	14.9-15.2
0.22 ^c	3.28202(24)	5.2413(4)	48.893(7)	22	21.7-22.0
0.25	3.28601(22)	5.2462(3)	49.059(7)	24.5	24.5-24.7
0.3	3.2890(5)	5.2496(8)	49.178(17)		26.4-26.7

Temperbedingungen: ^a 7 Tage, 750 °C, 6 mg NH₄Cl, Gitterkonstanten nicht bestimmt

^b 17 Stunden bei 850 °C, 6 mg NH₄Cl

^c 6 Stunden bei 850 °C, 6 mg NH₄Cl

Tabelle 14-4: Farbkoordinaten ($L^*a^*b^*$), Vergleich zum Standard^{1, 2} (ΔL^* , Δa^* , Δb^*), Buntheit C^* sowie Bunttonwinkel h^*

x'' ($\cdot 100$)	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	C^*	h	Opaz.
0.7-1.3	72.14	26.92	63.39	28.35	-14.27	33.10	68.87	66.99	51
1.7-2.3	66.25	35.70	58.19	22.46	-5.50	27.90	68.27	58.47	54
2.3-2.8	64.27	36.02	47.72	20.48	-5.18	17.43	59.79	52.96	49
2.7-3.2	62.53	36.51	42.47	18.74	-4.69	12.18	56.00	49.32	47
3.4-3.9	61.31	35.21	40.83	17.52	-4.99	10.54	54.07	48.43	45
5.5-6.0	57.05	40.75	42.02	13.26	-0.46	11.73	58.53	45.89	54
5.7-6.2	53.33	42.66	41.87	9.54	1.47	11.58	59.78	44.46	65
6.5-7.0	51.92	43.46	42.07	8.12	2.26	11.78	60.49	44.07	67
8.6-9.0	50.11	44.28	38.05	6.32	3.08	7.77	58.39	40.68	67
8.0-8.4	49.77	44.65	37.78	5.98	3.46	7.49	58.49	40.24	67
9.5-10.0	48.75	44.34	35.75	4.95	3.14	5.46	56.96	38.88	67
9.4-9.9	48.16	44.24	35.01	4.37	3.04	4.72	56.41	38.36	69
9.9-10.4	46.36	43.73	32.68	2.57	2.53	2.39	54.59	36.77	71
10.3-10.8	47.59	43.41	33.24	3.80	2.21	2.95	54.67	37.45	67
11.8-12.3	44.21	42.13	31.52	0.42	0.93	1.23	52.61	36.80	78
11.9-12.3	45.85	42.15	30.05	2.06	0.96	-0.25	51.76	35.49	66
13.2-13.6	42.97	42.17	27.78	-0.83	0.98	-2.51	50.50	33.38	74
14.0-14.4	44.14	41.14	27.21	0.35	-0.06	3.08	49.32	33.48	67
14.7-15.1	41.70	40.85	25.36	-2.10	-0.35	-4.93	48.08	31.83	75
14.9-15.2	42.54	40.57	25.64	-1.26	-0.63	-4.66	47.99	32.29	72
Cd-Rot ³	35.0	51.4	28.9	-8.82	10.2	-1.4	59.0	29.3	--
Fe ₂ O ₃	39.1	31.8	24.7	-4.7	-9.4	-5.6	40.3	37.8	100
TPK ²	43.79	41.19	30.29	--	--	--	51.13	36.33	85

¹ Bedingungen: LAV (Blende 2.5 cm), Over Light/ Over Dark, ohne UV, SCI (mit Glanz)² TPK ist die Bezeichnung der Firma Ferro für deren hergestelltes Zn_{1-x}Mn_xO-basiertes³ Messung des Pulvers, SAV (Blende 0.5 cm), mit UV, SCI (mit Glanz)

A2 Tabellen zu 5.2

Die Einwaage entspricht der aus Kapitel 5.1 gleicher Zusammensetzung (s. Tabelle 14-2)

Tabelle 14-5: Einfluss der Reaktionsdauer auf die Gitterkonstanten von Mischphasen mit 12 % MnO in der Einwaage bei einer Temperatur von 850 °C unter Verwendung von 6 mg NH₄Cl

$t(\text{h})$	$a (\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$x' (\cdot 100)$
6	3.2644(3)	5.2209(4)	48.182(9)	9.9-10.3
48	3.2648(10)	5.2217(11)	48.20(3)	9.8-10.8
96	3.2631(3)	5.2191(5)	48.125(9)	8.9-9.4

Tabelle 14-6: Einfluss der Reaktionsdauer auf die Gitterkonstanten von Mischphasen mit 12 % MnO in der Einwaage bei einer Temperatur von 950 °C unter Verwendung von 6 mg NH₄Cl

$t(\text{h})$	$a (\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$x' (\cdot 100)$
6	3.2664(3)	5.2233(5)	48.262(9)	11.2-11.6
48	3.2664(4)	5.2238(5)	48.267(12)	11.2-11.7
96	3.2630(10)	5.2202(15)	48.13(3)	8.7-9.7

Tabelle 14-7: Einfluss der Reaktionsdauer auf Farbwerte von Mischphasen mit 12 % MnO in der Einwaage bei einer Temperatur von 850 °C unter Verwendung von 6 mg NH₄Cl

$t(\text{h})$	L^{*x}	a^*	b^*	C^*	h
6	41.6	43.4	35.9	56.3	39.7
48	39.2	41.2	28.8	50.2	35.0
96	38.8	39.1	26.1	47.0	33.7

^xMessbedingungen: Pulver, Reflexion, SAV, ohne UV, mit Glanz

Tabelle 14-8: Einfluss der Reaktionsdauer auf Farbwerte von Mischphasen mit 12 % MnO in der Einwaage bei einer Temperatur von 850 °C unter Verwendung von 6 mg NH₄Cl

$t(\text{h})$	L^*	a^*	b^*	C^*	h
6	35.4	39.4	25.4	46.8	32.8
48	31.9	33.3	18.0	37.8	28.4

A3 Tabelle zu 5.3

Tabelle 14-9: Einfluss von niedrigen Temperaturen (200-300-400 °C) bei 2- und 4-wöchigem Tempern auf die Gitterkonstanten (a , c und V) für eine Ausgangsmischung von 10 % MnO und 90 % ZnO (und 6 mg NH₄Cl)

$t(\text{Wochen})$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$x (\cdot 100)$	weitere Phasen
ZnO	3.2484(4)	5.2031(5)	47.548(12)		--
$T = 200\text{ °C}$					
2	3.24769(23)	5.2031(3)	47.527(6)	-0.81	MnO
4	3.24829(18)	5.20397(21)	47.553(5)	-0.38	MnO
$T = 300\text{ °C}$					
2	3.2499(4)	5.2080(5)	47.637(11)	1.01	MnO
4	3.2499(8)	5.2065(10)	47.623(23)	0.78	MnO
$T = 400\text{ °C}$					
2	3.2627(7)	5.2214(8)	48.137(20)	9.27	MnO
4	3.2621(4)	5.2186(5)	48.092(12)	8.53	MnO

A4 Tabellen zu 5.4

Tabelle 14-10: Einfluss der Abkühlrate auf die Gitterkonstanten von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; die Proben wurden mit 6 mg NH_4Cl vor dem Abkühlen 5.5 h bei 850 °C getempert

Abkühlrate	5 °/h	10 °/h	50 °/h	ca. „1500 °/h“ ^a
$a(\text{Å})$	3.2617(3)	3.2615(4)	3.2622(4)	3.2625(6)
$c(\text{Å})$	5.2187(3)	5.2182(4)	5.2194(3)	5.2196(6)
$V(\text{Å}^3)$	48.082(9)	48.072(10)	48.104(9)	48.115(15)
$x' (-100)$	8.2-8.5	8.0-8.4	8.6-8.9	8.7-9.2

Tabelle 14-11: Farbwerte^a von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ -Mischphasen nach unterschiedlichen Abkühlraten

Abkühlrate	5 °/h	10 °/h	50 °/h	ca. „1500 °/h“ ^a
L^*	44.0	42.3	43.5	43.2
a^*	44.5	42.7	44.6	43.9
b^*	38.4	31.1	37.8	37.0
C^*	58.8	52.9	58.4	57.4
h	40.8	36.1	40.3	40.1

^a Die Farbmessungen erfolgten direkt am Pulver, wofür die Proben gemahlen wurden.
Bedingungen: SAV, Reflektion, ohne UV, mit Glanz

A5-1Tabellen zu 5.5.1

Ziel:



Versuchsreihe a), b) und c)

Tabelle 14-12: Zusammensetzung und Einwaage von $\text{Zn}_{1-x} \text{ Mn}_x \text{ O}_{1-y} \text{ S}_y$ -
Mischungen aus Kapitel 5.5.1

x	y	m(ZnO) (g)	m(MnO) (g)	m(ZnS) (g)
0	0.02	0.976	--	0.024
0	0.04	0.952	--	0.048
0	0.06	0.929	--	0.071
0	0.08	0.906	--	0.094
0.02	0.02	0.959	0.017	0.024
0.04	0.02	0.941	0.035	0.024
0.06	0.02	0.923	0.052	0.024
0.08	0.02	0.906	0.070	0.024
0.10	0.02	0.888	0.087	0.024
0.12	0.02	0.870	0.106	0.024
0.14	0.02	0.852	0.124	0.024
0.16	0.02	0.834	0.142	0.024
0.18	0.02	0.815	0.160	0.024
0.1	0	0.912	0.089	--
0.1	0.02	0.888	0.088	0.024
0.1	0.04	0.864	0.088	0.048
0.1	0.06	0.841	0.087	0.072
0.1	0.08	0.817	0.087	0.095

Tabelle 14-13: Gitterkonstanten der $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$ -Mischphasen aus Kapitel 5.5.1

x	y	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	weitere	x' (·100)
	ZnO	3.2491(3)	5.2050(3)	47.586(8)		
0	0.02	3.2500(5)	5.2038(6)	47.601(15)	ZnS (Blende)	
0	0.04	3.2498(7)	5.2068(7)	47.623(18)	ZnS (Blende)	
0	0.06	3.2492(4)	5.2044(4)	47.582(11)	ZnS (Blende)	
0	0.08	3.2499(12)	5.2048(14)	47.61(3)	ZnS (Blende)	
0.02	0.02	3.2527(9)	5.2105(10)	47.740(25)	ZnS (Blende)	2.71
0.04	0.02	3.2558(5)	5.2117(5)	47.843(12)	ZnS (Blende)	4.41
0.06	0.02	3.2585(8)	5.2141(10)	47.946(23)	ZnS (Blende)	6.12
0.08	0.02	3.2605(8)	5.2143(9)	48.006(22)	ZnS (Blende)	7.11
0.10	0.02	3.2649(8)	5.2208(9)	48.194(21)	ZnS (Blende) ^b	10.21
0.12	0.02	3.2675(7)	5.2245(7)	48.305(18)	ZnS (Blende) ^b	12.05
0.14	0.02	3.2697(3)	5.2258(3)	48.382(8)	--	13.32
0.16	0.02	3.2757(17)	5.2307(19)	48.61(5)	--	17.09
0.18	0.02	3.2770(7)	5.2342(8)	48.678(20)	--	18.21
0.1	0	3.2640(6)	5.2210(7)	48.170(16)	--	9.82
0.1	0.02	3.2649(3)	5.2209(4)	48.195(9)	ZnS (Blende)	10.23
0.1	0.04	3.2646(8)	5.2221(9)	48.199(23)	ZnS (Blende)	10.30
0.1	0.06	3.2650(5)	5.2216(6)	48.205(15)	ZnS (Blende)	10.40
0.1	0.08	3.2646(11)	5.2217(13)	48.19(3)	ZnS (Blende)	10.15

^aTemperbedingungen: 3 Tage bei 850 °C mit Jod^bsehr schwache Intensität

Tabelle 14-14:Farbwerte^a und Opazität der $Zn_{1-x}Mn_xO_{1-y}S_y$ -Mischphasen aus Kapitel 5.5.1

x	y	L^*	a^*	b^*	C^*	h	Opazität
0	0.02	89.9	-2.0	21.2	21.3	95.4	66
0	0.04	87.2	-0.4	27.7	27.7	90.8	73
0	0.06	91.5	-3.0	17.8	18.0	99.8	66
0	0.08	90.6	-2.9	20.6	20.8	98.0	70
0.02	0.02	67.9	29.2	60.3	67.0	64.2	78
0.04	0.02	60.7	39.7	54.5	67.4	53.9	65
0.06	0.02	56.2	42.4	50.5	66.2	50.2	70
0.08	0.02	54.0	42.6	42.7	60.3	45.0	61
0.10	0.02	47.0	41.8	36.0	55.1	40.7	77
0.12	0.02	43.3	35.5	31.0	47.1	41.2	91
0.14	0.02	42.5	37.8	29.1	47.7	37.6	87
0.16	0.02	43.4	38.9	26.5	47.1	34.3	71
0.18	0.02	39.8	32.9	24.4	41.0	36.6	93
0.1	0.02	48.4	42.2	36.8	56.1	41.1	67
0.1	0.04	48.1	42.1	36.6	55.9	40.9	73
0.1	0.06	51.0	42.4	39.5	58.0	43.0	70
0.1	0.08	49.0	36.8	34.6	50.5	43.2	88

^aMessbedingungen: LAV, Over Light / Over Dark, ohne UV, mit Glanz

A5-2Tabellen zu 5.5.2

Tabelle 14-15: Zusammensetzung und Einwaage von $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$ - und $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ - Mischungen der 1. Stufe aus Kapitel 5.5.2 sowie Gitterkonstanten der Produkte ^a

x	y	$m(\text{ZnO})$ (g)	$m(\text{MnO})/$ $m(\text{ZnS})$	a (Å)	c (Å)	$V(\text{Å}^3)$	weitere Phasen
--	--			3.2484(4)	5.2031(5)	47.548(12)	
--	0.02	1.074	0.026 g ZnS	3.2497(7)	5.2066(8)	47.618(19)	ZnS(Blende)
--	0.04	1.048	0.052 g ZnS	3.2503(7)	5.2070(8)	47.638(20)	--
0.1	--	1.003	0.097 g MnO	3.2635(8)	5.2205(9)	48.152(22)	--

^aTemperbedingungen: $\text{ZnO}_{1-y}\text{S}_y$: 5 Tage, 950 °C, Brom als Mineralisator

Tabelle 14-16: Zusammensetzung und Einwaagen $m(1)$ und $m(2)$ von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$ -Mischungen aus vordotiertem Wirtsgitter (1) und zweitem Dotierungsreagenz (2) der Proben der 2. Stufe aus Kapitel 5.5.2

	x	y	$m(1)$	$m(2)$	gewünschtes Produkt
S1	0.1	~0.02	0.912 g $\text{ZnO}_{0,98}\text{S}_{0,02}$	0.088 g MnO	$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,982}\text{S}_{0,018}$
S2	0.1	~0.04	0.912 g $\text{ZnO}_{0,96}\text{S}_{0,04}$	0.088 g MnO	$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,964}\text{S}_{0,036}$
S3	~0.1	0.02	0.976 g $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$	0.024 g ZnS	$\text{Zn}_{0,902}\text{Mn}_{0,098}\text{O}_{0,98}\text{S}_{0,02}$
S4	~0.1	0.04	0.952 g $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$	0.048 g ZnS	$\text{Zn}_{0,904}\text{Mn}_{0,096}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$

Tabelle 14-17: Gitterkonstanten von $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,98}\text{S}_{0,02}$ - und $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ - Mischphasen, die über zwei verschiedene Routen hergestellt wurden

	gewünschtes Produkt ^a	a (Å)	c (Å)	$V(\text{Å}^3)$	w
S1	$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,982}\text{S}_{0,018}$	3.2628(11)	5.2190(13)	48.12(3)	--
S2	$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,964}\text{S}_{0,036}$	3.2618(17)	5.2170(19)	48.07(5)	--
S3	$\text{Zn}_{0,902}\text{Mn}_{0,098}\text{O}_{0,98}\text{S}_{0,02}$	3.2624(7)	5.2187(7)	48.102(16)	--
S4	$\text{Zn}_{0,904}\text{Mn}_{0,096}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$	3.26178(23)	5.2181(3)	48.078(6)	ZnS ^b

^aTemperbedingungen: 5 Tage, 950 °C, Brom als Mineralisator

^bsehr geringe Intensität

Tabelle 14-18: Farbwerte^a von $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,98}\text{S}_{0,02}$ - und $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{0,96}\text{S}_{0,04}$ -Mischphasen, die über zwei verschiedene Routen hergestellt wurden

	L^*	a^*	b^*	C^*	h
TPK	45.2	41.9	37.3	56.0	41.7
S1	32.4	30.5	15.2	34.1	26.5
S2	33.9	25.6	13.4	28.9	27.5
S3	34.5	35.6	19.8	40.7	29.1
S4	32.8	34.6	18.5	39.2	28.1

^aMessbedingungen: SAV, Reflektion, ohne UV, mit Glanz

A6 Tabellen zu 5.6

Ziel:



GI 14-1

Tabelle 14-19: Zusammensetzung und Einwaagen m von Ausgangsmischungen nach Gleichung 14-1

Zn/Mn	x	z	m (ZnO) (g)	m (MnO) (g)	m (MgO) (g)
99/1	0.01	0	0.9913	0.0087	0
99/1	0.0095	0.05	0.96606	0.00851	0.02544
88/12	0.12	0	0.8938	0.1062	0
88/12	0.114	0.05	0.87071	0.10350	0.02579
80/20	0.20	0	0.8211	0.1789	0
80/20	0.19	0.05	0.79968	0.17427	0.02606
70/30	0.30	0	0.7280	0.2720	0
70/30	0.285	0.05	0.70881	0.26480	0.02639
65/35	0.35	0	0.6806	0.3194	0
65/35	0.3325	0.05	0.66248	0.31095	0.02657

Tabelle 14-20: Gitterkonstanten von $Zn_{1-x-z}Mn_xMg_zO$ -Mischphasen mit $z = 0$ und $z = 0.05$ (x und z nach Einwaage), es wurden jeweils 6 mg NH_4Cl verwendet

Zn/Mn	x	z	t (h)	a (Å)	c(Å)	V(Å ³)
99/1	0.01	0	6.5	3.25103(10)	5.20564(14)	47.6482(20)
99/1	0.0095	0.05	6.5	3.25074(18)	5.2010(3)	47.597(4)
99/1	0.01	0	48	3.25009(16)	5.20558(24)	47.620(3)
99/1	0.0095	0.05	48	3.25075(10)	5.20123(14)	47.5996(19)
88/12	0.12	0	6.5	3.26445(24)	5.2208(4)	48.183(5)
88/12	0.114	0.05	6.5	3.26425(3)	5.2170(3)	48.141(4)
88/12	0.12	0	48	3.26324(10)	5.21943(15)	48.1341(21)
88/12	0.114	0.05	48	3.26182(9)	5.21368(13)	48.0391(18)
80/20	0.20	0	6.5	3.2761(4)	5.2355(10)	48.665(9)
80/20	0.19	0.05	6.5	3.2779(3)	5.2306(6)	48.673(6)
80/20	0.20	0	48	3.27228(3)	5.2306(3)	48.505(3)
80/20	0.19	0.05	48	3.2681(3)	5.2204(4)	48.287(6)
70/30	0.30	0	6.5	3.2829(4)	5.2436(6)	48.940(9)
70/30	0.285	0.05	6.5	3.2822(5)	5.2370(10)	48.858(10)
70/30	0.30	0	48	3.28499(17)	5.24568(25)	49.023(3)
70/30	0.285	0.05	48	3.2793(3)	5.2337(7)	48.741(7)
65/35	0.35	0	6.5	3.28681(4)	5.24801(9)	49.0992(10)
65/35	0.3325	0.05	6.5	3.28081(11)	5.23562(24)	48.8047(24)
65/35	0.35	0	48	3.28611(11)	5.24642(24)	49.0633(24)
65/35	0.3325	0.05	48	3.27967(4)	5.23364(6)	48.7522(8)

Tabelle 14-21: Farbwerte^a von $Zn_{1-x-z}Mn_xMg_zO$ -Mischphasen mit $z = 0$ und $z = 0.05$ (x und z nach Einwaage)

Zn/Mn	x	z	t (h)	L^*	a^*	b^*	C^*	h
99/1	0.01	0	6.5	62.7	33.8	62.0	70.6	61.4
99/1	0.0095	0.05	6.5	73.0	25.4	72.5	76.9	70.7
99/1	0.01	0	48	60.2	35.4	58.1	67.1	58.6
99/1	0.0095	0.05	48	69.4	30.7	68.9	75.5	66.0
88/12	0.12	0	6.5	42.5	42.7	36.3	56.0	40.3
88/12	0.114	0.05	6.5	51.0	46.5	51.7	69.6	48.0
88/12	0.12	0	48	38.6	42.4	30.5	52.3	35.8
88/12	0.114	0.05	48	48.6	46.3	46.1	65.3	44.9
80/20	0.20	0	6.5	36.9	40.8	28.1	49.5	34.5
80/20	0.19	0.05	6.5	43.0	47.0	39.3	61.3	39.9
80/20	0.20	0	48	34.4	36.7	22.3	42.9	31.2
80/20	0.19	0.05	48	43.3	46.0	38.8	60.2	40.1
70/30	0.30	0	6.5	33.6	35.3	23.0	42.1	33.1
70/30	0.285	0.05	6.5	42.2	37.4	35.5	51.6	43.5
70/30	0.30	0	48	33.1	32.3	21.3	38.7	33.4
70/30	0.285	0.05	48	37.3	41.4	30.0	51.1	35.9
65/35	0.35	0	6.5	31.6	32.0	22.3	39.0	34.9
65/35	0.3325	0.05	6.5	41.3	30.3	33.3	45.0	47.7
65/35	0.35	0	48	30.3	29.6	16.3	33.7	28.8
65/35	0.3325	0.05	48	37.7	37.6	28.6	47.3	37.2

^aTemperbedingungen: 2 Tage bei 850 °C, 6 mg NH₄Cl

Messbedingungen: LAV, Over Light / Over Dark, ohne UV, mit Glanz

Tabelle 14-22: Farbwerte^a von $Zn_{0,95-x}Mn_xMg_{0,05}O$ -Mischphasen

Zn/Mn	x (·100)	L^*	a^*	b^*	C^*	h	Opazität
99/1	0.95	75.8	19.3	69.7	72.3	74.5	59.3
98/2	1.9	73.3	26.6	66.4	71.5	68.1	54.5
97/3	2.85	67.3	32.4	66.3	73.8	64	71.3
96/4	3.8	66	34.7	65.6	74.2	62.2	71.3
95/5	4.75	64	40.7	65	78	58.5	67.8
94/6	5.7	63.8	41	62.8	75.1	56.8	64.4
93/7	6.65	61.4	43.4	60.4	74.4	54.3	68.3
92/8	7.6	60	41.3	59.1	72.1	55.1	74.3
91/9	8.55	60.3	43.7	59.5	73.8	53.7	71.8
90/10	9.5	59.7	43.1	58.5	72.7	53.5	71.4
89/11	10.45	60.2	44.6	58.6	73.6	52.7	67.6
88/12	11.4	59.4	45	57.5	73.1	51.9	69.5
80/20	19.0	55.2	46.9	48.3	67.4	45.9	67.5
70/30	28.5	50.8	47.8	41.9	63.6	41.3	72
85/15	TPK	43.8	41.2	30.3	51.2	36.3	85.2

^aMessbedingungen: LAV, Over Light / Over Dark, ohne UV, mit Glanz

A7 Tabellen zu 5.7

Tabelle 14-23: Einfluss unterschiedlicher Temperaturen und Temperzeiten auf die Gitterkonstanten von ZnO, es wurden jeweils 6 mg NH₄Cl verwendet

Temperbedingungen	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
ungetempert	3.2484(4)	5.2031(5)	47.548(12)
6.5 h, 850 °C	3.2481(8)	5.2044(9)	47.551(22)
6.5 h, 950 °C	3.2514(7)	5.2097(8)	47.697(20)
50 h, 850 °C	3.2504(6)	5.2051(7)	47.625(16)
50 h, 950 °C	3.2496(5)	5.2048(6)	47.599(15)
98 h, 850 °C	3.24846(19)	5.20384(22)	47.556(5)
98 h, 950 °C	3.2498(3)	5.2044(3)	47.601(7)

Tabelle 14-24: Einfluss der Temperbedingungen von ZnO auf die Farbwerte^a L^* , a^* , b^* , C^* , und h

Temperbedingungen	L^*	a^*	b^*	C^*	h
ungetempert	98.1	-0.4	1.1	1.1	108
6.5 h, 850 °C	96.1	-0.1	4.7	4.7	91
6.5 h, 950 °C	91.7	-0.5	17.5	20.5	91
50 h, 850 °C	95.2	-0.2	5.9	5.9	92
50 h, 950 °C	85.7	-0.8	18.1	18.1	93
98 h, 850 °C	94.3	-0.2	7.4	7.4	92
98 h, 950 °C	84.2	-0.6	19.8	19.8	92

^aMessbedingungen: SAV, Reflektion, ohne UV, mit Glanz**Tabelle 14-25:** Ergebnisse der Teilchengrößemessungen^a von ungetempertem ZnO sowie unterschiedlich getemperten ZnO-Pulvern

Temperbedingungen	x_{10} (µm)	x_{50} (µm)	x_{90} (µm)
ZnO	0.35	0.85	1.81
6.5 h, 850 °C	9.13	24.08	44.71
6.5 h, 950 °C	11.32	29.73	57.37
50 h, 850 °C	10.22	27.80	53.60
50 h, 950 °C	5.18	23.45	61.73
98 h, 850 °C	10.43	28.83	58.94
98 h, 950 °C	4.15	22.66	63.3

^aDie Dispersionsdauer in Ethanol betrug 120 Minuten.

A8 Tabelle zu 6

Tabelle 14-26: Farbwerte^a L^* , a^* , b^* und h für ungemahlenes sowie gemahlene $Zn_{0.87}Mn_{0.13}O$

t (min) ^a	L^*	a^*	b^*	h
0	34.8	34.5	22.4	33
5	46.6	33.8	42.2	50
10	46.5	28.5	39.5	54.3
30	46.2	23.1	37.6	58.4
60	45.8	16.8	33.7	63.5
99	46.4	16.5	36.8	66

^aMessbedingungen: SAV, Reflektion, ohne UV, mit Glanz^bMahldauer ohne Pausen

A9 Tabellen zu 7.1

Tabelle 14-27: Eingewogene Mengen ZnO und MnO für jeweils 3g

Zn/Mn	%MnO	$m(ZnO)$ (g)	$m(MnO)$ (g)
49	2	2.94755	0.05243
7	12	2.68134	0.31866
4	20	2.46325	0.53675
3	24	2.35252	0.64749
2	33	2.08951	0.91102
1	50	1.6031	1.39737
0.5	67	1.09382	1.90647

Tabelle 14-28: Gitterkonstanten der getemperten Presslinge mit unterschiedlichem Mn-Gehalt

x ($\cdot 100$)	Phasen	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	x' ($\cdot 100$)
2	ZnO	3.2530(8)	5.2097(12)	47.742(24)	2.74
12	ZnO	3.2702(18)	5.2297(21)	48.43(5)	14.12
20	ZnO	3.2814(15)	5.2384(17)	48.85(4)	21.06
24	ZnO, MnO	3.2901(18)	5.250(3)	49.22(5)	27.17
33	ZnO, MnO	3.2962(7)	5.2575(10)	49.469(22)	31.29
50 ^a	ZnO, MnO	3.2893(8)	5.2482(9)	49.176(22)	26.45
67	MnO	--	--	--	

^aTemperbedingungen: 4 Tage, 1250 °C, 3 Tage 1530 °C

^bBei dieser Probe konnten nur sieben (im Vergleich zu sonst 11) Reflexe für die Verfeinerung der Gitterkonstanten verwendet werden, was die Gitterkonstanten ungenauer macht.

Tabelle 14-29: Farbwerte^a von gemahlene Pulverpresslingen Zn_{1-x}Mn_xO mit unterschiedlichem Mangangehalt

x ($\cdot 100$)	L*	a*	b*	C*	h
TPK	46.9	40.6	36.9	54.9	42.2
2	45.6	37.6	35.6	51.7	43.4
12	33.8	27.9	18.3	33.3	33.2
20	27.5	15.6	7.3	17.2	25.3
24	27.5	16.3	7.7	18.1	25.1

^aMessbedingungen: SAV, Reflektion, ohne UV, mit Glanz

A10 Tabellen zu 7.2

Tabelle 14-30: Eingewogene Mengen ZnO und MnO der Proben mit den unterschiedlichen Zieltemperaturen T aus Kapitel 7.2

T (°C)	% ZnO	% MnO	m (ZnO) (g)	m (MnO) (g)	m (MnO) (g)
1530	98	2	2.94755	0.05243	0.05243
1300	98	2	2.94757	0.05243	0.05253
1100	98	2	2.94759	0.05243	0.05246
1530	88	12	2.68134	0.31868	0.31866
1300	88	12	2.68139	0.31868	0.31867
1100	88	12	2.68138	0.31868	0.31872
1530	80	20	2.46325	0.53673	0.53675
1300	80	20	2.46336	0.53673	0.53678
1100	80	20	2.46335	0.53673	0.53674
1530	76	24	2.35252	0.64749	0.64749
1300	76	24	2.35256	0.64749	0.64749
1100	76	24	2.35255	0.64749	0.64745

Tabelle 14-31: Gitterkonstanten und Mangengehalt x für 2%, 12%, 20% und 24% MnO in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

T (°C)	Phasen	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	x ($\cdot 100$)
2 % MnO					
1100 ^a	ZnO	3.2524(13)	5.2101(15)	47.73(4)	2.55
1300 ^b	ZnO	3.2525(7)	5.2099(8)	47.731(21)	2.56
1530 ^c	ZnO	3.2530(8)	5.2097(12)	47.742(24)	2.74
12 % MnO					
1100	ZnO	3.2689(6)	5.2277(7)	48.378(18)	13.26
1300	ZnO	3.2678(6)	5.2255(10)	48.326(20)	12.40
1530	ZnO	3.2702(18)	5.2297(21)	48.43(5)	14.12
20 % MnO					
1100	ZnO	3.2771(10)	5.2350(169)	48.69(3)	18.41
1300	ZnO	3.2803(7)	5.2397(11)	48.828(21)	20.69
1530	ZnO	3.2814(15)	5.2384(17)	48.85(4)	21.06
24 % MnO					
1100	ZnO, MnO	3.2854(6)	5.2436(9)	49.018(18)	23.83
1300	ZnO, MnO	3.2895(13)	5.2497(20)	49.20(4)	26.84
1530	ZnO, MnO	3.2901(18)	5.250(3)	49.22(5)	27.17

Temperbedingungen:

^a 7 Tage, 1100 °C (gilt für alle Proben bei 1100 °C)^b 4 Tage bei 1250 °C, anschl. 3 Tage bei 1300 °C (gilt für alle Proben bei 1300 °C)^c 4 Tage bei 1250 °C, anschl. 3 Tage bei 1530 °C (gilt für alle Proben bei 1530 °C)

Tabelle 14-32: Farbwerte ^a von gemahlene Presslingen Zn_{1-x}Mn_xO (mit x = 0.02; 0.12; 0.20 und 0.24)

	<i>L</i> *	<i>a</i> *	<i>b</i> *	<i>C</i> *	<i>h</i>
x = 0.02					
1100 ^a	50.4	36.7	42.5	56.1	49.2
1300 ^b	49.8	36.6	38.7	53.3	46.6
1530 ^c	45.6	37.6	35.6	51.7	43.4
x = 0.12					
1100	36.8	30.2	20.3	36.4	34.0
1300	32.9	26.2	14.2	29.8	28.3
1530	33.8	27.9	18.3	33.3	33.2
x = 0.20					
1100	31.5	28.0	15.6	32.1	29.1
1300	28.4	22.0	11.2	24.7	27.0
1530	27.5	15.6	7.3	17.2	25.3
x = 0.24					
1100	33.0	26.8	16.8	31.6	32.0
1300	27.0	15.4	6.5	16.8	23.0
1530	27.5	16.3	7.7	18.1	25.1

^aMessbedingungen: SAV, Reflektion, ohne UV, mit Glanz

A11 Tabellen zu 7.3

Tabelle 14-33: Einwaagen der Temperreihe aus 7.3

t (d)	% ZnO	% MnO	m (ZnO) (g)	m (MnO) (g)
3	88	12	2.68134	0.31866
6	88	12	2.68160	0.31860
8	88	12	2.68170	0.31870

Tabelle 14-34: Gitterkonstanten von Mischungen mit 88 % ZnO und 12 % MnO, die unterschiedlich lange getempert wurden

t (d)	Phasen	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
3	ZnO	3.2680(12)	5.2263(12)	48.34(3)
6	ZnO	3.2672(15)	5.2238(13)	48.29(4)
8	ZnO	3.2668(8)	5.2249(8)	48.289(22)

Tabelle 14-35: Farbwerte von Mischungen mit 88 % ZnO und 12 % MnO, die unterschiedlich lange getempert wurden

t (d)	L^*	a^*	b^*	C^*	h
3	33.8	27.9	18.3	33.3	33.2
6	29.1	26.5	13.5	29.8	26.9
8	29.9	25.3	12.8	28.3	26.8

A12 Tabellen zu 7.4

Tabelle 14-36: Zusammensetzungen und Einwaagen der $Zn_{1-x-z}Mn_xMg_zO$ Proben

Zusammensetzung (%)			$m(ZnO)$	$m(MnO)$	$m(MgO)$
ZnO	MnO	MgO	(g)	(g)	(g)
76	19	5	2.3991	0.52318	0.07831
86.4	8.6	5	2.69001	0.23323	0.07718
83.6	11.4	5	2.61239	0.3106	0.07733
90	6.4	3.6	2.77322	0.17199	0.05493
33.33	33.33	33.33	1.26814	1.10495	0.62785
90	6.4	3.6	2.77313	0.1719	0.05493
50	25	25	1.78233	0.77674	0.44132
25	25	50	1.04823	0.9137	1.03841

Tabelle 14-37: Gitterkonstanten von $Zn_{1-x-z}Mn_xMg_zO$ -Mischphasen

Zn/Mn	Zusammensetzung (%)			Phasen	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
	ZnO	MgO	MnO				
14	90	3.6	6.4	hexagonal	3.2682(12)	5.2185(13)	48.27(3)
10	86.4	5	8.6	hexagonal	3.2649(9)	5.2166(9)	48.156(24)
7	83.6	5	11.4	hexagonal	3.2682(5)	5.2197(8)	48.282(16)
4	76	5	19	hexagonal	3.2765(4)	5.2297(6)	48.622(11)
2	50	25	25	hexagonal, kubisch	3.2777(5)	5.2209(4)	48.575(14)
1	33.33	33.33	33.33	kubisch	--	--	--
1	25	50	25	kubisch	--	--	--

^aTemperbedingungen: 4 Tage bei 1250 °C, anschließend 3Tage bei 1530 °C

Tabelle 14-38: Farbwerte ^a von gemahlene $Zn_{0.95-x}Mn_xMg_{0.05}O$ -Presslingen

Zn/Mn	ZnO	MgO	MnO	L^*	a^*	b^*	C^*	h
14	90	3.6	6.4	42.9	40.3	31.1	50.9	37.7
4	76	5	19	33.2	32.1	18.3	37.0	29.7

^aMessbedingungen: SAV, Reflektion, ohne UV, mit Glanz

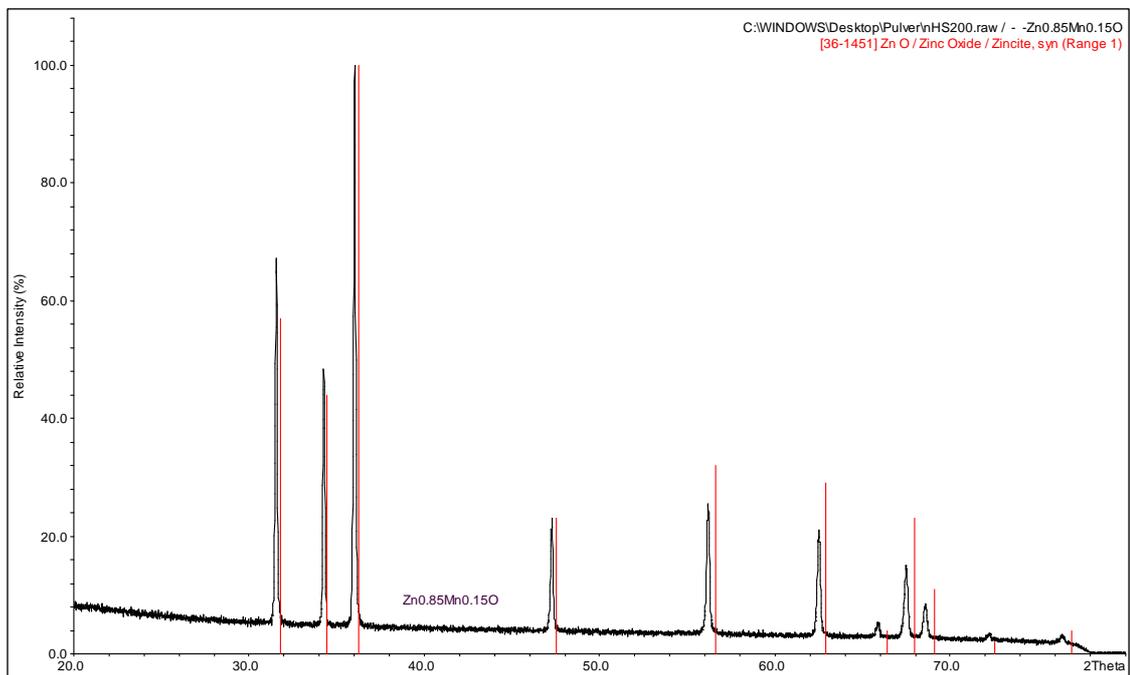
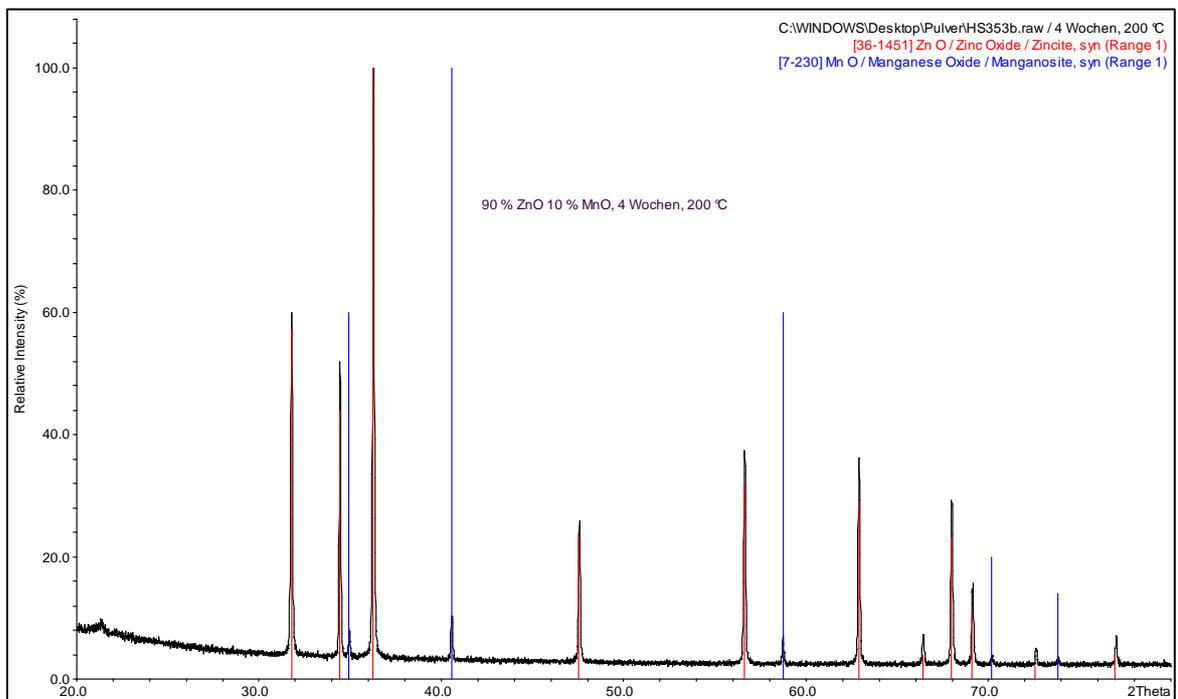
A13 Tabellen zu Kapitel 8

Tabelle 14-39: Zusammensetzung der Zielprodukte, die Einwaagen m der Acetate (ac) und Versuchsbedingungen (Schutzgasbedingungen ja oder nein (Ar))

Ziel-Produkt	$m(\text{Znac})$ (g)	$m(\text{Mnac})$ (g)	Schutzgas Ar
ZnO	2.919	--	nein
MnO	--	3.260	nein
MnO	--	3.431	ja
$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$	1.752	0.218	nein
$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$	1.752	0.218	nein
$\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$	2.336	0.652	nein
$\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$	2.336	0.652	ja

Tabelle 14-40: Zielprodukte, sowie die Farbe und Gitterkonstanten der tatsächlich erhaltenen Phasen

Ziel-Produkt	Farbe	Phasen	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
ZnO	weiß	ZnO	3.2491(5)	5.2040(12)	47.575(11)
MnO	dunkelbraun/ schwarz	Mn_3O_4			
MnO	braun	Mn-Acetat			
$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$	braun	ZnO	3.2483(8)	5.2039(12)	47.551(24)
$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$	braun	ZnO unklar	3.2497(12)	5.2032(13)	47.59(3)
$\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$	braun	ZnO	3.2503(16)	5.2035(18)	47.61(4)
$\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}$	beige	ZnO	3.2504(14)	5.207(3)	47.64(3)

B Pulverdiffraktogramme**Abb. 14-1:** Pulverdiffraktogramm eines Pulvers der Zusammensetzung $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$ **Abb. 14-2:** Pulverdiffraktogramm einer Mischung von 90 % ZnO und 10 % MnO, die 4 Wochen bei 200 °C getempert wurde

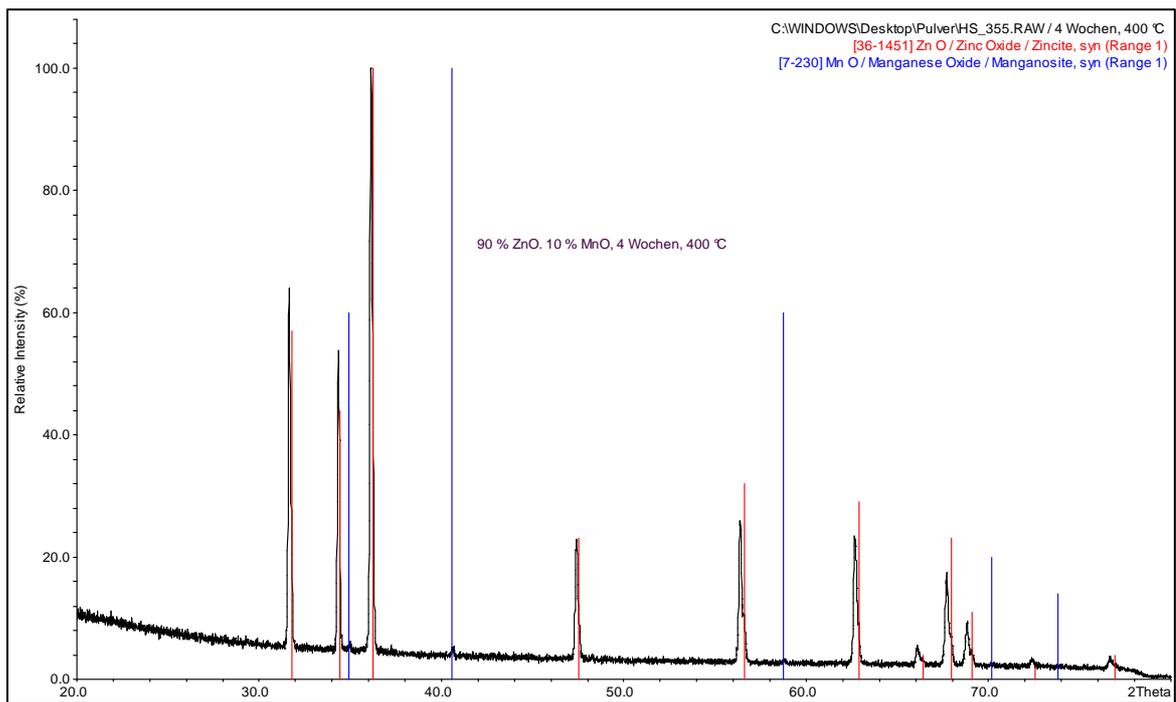


Abb. 14-3: Pulverdiffraktogramm einer Mischung von 90 % ZnO und 10 % MnO, die 4 Wochen bei 400 °C getempert wurde

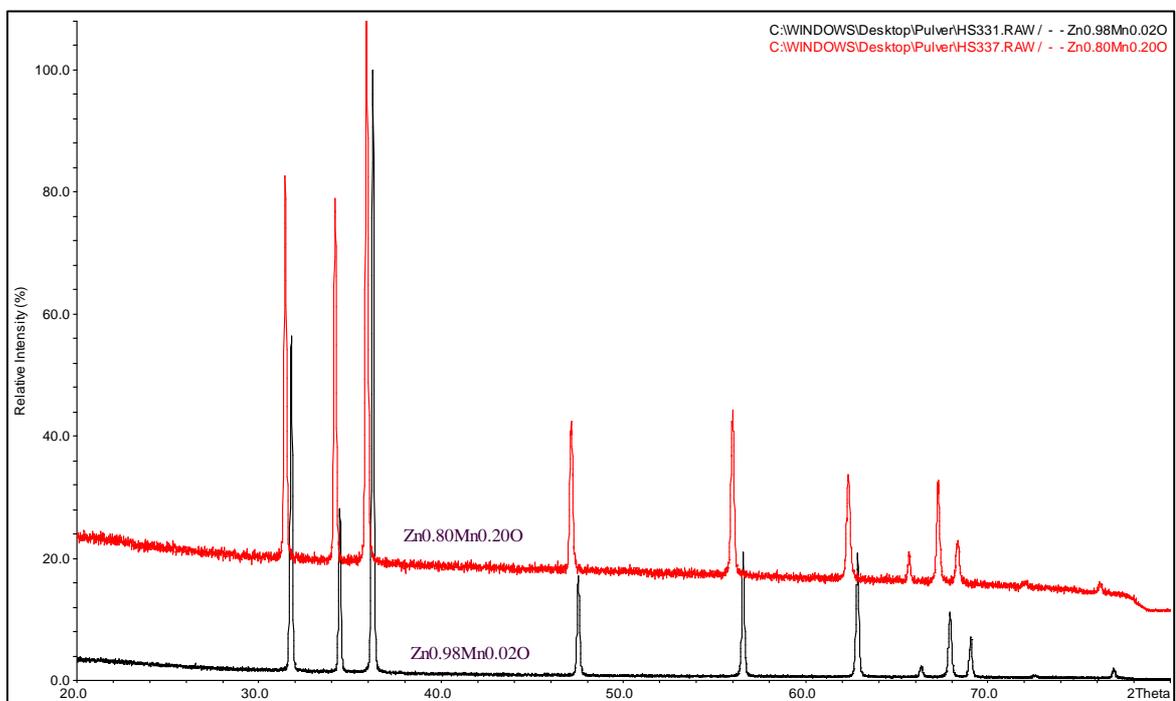


Abb. 14-4: Pulverdiffraktogramm von getemperten Presslingen unterschiedlicher Zusammensetzung

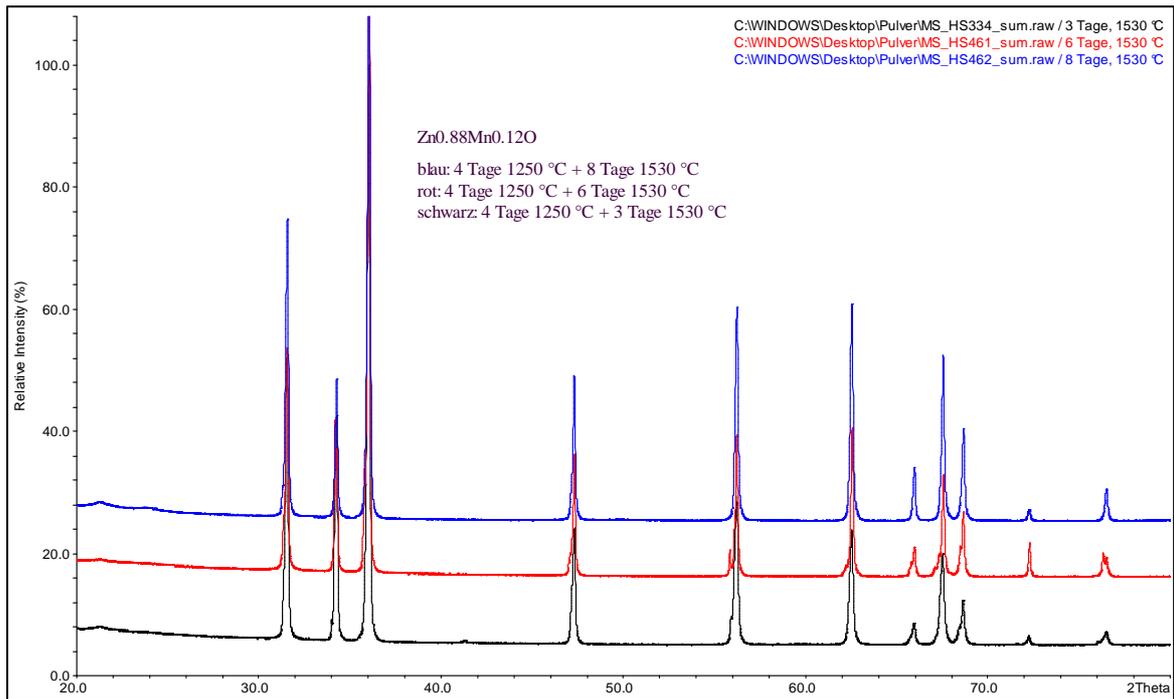


Abb. 14-5: Pulverdiffraktogramme von Presslingen mit 88 % ZnO und 12 % MnO nach unterschiedlicher Temperdauer

C REM Aufnahmen

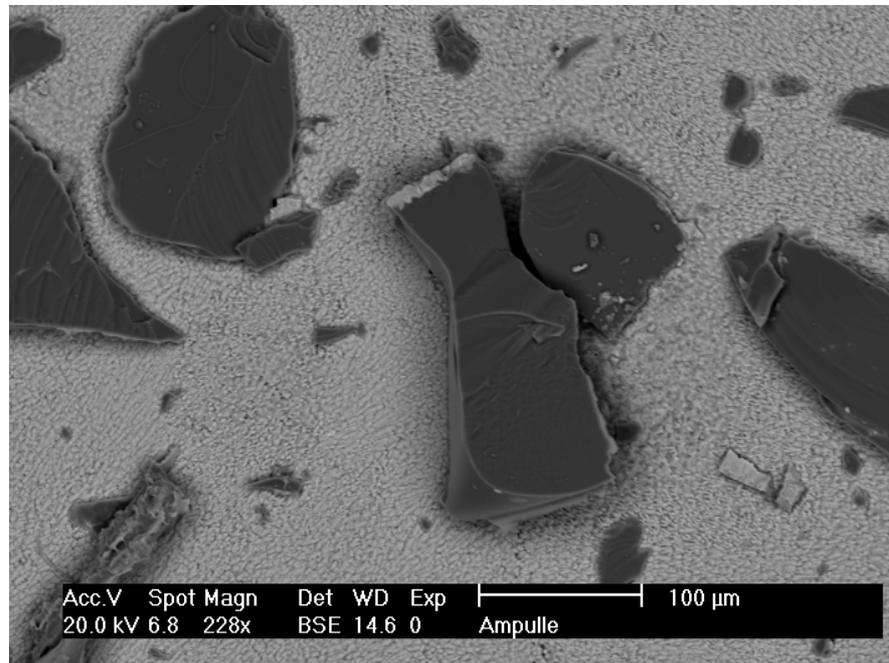


Abb. 14-6: REM-Aufnahme einer Ampulleninnenwand nach dem Tempern mit enthaltenen $Zn_{1-x}Mn_xO$ -Kristalliten

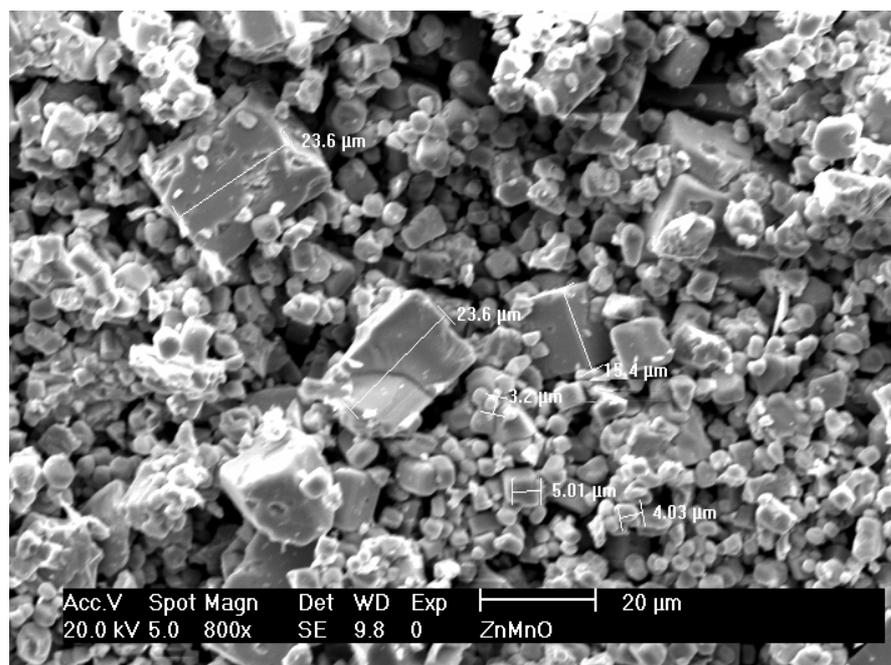
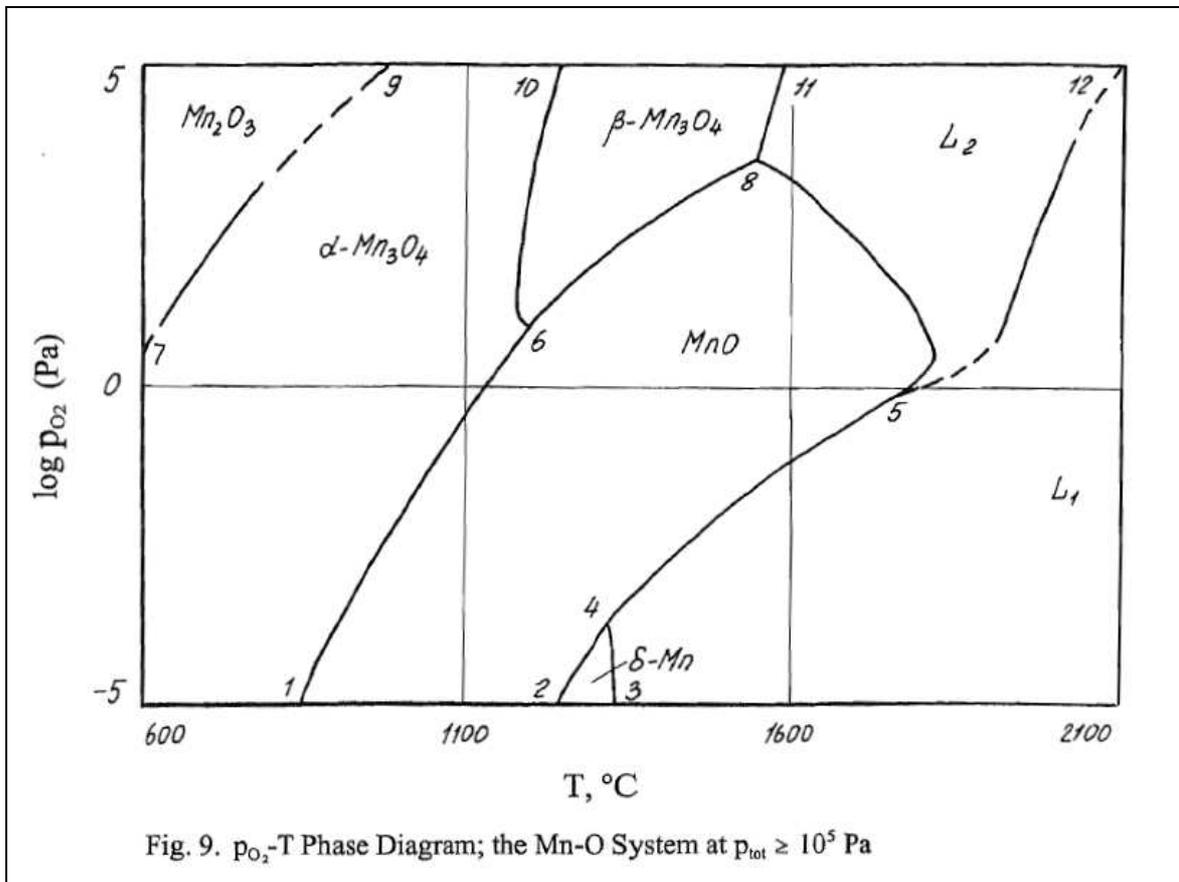


Abb. 14-7: REM-Aufnahme einer Probe der Zusammensetzung $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$

D Weitere Abbildungen

Abb. 14-8: Zustandsbereiche unterschiedlicher Manganoxide ^[181]

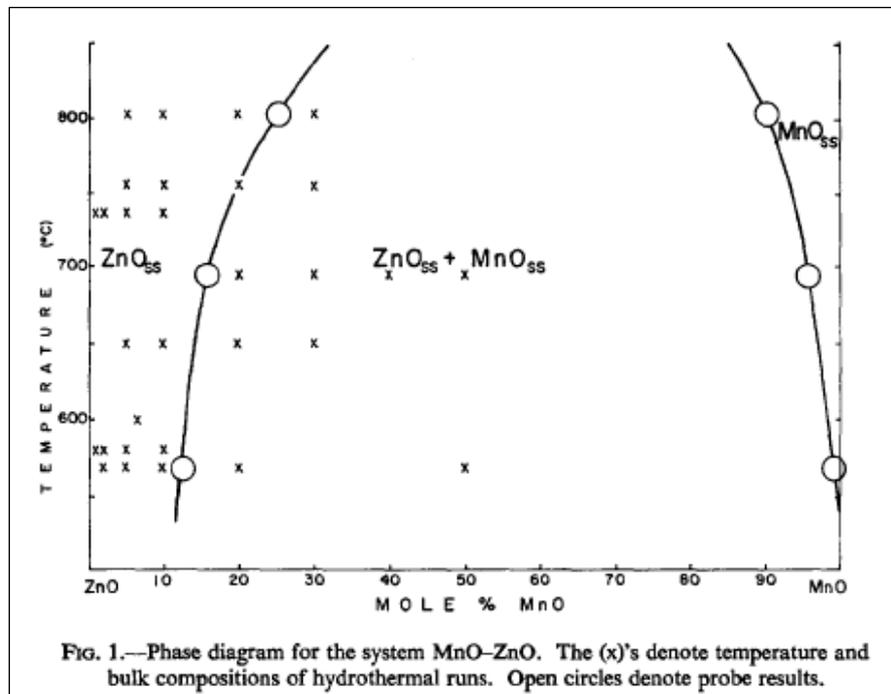


Abb. 14-9: Phasendiagramm von ZnO-MnO von 500-800 °C [107]

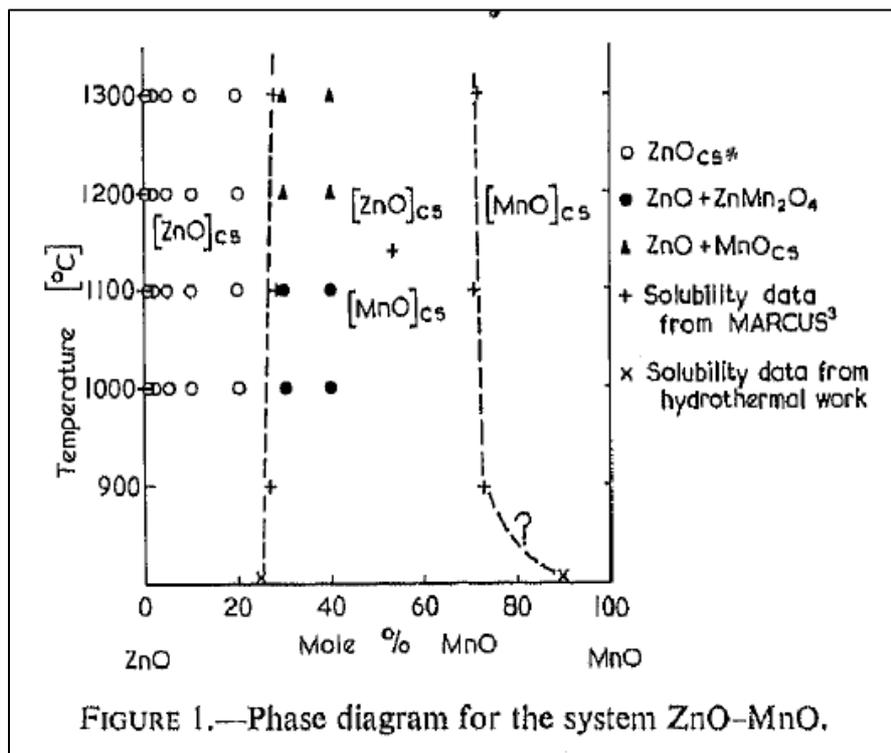


Abb. 14-10: Phasendiagramm von ZnO-MnO von 800 °C bis 1300 °C [108]

E Verwendete Chemikalien

Ar	Linde	99.99 %
Br ₂	Sigma-Aldrich	99.99 %
Diethylenglycol	Merck KGaA	
I ₂	Merck KGaA	chem. rein
MgO	Sigma-Aldrich	99.999 %
MgO (MPI Dresden)	ChemPur	99.99 %
Manganacetat Tetrahydrat	Alfa Aesar	Mn 22 %
MnCO ₃ x H ₂ O	Riedel-de Haen AG	chem. rein
MnO (MPI Dresden)	Alfa Aesar	99.99 %
NH ₄ Cl	Merck KGaA	99.8 %
S ₈	Merck KGaA	99.5 %
Zinkacetat Dihydrat	Sigma-Aldrich	99.999 %
ZnO	Sigma-Aldrich	99.9 %
ZnO (MPI Dresden)	ChemPur	99.999 %
Plastisol DP601 (Weich PVC)	Transmare Groep	

F Verwendete Geräte

Farbspektrometer	Gretag MacBeth, Color I5, Software Color iControl, Messung in Reflektion und "Over Light / Over Dark", Messblenden: LAV (large area view, Ø 25 mm) SAV (small area view, Ø 6 mm) Lichtquelle: Xenon-Lampe (Normlicht D65)
REM (Institut für Anorg. Chem.)	Philips / FEI-Electron Optics, XL 30-SEM-W, 2001
EDX	EDAX, DX4-Analysator, S-UTW Detektor, Modell New XL-30, 2001
REM (Institut für Phys. Chem.)	JSM-6700F, Jeol, Feldemissionsrasterelektronenmikroskop
Pulverdiffraktometer	Stoe Pulverdiffraktometrie-System Stadi P mit PSD Cu-K α -Strahlung, Anodenstrom 30 mA, 40 kV Anodenspannung, Messbereich 20-80 °2 θ , PSD-Schrittweite 0.25 °, Messzeit/Schritt: 40 s
UV-Vis-Spektrometer (TU Braunschweig)	Harrick, „Praying Mantis“
Partikelgrößenanalyse (Institut für Partikeltechnik, TU Braunschweig)	Sympatec GmbH, HELOS
SQUID-Magnometer (MPI Stuttgart)	Quantum Design, Typ MPMS 7.0
Kugelmühle	Schwingmühle, Retsch MM200, Kugeln und Innenbehälter aus Sinterkorund, Außenmantel Stahl, 5 mL Volumen, 1 Kugel mit 1 cm Durchmesser
Filmziehgerät/Rakel	Erichsen, System Wasag, Modell 288, 700 μ m
Quarzglasscheiben als Unterlage für die Plastisolausstriche	Maßanfertigung der GVB- Solutions in Glass
Wärmeschrank	Memmert, Universal-Wärmeschrank, UNB 400
Lackprüfkarten	Leneta, Form 2A (140 x 254 mm)
HT-Ofen	Gero, HTRV 150-250, KS1900, MODCON Regelsystem
HT-Ofen (MPI Dresden), Proben Kapitel 7.1, 7.2, 7.4	HTM-Reetz, Glove-Box-Ofen, Molybdendrahtwicklung, T _{max} 1700 °C
HT-Ofen (MPI Dresden), Proben Kapitel 7.3	HTM-Reetz, Rohrofen Typ Lora, Molybdendrahtwicklung, Ar-gespült, T _{max} 1750 °C

G Verwendete Basissätze

Zink: 86-4111G/41d

30 8
 0 0 8 2.0 1.0
 417016.5 0.00023
 60504.2 0.00192
 12907.9 0.01101
 3375.74 0.04978
 1018.11 0.16918
 352.55 0.36771
 138.19 0.40244
 57.851 0.14386
 0 1 6 8.0 1.0
 1079.2 -0.00620 0.00889
 256.52 -0.07029 0.06384
 85.999 -0.13721 0.22039
 34.318 0.26987 0.40560
 14.348 0.59918 0.41370
 4.7769 0.32239 0.34974
 0 1 4 8.0 1.0
 60.891 0.00679 -0.00895
 25.082 -0.08468 -0.03333
 10.620 -0.34709 0.08119
 4.3076 0.40633 0.56518
 0 1 1 2.0 1.0
 1.6868 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.62679 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.15033 1.0 1.0
 0 3 4 10.0 1.0
 57.345 0.02857
 16.082 0.15686
 5.3493 0.38663
 1.7548 0.47766
 0 3 1 0.0 1.0
 0.51592 1.0

Mangan: 86-4111G/41d

25 8
 0 0 8 2.0 1.0
 292601.0 0.000227
 42265.0 0.0019
 8947.29 0.0111
 2330.32 0.0501
 702.047 0.1705
 242.907 0.3691
 94.955 0.4035
 39.5777 0.1437
 0 1 6 8.0 1.0
 732.14 -0.0053 0.0086
 175.551 -0.0673 0.0612
 58.5093 -0.1293 0.2135
 23.129 0.2535 0.4018
 9.7536 0.6345 0.4012
 3.4545 0.2714 0.2222
 0 1 4 8.0 1.0
 38.389 0.0157 -0.0311
 15.4367 -0.2535 -0.0969
 6.1781 -0.8648 0.2563
 2.8235 0.9337 1.6552
 0 1 1 2.0 1.0
 1.2086 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.4986 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.1686 1.0 1.0
 0 3 4 5.0 1.0
 22.5929 0.0708
 6.1674 0.3044
 2.0638 0.5469
 0.7401 0.5102
 0 3 1 0.0 1.0
 0.249 1.0

Sauerstoff: 8-4111G*

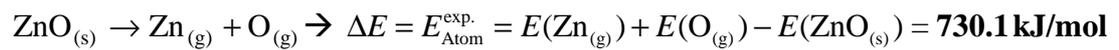
8 5
 0 0 8 2.0 1.0
 8020.0 0.00108
 1338.0 0.00804
 255.4 0.05324
 69.22 0.1681
 23.90 0.3581
 9.264 0.3855
 3.851 0.1468
 1.212 0.0728
 0 1 4 6.0 1.0
 49.43 -0.00883 0.00958
 10.47 -0.0915 0.0696
 3.235 -0.0402 0.2065
 1.217 0.379 0.347
 0 1 1 0.0 1.0
 0.4447 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.1814 1.0 1.0
 0 3 1 0.0 1.0
 0.7500 1.0

H Berechnung der Atomisierungsenergien

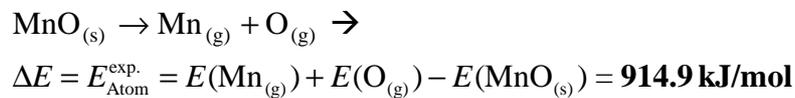
Die experimentellen Atomisierungsenergien wurden aus den Bildungsenthalpien der beteiligten Spezies berechnet. Diese wurden dem NIST Chemistry WebBook entnommen.

Spezies	$\Delta_f H^{298K}$ (kJ·mol ⁻¹)
Zn _(g)	130.42
O _(g)	249.17
Mn _(g)	283.26
ZnO _(s)	-350.46 ± 0.27
MnO _(s)	-382.5

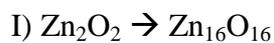
Atomisierungsenergie von ZnO:



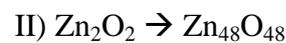
Atomisierungsenergie von MnO:



I Transformationsmatrizen



$$L = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$



$$L = \begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 \\ 2 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Dipl.-Chem. Hilkka Saal
Geboren	30.10.1981, Hannover
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch

Ausbildung

09/2006 – 12/2008	Promotionsstudentin am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover
07/2006	Abschluss: Diplom (sehr gut mit Auszeichnung)
01/2006 – 07/2006	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover („Molekülsymmetrie und interne Dynamik“)
10/2001 – 07/2006	Diplomstudiengang Chemie an der Leibniz Universität Hannover
09/1994 – 06/2001	Hölty-Gymnasium Wunstorf, Abschluss Abitur

Auslandsaufenthalte

09/2004-06/2005	Neunmonatiger Aufenthalt an der Stanford University (USA) als „visiting researcher“
-----------------	---

Stipendien und Auszeichnungen

11/2006-10/2008	Chemiefonds-Stipendium für Doktoranden des Verbands der Chemischen Industrie
06/2006	Auszeichnung von der Firma Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH für besondere Leistungen im Studium
09/2004-06/2005	DAAD Stipendium für den Aufenthalt an der Stanford University

Publikationen

H. Saal, E. Milke, C. Brünig, M. Binnewies, R. Köppe, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 2008, 4146-4151

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie die zur Hilfeleistung herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde noch nicht als Masterarbeit, Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 11. 12. 2008

(Hilkka Saal)
