

Hei

Sonderforschungsbereich 173

*Lokale Teilchenbewegung,  
Transport  
und chemische Reaktion  
in Ionenkristallen*

Universität Hannover

Abschlußbericht

1993/II - 1994 - 1995 - 1996

Sprecher des SFB 173	bis 11.12.95	Prof. Dr. E. Eberhard Welfengarten 1 30167 Hannover
	ab 11.12.95	Prof. Dr. P. Heitjans Callinstr. 3 - 3A 30167 Hannover
Stellvertretende Sprecher	bis 30.04.96	Prof. Dr. G. Meyer Callinstr. 9 30167 Hannover
	ab 22.06.96	Prof. Dr. W. Johannes Welfengarten 1 30167 Hannover
Verwaltung		G. Küsters Callinstr. 3 - 3A 30167 Hannover

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Gesamtsituation des SFB 173	1
2. Berichte über die einzelnen Teilprojekte	7
Abschlußbericht A4 (Becker)	9
Abschlußbericht A13 (Meyer)	29
Abschlußbericht A14 (Urland)	51
Abschlußbericht A15 (Martin)	69
Abschlußbericht A16 (Meyer)	81
Abschlußbericht A17 (Heitjans/Meyer)	97
Abschlußbericht A18 (Schmalzried)	111
Abschlußbericht YE1 A19 (Kahnt)	121
Abschlußbericht A21 (Schmalzried, Janek)	145
Abschlußbericht A22 (Becker)	161
Abschlußbericht A23 (Heitjans)	175
Abschlußbericht A24 (Bunde)	201
Abschlußbericht B5 (Johannes)	211
Abschlußbericht B8 (Rahman, Eberhard)	235
Abschlußbericht B9 (Bismayer)	251
Abschlußbericht B11 (Mengel)	265
Abschlußbericht B12 (Graf v. Reichenbach)	279
3. Anhang	299
3.1 Verzeichnis der Publikationen, die aus der Arbeit des Sonderforschungsbereichs in den Jahren 1993-1996 hervorgegangen sind	301
3.2 Verzeichnis der fertiggestellten Dissertationen und Diplomarbeiten in den Jahren 1993-1996	317
3.3 Mitwirkung von SFB-Mitgliedern an Tagungen und Kongressen sowie ausländische Gastaufenthalte 1993-1996	323

## Inhaltsverzeichnis

	Seite	
3.4	Mitwirkung von Gastwissenschaftlern in den Jahren 1993-1996	339
3.5	Veranstaltungen des Sonderforschungsbereichs 173 1993-1996	341
3.6	Ernennungen und Berufungen von Mitgliedern des Sonderforschungsbereichs 173 in den Jahren 1993-1996	349
3.7	Adressen der Teilprojektleiter des Sonderforschungsbereichs 173	351

## 1. Gesamtsituation des SFB 173

### a) Entwicklung des SFB

Im Juni 1984 hat der Sprecher des nachmaligen Sonderforschungsbereichs 173 „Lokale Teilchenbewegung, Transport und Chemische Reaktion in Ionenkristallen“ den Antrag zur Förderung an die DFG gestellt. Seit März 1985 wurde dieser SFB finanziell gefördert. Die tragende Idee bei seiner Einrichtung war, festkörperchemische Prozesse an einfachen Modellsystemen grundlegend zu studieren und die gewonnenen Erkenntnisse möglichst weitgehend auf praktisch wichtige komplexe Stoffe, wie sie etwa in den Geowissenschaften und der Materialforschung vorkommen, zu übertragen.

Ermutigt wurden die Gründungsprojektleiter durch eine äußerst günstige personelle Situation an der Universität Hannover: ein verhältnismäßig junges Team von Physikochemikern, Anorganikern, Mineralogen, Kristallographen und Bodenkundlern mit verwandten Zielvorstellungen und Erfahrungen in der Zusammenarbeit arbeiteten ein Forschungsprogramm aus, das die sehr genau zu charakterisierenden Modellsysteme und ihre Synthese beschrieb, Methoden zum Studium der Bewegungen der Kristallstrukturelemente angab, um daraus dann erstens das Verhalten dieser Ionenkristalle unter der Einwirkung verallgemeinerter thermischer Potentialgradienten zu erschließen und zweitens die so gewonnenen Erkenntnisse auf natürliche Systeme (Minerale) und Werkstoffe zu übertragen.

Der SFB war für die Umsetzung des Programms in zwei Teilbereiche unterteilt worden. Im Teilbereich A wurden die Modellsysteme vornehmlich im Hinblick auf Fehlstellen-thermodynamik, -dynamik und auf Transport und Reaktion untersucht. Im Teilbereich B wurden mit den im Bereich A in einfachen Situationen erprobten experimentellen und theoretischen Methoden Untersuchungen an meist oxidischen Vielstoffsystemen angestellt. Wenn auch allen Beteiligten klar war, daß hierbei in vielen praktisch relevanten Fällen keine eindeutigen Antworten erwartet werden konnten, so war es doch der einleuchtendste Weg, um Fortschritte zu erzielen.

Sowohl im Projektbereich A als auch im Bereich B war die Mehrzahl der untersuchten Stoffe oxidischer Natur. Das hatte zur Folge, daß eine Expertise in der Handhabung hoher Temperaturen notwendig war und daß insbesondere die notwendigen thermodynamischen, elektrochemischen und spektroskopischen Messmethoden auf diese hohen Temperaturen auszulegen waren. Auf diesen methodischen Gebieten hat der SFB in der Folge Vorbildliches geleistet.

Bei seiner Gründung waren dem SFB neun Projekte im Bereich A und 7 Projekte im Bereich B zugeordnet. Im Bereich A kamen 4 Projekte aus der Physikalischen Chemie, 3 aus der anorganischen Festkörperchemie und ein Projekt kam aus der Kristallographie. Im Bereich B gab es 3 Projekte aus der Mineralogie, 2 Projekte aus der Kristallographie und 2 Projekte aus der Bodenkunde. Etwa 40 Wissenschaftler (incl. Doktoranden) waren damals beteiligt.

Die Zahl der Projekte hat sich in beiden Teilbereichen A und B in der Laufzeit des SFB nicht wesentlich verändert. Doch sind mehr als die Hälfte der ursprünglichen Projektleiter im Laufe der Lebensdauer des SFB 173 von Hannover fortberufen worden, insbesondere praktisch alle jüngeren Projektleiter, und auch bei den dann neu hinzugekommenen Projektleitern waren wieder Fortberufungen zu vermelden.

Durch diese Wegberufungen haben die Aktivitäten der im SFB 173 in Hannover vertretenen Festkörperchemie sicherlich national und sogar international (Backhaus, Dieckmann) eine erhebliche Verbreiterung gefunden. Andererseits wurde der SFB dadurch immer wieder genötigt, sich auf der Ebene der Projektleiter laufend personell zu ergänzen. Das hat einerseits neue Ideen und neue Methoden eingebracht (z.B. NMR, insbesondere  $\beta$ -NMR), andererseits aber auch gute Entwicklungen wiederholt geschwächt.

So ergab sich am Ende der vierten Antragsperiode die Situation des SFB 173, daß infolge von Wegberufungen die Zahl der Projekte die Voraussetzungen für einen SFB nicht mehr erfüllte und deshalb die 5. Antragsperiode mit einem Auslaufprogramm abgewickelt werden mußte, was alle Beteiligten bedauerten. Erfreulicherweise konnte mit einem Paketantrag aus zunächst sieben Einzelprojekten die langjährige gemeinsame Festkörperforschung in den hauptsächlich

beteiligten Fachbereichen Chemie und Geowissenschaften z.T. unter neuen Gesichtspunkten fortgesetzt und intensiviert werden.

#### b) Bewertung der Gesamttätigkeit des SFB

Der SFB 173 ist im Jahr 1984 angetreten mit dem Ziel, die lokalen Bewegungen von Strukturelementen in Ionenkristallen besser verstehen zu lernen, um damit den diffusiven Transport unter der Wirkung allgemeiner thermodynamischer Potentialgradienten und letzten Endes dann auch die chemischen Festkörperreaktionen über die reine Phänomenologie hinaus erklären zu können.

Wenngleich am Ende des Jahres 1996 insbesondere die am Ort verbliebenen Projektleiter es bedauerten, daß statt einer Fortführung des SFB die mögliche Zahl der Projekte nur noch einen Paketantrag an die DFG rechtfertigten, so zeigte jedoch eine dreitägige Klausurtagung zum Abschluß der Förderung des SFB 173 durch die DFG vom 7.-9. Oktober im Kloster Wennigsen sehr klar, daß die Wirkung der ursprünglichen Zielsetzung weit über die Chemie und die Erdwissenschaften in Hannover hinausgetragen worden ist.

Die quantitative Festkörperchemie war ja einmal eine ausgesprochene Domäne der deutschen Festkörperforschung. Sie hatte aber im Vergleich zu den angelsächsischen Ländern, wo schon sehr frühzeitig Materialforschung betrieben wurde, an Bedeutung verloren. Indessen läßt sich feststellen, daß dies heute besser geworden ist, und der SFB 173 hatte seinen Anteil daran. Dies wird ersichtlich, wenn man bedenkt, dass Lehrstühle in Münster, Bonn, Aachen, Braunschweig, Giessen und Hamburg – lässt man Cambridge und Cornell einmal beiseite – mit ehemaligen Projektleitern im SFB 173 die hier betriebene Festkörperforschung weitertragen.

Die Ausgestaltung und Erweiterung der thematischen Schwerpunkte des SFB 173 kann man sehr gut ablesen an den Vortragsthemen einer Anzahl von Projektleitern, die auf der oben genannten Abschlußklausur über ihre laufenden Forschungsarbeiten berichteten. Die Themen lassen sich einfach gliedern nach der Benennung des SFB 173:

### 1. Zur lokalen Teilchenbewegung

- Feste und geschmolzene Elektrolyte - Leitfähigkeitsspektren und Modelle (K. Funke, Münster)
- Dynamische Prozesse in grenzflächendominierten und ungeordneten Ionenleitern (P. Heitjans, Hannover)
- Drehtür- oder Volumeneffekt? Experimentelle Studien zum Mechanismus der Alkaliionenleitung in Ionenkristallen mit komplexen Anionen (M. Jansen, Bonn)
- Vorgänge in Zwischenschichten, zwischen Schichten und zwischen Schichten und Zwischenschichten von Vermiculiten (H. Graf von Reichenbach, Hannover)

### 2. Zum Transport

- Fehlordnung und Transport in  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}$  und  $\text{Fe},\text{Mn})_3\text{O}_4$  -Mischoxiden (R. Dieckmann, Cornell)
- Defekte und Diffusion in Feldspäten (H. Behrens, Hannover)
- Thermodiffusion in Ionenkristallen (J. Janek, Hannover)

### 3. Zur Reaktion

- Transport und Morphologie bei Festkörperreaktionen (M. Martin, Darmstadt)



- Kinetische Musterbildung (E. Salje, Cambridge)
- Ferroische Instabilitäten und Defekte in Verbindungen des Bleiphosphat-Typs (U. Bismayer, Hamburg)
- Spektroskopische Untersuchungen zur Fehlordnung, Diffusion und chemischen Reaktion in Kristallen (K. D. Becker, Braunschweig)

Noch einmal wird hieran deutlich, daß die hier vorgestellten Resultate überwiegend von Projektleitern des SFB 173 gehalten wurden, die die bereits erwähnten auswärtigen Lehrstühle besetzen. Dies zeigt exemplarisch die Breitenwirkung und die Nachhaltigkeit der Themenstellung dieses SFB.

Was das zweite erklärte Ziel des SFB 173 angeht, nämlich die verstärkte Anwendung physikalisch-chemischer Konzepte auf Diffusion und Reaktion in den die Erdwissenschaften interessierenden komplexen Stoffsystemen, so lässt sich heute feststellen, daß die Arbeit im Sonderforschungsbereich Früchte getragen hat. Nicht nur mußte sich ein jeder die Sprache und Begriffe der anderen Fachrichtungen aneignen – Chemie, Physik, Mineralogie, Kristallographie – es mussten auch neue Arbeitsweisen und Fragestellungen rezipiert werden, was in jeder Hinsicht befruchtend wirkte. Dennoch muss auch eingestanden werden, daß die strenge theoretische Beschreibung kinetischer Vorgänge in höheren als ternären Kristallen, und dazu gehören die meisten Minerale, auf Grund unbekannter thermodynamischer Nebenbedingungen sehr bald praktisch nicht mehr handhabbar wird.

Auf der Erfolgsseite des SFB sind ferner zu verbuchen an die zweihundert Diplom- und Doktorarbeiten, die aus den verschiedenen Projekten hervorgegangen sind. Sie finden sich wieder in über fünfhundert Publikationen, wozu auch zwei umfangreiche Monographien aus dem Arbeitsgebiet des SFB 173 gehören.

Trotz einer zwölfjährigen Lebensdauer ist der SFB 173 immer lebendig gewesen und geblieben, was erkenntlich ist an der durchschnittlichen Dauer seiner Teilprojekte, die im Mittel nicht länger als 5,6 Jahre liefen, d.h. weniger als zwei Antragsperioden.

Zwei weitere Punkte sollen unbedingt auf der Habenseite verbucht werden:

Da ist zum einen die Einrichtung eines Graduiertenstudienganges der Festkörperchemie in Hannover für die wissenschaftlichen Mitarbeiter des SFB 173 und darüber hinaus. Aus allen beteiligten Instituten wurden theoretische und praktische Lehrgänge angeboten, so daß in einem zweijährigen Studium ein systematischer Überblick über die Festkörperchemie gewonnen werden konnte, der bei einem erfolgreichen Abschluß mit einem Zertifikat bestätigt wurde.

Da ist zum anderen die Kooperation mit ausländischen Kollegen und Forschungseinrichtungen, die auch mit Hilfe der von der DFG bereitgestellten Gastmittel sehr bewußt und intensiv zu aller Nutzen gepflegt wurde und die bis heute weitergeht.

Zum Schluß gilt der Dank der Mitglieder des SFB all denjenigen, welche zum Gelingen der selbstgestellten Aufgaben beitrugen: der DFG, den Gutachtern, den in den Instituten tätigen Mitarbeitern im technischen Dienst und im Verwaltungsdienst sowie den in der Universität und in der Landesregierung mit dem SFB 173 befaßten Personen.

Die Mitglieder des SFB aber, die seine Einrichtung und seine gemeinsam getragene Forschung mitmachen durften, werden sich stets an diese Jahre als an eine Zeit der Begeisterung und der Befriedigung erinnern.

## 2. Berichte über die einzelnen Teilprojekte

## Abschlußbericht zum Teilprojekt A4

Thema: Optische Spektroskopie an Übergangsmetalloxiden

Leiter: Prof. Dr. K. D. Becker  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU-Braunschweig

### 1.1 Untersuchungen am $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Spinel

#### 1.1 Stand der Erkenntnisse bei der letzten Antragstellung

Die temperaturabhängige Kationenverteilung des Nickelaluminiumspinnells wurde bisher hauptsächlich durch Röntgenbeugung an abgeschreckten Pulvern untersucht. Eine Übersicht über die bis 1991 vorliegenden Röntgenarbeiten findet man bei O'Neill et al. (1991). Dabei wird der Inversionsparameter aus dem Vergleich errechneter und gemessener Bragg-Intensitäten durch Strukturverfeinerung bestimmt. Voraussetzung zu diesem Verfahren ist, daß sich die Gleichgewichtsverteilung bei hohen Temperaturen beim Abschrecken einfrieren lassen. Untersuchung solcher Art werden offenbar problematisch, wenn sehr hohe Temperaturen angestrebt werden. Das gilt auch für Messungen an einkristallinen Proben (Rogalla und Schmalzried 1968). Eine weitere Röntgenarbeit von Roelofsen et al. (1992), ebenfalls an abgeschrecktem Material ausgeführt, weist die gleichen methodischen Defizite wie die vorangehenden Arbeiten dieser Art auf.

Wenn man die Gleichgewichtsverteilung der Kationen im Spinel  $\text{AB}_2\text{O}_4$  durch einen Temperatursprung stört, stellt sich im Laufe der Zeit ein neuer Gleichgewichtswert ein. Rogalla und Schmalzried (Rogalla und Schmalzried 1968, Schmalzried 1976) führten solche Relaxationsexperimente am stöchiometrischen  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  durch. Sie stellten zunächst die Gleichgewichtsverteilung bei  $1450^\circ\text{C}$  ein, schreckten die Pulver dann ab und bestimmten die zeitliche Änderung der Gitterkonstanten durch Röntgenbeugung nach Auslagerung bei Temperaturen zwischen  $650$  und  $780^\circ\text{C}$ . O'Neill, Dollase und Ross (1991) equilibrierten bei Temperaturen

von 1000 bis 1050°C und lagerten bei 700 bis 800°C aus. Die Zeitabhängigkeit der Gitterkonstanten in den Messungen von Rogalla, Schmalzried und O'Neill et al. ist nicht einfach-exponentiell. Röttger (1995) fand bei ähnlichen Messungen an abgeschreckten Pulvern ebenfalls nicht einfach-exponentielle zeitliche Änderungen der Gitterkonstanten. Diese phänomenologischen Untersuchungen geben keinerlei Hinweis auf die bei der Umverteilung der Kationen ablaufenden mikroskopischen Platzwechsel der Kationen und die Mechanismen nach denen sie ablaufen. Optische *in situ* Messungen, die der Problematik der Messung an abgeschreckten Proben nicht unterliegen, wurden von Becker und Mitarbeitern sowohl zu Gleichgewichts- als auch zu kinetischen Eigenschaften am  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ - und  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ -Spinnell durchgeführt (Becker und Rau 1987, 1988; He und Becker 1996). Herstellungsbedingt enthielten diese Kristalle einen Überschuß an Aluminiumoxid.

## 1.2 Angewandte Methoden

Die Untersuchungen zur Gleichgewichtsverteilung der Kationen im  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  Spinnell sind mit der von uns in vorangehenden Antragsperioden entwickelten optischen *in situ* Spektroskopie ausgeführt worden. In der Berichtsperiode konnten erstmals freitragende, etwa 30  $\mu\text{m}$  dicke Spinnelfilme präpariert werden, die mit NiO ins Gleichgewicht gesetzt worden waren. Sie sind nach Schmalzried (1961) nahezu stöchiometrisch. Es wurden optische *in situ* Spektren des stöchiometrischen Spinnells im Temperaturbereich zwischen 700 und 1400°C aufgezeichnet. Desweiteren wurden Spinnellkristalle mit kontrolliert eingestellten  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen hergestellt.

## 1.3 Ergebnisse und ihre Bedeutung

### 1.3.1 Gleichgewichtsmessungen am $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Spinnell

In Abb. 1 sind einige Hochtemperaturspektren des  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  gezeigt. Sie können gut durch einen konstanten Untergrund, eine Exponentialfunktion, die die Bandkante beschreibt, und fünf Gaußfunktionen angepaßt werden. Das Doppelmaximum bei  $16000\text{ cm}^{-1}$  wird nach Schmitz-Du Mont et al. (1965) durch tetraedrisch koordinierte Nickelionen verursacht. Die Fläche der drei Gaußkurven, die dieses Maximum beschreiben, ist daher proportional zur

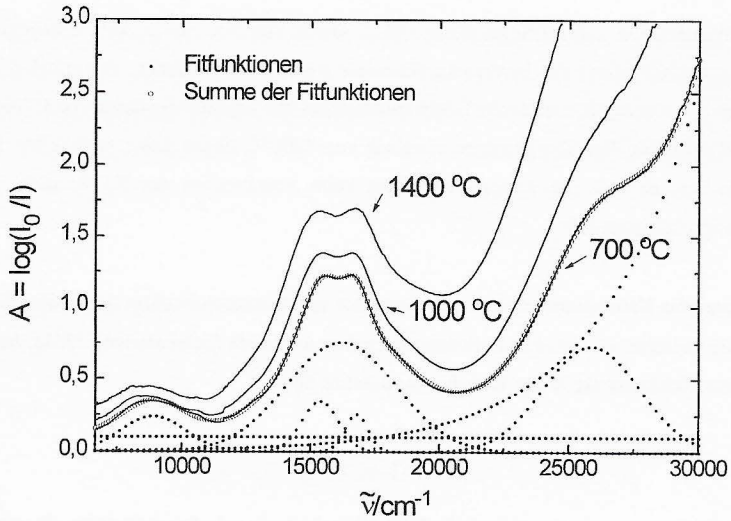


Abb. 1 Hochtemperaturspektren von NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Anpassung des Spektrums bei 700 °C

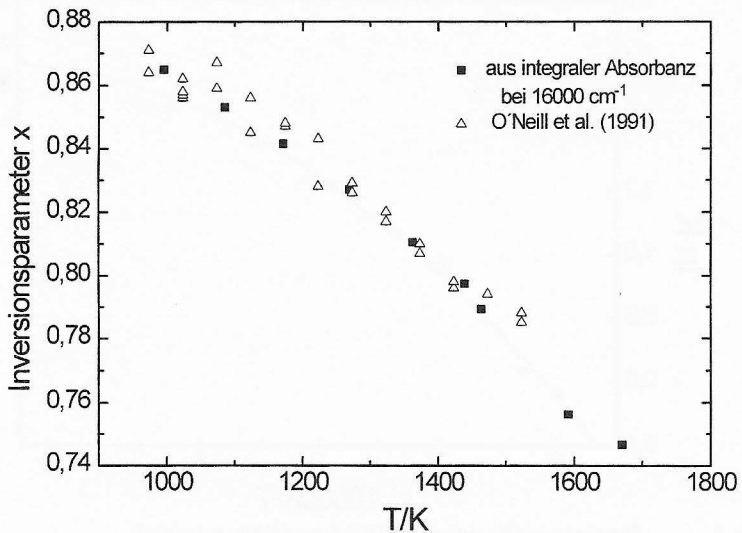


Abb. 2 Temperaturabhängigkeit des Inversionsparameters  $x$

Nickelkonzentration auf Tetraederplätzen  $[Ni_T]$ . Damit läßt sich die in Abb. 2 angegebene Temperaturabhängigkeit des Inversionsparameters  $x=1-[Ni_T]$  gewinnen. Die mit Hilfe der optischen Spektroskopie erhaltenen Daten stimmen gut mit den Röntgendaten von O'Neill et al. (1991) überein. Bei Temperaturen oberhalb von 1200°C liegen keine gesicherten Röntgendaten vor, da sich die Kationenverteilung beim Abschrecken der Pulver nicht mehr zuverlässig einfrieren läßt.

Wenn man die Kationenumverteilung in Spinellen als Austauschreaktion der beiden Kationensorten zwischen den beiden Kationenuntergittern aufgefaßt (Schmalzried, 1961), ist die Gleichgewichtskonstante K des Kationenaustausches über

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)}$$

mit dem Inversionsparameter x verknüpft. In einer Arrhenius-Auftragung (Abb. 3) erhält

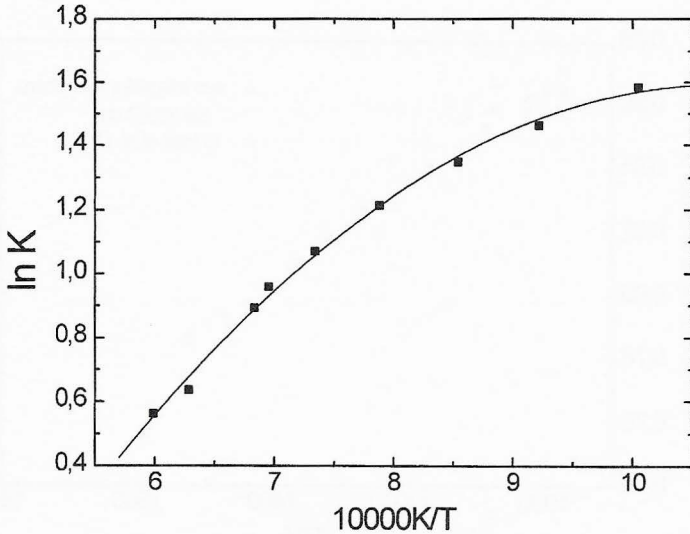


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K in einer Arrhenius-Darstellung

man aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K$  die Reaktionsenthalpie des Kationenaustausches  $\Delta H$ . Sie ist temperaturabhängig und kann durch einen Ausdruck der Form  $\Delta H = (-81,4 + 75590 \text{ K/T}) \text{ kJmol}^{-1}$  beschrieben werden.

### 1.3.2 Kinetische Messungen am $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Spinell

In der vorliegenden Arbeit ist die Stöchiometrie des Spinells über das Verhältnis  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  systematisch variiert worden. Dazu wurden die Kristalle bei Temperaturen zwischen 1300 und 1600°C mit Aluminiumoxid ins Gleichgewicht gebracht. Auf diese Weise läßt sich bei Kenntnis des Phasendiagramms  $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Schmalzried 1961) ein definierter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß im Spinell einstellen. Durch den Einbau von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden Leerstellen in den Kationenuntergittern des Spinells erzeugt. Die Zusammensetzung eines Kristalls mit einem  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von  $y$  schreibt sich dann wie folgt:  $(\text{Ni}_{4y/(3+y)}\text{Al}_{8/(3+y)}\text{V}_{(1-y)/(3+y)})\text{O}_4$ , wo  $V$  Leerstellen auf den Kationenteilgittern darstellen. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß und damit die Leerstellenkonzentration nimmt mit steigender Equilibrierungstemperatur zu: bei  $T_{\text{eq}} = 1300^\circ\text{C}$  beträgt die Leerstellenkonzentration etwa 5 mol%, bei  $T_{\text{eq}} = 1600^\circ\text{C}$  werden etwa 10 mol% Leerstellen im Kristall eingebaut.

Nach Temperatursprüngen von ca.  $150^\circ\text{C}$  wird die Zeitabhängigkeit des Absorptionsmaximums bei  $16000 \text{ cm}^{-1}$ , verursacht durch tetraedrisch koordiniertes  $\text{Ni}^{2+}$ , im Temperaturbereich zwischen 630 und  $900^\circ\text{C}$  mit Hilfe der optischen *in situ* Spektroskopie untersucht. Die Spinellprobe befindet sich bei einer vorher eingestellten Gleichgewichtstemperatur  $T_f$ . Als Zusatzheizung zur Durchführung von Temperatursprüngen wird ein gepulster  $\text{CO}_2$ -Laser benutzt. Durch zusätzliches Heizen mit dem Laser erreicht die Probe die Starttemperatur  $T_i$ . Wenige Sekunden nach Abschalten des Lasers ist die Probe wieder auf  $T_f$  abgekühlt. In vorher eingestellten Zeitintervallen werden bei  $T_f$  üblicherweise 100 Spektren registriert. Zur Aufnahme der optischen Spektren dient ein Diodenzeilen-Spektrometer (Spectroscopy Instruments, München) mit 1024 Photodioden. Aus diesen Spektren werden Differenzspektren  $\Delta A(\lambda, t)$  errechnet, indem die Absorbanz im Gleichgewicht ( $t = \infty$ ) von der Absorbanz zur Zeit  $t$  subtrahiert wird. In Abb. 4 sind einige Differenzspektren des  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  gezeigt.



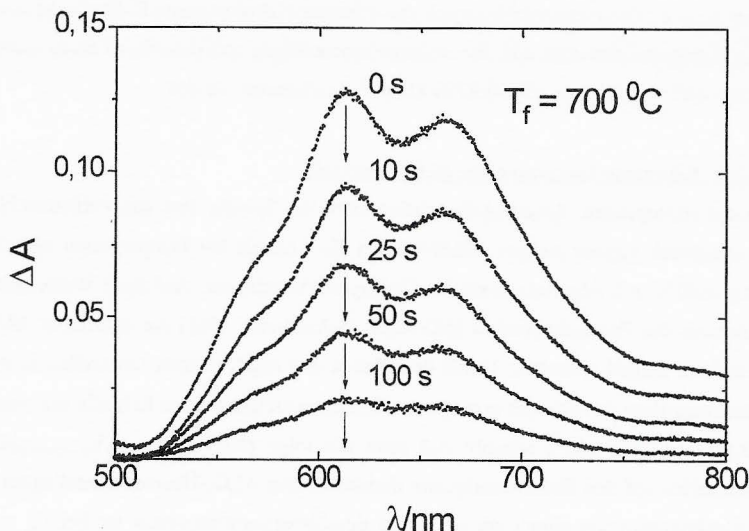
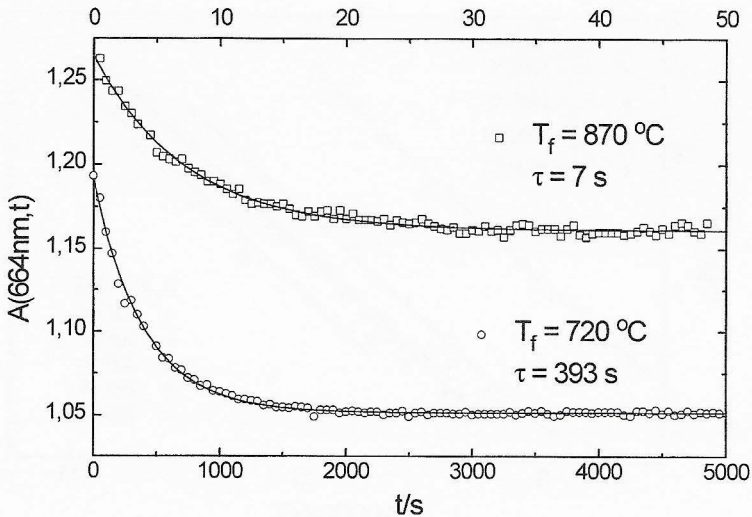


Abb. 4 Differenzspektren des NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nach einem Temperatursprung

Die Absorbanz in diesem Wellenlängenbereich wird durch tetraedrisch koordinierte Nickelionen verursacht. Nach Lambert-Beer ist die zeitliche Änderung der Absorbanz bei einer festen Wellenlänge  $\lambda$  proportional zur Änderung der Nickelkonzentration auf Tetraederplätzen. In Abb. 5 ist die zeitliche Änderung der Absorbanz  $A(664 \text{ nm}, t)$  nach Temperatursprüngen mit  $T_f = 870^\circ\text{C}$  und  $T_f = 720^\circ\text{C}$  gezeigt. Für  $T_f = 870^\circ\text{C}$  gilt die obere Zeitskala; für  $T_f = 720^\circ\text{C}$  gilt die untere Zeitskala. Die erhaltenen Datensätze können gut durch eine einfache Exponentialfunktion der Form

$$A(t) = A^\infty + (A^0 - A^\infty) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

angepaßt werden (durchgezogene Linie). Hier sind  $A^0$  bzw.  $A^\infty$  die Absorbanzen zur Zeit  $t=0$  bzw.  $t=\infty$ .  $\tau$  ist die Relaxationszeit der Kationenverteilung. Trägt man die Relaxationszeit  $\tau$  logarithmisch über der reziproken Gleichgewichtstemperatur  $T_f$  auf, läßt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie  $E_a$  des Kationenaustauschs ermitteln.



**Abb. 5** Zeitabhängigkeit der Absorbanz  $A(664\text{ nm}, t)$  bei unterschiedlichen Gleichgewichtstemperaturen  $T_f$

In Abb. 6 werden solche Auftragungen für den stöchiometrischen Spinell und für Kristalle gezeigt, in denen infolge der Equilibrierung bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Mengen an überschüssigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst wurden. Der als stöchiometrisch bezeichnete Spinell wurde mit NiO ins Gleichgewicht gebracht. Die erhaltenen Geraden haben im Rahmen der Fehler gleiche Steigungen. Es wird eine Aktivierungsenergie von  $(300 \pm 5)\text{ kJmol}^{-1}$  ermittelt. Die Relaxationszeiten nehmen mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß, d.h. steigender Konzentration an Kationenleerstellen, deutlich ab: Die Relaxationszeiten von bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  bzw. bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  equilibrierten Kristallen unterscheiden sich etwa um einen Faktor vier. An Hand des Phasendiagramms NiO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird hierfür eine Änderung der (Gesamt)Konzentration von Kationenleerstellen um etwa einen Faktor zwei abgeschätzt (s.o.). Hieraus kann unzweideutig geschlossen werden, daß Leerstellen maßgeblich an den zur Umverteilung der Kationen erforderlichen Platzwechselprozessen beteiligt sind und daß ein Leerstellen-Sprungmechanismus als wahrscheinlichster mikroskopischer Prozeß in Frage

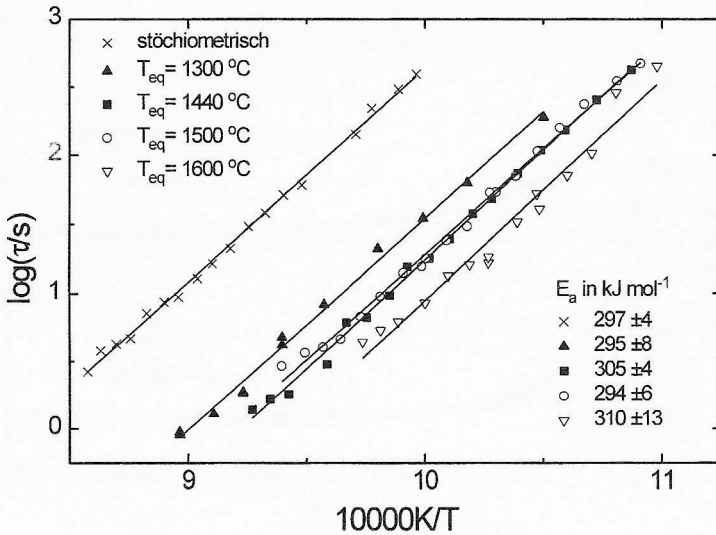


Abb. 6 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau$  als Funktion der Equilibrierungstemperatur  $T_{eq}$  in einer Arrhenius-Darstellung

kommt.

Es wurde ein kinetisches Modell entwickelt, das den Kationenaustausch unter Beteiligung von Leerstellen beschreibt (Becker und Bäckermann 1995). Dieses Modell sagt voraus, daß die Relaxationskinetik der tetraedrisch koordinierten Nickelionen formal durch die Summe aus zwei Exponentialfunktionen zu beschreiben ist. Einer der Exponentialterme beeinflusst die Relaxation nur bei sehr kleinen Zeiten. Er darf im Rahmen der Meßgenauigkeit in guter Näherung gegenüber dem anderen Exponentialterm vernachlässigt werden. Damit wird die mit diesem Modell vorhergesagte Relaxationskinetik nahezu einfach exponentiell. Auch die im Experiment gefundene Abnahme der Relaxationszeit  $\tau$  mit zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß wird von dem Modell vorausgesagt. Detaillierte Ergebnisse aus den Modellrechnungen können wegen ihres Umfangs an dieser Stelle nicht angegeben werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der optischen Spektroskopie und aus Modellrechnungen ist die Relaxation der Gitterkonstante, die man aus der Röntgendiffraktometrie an abgeschreckten Spinellpulvern erhält, nicht durch eine einfache Exponentialfunktion zu beschreiben. Die verfügbaren Literaturdaten (Rogalla und Schmalzried 1968; Schmalzried 1976; O'Neill et al. 1991; Röttger und Schmalzried 1995) können befriedigend durch eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen angepaßt werden. Die Relaxationszeiten aus dem schnellen Prozeß stimmen im Rahmen der Fehler mit den Relaxationszeiten aus der optischen Spektroskopie überein. Um sicherzustellen, daß das gewählte Zeitfenster bei den optischen Relaxationsmessungen nicht zu klein gewählt wurde, und daß kein zweiter, langsamer Prozeß übersehen wurde, wurde eine Langzeitmessung durchgeführt. Es konnte sichergestellt werden, daß sich die Absorbanz bei großen Zeiten nicht mehr signifikant ändert. Hiernach kann vermutet werden, daß die zeitlichen Änderungen der Gitterkonstanten nicht allein durch die zeitliche Änderung der Kationenverteilung auf den beiden Untergittern bestimmt werden. Wenn in einem oder beiden Kationenuntergittern Nahordnung oder Entmischung der beiden Kationensorten auftritt, muß zur Beschreibung des Kationentauschs neben dem Inversionsparameter mindestens ein weiterer Ordnungsparameter eingeführt werden (Schmalzried 1995). Im ternären System  $\text{Co}_2\text{TiO}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$  konnten Burkert et al. (1992) solche Entmischungsprozesse beobachten. Ein Nahordnungs- oder Entmischungsprozeß innerhalb eines Kationenuntergitters ist aber - wegen der lokal bedingten Ligandenfeld-Wechselwirkungsparameter - mit der optischen Spektroskopie nicht nachweisbar.

## 2. Defektinduzierte Absorption in $\text{TiO}_{2-x}$

### 2.1 Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung

In der Vergangenheit hat es umfangreiche Bemühungen gegeben, die Defektstruktur des nichtstöchiometrischen Titandioxids aufzuklären. Dabei muß man grundsätzlich zwischen Verfahren, die makroskopische Eigenschaften des  $\text{TiO}_{2-x}$  untersuchen, und spektroskopischen Methoden unterscheiden. Im ersten Fall wird eine Größe, die auf die Defektkonzentration schließen läßt, als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes detektiert. Diese Größe kann die

elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , ein chemischer Diffusionskoeffizient  $D$  oder auch ein Tracerdiffusionskoeffizient  $D^*$  sein. In thermogravimetrischen Messungen kann die Stöchiometrieabweichung  $x$  registriert werden. Aus der Steigung einer doppeltlogarithmischen Auftragung,  $\log(\text{Meßgröße})$  gegen  $\log(\text{Sauerstoffpartialdruck})$ , suchen die Autoren auf die Art der vorliegenden Defekte zu schließen. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, herrscht weitgehende Uneinigkeit über die Art der im  $\text{TiO}_{2-x}$  vorliegenden Defekte.

Autoren	T/°C	$-\log p\text{O}_2$	Steigung $-\log[\text{defekt}]$ vs. $\log p\text{O}_2$	Majoritäts- defekte
Messungen der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma$				
Baumard et al. (1977)	1140-1420	17 - 8	1/5	$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$
Blumenthal et al. (1966)	1000-1500	15 - 0	1/4.2 - 1/5.6	$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}, \text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
Marucco et al. (1981)	800-1200	22 - 0	1/6, 1/5, 1/4 $f(p\text{O}_2, T)$	$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}, \text{V}_o^{\bullet\bullet},$ $\text{V}_o^{\bullet}$
Thermogravimetrische Messungen				
Kofstad (1962)	977-1227	16 - 7	1/6	$\text{V}_o^{\bullet\bullet}, \text{V}_o^{\bullet}$
Dirstine et al. (1979)	1000	12 - 8	1/4.81	$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$
Marucco et al. (1985)	1000, 1100	19 - 7	1/6, 1/5, 1/4 $f(p\text{O}_2, T)$	$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}, \text{V}_o^{\bullet\bullet},$ $\text{V}_o^{\bullet}$
Diffusionsmessungen				
Akse et al. (1978)	1000-1100	18 - 0.7	1/4.64 - 1/4.87	$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}, \text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
Sasaki et al. (1985)	523-1400	17 - 0.7	1/6, 1/5, 1/4 $f(p\text{O}_2, T)$	$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}, \text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet},$ $\text{V}_o^{\bullet\bullet}$

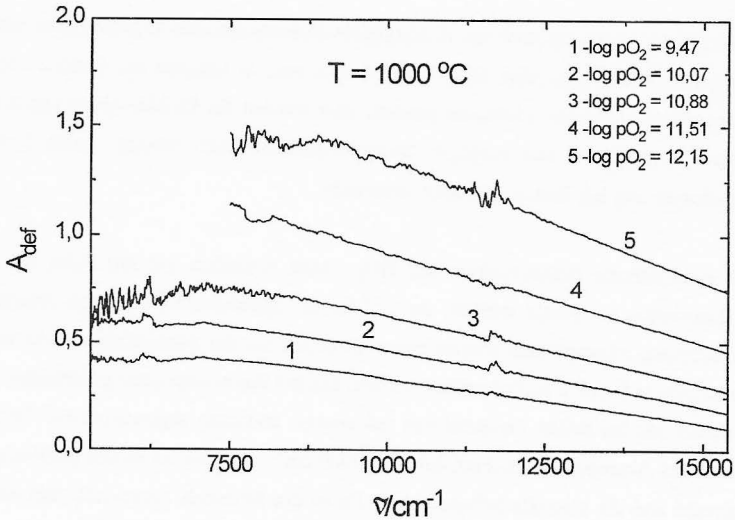
Tabelle 1: Einige Arbeiten zur Untersuchung der Punktdefekte in reduziertem  $\text{TiO}_{2-x}$

Neben diesen Arbeiten über die Abhängigkeit makroskopischer Eigenschaften vom Sauerstoffpartialdruck liegen eine Fülle von Arbeiten vor, in welchen die Defekte durch spektroskopische Methoden untersucht werden. Hier werden die Defekte allerdings zumeist bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken erzeugt, durch Abschrecken eingefroren und bei Raumtemperatur untersucht.

Die elektronische Defektstruktur des  $\text{TiO}_{2-x}$  kann besonders gut mit Hilfe der optischen Spektroskopie untersucht werden, da  $\text{Ti}^{4+}$  keine Ligandenfeld-Übergänge verursacht. Die beobachteten Absorptionen können daher allein auf mit der Nichtstöchiometrie verbundene elektronische Defekte zurückgeführt werden. Die bei Raumtemperatur gemessenen optischen Spektren von bei hohen Temperaturen reduziertem und dann abgeschrecktem  $\text{TiO}_{2-x}$  zeigen ein breites Absorptionsmaximum bei etwa  $7000 \text{ cm}^{-1}$ , das sich bis in den sichtbaren Bereich erstreckt und die charakteristische, blaue Farbe des Materials hervorruft. Ein solches Absorptionsmaximum kann nicht durch freie Elektronen verursacht sein. In der Literatur (z.B. Kudinov et al. 1970, Böttger und Bryksin 1985) werden - basierend auf den bei Raumtemperatur gemessenen Spektren - in diesem Zusammenhang lokalisierte elektronische Defekte in Form von kleinen Polaronen diskutiert.

## 2.2 Ergebnisse und ihre Bedeutung

Die *in situ* Spektroskopie erlaubt es erstmals, die Linienform der Absorption bei hohen Temperaturen zur Identifizierung der Natur der verursachenden elektronischen Defekte heranzuziehen. Andererseits können Punktdefektmodelle überprüft werden, indem die Intensität der Absorption als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks untersucht wird. Abb. 7 zeigt die defektinduzierte Absorption  $A_{\text{def}}$  des  $\text{TiO}_{2-x}$  als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks  $p\text{O}_2$  bei  $1000^\circ\text{C}$ . Man beobachtet offenbar nur die Hochenergieflanke eines im IR gelegenen, breiten Absorptionsmaximums. Bei kleinen Wellenzahlen sind die gemessenen *in situ* Spektren stark verrauscht. Hier ist die Wärmestrahlung der Probe deutlich stärker als die Intensität des transmittierten Lichtes. In den gezeigten Spektren wurde die Wärmestrahlung der Probe



**Abb. 7** Defektinduzierte Absorption des  $\text{TiO}_{2-x}$  als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei  $1000\text{ °C}$

durch eine Korrekturrechnung von dem gemessenen Spektrum subtrahiert. Wenn aber die Intensität der Wärmestrahlung um mehrere Größenordnungen stärker ist als die des transmittierten Lichtes, wird diese Korrektur problematisch.

Reik (1963) und Klinger (1963) haben eine Theorie der optischen Absorption durch kleine Polaronen entwickelt. Danach sind Lage und Breite eines solchen Absorptionsmaximums miteinander verknüpft und hängen im wesentlichen von der Hoppingenergie  $E_h$  ab. Böttger und Bryksin (1985) und He (1993) entwickelten die Theorie von Reik und Klinger dahingehend weiter, daß sie eine gaußförmige Verteilung der Polaronenzustände annehmen. Dadurch wird das Maximum der Polaronenabsorption etwas breiter als nach Reik und Klinger. Die in Abb. 8 gezeigten Hochenergieflanken können mit diesen einfachen Modellen zur Absorption durch kleine Polaronen nicht angepaßt werden. Alle diese Modelle sagen schmalere Maxima voraus. Erforderlich ist also entweder eine weitere Entwicklung der Theorie der optischen

Spektren kleiner Polaronen, oder aber das beobachtete Absorptionsverhalten ist nicht durch einen einzigen polaronischen Defekt verursacht, so daß möglicherweise ein komplexeres Defektmodell für die Beschreibung der optischen Eigenschaften von reduziertem Titandioxid erforderlich ist.

Die Absorbanz  $A_{\text{def}}$  ist nach Lambert-Beer proportional zur Defektkonzentration. Aus der Steigung in der Auftragung  $\log A_{\text{def}}$  gegen  $\log p_{\text{O}_2}$  kann daher mit entsprechenden Einbaugleichungen auf die Art der vorliegenden Defekte geschlossen werden. In Abb. 8 ist eine solche Auftragung für 900 und 1000 °C bei 10500 und 13000  $\text{cm}^{-1}$  gezeigt. Man erhält im Rahmen der Fehler gleiche Steigungen. Die gemittelte Steigung von  $1/4$  spricht dafür, daß es sich bei den Defekten entweder um  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen auf Zwischengitterplätzen,  $\text{Ti}_I^{\bullet\bullet}$ , oder um einfach geladene Sauerstoffleerstellen,  $\text{V}_O^{\bullet}$ , handelt. Diese entstehen nach

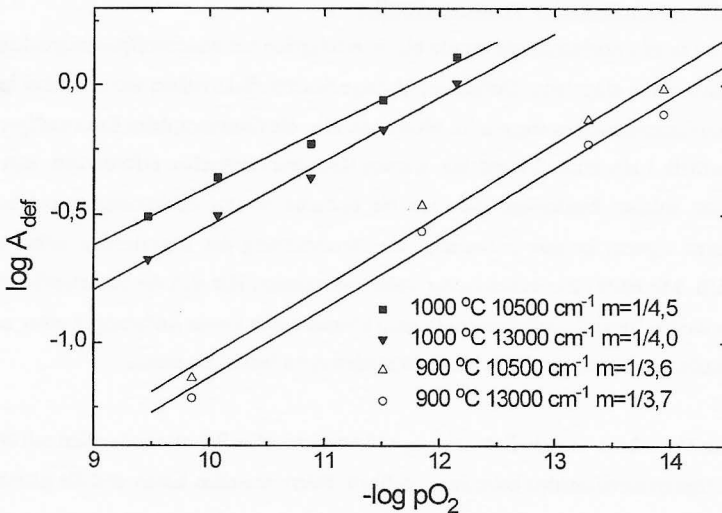
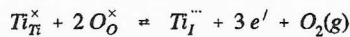
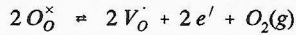


Abb. 8 Defektinduzierte Absorption im  $\text{TiO}_{2-x}$  als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks



oder nach



als die positiven Majoritätsdefekte, während (freie) Elektronen die negativ geladenen Majoritätsdefekte darstellen.

Die beobachtete Abhängigkeit der defektinduzierten Absorption vom Sauerstoffpartialdruck stimmt gut mit den Ergebnissen anderer Autoren (z. B. Marucco et al. 1981) überein. Diese finden bei der Untersuchung defekt-bedingter makroskopischer Eigenschaften bei Sauerstoffpartialdrücken von  $\log pO_2 = 0$  bis  $-15$  zumeist Steigungen von etwa  $1/4$ . Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken werden oft kleinere Steigungen von  $1/5$  bis  $1/6$  gefunden (s. Tabelle 1).

### 3. Optische Spektroskopie an Polarisationszellen

Die optische *in situ* Spektroskopie wurde bisher erfolgreich bei Sauerstoffpartialdrücken bei und unterhalb 1 atm eingesetzt. Definierte, niedrige Sauerstoffaktivitäten wurden dabei in der Regel durch Gasmischungen eingestellt. Wenn man über die Gasatmosphäre Sauerstoffpartialdrücke oberhalb 1 atm einstellen möchte, werden Hochdruckmeßzellen erforderlich. Bau und Konstruktion solcher Meßzellen, die sich für optische *in situ* Spektroskopie bei hohen Temperaturen eignen, ist sehr aufwendig; die Durchführung der Experimente selbst nicht ungefährlich. Mit Hilfe elektrochemischer Polarisationszellen läßt sich die Sauerstoffaktivität über einen weiten Bereich variieren. Im Prinzip können durch kleine Änderungen einer angelegten elektrischen Spannung große Aktivitätsänderungen bewirkt werden.

Ein Ziel des Vorhabens war die Entwicklung elektrochemischer Polarisationszellen mit denen sich in Übergangsmetalloxiden hohe Sauerstoffaktivitäten einstellen lassen und die gleichzeitig optische Spektroskopie unter *in situ* Bedingungen erlauben. Abbildung 9 zeigt eine solche

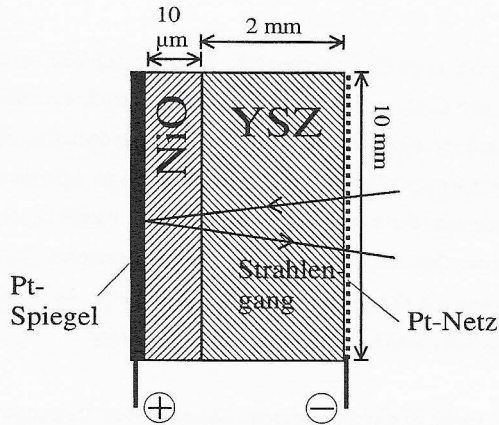


Abb. 9 Polarisationszelle für optische Messungen

Zelle. Als Festelektrolyt dient Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid (YSZ). Da das chemische Potential des Sauerstoffs an der reversiblen Elektrode (Pt-Netz) durch die Umgebung (Luft) fixiert ist, wird durch die Wahl der angelegten Spannung  $U$  das Sauerstoffpotential und damit der Sauerstoffpartialdruck an der blockierenden Elektrode (Pt-Spiegel) festgelegt. Es gilt folgende einfache Beziehung:

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{rev}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{block}}} .$$

Hier sind  $F$  die Faradaykonstante und  $p_{\text{O}_2}^{\text{rev}}$  bzw.  $p_{\text{O}_2}^{\text{block}}$  die Sauerstoffpartialdrücke an der reversiblen bzw. blockierenden Elektrode. Wird die blockierende Elektrode als Anode geschaltet, so ist  $U$  negativ und an der Phasengrenze zur Anode werden hohe Sauerstoffaktivitäten erzeugt. Wird beispielsweise bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  eine Potentialdifferenz von nur  $U = -100\text{ mV}$  angelegt, bewirkt dies - zumindest theoretisch - einen anodischen Sauerstoffpartialdruck von rund  $20\text{ atm}$ .

Die dünnen Übergangsmetalloxidschichten sind nach zwei unterschiedlichen Verfahren herge-

stellt worden:

1. Zur Erzeugung von etwa  $10\ \mu\text{m}$  dicken NiO-Schichten auf YSZ wird ein etwas abgewandeltes Verfahren nach Cech und Alessandrini (1959) verwandt, das den Transport von  $\text{NiBr}_2$  in der Gasphase und die Reaktion des Bromids mit Wasserdampf zu NiO ausnutzt. Danach wird auf das Übergangsmetalloxid eine dünne Platinschicht aufgedampft. Diese stellt die blockierende Anode dar. Sie wird durch Aufsintern eines Platinbleches verstärkt.
2. Nickelmetall bzw. Cobaltmetall wird durch Plasmaverdampfen (Sputtern) auf dem Elektrolyten abgeschieden und danach bei  $600\ \text{°C}$  an Luft oxidiert. Auf diese Weise können etwa  $1\text{-}5\ \mu\text{m}$  dicke NiO bzw.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Schichten aufgebracht werden.

Die blockierende Anode ist nicht transparent. Daher können Messungen an Polarisationszellen nicht in einem Transmissionsaufbau erfolgen. Das von uns verfolgte Konzept der Polarisationszellen basierte auf der Idee, die aufgedampfte Platinschicht als optischen Spiegel zu nutzen. Das eingestrahlte Licht passiert die Polarisationszelle und wird an der Anode reflektiert. Es passiert die Zelle ein zweites Mal, wird an einem halbdurchlässigen Spiegel reflektiert und gelangt über das optische Linsensystem in das optische Spektrometer.

An den von uns realisierten Polarisationszellen wird für die Größe  $\log(I_0/I)$  ( $I$ =Intensität des nach Durchlaufen der Polarisationszelle in das Spektrometer eintretenden Lichts,  $I_0$ =Lichtintensität bei Ersatz der Polarisationszelle durch einen Spiegel) ein Wert von etwa 3 gemessen. Die Spektren sind daher bereits bei Raumtemperatur so stark verrauscht, daß das Absorptionsmaximum des NiO zwischen 600 und 700 nm nur erahnt werden kann. Die beobachteten Lichtverluste sind etwa um den Faktor 100 größer als zuvor abgeschätzt. Damit wird die Realisierungsmöglichkeit des Verfahrens ernsthaft in Frage gestellt. Die hohen Lichtverluste sind zum großen Teil auf diffuse Streuung im NiO zurückzuführen. Es ist uns nicht gelungen, einkristalline oder zumindest grobkristalline, dichte Schichten von NiO auf dem YSZ zu erzeugen. Cech und Alessandrini (1959) hatten mit ihrem Verfahren epitaktische Schichten von NiO auf MgO erzeugt. NiO und MgO kristallisieren beide in der Kochsalzstruktur. Ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich nur unwesentlich ( $a_0 = 4.19\ \text{Å}$  und

4.20 Å). Auf YSZ (Fluoridtyp  $a_0 \cong 5.2$  Å) sind die Bedingungen für epitaktisches Aufwachsen von NiO offenbar wesentlich ungünstiger.

Die NiO Schichten, die man aus nachträglich oxidierten Metallschichten erhält, sind sehr feinkristallin und streuen Licht noch stärker als die durch Gasphasentransport erzeugten Schichten. Oxidiert man Co-Metall bei Temperaturen unterhalb von 900°C, erhält man den Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Spinell. Das optische Spektrum dieses Spinells wird durch intensive Co<sup>2+</sup>-Co<sup>3+</sup> Charge-Transfer Übergänge bestimmt (Miedzinska und Hollebhone 1987). Schichten von nur 1 µm Dicke zeigen deutliche Absorption. Da die Lichtverluste durch Streuung mit der Schichtdicke abnehmen, wurden auch Zellen mit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hergestellt. Auch von diesen Zellen konnten nur stark verrauschte Spektren erhalten werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die Experimente zur Spektroskopie an Polarisationszellen des in Abb. 9 gezeigten Typs infolge der optischen Unvollkommenheit der erzeugten Schichten und Grenzflächen als nicht erfolgreich ausführbar erwiesen haben. Gegenwärtig erproben wir ein neues Konzept mit Transmissionsgeometrie, bei dem Sauerstoffelektrolyt (ZrO<sub>2</sub> stab.) und Übergangsmetalloxid in Glas eingeschmolzen werden. Wegen der Bedeutung, die wir der methodischen Kopplung von optischer Spektroskopie und Festkörper-Elektrochemie zumessen wird dieses Konzept, das derzeit vielversprechende erste Ergebnisse liefert, auch nach Auslaufen des SFB 173 von uns weiter verfolgt werden.

## Literatur

- Akse, J.R. und H.B. Whithurst (1978) *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 457  
 Baumart, J.F., D. Panis und A.M. Anthony (1977) *J. Sol. State Chem.* **20**, 43  
 Becker, K.D. und F. Rau (1987) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 1279  
 Becker, K.D. und F. Rau (1988) *Solid State Ionics* **28-30**, 1290  
 Becker, K.D. und J. Bäckermann (1995) *Phase Transitions* **55**, 181

- Blumenthal, R.N., J. Coburn, J. Baukus und W.M. Hirthe (1966) *J. Chem. Phys. Solids* **27**, 643
- Böttger, H. und V.V. Bryksin (1985) *Hopping Conduction in Solids*, VCH, Weinheim
- Burkert, N., R. Grüne, H. Schmalzried und S. Rahman (1992) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1603
- Cech, R.E. und E.I. Alessandrini (1959) *Trans. Am. Soc. Metals* **51**, 150
- Dirstine, R.T. und C.J. Rosa (1979) *Z. Metallkde.* **70**, 322
- He, T. und K.D. Becker 1996 *Solid State Ionics*, im Druck
- Klinger, M.I. (1963) *Phys. Lett.* **7**, 102
- Kofstad (1962) *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1579
- Kudinov E.K., D.N. Mirlin und Yu. A. Firsov (1970) *Sov. Phys., Sol. Stat.* **11**, 2257
- Marucco, J.F., J. Gautron und P. Lemasson (1981) *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 363
- Marucco, J.F., B. Poumellec, J. Gautron und P. Lemasson (1985) *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 709
- Miedzinska, K.M.E., B.R. Hollebone und J.G. Cook (1988) *J. Phys. Chem. Solids* **49** 1355
- Navrotsky, A. und O.J. Kleppa (1967) *J. inorg. nucl. Chem.* **29**, 2701
- O'Neill, H.St.C., W.A. Dollase und C.R. Ross (1991) *Phys. Chem. Minerals* **18**, 302
- Reik, H.G. (1963) *Solid State Commun.* **1**, 67
- Roelofsen, J.N., R.C. Peterson und M. Raudsepp (1992) *Am. Min.* **77**, 522
- Röttger, R. und H. Schmalzried (1995) Kationenumlagerung in Spinellen, Diplomarbeit, Universität Hannover, persönliche Mitteilungen
- Rogalla, W. und H. Schmalzried (1968) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 12
- Sasaki, J., N.L. Peterson und K. Hoshino (1985) *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 1267
- Schmalzried, H. (1961) *Z. Phys. Chem. NF*, **28**, 203
- Schmalzried, H. (1976) *J. Phys.* **37**, C7-55
- Schmalzried, H. (1995) *Chemical Kinetics of Solids*, VCH, Weinheim
- Schmitz-Du Mont, O., A. Lule und D. Reinen (1965) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 7

	Bewilligung
1985	169.800 DM
1986	82.600 DM
1987	91.100 DM
1988	79.500 DM
1989	51.600 DM
1990	112.100 DM
1991	64.500 DM
1992	54.700 DM
1993	52.500 DM
1994	61.200 DM
1995	87.200 DM
1996	52.600 DM
Gesamtbewilligung	<u><u>959.400 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt A13

Thema: Kationenleitung in Halogeniden vom Typ  $A_3MX_6$  und  $AMX_4$ 

Leiter: Prof. Dr. Gerd Meyer

Institut für Anorganische Chemie

Universität Hannover

1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Binäre Halogenide  $AX$  mit kubisch-dichtest gepackter, polarisierbarer Anionenmatrix  $X^-$  (NaCl- bzw. Zinkblende-Typ) und kleinen Kationen  $A^+$  ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ) können nur dank Frenkel- oder Schottky-Fehlordnung Kationenleitung zeigen. Der gesetzmäßige Einbau von „Fehlstellen“ (nicht besetzte Oktaeder-Lücken) sollte die Kationenleitung verbessern. Dies kann durch partiellen Einbau höher geladener Kationen, z.B.  $M^{3+}$ , geschehen. In der Tat zeigen Halogenide vom Typ  $Na_3MCl_6$  und (noch besser)  $Ag_3MCl_6$  sehr gute Kationenleitung. Sie kristallisieren entweder im aufgefüllten  $LiSbF_6$ -Typ,  $(\square_4LiSb)F_6 \equiv (A_{4/2}AM)Cl_6$ , oder im Kryolith-Typ ( $Na_3AlF_6$ ) [1,2]. Der aufgefüllte  $LiSbF_6$ -Typ weist eine hexagonal-dichteste Anionenpackung auf. Dies gilt auch für Chloride vom Typ  $Li_3MCl_6$  [1].

Erkenntnisse über den Mechanismus der Kationenleitung in Halogeniden vom Typ  $A_3MX_6$  im Vergleich mit weiteren in den Systemen  $AX/MX_3$  auftretenden Verbindungen und ihren Derivaten sollten sich durch systematische Variation der anionischen Matrix  $X^-$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) und der Kationen  $A^+$  ( $A = Li, Na, Cu, Ag$ ) bzw.

$M^{3+}$  (M = Sc, Y, La, Ce-Lu), der Bestimmung der Kristallstrukturen und der Leitfähigkeiten mit Hilfe der Impedanz-Spektroskopie gewinnen lassen.

## 2. Angewandte Methoden

Zur *Synthese* der Halogenide vom Typ  $A_3MX_6$  bzw.  $AMX_4$  (A = Li, Na, Cu, Ag; M = Sc, Y, La-Lu; X = F, Cl, Br, I) sowie anderer in den Systemen AX/ $MX_3$  auftretender Verbindungen und ihrer Derivate wurden in der Regel die binären Halogenide AX und  $MX_3$  im gewünschten Verhältnis, also für die Halogenide  $A_3MX_6$  bzw.  $AMX_4$  AX: $MX_3$  = 3:1 bzw. 1:1, unter Ausschluß von Feuchtigkeit (Handschuhbox, M. Braun, Garching, Argon,  $p(H_2O) < 1$  ppm) in eine Glas- oder Quarzglasampulle eingewogen, und die Edukte nach dem Abschmelzen der Ampulle einem Temperatur-Zeit-Programm unterworfen, das sich an den jeweiligen Phasenverhältnissen orientierte. Da die Zustandsdiagramme häufig unbekannt sind, waren viele Vorversuche nötig, um die „richtigen“ Bedingungen zur Synthese reiner Stoffe herauszufinden.

Waren die Kristallstrukturen nicht bekannt, so mußten zunächst Einkristalle von ausreichender Größe und Qualität zur *Bestimmung der Kristallstruktur* mit Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden gezüchtet werden. Ansonsten wurden Pulver-Röntgen-Methoden angewandt, insbesondere auch, um Informationen über die Reinheit der Proben zu erhalten. Sodann wurden Pulverproben in ausreichender Menge und (Röntgen-)Reinheit hergestellt, um Messungen mit Hilfe der *Impedanz-Spektroskopie* durchzuführen, in ausgesuchten Fällen auch größere Substanzmengen für Pulver-*Neutronenbeugungsmessungen* bzw. für die *Festkörper-NMR-Spektroskopie*.



3. Ergebnisse und ihre Bedeutung [3]

In den Systemen  $AX/MX_3$  ( $A = \text{Li-Cs}$ ;  $M = \text{Sc, Y, La, Ce-Lu}$ ;  $X = \text{F-I}$ ) treten je nach Auswahl der Kationen und Anionen Verbindungen vom Typ  $A_3MX_6$ ,  $A_2MX_5$ ,  $A_3M_2X_9$ ,  $AMX_4$ ,  $AM_2X_7$  sowie „ $A_3M_5X_{18}$ “ auf. Für die Halogenide mit Lithium, Natrium und Silber (= A) spielen nur die Formeltypen  $A_3MX_6$ ,  $A_2MX_5$ ,  $AMX_4$  und „ $A_3M_5X_{18}$ “ eine Rolle; von diesen ist wiederum der Typ  $A_3MX_6$  der an Zahl der bekannten Vertreter reichste.

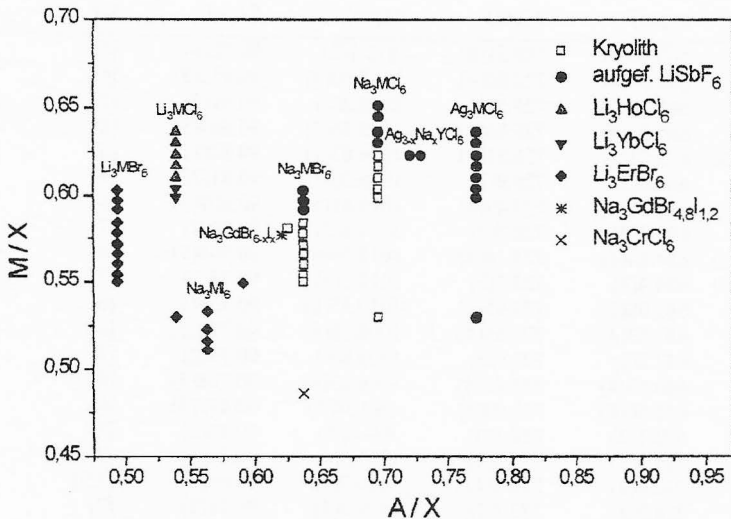


Abb. 1 Strukturfelddiagramm für die Halogenide  $A_3MX_6$  ( $A = \text{Li, Na, Ag}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) [4]

## A13 Meyer

Abb.1 zeigt in Form eines Strukturfelddiagrammes in Auftragung der Radienverhältnisse  $M^{3+}/X^-$  und  $A^+/X^-$  gegeneinander, daß für die Halogenide  $A_3MX_6$  mit  $A = Li, Na, Ag$  und  $X = Cl, Br, I$  bis jetzt sieben Strukturtypen nachgewiesen wurden. In Tab. 1 sind die Strukturtypen und die durch röntgenographische Untersuchungen nachgewiesenen Verbindungen zusammengestellt.

TABELLE 1

Kristallographische Daten von Halogeniden vom Typ  $A_3MX_6$  ( $A = Li, Na, Ag$ )

Kryolith- $(Na_3AlF_6)$ -Typ (monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z=2$ )

	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (grad)	Lit.
$Na_3ScF_6$	560.16(9)	580.31(8)	812.1(2)	90.72(1)	[5]
$Na_3DyCl_6$	687.87(4)	728.04(4)	1017.50(9)	90.815(5)	[6]
$Na_3DyCl_6$	688.3(2)	728.5(3)	1018.2(2)	90.81(2)	[7]
$Na_3HoCl_6$	686.34(4)	726.88(4)	1015.16(7)	90.804(5)	[6]
$Na_3HoCl_6$ (X)	685.81(7)	726.31(9)	1014.83(1)	90.80(1)	[8]
$Na_3HoCl_6$	686.4(3)	726.9(3)	1015.3(4)	90.81(2)	[7]
$Na_3YCl_6$	686.92(4)	727.49(4)	1016.41(5)	90.807(5)	[6]
$Na_3YCl_6$	685.9(2)	726.7(2)	1014.8(3)	90.80(2)	[7]
$Na_3ErCl_6$ (X)	684.54(4)	725.18(4)	1012.39(6)	90.768(5)	[6]
$Na_3ErCl_6$	684.4(3)	725.7(3)	1012.5(4)	90.78(2)	[7]
$Na_3TmCl_6$	683.08(3)	723.95(4)	1010.35(6)	90.759(5)	[6]
$Na_3YbCl_6$	681.63(4)	722.65(4)	1008.28(6)	90.728(5)	[6]
$Na_3YbCl_6$	682.2(2)	722.9(3)	1008.8(4)	90.73(2)	[7]
$Na_3LuCl_6$	680.53(4)	721.83(4)	1006.83(6)	90.708(5)	[6]
$Na_3ScCl_6$	671.66(4)	713.99(4)	989.38(5)	90.417(5)	[6]
$Na_3ScCl_6$	672.1(2)	714.1(3)	990.6(3)	90.42(3)	[7]
$Na_3GdBr_6$	725.3(1)	774.8(1)	1080.3(4)	90.74(1)	[7]
$Na_3GdBr_5I$	733.4(2)	779.5(4)	1100.7(4)	90.65(2)	[7,9]
$Na_3TbBr_6$	724.2(3)	773.7(1)	1079.0(3)	90.71(2)	[7]
$Na_3DyBr_6$	722.6(2)	772.0(3)	1076.7(2)	90.66(2)	[7]
$Na_3HoBr_6$	721.0(1)	770.3(2)	1074.3(1)	90.63(1)	[7]
$Na_3YBr_6$	722.0(3)	770.6(2)	1075.3(2)	90.62(2)	[7]
$Na_3ErBr_6$	719.1(2)	768.3(1)	1071.5(3)	90.61(2)	[7]
$Na_3TmBr_6$	717.5(1)	766.6(1)	1069.0(3)	90.60(1)	[7]
$Na_3YbBr_6$	716.0(2)	764.9(1)	1066.8(4)	90.58(2)	[7]
$Na_3LuBr_6$	714.8(2)	763.6(2)	1064.9(4)	90.56(3)	[7]

TABELLE 1 Fortsetzung

Aufgefüllter LiSbF<sub>6</sub>-Typ (trigonal, R-3, Z=3)

	a (pm)	c (pm)	Lit.
Na <sub>3</sub> EuCl <sub>6</sub>	701.84(4)	1882.5(2)	[6]
Na <sub>3</sub> EuCl <sub>6</sub>	702.1(3)	1883.6(5)	[7]
Na <sub>3</sub> GdCl <sub>6</sub> (X)	700.72(8)	1879.1(3)	[10]
Na <sub>3</sub> GdCl <sub>6</sub>	700.77(3)	1879.2(1)	[6]
Na <sub>3</sub> GdCl <sub>6</sub>	701.2(2)	1880.1(3)	[7]
Na <sub>3</sub> TbCl <sub>6</sub>	699.23(4)	1875.4(1)	[6]
Na <sub>3</sub> TbCl <sub>6</sub>	700.0(3)	1875.8(3)	[7]
Na <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub> -I (X)	697.3(1)	1868.4(14)	[2]
Na <sub>2</sub> AgYCl <sub>6</sub> (X)	691.7(1)	1853.9(5)	[2]
Ag <sub>2</sub> NaYCl <sub>6</sub>	689.7(1)	1848.9(3)	[2]
Ag <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub>	687.8(1)	1831.3(3)	[11]
Ag <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub> (X)	686.69(14)	1830.5(5)	[12, 13]
Ag <sub>3</sub> DyCl <sub>6</sub>	686.9(1)	1837.5(5)	[11]
Ag <sub>3</sub> HoCl <sub>6</sub>	686.4(1)	1834.2(5)	[11]
Ag <sub>3</sub> ErCl <sub>6</sub>	686.3(1)	1829.7(7)	[11]
Ag <sub>3</sub> TmCl <sub>6</sub>	685.5(1)	1820.2(4)	[11]
Ag <sub>3</sub> YbCl <sub>6</sub>	685.2(1)	1816.9(4)	[11]
Ag <sub>3</sub> LuCl <sub>6</sub>	684.8(1)	1814.7(2)	[11]
Ag <sub>3</sub> ScCl <sub>6</sub>	679.4(5)	1779(3)	[11]
Na <sub>3</sub> SmBr <sub>6</sub> (X)	740.8(4)	1998.9(8)	[7]
Na <sub>3</sub> EuBr <sub>6</sub>	739.8(5)	1995.1(9)	[7]
Na <sub>3</sub> GdBr <sub>6</sub> -I (X)	738.1(1)	1987.2(3)	[7]

Li<sub>3</sub>ErBr<sub>6</sub>/Na<sub>3</sub>GdI<sub>6</sub> -Typ (monoklin, C2/m, Z=2) [4]

	a (pm)	b (pm)	c (pm)	β (grd)
Li <sub>3</sub> ScCl <sub>6</sub> (X)	639.8(1)	1104.0(2)	639.1(1)	109.89(1)
Li <sub>3</sub> SmBr <sub>6</sub>	698.4(2)	1212.9(3)	687.7(3)	109.77(3)
Li <sub>3</sub> EuBr <sub>6</sub>	696.6(2)	1210.1(5)	687.2(3)	109.60(2)
Li <sub>3</sub> GdBr <sub>6</sub>	695.3(2)	1206.4(4)	686.9(3)	109.75(3)
Li <sub>3</sub> TbBr <sub>6</sub>	694.2(2)	1204.7(3)	686.3(3)	109.89(3)
Li <sub>3</sub> DyBr <sub>6</sub>	692.6(2)	1200.2(2)	685.9(4)	109.69(1)
Li <sub>3</sub> YBr <sub>6</sub>	692.6(2)	1195.9(2)	684.3(2)	109.54(2)
Li <sub>3</sub> HoBr <sub>6</sub>	690.9(3)	1196.7(5)	685.8(3)	109.90(4)
Li <sub>3</sub> ErBr <sub>6</sub>	688.3(1)	1191.6(8)	683.6(1)	109.70(1)
Li <sub>3</sub> ErBr <sub>6</sub> (X)	684.0(1)	1181.1(1)	678.6(1)	110.01(1)
Li <sub>3</sub> TmBr <sub>6</sub>	687.6(2)	1188.4(3)	683.3(2)	109.64(3)
Li <sub>3</sub> YbBr <sub>6</sub>	684.9(2)	1185.2(3)	681.2(2)	109.75(2)
Li <sub>3</sub> LuBr <sub>6</sub>	684.1(2)	1182.9(2)	681.4(1)	109.94(2)

## A13 Meyer

TABELLE 1 Fortsetzung

$\text{Na}_3\text{SmI}_6$	793.7(4)	1357.5(5)	782.7(3)	110.35(3)
$\text{Na}_3\text{GdI}_6$ (X)	786.8(1)	1352.4(2)	778.5(1)	110.10(2)
$\text{Na}_3\text{GdI}_5\text{Br}$	777.8(4)	1336.7(5)	772.5(4)	110.36(6)
$\text{Na}_3\text{Gd}_{3.7}\text{Br}_{2.3}$	773.3(4)	1325.2(4)	764.2(3)	109.64(4)
$\text{Na}_3\text{TbI}_6$	785.1(2)	1349.4(4)	777.0(2)	110.15(2)
$\text{Na}_3\text{DyI}_6$	782.3(7)	1344.0(3)	775.1(7)	109.58(9)

 $\text{Na}_3\text{GdI}_{1.2}\text{Br}_{4.8}$ -Typ (monoklin, C2/c, Z=4) [4]

	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (grad)
$\text{Na}_3\text{GdI}_{1.2}\text{Br}_{4.8}$	752.8(1)	1285.8(2)	1415.3(2)	99.72(1)
$\text{Na}_3\text{GdI}_2\text{Br}_4$	756.8(1)	1292.8(2)	1425.8(4)	99.60(1)
$\text{Na}_3\text{GdI}_3\text{Br}_3$	760.2(3)	1310.5(6)	1455.9(6)	100.45(3)

 $\text{Li}_3\text{HoCl}_6$ -Typ (trigonal, P-3m1, Z=3) [4]

	a (pm)	c (pm)
$\text{Li}_3\text{TbCl}_6$	1125.2(1)	605.9(1)
$\text{Li}_3\text{DyCl}_6$	1121.3(1)	603.5(1)
$\text{Li}_3\text{HoCl}_6$	1121.6(2)	604.2(3)
$\text{Li}_3\text{ErCl}_6$ (X)	1117.7(2)	603.6(2)

 $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$ -Typ (orthorhombisch, Cmcm, Z=4)

	a (pm)	b (pm)	c (pm)	Lit.
$\text{Li}_3\text{YbCl}_6$ (X)	602.95(8)	1286.6(1)	1113.2(1)	[4]

 $\text{Na}_3\text{CrCl}_6$ -Typ (trigonal, P-31c, Z=2) [4,5]

	a (pm)	c (pm)	Lit.
$\text{Na}_3\text{ScBr}_6$	728.95(7)	1309.3(2)	[4,5]

Bei den Chloriden und Bromiden mit Lithium,  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$  bzw.  $\text{Li}_3\text{MBr}_6$ , treten drei Strukturtypen auf. Sie unterscheiden sich einerseits durch die Art der Packung der Anionen, zum anderen durch die Art der Besetzung der Oktaederlücken:

In den Chloriden  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$ -I ( $M = \text{Tb-Tm, Y}$ ; trigonal) und  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$ -II ( $M = \text{Yb, Lu}$ ; orthorhombisch) liegt eine hexagonal-dichteste Kugelpackung der Chlorid-Ionen vor. Bei  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  treten beide Formen auf; die Strukturen sind außerordentlich ähnlich, wie ein Vergleich der Abmessungen der Elementarzellen zeigt:

$\text{Li}_3\text{YCl}_6$ -I:  $a = 1120,2(2)$ ;  $c = 603,2(1)$  pm

$\text{Li}_3\text{YCl}_6$ -II:  $a = 1293,0(1)$ ;  $b = 1121,2(1)$ ;  $c = 604,0(1)$  pm;  $b/a = 0,867$ .

Bei  $310^\circ\text{C}$  findet bei  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  eine reversible Phasenumwandlung statt, die beim Aufheizen von I nach II verläuft. Da sie mit der Wanderung von  $\text{Li}^+$ -Ionen zusammenhängt, kann sie stark unterkühlt werden, sodaß  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ -II selbst bei Raumtemperatur metastabil erhalten bleibt, vgl. auch [14]. Bei beiden Formen treten über Flächen verknüpfte Oktaeder auf; von diesen Oktaedersträngen gibt es auch einen, in dem die Oktaederzentren nur mit  $\text{Li}^+$ -Ionen besetzt oder leer sind; er erscheint daher für die Wanderung der  $\text{Li}^+$ -Ionen besonders vorteilhaft, vgl. Abb. 2.

Abb. 3 gibt Aufschluß über die Leitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  und  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$  anhand einer Arrhenius-Auftragung von  $\log \sigma$  gegen  $1/T$ . Die Beweglichkeit der  $\text{Li}^+$ -Ionen setzt bereits bei Temperaturen um 250 K ein, wie man dem Verhalten der Relaxationsrate  $1/T_1$  bzw. der Linienbreite der  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur entnimmt, vgl. Abb. 4.

$\text{Li}_3\text{ScCl}_6$  und die Bromide  $\text{Li}_3\text{MBr}_6$  ( $M = \text{Sm-Lu, Y}$ ) kristallisieren wie die Iodide  $\text{Na}_3\text{MI}_6$  ( $M = \text{Sm-Dy}$ ) und die Mischkristalle  $\text{Na}_3\text{GdBr}_{6-x}\text{I}_x$  ( $x = 3,6 - 6$ ) in einem bisher unbekanntem Strukturtyp, der an Einkristallen von  $\text{Na}_3\text{GdI}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{ErBr}_6$  und

$\text{Li}_3\text{ScCl}_6$  bestimmt bzw. verfeinert wurde. Hier liegt eine kubisch-dichteste Kugelpackung der Anionen vor, vgl. Abb. 5. Obwohl die Wanderung der  $\text{Li}^+$ -Ionen

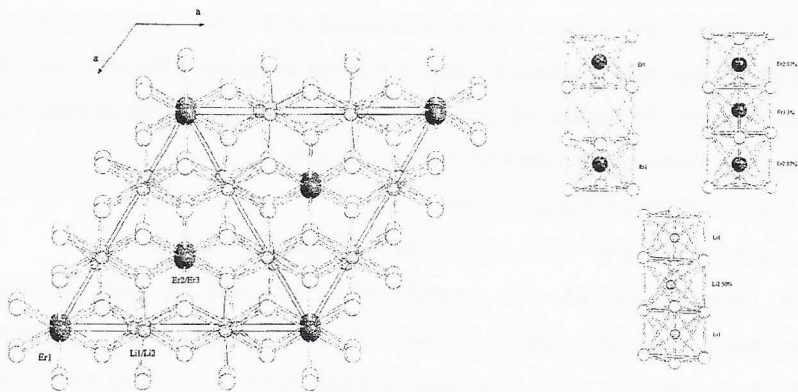


Abb. 2 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Li}_3\text{ErCl}_6$  (= Typ I) auf (001) sowie perspektivische Darstellungen von Ausschnitten der drei symmetrieunabhängigen Oktaederstränge

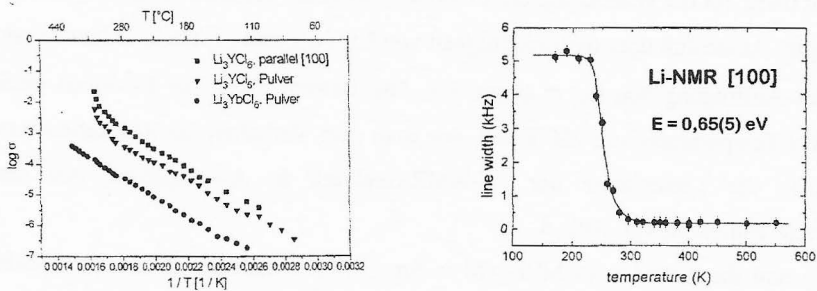


Abb. 3 (links) Zur Ionenleitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  und  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$

Abb. 4 (rechts) Zur Beweglichkeit der  $\text{Li}^+$ -Ionen in  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  (Linienbreiten der  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren)

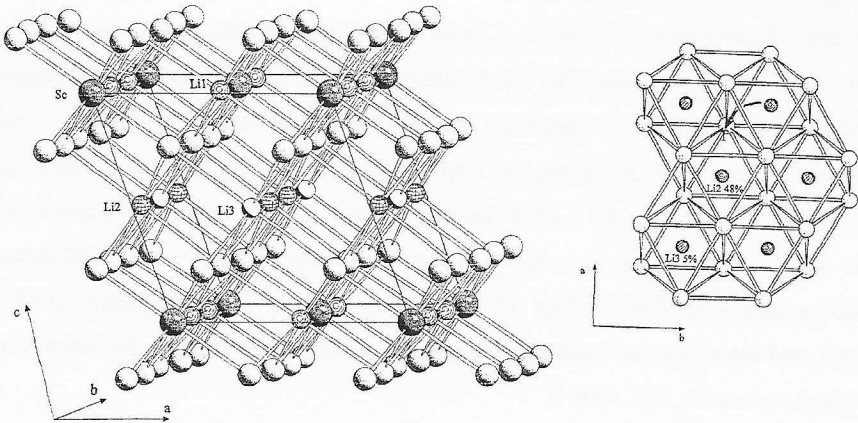


Abb. 5 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Li}_3\text{ScCl}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{MBr}_6$  ( $\text{M} = \text{Sm-Lu, Y}$ ) und  $\text{Na}_3\text{Ml}_6$  ( $\text{M} = \text{Sm-Dy}$ ); der Ausschnitt rechts deutet die Wanderungspfade der Kationen  $\text{Li}^+$  bzw.  $\text{Na}^+$  an

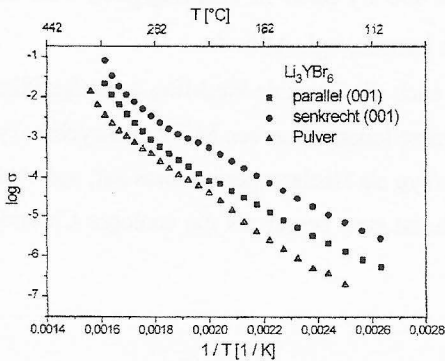


Abb. 6 Zur  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$

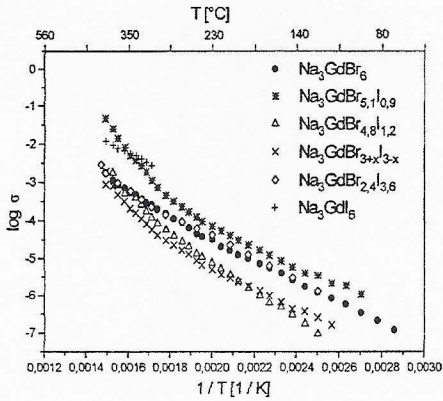
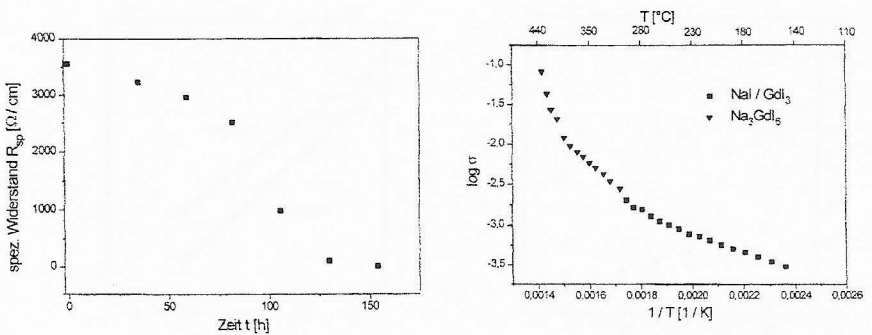
von Oktaeder- über benachbarte Tetraederlücken erfolgen muß, ist z.B.  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  ein sehr guter  $\text{Li}^+$ -Ionenleiter, vgl. Abb. 6.

Bei den Mischkristallen  $\text{Na}_3\text{GdBr}_{6-x}\text{I}_x$  treten drei Strukturen auf: Mit großem  $x$  der eben beschriebene  $\text{Na}_3\text{GdI}_6$ -„Typ“, bei mittlerem  $x$  (1,2 und 3) eine Variante dieser Struktur und schließlich wie auch bei den Bromiden  $\text{Na}_3\text{MBr}_6$  ( $\text{M} = \text{Gd-Lu, Y}$ ) bei kleinem  $x$ , also hohem  $\text{Br}^-$ -Gehalt, der Kryolith-Typ. Diese komplizierten Verhältnisse machen die Beurteilung der Leitfähigkeiten unübersichtlich; zusammenfassend läßt sich jedoch sagen, daß der Kryolith-Typ, also eine eher hexagonal-dichteste Kugelpackung (der Kryolith-Typ als Verzerrungsvariante des aufgefüllten  $\text{LiSbF}_6$ -Typs!) und ein steigender Iodidgehalt, also eine „weichere“ Matrix, die  $\text{Na}^+$ -Ionenleitfähigkeit verbessern, vgl. Abb. 7.

Ternäre Iodide mit Lithium,  $\text{Li}_3\text{MI}_6$ , sind noch immer unbekannt; die ternären Iodide des Natriums  $\text{Na}_3\text{MI}_6$  wurden erst 1995/96 erhalten [4]. Dies hängt damit zusammen, daß z.B.  $\text{Na}_3\text{GdI}_6$  nur im festen Zustand in einem engen „Temperaturfenster“ (etwa 280-430°C) existiert, wie durch Impedanzmessungen in Abhängigkeit von der Zeit an Gemengen von  $3\text{NaI}+\text{GdI}_3$  (Tempern bei 430°C) bzw. in Abhängigkeit von der Temperatur an  $\text{Na}_3\text{GdI}_6$  gezeigt werden konnte, vgl. Abb. 8.

Wie die Chloride  $\text{Na}_3\text{MCl}_6$  kristallisieren auch die Bromide  $\text{Na}_3\text{MBr}_6$  im aufgefüllten  $\text{LiSbF}_6$ - bzw. im Kryolith-Typ, wobei kleinere Ionenradien von  $\text{M}^{3+}$  zum Kryolith-Typ führen, vgl. Tab. 1. Stets tritt der Kryolith-Typ als Hochtemperaturform auf, vgl. Abb. 9. Die  $\text{Na}^+$ -Ionenleitfähigkeit der Bromide ist stets besser als die analoger Chloride, vgl. Abb. 10.



Abb. 7 Zur Ionenleitfähigkeit der Halogenide  $\text{Na}_3\text{GdBr}_{6-x}\text{I}_x$ Abb. 8 Bildung von  $\text{Na}_3\text{GdI}_6$  aus  $3\text{NaI} + \text{GdI}_3$  bei  $430^{\circ}C$  (links) und dessen Zerfall (rechts)

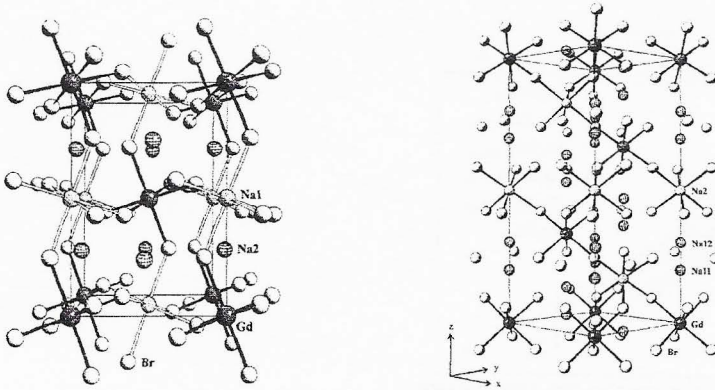


Abb. 9 Perspektivische Darstellungen des Kryolith- und des aufgefüllten  $\text{LiSbF}_6$ -Typs

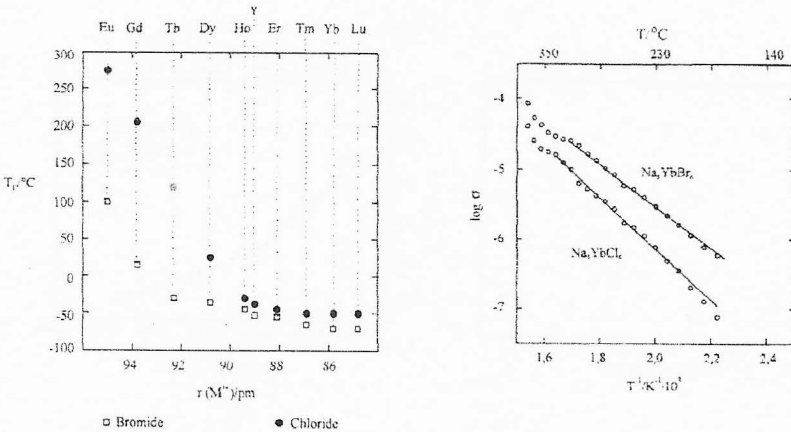


Abb. 10 Phasenumwandlungstemperaturen vom aufgefüllten  $\text{LiSbF}_6$ - in den Kryolith-Typ bei Chloriden und Bromiden vom Typ  $\text{Na}_3\text{MX}_6$  (links) und  $\text{Na}^+$ -Ionenleitfähigkeit von  $\text{Na}_3\text{YCl}_6$  und  $\text{Na}_3\text{YBr}_6$  im Vergleich (rechts)

Alle Versuche zur Gewinnung von ternären Halogeniden mit einwertigem Kupfer waren erfolglos. Versuche zur Synthese von  $\text{Cu}_3\text{HoBr}_6$  führten infolge der Kontamination des Eduktes  $\text{HoBr}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  oder ternären Ammoniumbromiden wie  $(\text{NH}_4)_3\text{HoBr}_6$  zur Bildung von Einkristallen von  $(\text{NH}_4)_3\text{Cu}_4\text{Ho}_2\text{Br}_{13}$  [15]. Die Kristallstruktur enthält einen Ausschnitt aus der Zinkblende-Struktur des  $\text{CuBr}$ , vgl. Abb. 11. Leitungswege für  $\text{Cu}^+$  sind nicht unmittelbar zu erkennen, die Leitfähigkeit ist erwartungsgemäß schlecht. Zudem erkennt man an den „normalen“ Temperaturfaktoren, daß  $\text{Cu}^+$  keine Tendenz zur erhöhten Beweglichkeit hat. Gleiches gilt auch für  $\text{Cu}^+$  in  $\text{CuGa}_4$ , einer Defektvarianten der Zinkblende-Struktur [16], in der nur zwei der acht Tetraederlücken pro Formeleinheit gesetzmäßig mit  $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Ga}^{3+}$  besetzt sind. Auch hier ist die Ionenleitfähigkeit ausgesprochen schlecht, vgl. Abb. 12. Auch die Chloride vom Typ  $\text{LiMCl}_4$  (Anti-Scheelit-Typ) und  $\text{NaMCl}_4$  (drei Strukturtypen, Abb. 13), vgl. Tab. 2, sind nur schlechte Ionenleiter, ebenso wie die wenigen bekannten Chloride vom Typ  $\text{Na}_2\text{MCl}_5$  (Tab. 3).

Die alkaliärmsten Phasen in den Systemen  $\text{AX}/\text{MX}_3$  werden summarisch unter der Summenformel „ $\text{A}_3\text{M}_5\text{X}_{18}$ “ zusammengefaßt. Tatsächlich besteht hier eine von den Kationen  $\text{A}^+$  und  $\text{M}^{3+}$  abhängige Phasenbreite. Dies hängt damit zusammen, daß es sich hierbei um Additions- und Substitutions-Varianten des  $\text{UCl}_3$ -Typs gemäß z.B.  $\text{Na}_{2x}(\text{Na}_x\text{M}_{1-x})\text{Cl}_3$  handelt: Je kleiner das  $\text{M}^{3+}$ -Ion ist ( $\text{M} = \text{La}$  bis  $\text{Eu}$ ), um so weniger  $\text{Na}^+$  (und noch weniger  $\text{K}^+$ ) kann  $\text{M}^{3+}$  substituieren und addieren, vgl. Tab. 4. Die im  $\text{UCl}_3$ -Typ leeren Lücken parallel  $[001]$  werden mit den zusätzlichen  $\text{Na}^+$ -Ionen teilweise aufgefüllt; hier steht ein „Ionenkanal“ für eindimensionale Kationenleitung zur Verfügung, vgl. Abb. 14. Leitfähigkeitsmessungen an Pulverproben zeigen bereits gute Ionenleitfähigkeit, vgl. Abb. 14; leider konnten noch keine hinreichend großen

und orientierten Einkristalle gewonnen werden, um die Anisotropie der Leitfähigkeit zu messen.

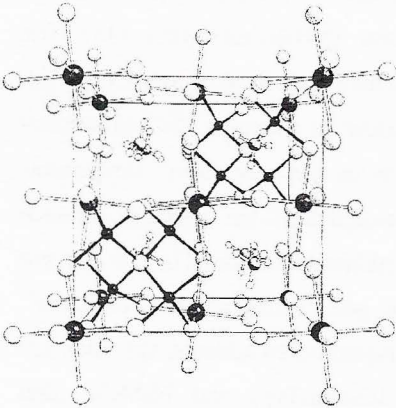
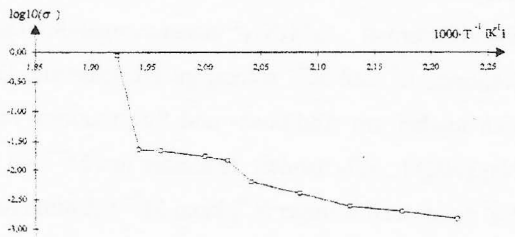
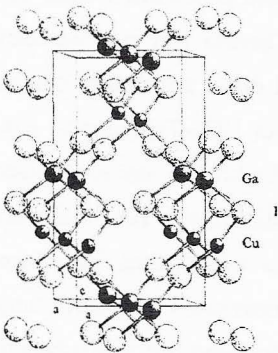


Abb. 11 Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{Cu}_4\text{Ho}_2\text{Br}_{13}$



**$242^\circ\text{C}, \sigma = 4,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$**

Abb. 12 Kristallstruktur von  $\text{CuGaI}_4$  und Ionenleitfähigkeit

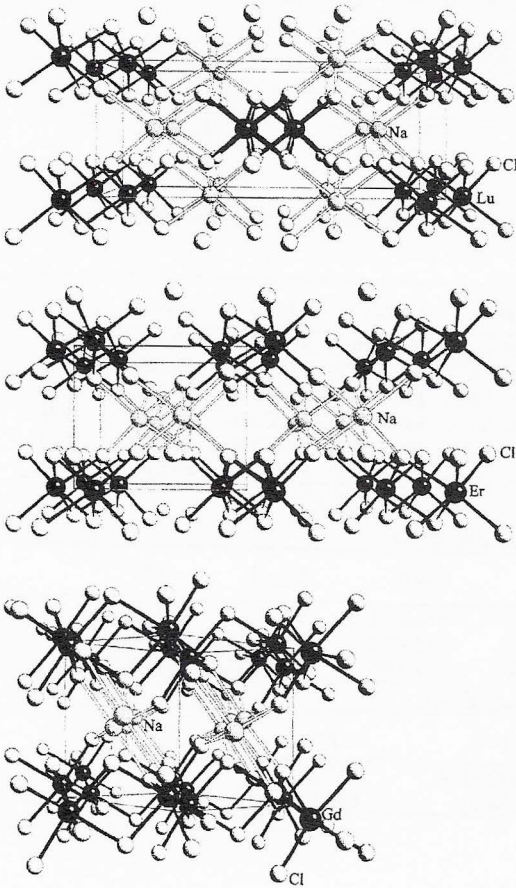


Abb. 13 Perspektivische Darstellung der Kristallstrukturen von  $\text{NaLuCl}_4$ ,  $\text{NaErCl}_4$  ( $\alpha\text{-NiWO}_4$ ) und  $\text{NaGdCl}_4$

## A13 Meyer

TABELLE 2

Kristallographische Daten von Halogeniden vom Typ  $AMX_4$  (A = Li, Na)Anti-Scheelit-Typ (tetragonal,  $I4_1/a$ , Z=4)

	a (pm)	c (pm)	Lit.
LiSmCl <sub>4</sub>	649.40(6)	1323.3(1)	[16]
LiEuCl <sub>4</sub>	647.77(4)	1318.84(1)	[16]
LiGdCl <sub>4</sub> (X)	646.3(2)	1316.3(3)	[17]
LiGdCl <sub>4</sub>	644.97(9)	1313.8(1)	[16]

NaGdCl<sub>4</sub>-Typ (triklin, P-1, Z=2)

	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\alpha$ (grd)	$\beta$ (grd)	$\gamma$ (grd)	Lit.
NaEuCl <sub>4</sub>	704.04(2)	678.32(4)	668.15(5)	100.963(3)	91.972(3)	89.959(4)	[18]
NaGdCl <sub>4</sub> (X)	702.81(6)	676.25(5)	666.72(5)	100.851(7)	91.702(7)	89.760(7)	[19]
NaTbCl <sub>4</sub>	701.31(1)	674.81(3)	665.30(1)	100.762(3)	91.862(2)	89.711(2)	[18]
NaDyCl <sub>4</sub>	700.25(2)	673.79(3)	664.30(2)	100.711(1)	91.624(4)	89.661(2)	[18]
NaHoCl <sub>4</sub>	699.20(3)	672.78(3)	663.31(2)	100.661(3)	91.595(2)	89.620(3)	[18]
NaYCl <sub>4</sub>	699.18(5)	672.72(3)	663.30(3)	100.655(2)	91.593(3)	89.614(3)	[18]

NaErCl<sub>4</sub>/α-NiWO<sub>4</sub>-Typ (monoklin, P2/c, Z=2)

	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (grd)	Lit.
NaErCl <sub>4</sub> (X)	632.24(12)	759.78(9)	674.23(10)	92.310(3)	[18]
NaTmCl <sub>4</sub>	629.33(5)	757.12(4)	672.22(6)	92.223(2)	[18]
NaYbCl <sub>4</sub>	628.03(5)	755.23(5)	669.97(6)	92.184(1)	[18]

NaLuCl<sub>4</sub>-Typ (orthorhombisch, Pbcn, Z=4)

	a (pm)	b (pm)	c (pm)	Lit.
NaLuCl <sub>4</sub> (X)	618.24(5)	1592.48(9)	656.22(7)	[20]
NaScCl <sub>4</sub> (X)	618.8(8)	1554(2)	636.7(7)	[21]

TABELLE 3

Kristallographische Daten von Halogeniden vom Typ  $\text{Na}_2\text{MCl}_5$  $\text{K}_2\text{PrCl}_5/\text{Y}_2\text{HfS}_5$ -Typ; orthorhombisch,  $\text{Pnma}$ ,  $Z=4$  [22]

	a (pm)	b (pm)	c (pm)
$\text{Na}_2\text{SmCl}_5$	1208.1(1)	836.1.(1)	769.6(1)
$\text{Na}_2\text{EuCl}_5$ (X)	1205.3(3)	834.5(2)	768.7(2)
$\text{Na}_2\text{GdCl}_5$	1202.0(6)	828.3(6)	766.4(6)

TABELLE 4

Kristallographische Daten von Halogeniden vom Typ „ $\text{A}_3\text{M}_5\text{X}_{18}$ “Aufgefüllter  $\text{UCl}_3$  -Typ, hexagonal,  $\text{P6}_3/\text{m}$ ,  $Z=2$ 

	a (pm)	c (pm)	Lit.
$\text{Na}_{0.36}(\text{Na}_{0.17}\text{La}_{0.83})\text{Cl}_3$ (X)	759.17(4)	437.91(3)	[23]
$\text{Na}_{0.30}(\text{Na}_{0.19}\text{Ce}_{0.81})\text{Cl}_3$ (X)	756.16(8)	431.36(3)	[24]
$\text{Na}_{0.35}(\text{Na}_{0.17}\text{Ce}_{0.83})\text{Cl}_3$ (X)	756.38(4)	431.79(3)	[23]
$\text{Na}_{0.32}(\text{Na}_{0.16}\text{Pr}_{0.84})\text{Cl}_3$ (X)	755.4(1)	427.6(2)	[23]
$\text{Na}_{0.5}(\text{Pr})\text{Cl}_3$ (X)	756.77(5)	429.34(4)	[25]
$\text{Pr}_{0.29}(\text{Pr})\text{Cl}_3$ (X)	741.7(1)	427.2(1)	[26]
$\text{Na}_{0.31}(\text{Na}_{0.15}\text{Nd}_{0.85})\text{Cl}_3$ (X)	754.21(4)	424.00(3)	[23]
$\text{Na}_{0.5}(\text{Nd})\text{Cl}_3$ (X)	762.60(5)	438.66(4)	[25]
$\text{Na}_{0.25}(\text{Na}_{0.12}\text{Sm}_{0.88})\text{Cl}_3$ (X)	750.7(1)	415.9(2)	[23]
$\text{Na}_{0.5}(\text{U})\text{Cl}_3$	756.09(3)	431.43(3)	[27]
$\text{Na}_{0.5}(\text{Sm})\text{Cl}_3$	756.14(7)	433.26(6)	[23]
$\text{Na}_{0.5}(\text{Eu})\text{Cl}_3$	755.74(8)	429.81(5)	[28]
$\text{Na}_{0.375}(\text{Eu})\text{Cl}_3$	753.69(11)	416.3(2)	[28]
$\text{Na}_{0.5}(\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Cl}_3$	757.8(1)	429.7(1)	[9]
$\text{Na}_{0.5}(\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Cl}_3$	758.9(1)	430.2(1)	[9]
$\text{Ag}_{0.5}(\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Cl}_3$	749.0(1)	429.0(1)	[9]
$\text{Ag}_{0.5}(\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Cl}_3$	757.3(5)	431.8(6)	[9]
$\text{Na}_{0.5}(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Cl}_3$	767.9(4)	454.0(4)	[9]
$\text{Ag}_{0.5}(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Cl}_3$	762.3(5)	452.9(5)	[9]
$\text{Na}_{0.5}(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Br}_3$	820.14(3)	475.03(2)	[9]
$\text{Ag}_{0.5}(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Br}_3$	816.2(2)	474.1(1)	[9]

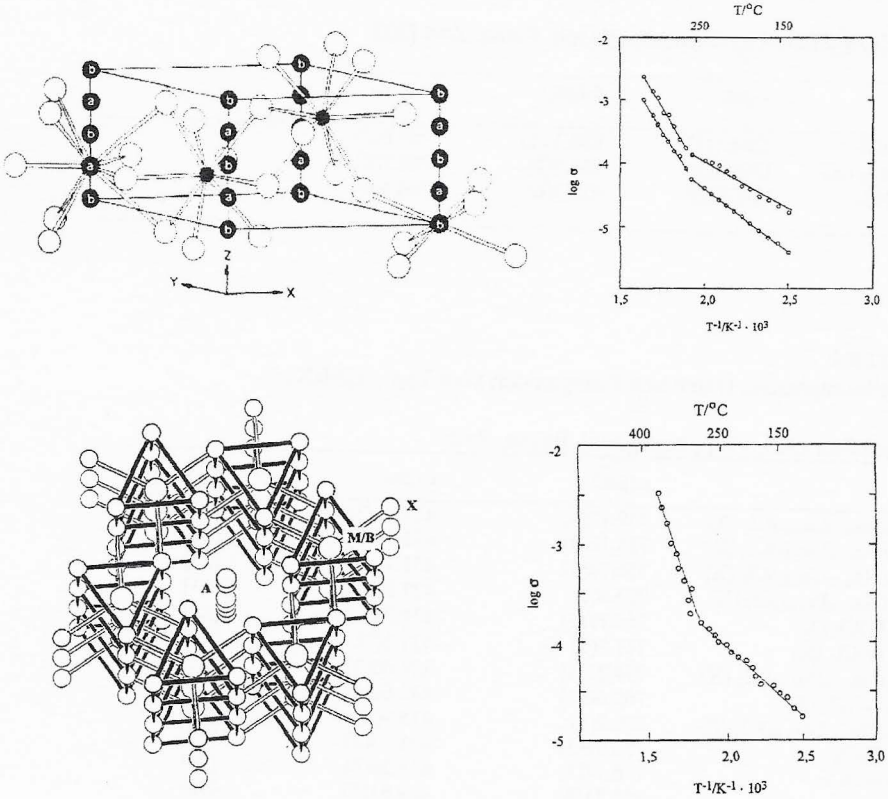


Abb. 14 Zur Struktur des aufgefüllten  $UCl_3$ -Typs (=  $A[AM]X_6$ ) (links oben und unten) sowie zur Leitfähigkeit von  $Na[BaLa]Br_6$  und  $Na[SrSm]Cl_6$  sowie  $Ag[SrSm]Cl_6$  (rechts oben und unten)



- [1] F. Stenzel, Diss. Univ. Hannover (1992)
- [2] F. Stenzel, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 652
- [3] G. Meyer, Vortrag auf der Abschluß-Klausurtagung des SFB 173 in Wennigsen, Oktober 1996
- [4] A. Bohnsack, Diss. Univ. Hannover (1996)
- [5] A. Bohnsack, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 173
- [6] G. Meyer, P. Ax, Th. Schleid, M. Irmeler, *Z. anorg. allg. Chem.* 554 (1987) 25
- [7] M.S. Wickleder, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 457
- [8] M. Böcker, Diss. Univ. Hannover (1996)
- [9] M.S. Wickleder, Diss. Univ. Hannover (1994)
- [10] G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 517 (1984) 191
- [11] Th. Staffel, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 557 (1988) 40
- [12] K. Lerch, W. Laqua, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 582 (1990) 143
- [13] K. Lerch, W. Laqua, *Z. anorg. allg. Chem.* 591 (1990) 47
- [14] H.-J. Steiner, H.D. Lutz, *Z. anorg. allg. Chem.* 613 (1992) 26
- [15] M.S. Wickleder, A. Bohnsack, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 675
- [16] A. Zajonc, Diss. Univ. Hannover (1996); siehe auch: R. Burnus, A. Zajonc, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* 210 (1995) 62
- [17] G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 511 (1984) 193
- [18] M.S. Wickleder, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 546
- [19] Th. Schleid, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 590 (1990) 103
- [20] M.S. Wickleder, H.U. Güdel, Th. Armbruster, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 785
- [21] A. Bohnsack, G. Meyer, M. Wickleder, *Z. Kristallogr.* 211 (1996) 394

- [22] M.S. Wickleder, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 740
- [23] F. Lissner, K. Krämer, Th. Schleid, G. Meyer, *Z. Hu, G. Kaindl, Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994) 444
- [24] K. Krämer, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 589 (1990) 96
- [25] Th. Schleid, G. Meyer, *Inorg. Chim. Acta.* 140 (1987) 113
- [26] G. Meyer, Th. Schleid, K. Krämer, *J. Less-Common Met.* 149 (1989) 67
- [27] Th. Schleid, G. Meyer, *Naturwissenschaften* 76 (1989) 118
- [28] M.S. Wickleder, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 593

	<u>Bewilligung</u>
1989	121.700 DM
1990	45.100 DM
1991	55.400 DM
1992	50.510 DM
1993	49.500 DM
1994	82.700 DM
1995	53.200 DM
1996	<u>55.600 DM</u>
 Gesamtbewilligung	 <u><u>513.710 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt A14

Thema: "β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" mit Lanthanid-Ionen: Synthese, Ionenleitung, Spektroskopie, Magnetismus

Leiter: Prof. Dr. Werner Urland  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Hannover

Eine Fortsetzung dieses Teilprojektes ist nicht vorgesehen.

### 1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Magnesium stabilisiertes Na<sup>+</sup>-β''-Aluminiumoxid läßt sich durch die sogenannte Bettman-Peters-Formel Na<sub>1+x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>11-x</sub>O<sub>17</sub> (x = 0,24 - 0,70) beschreiben. In der ungewöhnlichen Schichtstruktur von Na<sup>+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sind alternierend dichtgepackte γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinellblöcke und weniger dicht gepackte Bereiche entlang der trigonalen c-Achse gestapelt [1]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bezeichnet man die kompakten Teilbereiche als Spinellblöcke. Die geringe Sauerstoffbesetzung in den ausgedünnten Ebenen (dreiviertel der Sauerstoffpositionen bleiben unbesetzt) ermöglicht einen vergleichsweise leichten Platzwechsel der Na<sup>+</sup>-Ionen und damit das Auftreten einer zweidimensionalen Ionenleitfähigkeit, der durch die Bezeichnung dieser Ebenen als Leitungsschichten namentlich Rechnung getragen wird.

Der Zusammenhalt zwischen den Spinellblöcken wird durch die verbleibenden kovalenten Al-O-Al-Brücken sowie durch die Coulombschen Wechselwirkungen der Leitungsschichtkationen mit den Sauerstoffionen der angrenzenden Blöcke erreicht. Mögliche Positionen in den Schichten, die durch Kationen eingenommen werden können, sind die siebenfach koordinierte Beever-Ross-Lage (BR) sowie die achtfach koordinierte "mid-Oxygen"-Lage (mO). Über die prozentuale Besetzung der beiden Lagen durch Na<sup>+</sup>-Ionen gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben [1 - 4]. Die ursprünglich von *Bettman* und *Peters* gefundene Struktur geht von einer

überwiegenden BR-Besetzung (bis zu 97 %) aus [1]. Dabei sind die Natriumionen nicht planar verteilt, sondern leicht aus der Ebenenmitte heraus zu den Sauerstoffionen der angrenzenden Spinellblöcken ausgelenkt, so daß eine Schicht mit endlicher Ausdehnung in c-Richtung resultiert. Ein Teil der sich ausschließlich innerhalb der Spinellblöcke befindenden  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ist durch die stabilisierend wirkenden  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen ersetzt.

Aufgrund der hohen Mobilität innerhalb der Leitungsebenen (*ab*-Ebene) kann  $\text{Na}^+$  leicht gegen andere ein-, zwei- und dreiwertige Kationen, insbesondere auch durch Lanthanidionen [5, 6], ausgetauscht werden. Die dabei entstehenden Verbindungen zeichnen sich ebenfalls durch ionenleitende Eigenschaften aus, wobei die Untersuchung dieses Phänomens für die mit zweiwertigen und insbesondere für die mit dreiwertigen Ionen dotierten Verbindungen von grundlegendem Interesse ist.

Mit impedanzspektroskopischen Messungen wurde in der vorliegenden Antragsperiode für  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  der Einfluß eingetauschter Lanthanid-Ionen auf die Ionenleitfähigkeit von  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Aluminiumoxid}$  in Abhängigkeit von der Kationenkonzentration und dem Austauschgrad ( $\xi$ ) ermittelt. Mit Hilfe von röntgenographischen Einkristallmessungen konnten weiterhin Zusammenhänge zwischen strukturechemischen Aspekten und dem Ionenleitfähigkeitsverhalten von  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) untersucht werden. Des weiteren wurden  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen als "magnetische" Sonden eingesetzt, um Aussagen zur Lage sowie zur lokalen Struktur machen zu können und damit ein vertieftes Verständnis über die Ionenleitungsprozesse in  $\text{Na}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu bekommen.

## 2. Angewandte Methoden

### 2.1 Kristallzucht

$\text{Mg}^{2+}$ -stabilisierte  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle werden typischerweise aus der Schmelze eines Gemenges aus 32,4 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$  (aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 8,0 Mol-%  $\text{MgO}$  und 59,6 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch langsames Abdampfen des Flußmittels  $\text{Na}_2\text{O}$  ("flux evaporation"-Methode) synthetisiert [7]. Als Behältnis dient dabei ein mit Platinfolie ausgekleideter Korundtiegel, der mit einer durchbohrten Korundscheibe bedeckt wird, um ein zu schnelles Verdampfen des Flußmittels zu vermeiden [8]. Der Kristallisationsprozeß erfolgt isotherm bei 1680-1700°C. Durch das Verdampfen des Flußmittels  $\text{Na}_2\text{O}$ , das aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch Zersetzung bei etwa 1100-1200°C entsteht, kristallisiert

im Laufe der Versuchsdauer von ca. 2 Wochen  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Form hexagonaler Plättchen aus.

## 2.2 Ionenaustausch

Für den Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen Lanthanid-Ionen werden die Trichloride der Lanthanide eingesetzt [5, 6]. Die Darstellung reiner, wasserfreier Proben ist nach der sogenannten Ammoniumchlorid-Methode möglich [9]. Derart erhaltene Trichloride können gegebenenfalls durch chemischen Transport mit Aluminiumtrichlorid [10] in sehr reiner Form rekristallisiert werden. Der Einbau der Lanthanid-Ionen in die  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle erfolgt im allgemeinen aus der entsprechenden  $\text{LnCl}_3$ -Schmelze heraus. Dabei kann der Austauschgrad unter Variation von Austauschdauer bzw. -temperatur grob gesteuert werden. Mit der für die Austauschreaktionen benutzten Quarzapparatur ist es bei gegebener Temperatur durch vorzeitige Entnahme der Kristalle möglich, in einem Ansatz mehrere Proben unterschiedlichen Austauschgrades darzustellen. Der Ionenaustausch wird im allgemeinen unter Argonatmosphäre bei einer Temperatur kurz oberhalb des Schmelzpunktes der verwendeten Lanthanidtrichloridschmelze durchgeführt. Zur Darstellung partiell ausgetauschter  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle kann auch eine eutektische  $\text{LnCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze verwendet werden, um bei entsprechend tieferen Temperaturen kristallschonendere Bedingungen zu garantieren. Bei vergleichbarer Zusammensetzung der Ausgangskristalle und ähnlichen Reaktionsbedingungen wird zudem der Austauschgrad durch die Größe des einzubauenden Kations bestimmt [11, 12].

Alle chemischen Analysen wurden mit der Mikrosonde (Camebax, Cameca) durchgeführt. Dabei ist zu beachten, daß der Elektronenstrahl defokussiert werden muß, um konstante Zählraten zu erhalten und um eine Schädigung der Kristalloberfläche zu vermeiden. Des weiteren sind die Zählzeiten für Natrium zu halbieren [8].

## 2.3 Leitfähigkeitsmessungen

Zur Untersuchung des Ionenleitfähigkeitsverhalten von  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) sind impedanzspektroskopische Zweipunktmessungen mit einem Impedanzanalysator (Modell: HP 4192A der Firma Hewlett Packard) in Abhängigkeit von der

Temperatur durchgeführt worden. Die zu messenden Kristalle wurden dazu mit Hilfe einer Diamantsäge rechteckig zugeschnitten und an zwei gegenüberliegenden Flächen mit Chrom bedampft. Die Fixierung der Kristalle zwischen den Platindrähten des Probenhalters erfolgte mit Leit-Platin [13].

Für die Aufnahme der Impedanzspektren wurde ein Temperaturbereich von 1000 K - 320 K in Intervallen von 40 K durchlaufen. Um Hydratationseffekte zu vermeiden, erfolgte die Messung im Stickstoffstrom jeweils von höheren zu niederen Temperaturen hin. Eine Wartezeit von 30 Minuten nach Erreichen der Solltemperatur gewährleistete die Temperaturkonstanz sowie eine annähernde Gleichgewichtseinstellung des zu untersuchenden Systems. Für eine Messung bei einer eingestellten Temperatur wurden 200 Meßpunkte in einem Frequenzbereich von 500 Hz bis 6,5 MHz aufgenommen. Mit dem Computerprogramm EQUIVCRT konnten die Meßdaten ausgewertet und durch entsprechende Non-Linear-Least-Squares-Fit-Routinen (NLLSF) simuliert werden [14].

#### 2.4 Magnetische Messungen

Zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens von polykristallinem als auch von gut ausgebildeten Kristallen von  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  sowie von  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde ein SQUID-Magnetometer (Modell: MPMS5 der Firma Quantum Design) herangezogen.

Die Eichung des Gerätes erfolgte über gängige Kalibrierungssubstanzen. Es wurden vornehmlich Quecksilber-tetrathiocyanato-cobaltat (II),  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ , Tetraphenylarsonium-pentakis(nitrato)gadolinat (III),  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_5$  und Gadolinium-Gallium-Granat  $\text{Gd}_{3+x}\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0,05$ ) verwendet, da diese Substanzen eine lineare Abhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur aufweisen.

Die Rohdatenkorrektur von  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  erfolgte über Messungen an diamagnetischem  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  anhand derer die sogenannten Matrixfunktionen bestimmt wurden. Hierbei wurde jeweils für polykristallines als auch für einkristallines  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  eigenständige Korrekturfunktionen entwickelt [15].

Um den Einfluß des Austauschgrades  $\xi$  auf das magnetische Verhalten von  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu untersuchen, wurden Suszeptibilitätsmessungen an fünf ausgewählten Pulverproben steigenden Austauschgrades ( $\xi = 20, 39, 61, 86$  und  $98 \%$ ) durchgeführt [15]. Die aufgenommenen

Suszeptibilitätsdaten sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Das magnetische Verhalten aller Proben läßt sich bei höheren Temperaturen ( $T > 20$  K) durch das Curiesche Gesetz beschreiben. Im Tieftemperaturbereich beobachtet man dagegen einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Bei Raumtemperatur wird das magnetische Moment im Durchschnitt zu  $\mu = 3,58 \mu_B$  bestimmt und entspricht damit dem  $^3H_4$ -Grundzustand des dreiwertigen Praseodym-Ions.

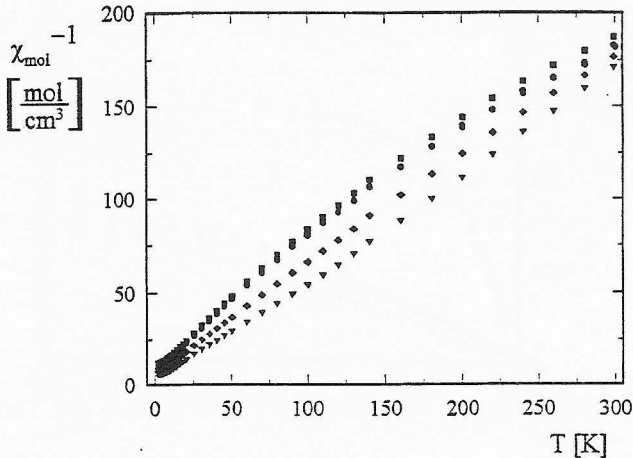


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  für polykristallines  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  unterschiedlichen Austauschgrades  $\xi = 20\%$  ( $\nabla$ ),  $\xi = 39\%$  ( $\blacklozenge$ ),  $\xi = 61\%$  ( $*$ ),  $\xi = 86\%$  ( $\blacksquare$ ) und  $\xi = 98\%$  ( $\bullet$ ). Die Messungen wurden in dem Temperaturbereich von 1,7 K bis 300 K und bei einer Magnetfeldstärke von  $H = 20$  kOe durchgeführt.

Am Beispiel von einkristallinem  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  der Zusammensetzung  $\text{Na}_{0,02}\text{Pr}_{0,51}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,48}\text{O}_{17}$  ( $\xi = 99\%$ ) wurden richtungsabhängige Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt, um tiefere Informationen zum magnetischen Verhalten bzw. zur Strukturchemie zu erhalten. Ein optisch klarer Kristall wurde hierzu anhand röntgenographischer Verfahren mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer so justiert, daß die kristallographische



c-Achse senkrecht zum angelegten Feld orientiert war [15]. Hierdurch wurde die Messung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\perp}$  ermöglicht. Durch Umkleben des Kristalls ließen sich die Suszeptibilitätswerte  $\chi_{\parallel}$  ermitteln. Die Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilitäten  $\chi_{\parallel}$  und  $\chi_{\perp}$  ist in Abb. 2 zusammen mit den Werten für  $\bar{\chi}_{\text{Kristall}}$  und  $\chi_{\text{mol}}$  (Pulver) wiedergegeben.

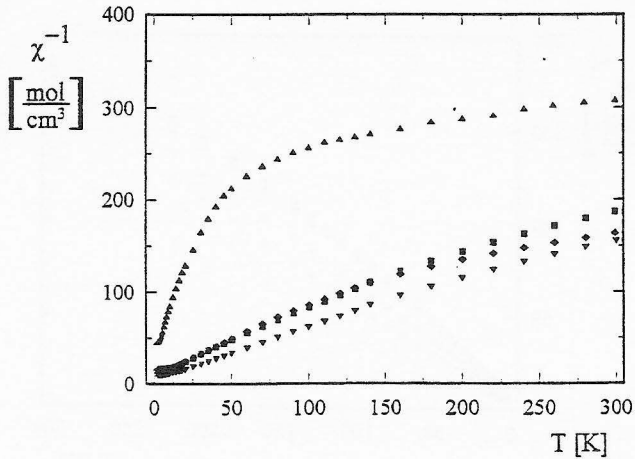


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilitäten  $\chi_{\parallel}$  ( $\blacktriangle$ ) und  $\chi_{\perp}$  ( $\blacktriangledown$ ) für  $\text{Na}_{0,02}\text{Pr}_{0,51}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,48}\text{O}_{17}$  ( $\xi = 99\%$ ) im Bereich von 1,7 K bis 300 K. Zum Vergleich sind die Suszeptibilitätsdaten  $\chi_{\text{mol}}$  (Pulver) ( $\blacksquare$ ) für polykristallines  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $\xi = 98\%$  sowie die aus  $\chi_{\parallel}$  und  $\chi_{\perp}$  berechneten Werte  $\bar{\chi}_{\text{Kristall}}$  ( $\blacklozenge$ ) mitaufgeführt. Die Messungen wurden bei einer Magnetfeldstärke von  $H = 20$  kOe durchgeführt.

Den experimentellen Ergebnissen aus Abbildung 2 ist zu entnehmen, daß  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  magnetisch anisotropes Verhalten zeigt. Die paramagnetische Suszeptibilität wird durch den dominierenden Einfluß von  $\chi_{\perp}$  bestimmt. Die Suszeptibilitätswerte  $\chi_{\perp}$  lassen sich bei höheren Temperaturen ( $T > 20$  K) durch das Curiesche Gesetz beschreiben. Bei tiefen Temperaturen findet man analog zu  $\chi_{\text{mol}}$  (Pulver) temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Die aus  $\chi_{\parallel}$  und  $\chi_{\perp}$

berechneten Werte  $\bar{\chi}_{\text{Kristall}}$  für einkristallines  $\text{Na}_{0,02}\text{Pr}_{0,51}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,48}\text{O}_{17}$  stimmen für den mittleren Temperaturbereich von etwa 10 bis 150 K gut mit den Werten  $\chi_{\text{mol}}$  (Pulver) für polykristallines  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-B}''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\xi = 98\%$ ) überein.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

#### 3.1 Kristallzucht

Die größten gezüchteten Kristalle zeigen Abmessungen von etwa  $7 \times 7 \times 3$  mm während die durchschnittlichen Kristallgrößen ca.  $4 \times 3 \times 1$  mm betragen. Die in der letzten Antragsperiode dargestellten Kristalle von  $\text{Na}^+\text{-B}''\text{-Al}_2\text{O}_3$  haben eine gemittelte Zusammensetzung von  $\text{Na}_{1,42 \pm 0,09}\text{Mg}_{0,61 \pm 0,11}\text{Al}_{10,45 \pm 0,07}\text{O}_{17}$  (Analyse von ca. 300 Kristallen) [12]. Dabei traten Schwankungen im Natriumgehalt von 1,24 - 1,70 mol pro Formeleinheit auf. Ein vergleichbarer Homogenitätsbereich wurde auch an allen anderen  $\text{Na}^+\text{-B}''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen beobachtet, die bereits früher nach dem oben beschriebenen Verfahren im Hochtemperaturofen (HTRV 70-250) dargestellt wurden [13].

Bezogen auf die idealisierte Zusammensetzung  $\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$  liegen somit natriumarme Kristalle vor. Hieraus ergeben sich charakteristische Eigenschaften, die an natriumreicheren  $\text{Na}^+\text{-B}''\text{-Aluminiumoxiden}$  bisher nicht beobachtet werden konnten (siehe unten).

#### 3.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Ausdehnung der Kristallstruktur entlang der  $c$ -Achse von unausgetauschtem  $\text{Na}^+\text{-B}''\text{-Al}_2\text{O}_3$  und mit Lanthanid-Ionen dotiertem  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-B}''\text{-Al}_2\text{O}_3$  erweist sich als stark abhängig vom Kationengehalt innerhalb der Leitungsschichten ("in-plane"-Gehalt). Aufgrund Coulombscher Wechselwirkungen zwischen den "in-plane"-Kationen und den Sauerstoffanionen der angrenzenden Spinellblöcke kommt es mit zunehmender Kationenkonzentration zu einer Verkleinerung des  $c$ -Gitterparameters. Des weiteren läßt sich die Gitterkonstante  $c$  durch die Art und Größe der eingetauschten Lanthanid-Kationen beeinflussen. So nimmt  $c$  mit zunehmendem Austauschgrad aufgrund der verstärkten Anziehungskräfte in einem für jedes einzelne Lanthanid-Ion charakteristischen Verlauf ab. In Abbildung 3 ist die Gitterkonstante  $c$  in Abhängigkeit vom Austauschgrad  $\xi$  für  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-B}''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle

wiedergegeben. Für einen definierten Austauschgrad ist  $c$  abhängig vom "in-plane"-Kationengehalt.

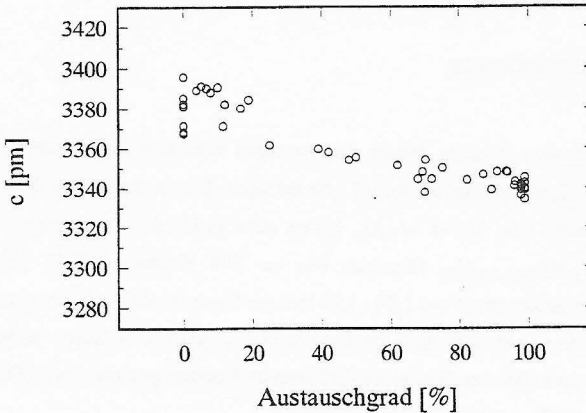


Abb. 3: Abhängigkeit der Gitterkonstante  $c$  vom Austauschgrad  $\xi$  für  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle

Mit einer Verkleinerung des  $c$ -Gitterparameters ist in jedem Fall die Abnahme der Höhe der Leitungsschichten verbunden, woraus sich direkt der strukturelle Einfluß auf das Ionenleitfähigkeitsverhalten ergibt (siehe unten). Die Gitterkonstante  $a$  bleibt vom Kationengehalt und vom Austauschgrad nahezu unbeeinflusst, da sie durch die Abmessungen der starren Spinellblöcke bestimmt wird.

Über die Höhe der Leitungsschichten  $H_L$  und somit über den Natriumgehalt  $n_{\text{Na}_0}$  der zum Ionenaustausch eingesetzten  $\text{Na}^+$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle (ursprünglicher Natriumgehalt) läßt sich die Verteilung der eingetauschten Lanthanid-Ionen auf die beiden kristallographischen Lagen innerhalb der Leitungsschichten regeln. Wie in Abbildung 4 für hoch ausgetauschte  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle gezeigt ist, erhöht sich mit abnehmendem Kationengehalt  $n_{\text{Na}_0}$  der prozentuale Besetzungsgrad der kleineren BR-Position durch  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen. Dabei konnten in vollausgetauschten  $\text{Ln}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen bis zu 52 % der  $\text{Pr}^{3+}$ - [16], bis zu 43 % der  $\text{La}^{3+}$ - [17, 18] und bis zu 18 % der  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen [12] in dieser niederkoordinierten Lage nachgewiesen

werden. Aus der Literatur waren bisher für  $\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  lediglich Besetzungswerte von max. 5 % für die BR-Lage bekannt [19].

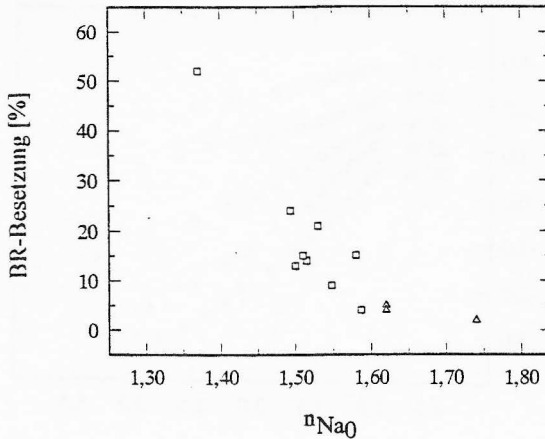


Abb. 4: Prozentuale Besetzung der BR-Lage durch  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen als Funktion des ursprünglichen Natriumgehaltes  $n_{\text{Na}_0}$  (□). Entsprechende Literaturdaten für  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) [19] sind zum Vergleich hinzugefügt (Δ).

Mit den aufgezeigten Korrelationen zwischen Kristallzusammensetzung (Kationengehalt), Gitterkonstante  $c$  und Lanthanidionenverteilung ist es möglich, bei Kenntnis nur einer dieser Größen die verbleibenden vorherzusagen [16]. Weiterhin läßt sich mit diesen Erkenntnissen durch Verwendung  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle definierter Zusammensetzung die Kationenverteilung in den Schichten regulieren.

### 3.3 Leitfähigkeitsuntersuchungen

Das Leitfähigkeitsverhalten von  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) wurde mit Hilfe impedanzspektroskopischer Untersuchungen bestimmt [18, 20-23]. Alle Kristalle zeigen ein charakteristisches Nicht-Arrheniusverhalten der Leitfähigkeit.

Abbildung 5 gibt ein repräsentatives Arrhenius-Diagramm für einige ausgewählte  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle unterschiedlichen Austauschgrades wieder.

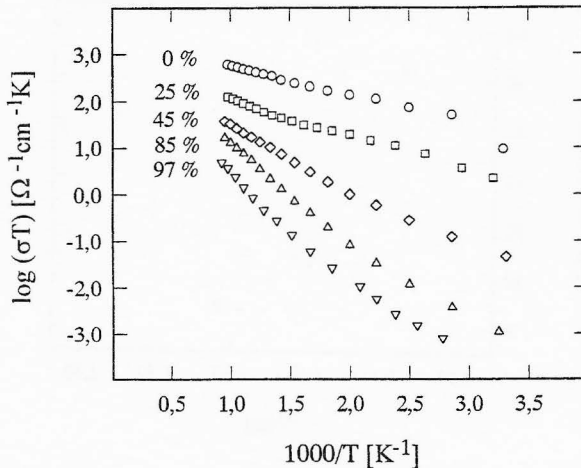


Abb. 5: Arrhenius-Diagramm für ausgewählte  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle mit unterschiedlichen Austauschgraden.

Im allgemeinen läßt sich der Kurvenverlauf in derartigen Arrhenius-Auftragungen in zwei Temperaturbereiche unterteilen, in denen sich die Meßpunkte jeweils linear anpassen lassen. Dabei wird in  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) bei tiefen Temperaturen das Ionenleitfähigkeitsverhalten durch die  $\text{Na}^+$ -Ionen und bei höheren Temperaturen im wesentlichen durch die zunehmend mobiler werdenden  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen bestimmt. Die temperaturabhängige Änderung des Ionenleitfähigkeitsverhaltens findet in  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 400 - 500 K [12, 24, 25], in  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $574 \pm 55$  K [18] und in  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $564 \pm 40$  K [23] statt. In  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  nimmt allgemein die Leitfähigkeit mit kleineren  $\text{Na}^+$ -Gehalten ab. In  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie in  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  fällt die Leitfähigkeit  $\sigma$  mit zunehmenden Austauschgrad. Für die Aktivierungsenergie  $E_a$  ist sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen ein Anstieg bei größeren Austauschgraden zu beobachten, wobei die

einzelnen Werte für einen gegebenen Austauschgrad stark streuen (um 0,1 - 0,2 eV). Abbildung 6 gibt die entsprechende Abhängigkeit der Aktivierungsenergie im hohen Temperaturbereich  $E_a$  (hoch) vom Austauschgrad  $\xi$  wieder.

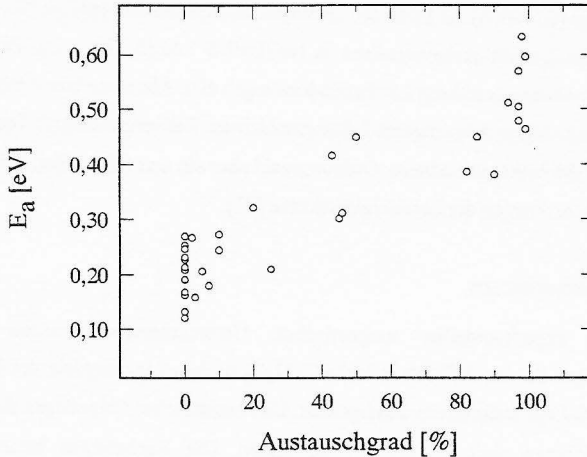


Abb. 6: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_a$ (hoch) im oberen Temperaturbereich vom Austauschgrad für  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle.

Insgesamt wird die Aktivierungsenergie durch die Höhe der Leitungsschichten bestimmt, die wiederum in der im Abschnitt 3.2 erwähnten Abhängigkeit vom Austauschgrad und dem "in-plane"-Kationengehalt steht. Engere Schichten bedingen größere sterische Behinderungen der mobilen Kationen, zu deren Überwindung eine höhere Energie notwendig ist. Für die polarisierbaren  $\text{Na}^+$ -Ionen (Tiefemperaturbereich) ist diese Korrelation jedoch weniger stark ausgeprägt als für die "härteren"  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen (Hochtemperaturbereich). In  $\text{Ln}^{3+}$ -ionenausgetauschtem  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  nimmt generell die Ionenleitfähigkeit aufgrund i) der Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration, ii) der Blockierung der Leitungspfade durch die unbeweglicheren  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen und iii) der sterischen Hinderung durch die enger werdenden Leitungsschichten drastisch ab. Die Aluminiumoxide  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) mit höherem Austauschgrad ( $\xi > 30\%$ ) können demnach nicht mehr als gute Ionenleiter bezeichnet werden. Die Größe von  $\sigma$  in  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) wird als Funktion vom

Austauschgrad im wesentlichen durch die Anzahl der zur Verfügung stehenden Ladungsträger als auch durch die Dicke der Leitungsschichten bestimmt. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt dabei, daß bei tieferen Temperaturen ( $T < 574 \text{ K}$ ) in schwach ausgetauschtem  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Ho}$ ) mit  $\xi < 40 \%$  die Ladungsträgerkonzentration und in hoch ausgetauschten Proben ( $\xi > 60 \%$ ) die Höhe der Leitungsschichten entscheidend ist [13, 18, 23]. Die Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens in  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Ho}$ ) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Lanthanid-Ions ergab eine Abnahme von  $\sigma$  mit kleiner werdenden Ionenradius aufgrund der engeren Leitungsschichten. Bei vergleichbarer Temperatur setzt jedoch die  $\text{Ln}^{3+}$ -Mobilität mit höherer Ordnungszahl eher ein und führt schon bei tieferen Temperaturen zu einem Anstieg der Leitfähigkeitskurve [21].

### 3.4 Magnetische Untersuchungen

Parallel zu den experimentellen magnetischen Untersuchungen wurden AOM-Simulationsrechnungen für das  $\text{Pr}^{3+}$ -Ion in  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  in dem Ligandenfeld der BR-Lage einerseits und der mO-Lage andererseits durchgeführt. Die theoretischen Grundlagen des AOM-Modells für f-Elektronen sind in [26, 27] zu finden. Die Rechnungen basierten auf Strukturparametern, die den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse an  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1] entlehnt sind. Außerdem wurden die Parameter für die elektronische Wechselwirkung ( $F_2, F_4, F_6$ ) [28], die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\zeta$  [29] sowie die AOM-Parameter  $e_o$  und  $e_\pi$  [28], die  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Bindungsanteile zwischen dem  $\text{Pr}^{3+}$ -Ion und den koordinierten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen berücksichtigen, der Literatur entnommen. Die kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoff-Ionen, die sich in den angrenzenden Spinellblöcken befinden, werden mit O(S) und diejenigen, die sich in den Leitungsschichten befinden, mit O(L) bezeichnet. Die Werte für den  $e_o$ -Parameter für  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurden mit einem Potenzgesetz aus denen errechnet, die spektroskopisch an  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ermittelt wurden [28]. Zur Berechnung der  $e_\pi$ -Werte für  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  konnte im Rahmen dieser Simulationsrechnungen auf die für  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  empirisch gefundenen Verhältnisse  $e_o / e_\pi$  zurückgegriffen werden [28]. Die Suszeptibilitätsdaten, die sich aus den Rechnungen für  $\text{Pr}^{3+}$  in der BR- als auch in der mO-Lage ergaben, sind für den Temperaturbereich von 1,7 K bis 300 K in Abbildung 7 dargestellt.

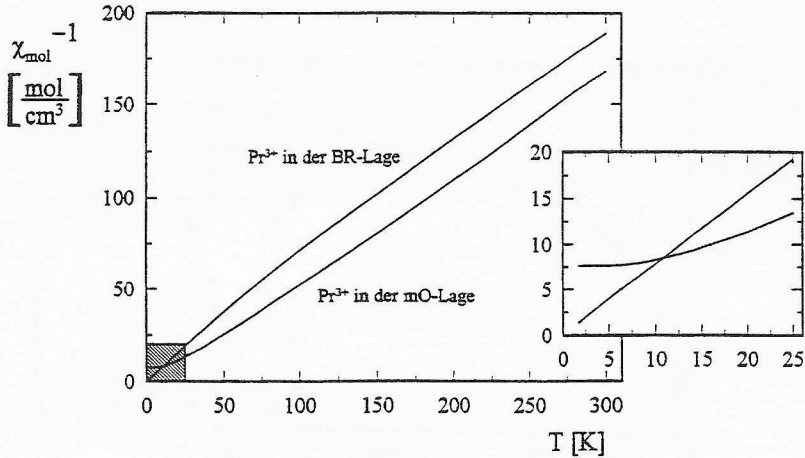


Abb. 7: Ergebnisse der AOM-Simulationsrechnungen für  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die Simulationsrechnungen weisen für  $\text{Pr}^{3+}$  in dem Ligandenfeld der BR- bzw. mO-Lage unterschiedliches magnetisches Verhalten aus. Im Falle der Besetzung der BR-Lage erkennt man im gesamten Temperaturbereich Curie-Verhalten. Die Modellrechnungen für die Besetzung der niedersymmetrischen mO-Lage zeigen, daß das Curiesche Gesetz nur bei höheren Temperaturen befolgt wird. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man dagegen einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Aufgrund des unterschiedlichen magnetischen Verhaltens bei tiefen Temperaturen läßt sich ableiten, ob  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen BR- oder mO-Lagen in  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  besetzen. Ein Vergleich der gemessenen Daten mit den Simulationen deutet bereits auf eine Besetzung der mO-Lage durch  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen hin.

Die in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegebenen Suszeptibilitätsdaten dienen als Grundlage für Anpassungsrechnungen, die nach dem Spiralalgorithmus von Jones [30] vorgenommen wurden. Als Verfeinerungsparameter fungierten die AOM-Parameter  $e_o(\text{O}(\text{S}))$ ,  $e_\pi(\text{O}(\text{S}))$ ,  $e_o(\text{O}(\text{L}))$  und  $e_\pi(\text{O}(\text{L}))$ . Dabei konnten Aussagen zur Koordinationsgeometrie von  $\text{Pr}^{3+}$  in der mO-Lage in  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (zweifach überkappedes trigonales Antiprisma) gemacht werden. Aus Anpassungsrechnungen für die Einkristalldaten (siehe Abb. 2) ergab sich der Öffnungswinkels des Koordinationspolyeders ( $\angle \text{O}(\text{S}) - \text{Pr} - \text{O}(\text{S})$ ) zu  $59,6^\circ$  sowie die Abstände  $R_{\text{Pr-O}(\text{S})} = 2,78 \text{ \AA}$  und  $R_{\text{Pr-O}(\text{L})} = 2,39 \text{ \AA}$ . Die berechneten Suszeptibilitätswerte  $\chi_{||}$  und  $\chi_{\perp}$  sind zusammen mit den beobachteten Daten in Abbildung 8 und 9 wiedergegeben.



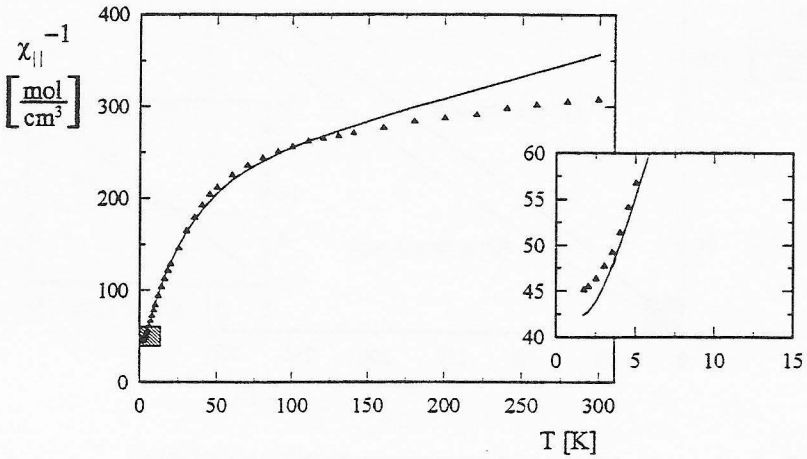


Abb. 8: Vergleich der beobachteten ( $\blacktriangle$ ) und der nach Anpassungsrechnungen erhaltenen (-) reziproken magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{||}^{-1}$  für  $\text{Na}_{0,02}\text{Pr}_{0,51}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,48}\text{O}_{17}$

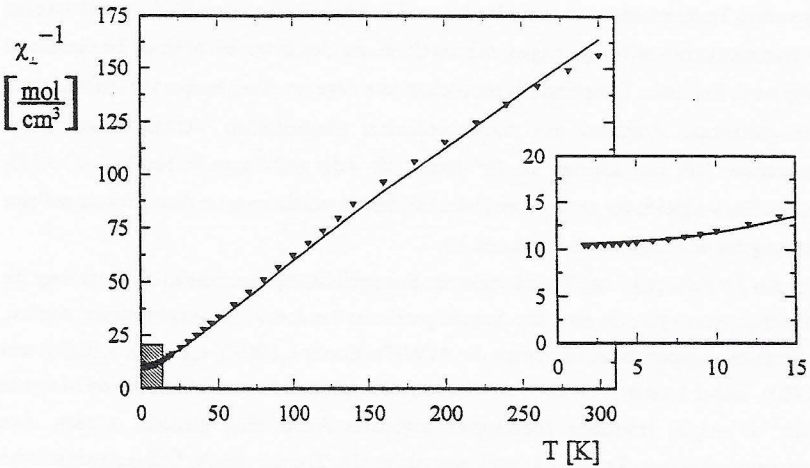


Abb. 9: Vergleich der beobachteten ( $\blacktriangledown$ ) und der nach Anpassungsrechnungen erhaltenen (-) reziproken magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\perp}^{-1}$  für  $\text{Na}_{0,02}\text{Pr}_{0,51}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,48}\text{O}_{17}$

#### 4. Vergleich mit Arbeiten außerhalb des SFB 173

Die aus der Literatur zugänglichen Informationen über lanthanidionenausgetauschte  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}$ - $\beta''$ -Aluminiumoxide beziehen sich jeweils auf Verbindungen, die im allgemeinen der Summenformel  $\text{Na}_{1,67-x}\text{Ln}_{x/3}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$  entsprechen. Diese Zusammensetzung ist im Vergleich zu den hier diskutierten  $\text{Na}^+/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen natriumreich. Über Berichte von  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbindungen mit variablen Kationengehalt war hingegen nichts bekannt. Daher sind die hier vorgestellten Ergebnisse, die die systematische Untersuchung der strukturellen, ionenleitenden und magnetischen Eigenschaften von  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit vom Kationengehalt betreffen, einmalig. Die publizierten Literaturdaten der natriumreichen Verbindungen können problemlos mit den eigenen Modellen und Vorstellungen interpretiert und nahtlos in die Resultate der eigenen systematischen Untersuchungen aufgenommen werden.

#### 5. Offene Fragen

Mit dem nunmehr zur Verfügung stehenden umfangreichen Datenmaterial zum Ionenleitfähigkeitsverhalten von lanthanidionenausgetauschtem  $\text{Na}^+/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  erscheint es interessant, die experimentell gefundenen Zusammenhänge durch theoretische Rechnungen genauer zu quantifizieren und detailliertere Erkenntnisse zum Ionenleitungsmechanismus in diesen Verbindungen zu erhalten.

Die Beweglichkeit dreiwertiger Kationen konnte in den  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Aluminiumoxiden bisher nur indirekt aus den impedanzspektroskopisch erhaltenen Ergebnissen gefolgert werden. Um einen derartigen Ladungstransport direkt zu verifizieren, müßten Überführungszahlen in Gleichstromexperimenten gemessen werden. Hierfür werden allerdings reversible Elektroden benötigt (z.B. fl. Natrium, Natrium-Wolframbronzen, o.ä.), deren experimentelle Handhabung jedoch schwierig und zur Zeit noch nicht ausgereift ist.

#### 6. Literatur

- [1] M. Bettman, C.R. Peters, J. Phys. Chem. 73 (1969) 1774
- [2] K.G. Frase, J.O. Thomas, G.C. Farrington, Solid State Ionics 9/10 (1983) 307

- [3] J.P. Boilot, G. Collin, P. Colomban, R. Comes, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 5912
- [4] G.M. Brown, D.A. Schwinn, J.B. Bates, W.E. Brundage, *Solid State Ionics* 5 (1981) 147
- [5] B. Dunn, G.C. Farrington, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 223
- [6] S. Sattar, B. Ghosal, M.L. Underwood, H. Mertwoy, M.A. Saltzberg, W.S. Frydrych, G.S. Rohrer, G.C. Farrington, *J. Solid State Chem.* 65 (1986) 231
- [7] G.C. Farrington, J.L. Briant, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 763
- [8] F. Tietz, J. Koepke, W. Urland, *J. Cryst. Growth* 118 (1992) 314
- [9] G. Meyer, *Inorg. Synth.* 25 (1989) 146
- [10] H. Gunsilius, W. Urland, R. Kremer, *Z. anorg. allg. Chem.* 550(1987) 35
- [11] F. Tietz, Dissertation, Hannover 1992
- [12] J. Köhler, Dissertation, Hannover 1996
- [13] F. Tietz, W. Urland, *Solid State Ionics* 78 (1995) 35
- [14] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics* 20 (1986) 31
- [15] T. Dedecke, Dissertation, Hannover 1995
- [16] J. Köhler, W. Urland, *J. Solid State Chem.* 124 (1996) 169
- [17] J. Köhler, W. Urland, *J. Solid State Chem.* 122 (1996) 315
- [18] J. Köhler, W. Urland, *Z. anorg. allg. Chem.* (1996) im Druck
- [19] W. Carrillo-Cabrera, J.O. Thomas and G.C. Farrington, *Solid State Ionics* **28/30**, 317 (1988).
- [20] J. Köhler, W. Urland, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 191
- [21] T. Dedecke, J. Köhler, F. Tietz, W. Urland, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 185
- [22] J. Köhler, W. Urland, *Solid State Ionics*, (1996) im Druck
- [23] J. Köhler, W. Urland, *J. Solid State Chem.* (1996) im Druck
- [24] H. Engstrom, J.B. Bates, W.E. Brundage, J.C. Wang, *Solid State Ionics* 2 (1981) 265
- [25] J.L. Briant, G.C. Farrington, *J. Solid State Chem.* 85 (1980) 385
- [26] W. Urland, *Chem. Phys.* 14 (1976) 393
- [27] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* 46 (1977) 457
- [28] F. Tietz, E. Zanghellini, G. Mariotto, *Solid State Ionics* 70&71 (1994) 488
- [29] J.S. Margolis, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1367
- [30] A. Jones, *Comp. J.* 13 (1970) 301

	<u>Bewilligung</u>
1989	66.100 DM
1990	45.100 DM
1991	168.400 DM
1992	366.300 DM
1993	99.000 DM
1994	105.000 DM
1995	108.400 DM
1996	<u>113.200 DM</u>
Gesambewilligung	<u><u>1.071.500 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt A15

Thema: Morphologie und Strukturbildung beim Transport  
über fest/fest Phasengrenzen

Leiter: Prof. Dr. Manfred Martin  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover  
jetzt: Institut für Physikalische Chemie, Elektrochemie, TH Darmstadt

Durch den Wechsel des Projektleiters an die Technische Hochschule Darmstadt endete die Förderung dieses Teilprojektes am 30.6.1995.

### 1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Bei einer Festkörperreaktion, bei der Materietransport über eine Phasengrenze hinweg erfolgt und zu deren Bewegung führt, wird der Ablauf der Reaktion wesentlich durch die Morphologie der Phasengrenze bestimmt, da hierdurch die Randbedingungen für das Transportproblem festgelegt werden. Eindimensionale Diffusionsvorgänge mit planarer Phasengrenze stellen einen Spezialfall dar, da oftmals morphologische Instabilitäten zu nichtebenen Phasengrenzen mit komplizierten nichtebenen Strukturen (zellulär, dendritisch, fraktal) führen. Die morphologische Stabilität von Phasengrenzen gehört zum weiten Kreis von Problemen aus Biologie, Physik, Chemie und Erdwissenschaften, in denen ein Nichtgleichgewichtssystem neue Strukturen ausbildet oder sich umorganisiert. Beispiele für diese Musterbildung sind komplexe biologische Systeme, Dendriten beim Wachstum von Schneeflocken, die Bénard-Instabilität oder räumlich zeitliche Strukturen bei der Ausbildung von Liesegangringen [1,2]. In all diesen so verschiedenen Systemen bilden sich bei Veränderung gewisser äußerer Parameter (Kontrollparameter) aus alten, stationären Strukturen durch Instabilitäten neue Strukturen aus.

Hauptziel dieses Teilprojektes war es, die Morphologie und Strukturbildung beim Transport über eine fest/fest Phasengrenze zwischen zwei Ionenleitern zu untersuchen, wobei als treibende Kraft ein elektrisches Feld diente. Ergänzend zu den bereits erfolgten experimentellen Untersuchungen mit Festkörperketten sollten nun Monte-Carlo Simulationen der mikroskopischen Transportvorgänge und der Strukturbildung an der Phasengrenze durchgeführt werden. Ein weiteres Ziel lag in der Untersuchung des Stabilitätsverhaltens der Oberflächen eines Oxides, welches einem simultanen Sauerstoffpotential- und Temperaturgradienten ausgesetzt ist.

## 2. Angewandte Methoden

Zur theoretischen Bearbeitung der Stabilitätsfragen gehören

- die Formulierung der gekoppelten partiellen Differentialgleichungen, durch welche die Transportvorgänge im elektrischen Feld beschrieben werden, und deren Lösung für den Fall ebener Phasengrenzen,
- die lineare Stabilitätsanalyse der ebenen Lösungen,
- die Entwicklung eines Programmcodes für die Monte-Carlo Simulation der Diffusionsvorgänge und die Durchführung der Simulationen für verschiedene Parameter.

Die experimentellen Untersuchungen zum Stabilitätsverhalten der fest/gas Phasengrenze zwischen einem Oxid und der umgebenden Atmosphäre im simultanen Sauerstoffpotential- und Temperaturgradienten erfordern

- den Aufbau eines Ofens, der es erlaubt über verschiedene Gasmischungen einen Sauerstoffpotentialgradienten und über eine Zusatzheizung einen Temperaturgradienten einzustellen,
- die Durchführung und Analyse der Versuche im Licht- und Elektronenmikroskop.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

#### 3.1 Fest/fest Phasengrenzen und Diffusionsfronten

In der vorigen Förderperiode wurde experimentell nachgewiesen, daß die Phasengrenze AgCl/KCl morphologisch instabil ist, wenn die Festkörperkette Ag/AgCl/KCl/Pt so polarisiert wird, daß die AgCl-Phase wächst und die KCl-Phase abgebaut wird. Das Wachstum der AgCl-Phase erfolgt in Form von "Bäumchen", die in den KCl-Kristall hineinwachsen [3]. Ebenso konnte gezeigt werden, daß bei der Interdiffusion von AgCl und NaCl die Interdiffusionsfronten morphologisch instabil werden, wenn die Interdiffusion in einem äußeren elektrischen Feld erfolgt [4,5]. Mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen der atomaren Diffusionsvorgänge sollte nun die Struktur von Phasengrenzen auf mikroskopischer Ebene untersucht werden. Diese Arbeiten schließen an die erfolgreiche Untersuchung einer fest/gas Phasengrenze [6, 7] in der vorigen Förderperiode an.

Zur Untersuchung der mikroskopischen Struktur einer fest/fest Phasengrenze wurden in einem zweidimensionalen Quadratgitter Monte-Carlo Simulationen in einem zweiphasigen A-B System mit nächsten Nachbarwechselwirkungen  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$  und  $\epsilon_{AB}$  durchgeführt. Thermodynamisch entspricht dieses Modell einer regulären Lösung mit einer symmetrischen Mischungslücke und einer kritischen Temperatur  $T_c = 2 \cdot \epsilon / k$ . Der Wechselwirkungsparameter  $\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$  gibt die Abweichung der Paarwechselwirkung  $\epsilon_{AB}$  von der gemittelten Wechselwirkung identischer Teilchen  $\frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$  an. Da die Mischungslücke in realen AX-BX Systemen oftmals durch das Modell der regulären Lösung beschrieben werden kann (siehe z.B. AgCl-NaCl [4]) können die Simulationen als Modelluntersuchungen für zweiphasige Ionenleiter angesehen werden, in denen die Anionen unbeweglich sind. Bevor die eigentlichen Simulationen der Transportvorgänge durchgeführt wurden, mußte die Mischungslücke exakt bestimmt werden, da das Modell der regulären Lösung nur eine grobe Näherung ist. Dazu wurde die Metropolis Monte Carlo Methode [8] genutzt, mit Hilfe derer Gleichgewichtsgrößen berechenbar sind. Es wurde sowohl kanonisch als auch großkanonisch gerechnet. Für den im weiteren Verlauf gewählten Satz von Wechselwirkungsparametern

ergaben sich beträchtliche Abweichungen im Vergleich zur regulären Lösung. So erhält man aus den Simulationen eine kritische Temperatur  $T_C = 530 \pm 5$  K, während das Modell der regulären Lösung ein viel zu hohen Wert von 928 K ergibt.

Als Transportmechanismus wurde in beiden Phasen ein Leerstellenmechanismus angenommen, und für die Sprungwahrscheinlichkeiten von A und B wurde folgender Ansatz gemacht:

$$\Gamma_A = v_A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_A - \sum_i n_i \epsilon_{Ai}}{kT}\right) \quad \Gamma_B = v_B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_B - \sum_i n_i \epsilon_{Bi}}{kT}\right)$$

Dabei sind  $v_A$  und  $v_B$  Versuchsfrequenzen von A und B und  $\Delta E_A$  und  $\Delta E_B$  sind die Aktivierungsenergien für die Diffusion von A und B ohne Wechselwirkung. Durch die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn wird die lokale Energie eines A-Teilchens um  $\sum_i n_i \epsilon_{Ai}$  geändert, so daß auch die Aktivierungsenergie für einen Sprung um diesen Betrag geändert wird, wenn man annimmt, daß die Sattelpunktenergie unverändert bleibt. Analoges gilt für B. Damit ist die Dynamik des Systems von den Einzelwerten  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$  und  $\epsilon_{AB}$  abhängig. Die Simulation wurde mit den reinen Randphasen A und B begonnen, die durch eine ebene Phasengrenze voneinander getrennt sind und durch "Elektroden" begrenzt werden, die eine Senke oder Quelle für Ionen bzw. Leerstellen darstellen. An der Kathode wurde eine Leerstelle eingeführt, deren Nachbaratome A und B mit den obigen Sprungwahrscheinlichkeiten in die Leerstelle springen können, so daß die Leerstelle durch den Kristall wandert. An den Begrenzungen des Simulationsgitters senkrecht zur Phasengrenze wurden periodische Randbedingungen benutzt, während die Leerstelle an den beiden Elektrodenflächen mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten reflektiert bzw. absorbiert wird. Durch diese Randbedingungen wird ein gerichteter Leerstellenfluß durch das Kristallpaar hindurch erzeugt. Zusätzlich wurde ein äußeres elektrisches Feld eingeführt, welches die Sprungfrequenzen in Feldrichtung verändert. In den Simulationen wurden die Parameter  $\epsilon$  und  $\epsilon_{AB}$  festgehalten, während die Differenz  $\Delta\epsilon = \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}$  und die Temperatur T variiert wurden. Da die Differenz  $\Delta\epsilon$  einem Unterschied der Beweglichkeiten von A in AX und B in BX entspricht [9], können so unterschiedliche Ionenleitfähigkeiten der beiden Randphasen simuliert werden. Durch Variation



der Temperatur können die Randlöslichkeiten verändert werden. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen exemplarisch Ergebnisse der Simulationen für  $T < T_c$ , wobei  $\Delta\epsilon$  in eV und das äußere elektrische Feld  $\nabla\phi$  in  $10^6$  V/m angegeben sind. In Abb. 1 ist der Ausgangszustand der Simulation mit ebener Phasengrenze dargestellt. Dargestellt sind die Kationengitter von AX (schwarz) und BX (grau).

Die nachfolgenden Simulationen wurden immer so durchgeführt, daß die AX-Phase wächst. Abb.2 zeigt für  $\Delta\epsilon = -0.04$  die Verschiebung und Aufrauhung der Phasengrenze durch den gerichteten Leerstellentransport für zwei verschiedene Zeiten. Da  $\Delta\epsilon$  hier negativ ist, wächst die "langsamere" Phase AX mit der geringeren Ionenleitfähigkeit. Die ursprünglich glatte Phasengrenze zeigt eine atomare Aufrauhung, bleibt aber während ihrer Bewegung eben und ist somit morphologisch stabil.

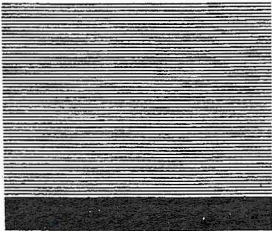


Abb. 1 Startkonfiguration für die Simulation

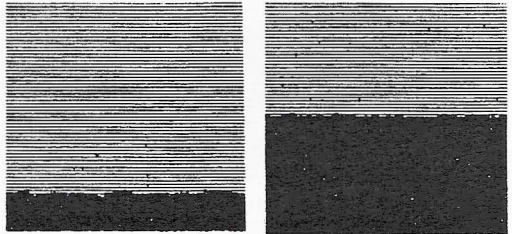


Abb. 2  $\Delta\epsilon = -0.04$ ,  $\nabla\phi = 5$ , zwei verschiedene Simulationszeiten

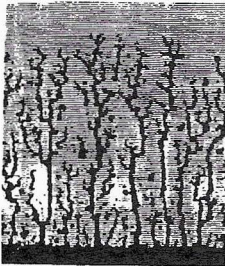


Abb. 3  $\Delta\epsilon = +0.04$ ,  $\nabla\phi = 5$

Dieses Verhalten ändert sich drastisch, wenn A und B vertauscht werden,  $\Delta\epsilon = +0.04$ , bzw. die Zelle umgepolt wird. Abb. 3 zeigt ein typisches Ergebnis: die ursprünglich ebene Phasengrenze ist morphologisch instabil, und es haben sich stark verzweigte Finger der schnelleren AX-Phase in der "langsameren" BX-Phase gebildet. Dieses Ergebnis bestätigt unser in [5] aufgestelltes Stabilitätsprinzip, nach dem beim Wachstum

der schnelleren Phase die Phasengrenze instabil sein sollte. Die Abb. 4 und 5 zeigen, wie durch Variation von  $\Delta\epsilon$  und  $\nabla\phi$  verschiedene Morphologien erzeugt werden können, die sich qualitativ als Finger, Dendriten oder Fraktale beschreiben lassen.

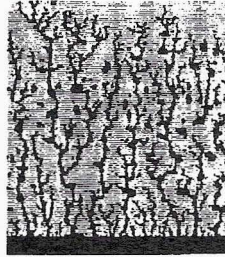


Abb. 4 a.  $\Delta\epsilon = 0.04, \nabla\phi = 1,$

b.  $\Delta\epsilon = 0.06, \nabla\phi = 5.$

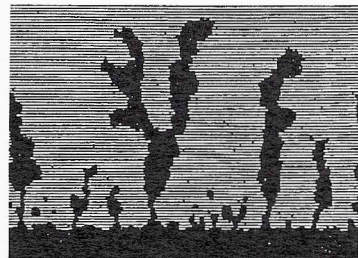
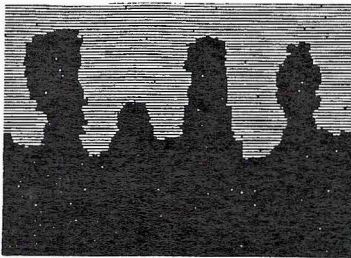


Abb. 5 a.  $\Delta\epsilon = 0.01, \nabla\phi = 0,$

b.  $\Delta\epsilon = 0.04, \nabla\phi = 0.$

Durch Veränderung der Versuchsfrequenzen  $v_A$  und  $v_B$ , die bisher identisch waren, kann die Morphologie ebenfalls stark verändert werden (siehe Abb. 6).

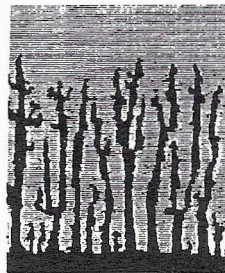
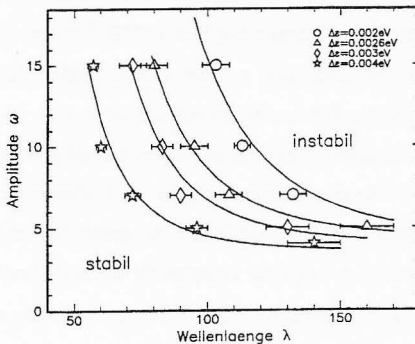


Abb. 6 a.  $\Delta\epsilon = 0.04, \nabla\phi = 5, v_A/v_B = 0.005$  b.  $\Delta\epsilon = 0.07, \nabla\phi = 4, v_A/v_B = 0.001$

Weitere Untersuchungen, die im Detail in [8] beschrieben sind, zeigen, daß das obige Prinzip nur für den Grenzfall extrem unterschiedlicher Beweglichkeiten in beiden Randphasen gültig ist. Werden die Beweglichkeitsunterschiede geringer, so gibt es ein kritisches elektrisches Feld, unterhalb dessen die Phasengrenze morphologisch stabil ist, und oberhalb dessen die Phasengrenze morphologisch instabil ist. Dieses kritische elektrische Feld ist wiederum eine Funktion von  $\Delta\epsilon$ , so daß sich ein Stabilitätsdiagramm  $\nabla\phi = f(\Delta\epsilon)$  aufstellen läßt [10].

Wie in [8] ausführlich beschrieben ist, ist die Trennlinie zwischen Stabilität und Instabilität im Stabilitätsdiagramm außerdem von der Amplitude und Wellenlänge einer Störung abhängig. Dazu wird in der ebenen Phasengrenze zur Zeit  $t=0$  eine künstliche Störung bestimmter Amplitude und Wellenlänge eingeführt und deren Zeitentwicklung per Simulation verfolgt (im Gegensatz zu den vorherigen Simulationen, bei denen die Instabilitäten aus Fluktuationen einer ebenen Phasengrenze herauswuchsen). Bei fester Amplitude beobachtet man einen Übergang von Stabilität zu Instabilität mit zunehmender Wellenlänge. Bei fester Wellenlänge erfolgt der Übergang mit zunehmender Amplitude (siehe Abb. 7).



**Abb. 7** Stabilitätsdiagramm als Funktion der Störampplitude  $\omega$  und der Wellenlänge  $\lambda$ .

Damit liegt aus der Sicht der Monte Carlo Simulation ein vollständiges Stabilitätsdiagramm des untersuchten Systems AX-BX im äußeren elektrischen Feld vor, in welchem der Übergang von Stabilität zu Instabilität durch die Parameter  $\Delta\epsilon$ ,  $\nabla\phi$ ,  $\omega$  und  $\lambda$  bestimmt wird.

### 3.2 Fest/gas Phasengrenze $A_{1-\delta}O/O_2(g)$

Wird ein Übergangsmetalloxid  $A_{1-\delta}O$ , in dem Sauerstoff gegenüber den über Kationenleerstellen beweglichen Kationen A praktisch unbeweglich ist, in einen Sauerstoffpotentialgradienten gebracht, so findet man experimentell an der reduzierenden Seite I morphologische Instabilitäten während die oxidierende Seite II morphologisch stabil ist. Das zugehörige Transportproblem und die morphologische Stabilität der Phasengrenzen wurden bisher experimentell [11] und mit linearer Stabilitätsanalyse und Monte Carlo Simulation studiert [6, 12].

Es wurde nun untersucht, ob sich die Stabilitätskriterien durch einen zusätzlichen Temperaturgradienten verändern lassen [13]. Dazu wurde eine lineare Stabilitätsanalyse unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten und der Leerstellenkonzentrationen durchgeführt. Diese zeigt, daß die Stabilität der Kristalloberflächen I und II durch den Temperaturgradienten unter gewissen Bedingungen verändert werden kann. So kann für hinreichend große Temperaturgradienten die reduzierende Seite I stabilisiert werden, während die oxidierende Seite II destabilisiert werden kann.

Experimente im simultanen Sauerstoffpotential- und Temperaturgradienten wurden mit dem Oxid  $Co_{1-\delta}O$  durchgeführt [13]. Bei einer mittleren Temperatur von 1473K konnten Temperaturgradienten bis zu 10K/mm eingestellt werden. Die auf der reduzierenden Seite I beobachteten Morphologien zeigen, daß die typische Dimension der Instabilität von ca. 20  $\mu\text{m}$  ohne Temperaturgradient auf 100-200  $\mu\text{m}$  verändert wird. Diese experimentell gefundene Stabilisierung ist zumindest qualitativ in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. An der oxidierenden Seite II konnte dagegen keine Instabilität gefunden werden, im Gegensatz zu den theoretischen Vorhersagen. Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz liegt in der Größe des Temperaturgradienten. Die angegebenen Werte von 10K/mm sind wegen der guten Wärmeleitfähigkeit von CoO nur sehr schwierig einzustellen und zu messen und liegen möglicherweise unter dem benötigten Mindestwert. Ein weitere Ursache könnte in Phasengrenzwiderständen und der Transportwärme liegen, die bisher in der formalen Behandlung nicht berücksichtigt wurden.

#### 4. Vergleiche mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereiches

Die Stabilität und Morphologie von Phasengrenzen wird in Physik, Chemie, den Material- und Geowissenschaften experimentell und theoretisch weithin bearbeitet [1,2]. Im wesentlichen werden dabei fest/flüssig Phasengrenzen bei der gerichteten Erstarrung einer Schmelze untersucht. Dagegen liegen nur wenige experimentelle Untersuchungen zu fest/fest Phasengrenzen zwischen Ionenkristallen vor, bei denen als treibende Kraft ein äußeres elektrisches Feld verwendet wird. Ebenso wenig gibt es Untersuchungen zu den von uns gefundenen Instabilitäten von Diffusionsfronten in einem kristallinen Interdiffusionspaar, in dem die Ionen zusätzlich durch ein äußeres elektrisches Feld getrieben werden. Auf theoretischem Gebiet gibt es dagegen zahlreiche numerische Arbeiten, vor allem zum Dendritenwachstum.

#### 5. Offene Fragen

Bei den untersuchten fest/fest Phasengrenzen zwischen zwei Ionenleitern betrifft eine der wesentlichen offenen Fragen den Einfluß mechanischer Spannungen, deren Einfluß sich in den Experimenten [4] deutlich zeigte. Die formale Behandlung eines kinetischen Problems unter Einschuß elastischer Effekte erweist sich allerdings als äußerst schwierig, was sich auch darin zeigt, daß in der Literatur bisher nur wenige, einfache Probleme in dieser Weise behandelt wurden. Aus theoretischer Sicht gibt es darüberhinaus zahlreiche offene Punkte, die vor allem die allgemein bei Instabilitäts- und Musterbildungsproblemen auftretende Frage der Modenselektion und des Bifurkationsverhaltens betreffen. Hier konnten mit den Monte Carlo Simulationen nur allererste Schritte getan werden, so daß weitere Untersuchungen erforderlich sind.

#### Literatur

- [1] H. Haken, *Synergetik*, Springer Verlag, Berlin, 1982
- [2] J.S. Langer, *Review of Modern Physics* 52 (1980) 1
- [3] S. Schimschal-Thölke, H. Schmalzried und M. Martin, *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.* 99 (1995) 1.

- [4] S. Schimschal-Thölke, H. Schmalzried und M. Martin, Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 99 (1995) 7.
- [5] M. Martin, Mat. Sci. Forum 155-156 (1994) 429
- [6] P. Tigelmann und M. Martin, Physica A, 191 (1992) 240
- [7] M. Martin, P. Tigelmann, S. Schimschal-Thölke und G. Schulz, Solid State Ionics 75 (1995) 219
- [8] K. Binder und D.W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer Verlag, Berlin (1988).
- [9] G. Schulz, Dissertation, Universität Hannover, 1995
- [10] G. Schulz, M. Martin, Solid State Ionics, im Druck
- [11] M. Martin, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985) 124
- [12] M. Martin, Mat. Sci. Rep. 7 (1991) 1.
- [13] H. Teuber, M. Martin, Solid State Ionics, im Druck

	<u>Bewilligung</u>
1991	88.000 DM
1992	57.140 DM
1993	49.000 DM
1994	79.500 DM
1995	34.600 DM
	<hr/>
Gesambewilligung	<u><u>308.240 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt A16

Thema: Reaktionen in Ionenkristallen: Komplexe als Precursor  
zur Synthese von Feststoffen bei niedrigen Temperaturen

Leiter: Prof. Dr. Gerd Meyer  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Hannover

I. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Reaktionen, deren Elementarschritte unter Ionentransport oder Elektronenübertragung im homogenen Festkörper ablaufen, sind vergleichsweise wenig untersucht. Dies hängt auch damit zusammen, daß die hierfür notwendigen Methoden und Instrumente erst allmählich für *in situ*-Untersuchungen auch für den eher präparativ arbeitenden Anorganiker zugänglich werden. Es kommt hinzu, daß für grundlegende Untersuchungen die „richtigen“ Modellsysteme gefunden werden und präparative Methoden zur Verfügung stehen müssen, um sie in ausreichender Menge, Form und Reinheit gewinnen zu können.

Seit vielen Jahren untersuchen wir komplexe Verbindungen, die das Ammonium-Ion,  $(\text{NH}_4)^+$ , enthalten. Außer als Pseudo-Alkali-Ion zu wirken mit einer Größe zwischen  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$ , kann das  $(\text{NH}_4)^+$ -Ion nämlich in das Reaktionsgeschehen eingreifen, da es durch das „aktive“ Proton als Säure oder Oxidationsmittel wirken kann; durch den „Bestandteil“  $\text{N}^{3-}$  (aber auch  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$  bzw.  $\text{NH}^{2-}$ ) kann es als Base oder als



Reduktionsmittel wirken. Diese vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten untersuchen wir systematisch. Neben Halogeniden wurden Acetate und Nitrate hergestellt und ansatzweise untersucht.

## 2. Angewandte Methoden

Zur Synthese wurde eine Vielzahl von präparativen Techniken angewandt, die der Vielseitigkeit der hier untersuchten Stoffklassen (Halogenide, Acetate, Nitrate, Carbonate) Rechnung trug: Synthesen aus wässriger Lösung ebenso wie Schmelzreaktionen oder Umsetzungen im Autoklaven unter hohem CO<sub>2</sub>-Druck. Zur Untersuchung der „inneren“ Reaktionen wurden Hochtemperatur-Röntgen-Pulver-Aufnahmen (Simon-Guinier- bzw. Diffraktometer-Technik) sowie simultane TG/DTA-Messungen durchgeführt. Darüberhinaus wurden gelegentlich Schwingungsspektren (insbesondere im IR) aufgenommen.

Nur sehr eingeschränkt möglich waren simultane TG/DTA-MS-Untersuchungen, da die hierzu nötige Apparatur nicht zur Verfügung stand. Ebenfalls nicht möglich waren *in situ*-Röntgenuntersuchungen unter inerten oder reaktiven Gasen oder schwingungsspektroskopische Untersuchungen bei höheren Temperaturen. Durch meinen Wechsel an die Universität zu Köln werden wir diese Möglichkeiten nun bald haben (die TG/DTA-MS-Apparatur wird zur Zeit der Drucklegung dieses Berichts ausgeliefert; zwei Pulverdiffraktometer für die ins Auge gefaßten *in situ*-Untersuchungen werden 1997 aus Berufungsmitteln beschafft).

Der unten als „Ergebnisse“ referierte gegenwärtige Kenntnisstand stellt damit nur die Voraussetzung für die „eigentlichen“ Untersuchungen dar, sieht man von einigen wertvollen Ergebnissen ab, die jedoch nur der Kulanz der Fa. Netzsch sowie eher

primitiven, weil nicht hinreichend aussagekräftigen Methoden (klassische TG/DTA- bzw. Simon-Guinier-Röntgenaufnahmen) zu verdanken. Die Untersuchungen werden daher in jedem Falle fortgesetzt, teilweise im Rahmen des von mir koordinierten Schwerpunktprogrammes der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Reaktivität von Festkörpern“, das 1996 seine Arbeit aufgenommen hat.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

Über unsere Untersuchungen zur Chemie mit Ammoniumverbindungen habe ich in einem Übersichtsartikel, der 1994 erschienen ist, berichtet [1]. Die darin enthaltenen (früheren) Ergebnisse werden im folgenden nur kurz gestreift.

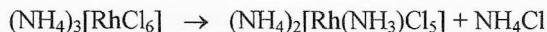
#### 3.1. *Halogenide*

Ebenfalls 1994 haben wir „Zum Mechanismus des thermischen Abbaus von Ammonium- und Amminokomplexen des Rutheniums, Rhodiums, Palladiums und Platins“ berichtet [2]. Dieser Artikel baut auf einem früheren Bericht auf, bei dem festgestellt worden war, daß dem thermischen Abbau von Ammoniumchlorometallaten der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2[\text{MCl}_6]$  ( $\text{M}=\text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}$ ) bzw.  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6](\text{H}_2\text{O})$  und  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$  eine „innere“ Redoxreaktion gemäß

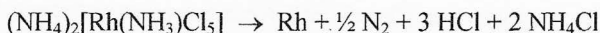


zugrunde liegen muß [3]. Bei der Untersuchung von  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6](\text{H}_2\text{O})$  war

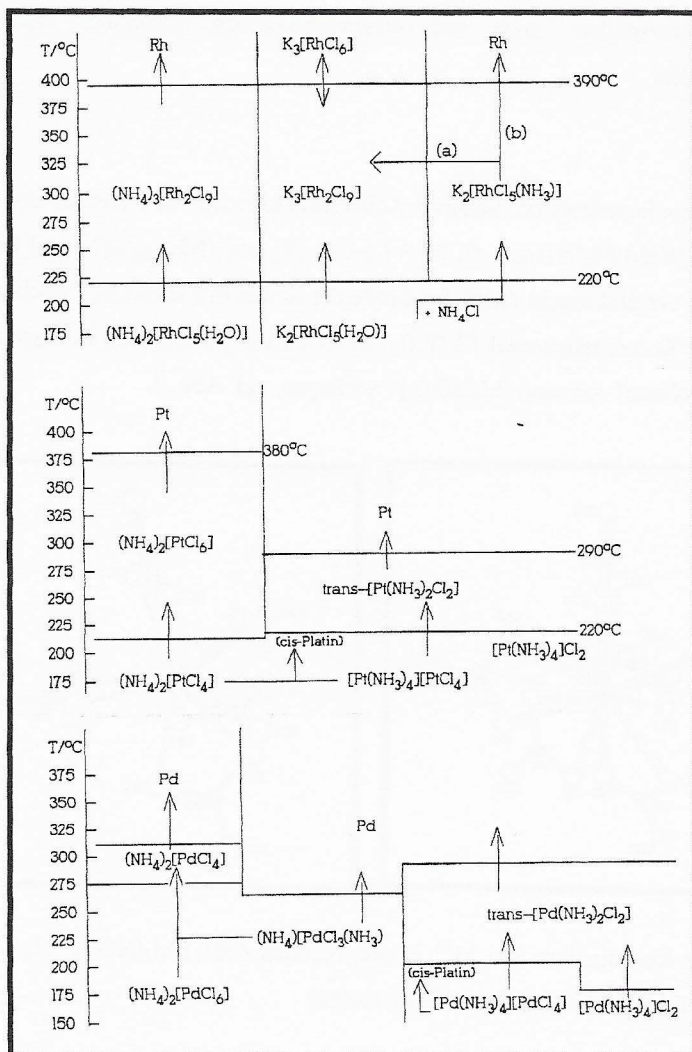
gefunden worden, daß zunächst nach Abgabe von Wasser bei Temperaturen zwischen 320 und 380°C gemäß



ein Amminkomplex gebildet wird, sodaß der Elektronentransfer, die Redoxreaktion!, bei etwas höheren Temperaturen (410-440°C) direkt zwischen  $\text{Rh}^{3+}$  und  $\text{N}^{3-}$  erfolgen kann. Diese Reaktion läßt sich wie folgt formulieren:



Berichte in der Literatur, nach denen bei solchen Reaktionen, also z.B. bei der „thermischen Zersetzung“ von  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ , zunächst unter Abspaltung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{PtCl}_4$  entstünde, das dann unter Abgabe von Chlor thermisch dissoziiere, sind Fehlinterpretationen [5]; leider werden sie noch immer wiederholt [6], obwohl sie nun jeder Grundlage entbehren. Unsere Untersuchungen zeigen eindeutig, daß der entscheidende Schritt beim „thermischen Abbau“ von Ammoniumchlorometallaten der Eintritt des Liganden  $\text{NH}_3$  in die innere Koordinationssphäre des Zentralteilchens ist; der Folgeschritt, die Redoxreaktion, kann dann praktisch gleichzeitig erfolgen, sodaß er mit langsamen Methoden wie der klassischen Pulver-Röntgenbeugung nicht zu sehen ist, oder erst bei etwas höheren Temperaturen auftritt, wie der Fall des Paares  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] / (\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$  exemplarisch zeigt. Einige weitere Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefaßt. Wir werden diese Untersuchungen an ausgewählten Beispielen mit Hilfe der TA/DTA-MS sowie der *in situ*-Pulver-Röntgen-



Schema 1

beugung (insbesondere auch mit ortsempfindlichem Detektor) nach- und weiterbearbeiten.

### 3.2. Nitrate

Ternäre Ammoniumnitate der Selten-Erd-Elemente kommen im wesentlichen mit den Formeltypen  $(\text{NH}_4)_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$  (I;  $\text{M} = \text{La-Gd}$ ) [7] und  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5]$  (II;  $\text{M} = \text{Tb-Lu, Y}$ ) [8] vor und tragen damit der Größe der Selten-Erd-Ionen  $\text{M}^{3+}$  Rechnung: In I hat  $\text{M}^{3+}$  die Koordinationszahl 12 ( $\text{NO}_3^-$  als zweizähliger Ligand), in II jedoch nur 10, sodaß „isolierte“ Anionen  $[\text{M}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  vorliegen, vgl. Abb. 1.

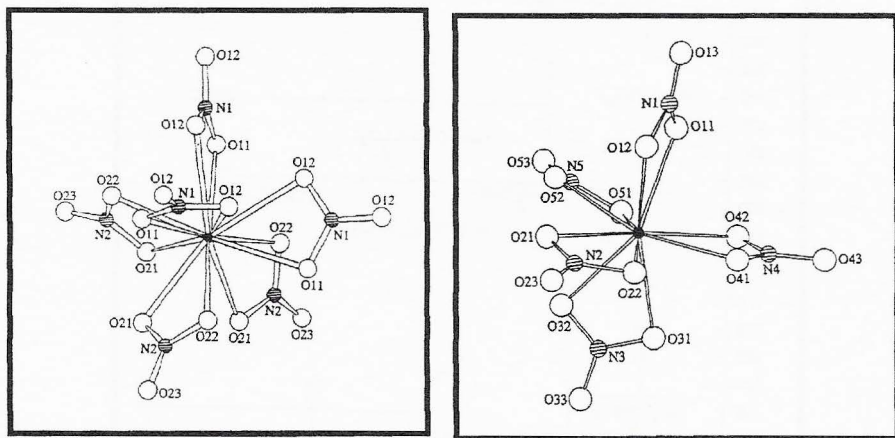


Abb. 1 Die Koordination von  $\text{M}^{3+}$  in den Nitraten  $(\text{NH}_4)_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$  (I; C.N. 12; links) und  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5]$  (II, C.N. 10; rechts)

Die komplexen Ammoniumnitate entstehen bei der Umsetzung des Oxides (der Seltenen Erde) mit Ammoniumnitrat in der Schmelze (also bei etwa  $190^\circ\text{C}$ ). In einem

einzigem Falle wurde ein noch ammoniumreicheres ternäres Nitrat,  $(\text{NH}_4)_6[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ , [9], nachgewiesen, in dem bemerkenswerterweise nicht nur isolierte Anionen  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  sondern reichlich isolierte, einsame  $(\text{NO}_3)^-$ -Ionen vorliegen. Ammoniumärmere ternäre Ammoniumnitrate sind aus einer Ammoniumnitrat-Schmelze, die nicht nur als Reaktionsmedium, sondern auch als Lösemittel („flux“) wirkt, aus dem die komplexen Nitrate bei Übersättigung auskristallisieren, nicht zugänglich. Deswegen ist die Beurteilung, ob sie existieren und beim thermischen Abbau der ammoniumreicheren Nitrate als Zwischenprodukte vor der Bildung der binären Nitrate  $\text{M}(\text{NO}_3)_3$  bzw. der Oxidnitrate  $\text{MO}(\text{NO}_3)$  auftreten, zunächst nicht zu beurteilen. Ersatzweise für eine direkte Vorgehensweise wurden daher auch die Systeme der ternären Alkalinitrate untersucht. In den Systemen mit Kalium und Rubidium wurden ebenfalls nur die Nitrate  $\text{K}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$  ( $\text{M} = \text{La-Eu}$ ) und  $\text{K}_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5]$  ( $\text{M} = \text{Gd-Lu, Y}$ ) [10,11] bzw.  $\text{Rb}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$  ( $\text{M} = \text{La-Sm}$ ) und  $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5]$  ( $\text{M} = \text{Eu-Lu, Y, Sc}$ ) [12,13] gefunden. Doch darf dies nur als Hinweis gewertet werden, da keine Untersuchungen der Phasendiagramme bekannt sind, die wegen der minderen thermischen Belastbarkeit der (binären) Nitrate auch schwierig sind.

### 3.3. *Acetate und Carbonate*

Obwohl vor Beginn unserer Untersuchungen unbekannt, gelang die Herstellung aller wasserfreien binären Acetate der Lanthanide,  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , und (nahezu vollständig) ihre strukturelle Charakterisierung. Es treten (wenigstens) fünf Strukturtypen auf, die an Einkristallen von  $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (Koordinationszahl, CN, von  $\text{Sc}^{3+}$ : 6) [14],  $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (CN = 7) und  $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (CN = 8) [15] sowie  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (CN= 9 und 10) [16] und  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (CN = 10) [17] bestimmt werden konnten.

Die Strukturen von Scandium-, Lutetium- und Holmiumacetat sind eng verwandt, vgl. Abb. 2, wie auch durch die thermische Polymorphie dokumentiert wird [15].

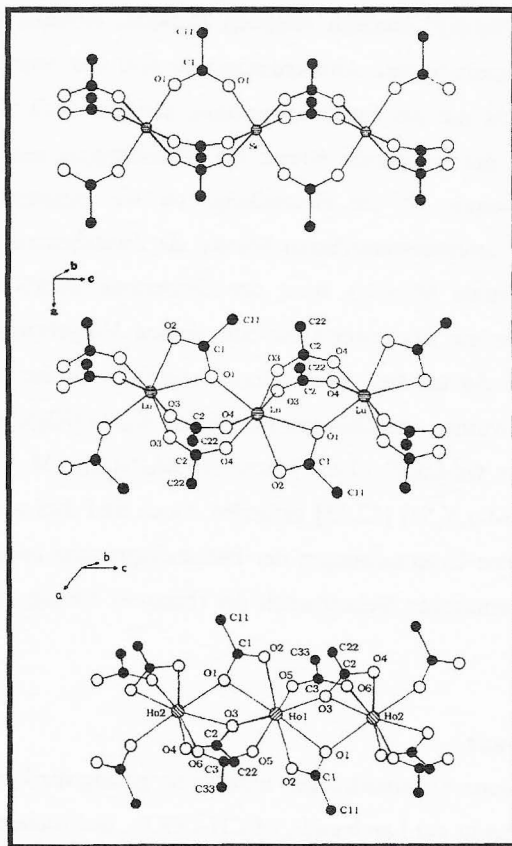


Abb. 2 Ausschnitte aus den eindimensional-unendlichen Ketten in den Kristallstrukturen von  $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (C.N. 6),  $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (C.N. 7) und  $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (C.N. 8)

Im Gegensatz zu den Kettenstrukturen in den wasserfreien Acetaten  $M(\text{CH}_3\text{COO})_3$  mit  $M = \text{Sm-Lu, Y, Sc}$  (C.N. 6, 7 und 8) liegt in  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  eine komplizierte Netzwerkstruktur vor, vgl. Abb. 3, in der  $\text{Pr}^{3+}$  die C.N. 9 bzw. 10 hat [16].

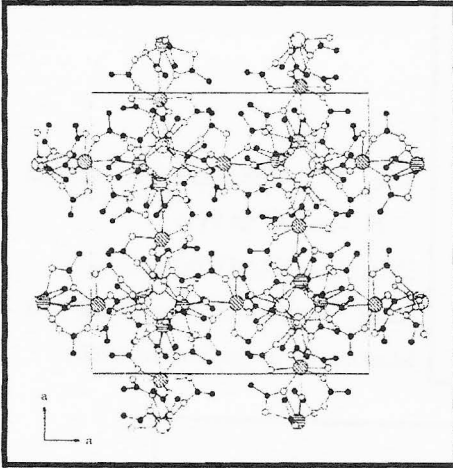


Abb. 3 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (tetragonal, P-421c;  $a=2106,5(3)$ ,  $c=1323,6(1)$  pm) auf (001)

Das wasserfreie Lanthanacetat konnte nur durch thermischen Abbau von  $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  erhalten werden (zur Struktur vgl. Abb. 4); offenbar wirkt ein erhöhter Ammoniak- und Essigsäure-Druck (durch Zersetzung von Ammoniumacetat) der Zersetzung von  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  entgegen. Unter TG/DTA-Bedingungen entsteht  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  aus  $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  zwischen 70 und 200°C; oberhalb von 320°C zersetzt sich  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (zur Kristallstruktur vgl. Abb. 5) unter diesen Bedingungen wohl zunächst in  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  und dann über  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  schließlich in  $\text{La}_2\text{O}_3$ , vgl. Abb. 6.



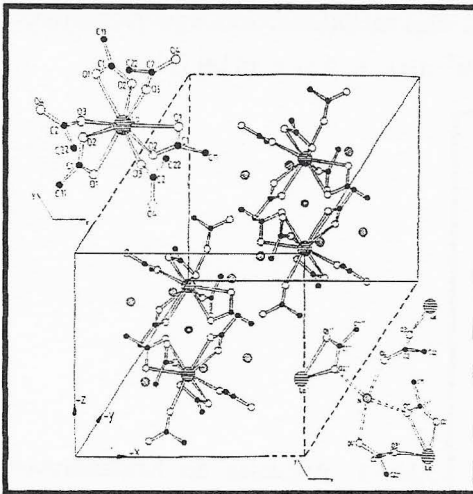


Abb. 4 Monomere Baueinheiten (C.N. von  $\text{La}^{3+}$  ist 9) in  $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  (links oben) und Anordnung der Monomeren in der Elementarzelle

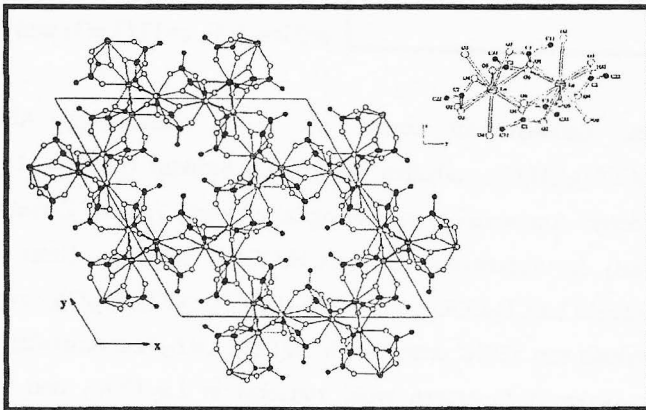


Abb. 5 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  auf (001) (hexagonale Aufstellung); rechts oben eine dimere Baueinheit (C.N. von  $\text{La}^{3+}$  ist 10)

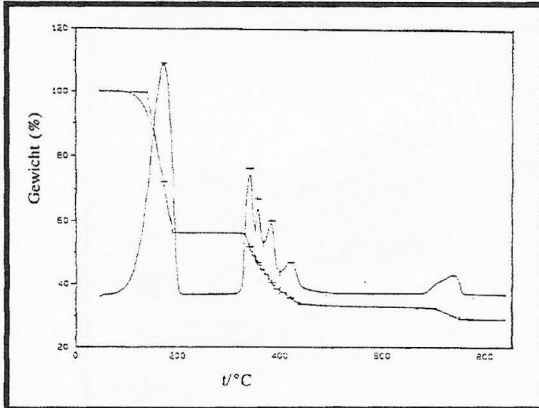


Abb. 6

Der thermische Abbau von  $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  in der Thermowaage (TG- und DTG-Kurven)

Die Zwischenprodukte Carbonat und Oxidcarbonat fallen dabei nur in Form feinkristalliner Pulver an, sodaß auch auf diesem Wege einkristalline wasserfreie Carbonate nicht zugänglich sind. Leider ist es bisher nicht gelungen, Einkristalle eines binären Carbonats unter  $\text{CO}_2$ -Hochdruck zu erhalten.

Im Falle von ternären Carbonaten ist dies inzwischen jedoch gelungen, sodaß begründete Hoffnung auf Einkristalle von binären Carbonaten besteht. Das erste Beispiel für die Synthese eines wasserfreien ternären Selten-Erd-Carbonats ist  $\text{CsPr}(\text{CO}_3)_2$  [18]. Dieses war in Form von grünen Einkristallen aus dem Precursor  $\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  bei  $400^\circ\text{C}$  und 300 bar  $\text{CO}_2$ -Druck im Autoklaven entstanden [19]. Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CsPr}(\text{CO}_3)_2$  entstehen neben  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  nacheinander das Oxidcarbonat und schließlich  $\text{PrO}_{2-x}$  und nicht, wie erhofft, unter diesen schonenden Bedingungen ein ternäres Oxid (etwa  $\text{CsPrO}_2$  oder  $\text{Cs}_2\text{PrO}_3$ ).

nacheinander das Oxidcarbonat und schließlich  $\text{PrO}_{2-x}$  und nicht, wie erhofft, unter diesen schonenden Bedingungen ein ternäres Oxid (etwa  $\text{CsPrO}_2$  oder  $\text{Cs}_2\text{PrO}_3$ ).

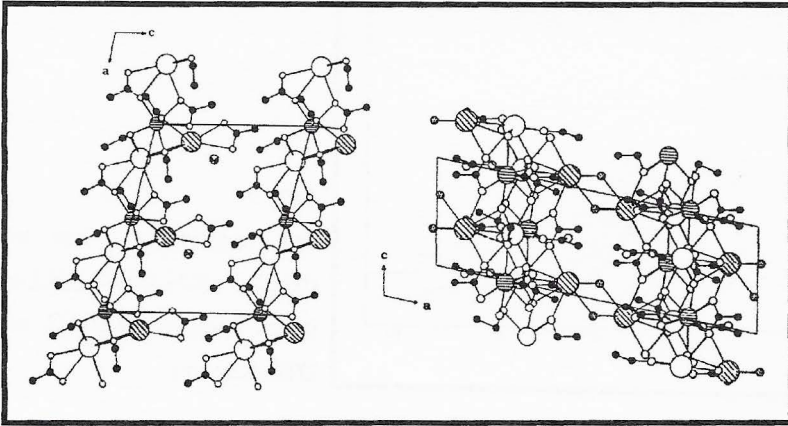


Abb. 7 Projektionen der Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  (links) und  $\text{Cs}_2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})$  (rechts)

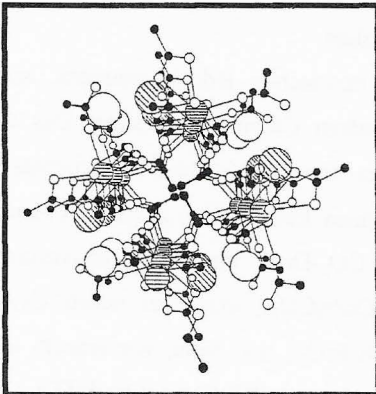


Abb. 8 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5$

Interessanter ist deswegen in unserem Zusammenhang das thermische Verhalten von  $\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  [19] (zur Kristallstruktur vgl. Abb. 7). Bei etwa  $150^\circ\text{C}$

entsteht aus diesem nämlich unter Austritt eines Mols  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in einer topochemischen Reaktion  $\text{Cs}_2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})$ , das wie  $\text{K}_2\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})$  [20] und  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})$  [21] in einer Schichtstruktur kristallisiert, vgl. Abb. 7. Diese Reaktion tritt auch ein, wenn man  $\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  unter den Druck setzt, der zum Pressen einer KBr-Tablette für IR-Untersuchungen nötig ist. Bei höherer Temperatur (bis  $270^\circ\text{C}$ ) entsteht aus  $\text{Cs}_2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})$  das wasserfreie Salz  $\text{Cs}_2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5$ , das ebenfalls strukturell aus dem Hydrat abgeleitet werden kann, vgl. Abb. 8. Schließlich entstehen bei höheren Temperaturen das Oxidcarbonat und schließlich das Oxid neben  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

Auch das wasserärmere, wasserfreie ternäre Acetat  $\text{CsPr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$  [22], das strukturell an eine „Verwachsung“ („intergrowth“) von  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  und  $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})$  [23] erinnert, zerfällt erst ab etwa  $285^\circ\text{C}$  in  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und Oxidcarbonat und schließlich Oxid.

$\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  kann man auch als Essigsäureaddukt von  $\text{Cs}_2\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5$  auffassen. Solche „Addukte“ treten auch bei den binären Acetaten meist als Hydrate auf. So läßt sich eine Serie von Selten-Erd-Acetaten mit koordinierter bzw. freier Essigsäure („Kristall-Essigsäure“) aufstellen:  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_x(\text{CH}_3\text{COOH})$  mit  $x = 0, 1, 2$ . Beispiele und Formulierungen sind:

- $x = 0$ :  $[\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{COOH})]$ ,
- $x = 1$ :  $[\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COOH})]$  sowie
- $x = 2$ :  $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COOH})$  [24-26].

Neben  $\text{CsPr}(\text{CO}_3)_2$  (zur Kristallstruktur vgl. Abb. 9) konnten wir eine Reihe weiterer ternärer Carbonate  $\text{KM}(\text{CO}_3)_2$  (zwei Strukturtypen für  $\text{M} = \text{La-Nd}$  bzw.  $\text{Sm-Lu, Y}$ ) und  $\text{RbM}(\text{CO}_3)_2$  unter höherem  $\text{CO}_2$ -Druck erhalten. Daß auch andere Formeltypen eine Rolle spielen müssen, möge die Existenz von  $\text{Tl}_5\text{Pr}(\text{CO}_3)_4$  belegen [27].

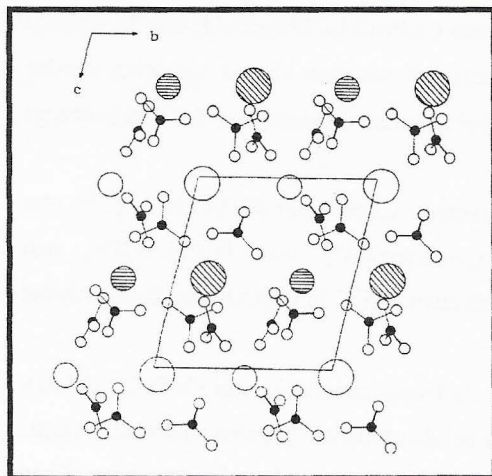


Abb. 9 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{CsPr}(\text{CO}_3)_2$  auf (100) (große Kreise: Cs; kleine Kreise: Pr)

- [1] G. Meyer, Adv. Synth. React. Solids 2 (1994) 1
- [2] A. Möller, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 620 (1994) 438
- [3] G. Meyer, A. Möller, J. Less-Common Met. 170 (1991) 327
- [4] A. Möller, G. Meyer, Thermochim. Acta 210 (1992) 147
- [5] G. Matuschek, K.-H. Ohrbach, A. Kettrup, Thermochim. Acta 190 (1991) 125
- [6] V.T. Yilmaz, H. Icbudak, Thermochim. Acta 276 (1996) 115

- [7] E. Manek, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 616 (1992) 141
- [8] E. Manek, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 619 (1993) 1237
- [9] E. Manek, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 619 (1993) 761
- [10] W. T. Carnall, S. Siegel, J.R. Ferraro, B. Tani, E. Gebert, Inorg. Chem. 12 (1973) 560
- [11] S. Stockhause, Diss. Univ. Hannover (1996)
- [12] E. Manek, G. Meyer, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 30 (1993) 883
- [13] G. Meyer, S. Stockhause, Z. Kristallogr. 209 (1994) 180
- [14] R. Fuchs, J. Strähle, Z. Naturforsch. 39b (1984) 1662
- [15] A. Lossin, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 619 (1993) 1609
- [16] A. Lossin, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 620 (1994) 438
- [17] G. Meyer, D. Gieseke-Vollmer, Z. anorg. allg. Chem. 619 (1993) 1603
- [18] A. Lossin, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 619 (1993) 2031
- [19] A. Lossin, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 619 (1993) 2021
- [20] G.G. Sadikov, G.A. Kukina, M.A. Porai-Koshits, L.A. Pospelova, Zh. Strukt. Khim. 9 (1968) 145
- [21] D. Gieseke, G. Meyer, Z. Kristallogr. Suppl. 7 (1993) 58
- [22] A. Lossin, G. Meyer, Z. Naturforsch. 48b (1993) 886
- [23] A. Lossin, G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 619 (1993) 1462
- [24] A. Lossin, Diss. Univ. Hannover (1993)
- [25] D. Gieseke-Vollmer/Deiters, Diss. Univ. Hannover (1995)
- [26] A. Lossin, G. Meyer, R. Fuchs, J. Strähle, Z. Naturforsch. 47b (1992) 159
- [27] I. Kutlu, G. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse (1996)

	<u>Bewilligung</u>
1991	51.300 DM
1992	49.530 DM
1993	49.500 DM
1994	49.500 DM
1995	50.700 DM
1996	53.100 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	<u><u>303.630 DM</u></u>

Abschlußbericht zum Teilprojekt A17

Thema: Lithium-Ionen-Beweglichkeit in Schichtverbindungen in Abhängigkeit von chemischer Zusammensetzung und Struktur

Leiter: Prof. Dr. Paul Heitjans  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Universität Hannover

Leiter: Prof. Dr. Gerd Meyer  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Hannover

1. Kenntnisstand bei der Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Schichtstrukturierte Lithiumverbindungen besitzen häufig eine hohe Beweglichkeit. Tatsächlich konnte im Falle des hexagonalen  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  durch direkten Vergleich mit kubischem  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  anhand von frequenzabhängigen NMR-Relaxationszeitmessungen gezeigt werden [1], daß bei gleicher chemischer Zusammensetzung der beiden Modifikationen die Sprungrate der Lithiumionen bei ihrer zweidimensionalen Diffusion größer und die Aktivierungsenergie kleiner ist als auf den dreidimensionalen Diffusionspfaden der kubischen Verbindung. Abgesehen von diesem experimentellen Musterbeispiel war über den Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit der Lithiumionen und der Struktur und der Zusammensetzung der Matrix wenig bekannt. Es fehlten systematische Untersuchungen, die Eigenschaften wie die Polarisierbarkeit der Anionen variieren. Bei der Untersuchung der Frage nach den Unterschieden in der Beweglichkeit des Lithiumions in Abhängigkeit von der chemischen



Zusammensetzung und der Struktur der Matrix sollte eine Beschränkung auf Schichtstrukturen, die den Stoffklassen der ternären Halogenide und Oxide angehören, vorgenommen werden. Als Modellsysteme wurden lithiuminterkalierte Monohalogenide des Yttriums vom Typ  $\text{Li}_2\text{YClZ}_x$  ( $Z = \text{H}, \text{C}, \text{O}$ ) sowie die ungewöhnlichen ternären Oxide  $\text{Na}_x\text{NbO}_2$  und  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  gewählt. Nachdem über das System  $\text{Li}_2\text{YClZ}_x$  ( $Z = \text{H}, \text{C}, \text{O}$ ) sowohl hinsichtlich der Synthese als auch der physikalischen Messungen im letzten Zwischenbericht sowie in einer Publikation [2] ausführlich berichtet wurde und auch die Synthese der beiden Oxide und die weniger ergiebigen Messungen an  $\text{Na}_x\text{NbO}_2$  bereits dargestellt wurden, sollen hier die NMR-Ergebnisse an  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  ausführlich behandelt werden.

## 2. Angewandte Methoden

Abgesehen von den Methoden zur Probencharakterisierung wie ICP-MS, Röntgen- und Neutronenbeugung sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) wurden verschiedene Verfahren der NMR-Spektroskopie eingesetzt zur Untersuchung der Li-Ionenbeweglichkeit. In einzelnen wurden NMR-Linienbreiten und ihre Bewegungsverschmälerung („Motional Narrowing“) mit steigender Temperatur, Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  im Laborsystem bei Temperaturen zwischen 130 K und 1200 K und verschiedenen Magnetfeldern (entsprechend  $^7\text{Li}$ -NMR-Frequenzen von 15,5 MHz bis 77,8 MHz) und – ebenfalls temperaturabhängig - Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_{1e}$  im gepulsten resonanten Hochfrequenzfeld gemessen. Letzteres Verfahren ist eine Variante der Methode der Spin-Gitter-Relaxationsspektroskopie im rotierenden Koordinatensystem bei konstantem Hochfrequenzfeld ( $T_{1\rho}$ ), das der Untersuchung langsamer Bewegungsprozesse dient.

## 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

### 3.1 Thermische Stabilität von $\text{Li}_x\text{NbO}_2$ ( $0,6 \leq x \leq 0,9$ )

Die NMR-Untersuchungen an  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  wurden im Rahmen der Dissertation von J. Stein [3] durchgeführt. In der Dissertation von H.F. Roth [4] wurde gezeigt, daß  $\text{LiNbO}_2$  bereits bei

Temperaturen oberhalb 800 K mit dem als Ampullenmaterial verwendeten Quarzglas reagiert und Lithiumsilikate bildet, die sich als weiße Abscheidungen bemerkbar machen. Das geht einher mit einer partiellen Deinterkalation von  $\text{Li}_{0,9}\text{NbO}_2$ . Die Spin-Gitter-Relaxation von  ${}^7\text{Li}$  wurde deshalb nur für  $\text{Li}_{0,9}\text{NbO}_2$  bis zu Temperaturen von 1250 K gemessen. Für die anderen Lithiumniobate  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  ( $0,6 \leq x \leq 0,8$ ) wurde die Spin-Gitter-Relaxation nur bis zu einer Temperatur von 800 K gemessen.

Neben der chemischen Instabilität der Lithiumniobate bei hohen Temperaturen wurde eine weitere Art der Instabilität bereits bei 100°C beobachtet. Sie führt zu keinen sichtbaren Veränderungen der Proben,

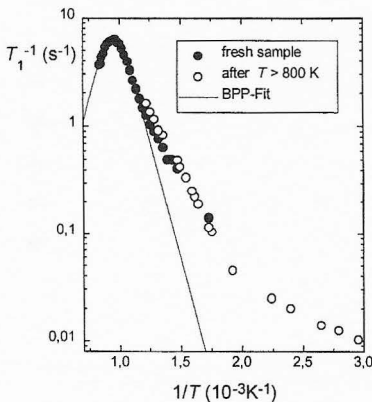


Abbildung 1: Zeitabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate  $1/T_1$  von  ${}^7\text{Li}$  für  $\text{Li}_{0,9}\text{NbO}_2$  bei 19,2MHz.

manifestiert sich aber in einer Abnahme der Relaxationsraten mit der Zeit bei fester Temperatur. Die Folge ist eine Überlagerung der Spin-Gitter-Relaxationsraten mit Hystereseeffekten.

Um dies zu vermeiden, wurden die Proben vor den NMR-Messungen einen Tag bei 500°C getempert. Es konnten nun reproduzierbare Relaxationsmessungen erzielt werden, solange die Proben nicht über 500°C erhitzt wurden.

### 3.2 Spektren und Motional Narrowing

Die  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren der Lithiumniobatproben  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  mit verschiedenen Lithium-Gehalten  $x$  zeigen bei Raumtemperatur alle eine sehr ähnliche, breite Resonanzlinie mit einer Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2} \approx 15,5$  kHz, die nur wenig Ähnlichkeit mit einer Gaußkurve erkennen läßt. Die durch Quadrupolwechselwirkungen gestörten Kernspinübergänge  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  und  $3/2 \leftrightarrow -1/2$  waren unterhalb 800 K nicht als Quadrupolsatelliten zu beobachten.

Nach Abragam [5] lassen sich aus den Strukturdaten die dipolaren 2. Momente der homo- und heteronuklearen Wechselwirkungen für eine Probe mit vollem Lithiumgehalt ( $x = 1$ ) berechnen:

$$M_{2,\text{poly}}^{\text{Li-Li}} = 3.16 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$$

$$M_{2,\text{poly}}^{\text{Li-Nb}} = 2.72 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$$

Aus dem gesamten 2. Moment

$$M_{2,\text{poly}} = M_{2,\text{poly}}^{\text{Li-Li}} + M_{2,\text{poly}}^{\text{Li-Nb}} = 5.88 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$$

läßt sich die Halbwertsbreite berechnen [5]:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\sqrt{2 \ln 2}}{\pi} \sqrt{M_2} = 9,1 \text{ kHz}$$

Die gemessene Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2} \approx 15,5$  kHz ist ungefähr 60% größer als die berechnete, was bisher nicht befriedigend erklärt werden kann.

Erst bei Temperaturen oberhalb 500 K setzt eine deutliche Verschmälerung der Resonanzlinie ein (Abbildung 2). Zur Berechnung der Diffusionsparameter aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wurde eine semi-empirische Formel [5] erweitert, um die homo- und heteronuklearen dipolaren Wechselwirkungen gemeinsam zu berücksichtigen:

$$(\Delta \nu_{1/2})^2 = (\Delta \nu_{1/2})_{\text{II}}^2 + (\Delta \nu_{1/2})_{\text{IS}}^2 + (\Delta \nu_{1/2})_{\text{Rest}}^2$$

mit

$$(\Delta \nu_{1/2})_{\text{II}}^2 = (\Delta \nu_{1/2}^{\text{RL}})_{\text{II}}^2 \frac{2}{\pi} \arctan \left\{ 2\pi (\Delta \nu_{1/2}^{\text{RL}})_{\text{II}} \tau_{\text{II}} \right\}$$

$$(\Delta \nu_{1/2})_{\text{IS}}^2 = (\Delta \nu_{1/2}^{\text{RL}})_{\text{IS}}^2 \frac{2}{\pi} \arctan \left\{ 2\pi (\Delta \nu_{1/2}^{\text{RL}})_{\text{IS}} \tau_{\text{IS}} \right\}$$

$\Delta \nu_{1/2}$  ist die temperaturabhängige Halbwertsbreite der Resonanzlinie,  $(\Delta \nu_{1/2})_{\text{II}}$  und  $(\Delta \nu_{1/2})_{\text{IS}}$  sind die Halbwertsbreiten für die homo- bzw. heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.  $(\Delta \nu_{1/2})_{\text{Rest}}$  ist eine Restlinienverbreiterung, die z.B. aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten etc. entsteht. Da die Niobatome unbeweglich sind, gilt im Rahmen des BPP-Modells [6]:  $\tau_{\text{II}}^{-1} = 2\tau_{\text{Li}}^{-1}$  und  $\tau_{\text{IS}}^{-1} = \tau_{\text{Li}}^{-1}$ . Das Verhältnis

$$\frac{(\Delta \nu_{1/2})_{\text{II}}^2}{(\Delta \nu_{1/2})_{\text{IS}}^2} = \frac{M_{2,\text{poly}}^{\text{Li-Li}}}{M_{2,\text{poly}}^{\text{Li-Nb}}} = 0,86$$

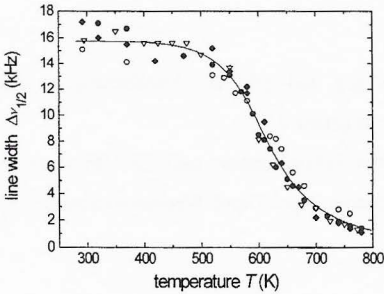


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von  ${}^7\text{Li}$  auf halber Höhe  $\Delta \nu_{1/2}$  bei 77.8 MHz für  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  (O:  $x = 0.6$ , ◆:  $x = 0.7$ , ●:  $x = 0.8$  and ∇:  $x = 0.9$ ). Die Linie repräsentiert einen Fit an die semiempirische Gleichung nach Abragam [5].

wurde für die Anpassung konstant gehalten. Eine Abhängigkeit der Linienbreite vom Lithiumgehalt wurde über den Rahmen der Fehler hinaus nicht beobachtet; deshalb wurden

die Anpassung an die Linienbreiten aller Proben gemeinsam durchgeführt. Folgende Diffusionsparameter wurden bestimmt:

$$E_{A,LB} = 84 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\tau_{0,LB}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Mit Hilfe der Einstein-Smoluchowski-Beziehung und der Sprungweite zwischen zwei Lithiumplätzen ergibt sich daraus bei Raumtemperatur ein Diffusionskoeffizient von  $D_{Li}(298 \text{ K}) = 3,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

### 3.3 Spin-Gitter-Relaxation im Laborsystem

Die Zeitabhängigkeit der Kernspin-Magnetisierung läßt sich am besten mit einer gestreckten Exponentialfunktion beschreiben

$$M_z(t) = M_0 \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_1} \right)^\alpha \right] \right\} + M_{\text{sys}}$$

mit  $\alpha \leq 1$ . Der Parameter  $\alpha$  ist temperaturabhängig und geht bei Annäherung an das Ratenmaximum gegen 1, unterhalb 800 K beträgt er ungefähr 0,75.

Berücksichtigt man bei der Anpassung der Spin-Gitter-Relaxationsrate nach BPP [6] oberhalb 900 K die Fluktuationen der homo- bzw. heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [5] in der Gesamtrelaxationsrate

$$\frac{1}{T_1} = \left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{Li-Li}} + \left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{Li-Nb}}$$

so liefert die Anpassung an die gemessene Spin-Gitter-Relaxationsrate in der Nähe des Ratenmaximums (Abbildung 1):

$$E_A = 96 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\tau_0^{-1} = 5,3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$M_{2,\text{poly}}^{\text{Li-Li}} = 2,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$$

$$M_{2,\text{poly}}^{\text{Li-Nb}} = 2,0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$$

Die so bestimmten 2. Momente deuten beim Vergleich mit den berechneten darauf hin, daß die dipolaren magnetischen Wechselwirkungen die Spin-Gitter-Relaxation dominieren und die Quadrupolwechselwirkungen nur einen geringen Beitrag liefern. Die thermische Aktivierungsenergie ist wahrscheinlich zu hoch, da sich die Probe während der Messung verändert hat, was ebenfalls einen Beitrag zur Relaxationsrate liefern sollte.

Bei der Spin-Gitter-Relaxation unterhalb 800 K können zwei Temperaturbereiche unterschieden werden (Abbildung 3)

Unterhalb Raumtemperatur bis 130 K zeigt die Spin-Gitter-Relaxationsrate keine Temperaturabhängigkeit.

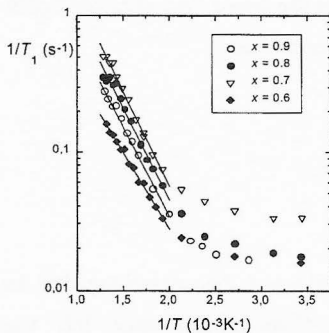


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit von  $1/T_1$  von  ${}^7\text{Li}$  bei 77.8 MHz für  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  ( $\blacklozenge$ :  $x = 0,6$ ,  $\nabla$ :  $x = 0,7$ ,  $\bullet$ :  $x = 0,8$  and  $\circ$ :  $x = 0,9$ ).

Oberhalb 500 K steigt die Spin-Gitter-Relaxationsrate signifikant an. Gleichzeitig setzt motional narrowing der NMR-Linien ein, so daß der Anstieg der Rate zweifelsfrei

bewegungsinduziert ist. Benutzt man formal die Tieftemperaturnäherung der BPP-Theorie für die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate bei der Larmorfrequenz 77,8 MHz, so liefert eine lineare Regression die folgenden thermischen Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Konzentration  $x$ :

$$x = 0,6: 21,6(6) \text{ kJmol}^{-1}$$

$$x = 0,7: 26,8(8) \text{ kJmol}^{-1}$$

$$x = 0,8: 26,1(11) \text{ kJmol}^{-1}$$

$$x = 0,9: 25,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

Eine Abhängigkeit der so bestimmten Aktivierungsenergien vom Lithiumgehalt  $x$  der Proben ist nicht erkennbar.

Abbildung 4 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate bei 620 K und die der Untergrund-Relaxationsrate bei 290 K. Die Modelle von BPP [6], Torrey [7], Ngai [8], Funke [9] und Bunde [10] sagen eine Frequenzabhängigkeit  $T_1^{-1} \propto \nu_0^\beta$ , mit  $1 < \beta \leq 2$  voraus. Die Messungen ergeben im Bereich von 550 K bis 800 K  $\beta \cong 0,5$  und für die Untergrundrate bei tiefen Temperaturen ( $\beta \cong 0,3$ ). Die gemessene Frequenzabhängigkeit der Rate läßt sich also mit keinem der gängigen Modelle beschreiben.

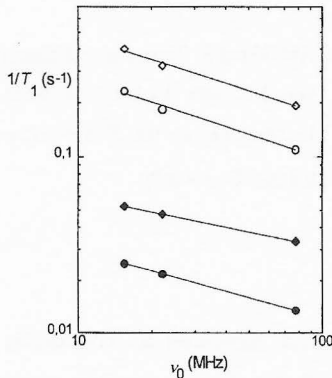


Abbildung 4: Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate  $1/T_1$  von  ${}^7\text{Li}$  bei 620 K für  $\circ$ :  $x = 0,9$  und  $\diamond$ :  $x = 0,7$  und bei 290 K für  $\bullet$ :  $x = 0,9$  und  $\blacklozenge$ :  $x = 0,7$ .

Eine derart schwache Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate könnte durch paramagnetische Verunreinigungen hervorgerufen werden [11, 12]. Paramagnetische Verunreinigungen haben schon bei Konzentrationen von wenigen ppm drastische Effekte auf die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxations-rate [13, 14] und die formal nach der BPP-Theorie bestimmten Aktivierungsenergien wären zu klein. Aber auch andere schnelle, lokalisierte Bewegungen an Gitterdefekten, wie z.B. Korngrenzen, inneren Oberflächen und Versetzungen, könnten als Relaxationszentren agieren.

### 3.4 Relaxation im rotierenden Koordinatensystem

Mit Messungen in effektiven, gepulsten, rotierenden Magnetfeldern konnte das Maximum der Spin-Gitter-Relaxationsrate von  ${}^7\text{Li}$  auch für Temperaturen unterhalb 800 K beobachtet werden. Für alle untersuchten Proben  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  ( $x = 0,9, 0,8, 0,7$  und  $0,6$ ) konvergierten die effektiven Spin-Gitter-Relaxationsraten  $1/T_{1e}(T)$  auf der Hochtemperaturseite. Aus der Steigung läßt sich formal die thermische Aktivierungsenergie zu  $68(3) \text{ kJmol}^{-1}$  bestimmen. Aufgrund der zweidimensionalen Ionenbewegung repräsentiert dieser Wert nur eine untere Grenze für die tatsächliche thermische Aktivierungsenergie der Ionenbewegung. Die  $T_{1e}$ -Experimente unterstützen die Aussage, daß für Temperaturen im Bereich von 550 K bis 800 K die thermischen Aktivierungsenergien nicht allein aus der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate  $T_1^{-1}(T)$  bestimmt werden können.

### 3.5 Modellunabhängige Bestimmung der Diffusionsparameter

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Lithiumniobate bei hohen Temperaturen und dem möglichen Einfluß von Korrelationseffekten sowie niederdimensionalen Bewegungen war es nicht möglich, die Diffusionsparameter nur aus den  $T_1^{-1}$  oder  $T_{1e}^{-1}$  allein zu bestimmen. Nimmt man an, daß die Sprungfrequenz im Ratenmaximum im wesentlichen vom Relaxationsmodell unabhängig ist, so lassen sich bei Berücksichtigung von homo- (Li-Li) und heteronuklearen (Li-Nb) Wechselwirkungen die Sprungraten im Ratenmaximum von



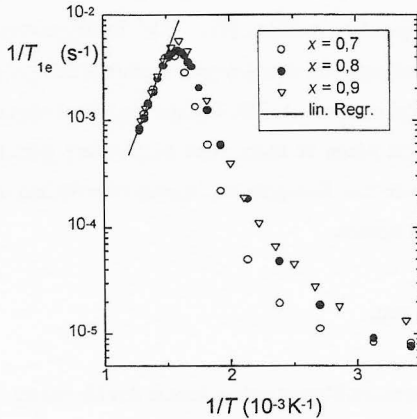


Abbildung 5: Temperaturabhängigkeit der effektiven Spin-Gitter-Relaxationsrate  $1/T_{1e}$  von  ${}^7\text{Li}$  in  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  für  $\circ$ :  $x = 0,7$ ,  $\bullet$ :  $0,8$  und  $\nabla$ :  $0,9$ . Die effektive Lockingfeld-Frequenz betrug  $\nu_{1e} = 4,5$  kHz.

$T_1^{-1}$  und  $T_{1e}^{-1}$  anpassen. Für die Diffusionsparameter im Rahmen der Arrhenius-Relation ergeben sich dann eine Aktivierungsenergie  $E_a = 78$  kJ/mol und ein Vorfaktor  $\tau_0^{-1} = 8,2 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1}$ .

### 3.5 Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs

Arbeiten an  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  sind von Stacy et al. [15] bekannt, die auch NMR-Untersuchungen beinhalten. Für die Probenpräparation benutzte diese Gruppe ausschließlich Reaktionen, die nach unseren Untersuchungen [16] mehrere Beiprodukte enthält, so daß sich bei NMR-Untersuchungen, insbesondere bei Spin-Gitter-Relaxationsmessungen, keine eindeutige Aussage darüber machen läßt, welcher Substanz die beobachtete Rate zuzuordnen ist. Unsere reinen Proben zeigen in dem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 420 K, der von Stacy et al. untersucht wurde, noch keine Anzeichen von bewegungsinduzierter Relaxation oder Linienverschmälerung. Beides setzt erst bei Temperaturen deutlich oberhalb 420 K, nämlich bei 550 K, ein, d.h. die von Stacy et al. bestimmte niedrige Aktivierungsenergie von

5,5 kJmol<sup>-1</sup> kann keiner diffusiven Bewegung zugeordnet werden. Stacy et al. führen die geringe Aktivierungsenergie auf eine lokalisierte Li<sup>+</sup>-Bewegung zurück, was durch unsere Relaxationsmessungen weder im statischen Magnetfeld ( $1/T_1$ ) noch im rotierenden effektiven Magnetfeld ( $1/T_{1e}$ ) bestätigt werden kann.

### 3.6 Schlußfolgerungen

Aufgrund der thermischen Instabilität der Proben war es nicht möglich, die Diffusionsparameter der Lithiumniobate direkt zu bestimmen. Beim Vergleich mehrerer Meßmethoden konnte jedoch ein detaillierteres Bild gewonnen werden. Auch wenn die so bestimmten Diffusionsparameter keine große Genauigkeit besitzen, läßt sich doch folgendes feststellen. Festkörper mit guter Ionenleitung, wie z.B. RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> und KAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, besitzen bei Raumtemperatur Diffusionskoeffizienten [17] in der Größenordnung von 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Im Vergleich dazu sind partiell deinterkalierte Lithiumniobate Li<sub>x</sub>NbO<sub>2</sub> (0,6 ≤ x ≤ 0,9) mit Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 10<sup>-22</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur schlechte Ionenleiter. Selbst Lithiumniobat in der Standardzusammensetzung LiNbO<sub>3</sub>, das dreidimensionale Diffusion zeigt, ist ein besserer Ionenleiter. Insgesamt ist Li<sub>x</sub>NbO<sub>2</sub> als chemisch-päparative Herausforderung zwar interessant, erwies sich jedoch im Hinblick auf eine Verbesserung der Mobilität der Lithiumionen als nicht attraktiv und wegen seiner thermischen Instabilität für physikochemische Messungen als wenig geeignet.

### Literatur

- [1] W. Küchler, P. Heitjans, A. Payer, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics* **70/71**(1994) 434
- [2] H. Mattfeld, G. Balzer-Jöllnbeck, G. Meyer, P. Heitjans, *Solid State Ionics* **62** (1993) 265
- [3] J. Stein, *Dissertation*, Univ. Hannover (1994)
- [4] H.F. Roth, *Dissertation*, Univ. Hannover (1993)
- [5] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press Oxford (1986)

- [6] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, *Phys. Rev* **73** (1948) 679
- [7] H.C. Torrey, *Phys. Rev* **92** (1953) 962
- [8] K.L. Ngai, *Solid State Ionics* **5** (1981) 27
- [9] K. Funke, *Prog. Sol. Stat. Chem.* **22** (1993) 111
- [10] M. Meyer, P. Maas, A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 573
- [11] T.-T. Phua, B.J. Beaudry, D.T. Peterson, D.R. Torgeson, R.G. Barnes, M. Belhoul, G.A. Styles, E.F.W. Seymour, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 6227
- [12] P.M. Richards, *J. Stat. Phys.* **30** (1983) 497
- [13] P.G. de Gennes, *Phys. Chem. Solids* **7** (1958) 345
- [14] G.R. Khutsishvili, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **42** (1962) 1311 [*Sov. Phys. - JEPT* **15** (1962) 909]
- [15] M.J. Geselbracht, A.M. Stacy, A.R. Garcia, G.B. Silbernagel, G.H. Kwei, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7102
- [16] H. F. Roth, G. Meyer, Z. Hu, G. Kaindl, *Z. anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1369
- [17] D. Brinkmann, *Helvetica Physica Acta* **58** (1985) 167

	<u>Bewilligung</u>
1991	103.500 DM
1992	102.570 DM
1993	94.000 DM
1994	145.000 DM
1995	99.400 DM
1996	103.200 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	<u>647.670 DM</u>

Abschlußbericht zum Teilprojekt A18

Thema: Innere Festkörperreaktionen

Leiter: Prof. Dr. Hermann Schmalzried

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Universität Hannover

1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Innere Festkörperreaktionen wurden zuerst in der Metallkunde als innere Oxidation von Legierungen bearbeitet. Die quantitative phänomenologische Theorie hierzu wurde in den sechziger Jahren ausformuliert [1]. Es dauerte noch einmal zwanzig Jahre, bis die innere Oxidation und Reduktion von nichtmetallischen Mischphasen quantitativ untersucht wurden [2]. In der Folge wurden dann auch andere Typen der inneren Festkörperreaktionen erkannt und bearbeitet, so isotherme, transportbedingte Verbindungsbildungen in einer nichtreaktiven Matrix kristalliner Stoffe [3]. Auch außerhalb unseres Arbeitskreises wurden die in [1-3] formulierten Überlegungen aufgegriffen, in erster Linie bisher jedoch nur, um strukturelle Untersuchungen anzustellen.

Auf diesen Grundlagen haben wir uns zu Beginn dieses Berichtszeitraums gefragt, welcher systematisch noch nicht erschlossene Typ innerer Reaktionen bearbeitet werden müßte und sind dabei auf die getriebenen inneren Reaktionen gestoßen.

Am einfachsten läßt sich das anstehende Problem an folgendem Beispiel klarmachen: Schickt man einen elektrischen Strom durch die Phasenfolge Ag/AgBr/AgCl/Ag, in welcher die beiden

Halogenide gute Silberionenleiter sind, so hat man wegen der (wenn auch sehr kleinen) verschiedenen Überführungszahlen der elektronischen Ladungsträger an der Phasengrenze AgBr/AgCl Redoxprozesse, je nach Polung, zu erwarten. Dies folgt ohne weiteres aus der Divergenzfreiheit des elektrischen Stroms. Die Folge ist entweder Halogenbildung oder Metallabscheidung. Diese Feststellung kann verallgemeinert werden: Die Voraussetzung für das Auslösen elektrisch getriebener Festkörperreaktionen in Ionenkristallen ist das Vorliegen räumlich variabler elektronischer Überführungszahlen.

Vorläufige Beobachtungen zu diesem Thema wurden bereits in den Doktorarbeiten Große [4], Severitt [5] und Schimschal [6] gemacht. Immer wurden im Inneren von Ionenkristallen unter dem Einfluß elektrischer Felder Veränderungen und Ausscheidungen festgestellt, die durchaus den inneren Reaktionen unter Phasenneubildung zugerechnet werden können.

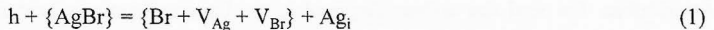
Die Aufgabe für den hier zu beschreibenden Berichtszeitraum war also, getriebene und insbesondere elektrisch getriebene innere Reaktionen zu verifizieren und an Beispielen systematisch zu untersuchen.

## 2. Angewandte Methoden

Nach den obigen Überlegungen ist es die Kernaufgabe, möglichst unter in-situ-Bedingungen die Bildung einer neuen Phase als Folge der Einwirkung erzwungener Ströme durch die Matrix eines Ionenkristalls, der inhomogen ist oder im Laufe der Versuche inhomogen wird, zu beobachten. Die Kinetik und die räumliche Verteilung der Produkte ist quantitativ zu erfassen. Aus dieser Aufgabenstellung leiten sich die anzuwendenden Methoden ab: Es müssen optisch transparente Einkristalle hergestellt und mit Elektroden versehen werden, die dann so beheizt und in vorzugebende Gasatmosphären (Aktivitätspuffer) zu bringen sind, daß eine möglichst hochaufgelöste mikroskopische Beobachtung durchführbar ist. Gleichzeitig ist eine quantitative phänomenologische Beschreibung unter Zugrundelegung geeigneter Modellvorstellungen zu erarbeiten.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

Die hier vorzustellenden Ergebnisse sind in erster Linie in der Arbeit mit U. Stilkensbömer [7] und in Zusammenarbeit mit I. Riess (Haifa) [8] gewonnen worden. U. Stilkensbömer hat im AgBr durch Polarisation (mit Hilfe der galvanischen Kette Pt/AgBr/Ag) einen sogenannten p-i-Übergang erzeugt, d. h. einen Übergang, der den Strom durch Defektelektronenleitung in der Nähe der stark anodisierten Pt-Elektrode, und infolge von Ionenleitung durch Silberionen (hauptsächlich im Zwischengitter) in der Nähe der Silberkathode überführt. Damit ist die für getriebene innere Reaktion geforderte Änderung der elektronischen Überführungszahl gegeben, und die zugehörige Redoxreaktion, die zur Ausscheidung des Reaktionsproduktes in der Kristallmatrix führt, kann auf quasichemische Weise wie folgt formuliert werden:



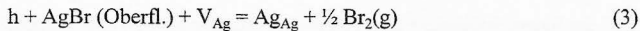
Gleichung (1) gilt für den Fall, daß Silberzwischengitterionen die Stromleitung übernehmen. Für den Fall, daß die Ionenleitfähigkeit über Kationenleerstellen erfolgt, gilt entsprechend



Die Pfeile geben die Richtung der Bewegung der stromleitenden Spezies an. Die  $\{ \}$  geben den Umfang eines Gittermoleküls in der AgBr-Matrix an. Damit bedeutet  $\{Br + V_{Ag} + V_{Br}\}$  ein Bromatom auf der kleinsten möglichen Pore im Gitter, nämlich auf dem leeren Platz eines Gittermoleküls. Durch Ostwaldreifung können sich diese mit Bromatomen gefüllten Minimalporen zusammenlagern und dann zu sichtbaren Bromausscheidungen als inneres Reaktionsprodukt führen [9]. Das Bild zeigt eine charakteristische Ausscheidungs-morphologie. Bei Zimmertemperatur und Spannungen in der Größenordnung von 10V betragen die Versuchszeiten einige Stunden, während mit Spannungen im kV-Bereich diese Zeiten nur

Sekunden ausmachten. Bei längeren Versuchszeiten gab es Kurzschlüsse infolge des Wachstums von Silberdendriten durch den Elektrolyten hindurch. Die im Experiment einzuhaltenden Bedingungen zur Erzielung innerer getriebener Oxidation sind im einzelnen in der Arbeit [9] dargestellt.

Die formale Behandlung des geschilderten Phänomens geschieht mit einem Satz von Flußgleichungen wie er analog zur Behandlung eines p-n-Übergangs eingesetzt wird. Treibende Kräfte sind die Gradienten der elektrochemischen Potentiale. Hinzu kommt die Poissongleichung, die das elektrische Potential mit der Ladungsdichteverteilung verknüpft, und zuletzt die zu den Reaktionsgleichungen (1) und (2) zugehörigen kinetischen Gleichungen. Einzelheiten zur Behandlung dieses komplexen Gleichungssystem sind in [9] zu finden. Zuletzt sind zu diesem Teil der Arbeit noch einige Anmerkungen zu machen: 1.) Die folgende, schon von Große [4] berichtete Beobachtung bestärkt unsere Deutung der getriebenen inneren Reaktion. In der Nähe der inneren Reaktionszone finden sich auf der Kristalloberfläche Ätzgrübchen. Sie sind das äußere Gegenstück zur inneren Bromausscheidung (siehe auch Gleichung (2)) und können quasichemisch folgendermaßen beschrieben werden:



d.h. Oberflächengittermoleküle verschwinden und gleichzeitig wird  $\text{Br}_2$  in die umgebende Atmosphäre (statt in die Poren) abgegeben. 2.) Unverstanden ist jedoch noch weitgehend die Morphologie der Bromausscheidung. Sicher ist, daß die mit Brom gefüllten Poren eine elastische Verspannung des Kristalls bewirken, die die Keimbildung neuer Reaktionsprodukte beeinflussen wird. Aus dem gezeigten Bild wird deutlich, daß die Reaktionsmorphologie keineswegs auf stochastische Keimbildung zurückgeführt werden kann.

Im ersten Abschnitt wurde die galvanische Kette  $\text{Ag/AgBr/AgCl/Ag}$  erwähnt. Sie kann als der Grenzfall der von Stilknböhmer untersuchten Polarisationskette angesehen werden, wenn sich die inhomogene Zone des Ionenleiters auf die Phasengrenze  $\text{AgBr/AgCl}$  zusammenzieht. Auch hier werden beim Stromdurchgang und genügend großer treibender Kräfte innere Reaktionen



induziert. Eine ausführliche formale Analyse hierzu hat I. Riess angefertigt [8]. Gedanklich kommt nichts Neues gegenüber unseren seitherigen Überlegungen hinzu. Experimentell findet man in der Tat Silberausscheidungen beim Stromdurchgang durch AgBr/AgCl bei anodischer Belastung von links nach rechts. Da jedoch von der Kathode her immer Silberdendriten dem Silberionenstrom (hauptsächlich entlang der AgCl-Oberfläche) entgegenwachsen, ist eine wirklich eindeutige Feststellung der getriebenen inneren Reduktion des Silbers an dieser Phasengrenze nur sehr schwer zu erhalten. Über das oberflächliche Dendritenwachstum hat G. Schulz [10] eine Diplomarbeit angefertigt.

Weiterhin wurden von I. Riess die Verhältnisse beim Stromdurchgang durch die Phasenfolge Ag/Ag<sub>2</sub>S/AgBr/Ag an der Phasengrenze Ag<sub>2</sub>S/AgBr untersucht. Macht man Ag/Ag<sub>2</sub>S zur Kathode, so wäre zu erwarten, daß nach unseren bisherigen Überlegungen  $m_{Ag} > m_{Ag_2S}$  an der Phasengrenze Ag<sub>2</sub>S/AgBr wird. Dies wird indessen über eine Silberabscheidung hier nicht beobachtet. Vielmehr induziert eine auch nur geringe Aktivitätsanhebung wegen der gleichzeitig hohen Silberionenbeweglichkeit im Ag<sub>2</sub>S sofort einen Fluß von Silber, der sich auch an der Kathode meßbar niederschlägt.

Zuletzt seien noch einige weitere Befunde aus unserem Arbeitskreis angeführt, welche das hier studierte Phänomen der getriebenen inneren Reaktion in einem anderen Zusammenhang beleuchten. 1.) In der Doktorarbeit von S. Severitt [5] wurde gezeigt, daß man durch kathodische Polarisationsströme (ganz im Sinne der Arbeit Stilkenböhmer) eine Korngrenze im NaCl-Kristall durch innere Metallausscheidung dekorieren kann. 2.) M. Johnson hat kürzlich gezeigt [11], daß man die Spinellschicht in der Phasenfolge Pt/MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgO/Pt durch Stromfluß verschieben kann. Auch dies ist eine innere Reaktion, allerdings ohne Phasenneubildung. Die Verschiebung geschieht zur Anode hin, kathodisch bildet sich neues MgO, das jetzt aber mit FeO bzw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gesättigt ist. Dies alles trifft zu, solange im Spinell  $t_{Mg^{2+}} > t_{Fe^{3+}}$  ist. 3.) Daß auch chemisch getriebene Reaktionen zu inneren Reaktionen führen können, wurde formal in [12] gezeigt und bislang an zwei Systemen realisiert. a) B. Gries [13] hat bei der Interdiffusion Ag<sub>2</sub>S und Cu<sub>2</sub>S beobachtet, daß sich zwischenzeitlich im ursprünglich Cu<sub>2</sub>S- zugehörigen

Gebiet CuS bildet, das nach längeren Diffusionszeiten wieder verschwindet. An die reagierende Probe angesetzte Schwefelpotentialsonden zeigen, daß das Schwefelpotential während des Diffusionsausgleichs von Cu und Ag im Cu<sub>2</sub>S-reichen Teil zunimmt, im Ag<sub>2</sub>S-reicheren Teil abnimmt. Der Grund dafür ist, daß  $D_{Ag} > D_{Cu}$  ist und die Nichtstöchiometrie des Cu<sub>2</sub>S größer als die des Ag<sub>2</sub>S ist. b) Denselben Vorgang haben wir kürzlich am System NiO-CoO studiert. Dabei wurden Temperatur und Sauerstoffpotential so gewählt, daß bei der Interdiffusion der Reaktionsweg ins Zweiphasengebiet führen muß, d.h. daß temporär auf der kobaltreichen Seite Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ausfallen sollte. Die bisherigen angestellten Beobachtungen stützen die Voraussage.

Mit diesen Untersuchungen konnte die Systematik vervollständig und das materialkundlich so interessante Gebiet der inneren Reaktionen am Beispiel erläutert und erweitert werden.

4. Vergleiche mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs und Reaktionen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit auf die eigenen Arbeiten

Zwei Arbeitsgruppen, eine in Haifa (Israel), eine in Minneapolis (USA) arbeiten an ähnlichen Fragestellungen und Stoffgruppen, zum Teil gemeinsam mit uns, über Fragen getriebener innerer Reaktionen. Weitere Gruppen aus dem Umfeld der Metallphysik (Frankreich, USA) sind an Problemen interessiert, die in metallischen Legierungen bei defektinduzierender Bestrahlung ablaufen. Die Systeme sind meist weit weg vom Gleichgewicht, führen jedoch u. U. zu inneren Reaktionen im hier verwendeten Sinne des Begriffs und sind deshalb zu erwähnen.

Während sich die Gruppe am Technion in erster Linie auf zweiphasige Halogenidsysteme konzentrierte, arbeitet die Gruppe in Minneapolis an Oxidsystemen auf Grund ihres primären Interesses an keramischen Systemen. Insbesondere die letztere Gruppe hat wegen ihrer hervorragenden Ausstattung und Expertise auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie und der Präparationsmöglichkeiten im Nanometerbereich die besten Voraussetzungen, interessante Entwicklungen auf dem Gebiet der hier aufgeworfenen Fragestellungen voranzutreiben. Als "Distinguished G. T. Piercy Professor" des Departments von Prof. Carter werde ich mich

weiterhin um engen wissenschaftlichen Kontakt dorthin bemühen, um auch weiterhin auf die konzeptionelle Entwicklung dieses Arbeitsgebietes Einfluß zu nehmen. Beide Kollegen, Prof. Ilan Riess und Prof. Barry Carter, waren mehrfach, zuletzt im Jahre 1996, Gastprofessoren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover und Gäste des SFB 173.

#### 5.) Offene Fragen

Innere Reaktionen treten auf, wenn extern vorgegebene thermodynamische Kräfte ( $\tilde{N}_j$ ,  $\tilde{N}_m$ ,  $\tilde{N}_P$ ) im Innern einer Kristallmatrix Reaktionen, d. h. Phasenneubildung auslösen. Das Studium dieser Vorgänge steht erst am Beginn. Bei den elektrisch getriebenen inneren Reaktionen konnten wir zeigen, wie sie in ganz speziellen Substanzen vorsichgehen.

Die einfachsten treibenden Kräfte sind sicherlich die elektrischen Potentialgradienten. In den Arbeiten von Gries [13] und Ueshima [14] konnte gezeigt werden, wie zumindest temporär im chemischen Potentialgradienten bei der Interdiffusion Phasenneubildungen stattfinden. Eine bewußte Anwendung von Druckgradienten zur Auslösung innerer Reaktionen ist mir nicht bekannt.

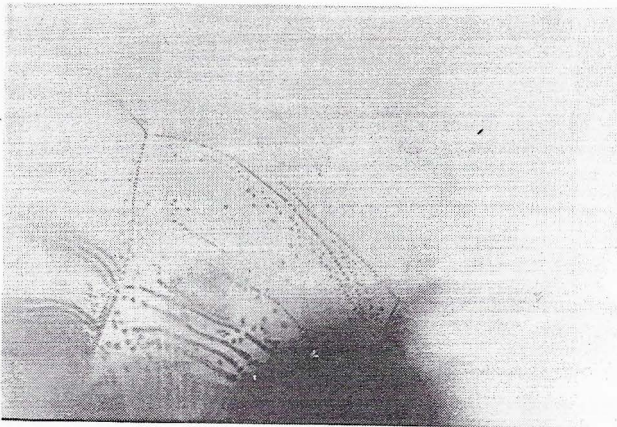
Da innere Reaktionen zunächst an Stellen erleichterter Keimbildung stattfinden, kann man sie zur Dekoration von höherdimensionalen Kristallfehlern heranziehen. Dies ist bislang nur in Ansätzen verwirklicht.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß in einphasigen aber inhomogenen Festkörpern, in denen auf Grund ihrer Inhomogenität (durch Temperatur, durch Druck, durch Konzentrationsänderungen) die Überföhrungszahlen als Funktion des Ortes variieren, die konservativen Flüsse sich ändern müssen und dadurch innere Reaktionen notwendig werden. In dieser Allgemeinheit formuliert, ist das Gebiet des Studiums von getriebenen inneren

Reaktionen zur Modifikation von Festkörpern noch wenig erforscht. Zuletzt sei darauf hingewiesen, daß sich die Verteilung der Grenzflächen eines zweiphasigen Systems unter der Wirkung treibender thermodynamischer Kräfte bewegen müssen. Dabei ist die Frage zu stellen, was hinter den bewegten Phasengrenzen an Defekten auftritt und wie diese u. U. zur Bildung weiterer Phasen Anlaß geben, ähnlich wie das durch strahlungsinduzierte Defekte der Fall ist. Auch dies ist eine Fragestellung, deren experimentelle Verfolgung sich lohnen wird.

#### Literatur

- [1] C. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 63, 772 (1959)
- [2] H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 511 (1983)
- [3] H. Schmalzried, T. Frick, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99, 914 (1995)
- [4] T. Große, H. Schmalzried, Z. phys. Chem. NF 172, 197 (1991)
- [5] S. Severitt, Dissertationsschrift, Universität Hannover (1993)
- [6] S. Schimschal-Thölke, Dissertationsschrift, Universität Hannover (1993)
- [7] U. Stilkensböhrer, H. Schmalzried, Phys. stat. sol. a 146, 31 (1994)
- [8] I. Riess, Report, Ion Transport and Precipitation in Heterogeneous Systems of Ionic Crystals Under an Applied Electric Field, p 1-39 (1996), Technion (Haifa, Israel)
- [9] U. Stilkensböhrer, Dissertationsschrift, Universität Hannover (1994)
- [10] G. Schulz, Diplomarbeit, Universität Hannover, Fachbereich Chemie (1991)
- [11] M. Johnson, H. Schmalzried, B. C. Carter, wird demnächst publiziert
- [12] H. Schmalzried, M. Backhaus-Ricoult, Progr. Solid State Chem. 22, 1 (1993)
- [13] B. Gries, H. Schmalzried, Solid State Ionics 31, 291 (1989)
- [14] Y. Ueshima, H. Schmalzried, Phil. Mag. A61, 725 (1990)

**Abbildung**

Durchlichtaufnahme eines AgBr-Einkristalls, nach innerer Reaktion. Aufgereichte Br-Poren, teilweise bereits zu Kanälen zusammengewachsen. Die Anode befindet sich links unten (außerhalb Blickfeld). Der Kristall befand sich im T-Gradienten:  $T(\text{Anode})$  ca.  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $T(\text{Kathode}) > 300^{\circ}\text{C}$ .

A18 Schmalzried

	<u>Bewilligung</u>
1991	148.600 DM
1992	112.490 DM
1993	84.000 DM
1994	78.600 DM
1995	69.800 DM
1996	72.800 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	<u><u>566.290 DM</u></u>

A18 Schmalzried

	<u>Bewilligung</u>
1991	148.600 DM
1992	112.490 DM
1993	84.000 DM
1994	78.600 DM
1995	69.800 DM
1996	<u>72.800 DM</u>
 Gesamtbe­willigung	 <u><u>566.290 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt YE1 (A19)

Thema: Kristallwachstum und Ionentransportprozesse in Gläsern des Systems  
 $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$

Leiter: Prof. Dr. Hanno Kahnt  
Fachbereich Elektrotechnik  
der Fachhochschule Jena

1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Die auf dem Transport von Fluoridionen beruhende elektrische Leitfähigkeit von Gläsern aus dem System  $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$  weist hinsichtlich des Einflusses von Temperatur, Frequenz sowie Konzentration der beweglichen Ionen die für ionenleitende Gläser charakteristischen Abhängigkeiten auf [1]. Mit zunehmendem Fluoridgehalt steigt die Leitfähigkeit zunächst exponentiell an und nähert sich ab einer Konzentration von  $1,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  dem Grenzwert des  $\beta\text{-PbF}_2$ . Die Gläser lassen sich durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb der Glastransformationstemperatur  $T_g$  leicht in Glaskeramiken überführen. Bei den sich dabei bildenden kristallinen Phasen handelt es sich um  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\beta\text{-PbF}_2$ . Kristallisationsgrad und Phasenbestand lassen sich über die Temperatur und die Dauer der Temperung reproduzierbar beeinflussen. Dabei entsteht bei kurzen Temperzeiten (bis 24 h) und Temperaturen geringfügig oberhalb  $T_g$  ( $T_g + 20\text{K}$ ) zunächst nur eine der beiden kristallinen Phasen. Hinsichtlich dieses Kristallisationsverhaltens und dessen Auswirkung auf die Leitfähigkeit lassen sich die Gläser in zwei Typen unterscheiden.

Zu Typ I gehören Gläser mit bis zu 15 Mol%  $\text{PbF}_2$ , in denen zunächst  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  in Form von voneinander isolierten strahligen Zusammenballungen von tafeligen Kristallen ausgeschieden wird. Dabei reichert sich die Restglasmatrix mit Fluoridionen an und die Leitfähigkeit steigt (max.  $10^3$ -fache Erhöhung bei  $100^\circ\text{C}$ ). Eine Verlängerung der Temperzeit oder eine höhere Temperatur der Wärmebehandlung führt zur Bildung von nanokristallinem  $\beta\text{-PbF}_2$ , wobei



der Restglasmatrix Fluoridionen entzogen werden und daher die Gesamtleitfähigkeit wiederum sinkt.

Gläsern mit mehr als 15 Mol%  $\text{PbF}_2$  bilden den Typ II und sind dadurch gekennzeichnet, daß sich als erste kristalline Phase das  $\beta\text{-PbF}_2$  in Gestalt von kugelförmigen Aggregaten ausscheidet. Entsprechend verarmt die Restglasmatrix an Fluorid und die Leitfähigkeit sinkt (bis  $10^{-3}$ -fach bei  $100^\circ\text{C}$ ). Eine längere Temperdauer und/oder höhere Temperaturen führen zur zusätzlichen Entstehung von  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , wodurch wiederum ein Ansteigen der Leitfähigkeit bewirkt wird. In einem Teil der Keramiken vom Typ II konnte eine sehr niedrige Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit festgestellt werden (0,24 eV), die geringer ist als die des  $\beta\text{-PbF}_2$  (0,33 eV). Daraus wurde gefolgert, daß die Leitfähigkeit dieser Keramiken im wesentlichen durch den Ionen transport entlang von Grenzflächen zwischen dem  $\beta\text{-PbF}_2$  und der Restglasmatrix bzw. dem  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  bestimmt wird. Diese Grenzflächen müssen ein kontinuierliches Netzwerk bilden, so daß ein Gefüge mit einer Durchdringungsstruktur vorliegt. In den anderen Fällen besitzt das Gefüge eine Matrixstruktur und die Leitfähigkeit wird durch den Ionen transport in der Restglasmatrix bestimmt.

Wie zu erwarten weichen die Impedanzspektren der Glaskeramiken von denen der Ausgangsgläser deutlich ab. Die Veränderungen der Spektren lassen sich qualitativ erklären, indem die im Gefüge vorliegenden Phasen unterschiedlicher Leitfähigkeit (Isolator  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , Leiter  $\beta\text{-PbF}_2$  und Restglasmatrix) je nach Gefügetyp als parallele bzw. serielle Komponente der Probenimpedanz betrachtet werden.

Das Ziel der weiteren Arbeiten bestand in der Entwicklung eines Leitfähigkeitsmodells, das mit den verfügbaren Informationen zum Aufbau der Glaskeramiken eine Beschreibung des Einflusses der Kristallisation auf den Ladungstransport gestattet und aus den Impedanzspektren Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit der Gefügekomponenten und deren Mengenanteile ermöglicht.

Dazu ist war es erforderlich, weitere Untersuchungen zum Aufbau der Gefüge der Glaskeramiken vorzunehmen. Hierzu gehörte die quantitative Bestimmung der Volumenanteile der einzelnen kristallinen Phasen, ihrer Größenverteilung und räumlichen Anordnung.

Der Erkenntnisstand hinsichtlich der Modellierung der Leitfähigkeit und deren Frequenzabhängigkeit für mehrphasige Systeme ist dadurch gekennzeichnet, daß es vielfältige theo-

retische Arbeiten für Spezialfälle des Gefügeaufbaus gibt [2,3]. In diese Modelle gehen in der Regel Parameter wie die Größenverteilung, Form, Orientierung und räumliche Anordnung der Phasen und deren Grenzflächen zueinander ein. Diese Informationen sind bei mehrphasigen Stoffen, die durch Mischung von Komponenten bekannter Form und Größe und Volumenanteile entstanden sind, durchaus zugänglich. Entsteht das Phasengemisch durch partielle Kristallisation von Gläsern, dann verändern sich mit zunehmendem Kristallisationsgrad die Zusammensetzung der Restglasmatrix, die Volumenanteile der Phasen und zum Teil auch der Gefügetyp (Matrixgefüge geht in Netzwerkgefüge über). Deshalb ist in diesem Fall die Entwicklung eines Leitfähigkeitsmodell vorzunehmen, daß auf die verfügbaren Informationen zum Aufbau der Glaskeramiken Bezug nimmt.

Verfügbar in diesem Sinn ist die Art der kristallinen Phasen, deren Leitfähigkeit einschließlich ihrer Temperatur- und Frequenzabhängigkeit und der Typ des Gefüges. Die Volumenanteile der kristallinen Phasen und der Restglasmatrix lassen sich nur näherungsweise bestimmen (z.B. durch Auswertung der Intensitäten von Röntgenreflexen von Glaskeramiken und entsprechenden Mischungsreihen). Die Leitfähigkeit der Restglasmatrix ist nicht durch direkte Messung zugänglich.

## 2. Angewandte Methoden

Wesentliche Methode der Probencharakterisierung war die Impedanzspektroskopie, mit deren Hilfe die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit untersucht wurde. Hierfür wurde ein Impedanzspektrometer FRA 1260 von Schlumberger sowie ein Temperaturregelgerät von JUMO angeschafft. Diese Geräte wurden mit einer selbstentwickelten Meßzelle und einem Steuerrechner zu einem komfortablen Impedanzmeßplatz gekoppelt, der Messungen im Frequenzbereich von  $10^{-2}$  -  $32 \cdot 10^6$  Hz bei Temperaturen von 20-600°C gestattet.

Die Ausgangsgläser wurden hinsichtlich ihrer Dichte mittels der Auftriebsmethode und bezüglich der Temperaturen der Glastransformation  $T_g$  sowie des Einsetzens der Kristallisation  $T_k$  mit der DTA charakterisiert.

Die Identifizierung der kristallinen Phasen wurde mit Unterstützung von Prof. Dr. Eberhard mit dem Guinierverfahren am Mineralogischen Institut der Universität Hannover vorgenommen.

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Volumenanteile der kristallinen Phasen erfolgte an einem Simens-Diffrac 5000 der Fachhochschule Jena. Für Untersuchungen zum Gefügeaufbau, der Form und Größe der kristallinen Einschlüsse und der Zusammensetzung der Restglasmatrix kamen Rasterelektronenstrahlmikroskopie und Elektronenstrahlmikrosonde zur Anwendung. Hierfür stand ein DSM 940 A von Zeiss an der FH Jena zur Verfügung. Weiterhin wurden mit der Abdrucktechnik Untersuchungen zu Entmischungen in den Ausgangsgläsern mit einem Elektronenstrahlmikroskop Tesla BS 540 am Otto-Schott-Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

#### 3.1 Entwicklung eines Leitfähigkeitsmodells

##### 3.1.1 Einfluß des Gefüges auf die DC-Leitfähigkeit

Ausgangspunkt der Modellentwicklung war zunächst der einfache Fall, wenn nur eine kristalline Phase in Form in einer Glasmatrix ausgeschieden wird.

Ausgangsglas            →    Kristalle A    +    Restglas B

Mit Zunahme des Gehaltes an Kristallen A verändert sich die Zusammensetzung der Restglasmatrix B entsprechend und damit deren elektrische Leitfähigkeit. Da die ionische Leitfähigkeit von Gläsern exponentiell mit der Konzentration der beweglichen Ionen ansteigt, muß sich die Leitfähigkeit der Restglasmatrix steigern wenn die kristalline Phase diese Ionen nicht enthält. Entsprechend verringert sie sich, wenn mit der Bildung der Kristalle der Glasmatrix bewegliche Ionen entzogen werden.

Wenn die kristalline Phase in Form von voneinander isolierten Aggregaten vorliegt, handelt es sich um eine Matrixstruktur. Dann wird die Gesamtleitfähigkeit im wesentlichen von der Leitfähigkeit der Restglasmatrix bestimmt.

Wenn sich durch die Matrix geschlossene Pfade der kristallinen Phase bilden, geht die Matrixstruktur in eine Netzwerkstruktur über. Die Gesamtleitfähigkeit wird dann im wesentlichen durch die Phase mit der höheren Leitfähigkeit bestimmt.

Wenn die Ionenbeweglichkeit im Bereich der Grenzflächen einen gegenüber den beiden Phasen erhöhten Wert aufweist (Kompositeffekt), so kann die Gesamtleitfähigkeit durch den Ionentransport entlang dieser inneren Grenzflächen dominiert werden.

Auf die resultierende Leitfähigkeit eines Zweiphasengemisches haben die folgenden Größen Einfluß:

- die partiellen Leitfähigkeiten der einzelnen Phasen
- die Volumenanteile der Phasen
- das Gefüge (gekennzeichnet durch Größe, Form, Orientierung, räumliche Anordnung der Phasen zueinander und Verbindungen untereinander)
- Leitfähigkeit der Grenzflächen zwischen den Phasen, Geometrie der Grenzflächen

Selbst wenn detaillierte Informationen zu allen diesen Größen vorliegen, gelingt eine exakte theoretische Beschreibung der Leitfähigkeit eines einfachen Zweiphasengemisches nur für einige geometrische Spezialfälle.

Im Fall der Glaskeramiken liegen nur Kenntnisse Art und Leitfähigkeit der kristallinen Phasen, zum Gefügetyp und Näherungswerte für die Volumenanteile der Phasen vor.

Deshalb kann ein Leitfähigkeitsmodell nur eine mehr oder weniger genaue Näherung darstellen. Allerdings ist - in Abhängigkeit von der verfügbaren Information zum Aufbau des Systems - die Angabe von Grenzkurven möglich, zwischen denen sich die Leitfähigkeit eines Zweiphasengemischs bei einer bestimmten Zusammensetzung bewegen muß. Von Ondracek [4] wurde ein Grenzkzept entwickelt, welches derartige Grenzen für die Gleichstromleitfähigkeit von Zweiphasengemischen formuliert, allerdings ohne Berücksichtigung von Grenzflächen.

Dieses Grenzkzept wurde auf komplexe Parameter erweitert und somit für die Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zugänglich gemacht. Weiterhin wurden durch Einbeziehung von Leitungsvorgängen an Phasengrenzflächen Kriterien abgeleitet, mit deren Hilfe zumindest erkennbar ist, ob die Veränderung der Leitfähigkeit mit der Kristallisation von Gläsern durch Ionentransport entlang von Grenzflächen verursacht werden.

Betrachtet man ein Zweiphasensystem zunächst ohne Berücksichtigung des Einflusses von Grenzflächen, dann ergeben sich als Extremfälle für den Gefügebraufbau die serielle und parallele Anordnung von Schichten der Phasen A und B mit den partiellen Leitfähigkeiten  $\sigma_a$  und  $\sigma_b$  und den Volumenanteilen  $(1-x)$  für A und  $x$  für B. Die resultierende Leitfähigkeit

einer beliebigen anderen Anordnung der Phasen muß zwischen den durch diese Fälle vorgegebenen Grenzen I. Ordnung liegen (Abb. 1).

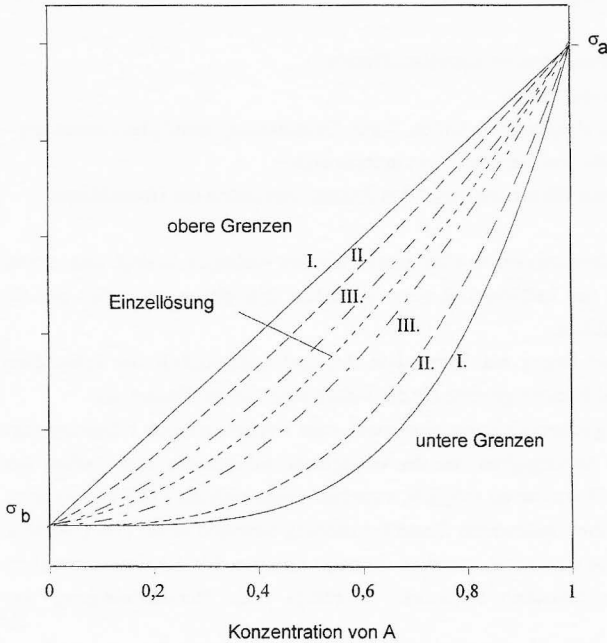


Abb. 1: Leitfähigkeitsgrenzen eines Zweiphasengenmischtes

I. Parallele und serielle Schichtstruktur

II. Statistische räumliche Verteilung von A und B

III. Matrix aus B mit Einschlüssen von A

- Exakte Lösung für Matrix aus B mit isolierten kugelförmigen Einschlüssen von A

Ist als zusätzliche Information über den Gefügebau bekannt, daß die Phasen A und B statistisch verteilt vorliegen, können muß sich die Leitfähigkeit je nach Größenverteilung, Form und Orientierung der Phasen innerhalb der Grenzkurven IPI. Ordnung ergeben.

Sind voneinander isolierte Einschlüsse der Phase B in einer kontinuierlichen Matrix A gegeben, dann gelten die Grenzkurven IPI. Ordnung.

Um eine eindeutige Lösung zu erhalten, muß die Form und Orientierung der Einschlüsse bekannt sein. So führt der Fall beliebig großer kugelförmiger Einschlüsse mittels einer EMA-Näherung (Effective Medium Approach) [4] auf Gleichung 1.

$$-x = \frac{\sigma_a - \sigma}{\sigma_a - \sigma_b} \left( \frac{\sigma_b}{\sigma} \right)^{1/3} \quad (1)$$

Wie bereits angemerkt beschreibt das dargestellte Grenzkonzept die Leitfähigkeit von Zweiphasengemischen ohne Berücksichtigung der Grenzflächen. Der Einfluß von Grenzflächen auf die Grenzkurven wird deutlich, wenn man zwischen A und B eine Schicht bestimmter Dicke mit erhöhter Leitfähigkeit als dritte Phase im System betrachtet. Die obere Grenzkurve I. Ordnung hängt nun ab von der Leitfähigkeit dieser Schicht und deren Anteil am Gesamtvolumen. Damit wird die Verschiebung der oberen Grenzkurve abhängig von der Anzahl der Schichten (Abb. 2). Da dieser Parameter für ein reales Zweiphasensystem nicht angebbar ist, kann beim Vorliegen von Grenzflächeneffekten auch keine eindeutige obere Grenzkurve angegeben werden.

Andererseits ist das Überschreiten der oberen Grenzkurve I. Ordnung ein sicheres Indiz für erhöhte Leitfähigkeit an Korngrenzen. Ein weiterer Beleg für erhöhte Leitfähigkeit an Korngrenzen läßt sich aus der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit gewinnen. Ist diese nämlich geringer als die Aktivierungsenergien der beiden Phasen, dann wird die Gesamtleitfähigkeit durch die Korngrenzen bestimmt, selbst wenn ihr Absolutwert innerhalb der Grenzkurven liegt. Die Untere Grenzkurve wird als serielles Limit der Schichtung nur geringfügig durch hochleitfähige Grenzschichten nach oben verschoben.

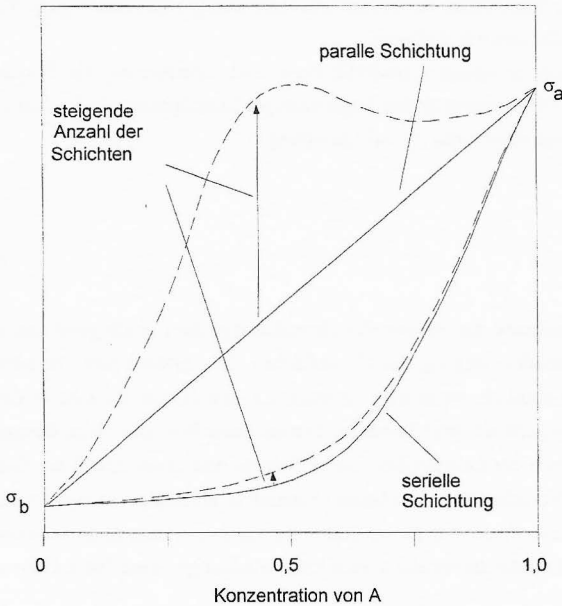


Abb. 2: Einfluß einer erhöhten Leitfähigkeit an Korngrenzen auf die Grenzkurven I. Ordnung.

### 3.1.2 Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die einfachste Möglichkeit, den Frequenzgang der Leitfähigkeit eines Ionenleiters zu modellieren, stellt eine Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator dar. Hier steht der Widerstand für den transienten Ladungstransport ( $\sigma_{dc}$ ) und die Kapazität für die dielektrische Polarisierung. Eine der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit realer Festelektrolyte Rechnung tragende Näherung für die komplexe Leitfähigkeit ist durch den Ansatz Gl. 2 gegeben [5].

$$\sigma(i\omega) = \sigma_{dc}[1 + (i\omega\tau)^n] + i\omega\epsilon_0\epsilon_\infty ; n < 1 \tag{2a}$$

mit

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \tag{2b}$$

- $\tau$  - Zeitkonstante der Leitfähigkeitsrelaxation
- $\epsilon_0$  - Dielektrizitätskonstante des Vakuums
- $\epsilon_\infty$  - HF-Grenzwert der Dielektrizitätskonstanten
- $\sigma_0$  - präexponentieller Faktor
- $E_a$  - Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit

Die Gleichungen 2 werden zur Beschreibung der komplexen Leitfähigkeit der kristallinen und glasigen Phasen für das Leitfähigkeitsmodell der Glaskeramiken verwendet. Zur Illustration des Grenzverhaltens einer seriellen bzw. parallelen von zwei Phasen mit unterschiedlicher Admittanz ist die Beschreibung mittels einfacher R-C-Parallelschaltkreise ausreichend.

In Abb. 3 ist das elektrische Relaxationsverhalten eines Zweiphasensystems aus RC-Parallelgliedern für die Grenzfälle der Reihen- und Parallelschaltung dargestellt. In jeder der alternativen Darstellungsformen ist ersichtlich, daß sich nur für die serielle Schichtung die Beiträge der einzelnen Phasen aus den Kurven separieren lassen. Die Parallelschaltung hingegen verhält sich wie ein einzelnes R-C-Glied.

In einem realen Zweiphasengemisch liegt eine Anordnung vor, die sich zwischen den Grenzfällen der seriellen und parallelen Schichtung bewegt. Infolgedessen wird das Relaxationsverhalten sowohl serielle als auch parallele Anteile enthalten. (Abb. 3, punktierte Linien)

Für das Leitfähigkeitsmodell ist zwischen den Gefügetypen mit Matrixstruktur und Netzwerkstruktur zu unterscheiden. Im Falle einer Matrixstruktur wird von dem EMA-Ansatz in Gl. 1 ausgegangen und dieser auf den allgemeinen Fall komplexer Größen erweitert. Mit  $\underline{\sigma}$ ,  $\underline{\sigma}_a$  und  $\underline{\sigma}_b$  als komplexen Leitfähigkeiten des Gemisches und der Phasen A und B erhält man eine nichtlineare komplexe Gleichung für die Leitfähigkeit.

$$\underline{\sigma}^3 - 3 \underline{\sigma}_a \underline{\sigma}_b + [3 \underline{\sigma}_a - (1-x)^3 (\underline{\sigma}_a - \underline{\sigma}_b)^3 / \underline{\sigma}_b] \underline{\sigma} - \underline{\sigma}_a^3 = 0 \quad (3)$$

$\underline{\sigma}_a$  und  $\underline{\sigma}_b$  sind dabei jeweils durch Gl. 2 gegeben. Die Separation der Real- und Imaginärteile führt auf ein Gleichungssystem, dessen Lösung auf numerischem Weg erfolgen muß. Dafür war es erforderlich, eigene Programme zu erstellen. Eine ausführliche Darstellung dieses Verfahrens wird in [6] gegeben.



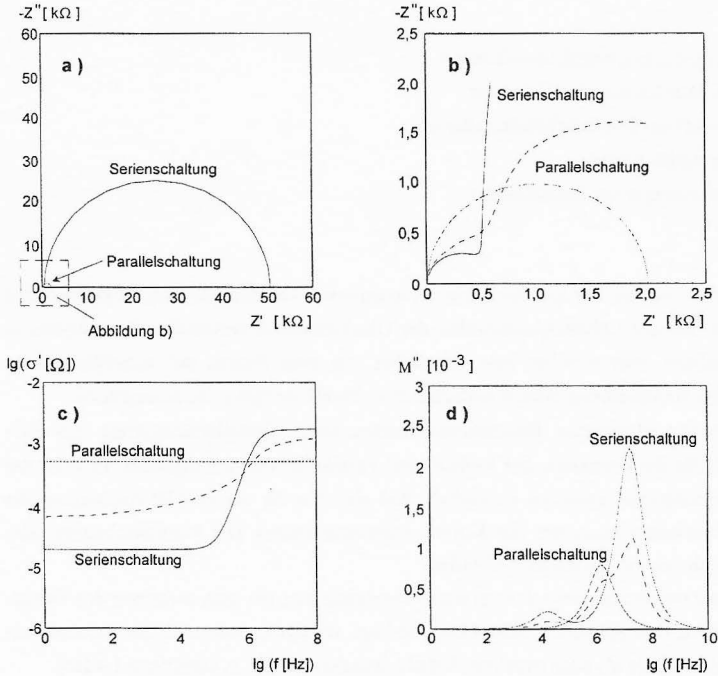


Abb. 3: Elektrisches Relaxationsverhalten für die serielle und parallele Schaltung von R-C-Parallelkreisen.

- a) Komplexe Ebene der Impedanz
- b) HF-Ausschnitt von a)
- c) Realteil der Leitfähigkeit
- d) Imaginärteil des dielektrischen Moduls

Punktlinien: mögliches Verhalten eines Zweiphasengemisch

Phase A:  $R_a = 10^5 \Omega$ ,  $R_a C_a = 10^{-5} s$   
 Phase B:  $R_b = 10^3 \Omega$ ,  $R_b C_b = 10^{-8} s$

### 3.2 Diskussion

Die Unterteilung der Glaskeramik in zwei Typen, die aus dem unterschiedlichen Kristallisationsverhalten resultieren (siehe 1. und [7]) konnte für den gesamten Glasbildungsbereich nachhaltig bestätigt werden. Die Zusammenhänge zwischen den Temperbedingungen, der Ausscheidung der kristallinen Phasen  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{PbF}_2$ , dem sich dabei ausbildenden Gefüge und der daraus resultierenden Leitfähigkeit werden im folgenden an Hand von je einem charakteristischen Vertreter der beiden Typen erläutert. Da sich für beide Typen bei einer Temperung knapp oberhalb der Glastransformationstemperatur  $T_g$  jeweils nur eine kristalline Phase bildet ( $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  bei Typ I und  $\text{PbF}_2$  bei Typ II) und bei höheren Temperaturen und/oder längerer Tempordauer die zweite kristalline Phase - verbunden mit einer Veränderung des Gefüges und der Leitfähigkeit - entsteht, werden für jeden Typ die Fälle

- a) - Temperung bei  $T_g + 20$  K, eine kristalline Phase
- b) - Temperung bei  $> T_g + 50$  K, zwei kristalline Phasen unterschieden.

Keramik	chemische Zusammensetzung [Mol%]			Tempertemperatur	Tempordauer	kristalline Phasen
	$\text{SiO}_2$	$\text{PbO}$	$\text{PbF}_2$	[°C]	[h]	
Ia	30	55	15	300	24	$\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$
Ib	30	55	15	400	45	$\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7, \beta - \text{PbF}_2$
IIa	33,3	41,7	25	300	45	$\beta - \text{PbF}_2$
IIb	33,3	41,7	25	340	45	$\beta - \text{PbF}_2, \text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$

Tab. 1: Für die weitere Darstellung verwendete typische Vertreter von Glaskeramiken im System  $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$

Bei Typ I scheidet sich zunächst  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  in Form von Zusammenballungen tafelförmiger Kristalle aus. Dabei entsteht ein Gefüge, welches näherungsweise als eine mit Fluorid angereicherte Restglasmatrix, in welcher voneinander isolierte  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ -Aggregate eingeschlossen sind, betrachtet werden kann (Abb. 4a). Damit geht ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit einher, verbunden mit einem Abfall der Aktivierungsenergie (Abb. 4b). Mit der zusätzlichen Bildung von  $\text{PbF}_2$  bei höheren Tempertemperaturen wird der Restglasmatrix Fluorid entzogen, die Leitfähigkeit sinkt wieder. In jedem Fall liegt eine Matrixstruktur vor und die dc-Leitfähigkeit

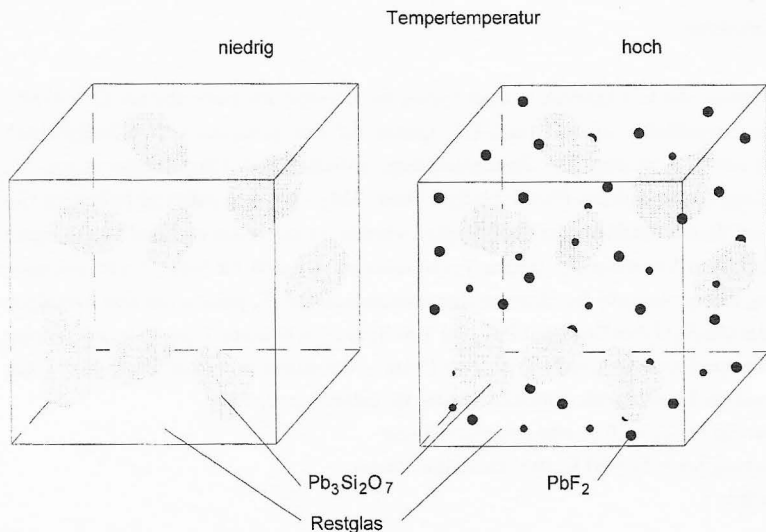


Abb. 4a: Modellvorstellungen zum Gefüge der Glaskeramiken vom Typ I in Abhängigkeit von den Temperbedingungen

wird im wesentlichen von der Leitfähigkeit der Matrixphase geprägt. Aus der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit (Abb. 4c) wird deutlich, daß der dem dc-Grenzwert entsprechende horizontale Abschnitt mit dem Auftreten von kristallinen Phasen unterdrückt wird. Dieses Verhalten weist auf serielle Komponenten des Gefüges hin. Für die Modellierung der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde der unter Gl. 3 beschriebene EMA-Ansatz verwendet und mittels eines Programms zur nichtlinearen Regression zur Anpassung der Meßwerte verwendet. Um aus der Frequenzresponz der Proben die interessierenden Beiträge aus dem Probenvolumen von den Anteilen aus den blockierenden Kontakten zu separieren, wurde zusätzlich der Kontaktbereich als Constant-Phase-Element (CPE) mit der Impedanz

$$Z_k = A^{-1} (j\omega)^{-m} \quad 0 < m < 1 \quad (4)$$

in Reihe zur Probenimpedanz aus dem Modellansatz Gl. 3 geschaltet.

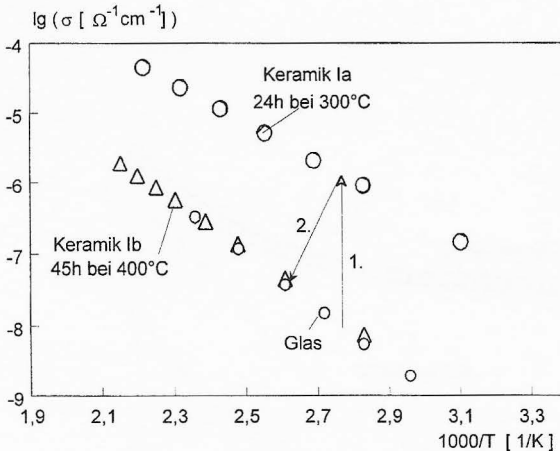


Abb. 4b: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Temperaturabhängigkeit der dc-Leitfähigkeit bei Typ I  
 Glas: 30 SiO<sub>2</sub> 55 PbO 15 PbF<sub>2</sub>  
 Keramik Ia: kristalline Phase Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Restglasmatrix  
 Keramik Ib: kristalline Phasen Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und PbF<sub>2</sub> in Restglasmatrix

Die Leitfähigkeit der einzelnen Phasen wurde durch Gl. 2 nachgebildet, wobei die Parameter dieser Gleichung für die beiden möglichen kristallinen Phasen Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und PbF<sub>2</sub> experimentell ermittelt wurden. Als unbekannte Parameter verbleiben:

1.  $c_d$  - Volumenanteil der kristallinen Phase

und die die Restglasmatrix charakterisierenden Parameter

2.  $\sigma_{dc,m}$  - dc-Leitfähigkeit der Restglasmatrix

3.  $n_m$  - Exponent der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit der Restglasmatrix

4.  $\tau_m$  - Zeitkonstante der Leitfähigkeitsrelaxation der Restglasmatrix

sowie die Parameter der Kontaktimpedanz (Gl. 4)

5.  $m$  - Exponent der Frequenz

6.  $A$  - Vorfaktor.

Wenn sämtliche Parameter freigegeben werden, kann bei der Optimierung der Parameter mittels der nichtlinearen Regressionsrechnung keine eindeutige Lösung erzielt werden. Deshalb war es notwendig, sich zusätzliche Informationen entweder zum Volumenanteil der kristallinen Phase  $c_d$  oder zur Leitfähigkeit der Restglasmatrix  $\sigma_{dc,m}$  zu verschaffen.

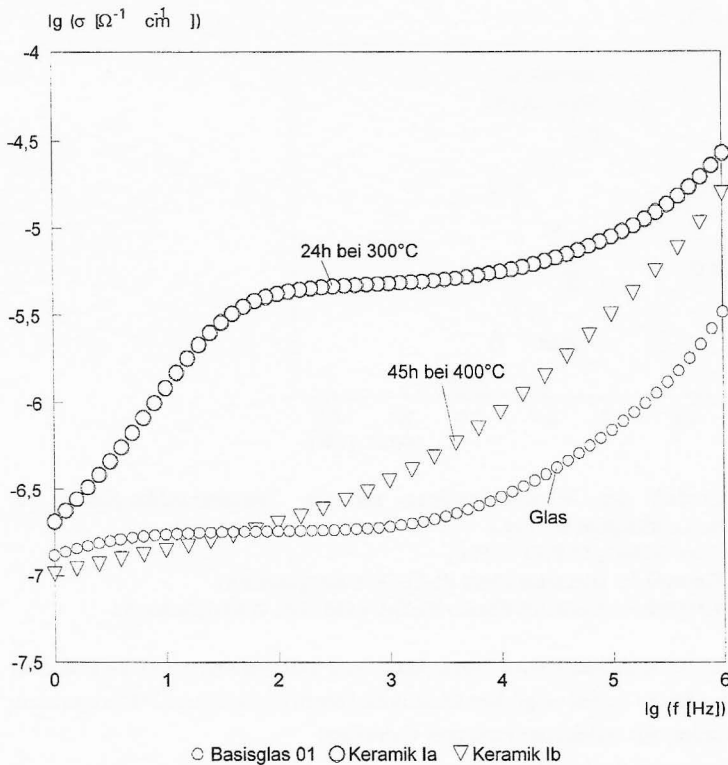


Abb. 4c: Frequenzabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit von Glas und Glaskeramiken für Typ I, Beispiel  $30 \text{ SiO}_2 \text{ 55 PbO 15 PbF}_2$

Die Anteile der kristallinen Phasen wurden beim Vorhandensein einer einzigen Phase anhand der Verringerung des amorphen Untergrundes von Röntgendiffraktogrammen gegenüber dem Ausgangsglas abgeschätzt. Beim Vorliegen von zwei kristallinen Phasen wurden die Höhen von charakteristischen Peaks zur Abschätzung der Volumenanteile herangezogen. Somit ist der Volumenanteil der kristallinen Phase für das Modell als fester Parameter verfügbar. Beide Verfahren sind ausführlich in [7] dargelegt.

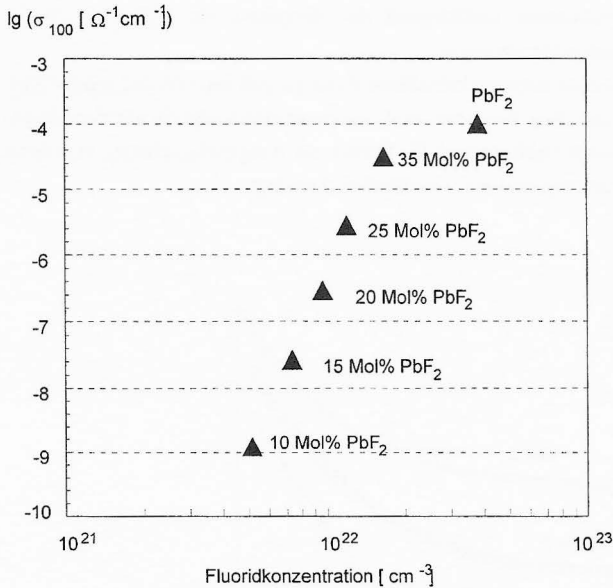


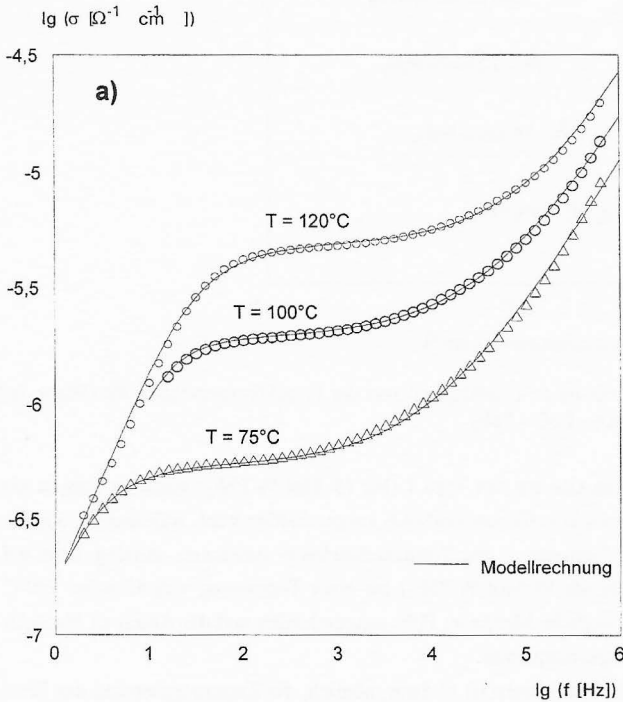
Abb. 5: Abhängigkeit der dc-Leitfähigkeit von der Fluoridkonzentration für Gläser des Systems SiO<sub>2</sub> - PbO - PbF<sub>2</sub>

Es zeigte sich, daß bei den Gläsern des Typs I (bis 15 Mol % PbF<sub>2</sub>) zunächst nahezu die gesamte mögliche Menge an kristallinem Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ausgeschieden wird, während die Anteile an PbF<sub>2</sub> mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung zunehmen. Analog wird bei Gläsern vom Typ II (mehr als 15 Mol % PbF<sub>2</sub>) bei einer Temperung von 45 h bei 300°C bereits fast die maximal mögliche Menge an PbF<sub>2</sub> ausgeschieden und der Anteil an Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wächst mit steigender Tempertemperatur.

Aus dem Gehalt an kristallinen Phasen ist es dann möglich, die Zusammensetzung der Restglasmatrix zu bestimmen. Da die dc-Leitfähigkeit der Gläser des Systems SiO<sub>2</sub> - PbO - PbF<sub>2</sub> im wesentlichen von dem Fluoridgehalt bestimmt wird (Abb. 5), läßt sich somit auf die dc-Leitfähigkeit der Restglasmatrix schließen. Dementsprechend ließe sich  $\sigma_{dc,m}$  ebenfalls als fester Parameter in das Modell einfügen. Für die Ausgleichsrechnung wurde dieser Parameter jedoch zur Variation freigegeben und anschließend im Vergleich zur aus der Konzentration

der kristallinen Phase bestimmten Leitfähigkeit des Restglases als Kriterium für die Leistungsfähigkeit des Modells herangezogen.

Für die Glaskeramiken mit einer einzigen kristallinen Phase (Ia und IIa) läßt sich eine Modellierung der Leitfähigkeit und ihrer Frequenz- und Temperaturabhängigkeit mit dem EMA-Ansatz problemlos vornehmen (Abb. 6a und 8). Details zur Ausgleichsrechnung und deren programmtechnische Realisierung sind in [7] ausführlich dargelegt.



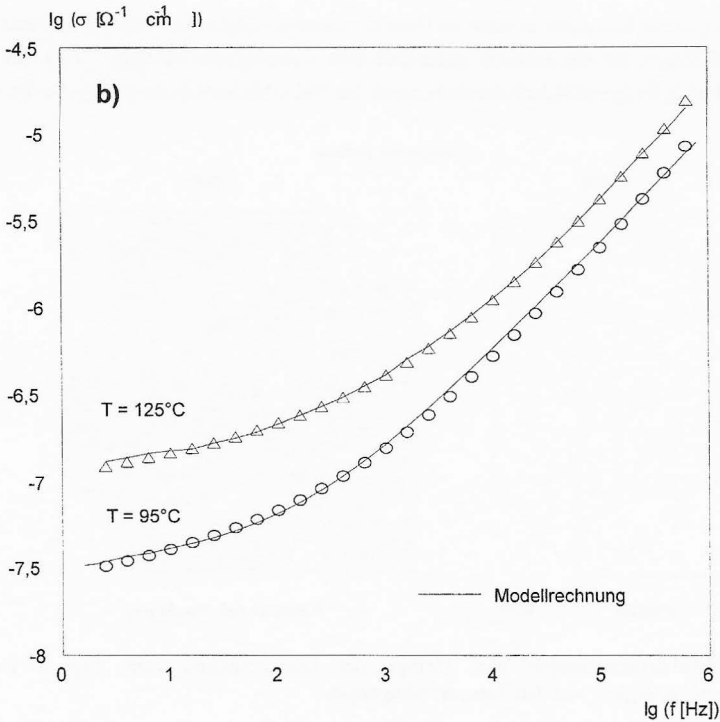


Abb. 6: Modellierung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit der Glaskeramiken vom Typ I, Beispiel 30  $\text{SiO}_2$  55  $\text{PbO}$  15  $\text{PbF}_2$   
 a) Glaskeramik Ia:  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  in Restglasmatrix  
 b) Glaskeramik Ib:  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbF}_2$  in Restglasmatrix

Bei Keramiken des Typs I, in denen in der Restglasphase zwei kristalline Phasen voneinander isoliert vorliegen, also nach wie vor ein Matrixgefüge gegeben ist, wird das Modell auf die Beschreibung eines Zweiphasensystems zurückgeführt, indem das Restglas mit den darin enthaltenen  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristallen als effektives Medium behandelt wird, in welchem die  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ -Kristalle eingebettet sind. Mit diesem Verfahren läßt sich das EMA-Modell auch auf Keramiken mit zwei kristallinen Phasen anwenden (Abb. 6a), solange ein Matrixgefüge vorliegt. Bei den Keramiken des Typs II bildet sich zunächst als kristalline Phase das  $\beta$ - $\text{PbF}_2$



in Form von isolierten Kristallen in einer an Fluorid verarmten Glasmatrix (Abb. 7a). Daher sinkt die Leitfähigkeit der Glaskeramik gegenüber dem Ausgangsglas ab (Abb. 7b,c). Für diesen Fall lässt sich die Leitfähigkeit ebenfalls durch das EMA-Modell beschreiben (Abb. 8).

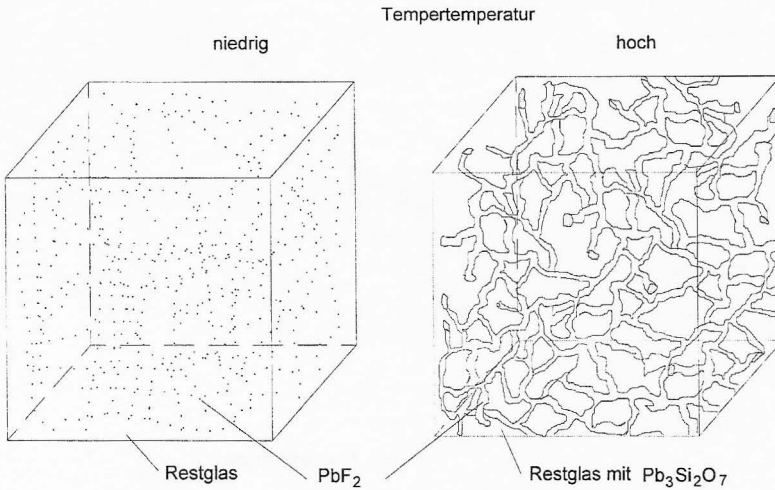


Abb. 7a: Modellvorstellungen zum Gefüge der Glaskeramiken vom Typ II in Abhängigkeit von den Temperbedingungen

Das Kristallisieren von  $Pb_3Si_2O_7$  bei höheren Tempertemperaturen als zweiter kristalliner Phase verändert das Gefüge dann in ein Netzwerk, welches aus geschlossenen Pfaden von  $\beta$ - $PbF_2$  einerseits und der die  $Pb_3Si_2O_7$ -Kristalle enthaltenden Restglasmatrix andererseits besteht. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit verringert sich dabei bis auf 0,25 eV und unterschreitet damit den Wert des  $\beta$ - $PbF_2$  (0,31 eV). Damit wird deutlich, daß die Leitfähigkeit des Gesamtsystems nunmehr von einem Ladungstransport entlang von Grenzflächen mit erhöhter Leitfähigkeit bestimmt wird. Entsprechend ist der auf dem Vorhandensein eines Matrixgefüges basierende Modellansatz für die Beschreibung der Leitfähigkeit nun nicht mehr anwendbar. An dieser Stelle verbleibt als offene Frage die Entwicklung eines Leitfähigkeitsmodells für Netzwerkgefüge mit erhöhter Grenzflächenleitfähigkeit. Die in der Literatur hierzu

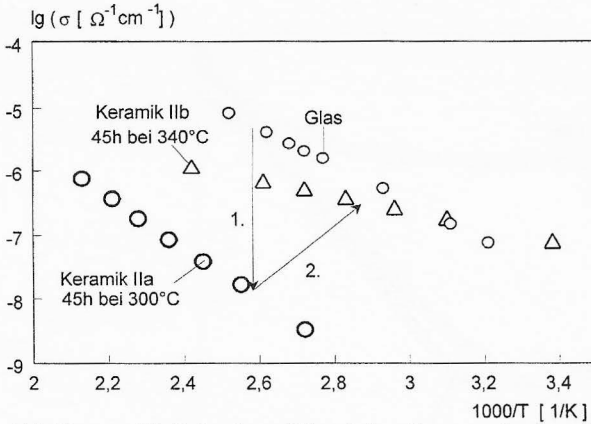


Abb. 7b: Einfluß der Wärmebehandlung auf die Temperaturabhängigkeit der dc-Leitfähigkeit für Typ II

Glas 33,3 SiO<sub>2</sub> 41,7 PbO 25 PbF<sub>2</sub>

Keramik IIa: kristalline Phase β-PbF<sub>2</sub> in Restglasmatrix

Keramik IIb: kristalline Phasen β-PbF<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Restglasmatrix

vorgeschlagenen Modelle setzen die Kenntnis der Geometrie der Grenzflächen voraus, die jedoch für reale Glaskeramiken nicht zugänglich ist.

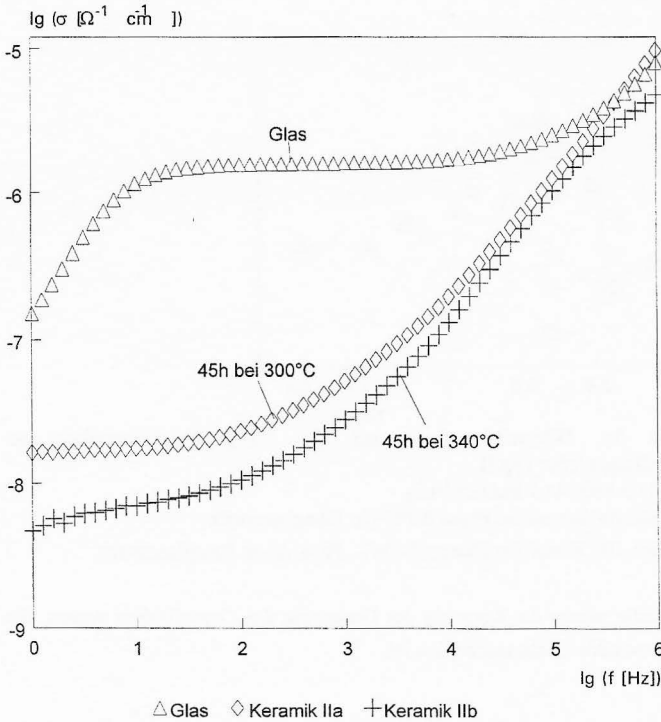


Abb. 7c: Frequenzabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit  
Glas 33,3 SiO<sub>2</sub> 41,7 PbO 25 PbF<sub>2</sub>  
Keramik IIa: kristalline Phase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> in Restglasmatrix  
Keramik IIb: kristalline Phasen  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Restglasmatrix

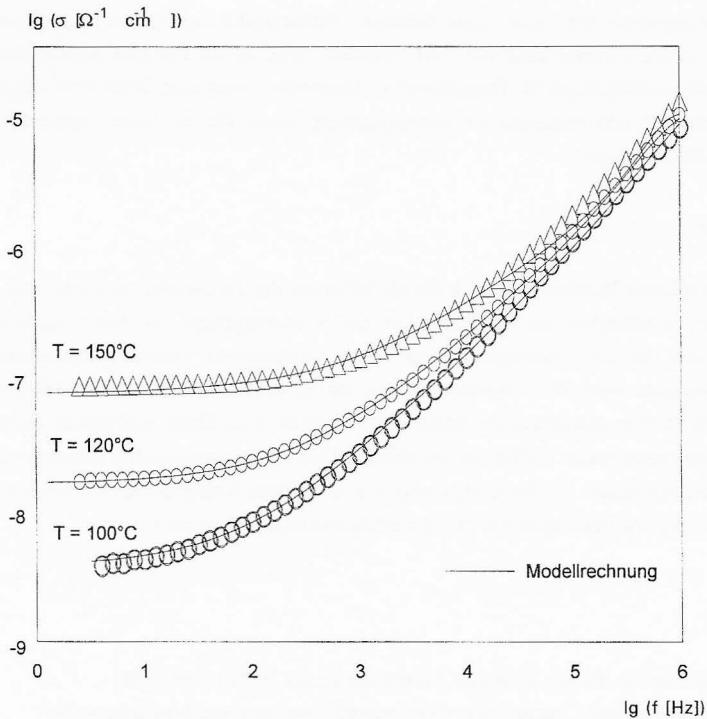


Abb. 8: Modellierung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit der Glaskeramiken vom Typ II, Beispiel 33,3 SiO<sub>2</sub> 41,7 PbO 25 PbF<sub>2</sub>  
a) Glaskeramik IIa: PbF<sub>2</sub> in Restglasmatrix

4. Vergleiche mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereiches und Reaktionen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit auf die eigenen Arbeiten

Arbeiten zur Leitfähigkeit von Gläsern als auch von mehrphasigen polykristallinen Systemen und der Erhöhung der Leitfähigkeit durch Korngrenzeneffekte wurden und werden in den verschiedensten Arbeitsgruppen ausführlich untersucht [8]. Systematische Arbeiten zur Veränderung der Leitfähigkeit von Gläsern infolge von partieller Kristallisation sind an

ganzen Glasbildungsbereichen bisher nicht bekannt. Glaskeramiken aus dem untersuchten System werden in der Arbeitsgruppe von Prof. Christian Kaps an der FH Jena hinsichtlich ihrer Eignung als Festelektrolyte für fluoridsensitive Elektroden untersucht. Erste Ergebnisse weisen auf praktische Anwendungen als kostengünstiger Ersatz für die bisher eingesetzte Lanthanfluorid-Elektrode hin.

### 5. Offene Fragen

Als bisher nicht gelöstes Problem stellt sich die Modellierung der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit für Glaskeramiken mit Netzwerkgefüge dar. Dabei kommt erschwerend hinzu, daß die Leitfähigkeit durch innere Grenzflächen, welche geschlossene Pfade bilden, bestimmt wird. EMA-Ansätze müßten dahingehend erweitert werden, daß der Grenzflächenbereich über geometrische Größen charakterisiert wird. Diese sind jedoch nicht ohne weiteres aus einem realen Gefüge zu extrahieren. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu polykristallinen Systemen, die durch Mischung von kristallinen Komponenten mit bekannter Größenverteilung und bekanntem Mischungsverhältnis hergestellt worden sind.

### Literatur

- [1] S. Goldammer, A. Runge, H. Kahnt, Solid State Ionics 70/71 (1994) 380
- [2] S. Torquato, Thermal Conductivity of Disordered Heterogeneous Media from the Microstructure, in Reviews in Chemical Engineering, 4 (1987) 151
- [3] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, (1987)
- [4] G. Ondracek, Rev. Powder Metallurgy and Physical Ceramics, Vol. 3, Nos. 3-4 (1975)
- [5] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectric Press, London 1983
- [6] A. Runge, Dissertationsschrift "Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit und elektrischen Relaxation von Glaskeramiken des Systems  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ ", einzureichen bis Ende 1996
- [7] S. Goldammer, "Fluoridleitende Glaskeramiken aus dem System  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  - Untersuchungen zum Einfluß der Wärmebehandlung auf Gefüge und Leitfähigkeit", Dissertation, Jena 1996
- [8] Eine Übersicht und ausführliche Diskussion wird in [6] gegeben.

	<u>Bewilligung</u>
1991	104.400 DM
1992	67.100 DM
1993	72.400 DM
1994	64.900 DM
1995	33.700 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	342.500 DM
	<hr/> <hr/>

Abschlußbericht zum Teilprojekt A21

Thema: Thermodiffusion in Übergangsmetallchalkogeniden

Leiter: Prof. Dr. Hermann Schmalzried, in Zusammenarbeit mit Dr. J. Janek  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie

### 1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Die Thermodiffusion (Diffusion im Temperaturgradienten) in Ionenkristallen führt je nach den thermodynamischen Randbedingungen zu verschiedenen Effekten. In abgeschlossenen Systemen bauen sich stationäre Konzentrationsgradienten der beweglichen Kristallbestandteile auf, in offenen Systemen kommt es zu stationären Masseflüssen. Die elektrische Ladung der beweglichen Teilchen in Kristallen führt darüber hinaus zur Beobachtung der Thermoelektrizität und des Peltier-Effektes.

Die beschriebenen nichtisothermen Transportphänomene können im Rahmen der (linearen) irreversiblen Thermodynamik beschrieben werden [1]. Dabei wird deutlich, daß die von den bewegten Teilchen transportierte Energie (Überführungsenergie) die Größe der auftretenden nichtisothermen Transportkoeffizienten bestimmt. Die Überführungsenergie setzt sich aus einem thermodynamischen Anteil (partielle Enthalpie des bewegten Teilchens) und einem kinetischen Anteil zusammen. Dieser kinetische Anteil, der auch als "reduzierte" Überführungswärme bezeichnet wird, beruht auf der dynamischen Wechselwirkung des bewegten Teilchens mit dem umgebenden Kristallgitter und ist bisher nicht theoretisch verstanden [2].

Die experimentelle Kenntnis ist ebenfalls nur unbefriedigend und erlaubt bisher keine sichere Aussage weder über die Größe noch über das Vorzeichen der Überführungswärme. Umfangreiche experimentelle Arbeiten wurden besonders an Metallsystemen durchgeführt [3]. Die Ergebnisse führten jedoch nicht zu einem besseren Verständnis der Überführungswärme und sind darüber hinaus theoretisch schwerer zu interpretieren, da die große Elektronenkonzentration zu zusätzlichen Effekten führt ("Elektronenwind").

Aus theoretischer Sicht stellen Experimente an einfachen Ionenkristallen mit wohldefinierter und gut verstandener Defektstruktur bessere Systeme für das Studium der Thermodiffusion dar. Ent-

sprechend gab es bereits in den 60er Jahren experimentelle Bemühungen, die Überführungswärme individueller Gitterdefekte durch Messung der ionischen Thermokraft zu bestimmen (vgl. S. 247 in [2]). Wie auch im Bereich der Metalle führten diese Messungen letztlich nicht zu einem besseren Verständnis der Mechanismen der Thermodiffusion.

Abgesehen von Messungen der ionischen Thermokraft reiner Ionenleiter (z. B. AgCl, AgBr, KCl) wurden bisher kaum Messungen anderer nichtisothermer Transporteigenschaften (Soret-Effekt, Überführungswärme, thermischer Diffusionskoeffizient) an Ionenkristallen vorgenommen. Eine systematische Analyse der möglichen nichtisothermen Transportuntersuchungen mit dem Ziel der quantitativen Bestimmung von Überführungswärmen lag zu Beginn des Projektes nicht vor. Allerdings hat C. Wagner in [5] eine umfassende Analyse der Thermokraft in gemischten Leitern publiziert, die bereits viele formale und experimentelle Aspekte nichtisothermer Diffusion beinhaltet und als wichtigste Arbeit auf diesem Gebiet betrachtet werden muß.

Das vorliegende Projekt hatte auf der Grundlage des dargestellten Kenntnisstandes drei wesentliche Ziele:

(a) *Formale Analyse*: Auf der Basis der nichtisothermen Transportgleichungen sollten die experimentellen Möglichkeiten zur Bestimmung von Überführungswärmen in Ionenkristallen analysiert werden und an einfachen Modellsystemen (binäre Übergangsmetallchalkogenide) demonstriert werden.

(b) *Quantitative Experimente*: Die Überführungswärmen mobiler Komponenten sollten als Ausgangspunkt für Vergleiche mit theoretischen Ergebnissen an Modellsystemen mit bekannter Defektstruktur quantitativ bestimmt werden.

(c) *Untersuchung von Oxiden*: Es sollte eine geeignete experimentelle Methode entwickelt werden, um die Überführungswärme von beweglichen Komponenten in Oxiden zu bestimmen.

## 2. Angewandte Methoden

Auf der Grundlage der irreversiblen Thermodynamik wurden die möglichen nichtisothermen Experimente definiert. Durch die konsequente Verknüpfung der Defektthermodynamik mit den phä-



nomenologischen Transportgleichungen werden eindeutige Beziehungen zwischen den direkt meßbaren (Komponenten-)Transportkoeffizienten und den prinzipiell nicht direkt meßbaren Defekttransportkoeffizienten erhalten.

Die im Temperaturgradienten entstehenden Diffusionsflüsse oder Konzentrationsgradienten sind in der Regel nur sehr klein und aus diesem Grunde nicht einer konventionellen chemischen oder elektronenmikroskopischen Analyse zugänglich. Vielmehr wurden elektrochemische Methoden angewandt, die eine außerordentlich große Empfindlichkeit besitzen. Mit Hilfe coulometrischer Titrations können an geeigneten Systemen noch kleinste Änderungen der Zusammensetzung erfaßt werden, d. h. es können definierte thermodynamische Bedingungen aufrechterhalten werden. Mittels galvanischer Ketten ist es gleichzeitig möglich, sehr kleine Flüsse zu messen.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

*Formale Arbeiten:* Die Analyse der phänomenologischen Transportgleichungen führte zu drei wesentlichen formalen Ergebnissen:

(a) *Stationäre Thermodiffusion in konzentrationshomogenen Kristallen:* Es konnte gezeigt werden, daß es in Phasen mit enger Phasenbreite (großem thermodynamischen Faktor) möglich ist, die Diffusion einer mobilen Komponente im Temperaturgradienten bei (nahezu) konstanter Zusammensetzung des entsprechenden Kristalls direkt zu untersuchen [V1]. Damit gelingt es, die einfache Flußgleichung

$$j_A = -L_A \cdot \frac{Q_A^*}{T} \cdot \nabla T \quad (1)$$

direkt zur Bestimmung der Überführungswärme zu verwenden. Abb. (1) zeigt schematisch die wesentlichen Aspekte eines solchen stationären Thermodiffusions-Experimentes: Für den Fall geschlossener Oberflächen quer zur Diffusionsrichtung und offener Oberflächen an den Enden des Kristalls erzeugt ein lokal konstanter Temperaturgradient eine charakteristische Verteilung der mobilen Komponente im Kristall. Diese Verteilung besitzt, weitgehend unabhängig von den speziellen Eigenschaften des Materials, ein Extremum. Im Falle von Phasen mit enger Phasenbreite ist dieses Extremum außerordentlich flach und praktisch symmetrisch.

(b) *Konzentrationsabhängigkeit der Überführungswärme:* In einer weiteren formalen Arbeit

wurde die Verknüpfung der meßbaren Überführungswärmen mobiler Komponenten mit den Überführungswärmen der transportrelevanten Gitterdefekte demonstriert [V2]. Ein wichtiges Ergebnis dieser Analyse ist die Vorhersage von Extrema der Überführungswärmen beweglicher Ladungsträger (Bauelemente) in der Umgebung des stöchiometrischen Punktes von gemischtleitenden Verbindungen (s. Abb. (2)). Dieses Extremum, das Wagner bereits in [5] für Halbleiter vorhersagt, läßt sich mit dem Wechsel des Majoritätsdefekttyps und der Reaktionswärme des damit verbundenen lokalen Defektgleichgewichtes verstehen und ist ein schönes Beispiel für die Bedeutung des lokalen Gleichgewichtes bei Transportprozessen in Festkörpern.

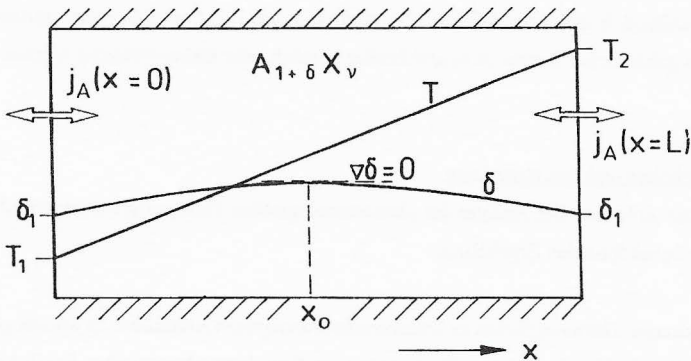


Abb. 1: Modellexperiment zur Untersuchung der Thermodiffusion in nichtstöchiometrischen Verbindungen. Unter der Bedingung  $\nabla\delta = 0$  wird der Massefluß direkt von der Überführungswärme der beweglichen Komponente bestimmt.

(c) *Instationäre (partielle) Thermokraftmessungen:* Die Entmischung von gemischtleitenden Verbindungen im Temperaturgradienten kann durch die zeitaufgelöste Messung der partiellen Thermokräfte von Ionen (im Falle von überwiegend elektronenleitenden Verbindungen) oder Elektronen (im Falle von überwiegend ionischen Leitern) verfolgt werden [V3]. Es läßt sich formal zeigen, daß die Differenz der bei kurzen Zeiten ( $t \rightarrow 0$ ) und bei langen Zeiten ( $t \rightarrow \infty$ ) gemessenen partiellen Thermospannung eine direkte Bestimmung der Überführungswärme der beweglichen Komponente ermöglicht (s. Abb. (3)).

Die formalen Ergebnisse zeigen zum einen neue Wege für die experimentelle Bestimmung von Überführungswärmen auf. Zum anderen wird aber auch der Einfluß lokaler Defektgleichgewichte auf die experimentell meßbare Überführungswärme mobiler Komponenten, d. h. der Einfluß von Änderungen der Defektstruktur, geklärt. Die Bedeutung dieser Analyse für das Verständnis experimenteller Untersuchungen ist in Abb. (4) anhand der Thermodiffusion im System  $(U,Pu)O_2$  dargestellt. Der Soret-Effekt spielt bei der Degradation von nuklearen Brennstoffpellets eine wichtige Rolle. Aus diesem Grunde wurden verschiedene experimentelle Arbeiten zur Bestimmung der Überführungswärme der mobilen Sauerstoffkomponente durchgeführt; die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind u.a. in [4] zusammengefaßt. Das ausgeprägte und bisher nicht verstandene Minimum der Überführungswärme kann auf der Grundlage der formalen Analyse nunmehr verstanden werden. Es ist die direkte Konsequenz des Wechsels des ionischen Majoritätsdefektes am stöchiometrischen Punkt (Sauerstoffleerstellen - Sauerstoffzwischengitterionen).

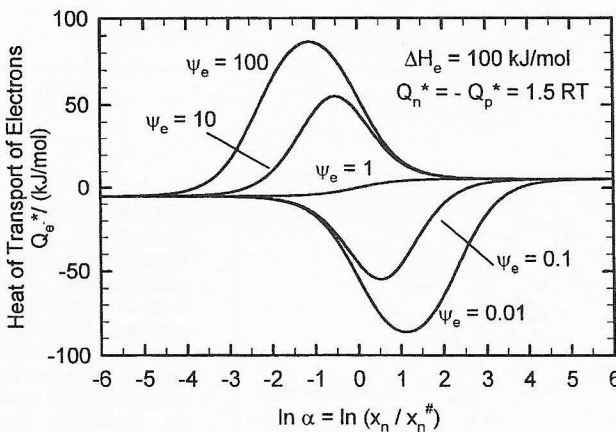


Abb. 2: Konzentrationsabhängigkeit der Überführungswärme der Elektronen in einem System, das einen Wechsel von n- zu p-Leitung zeigt. In der Umgebung des stöchiometrischen Punktes entsteht ein Extremum der Überführungswärme.

*Experimentelle Arbeiten:* An den Modellsystemen  $\alpha$ - $Ag_{2+\delta}S$  und  $\beta$ - $Ag_{2+\delta}S$  wurden zum einen die oben vorgestellten experimentellen Ideen überprüft, zum anderen aber auch präzise Messungen der Überführungswärme der mobilen Silberkomponente als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung vorgenommen.

(a) Die stationäre Thermodiffusion von Silbermetall in einem quasi konzentrationshomogenen  $\beta$ - $Ag_{2+\delta}S$ -Kristall wurde als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung untersucht [V4].

(b) Der Soret-Effekt wurde im  $\beta$ - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung untersucht [V5,V6].

Abb. 3: Experimentelle Daten für die Überführungswärme von Sauerstoff in  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , Daten entnommen aus [4]. Zusätzlich dargestellt ist die aufgrund der bekannten Defektstruktur vorhersagbare Überführungswärme, wie sie aus unserer formalen Analyse folgt.

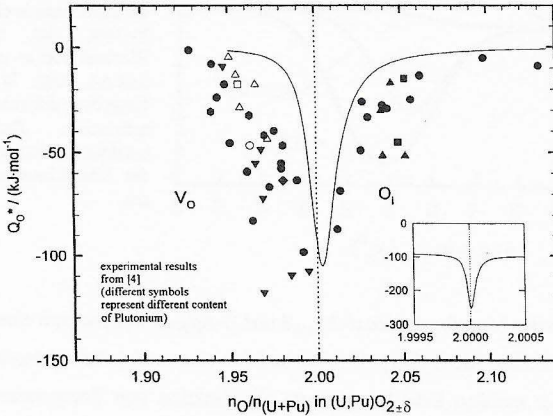
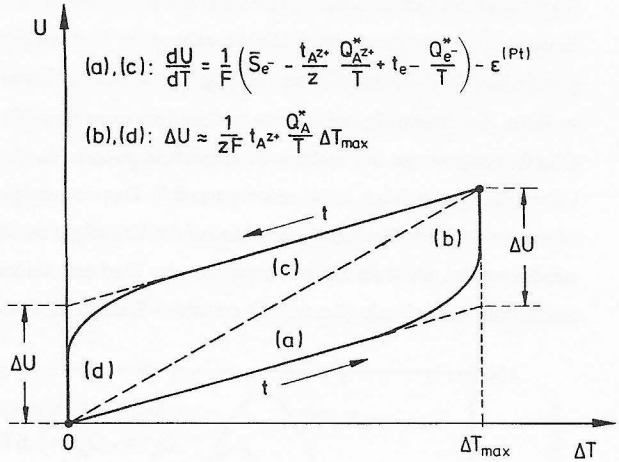


Abb. 4: Zeitaufgelöste Messung der partiellen Thermospannung einer gemischtleitenden Verbindung; die thermische Entmischung (Soret-Effekt) eines Halbleiters muß anhand der ionischen Thermokraft verfolgt werden, die thermische Entmischung eines Ionenleiters muß anhand der elektronischen Thermokraft verfolgt werden.

Neben zahlreichen thermodynamischen Informationen konnten präzise Werte für die Überführungswärme des Silbermetalls gewonnen werden, die in Abb. (5) dargestellt sind. Die Ergebnisse aus der stationären Thermodiffusion und der thermischen Entmischung stimmen sehr gut überein.

Die Überführungswärme zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und wechselt bei einer Temperatur von ca.  $T = 205\text{ °C}$  sogar ihr Vorzeichen. Eine Korrelation mit der Aktivierungsenergie der Silberionenbewegung ist nicht erkennbar.

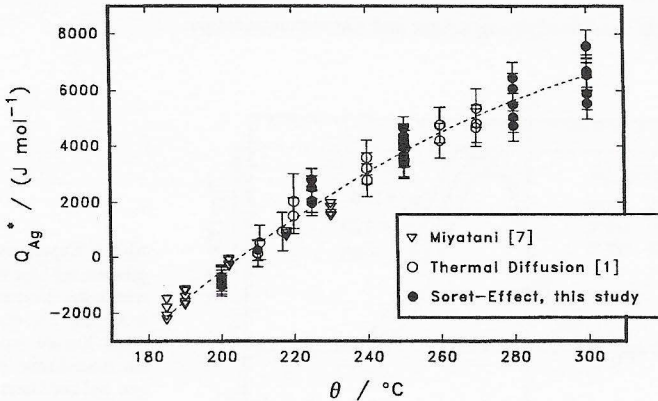


Abb. 5: Experimentelle Ergebnisse zur Überführungswärme des Silbermetalls in  $\beta\text{-Ag}_{2+3}\text{S}$ .

Die starke Temperaturabhängigkeit der Überführungswärme des Silbers in  $\beta\text{-Ag}_{2+3}\text{S}$  läßt eine sehr häufig verwandte Analyse ionischer Thermokräfte von strukturell fehlgeordneten Ionenleitern fragwürdig erscheinen: Entsprechend der formal korrekten Beziehung

$$\varepsilon_{A^+} = \frac{1}{F} \cdot \left( \bar{S}_{A^+} - S_{A^+}^\circ + \frac{Q_{A^+}^*}{T} \right) \quad (2)$$

wird die ionische Thermokraft oft als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt und die Steigung mit der Überführungswärme identifiziert ( $d\varepsilon/d(1/T) = Q_{A^+}^*/F$  bei Annahme einer vernachlässigbaren Temperaturabhängigkeit der auftretenden Entropiedifferenz). Bei einer derartigen Auswertung von Thermokraftmessungen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Steigung  $d\varepsilon/d(1/T)$  und der aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Aktivierungsenergie, woraus auf die Identität von Aktivierungsenergie und Überführungswärme geschlossen wird. Die im Rahmen dieses Projektes gefundene Temperaturabhängigkeit der Überführungswärme läßt ein anderes Bild entstehen: Die Steigung  $d\varepsilon/d(1/T)$  darf nicht mit der Überführungswärme identifiziert werden. Nimmt man an, daß die Überführungswärme eine lineare Funktion  $Q^*(T) = Q^*(0) + c \cdot T$

der Temperatur ist (was mit Blick auf Abb. (5) zumindest näherungsweise der Fall ist), so gibt die Steigung  $de/d(1/T)$  nur den temperaturunabhängigen Teil  $Q^*(0)$  der Überführungswärme wieder. Das dieser Teil oft der Aktivierungsenergie entspricht, deutet zwar daraufhin, daß die Überführungswärme in einem Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie steht, ist jedoch kein Beweis für die Identität von Überführungswärme und Aktivierungsenergie.

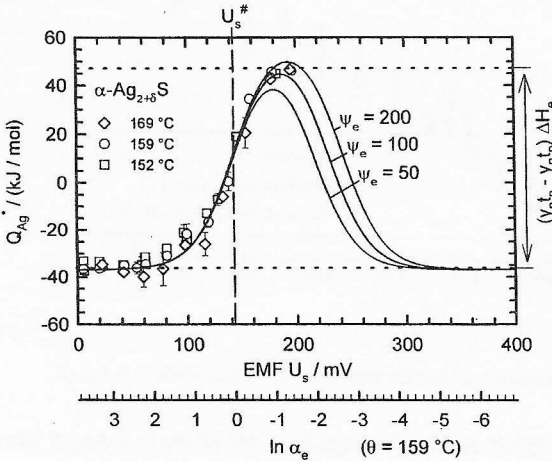
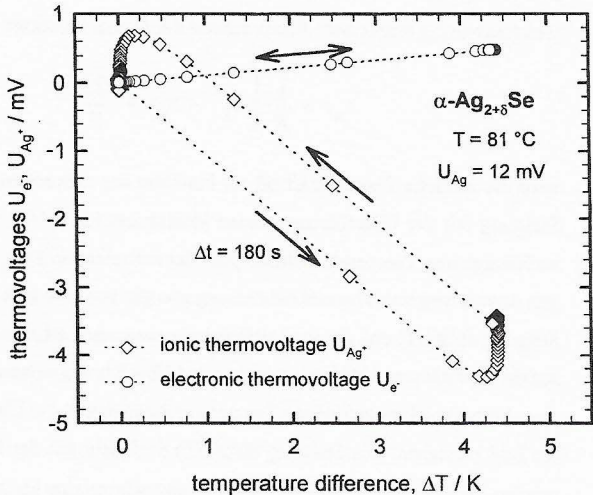


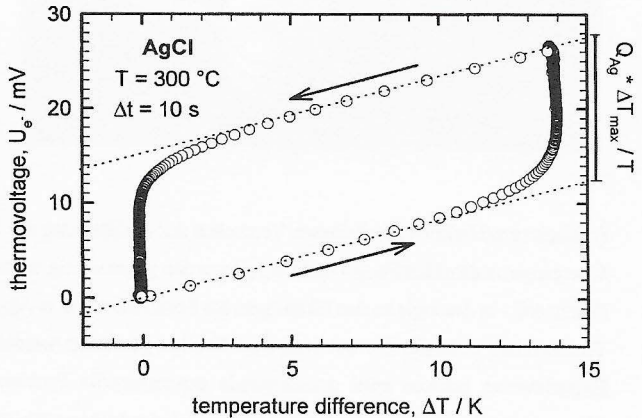
Abb. 6: Experimentelle Ergebnisse zur Überführungswärme des Silbermetalls in  $\alpha\text{-Ag}_{2+3}\text{S}$ . Die eingezeichneten Kurven repräsentieren theoretische Vorhersagen auf der Basis der Defektstruktur.

Abb. 7: Zeitaufgelöste Messung (10 sec/ Meßpunkt) der partiellen ionischen und elektronischen Thermospannung an  $\alpha\text{-Ag}_{2+3}\text{Se}$  (Verbindung mit kleiner ionischer Überföhrungszahl); Die thermische Entmischung (SoretEffekt) muß anhand der ionischen Thermokraft verfolgt werden.



(c) Ausführliche Messungen des Soret-effektes, der partiellen Thermokräfte, der partiellen Entropie und der Überführungswärme des Silbers wurden an der Tieftemperaturphase des Silbersulfids,  $\alpha\text{-Ag}_{2+8}\text{S}$ , durchgeführt [V7]. Die Transporteigenschaften lassen sich sehr gut mit dem Bild eines nicht entarteten Halbleiters (elektronische Eigenschaften) bzw. eines frenkelfehlgeordneten Ionenleiters (ionische Eigenschaften) verstehen. Es wird eine ausgeprägte Abhängigkeit der Überführungswärme des Silbers von der Stöchiometrieabweichung, d. h. von der Defektkonzentration, festgestellt. Die Existenz eines Maximums der Überführungswärme deutet sich an und ergibt damit eine Bestätigung der formalen Analyse von Überführungswärmen in gemischten Leitern.

Abb. 8: Zeitaufgelöste Messung (10 sec/ Meßpunkt) der partiellen elektronischen Thermospannung an AgCl (Verbindung mit kleiner elektronischer Überführungszahl); Die thermische Entmischung (Soret-Effekt) muß anhand der elektronischen Thermokraft verfolgt werden.



(e) Erste zeitaufgelöste Messungen der partiellen elektronischen und ionischen Thermokraft wurden an geeigneten Modellsubstanzen durchgeführt (AgCl und  $\alpha\text{-Ag}_{2+8}\text{Se}$  [V3]). Ein Problem ist hierbei die möglichst schnelle und reproduzierbare Erzeugung eines Temperaturgradienten im zu untersuchenden Kristall. Eine einfache Zusatzheizung (Laser oder Widerstandsheizung) auf einer Seite des Kristalls führt immer zur unerwünschten Anhebung der mittleren Temperatur. Zur Erzeugung eines geeigneten Temperaturgradienten muß die andere Seite des Kristalls gekühlt werden. Für niedrige Temperaturen wurde deshalb ein besonderer Probenhalter konstruiert, der mit Hilfe eines thermostatisierten Kühlkreislaufs und einer lokalen Zusatzheizung die symmetrische Absenkung bzw. Anhebung der Temperatur an den Kristallenden erlaubt. Auf diese Art und Weise konnte die Gültigkeit unserer formalen Vorhersage einer kinetischen "Thermokraft-

Hysteresis" bestätigt werden, s. Abb. (7) und (8). Damit wird es möglich, die Überführungswärme einer mobilen Komponente mittels eines einzigen Experimentes zu bestimmen.

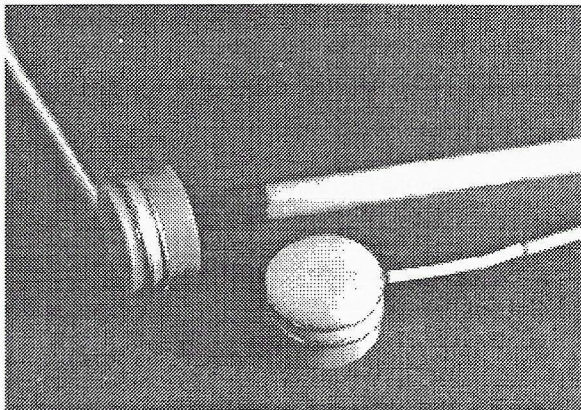


Abb. 9: Im laufenden Projekt konstruierte Sonden für die Messung ionischer Thermokräfte von Oxiden auf der Basis von Zirkonoxid als Festelektrolyt.

(f) Nach verschiedenen gescheiterten Versuchen zur Bestimmung der Überführungswärme in den Übergangsmetalloxiden  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  und  $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$  werden gegenwärtig weitere Versuche durchgeführt. Hierzu soll - in Analogie zu den Messungen des Soret-Effektes in  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  - die partielle ionische Thermokraft zeitaufgelöst mit ionischen Sonden gemessen werden. Zur Realisierung dieses Experimentes mußten zwei grundlegende experimentelle Probleme gelöst werden: (i) Die Messung des Soret-Effektes verlangt ein bezüglich des Masseaustausches geschlossenes System. Im Falle der Übergangsmetalloxide bedeutet dies die Abdichtung der Kristalloberflächen mit einem möglichst gasdichten und gleichzeitig inerten Material. Zur Lösung dieses Problems lassen wir die gewünschten Oxidkristalle während ihrer Bildung aus den Elementen in ein Rohr aus Aluminiumoxid hineinwachsen. Platinkontakte werden während des Wachstums vom Kristall umschlossen und bilden die späteren elektrischen Ableitungen. (ii) Zur Messung der ionischen Thermospannung mußten möglichst kleine Potentialsonden mit innerer Potentialreferenz auf der Basis eines sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten entwickelt werden. Um die Abreaktion der notwendigen chemischen Potentialreferenz in Form eines  $\text{Ni}|\text{NiO}$ - oder  $\text{Cu}_2\text{O}|\text{CuO}$ -Gemisches durch Sauerstoffein- oder -ausdiffusion zu verhindern, müssen diese Potentialsonden möglichst gasdicht konstruiert sein. In Abb. (5) ist die von uns konstruierte Elektrode dargestellt. Durch Kombination von Glas- und Golddichtungen wurde ein hohes Maß an elektrochemischer Stabili-



tät erreicht. Die dargestellte Elektrode ist in der Lage, das Sauerstoffpotential ohne Bereitstellung einer gasförmigen Potentialreferenz bis zu Temperaturen von 1050 °C zu messen.

Während zur Bestimmung der Überführungswärme in den halbleitenden Oxiden CoO und FeO die ionische Thermokraft mit aufwendig konstruierten Sonden gemessen werden muß, genügt zur Bestimmung der Überführungswärme in YSZ (yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid) prinzipiell die zeitaufgelöste Messung der elektronischen Thermokraft. Auch hier ist allerdings ein für den Sauerstoffaustausch vollkommen abgeschlossener Kristall notwendig. Mit Hilfe eines speziellen Glases gelang die Einbettung eines ZrO<sub>2</sub>-Einkristalls samt Thermoelementen und Elektroden in einen Glaskörper. Experimente zur Bestimmung der Überführungswärme des Sauerstoffs in YSZ laufen gegenwärtig.

#### 4. Vergleiche mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs und Reaktionen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit auf die eigenen Arbeiten

Aus Sicht der Autoren gibt es neben den eigenen hier dargestellten Arbeiten nur wenige weitere experimentelle Arbeitsgruppen (Prof. H.-I. Yoo, Seoul/Korea; Prof. Ratkje, Trondheim/Norwegen), die sich gegenwärtig mit der Thermodiffusion in Ionenkristallen beschäftigen [6,7]. Im Mittelpunkt der Arbeiten von Yoo und Mitarbeitern stehen allerdings eher Messungen elektronischer Thermokräfte zur Charakterisierung der Defektstruktur keramischer Materialien, die auch von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt werden. Ratkje und Mitarbeiter beschäftigen sich u.a. mit Wärmeeffekten in Brennstoffzellen, die nicht zuletzt durch den Peltier-Effekt an den stromdurchflossenen Elektroden hervorgerufen werden. Die experimentelle Bestimmung der Überführungswärmen steht bei diesen Untersuchungen in der Regel nicht im Vordergrund.

Die eigenen Arbeiten erweitern den bisherigen Wissenstand auf dem Gebiet der Thermodiffusion auf zweierlei Weise. Zum einen wurden neue experimentelle Wege zur Bestimmung von Überführungswärmen demonstriert, zum anderen wurden systematische Messungen von Überführungswärmen in kristallinen Modellsystemen als Funktion von Temperatur und Defektkonzentrationen durchgeführt. Es fanden sich in der Literatur bisher nur wenige Arbeiten, in denen die Thermodiffusion in gemischtleitenden Ionenkristallen quantitativ studiert wurde (vgl. [8-10]). Die Überführungswärme der mobilen Komponente wurde in diesem Arbeiten entweder überhaupt nicht oder nur exemplarisch bei einer einzigen Temperatur und Zusammensetzung bestimmt.

Ein enger Kontakt, der auch vom DAAD/British Council finanziell unterstützt wurde, besteht mit einer theoretischen Arbeitsgruppe am Dept. of Theoretical Chemistry der University of Oxford (Prof. A. B. Lidiard / Dr. Grout / C. Jones). Das Ziel dieser Arbeitsgruppe ist es, durch molekulardynamische Simulationen ein besseres Verständnis der Überführungswärme zu erlangen. Die ersten Ergebnisse von Berechnungen der Überführungswärme einer Leerstelle in festem Argon zeigen deutlich, daß die Überführungswärme nicht mit der Aktivierungsenergie des springenden Defektes identisch ist [11]. Dieses Ergebnis wird von unseren experimentellen Beobachtungen gestützt. Darüberhinaus gehende Schlüsse bezüglich der Identität der Überführungswärme können zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht gezogen werden.

### 5. Offene Fragen

Wie auch zu Beginn des Projektes ist zum jetzigen Zeitpunkt die Frage nach der Interpretation der Überführungswärme von Gitterdefekten ein ungelöstes Problem. Das abgeschlossene Projekt konnte aber eine Reihe von wichtigen Aspekten der Thermodiffusion klären und führte zu interessanten Beobachtungen der Abhängigkeit der Überführungswärme von der Temperatur und der Defektkonzentration.

Ein wichtiges Ergebnis des abgeschlossenen Projektes ist die experimentelle Beobachtung von "Reaktionswärme-Extrema" in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die experimentelle Demonstration dieses Extremums gelang für den Fall des elektronischen Gleichgewichts im System  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$ . Es stellt sich nunmehr die Frage, ob es gelingt, ein Reaktionswärmemaximum auch für ein ionisches Defektgleichgewicht zu demonstrieren. Als Modellsystem bietet sich das System  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  an, das als Funktion des Metallgehaltes einen Übergang von Zwischengitterleitung zu Leerstellenleitung zeigt.

Messungen des ionischen Peltiereffektes an Phasengrenzen des Typs  $\text{AgI}|\alpha\text{-AgI}$  sind nicht gelungen. Der Ladungstransport über die Phasengrenze führt zu starken Degradationserscheinungen und unter geeigneten Bedingungen sogar zu periodischen Schwankungen des Phasengrenzwiderstands. Dies wiederum führt zu starken Schwankungen der Widerstandswärme, die eine zuverlässige Messung des sehr kleinen Peltier-Effektes unmöglich machen. Die im abgeschlossenen Projekt erzielten Erfahrungen lassen es aber als aussichtsreich erscheinen, den ionischen Peltiereffektes an den Phasengrenzen  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}|\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$  oder  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}|\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  zu studieren.

Von den vorgesehenen Arbeiten ist der größte Teil erfolgreich abgeschlossen worden. Eine Reihe von experimentellen Arbeiten wurde über den ursprünglich vorgesehenen Rahmen hinaus durchgeführt. Ein bisher noch nicht abgeschlossener Teil des Projektes ist die experimentelle Bestimmung der Überführungswärmen in Oxiden. Nachdem erst eine Reihe schwieriger experimenteller Probleme gelöst werden mußte, rückt die erfolgreiche Untersuchung von Oxiden allerdings in greifbare Nähe.

Ein weiteres Problem, das zukünftigen Arbeiten vorbehalten ist, stellt die Untersuchung der thermischen Diffusion und Entmischung in ternären Systemen dar. Hierzu finden sich trotz der materialwissenschaftlichen Bedeutung nur sehr wenige experimentelle Arbeiten.

### Literatur

- [1] S. R. de Groot and P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics  
North-Holland, Amsterdam 1962
- [2] A. R. Allnatt und A. B. Lidiard, Atomic Transport in Solids  
Cambridge University Press, Cambridge
- [3] H. Wever, Elektro- und Thermotransport in Metallen  
Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1973
- [4] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 55, Suppl. C5  
Springer Verlag, Berlin 1968, S. 147
- [5] C. Wagner, Progr. Solid State Chem. 7 (1972) 1
- [6] H. I. Yoo und J.-H. Hwang, J. Phys. Chem. Sol. 53 (1992) 973
- [7] D.-L. Kim und H.-I. Yoo, Solid State Ionics 81 (1995) 119
- [8] F. Millot und P. Gerdanian, J. Nucl. Mater. 116 (1983) 55
- [9] H. Rickert und C. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67 (1963) 621
- [10] S. Miyatani, J. Phys. Soc. Jpn. 24 (1968) 328
- [11] C. Jones, P. Grout und A. B. Lidiard, Phil. Mag. Lett. 74 (1996) 217

Veröffentlichungen von Ergebnissen des laufenden SFB-Projektes:

- [V1] J. Janek, Thermal Diffusion in Crystalline Binary Compounds with Narrow Range of Homogeneity: I. A New Experiment for the Determination of the Heat of Transport, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99, 920 (1995)
- [V2] J. Janek und C. Korte, Cross Effect Between Heat and Matter Fluxes in Mixed Conducting Solids - Definition of the Heats of Transport, Z. Phys. Chem. 196, 187 (1996)
- [V3] J. Janek und C. Korte, Experimental Study of the Soret Effect in Mixed Conductors by the Measurement of Ionic and Electronic Thermopower, Solid State Ionics 92, 193 (1996)
- [V4] J. Janek und C. Korte, Thermal diffusion in Crystalline Binary Compounds with Narrow Range of Homogeneity: II. Stationary Thermal Diffusion in  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99, 932 (1995)
- [V5] C. Korte und J. Janek, Thermal Diffusion in Crystalline Binary Compounds with Narrow Range of Homogeneity: III. Experimental Study of the Soret Effect in  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100, 425 (1996)
- [V6] J. Janek und C. Korte, Matter Transport in Temperature Gradients - The Heat of Transport of Silver in  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S, Solid State Ionics 85 (1996) 305
- [V7] C. Korte und J. Janek, Nonisothermal Transport Properties of  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S: Partial Thermopowers of Electrons and Ions, the Soret Effect and the Heat of Transport, J. Phys. Chem. Solids (1997), in Druck

	<u>Bewilligung</u>
1994	87.600 DM
1995	92.800 DM
1996	71.800 DM
	<u>                    </u>
Gesambewilligung	<u><u>252.200 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt A22

Thema: Heterogenreaktionen einfacher Silikate

Leiter: Prof. Dr. Klaus Dieter Becker

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität  
Braunschweig

1. Kenntnisstand bei der Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Über die Kinetik und die Mechanismen einfacher silikatbildender Reaktionen vom Typ  $2\text{AO} + \text{SiO}_2 = \text{A}_2\text{SiO}_4$  ist bis jetzt nur wenig bekannt (Schmalzried 1981, 1995). Quantitative Untersuchungen waren zum Zeitpunkt der Antragstellung lediglich am  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (Borchard und Schmalzried, 1971, 1972; Windhager und Borchardt, 1975; Lerch und Laqua, 1988) am  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (Duckwitz und Schmalzried, 1971) und am  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  (Hardel und Strocka, 1969) mit klassischen, festkörperchemischen Methoden durchgeführt worden. Hier wurden in der Regel parabolische Zeitgesetze für das Wachstum der Schichtdicken nach  $(\Delta z)^2 = 2k_p t$  gefunden, wobei  $k_p$  die parabolische Geschwindigkeitskonstante darstellt. Im Fall von  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  hingegen konnten Duckwitz und Schmalzried (1971) zeigen, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion einer linearen Kinetik folgte.

In eigenen Vorarbeiten konnte gezeigt werden, daß es im Falle des Eisensilikates Fayalit,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , möglich ist, den Fortgang der Bildungsreaktion bei hohen Temperaturen *in situ* mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie zu verfolgen (Becker et al., 1992). Dazu wird eine dünne Schicht Eisen auf eine Quarzscheibe aufgebracht, die dann zum Wüstit,  $\text{FeO}$ , oxidiert wird. Danach erfolgt die Reaktion mit dem  $\text{SiO}_2$  zum Fayalit. Das Mössbauersignal des  $\text{FeO}$  ist infolge der schnellen Diffusion der Eisenionen in dieser Phase stark verbreitert (Anand und Mullen, 1973) und tritt daher bei der Auswertung nicht störend in Erscheinung. Die integra-

Die Intensität des Fayalitsignals ist direkt proportional zur Stoffmenge der entstandenen Produktphase. Auf diese Weise kann die Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und anderen experimentellen Bedingungen bestimmt werden.

Neben der Ermittlung der bis dato unbekanntenen Bildungskinetik des Eisensilikats stand besonders die Aufklärung des Bildungsmechanismus dieser einfachen Inselsilikatverbindung im Zentrum des Interesses. Diese Identifizierung ist bisher in keinem der untersuchten Fälle eindeutig gelungen (s.u.). Weiterhin sollte geprüft werden, ob die Anwesenheit von Spuren von  $H_2O$  Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit hat. Solche Einflüsse sind aus zahlreichen geologischen Prozessen bekannt. Hier kann in Spuren vorhandenes Wasser Reaktionen um Größenordnungen beschleunigen. Desweiteren sollte durch Einsatz von Quarzglas der Einfluß der Kristallinität des eingesetzten  $SiO_2$  auf die Kinetik der Reaktion überprüft werden. Welche Rolle dem Transport über die Gasphase, bzw. dem mechanischen Kontakt der Ausgangsstoffe zukommt, sollte ebenfalls studiert werden.

## 2. Angewandte Methoden

Der Fortgang der Reaktion wurde mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie in Transmissionsgeometrie untersucht. Mit Hilfe dieser spektroskopischen Methode ist es möglich, die Bildung des Fayalits bei hohen Temperaturen direkt zu verfolgen (Becker et al., 1992).

Als Ausgangsstoffe wurden  $SiO_2$ -Einkristallscheibchen bzw.  $SiO_2$ -Glasscheibchen verwendet. Sie hatten einen Durchmesser von 15mm und eine Dicke von  $200\mu m$ . Die Scheiben wurden in einer Sputteranlage (Leybold Univax) mit einer ungefähr  $10\mu m$  dicken Eisenschicht versehen. Die genaue Schichtdicke wurde nach dem Sputtern bestimmt. Der Frage, ob der Kontakt zwischen FeO und  $SiO_2$  entscheidend für die Reaktionskinetik ist, und ob ein direkter Kontakt überhaupt erforderlich ist, wurde in Experimenten nachgegangen in denen Eisenfolien bzw. Eisenoxidpulver auf den Quarz gelegt, bzw. leicht angedrückt zur Reaktion gebracht wurden.

Die Proben wurden dann unter reduzierenden Bedingungen (Gasgemisch mit 95% Ar/5% H<sub>2</sub>) direkt in der Mössbauer-Hochtemperaturmeßzelle auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurden die Sauerstoffpartialdrücke mit CO/CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemischen eingestellt. Wie zu erwarten, erfolgte dabei die Oxidation des Eisens zum Wüstit sehr schnell. Nach beendeter Reaktion wurde ein Querschnitt der Proben angefertigt, poliert und mittels einer Elektronenstrahlmikrosonde (Cameca) untersucht. So konnte die Morphologie der Phasengrenze SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und die Schichtdicke des gebildeten Produkts festgestellt werden. Weiterhin wurden mit der Elektronenstrahlmikrosonde quantitative Analysen über den gesamten Querschnitt der jeweiligen Probe angefertigt. Dabei sollte geprüft werden, ob und wie weit Eisenionen in den Quarz bzw. Siliciumionen in das Eisenoxid eindiffundiert sind. Die Phasengrenzen waren in allen Fällen scharf (1-2 µm). Eisen konnte für Eindringtiefen größer als einige µm im SiO<sub>2</sub> ebensowenig nachgewiesen werden wie Silicium im Eisenoxid.

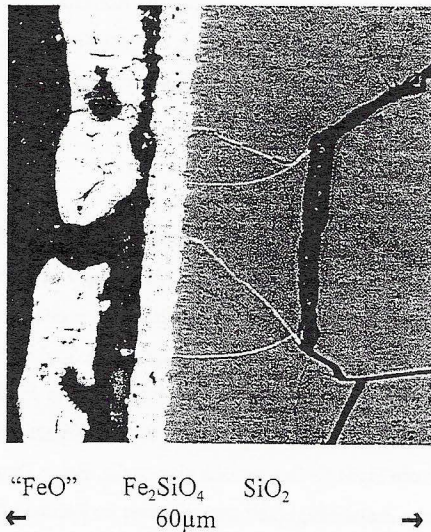


Abb. 1 Probe nach Reaktion; rechts das SiO<sub>2</sub>, in der Mitte die Fayalitausscheidung, links eine Mischung aus Magnetit und Hämatit



Naturgemäß gibt die in den Mössbauerexperimenten beobachtete Zeitabhängigkeit der Signalintensität nur Aufschluß über den reaktionsbedingten Umsatz, das Ausmaß der Produktbildung. Aus der Zeitabhängigkeit des Umsatzes kann bei bekannter Schichtdicke zu Reaktionsende auf die Zeitabhängigkeit der Schichtdicke bei wähernder Reaktion geschlossen werden. Geschwindigkeitskonstanten für die Schichtbildung können hieraus unter der Voraussetzung ermittelt werden, daß kompakte Produktschichten mit ebenen Grenzflächen entstehen. Daß dies im vorliegenden Fall gegeben ist, wurde durch die nachgeschalteten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sichergestellt. Abbildung 1 zeigt eine Probe nach Ende der Mössbauerexperimente. Ob die in der mikroskopischen Abbildung deutlich erkennbare Abtrennung der Fayalit- von der ehemaligen Wüstit-Schicht auf beim Abkühlen auftretende Spannungen zurückzuführen ist, oder ob die Trennung der beiden Schichten bereits bei wähernder Reaktion erfolgte, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Es ist uns nicht gelungen, die FeO-Schicht unverändert auf Raumtemperatur abzukühlen; bei Raumtemperatur haben wir immer nur eine Mischung von Magnetit und Hämatit nachweisen können. Wir vermuten daher, daß die Abtrennung der Eisenoxidschicht beim Abkühlen geschieht - infolge der unvermeidlich durchlaufenen Phasengebiete und der damit verbundenen großen Änderungen der Kristallzusammensetzung.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

Die Mössbauerexperimente wurden im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1100°C bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt. Abbildung 2 zeigt Beispiele für die bei 900°C beobachteten zeitabhängigen Spektren. Der strukturlose, breite Untergrund rührt vom FeO her und kann ohne Probleme von den Fayalitbeiträgen zum Spektrum separiert werden. Abbildung 3 zeigt die Zeitabhängigkeit der integralen Intensität der Fayalitsignale für zwei verschiedene Experimente bei 900°C. Hier wurde der Sauerstoffpartialdruck einmal durch ein CO/CO<sub>2</sub>, einmal durch ein H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gasgemisch eingestellt. Beide Datensätze zeigen eine näherungsweise parabolische Zeitabhängigkeit und stimmen im Rahmen der experimentellen Streuungen gut überein, so daß ein Einfluß von Wasserdampf auf die Reaktionskinetik hier nicht nachweisbar ist. Zum gleichen Schluß führen auch Messungen, die bei 1000°C

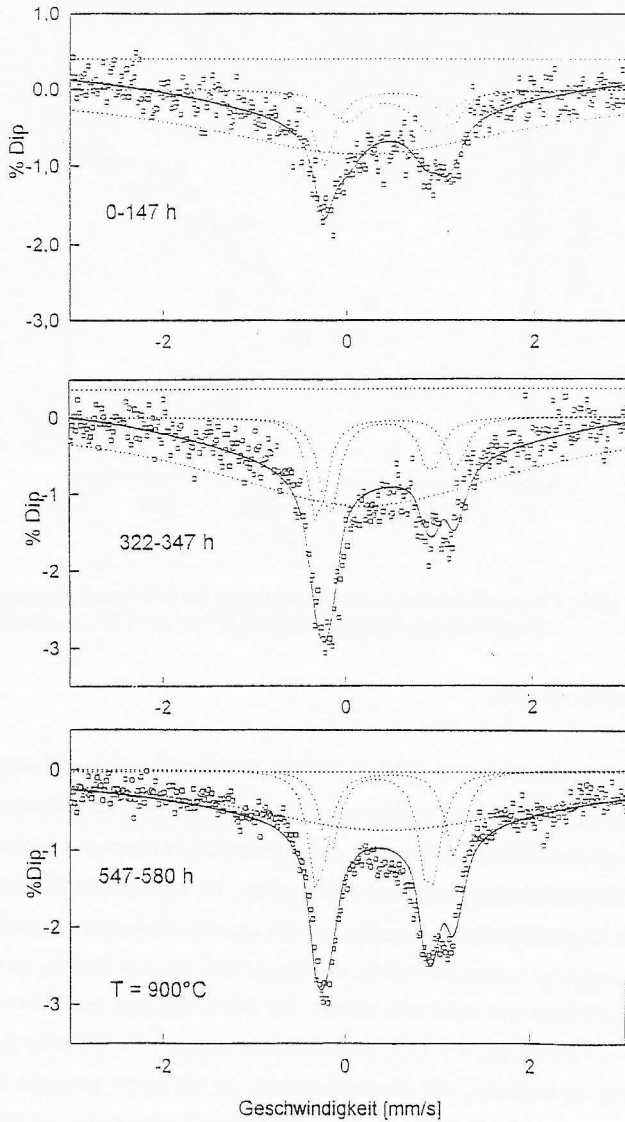


Abb. 2 In-situ Mössbauerspektren der Bildung von Fayalit  
 $T = 900^{\circ}\text{C}$ ,  $\log(p\text{O}_2) = -15,5$

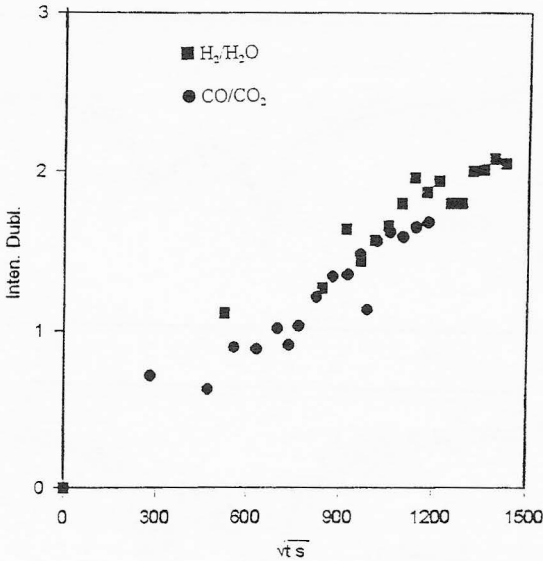


Abb. 3 Integrale Intensität der Fayalitbildung bei 900°C und Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes mit H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bzw mit CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen

durchgeführt wurden.

Im Prinzip können aus der Abhängigkeit der Reaktionskinetik vom Sauerstoffpartialdruck wichtige Hinweise auf die Mechanismen von Festkörperreaktionen erhalten werden, da die Komponentendiffusionskoeffizienten, die  $k_p$  wesentlich bestimmen, charakteristische Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten aufweisen sollten. Im vorliegenden Fall ist der Bereich, in dem der Sauerstoffpartialdruck variiert werden kann allerdings sehr eingeschränkt. Diese Beschränkung folgt aus der Bedingung, daß sowohl FeO als auch Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bei den eingestellten Versuchsbedingungen stabil sein müssen. Bei 900°C erstreckt sich dieser Bereich von  $\log p_{O_2} = -14$  bis  $\log p_{O_2} = -16,5$ , bei 1100°C von  $\log p_{O_2} = -11$  bis  $\log p_{O_2} = -14$ . Dabei ist zudem zu bedenken, daß die Partialdrücke nur mit einem gewissen Raster eingestellt werden können. Wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, kann innerhalb der Fehlergrenzen keine Abhängigkeit der isothermen Reaktionsgeschwindigkeit vom

$k_p$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	$\log(p\text{O}_2)$	T [ $^\circ\text{C}$ ]	
$4 \cdot 10^{-13}$	-16	898	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
$5 \cdot 10^{-13}$	-15,5	900	
$2 \cdot 10^{-12}$	-15	920	auf Glas
$1,6 \cdot 10^{-12}$	-14	995	
$2 \cdot 10^{-12}$	-15	996	
$1,5 \cdot 10^{-12}$	-14,5	1000	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
$1 \cdot 10^{-12}$	-13	1000	
$2 \cdot 10^{-12}$	-14	1018	
$1 \cdot 10^{-12}$	-14	1027	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
$6 \cdot 10^{-12}$	-14	1049	
$1 \cdot 10^{-12}$	-12	1096	

Tab.1 Parabolische Geschwindigkeitskonstanten

Sauerstoffpartialdruck festgestellt werden. Dies steht im krassen Widerspruch zu den Untersuchungen von Fislser und Mackwell (1994), die eine Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von Fayalit von der Form  $k_p = k_0 p_{\text{O}_2}^m$  beobachtet haben, wobei m mit  $m \approx -0,17 \approx -1/6$  angegeben wird. In Anbetracht der Probleme, die bei den von Fislser und Mackwell (1994) ausgeführten klassisch-festkörperchemischen Experimenten auftreten (für jede angegebene Geschwindigkeitskonstante müssen Schichtdickenmessungen an mehreren möglichst identischen  $\text{FeO}/\text{SiO}_2$ -Paaren durchgeführt werden), darf man dieses numerische Ergebnis nicht überbewerten; trotzdem scheint das Ergebnis von Fislser und Mackwell signifikant von unserem ( $m \approx 0$ ) verschieden zu sein. Tabelle 1 ist ebenfalls zu entnehmen, daß die Bildungsgeschwindigkeit bei Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -Glas größer ist als bei Einsatz von einkristallinem  $\text{SiO}_2$ . Ergebnisse von Experimenten mit aufliegenden Metallfolien, in denen nur ein leichter mechanischer Kontakt zwischen den Reaktanden bestand, sind nicht aufgenommen, da hier keine meßbare Reaktion

beobachtet wurde. Ein guter diffusiver Kontakt zwischen den Reaktanden scheint also erforderlich. Der Transport von kationischen Komponenten über die Gasphase spielt offenbar keine wesentliche Rolle bei der Fayalitbildung.

Im Reaktionsprodukt sind die Komponentenflüsse infolge der einzuhaltenden Elektroneutralitätsbedingung gekoppelt. Diese Flußkopplung hat zur Folge, daß das Schichtdickenwachstum bei drei diffusiblen Komponenten (hier: Fe, Si, O) durch diejenige Komponente bestimmt wird, deren Diffusionskoeffizient zwischen dem der beiden anderen liegt. Aus Untersuchungen des Ionentransports im Mischsystem  $(\text{FeMg})_2\text{SiO}_4$  ist bekannt, daß die zweiwertigen Kationen vermittels von Leerstellen wandern (s. z.B. Buening und Busek, 1973; Sockel, 1974; Hermeling und Schmalzried, 1984; Nakamura und Schmalzried, 1983; Becker et al., 1992). Für diesen Diffusionsmechanismus sagt man einen Diffusionskoeffizienten der Form  $D = D_0 p_{\text{O}_2}^m$  mit einem m-Wert von  $1/6 \leq m \leq 1/5$  voraus. Der exakte m-Wert hängt von nur schwer kontrollierbaren Details der eingestellten Gleichgewichte ab. m-Werte dieser Größe werden experimentell durch die vorstehend zitierten Autoren gut bestätigt. Für die Leerstellendiffusion von Si im Silicium-Teilgitter wird  $m=1/3$  vorausgesagt. Falls diese Mechanismen geschwindigkeitsbestimmend für die Bildungsreaktion von Fayalit wären, sollten entsprechende Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet werden. Negative Wert für m sind typischerweise für Diffusionsmechanismen zu erwarten, an denen positiv geladenen Gitterfehler beteiligt sind. Für die Zwischengitterdiffusion von Eisen- bzw. Siliciumionen sagt man  $m=-1/6$  bzw.  $-1/3$  voraus, für die Leerstellendiffusion von Sauerstoffionen  $m=-1/6$ . Fisler und Mackwell (1994) erklären ihr Ergebnis ( $m \approx -1/6$ ) als durch parallele Diffusion von Eisen- und Sauerstoffionen bedingt. Um die Größenordnung der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten erklären zu können, müssen sie allerdings annehmen, daß der Sauerstoff über Korngrenzen diffundiert. Hier bleibt völlig offen, ob und warum die Korngrenzendiffusion von Sauerstoff eine Partialdruckabhängigkeit aufweisen sollte, wie sie für den Leerstellendiffusionsmechanismus von Sauerstoffionen im Kristallvolumen vorhergesagt wird.

Im Fall des analogen  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  haben Lerch und Laqua (1988) die gleiche Beobachtung bei

der Untersuchungen der Bildungsreaktion gemacht wie wir sie im Fall des  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  gemacht haben. Lerch und Laqua (1988) beobachteten die Unabhängigkeit der Bildungskinetik vom Sauerstoffpartialdruck für Produktschichten im Probeninneren. Am Probenrand wird dagegen eine deutliche Partialdruckabhängigkeit von  $k_p$  gefunden). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt hier mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu - im Gegensatz zur Beobachtung von Fisler und Mackwell am Fayalit. Lerch und Laqua (1988) schlagen als Erklärung vor, daß die inneren Phasengrenzen so abgeschlossen seien, daß sich die externen Sauerstoffaktivitäten an den reagierenden Grenzflächen nicht einstellen können. Im übrigen halten sie, ebenso wie schon Borchardt und Schmalzried (1972) einen Mechanismus mit gegensinniger Diffusion von Eisen und Silicium für den wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus für die Bildung des Kobaltsilikats. Dabei sollen die Eisenionen mit Hilfe eines Leerstellenmechanismus', die Siliciumionen mittels Zwischengitterdiffusion wandern. In unserem Fall ist die FeO-Schicht durch Oxidation von aufgesputtertem Eisen erzeugt worden. Wie Abb. 1 zeigt, ist Fayalit fest auf  $\text{SiO}_2$  aufgewachsen so daß diese Phasengrenze für Gastransport nicht zur Verfügung steht. Wenn auch an der Phasengrenze  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  während der Reaktion der Zutritt der externen Gasatmosphäre unterbunden ist, könnten auch in unserem Fall Bedingungen vorliegen, wie sie von Lerch und Laqua für den Fall des Cobaltsilikats vermutet werden.

Auch in einem weiteren Punkt sind die Ergebnisse von Fisler und Mackwell im Kontext der für das analoge  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  vorliegenden Befunde nur schwer zu verstehen. Fisler und Mackwell (1994) geben für die Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten einen Wert von etwa  $540 \text{ kJmol}^{-1}$  an. Eine solch hohe Aktivierungsenergie erscheint unwahrscheinlich. Zum Vergleich kann der für  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  berichtete Wert von  $377 \text{ kJmol}^{-1}$  (Borchardt und Schmalzried, 1972) herangezogen werden. Dieser Wert paßt wesentlich besser mit dem von uns für  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ermittelten Wert von ca.  $250 \text{ kJmol}^{-1}$  zusammen. Abbildung 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Fayalit.

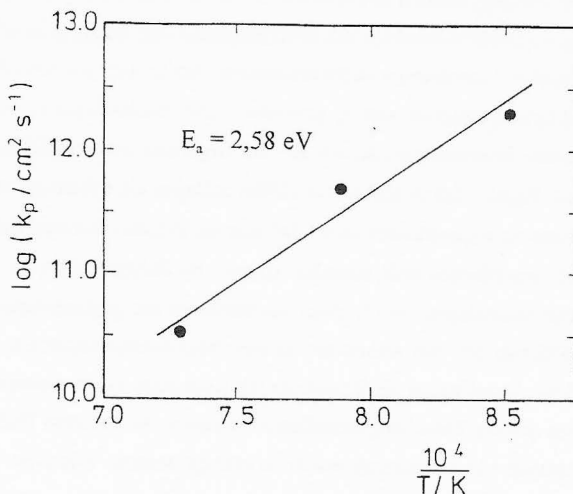


Abb. 4 Temperaturabhängigkeit der parabolischen Gleichgewichtskonstante

#### 4. Offene Fragen

Offene Fragen ergeben sich insbesondere im Zusammenhang mit der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Bildungsreaktion von Fayalit, bzw. allgemeiner von Orthosilikaten vom Typ  $\text{A}_2\text{SiO}_4$ . Diese Frage ist deshalb von grundlegendem Interesse, da der Partialdruckabhängigkeit in der Regel wesentliche Einsichten in die mikroskopischen Mechanismen von Transport und Reaktivität verdankt werden. In dieser spektroskopischen Arbeit wird eine partialdruckunabhängige Bildungskinetik von Fayalit festgestellt. Dieser Befund steht im Widerspruch zur einzigen anderen an dieser Verbindung durchgeführten Untersuchung der Bildungsreaktion (Fisler und Mackwell, 1994), befindet sich aber in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Lerch und Laqua (1988) am analogen  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Allerdings finden diese Autoren die  $p_{\text{O}_2}$ -unabhängige Bildungskinetik nur im Probeninneren, während am am Probenrand, der der externen Gasatmosphäre ausgesetzt ist, eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpotential gefunden wird. Unseres Wissens ist dies die erste Beobachtung dieser Art im Zusammenhang mit Bildungsreaktionen des hier zur Diskussion stehenden einfachen Typs A

+ B = AB. Die Situation wird nun dadurch noch unübersichtlicher, daß Lerch und Laqua im Fall des Kobaltsilikats eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem  $p_{O_2}$  berichten, während Fisler und Mackwell in ihren Experimenten am Eisensilikat eine Abnahme der Geschwindigkeit mit steigendem Sauerstoffpotential beobachten.

In Anbetracht der bei den Bildungsreaktionen der Eisen- und Kobaltorthosilikate zu Tage getretenen Diskrepanzen und unvermuteten Komplikationen scheint uns eine Wiederholung der klassisch-festkörperchemischen Experimente erforderlich. Hier müssten einerseits die Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen von Fisler und Mackwell und der vorliegenden Mössbauer-Untersuchung aufgeklärt, andererseits die angesichts der Ähnlichkeit des Eisen- und des Kobaltsilikats zutage liegenden Differenzen - insbesondere das unterschiedliche Vorzeichen(!) von  $m$  - geklärt und möglichst ausgeräumt werden. Ein ähnlicher Klärungsbedarf besteht auch hinsichtlich der großen Diskrepanzen in der Temperaturabhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten. Ebenfalls wäre zu untersuchen, ob die von Lerch und Laqua am  $Co_2SiO_4$  beobachtete verschiedenartige Reaktivität im Probeninneren und am Probenrand auch bei anderen Bildungsreaktionen von Orthosilikaten auftritt.

Die Orthosilikate zählen neben den besser untersuchten Spinellen zu den wenigen Gruppen ionischer Festkörper deren Bildungsreaktionen quantitative untersucht worden sind. Wir halten die hier zutage tretenden offenen Fragen daher für so wesentlich und die Grundlagen unseres Verständnisses von Festkörperreaktionen berührend, daß wir die Arbeiten zur Bildungsreaktion von Orthosilikaten auch nach Auslaufen des SFB 173 fortführen werden. Wir planen dabei die Wiederholung der klassisch-festkörperchemischen Experimente mit einer Ausweitung der Untersuchungen auf  $Mn_2SiO_4$ ,  $Ni_2SiO_4$  und  $Ca_2SiO_4$ .

#### Literatur

- Anand, A.; J.G.Mullen (1973) Phys. Rev. B. **8** 3112  
 Andersson, K., G.Borchardt, S.Scherrer, S.Weber (1989) Z. Anal. Chem. 333  
 Becker, K.D., S.Dreher, S.Wißmann (1992) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96** 1778  
 Borchardt, G., H.Schmalzried (1971) Z. Phys. Chem. NF **74** 265



- Borchardt, G., H.Schmalzried (1972) Ber. dtsh. keram. Ges. **49** 395
- Brinkmann, W.Laqua (1986) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90** 680
- Buesning, D.K., P.R. Buseck (1973) J Geophys. Res. **79** 6852
- Duckwitz, C.A., H.Schmalzried (1971) Z. Phys. Chem. NF 173
- Fisler, D.K., S.J.Mackwell (1994) Phys. Chem. Min. **21** 156
- Hardel, K., B.Strocka (1969) Z. Phys. Chem. NF **67** 8
- Hermeling, J., H.Schmalzried (1984) Phys. Chem. Min. **11** 161
- Lerch, K., W. Laqua (1988), unveröffentliche Ergebnisse; K. Lerch, Diplomarbeit, Universität Giessen
- Nakamura, A., H.Schmalzried (1983) Phys. Chem. Min. **10** 27
- Nakamura, A., H.Schmalzried (1984) Ber.Bunsenges. Phys. Chem. **88** 140
- Schmalzried, H. Solid State Reactions, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S.110
- Schmalzried, H. Chemical Kinetics of Solids, VCH 1995, S.356
- Sockel, H.G., (1974) In: M. S.Seltzer, R.T.Jaffe Defects and Transport in Oxides, Plenum Press, New York, S. 341
- Windhager, H.J., G.Borchardt (1975) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79** 1115

	<u>Bewilligung</u>
1994	81.000 DM
1995	68.800 DM
1996	73.000 DM
	<u>                    </u>
Gesamtbewilligung	<u>222.800 DM</u> =====

Abschlußbericht zum Teilprojekt A23

Thema: Teilchenbewegung und Relaxationen in glasigen,  
kristallinen und nanostrukturierten Ionenleitern

Leiter: Prof. Dr. Paul Heitjans  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Universität Hannover

### 1. Kenntnisstand bei der Antragsstellung und Ausgangsfragestellung

Strukturell un- und fehlgeordnete Ionenleiter wie Gläser und defektreiche Kristalle zeigen durchweg ein anomales Transportverhalten, was sich in Abweichungen spektroskopischer Meßgrößen von den Vorhersagen der jeweiligen Standardtheorien manifestiert. In diesen ungeordneten Festkörpern nimmt die mittlere quadratische Diffusionsweite des diffusiven Teilchentransportes statt linear sublinear mit der Zeit (in einem bestimmten Intervall) zu

$$\langle r^2 \rangle \sim t^{1-n}, \quad (0 < n < 1)$$

Damit ist der Diffusionskoeffizient  $D(t)$  eine Funktion der Zeit. Bei Messungen äußern sich die Anomalien folgendermaßen [1]:

$$\sigma'(\omega) \sim \omega^{n_\sigma}, \quad (0 < n_\sigma < 1)$$

Statt einer frequenzunabhängigen Leitfähigkeit ergibt sich bei der Impedanzspektroskopie eine Dispersion des Realteils der AC-Leitfähigkeit. Auch im Imaginärteil des elektrischen Moduls  $M''(\omega) \sim \omega \varepsilon_0 Z'$  ( $Z'$ : Realteil der Impedanz) zeigt sich die Anomalie statt eines dem

Debye-Modell entsprechenden symmetrischen Peaks

$$M'' \sim \frac{\omega\tau_\sigma}{1+(\omega\tau_\sigma)^2}$$

erhält man einen unsymmetrischen Peak mit einem niedrigeren Maximalwert und einer größeren Halbwertsbreite.  $\tau_\sigma$  ist die Leitfähigkeitsrelaxationszeit, die als Reziprokwert der Frequenz, bei der  $M''$  maximal ist, definiert wird ( $\tau_\sigma = \omega_{\max}^{-1}$ ) [2,3].

Die NMR-Spin-Gitter-Relaxationsrate  $T_1^{-1}$  zeigt entgegen der Theorie nach Bloembergen, Purcell und Pound [4]

$$T_1^{-1} \sim \frac{\tau_{NMR}}{1+(\omega\tau_{NMR})^2} + \frac{4\tau_{NMR}}{1+(2\omega\tau_{NMR})^2}$$

( $\tau_{NMR} \sim \exp(E_{NMR}/kT)$ , inverse Hüpfrate der Atome)

in der Auftragung  $\log T_1^{-1}$  vs  $1/T$  bei vielen ungeordneten Festkörpern keinen symmetrischen sondern einen unsymmetrischen Peak mit einer kleineren Steigung auf der Tieftemperaturflanke. Außerdem ist häufig entgegen der Theorie eine subquadratische Temperaturabhängigkeit

$$T_1^{-1} \sim \omega^{-2+n_{NMR}}, \quad (0 < n_{NMR} < 1)$$

auf der Tieftemperaturflanke zu beobachten. Dieses anomale Verhalten der Leitfähigkeitsrelaxation sowie der Spin-Gitter-Relaxation lässt sich über die nichtexponentielle Korrelationsfunktion nach Kohlrausch-Williams-Watts [5,6]

$$G(t) \sim \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (0 < \beta < 1)$$

annähern, weshalb diese Funktion als Merkmal eines „universellen dynamischen Verhaltens“ fehl- und ungeordneter Ionenleiter mit korrelierter, nicht zufälliger Ionenbewegung gelten kann.

Theoretische Ansätze beschäftigen sich entweder mit der Bewegung von Einzelteilchen in einem System mit struktureller Unordnung [7,8] oder mit den Wechselwirkungen, wie z.B. Coulombkräften, vieler beweglicher Teilchen [5,9]. Monte-Carlo-Simulationen können die erwähnten Anomalien von  $T_1^{-1}$  nur bei gleichzeitiger Berücksichtigung von Wechselwirkungen und Unordnung vollständig modellieren [10-12]. Die Simulationen ergeben, daß die Exponenten  $n_\sigma$  und  $n_{NMR}$  verschieden sind.

Da zwar experimentelle Einzelarbeiten zu Relaxationsanomalien in homogen ungeordneten Festkörpern, aber kaum systematische Untersuchungen über den Einfluß der Unordnung einerseits und der (Ionen)Wechselwirkungen andererseits (zum Zeitpunkt der Antragsstellung) existierten, war das Ziel dieses Teilprojektes die Durchführung systematischer, vergleichender Messungen an kristallinen, teilkristallinen und nichtkristallinen Modellsystemen mit mehr oder weniger abgeschirmter Coulombladung der beweglichen Ionen.

Nanostrukturierte Ionenleiter als noch wenig untersuchte Systeme mit heterogener Unordnung (nanometergroße kristalline Körner und stark fehlgeordnete Grenzschichten) können als "Mittler" zwischen kristallinen und glasigen Festkörpern möglicherweise weitere Erkenntnisse zum Einfluß der Unordnung liefern. Als experimentelle Methoden sollen die NMR- und Impedanzspektroskopie im Radiofrequenzbereich sowie das NMR-Puls-Feldgradienten-Verfahren zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen der mikroskopischen Teilchenbewegung und dem makroskopischen Transport beitragen.

## 2. Angewandte Methoden

### 2.1 Methoden zur Untersuchung der Ionendynamik

#### 2.1.1 Festkörper- NMR

Die Methode der Kernmagnetischen Resonanz (NMR) bedient sich der Tatsache, daß jedes Teilchen, welches einen quantenmechanischen Spin sowie eine Ladung besitzt, auch ein magnetisches Moment hat. Über dieses Moment tritt der Spin mit magnetischen Feldern in Wechselwirkung. Bringt man ein Ensemble von Kernspins I in ein statisches Magnetfeld  $B_0$ , so wird die Energieentartung der  $2I+1$  Unterzustände aufgehoben. Im thermischen Gleichgewicht

sind die Unterzustände gemäß der Boltzmannverteilung besetzt. Durch die Ungleichbesetzung kommt es zu einer Spinpolarisation und damit zu einer makroskopischen Magnetisierung der Probe. Durch Einstrahlung eines HF-Feldes können Übergänge hervorgerufen werden. Nach Abschalten des HF-Feldes relaxiert (Spin-Gitter-Relaxation) das System mit einer charakteristischen Zeitkonstante. Es besteht ein Zusammenhang zwischen den Bewegungsprozessen in der Probe und der Spin-Gitter-Relaxation. Deshalb ist es möglich, die im Experiment bestimmte Spin-Gitter-Relaxationszeit mit den den Bewegungsprozess charakterisierenden Größen wie Aktivierungsenergie, Diffusionskoeffizient und Sprungrate zu verknüpfen.

### 2.1.2 Feldgradienten-NMR

Will man mit Hilfe der Spin-Gitter-Relaxation Diffusionskoeffizienten bestimmen, ist die Kenntnis eines geeigneten Modelles notwendig. Da diese Modelle die mikroskopischen Vorgänge bei der Diffusion beschreiben, nennt man den mit der Spin-Gitter-Relaxation bestimmten Diffusionskoeffizienten mikroskopischen Diffusionskoeffizienten, um ihn vom makroskopischen bzw. Tracerdiffusionskoeffizienten zu unterscheiden.

Messungen der Spin-Echo-Dämpfung im magnetischen Feldgradienten machen hingegen eine direkte, modellunabhängige Ermittlung des Diffusionskoeffizienten möglich, der dem Tracerdiffusionskoeffizienten entspricht.

Um die räumliche Verschiebung von Teilchen nachweisen zu können, muß man "Orte unterscheiden" können. Dies wird durch Anlegen eines Magnetfeldes mit ortsabhängiger Feldstärke realisiert. Diese Ortmarkierung ist um so effektiver, je größer die Gradientenstärke ist. Es ist möglich, Selbstdiffusionskoeffizienten im statischen Feldgradienten (SFG) sowie auch im gepulsten Feldgradienten (PFG) zu messen.

Für Messungen im statischen Feldgradienten können die starken Gradienten in den Streufeldern von kommerziellen supraleitenden Magneten genutzt werden. Dort findet man Gradienten in der Größenordnung von 60 T/m. Im statischen Feldgradienten zu messen, bedeutet allerdings, die

Anwesenheit des Gradientenfeldes während des gesamten Experimentes akzeptieren zu müssen. Dies bedingt die Notwendigkeit der breitbandigen Anregung des Spinsystems (hohe Sendeleistung) sowie der breitbandigen Aufnahme des Echosignals (schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis).

Diese Nachteile hat die PFG-NMR nicht, da dort der Feldgradient während der Anregung und der Signalaufnahme ausgeschaltet wird. Allerdings kann man die An- bzw. Ausschaltflanke der Gradientenpulse nicht beliebig steil machen. Deshalb ist im Rahmen der Echopulsfolge immer ein gewisser Mindestabstand der Pulse notwendig. Bei Systemen mit langsamer Diffusion und schneller transversaler Relaxation ( $T_2$ -Relaxation), ist die Dämpfung der Echoamplitude (gewünschter Messwert) bestimmt durch die Relaxation. Festkörper bei Raumtemperatur sind in der Regel solche Systeme. Diffusion kann dann nicht mehr nachgewiesen werden. In diesem Fall ist die SFG-NMR im Vorteil. Mit der SFG-NMR sind in Hannover makroskopische Selbstdiffusionskoeffizienten bis hinab zu  $10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s gemessen worden.

#### PFG-Entwicklungsstand

Messungen im gepulsten Feldgradienten sind mit großem technischen Aufwand verbunden. Die Erzeugung der Gradientenpulse der Stärke 50 T/m und mehr in einer Zusatzspule sowie die Synchronisation eines herkömmlichen NMR Spektrometers mit den elektronischen Komponenten der Pulsfeldgradientenerweiterung erfordern große technische Erfahrung. Aber auch der Bau eines speziellen Probenkopfes, der mechanisch entkoppelt mit der Gradientenspuleinheit in die Raumtemperaturbohrung eines Kryomagneten passen muß, ist nicht trivial.

Es wurde von einer externen Elektronikfirma (PMB-Elektronik ProduktionsGmbH) ein spezielles Netzteil entwickelt, das die nötige Leistung zur Erzeugung der Gradientenpulse liefern kann. Da die Gradientenspule eine große Induktivität besitzt, muß das Netzteil in der Lage sein, die großen Spannungsspitzen vor allem beim Ausschalten des Gradientenpulses zu verarbeiten. Außerdem muß sichergestellt sein, daß trotz einer Veränderung des Ohmschen Widerstandes der Gradientenspule bei Erwärmung die Gradientenstärke konstant bleibt. Diese hohen Anforderungen müssen für Gradientenpulsdauern von ca. 1 ms erfüllt werden.

Durch die freundliche Unterstützung des MPI für Festkörperforschung in Stuttgart konnte der Probenkopf und die Gradientenspuleinheit zum Großteil in der hauseigenen Werkstatt fertiggestellt werden. Da aber auch extrem schwer zu verarbeitende Materialien, wie z.B. Macor, eingesetzt wurden, konnte auf die Erfahrung von auswärtigen Firmen nicht ganz verzichtet werden.

Mit diesem Probenkopf wird es möglich sein, Messungen im Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und 900 K durchzuführen.

#### 2.1.4 Impedanzspektroskopie

Unter Verwendung eines von der  $\beta$ -NMR-Arbeitsgruppe leihweise zur Verfügung gestellten RF-Impedanzanalysators HP4191A wurde mit dem Aufbau eines Impedanzspektrometers für den Radiofrequenzbereich begonnen. Der Meßbereich des Analysators von 1-1000 MHz ermöglicht den direkten Vergleich von Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen mit NMR-Spin-Gitterrelaxationsmessungen bei einer typischen Frequenz von etwa 100 MHz. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Leitfähigkeitsrelaxationszeit  $\tau_c$  häufig erst bei höheren Temperaturen einen mit der aus den NMR-Spin-Gitterrelaxationsmessungen extrahierten Korrelationszeit  $\tau_{NMR}$  vergleichbaren Wert hat. Folglich gehört auch die Konstruktion einer Temperiereinheit zum Aufbau des Spektrometers.

Bei Frequenzen oberhalb von 15 MHz kann aufgrund von Leitungswiderständen, Leitungsinduktivitäten und Streukapazitäten nicht mehr mit der im SFB etablierten Brückenmethode (HP4192A-Auto Balancing Bridge) gemessen werden. Stattdessen wird beim HP4191A-RF-Impedanzanalysator die Impedanz  $Z$  einer Probe durch die Messung der Reflexion

(charakterisiert durch den Reflexionsfaktor  $\Gamma$ ) einer elektromagnetischen Welle an der Probe bestimmt.

$$Z \sim \frac{1+\Gamma}{1-\Gamma}$$



Mit dem gelieferten Analysator und Zubehör können nur Messungen an luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Proben bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Da aber die Temperaturabhängigkeit ein wichtiger Parameter bei der Bestimmung des Transportverhaltens von Festkörpern ist, sollte die Probe temperiert werden können. Der Testport des Analysators sollte nicht wärmer als Raumtemperatur werden, deshalb muß die Probe durch eine luftgefüllte koaxiale Übertragungsleitung thermisch entkoppelt werden [13]. Die Geometrie dieser „Airline“ muß an die charakteristische Impedanz  $Z_0$  des Gerätes (hier  $Z_0 = 50 \Omega$ ) angepaßt werden, damit die Meßergebnisse nicht durch Reflexionen an der Übertragungsleitung und durch Leitungsverluste verfälscht werden.

Eine insgesamt 90 cm lange Airline wurde in der Institutswerkstatt gebaut. Die jeweils 15 cm langen Teile werden durch Muffen zusammengehalten, an einer dieser Muffen ist eine Platte festgeschweißt, die es ermöglicht, eine Glaskuppel aufzusetzen, in der die Probe durch geheizte Gasströme ( $N_2$ , Preßluft) temperiert wird (200 K - 370 K).

Der Analysator wird für 51 Frequenzen mit Hilfe dreier Eichkomponenten (0  $\Omega$ -, 0 S- und 50  $\Omega$ -Abschluß) normalerweise am Testport kalibriert. Wird die Apparatur durch eine Übertragungsleitung erweitert, so kann diese Meßanordnung an der neuen Meßebeke kalibriert werden, die Messungen sollten dann aber bei den Eichfrequenzen durchgeführt werden. Zur Verringerung von Leitungsverlusten aufgrund des Skineffektes ist es ratsam, die Airline zu vergolden. (Da die Vergoldung einzelner Teile teurer ist als die Vergoldung vieler Teile auf einmal, soll damit gewartet werden, bis der gesamte Aufbau auch für hohe Temperaturen fertig ist.) Dennoch wurde die Qualität der (unvergoldeten) selbstgebauten Airline überprüft, indem sie stufenweise (15 cm, 30 cm, 45 cm, ..., 90 cm) zusammengebaut und jede Länge kalibriert wurde. Die Gesamtapparatur läßt sich bei Frequenzen bis zu 100 MHz zufriedenstellend kalibrieren, was durch Messungen an den Eichkomponenten gezeigt wurde.

Damit bei höheren Temperaturen gemessen werden kann, müssen einige der kommerziellen Teile modifiziert werden. Unter anderem muß in dem (PC7-)Stecker auf der Hochtemperaturseite der Airline das Kunststoffdielektrikum durch ein temperaturbeständigeres Material ersetzt werden. Dabei müssen die jeweiligen Dielektrizitätskonstanten der möglichen Ersatzmaterialien berücksichtigt werden, da sich bei gleichbleibender Steckergeometrie die

Impedanz im Bereich des Steckers ändert, was zu ungewollten Reflexionen führt. Probehalter wurde eine Korundscheibe in den Stecker eingesetzt. Trotz der mit  $\epsilon_0 = 9,34$  [14] relativ hohen Dielektrizitätskonstanten und gleichbleibender Geometrie ließ sich die Störung durch Kalibration bei Frequenzen bis zu 100 MHz beseitigen.

Mit dem bisher vorhandenen und beschriebenen Aufbau lassen sich nur Messungen an luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Proben bei Temperaturen von 200 K bis 370 K durchführen. Für Messungen bei höheren Temperaturen und unter Schutzgas bzw. Vakuum wird z.Zt. eine Anordnung konzipiert und gebaut, die weitere Modifikationen (Ersatz der temperaturempfindlichen Bauteile) beinhaltet.

## 2.2 Probenpräparation und -charakterisierung

Ein Schwerpunkt dieses Teilprojektes während der letzten Antragsperiode war die Untersuchung der Ionendynamik und Struktur in nanokristallinen Keramiken wie  $\text{LiNbO}_3$  [15] und  $\text{Li}_2\text{O}$  [16]. Zur Herstellung derartiger Proben steht eine Kugelmühle vom Typ SPEX 8000 zur Verfügung. Die mechanische Belastung der polykristallinen Ausgangsmaterialien bewirkt eine Korngrößenreduktion bis in den unteren Nanometerbereich. Dies impliziert eine heterogene Struktur des nanokristallinen Produktes, bestehend aus kristallinem Korninneren und ausgedehnten nichtkristallinen Grenzflächenbereichen, denen bis zu 50% der Atome einer Probe angehören können [17]. Zur umfassenden Charakterisierung dieser Materialien reichen die unter 2.1 vorgestellten Methoden allein nicht aus. Daher wurde auf die Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen zurückgegriffen: Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Proben konnten DTA/TG-Messungen am Institut für Bodenkunde durchgeführt werden. Dort stand darüber hinaus eine XRD-Apparatur zur Verfügung, mit der routinemäßig die Korngrößen der nanokristallinen Substanzen bestimmt wurden. Ergänzende Informationen lieferten die am Institut für Mineralogie angefertigten TEM-Aufnahmen, welche über die XRD-Untersuchungen hinaus Aussagen hinsichtlich der Art der erzeugten Defektstruktur zulassen.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

#### 3.1 Tracerdiffusionskoeffizienten in Festkörpern mittels NMR im statischen Feldgradienten

Die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der mikroskopischen Teilchenbewegung und dem makroskopischen Transport mit der Feldgradientenmethode machte eine systematische Untersuchung der Leistungsfähigkeit der Statischen- sowie der Puls-Feld-Gradienten NMR (SFG bzw. PFG-NMR) notwendig. Im Rahmen der Doktorarbeit von P. Duwe [18] wurden Messungen im statischen Feldgradienten in Hannover durchgeführt und mit PFG-Daten verglichen, die teilweise in der Literatur vorhanden waren, teilweise in Leipzig ermittelt wurden. Zu diesem Zweck wurden Substanzen gewählt, die einerseits vergleichsweise gut bekannt und vermessen, andererseits gut geeignet sind, die Leistungsfähigkeit der SFG-NMR im Vergleich mit der PFG-NMR, besonders bei langsamer Diffusion und kleiner transversaler-Relaxationszeit ( $T_2$ ), zu demonstrieren.

Als Substanzen dienten Glycerin ( $^1\text{H}$ -Diffusion), die intermetallische Verbindung  $\beta\text{-Li}_x\text{-Al}_{1-x}$  in verschiedenen Zusammensetzungen ( $^7\text{Li}$ -Diffusion) und Lithiummetall ( $^7\text{Li}$ -Diffusion).

Das System Glycerin läßt durch geringe Temperaturvariation eine große Variation im Diffusionskoeffizienten zu, außerdem treten bei tiefen Temperaturen kurze  $T_2$ - Zeiten auf. Damit läßt sich der mögliche Meßbereich der SFG-NMR bzw. PFG-NMR anhand einer Substanz mit großer Signalstärke vergleichsweise einfach feststellen. Der Diffusionskoeffizient wurde mittels der Protonenresonanz über ein Temperaturintervall von 270 K bis 390 K gemessen. Er variierte von  $9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  bis  $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Die transversale Relaxationszeit lag für  $T = 270 \text{ K}$  bei  $T_2 = 3,5 \text{ ms}$ . Dies ist ein Bereich, in dem Messungen mit PFG-NMR bereits mit großen Schwierigkeiten verbunden sind.

Der schnelle Ionenleiter  $\beta\text{-Li}_x\text{-Al}_{1-x}$  wurde anhand von zwei Proben unterschiedlicher Zusammensetzungen untersucht. Eine Probe wies mit  $x = 0,53$  Lithiumüberschuß gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung ( $x = 0,50$ ) auf, eine mit  $x = 0,47$  Lithiumunterschluß. Die Lithiumunterschlußprobe ( $x = 0,47$ ) wurde über einen Temperaturbereich von 270 K bis 390 K untersucht. Es wurde ein Diffusionskoeffizient zwischen  $6,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $5,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  gemessen. Die Temperaturabhängigkeit läßt sich durch ein Arrheniusgesetz mit  $E_a = (1,7 \pm 0,1)$

eV und  $D_0 = (8,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  beschreiben. Die Lithiumüberschußprobe ( $x = 0,53$ ) wurde zwischen 320 K und 380 K untersucht. Der Diffusionskoeffizient variiert zwischen  $4,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Auch hier läßt sich  $D(T)$  durch ein Arrheniusgesetz mit  $E_a = (0,25 \pm 0,02) \text{ eV}$  und  $D_0 = (4,1 \pm 2,9) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  beschreiben. Es besteht weitgehende Übereinstimmung mit den von Clausen [19,20] aus Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate an den identischen Proben gewonnenen Daten. Der Wert  $E_a$  der Lithiumunterschlußprobe fügt sich weithin zwanglos in die aus der Literatur bekannten Daten [21- 23] ein.

Die Messungen des Diffusionskoeffizienten von  ${}^7\text{Li}$  in Lithiummetall erstreckten sich über ein Temperaturintervall von 320 K bis 445 K. Dabei variiert der Diffusionskoeffizient von  $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  bis  $8,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Bei  $T = 320 \text{ K}$  liegt  $T_2$  bei 3,2 ms. Der hier gemessene Wert  $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  stellt den absolut kleinsten Diffusionskoeffizienten dar, der im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten läßt sich durch ein Arrheniusgesetz mit der Aktivierungsenergie  $E_a = (0,57 \pm 0,1) \text{ eV}$  und dem Vorfaktor  $D_0 = (2,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  beschreiben. Diese Ergebnisse zeigen, daß eine Erweiterung des Temperaturintervalles, in dem der Tracerdiffusionskoeffizient von Lithiummetall mittels Gradienten-NMR gemessen werden kann, um 20 K nach unten gegenüber den PFG-Messungen von Feinauer [24] möglich ist. Der dabei gemessene kleinste Tracerdiffusionskoeffizient ist nahezu eine Dekade kleiner als der kleinste mittels PFG ermittelte Wert.

Anhand der Messungen an Glycerin und Lithiummetall wird der spezifische Vorteil der SFG-NMR gegenüber der weitverbreiteten PFG-NMR bei der Messung kleiner Diffusionskoeffizienten trotz kurzer  $T_2$ -Zeiten deutlich.

Die SFG-Messungen zeigen, daß bereits mit Standardgeräten erfolgreich Messungen des Tracerdiffusionskoeffizienten mittels SFG-NMR durchgeführt werden können. Die Methode bietet sich zum einen als "low cost"-Alternative zur PFG-NMR an, sofern das Labor über einen Kryomagneten verfügt. Es ist naheliegend, die SFG-NMR als methodische Ergänzung für den Fall schneller transversaler Relaxation zu betrachten.

Die Messungen wurden bei einem Feld von  $B_0 = 4,7 \text{ T}$  mit einem Oxford-Kryomagneten durchgeführt. Der magnetische Feldgradient betrug dabei etwa 40 T/m. Gesteuert wurde das

Experiment mit einem Bruker MSL 100 Spektrometer mit einer Pulsleistung von 200 W und einer maximalen Datenaufnahmerate von 2,5 MHz.

### 3.2 Lithiumniobat, $\text{LiNbO}_3$

#### 3.2.1 XRD-Untersuchungen zur Korngrößenbestimmung nanokristalliner Proben

Im Falle des  $\text{LiNbO}_3$  wurden in einem Korundmahlset durch Variation der Mahldauern von 0.5 h bis 128 h systematisch nanokristalline Proben mit unterschiedlichen Korngrößen hergestellt. Die Verwendung eines Stahlmalsets führt zu vergleichbaren Resultaten. Die mit zunehmender Mahldauer einhergehende Verbreiterung der Linien in den Röntgendiffraktogrammen dient als Maß für die Korngrößenreduktion [25]. Bereits nach etwa 16 h wird gemäß Fig. 1 ein Sättigungsverhalten mit einem Grenzwert von etwa 23 nm in der Korngröße beobachtet. Diese Untersuchungen dienten zunächst der Auswahl einer nanokristallinen Probe für die weitere Charakterisierung durch TEM und DTA sowie anschließende umfangreiche NMR-Messungen. Entscheidende Kriterien für eine geeignete nanokristalline Probe sind dabei eine möglichst kleine Korngröße, und damit eine hohe Defektkonzentration, bei gleichzeitig minimaler Verunreinigung der Probe durch das Mahlset aufgrund des unvermeidbaren Abriebs.

#### 3.2.2 TEM-Aufnahmen: Korngrößenbestimmung und Struktur der Proben

Die Auswertung der TEM-Aufnahmen ergab für das polykristalline  $\text{LiNbO}_3$  eine Korngröße im Bereich von etwa 600 nm bis 6  $\mu\text{m}$ . Nach 16 h Mahldauer wurde dagegen ein Wert von 27 nm und damit eine gute Übereinstimmung mit den XRD-Ergebnissen beobachtet. Zudem zeigt sich eine sehr feinkörnige Struktur der nanokristallinen Probe, so daß auf das Vorliegen eines durch Großwinkelkorngrenzen dominierten Materials geschlossen werden kann. Der Einfluß von Verzerrungen auf die Linienbreiten der XRD-Peaks kann deshalb vernachlässigt werden. Damit scheint das Kugelmahlen ähnliche Produkte zu liefern wie das "klassische" Edalgaskondensationsverfahren.

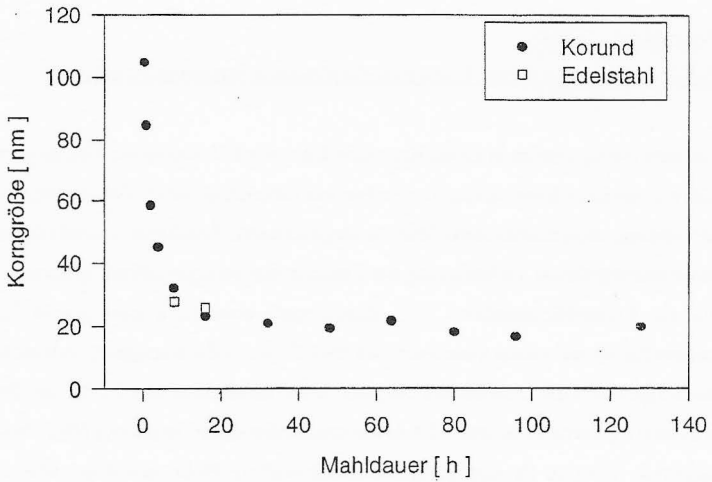


Fig. 1: Die aus XRD-Messungen bestimmten Korngrößen der durch Kugelmahlen hergestellten nanokristallinen  $\text{LiNbO}_3$ -Proben als Funktion der Mahldauer.

### 3.2.3 DTA/TG-Messungen zur thermischen Stabilität

Die Defektstruktur nanokristalliner Materialien ist anfällig gegen erhöhte Temperaturen. Da jedoch Bewegungskenngrößen wie die Aktivierungsenergie nur aus temperaturabhängigen NMR-Messungen gewonnen werden können, ist es notwendig, sich im Vorfeld derartiger Untersuchungen über die thermische Stabilität der Proben zu informieren. Auf diese Weise kann ein Ausheilen der Defektstruktur vermieden und damit die Reproduzierbarkeit der NMR-Messungen sichergestellt werden. Die DTA-Kurven in Fig. 2 zeigen für nanokristallines  $\text{LiNbO}_3$  im Vergleich zum polykristallinen Ausgangsmaterial ab 510 K Korngrenzenrelaxationen und anschließendes Kornwachstum an [26]. Der geringe Massenverlust der nanokristallinen Probe ist vermutlich auf die Desorption von Wasser zurückzuführen, welches im Verlaufe der verschiedenen Präparationsschritte in den Defekten des normalerweise nicht hygroskopischen  $\text{LiNbO}_3$  angelagert wurde.

### 3.2.4 $^7\text{Li}$ -NMR: Spin-Gitter Relaxation im Laborkoordinatensystem ( $T_1$ )

Fehlende Literaturwerte machten auch am polykristallinen  $\text{LiNbO}_3$  umfangreiche NMR-Messungen notwendig. Sie stellen damit die benötigte Referenz zur Bewertung analoger Experimente am nanokristallinen Material dar. Durch frequenzabhängige Messungen am Ausgangsmaterial in einem Temperaturbereich von 300 K bis 1400 K ist im ortsfesten Laborsystem lediglich die diffusionsinduzierte Tieftemperaturflanke zugänglich, vgl. Fig. 3. Die Aktivierungsenergie des zugrunde liegenden Bewegungsprozesses berechnet sich zu 0.75 eV. Entsprechende Messungen am nanokristallinen Material im Temperaturbereich von 140 K bis 460 K, dargestellt in Fig. 4, zeigen eine Verschiebung der Tieftemperaturflanke zu niedrigeren Temperaturen, einhergehend mit einer auf 0.27 eV reduzierten Aktivierungsenergie. Die damit verbundene erhöhte Beweglichkeit wird den  $^7\text{Li}$ -Ionen in den Grenzflächenregionen zugeschrieben.

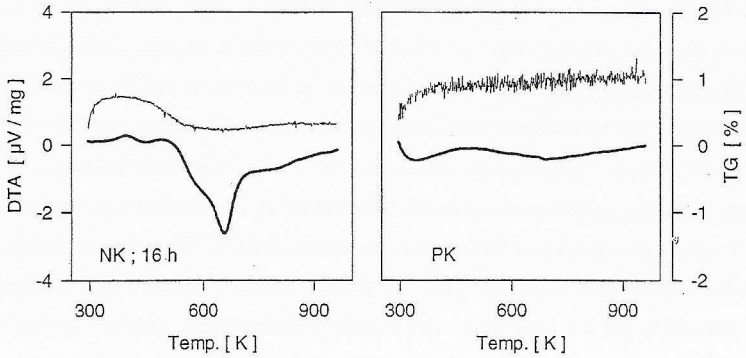


Fig. 2: DTA/TG-Kurven von nano- (NK) und polykristallinem (PK)  $\text{LiNbO}_3$  zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Proben. Die DTA-Kurven sind in Fettdruck dargestellt.



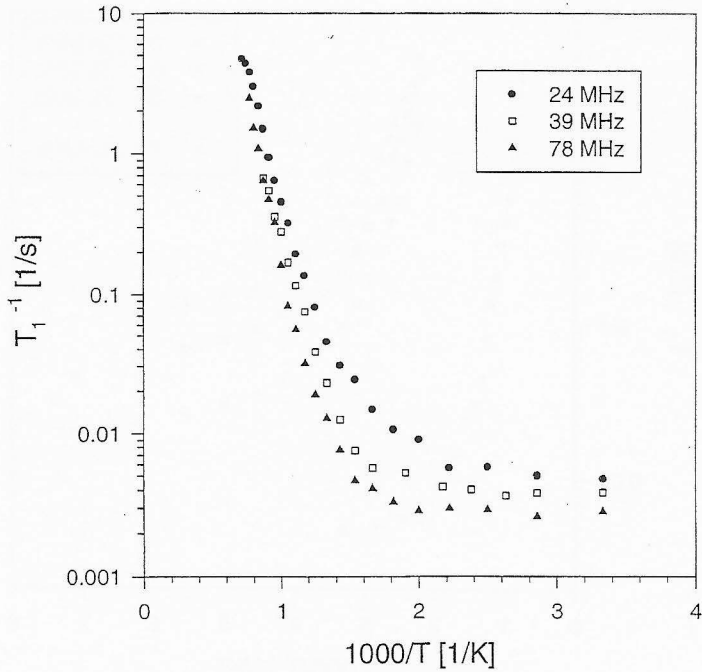


Fig. 3:  $T_1$ -Messungen an polykristallinem  $\text{LiNbO}_3$  bei drei verschiedenen Frequenzen.

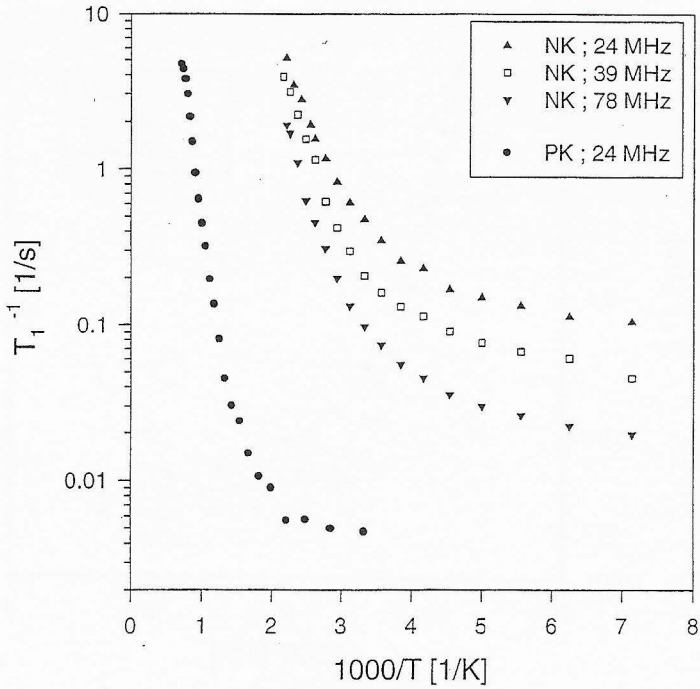


Fig. 4:  $T_1$ -Messungen an nanokristallinem (NK) LiNbO<sub>3</sub> bei drei verschiedenen Frequenzen. Zum Vergleich dient eine Meßreihe am polykristallinen (PK) Material.

### 3.2.5 $^7\text{Li}$ -NMR: Spin-Gitter Relaxation im rotierenden Koordinatensystem ( $T_{1\rho}$ )

Durch Messungen im rotierenden Koordinatensystem und damit niedrigeren Frequenzen werden durch eine Verschiebung der Ratenmaxima zu tieferen Temperaturen Teile der Hochtemperaturflanken zugänglich. Für das polykristalline  $\text{LiNbO}_3$  wird gemäß Fig. 5 ein asymmetrisches Maximum mit einer auf 0,88 eV erhöhten Aktivierungsenergie auf der Hochtemperaturflanke gefunden. Dieser langreichweitigen Bewegung steht in Übereinstimmung mit den Messungen im Laborsystem eine Aktivierungsenergie von 0,75 eV auf der Tieftemperaturflanke, entsprechend einer eher kurzreichweitigen Bewegung, gegenüber. Der starke Anstieg des Relaxationsraten-Untergrunds bei einem Übergang in das rotierende Koordinatensystem [27] macht demgegenüber allerdings die Bestimmung einer Aktivierungsenergie beim nanokristallinen Material unmöglich.

### 3.2.6 Die Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxationsraten

Das beim polykristallinen  $\text{LiNbO}_3$  im rotierenden Koordinatensystem beobachtete asymmetrische Maximum deutet bereits ein Abweichen vom BPP-Verhalten [28] an. Gleiches gilt für die beobachteten Frequenzabhängigkeiten auf der Tieftemperaturflanke, für die nach dem Standardmodell ein Wert von 2 erwartet wird. Sämtliche auf den Tieftemperaturflanken ermittelten Exponenten für Frequenzabhängigkeiten, sowohl für poly-, als auch für nanokristallines Material, liegen zwischen 1,1 und 1,5 und können damit im Rahmen des Sprungrelaxationsmodells [29] erklärt werden. Dieses berücksichtigt neben der strukturellen Unordnung den Einfluß der Coulombwechselwirkung zwischen den Ionen, was gegenüber dem BPP-Modell eine korrelierte Bewegung der Ionen bedingt. Unterstützt wird diese Interpretation zumindest für das polykristalline  $\text{LiNbO}_3$  durch die fehlende Frequenzabhängigkeit auf der Hochtemperaturflanke.

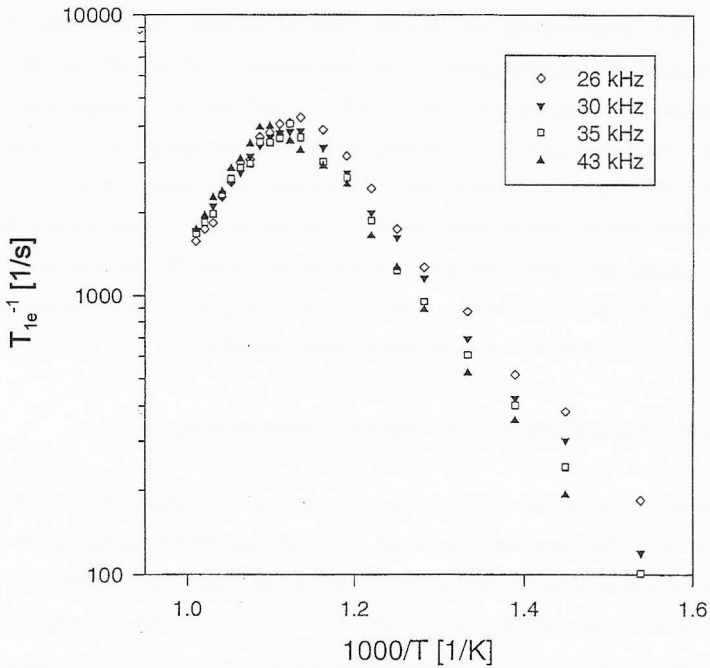


Fig. 5:  $T_{1e}$ -Messungen an polykristallinem  $\text{LiNbO}_3$  bei vier verschiedenen Frequenzen. Verdeutlicht werden soll die leichte Asymmetrie der Maxima sowie die auch bei schwachen Feldern erkennbare Frequenzabhängigkeit auf der Tieftemperaturflanke.

### 3.2.7 $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren: Linienformen

In Fig. 6 sind  $^7\text{Li}$ -NMR Spektren des poly- und nanokristallinen  $\text{LiNbO}_3$  einander gegenüber gestellt. Die unterschiedlichen Temperaturen erklären sich aus der Notwendigkeit, jeweils Systeme in "äquivalenten dynamischen Zuständen", d.h. bei gleicher Zentralliniensbreite, miteinander zu vergleichen. Bei tiefen Temperaturen zeigen poly- und nanokristalline  $\text{LiNbO}_3$ -Probe jeweils ein für Kerne mit Spin  $I = 3/2$  typisches NMR-Spektrum eines starren Gitters, wie in Abb. A, B dargestellt. Bei erhöhten Temperaturen offenbaren sich jedoch signifikante Unterschiede (Abb. C, D bzw. vergrößerte Ausschnitte Abb. E, F): Während die polykristalline Probe eine charakteristische bewegungsverschmälerte Zentrallinie aufweist, ergibt sich die entsprechende Linie im nanokristallinen Fall aus der Überlagerung zweier Anteile. Einem breiten, nicht verschmälerten Anteil ist eine bewegungsverschmälerte Komponente überlagert. Der breite Teil kann dabei den bei diesen Temperaturen noch unbeweglichen Ionen im Inneren der Kristallite zugeschrieben werden. Demgegenüber hat der schmale Anteil seine Ursache in den bereits beweglichen Ionen in den Grenzflächen. Die heterogene Struktur der Zentrallinie im nanokristallinen System kann demnach auf der Grundlage einer ebenfalls heterogenen Struktur der Probe erklärt werden. Diese Ergebnisse entsprechen den analogen NMR-Messungen an nanokristallinem  $\text{CaF}_2$  [31], welches nach dem Edalgaskondensationsverfahren hergestellt wurde. Diese Beobachtung legt nach den TEM-Aufnahmen erneut die Vermutung nahe, daß Edalgaskondensation und Kugelmahlen vergleichbare Produkte liefern.

### 3.2.8 $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren: Bewegungsverschmälung der Zentrallinie

Besonders auffällig ist der Einfluß der Defektstruktur auf die Ionenbewegung, wenn die Bewegungsverschmälung der Zentrallinie (Motional Narrowing) im Detail verfolgt wird, wie es Fig. 7 zeigt. Die Bewegung der Ionen in den Defekten bewirkt beim nanokristallinen  $\text{LiNbO}_3$  eine nahezu vollständige Verschmälung dieses Linienanteils in einem Temperaturbereich, in dem das polykristalline Material noch das Spektrum eines starren Gitters zeigt. Die ausgeprägte

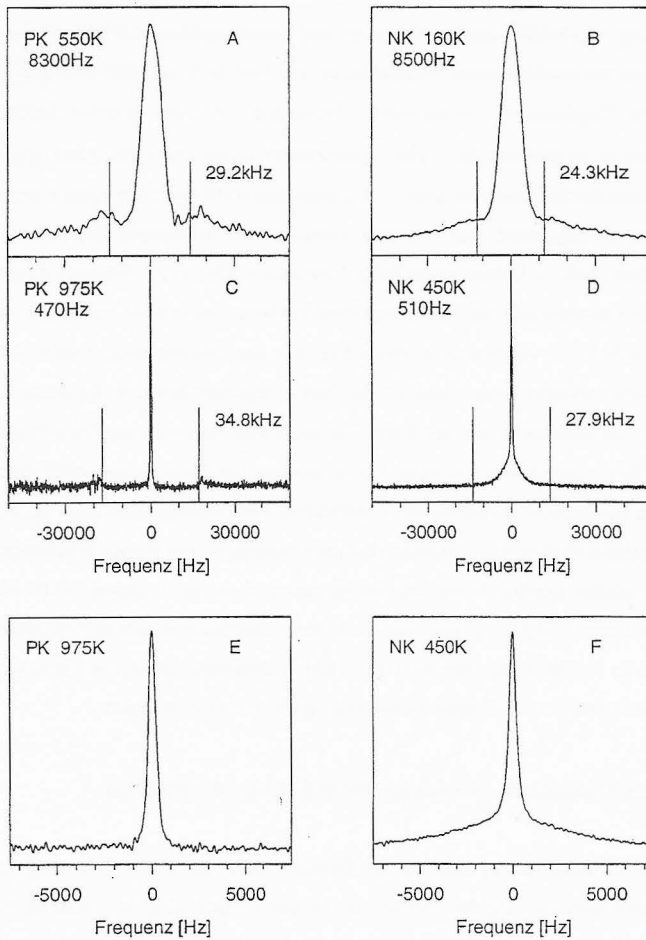


Fig. 6:  ${}^7\text{Li}$ -NMR Spektren von poly- (PK) und nanokristallinem (NK)  $\text{LiNbO}_3$ . Die vertikalen Linien entsprechen Quadrupolaufspaltungen nach [9].

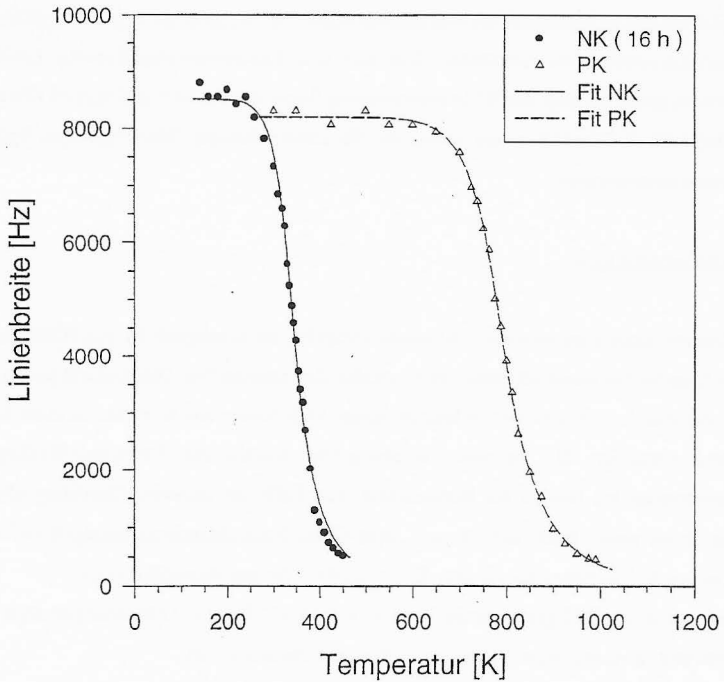


Fig. 7: Bewegungsverschmälerung der Zentallinienbreiten von poly- (PK) und nanokristallinem (NK)  $\text{LiNbO}_3$  bei 78MHz. Die Linien repräsentieren eine Anpassung der Meßwerte an eine Theoriefunktion [1]. Man erhält daraus die Aktivierungsenergien der Bewegungsprozesse.

Verschiebung der Tieftemperaturflanke in den Spin-Gitter-Relaxationsraten zu tieferen Temperaturen sowie die analoge Verschiebung der Bewegungsverschmälerung der Zentrallinie legen es im Falle des nanokristallinen Systems nahe, von einem "neuen" grenzflächengebundenen Bewegungsprozeß im Vergleich zum polykristallinen Ausgangsmaterial zu sprechen. Die aus der Linienverschmälerung bestimmten Aktivierungsenergien für die  ${}^7\text{Li}$ -Ionenbewegung liegen mit 0,83 eV und 0,26 eV für poly- und nanokristallines Material etwas höher als die entsprechenden Werte aus den Spin-Gitter-Relaxationsmessungen.

### 3.3 Lithiumoxid $\text{Li}_2\text{O}$

Im Rahmen einer Diplomarbeit [16] wurde überprüft, ob es möglich ist, mit Hilfe einer SPEX 8000-Kugelmühle nanokristalline Lithiumoxidproben herzustellen. Dabei wurde polykristallines  $\text{Li}_2\text{O}$  der Reinheit 99,9% 14,5 h lang in einem Mahlbecher aus Korund mit einer Kugel aus Korund gemahlen. Die mittlere Teilchengröße, welche aus Röntgendiffraktogrammen (aufgenommen im Institut für Bodenkunde) mit Hilfe der Scherrer-Gleichung abgeschätzt wurde, hatte einen Wert von 14 nm. Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen lieferten eine scheinbare Aktivierungsenergie von  $E_{a,nk} = 0,29$  eV für nanokristallines  $\text{Li}_2\text{O}$ .

M. Mousa et al. [32] geben einen Wert von 0,55 eV für die Aktivierungsenergie der  $\text{Li}^+$ -Wanderung in einem Pellet aus polykristallinem Lithiumoxid an.

### 4. Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs

In der Literatur wird mehrfach über NMR-Untersuchungen zur Größe der Quadrupolaufspaltung im  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum des  $\text{LiNbO}_3$  berichtet, z.B. [30, 33]. Die ausgeprägte Stöchiometrieabhängigkeit dieser Größe [33] verhindert jedoch einen direkten Vergleich der eigenen Messungen mit den Angaben anderer Autoren und erklärt auch die deutliche Abweichung der bisher veröffentlichten Werte untereinander. Die in den eigenen Spektren beobachtete Aufspaltung fügt sich jedoch in den durch die verschiedenen Literaturwerte



vorgegebenen Bereich ein. Über Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an  $\text{LiNbO}_3$  und daraus abgeleiteten Größen ist in der Literatur bisher noch nicht berichtet worden. Halstead [30] bestimmt aus der Bewegungsverschmälerung der Zentrallinie eine Aktivierungsenergie von 1,62 eV für die  $^7\text{Li}$ -Diffusion. Aufgrund des unzureichenden ihm zur Verfügung stehenden Datenmaterials muß dessen Wert auf etwa 0,8 eV korrigiert werden. Auch das Vorliegen eines zweiten von ihm postulierten Bewegungsprozesses kann nicht bestätigt werden. Die instruktivsten NMR-Messungen an nanokristallinem keramischem Material sind, wie oben bereits angesprochen, diejenigen an nanokristallinem  $\text{CaF}_2$ , wie sie in der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführt wurden. Sie zeigen analoges Verhalten der nach Edalgaskondensation und Kugelmahlen hergestellten nanokristallinen Materialien an.

### 5. Offene Fragen

Ein Vergleich der heterogenen strukturellen Unordnung nanokristalliner Materialien mit der homogenen strukturellen Unordnung, wie sie in glasigen bzw. amorphen Systemen gefunden wird, steht noch aus. Die Herstellung von glasigem  $\text{LiNbO}_3$  nach dem Roller-Quenching-Verfahren gelang trotz mehrerer Versuche aufgrund der dazu erforderlichen sehr hohen Abkühlraten [34] nicht. Mittlerweile liegt jedoch nach dem Sol-Gel-Verfahren auf chemischen Wege hergestelltes amorphes  $\text{LiNbO}_3$  vor, so daß die notwendigen Messungen in der näheren Zukunft durchgeführt werden können.

### Literatur

- [1] A. K. Jonscher, *Nature* **267** (1977) 673
- [2] C. T. Moynihan, L. P. Boesch, N. L. Laberge, *Phys. Chem. Glass.* **14** (1979) 122
- [3] M. Tatsumisago, C. A. Angell, S. W. Martin, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6968
- [4] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73** (1948) 679
- [5] K. L. Ngai, *Solid State Ionics* **5** (1981) 27
- [6] K. Funke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 955

- [7] J. C. Dyre, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2456
- [8] W. Schirmacher, *Solid State Ionics* **28** (1988) 129
- [9] K. Funke, *Z. Phys. Chem. NF* **154** (1987) 251
- [10] P. Maass, J. Petersen, A. Bunde, W. Dieterich, H. E. Roman, *Phys. Rev. Letters* **66** (1991) 52
- [11] J. Petersen, W. Dieterich, *Phil. Mag. B* **65** (1992) 231
- [12] A. Bunde, P. Maass, M. Meyer, *Physica A* **191** (1992) 433
- [13] R. Böhmer, M. Maglione, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 901
- [14] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 65th Edition (CRC Press, Boca Raton, Florida 1985)
- [15] D. Bork Dissertation, Hannover 1997
- [16] E. Tobschall, Diplomarbeit, Hannover 1995
- [17] R. W. Siegel, *Encyclopedia of Applied Physics* **11** (1994) 173
- [18] P. Duwe, Dissertation, Hannover 1995
- [19] D. Clausen, Dissertation, Hannover 1993
- [20] D. Clausen, I. Burmester, P. Heitjans, A. Schirmer, *Solid State Ionics* **70/71** (1994) 482
- [21] K. Kishio, J.R. Owers-Bradley, W.P. Halperin, J.O. Brittain, *J. Phys. Chem. Sol.* **42** (1981) 1031
- [22] K. Kishio, J.R. Owers-Bradley, W.P. Halperin, J.O. Brittain, *Solid State Ionics* **5** (1981) 425
- [23] J.C. Tarczoz, W.P. Halperin, S.C. Chen, J.O. Brittain, *Materials Science and Engineering A* **101** (1988) 99
- [24] A. Feinauer, Dissertation, Stuttgart 1993
- [25] H. P. Klug, L. F. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures* (J. Wiley & Sons, NY 1974)
- [26] A. Tschöpe, R. Birringer, H. Gleiter, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 5391
- [27] J. Stein, Dissertation, Hannover 1994
- [28] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Nature* **160** (1947) 475
- [29] K. Funke, *Prog. Solid St. Chem.* **22** (1993) 111
- [30] T. K. Halstead, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3427

- [31] W. Puin, Dissertation, Hannover. 1993
- [32] M. Mousa, Y.S. Oei, H. Richtering, *J. Physique* **41** (1980) C6 233
- [33] E. V. Charnaya, V. T. Gabrielyan, V. S. Kasperovich, S.Klimko, *Phys. Solid State* **38** (1996) 1041
- [34] A. M. Glass, K. Nassau, T. J. Negran, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 4808

	<u>Bewilligung</u>
1994	93.000 DM
1995	58.200 DM
1996	55.600 DM
	<u>                    </u>
Gesamtbewilligung	<u><u>206.800 DM</u></u>

Abschlußbericht zum Teilprojekt A 24

Thema: Lokale Ionenbewegung in Gläsern und Schichtstrukturen

Leiter: Prof. Dr. Armin Bunde  
 Justus-Liebig-Universität Gießen  
 Institut für Theoretische Physik III  
 Heinrich-Buff-Ring 16  
 35392 Gießen  
 Telefon: 0641-99-33361 (Fax: -33369)

1. Stand der Kenntnisse bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Das anomale Transport- und Relaxationsverhalten von Ionen in Glas stellt ein seit langer Zeit unverstandenes Phänomen dar (für einen Überblick siehe [1,2]). In Ionengläsern mit nur einer beweglichen Ionenkomponente nimmt die Ionenleitfähigkeit  $\sigma$  drastisch mit der Ionenkonzentration  $c$  im Glas zu ( $\sigma$  kann um 4 Zehnerpotenzen anwachsen, wenn  $c$  verdoppelt wird). In gemischten Ionenleitern des Typs  $xA_2O(1-x)B_2O-SiO_2\dots$  treten zahlreiche Anomalien auf, die man unter dem Namen "Mischalkaliefekt" zusammenfaßt.  $A$  und  $B$  stehen für verschiedene bewegliche Ionensorten im Glas, oft Alkali-Ionen. Wie schon seit langem bekannt ist, durchläuft die Ionenleitfähigkeit als Funktion von  $x$  ein tiefes Minimum, das mit sinkender Temperatur und wachsendem Unterschied zwischen beiden Ionensorten (z.B. Na/Cs anstelle von Na/K) stärker ausgeprägt wird.

Ein ähnlich anomales Verhalten der Ionenleitfähigkeit bei Mischung verschiedener Ionensorten tritt auch in kristallinen Schichtstrukturen wie  $\beta$ - und  $\beta'$ -Aluminaten oder in Substanzen wie Gallaten und Ferriten auf. Diese Substanzen mit der chemischen Zusammensetzung  $[(1-x)A_2O \cdot x B_2O]_{(1+c_e)} - 11M_2O_3$  bestehen aus dreiwertigen Metalloxiden (z.B.  $Ga_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) und Alkalioxiden oder Oxiden monovalenter Metalle (z.B.  $Ag^+$ );  $c_e$  gibt den Überschub der beweglichen  $A$ - und  $B$ -Ionen bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung an. Für  $\beta$ -Alluminate ist  $c_e \cong 0.22$ , für  $\beta'$ -Alluminate ist  $c_e \cong 0.7$ .

Strukturuntersuchungen [3] zeigen, daß sich bei den  $\beta$ -Aluminaten die einwertigen  $A$  und  $B$  Ionen in Kristallebenen mit hexagonaler Symmetrie befinden. Innerhalb dieser Leitungsebenen sind die Ionen auf drei verschiedenen Platztypen (Beevers-Ross, Anti-Beevers-Ross und

Mitt-Sauerstoff) unterschiedlich häufig anzutreffen. Die Platzpräferenzen sind für verschiedene Ionentypen unterschiedlich ausgeprägt. Für  $\beta$ -Aluminat mit nur einer beweglichen Ionensorte wurde als Erklärung für die hohe Ionenleitfähigkeit ein Paarmechanismus für die Diffusion der Ionen vorgeschlagen, der durch Potentialberechnungen und Messungen des Haven-Verhältnisses gestützt wird [4].

Wie bei den Gläsern tritt eine Anomalie in der Ionenleitfähigkeit auf, wenn man Ionen eines Typs sukzessive durch Ionen eines anderen Typs ersetzt. Diese ist je nach Material und Ionensorte unterschiedlich ausgeprägt und nimmt stark mit sinkender Temperatur zu. Anders als bei den Gläsern tritt aber nicht immer ein ausgeprägtes Minimum auf. In  $\beta$ -Strukturen fällt die Leitfähigkeit zunächst in einem sehr kleinen  $x$ -Bereich steil über mehrere Zehner-Potenzen ab, um dann nahezu konstant zu bleiben. Es ist vorgeschlagen worden [5], daß der Mischkalieffekt in  $\beta$ -Aluminaten in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Platzpräferenzen der Ionen steht.

In den Jahren 1991-1994 wurde von uns das "Dynamische-Struktur-Modell" [6] zur Erklärung des anomalen Ionentransports in Glas entwickelt. Das Modell trägt der Tatsache Rechnung, daß jeder Ionentyp im Glas eine eigene charakteristische Umgebung besitzt und bewahrt. Es wurde angenommen, daß die A- und B-Ionen die Netzwerkstruktur modifizieren und dabei ihnen angepaßte A- und B-Plätze erzeugen. Die Plätze relaxieren zu nicht-angepaßten C-Plätzen, wenn sie länger als eine gewisse Zeitspanne  $\tau$  unbesetzt sind. Sprünge zu benachbarten angepaßten Plätzen, z.B. eines A-Ions auf einen A-Platz, benötigen eine kleinere Aktivierungsenergie als Sprünge zu benachbarten nicht-angepaßten Plätzen, z. B. eines A-Ions auf einen B- oder C-Platz. Wenn ein Ion auf einen Platz gesprungen ist, kann das umgebende Netzwerk so modifiziert werden, daß der Platz die Identität dieses Ions annimmt.

Die Präferenz eines Ionentyps zu seiner Umgebung führt zu ionenspezifischen Diffusionspfaden im Glas, deren Konnektivität den Prozeß der Ionenmigration bestimmt. Das Modell kann den drastischen Anstieg der Leitfähigkeit modifizierter Oxydgläser mit der Ionenkonzentration und die mit dem Mischkalieffekt verbundenen Anomalien des Ionentransports (Leitfähigkeit, Diffusionskonstanten, Haven-Verhältnis) erklären. Durch die quantitative Analyse des Modells wurden neue Gesetzmäßigkeiten in den experimentellen Ergebnissen gefunden, so die Abnahme der Aktivierungsenergie mit dem Logarithmus der Ionenkonzentration in einfach modifizierten Gläsern.

Das Ziel unseres Forschungsvorhabens war, basierend auf unseren Vorarbeiten zum Mischkalieffekt in Gläsern, ein Modell für den Mischkalieffekt in kristallinen Schichtstrukturen zu entwickeln, welches den besonderen strukturellen Gegebenheiten in den verschiedenen

Schichtstrukturen Rechnung trägt. Unter Einbeziehung der hier umfangreich vorhandenen Strukturdaten wurde eine quantitative Beschreibung der Transportanomalie angestrebt.

## 2. Angewandte Methoden

Um die entwickelten Modellvorstellungen zu testen, wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt.

## 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

Im Hauptteil des Forschungsprojektes wurde ein Modell für den Mischalkaliefekt in Schichtstrukturen entwickelt [7]. Darüber hinaus gelang es uns, eine mikroskopische Erklärung für das 1994 von Kincs und Martin [8] beobachtete Nicht-Arrhenius-Verhalten schneller glasförmiger Ionenleiter zu finden [9].

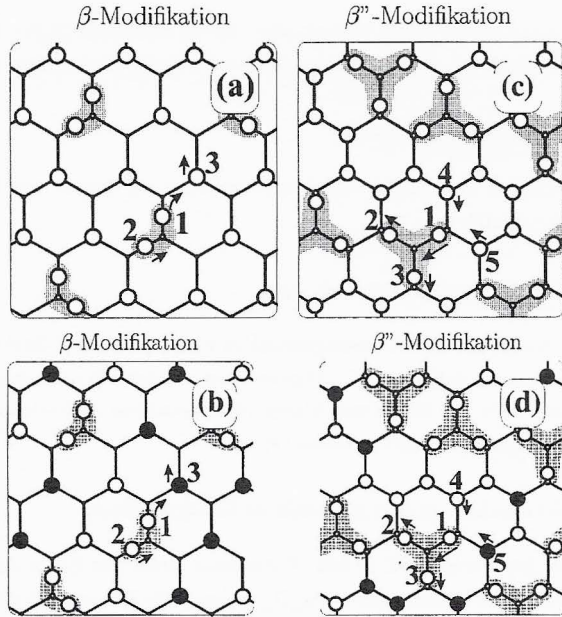
### 3.1 Mischalkaliefekt in kristallinen Schichtstrukturen

In den betrachteten  $\beta$ - und  $\beta''$ -Aluminat-Strukturen findet die Ionenbewegung in Honigwabengittern zwischen zwei  $M_{11}O_{16}$  Spinell-Blöcken statt. In der  $\beta''$ -Modifikation besetzen die beweglichen Ionen 85% der Plätze des Honigwabengitters. In der  $\beta$ -Modifikation sind die Plätze des Honigwabengitters nicht äquivalent, sondern bilden zwei verschiedene Untergitter, bestehend aus den energetisch günstigen Beevers-Ross (BR)- und den energetisch ungünstigen Anti-Beevers-Ross (ABR)-Plätzen. Da mehr Ionen als BR-Plätze zur Verfügung stehen, verschiebt jedes der Überschuss-Ionen ein Ion aus einem BR-Platz und bildet mit ihm ein Mitt-Sauerstoff (MO)-Paar (s. Abb. 1a). Aus Röntgen-Streuexperimenten weiß man, daß im gemischten System die verschiedenen Ionentypen unterschiedliche Plätze bevorzugen: In Na/K- $\beta$ -Aluminaten bei niedriger  $K^+$ -Konzentration, beispielsweise, besetzen alle  $K^+$ -Ionen BR-Plätze. Nur wenn die Anzahl der  $K^+$ -Ionen die Anzahl der verfügbaren Plätze übertrifft, bilden die  $K^+$ -Ionen MO-Paare [3,5].

Die Präferenz eines Ionentyps, Bestandteil eines solchen "Defekts" zu werden, ist Grundlage unseres Modells. Sowohl in  $\beta$ - als auch in  $\beta''$ -Strukturen wird die Leitfähigkeit durch die Beweglichkeit von "Defekten" erzeugt. Im  $\beta$ -System sind dies die MO-Paare. Im  $\beta''$ -System betrachten wir eine Fehlstelle als einen "Dreier-Defekt", da die 3 Ionen auf den benachbarten Plätzen leicht zu ihr hin verschoben werden (s. Ionen 1-3 in Abb. 1c). Wir bezeichnen ein Ion

als ein "Defektion", wenn es zu einem Defekt gehört und verlangen, daß ein Ion nicht Bestandteil mehrerer Defekte sein kann.

Im weiteren nehmen wir an, daß die Defekte diffundieren, indem sie thermisch aktivierte Sprünge zwischen benachbarten Gitterplätzen ausführen. Während jedes Defektsprungs bewegen sich die Ionen wie in Abb. 1a und 1d beschrieben. Im  $\beta$ -System (Abb. 1a) springt Ion 1 zu einem neuen MO-Platz und treibt dabei Ion 3 von seinem BR-Platz zum benachbarten "MO"-Platz, während Ion 2 auf einen

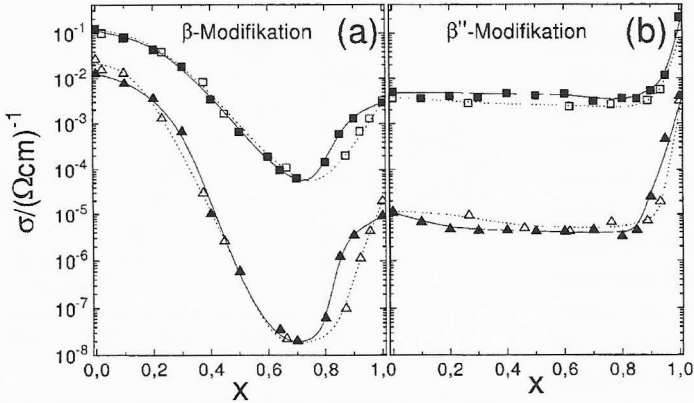


**Abb. 1:** Kollektive Ionenbewegung beim Sprung eines MO-Paares im  $\beta$ -System (a, b) und eines Dreier-Defektes im  $\beta'$ -System (c, d). Die offenen Kreise repräsentieren A-Ionen, die vollen Kreise B-Ionen.

BR-Platz relaxiert. Es wurde in [4] gezeigt, daß dieser kollektive Sprung-Prozeß eine besonders niedrige Aktivierungsenergie erfordert. Im  $\beta'$ -System (Abb. 1c), springt Ion 1 des Dreier-Defektes auf die Fehlstelle und erzeugt dabei mit den Ionen 4 und 5 einen neuen Dreier-Defekt. Ionen 2 und 3 des alten Dreier-Defektes relaxieren in ihre BR-Plätze.

Bei Mischung von A- und B-Ionen treten mehrere Typen von Defekten auf, denen wir verschiedene Energien zuordnen müssen.  $E_A$  ( $E_B$ ) bezeichnet die Energie eines A (B)-Ions auf einem BR-Platz. Im  $\beta$ -System bezeichnet  $E_i$  ( $i = 0,1,2$ ) die Energie eines MO-Paares mit  $i$  B-Ionen; im  $\beta'$ -System bezeichnet  $E_i$  ( $i = 0,1,2,3$ ) entsprechend die Energie eines Dreier-Defektes mit  $i$  B-Ionen.





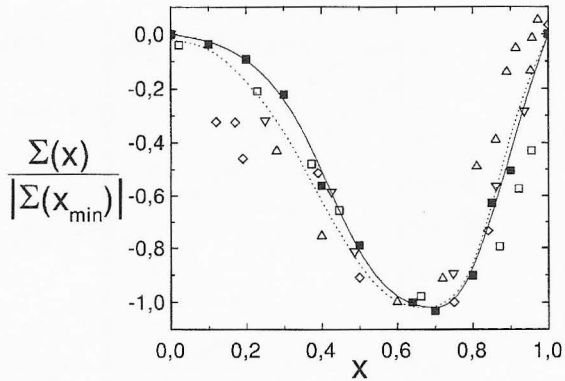
**Abb. 2:** Vergleich der Simulationsergebnisse unseres Modells (gefüllte Symbole) mit den experimentellen Leitfähigkeitsdaten [10,11] (offene Symbole) (a) für Na/K- $\beta$ -Aluminate bei 273 K (Dreiecke) und 423 K (Quadrate) und (b) für Na/K- $\beta''$ -Aluminate bei 200 K (Dreiecke) und 271 K (Quadrate).

Die Energieänderungen  $\Delta E$  bei den verschiedenen Defekt-Sprüngen und die dazu benötigte Aktivierungsenergie

$$E_a = \begin{cases} U + \Delta E & \text{für } \Delta E < 0 \\ U & \text{für } \Delta E > 0 \end{cases}$$

können damit bestimmt werden. Wir nehmen an, daß die Energiebarriere  $U$ , ebenso wie der Vorfaktor  $\nu$  in den Sprungwahrscheinlichkeitsdichten  $w = \nu \cdot \exp(-E_a/k_B T)$ , nur vom Typ des springenden Ions abhängt. Die  $U_A$ ,  $U_B$ ,  $\nu_A$  und  $\nu_B$ -Werte können damit direkt den Experimenten für die ungemischten Systeme entnommen werden. Die Ergebnisse der Monte-Carlo-Rechnung für vernünftige Werte der möglichen Energieänderungen (2 im  $\beta$ -System und 3 im  $\beta''$ -System (eine ausführliche Diskussion ist in [7] zu finden)) zeigt Abb. 2 für (a)  $\beta$ -Aluminate und (b)  $\beta''$ -Aluminate. Die experimentellen Kurven aus [10,11] wurden ebenfalls (gestrichelt und mit offenen Symbolen) eingezeichnet. Die ausgezeichnete Übereinstimmung ermöglichte es uns, eine kohärente mikroskopische Erklärung des Mischkalkaliefekts in  $\beta$  und  $\beta''$ -Systemen als Perkolations-effekt zu geben. Ich möchte hier auf die Originalarbeit [7], Seite 2340, verweisen. Daraus folgt, daß in den  $\beta$ - und  $\beta''$ -Systemen der Kurvenverlauf bei tiefen Temperaturen nicht stark abhängen sollte von der Temperatur und Art der Ionen, die mitein-

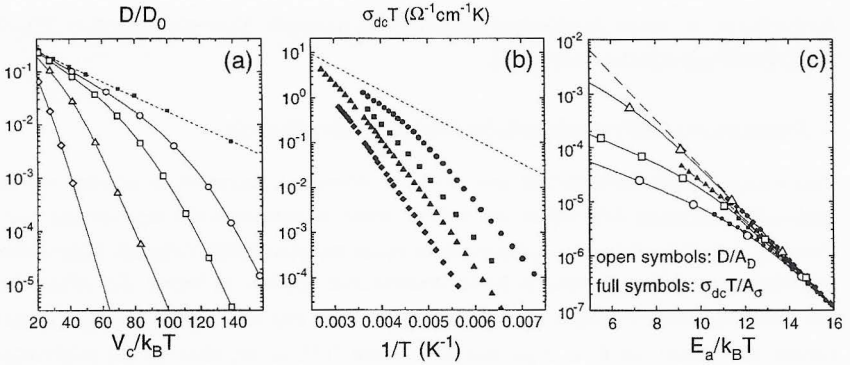
ander vermischt werden, und auch nicht von der Wirtssubstanz ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sondern im wesentlichen nur von der Konzentration der beweglichen Ionen im Gitter. Abbildung 3 zeigt einen Skalenplot der Leitfähigkeitsisotherme für verschiedene  $\beta$ -Systeme [10,12]. Der näherungsweise Datenkollaps unterstützt unsere Universalitätshypothese. Wir erwarten ein ähnlich universelles Verhalten bei  $\beta''$ -Systemen, konnten es aber nicht testen, da uns nicht genügend Experimente mit vergleichbarer Ionenkonzentration bekannt waren.



**Abb. 3:** Skalenplot der Leitfähigkeitsisotherme für verschiedene Proben der  $\beta$ -Modifikation: Na/K- $\beta$ -Aluminate bei 273 K (Quadrate, [10]), Ag/Na- $\beta$ -Aluminate bei 273 K (Dreiecke, [10]), Na/Li- $\beta$ -Aluminate bei 298 K (Rauten, [10]) und Na/K- $\beta$ -Gallate bei 422 K (umgedrehte Dreiecke, [12]). Die Simulationsergebnisse (gefüllte Quadrate) wurden zum Vergleich eingezeichnet.

### 3.2 Nicht-Arrhenius-Verhalten schneller glasförmiger Ionenleiter

Anfang 1994 erschien eine Arbeit von Kincs und Martin [8], in der gezeigt wurde, daß schnelle glasförmige Ionenleiter vom Typ  $z\text{AgI} + (1-z)[0.525\text{Ag}_2\text{S} + 0.475(\text{B}_2\text{S}_3:\text{SiS}_2)]$  Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten bei hohen Temperaturen unterhalb der Glastemperatur zeigen (Abb. 4b). Um diese Anomalie zu verstehen, haben wir folgende Modellvorstellung entwickelt, welche die wesentlichen Eigenschaften von Ionen im Glas, Unordnung und Coulomb-Wechselwirkung untereinander, berücksichtigt [9]. Im Modell bewegen sich geladene Teilchen auf einem, der Einfachheit halber einfach kubischen Gitter. Die Energien  $\epsilon_i$  der Ionen auf den Gitterplätzen sind aber nicht konstant, sondern sind, entsprechend einer Gaußverteilung, zufällig um einen Mittelwert verteilt. Die relevanten Parameter im Modell sind die



**Abb. 4:** Arrhenius-Plot (a) der normierten Diffusionskonstanten im Modell für  $\sigma_\epsilon/V_c = 0, 0.0115, 0.018, 0.038$  und  $0.072$  (von oben nach unten) und (b) der Leitfähigkeit in  $z \text{AgI} + (1-z)[0.525 \text{Ag}_2\text{S} + 0.475(\text{B}_2\text{S}_3:\text{SiS}_2)]$  für  $z = 0.4, 0.3, 0.2$  und  $0.0$  (von oben nach unten). In (c) sind die Daten aus (a) und (b) aufgetragen als Funktion von  $E_a/k_B T$  und normiert bezüglich der Vorfaktoren  $A_D$  und  $A_\sigma$  in den entsprechenden Arrhenius-Gesetzen.

typische Wechselwirkungsenergie  $V_c = e^2/r_s$  ( $r_s$  ist der mittlere Ionenabstand) und die Schwankungsbreite  $\sigma_\epsilon$  der Gaußverteilung.

Abbildung 4a zeigt die normierte ionische Leitfähigkeit, erhalten aus Monte-Carlo-Simulationen unseres Modells, für eine feste Ionenkonzentration  $c = 0.01$  als Funktion von  $V_c/k_B T$  für  $\sigma_\epsilon/V_c = 0.0115, 0.018, 0.036$  und  $0.072$ . Wie in der experimentellen Situation, folgt jede der Kurven bei tiefen Temperaturen einem Arrheniusgesetz mit konstanter Aktivierungsenergie  $E_a$ , die abnimmt mit abnehmender Unordnung  $\sigma_\epsilon$ . Das Arrheniusgesetz ist gültig bis zu einer Crossover-Temperatur  $T_x$ , oberhalb der die Leitfähigkeitskurven sich nach unten krümmen. Die Crossovertemperatur ist von der Größenordnung  $\sigma_\epsilon$ . Vergleicht man Abb. 4a mit 4b, scheint es eine Analogie zwischen  $z$ , dem Molbruch von AgI, und  $\sigma_\epsilon$  zu geben. Wenn  $z$  abnimmt, ist das experimentelle Verhalten ganz ähnlich wie das Verhalten des Modells, wenn  $\sigma_\epsilon$  erhöht wird. Um die Ähnlichkeit zwischen experimentellen und numerischen Ergebnissen zu zeigen, haben wir in Abb. 4c die experimentellen Daten wie in Abb. 4a dargestellt, als Funktion von  $E_a/k_B T$ . Die experimentellen Kurven für  $z = 0, 0.2$  und  $0.3$  entsprechen Unordnungsstärken  $\sigma_\epsilon$  zwischen  $0.015 V_c$  und  $0.036 V_c$ . Das Nicht-Arrhenius-Verhalten kann damit interpretiert werden als ein Übergang von einem Tieftemperaturgebiet mit hoher Aktivierungsenergie, wo die Ionenbewegung dominiert wird durch Unordnungs- und Wechselwir-

kungseffekte, zu einem Hochtemperaturgebiet mit niedriger Aktivierungsenergie, wo nur Wechselwirkungseffekte relevant sind.

#### 4. Vergleiche mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs

Zum komplexen Mischalkaliefekt sind uns keine relevanten theoretischen Arbeiten aus den letzten Jahren bekannt. Wir hoffen, mit unserer Arbeit, insbesondere mit dem von uns postulierten Universalitätsverhalten, Anregungen zu neuen experimentellen Arbeiten, insbesondere in  $\beta$ -Systemen mit vergleichbarer Nicht-Stoichiometrie gegeben zu haben. Zur Arbeit über das Nicht-Arrhenius-Verhalten erschien, ebenfalls 1996 und ebenfalls in Physical Review Letters, eine Arbeit von K. L. Ngai und A. K. Rizos [13], in der, ohne auf die mikroskopischen Ursachen einzugehen, gezeigt wurde, daß das von Ngai entwickelte "Kopplungskonzept" auch imstande ist, das anomale Verhalten der Aktivierungsenergie unterhalb des Glasübergangs zu beschreiben.

#### 5. Offene Fragen

Es gibt kein Modell, das imstande ist, die zahlreichen Anomalien beim Ionentransport in Gläsern einheitlich zu beschreiben. Ein solches Modell sollte die langreichweitige Wechselwirkung der beweglichen Ionen untereinander, wie auch deren komplexe Wechselwirkung mit der Netzwerkstruktur (wie stark vereinfacht im Dynamischen-Struktur-Modell angenommen) berücksichtigen und sollte imstande sein, nicht nur die zahlreichen Leitfähigkeitsanomalien sondern auch die Anomalien im mechanischen Relaxationsverhalten korrekt wiederzugeben.

#### Literatur

- [1] D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids **21**, 343 (1976)
- [2] M. D. Ingram, Phys. Chem. Glasses **28**, 215 (1987);  
C. A. Angell, Chem. Rev. **90**, 523 (1990)
- [3] S. M. Shapiro und F. Reidinger, in:  
Physics of Superionic Conductors, Hrsg. M.B. Salamon (Springer Verlag, 1979)
- [4] J. C. Wang, M. Gaffari und S.-I. Choi, J. Chem. Phys. **63**, 772 (1975)
- [5] J. A. Bruce, C. C. Hunter und M. D. Ingram, Solid State Ionics, **28-30**, 306 (1988)

- [6] P. Maass, A. Bunde und M. D. Ingram, Phys. Rev. Lett. **68**, 3064 (1992);  
A. Bunde, M. D. Ingram und P. Maass, J. Non-Chryst. Solids **172-174**, 1222 (1994)
- [7] M. Meyer, V. Jaenisch, P. Maass und A. Bunde, Phys. Rev. Lett. **76**, 2338 (1996)
- [8] J. Kincs und S.W. Martin, Phys. Rev. Lett. **76**, 70 (1996)
- [9] P. Maass, M. Meyer, A. Bunde und W. Dieterich, Phys. Rev. Lett. **77**, 1528 (1996)
- [10] J. A. Bruce und M. D. Ingram, Solid State Ionics **9&10**, 717 (1983)
- [11] T. Tsurumi, G. Singh und P. S. Nicolson, Solid State Ionics **22**, 225 (1987)
- [12] G. V. Chandrashekar und L. M. Forster, Solid State Commun. **27**, 269 (1978)
- [13] K. Ngai und A. K. Rizos, Phys. Rev. Lett. **76**, 1296 (1996)

A24 Bunde

	<u>Bewilligung</u>
1994	44.000 DM
1995	45.200 DM
1996	47.600 DM
	<hr/>
Gesambewilligung	<u><u>136.800 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt B5

Thema: Infrarot-spektroskopische Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser mit Netzwerksilikaten unter in-situ Bedingungen bei hohen Temperaturen und Drücken.

Leiter: Prof. Dr. W. Johannes  
Institut für Mineralogie  
der Universität  
Welfengarten 1, 30167 Hannover

### 1. Stand der Erkenntnis bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

In dem Teilprojekt B5 standen anfänglich Fragen zur chemischen Diffusion und zur Beweglichkeit von Kationen in Plagioklasfeldspäten im Vordergrund des Interesses. Hierzu konnten in den ersten Jahren des Projektes vielfältige Daten und Erkenntnisse gewonnen werden (siehe Behrens et al., 1990 und Zwischenbericht 1986 und 1990). Im Verlaufe der Arbeiten haben eigene Experimente und Hinweise aus der Literatur aufgezeigt, dass Transportprozesse in Netzwerksilikaten durch den Einfluss von Wasser sehr stark beschleunigt werden können. Um ein besseres Verständnis der katalytischen Wirkung des Wassers zu erzielen, wurden Untersuchungen über den strukturellen Einbau, die Löslichkeit und die Dynamik von Wasser in Feldspäten und Quarz durchgeführt. Parallel hierzu wurden quantitative Zusammenhänge zwischen der Wasseraktivität und der chemischen Diffusion in Plagioklasen durch Homogenisierungsexperimente mit natürlichen Feldspäten, die Entmischungslamellen aufweisen, ermittelt (Baschek und Eberhard 1995, Baschek und Johannes 1995, Zwischenbericht 1993). Die vielfältigen Untersuchungen über die Wechselwirkung des Wassers mit Netzwerksilikaten wurden in den ersten Antragsperioden ausschließlich an abgeschreckten

Proben durchgeführt. Es war unklar, inwieweit retrograde Prozesse während der Abkühlung die beobachteten Effekte, i.b. in den IR Spektren, beeinflusst haben. Deswegen wurde es bei der letzten Antragstellung als sinnvoll erachtet, über *in situ* spektroskopische Untersuchungen bei hohen Temperaturen einen tieferen Einblick in den strukturellen Einbau und die Dynamik von Wasser in Netzwerksilikaten und deren Auswirkungen auf intrakristalline Prozesse zu erhalten. Um einen breiteren Überblick über die Wechselwirkung von Wasser mit polymerisierten Silikatstrukturen zu erhalten, sollten Gläser und Schmelzen mit ähnlichen Zusammensetzungen wie die kristallinen Phasen (Feldspat und Quarz) in die Untersuchungen mit einbezogen werden.

## 2. Angewandte Methoden

Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und Charakterisierung von wasserhaltigen Silikatgläsern ist bereits publiziert worden (Behrens et al., 1996). Zur Herstellung wasserhaltiger Glaskörper werden Kornfraktionen ( $< 200 \mu\text{m}$  und  $200\text{-}500 \mu\text{m}$ ) des trockenen Ausgangsglases im Verhältnis 1:1 gemischt und mit definierten  $\text{H}_2\text{O}$  Mengen in Platinkapseln eingeschweißt. Aufschmelzen in einer intern beheizten Gasdruckanlage bei  $T = 1100 - 1200^\circ\text{C}$  und  $P = 5 \text{ kbar}$  für 1 bis 2 Tage ist bei den verwendeten Materialien ausreichend gewesen, um homogene Glaskörper zu erhalten. Die Wassergehalte der nach Abkühlung erhaltenen Gläser wurden mit Karl-Fischer Titration bestimmt. Die Homogenität der Wasserverteilung wurde mit IR Mikrospektroskopie untersucht. Die Dichte der Gläsern wurde mit der Buoyancy-Methode bei Verwendung von Wasser als Referenzflüssigkeit ermittelt.

Das Aufheizen der Proben für *in-situ* IR-Messungen bei 1 atm. und Temperaturen bis  $600^\circ\text{C}$  erfolgte mit einem selbstgebauten Heiztisch (Heizelement LINKAM THM600 gesteuert von einem Regler LINKAM PR600), der in ein IR-Mikroskop integriert werden kann. Die Spektren wurden mit einem Mikroskop BRUKER A590 aufgenommen, das mit einem FTIR Spektrometer BRUKER IFS88 verbunden ist. Für Feldspäte wurden nur Absorptionsspektren im mittleren IR ( $1000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ) gemessen, da Kombinations- und Obertöne von OH-Schwingungen im nahen IR eine zu niedrige Intensität haben. Bei den wasserhaltigen Gläsern konnten neben dem MIR



Bereich auch der NIR Bereich ( $4000 - 8000 \text{ cm}^{-1}$ ) detektiert werden. Dieses ermöglicht eine Identifikation verschiedener Spezies durch ihre spezifischen Kombinationsschwingungen (OH-Gruppen: ca.  $4500 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle: ca.  $5200 \text{ cm}^{-1}$ ). Typischerweise wurde 50 - 100 Einzelmessungen pro Spektrum mit einer spektralen Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  im MIR und  $4 \text{ cm}^{-1}$  im NIR aufgenommen.

Für die Untersuchung von wasserhaltigen Schmelzen wurde eine neue Hochdruck/Hochtemperatur-Messzelle entwickelt, die die Aufnahme von NIR Spektren unter *in-situ* Bedingungen bei Temperaturen bis  $800^\circ\text{C}$  und Drücken bis 3 kbar ermöglicht. Eine Arbeit über die Messmethodik befindet sich im Druck (Nowak et al. 1996). Ein Schema des Versuchs-

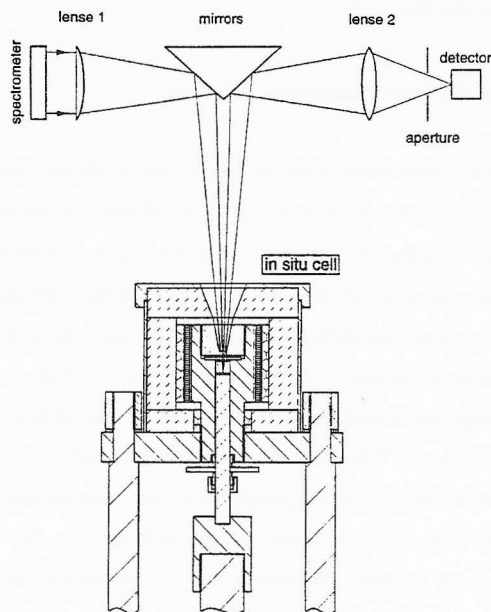


Fig. 1. Schemazeichnung der Hochdruck/Hochtemperatur Messzelle für *in situ* IR Spektroskopie an wasserhaltigen Schmelzen. Details siehe Nowak et al. (1997).

aufbaus ist in Fig. 1 zu sehen. Die Probe (zylindrische Platte, Durchmesser 4 mm, Höhe 0.2 mm) wird zwischen einem Saphir-Fenster und einem Wolframcarbidstempel eingeklemmt. Ein Platinring verhindert ein Wegfließen der Schmelze zu den Seiten. Im Unterschied zu den konventionellen Diamantzellen kann bei dieser Saphirzelle der Wassergehalt der Proben unabhängig vom Druck eingestellt werden.

Ergänzend zu den Messungen im MIR wurden von einigen Gläsern Raman-Spektren mit einem Dilor XY confocal micro-Raman Spektrometer am CNRS-CRSCM in Orléans aufgenommen. Die Proben wurden mittels eines Heizdrahtes kontinuierlich auf Temperaturen bis zu 800°C aufgeheizt.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

#### 3.1 Hochtemperatur IR-Untersuchungen an Feldspäten

Verschiedene natürliche Feldspateinkristalle, die Spuren von strukturell gebundenem Wasser enthalten, sowie ein synthetischer H-Feldspat, bei dem Alkalien vollständig durch Protonen ersetzt sind, wurden bei Temperaturen bis 600°C mit einem Heiztisch unter dem IR Mikroskop untersucht. Die Veränderungen in der IR-Absorptionsspektren mit zunehmender Temperatur resultieren im wesentlichen aus drei Beiträgen: (1) Abnahme der H-Brückenbindung von OH-Gruppen zu benachbarten O-Atomen, (2) Mobilisierung von Protonen und (3) strukturelle Änderungen im Feldspatgerüst. Beispiele für diese drei Effekte sind im folgenden beschrieben: (1) Bei dem Sanidin SV21 von Volkesfeld, der thermisch sehr stabile OH Defekte aufweist, bleibt der Pleochroismus der OH Absorptionsbanden im wesentlichen auch bei hohen Temperaturen erhalten (Fig. 2). Änderungen in den Spektren, wie die Verschiebung des Maximums für  $E \parallel a$  zu höheren Frequenzen und die Abnahme der Bandenintensität insbesondere bei niedrigen Frequenzen, werden auf eine abnehmende H-Brückenbindung zurückgeführt. Die spektralen Veränderungen während des Heizens sind vollständig reversible und können nicht eingefroren werden (geschätzte Abkühlungszeit der Proben von 600 auf 20°C

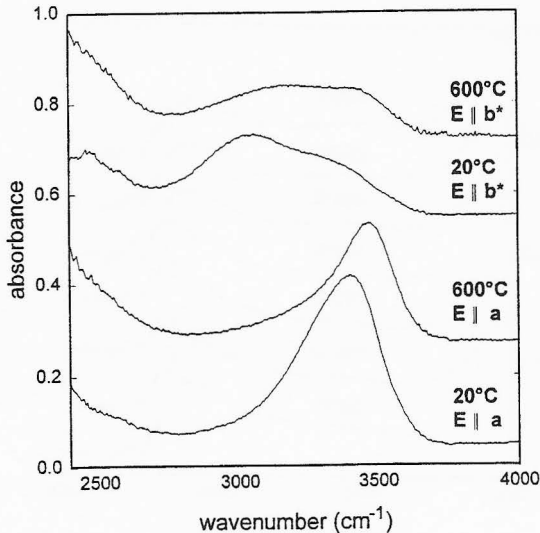


Fig. 2. Polarisierte IR Absorptionspektren des Sanidins SV21 [(001) Platte mit 1.342 mm Dicke] bei zwei verschiedenen Temperaturen.

durch Werfen auf einer wassergekühlten Metallplatte: < 1 s). Ein ähnliches Verhalten wie bei dem Sanidin SV21 wurde auch für den Adular S148/2 beobachtet, der ebenfalls thermisch sehr stabile OH-Defekte aufweist. Bei dem Plagioklas GUT2 bleibt der Pleochroismus der OH Bande mit einem Intensitätsmaximum für E || a ebenfalls bis 600°C im wesentlichen erhalten. Im Unterschied zu den beiden Alkalifeldspäten kann aus dem Plagioklas Wasser bei Temperaturen > 900°C relativ leicht freigesetzt werden (siehe vorherigen Bericht). Da die selben Absorptionsbanden durch Tempern unter hydrothermalen Bedingungen wieder entstehen, folgern wir, dass die Defektzentren, an denen das Wasser gebunden ist, durch Tempern nicht zerstört werden. Im Vergleich zu den beiden Alkalifeldspäten ist die Anbindung des Wassers an die Defektzentren bei dem Plagioklas allerdings wesentlich geringer.

(2) Bei dem Adular S1324, der eine komplexe OH Bandenstruktur aufweist und in dem die

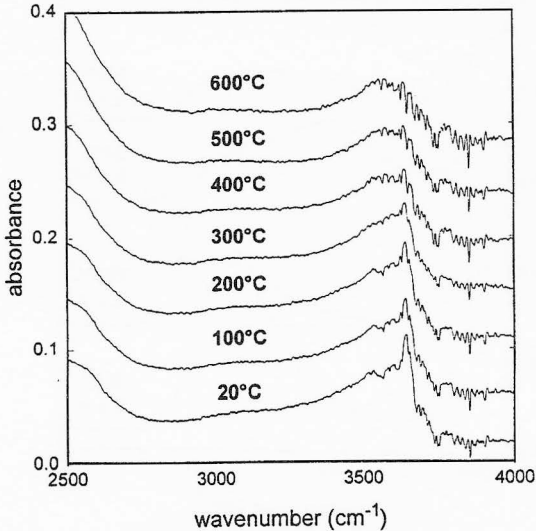


Fig. 3. Teilpolarisierte IR Absorptionsspektren [ $E_{\text{dom}} \parallel b^*$ ] eines hydrothermal behandelten Orthoklas aus Madagaskar [(001) Platte mit 0.522 mm Dicke] in Abhängigkeit von der Temperatur.

OH-Defekte thermisch nicht stabil sind (siehe vorherigen Bericht), zeigen sich während des Heizens Veränderungen in den Absorptionsspektren, die nicht allein über die Stärke der H-Brückenbindung erklärt werden können. So verschiebt sich das Maximum der hochfrequenten OH Bande mit zunehmender Temperatur kontinuierlich zu niedriger Frequenz. Auch bei hydrothermal vorbehandelten Orthoklasen aus Madagaskar weisen die Experimente auf eine Veränderung der Protonenpositionen während des Heizens hin. Durch Tempern bei Temperaturen von 700 - 900°C und Drücken von 0.5 - 2 kbar können in die ursprünglich wasserfreien Orthoklase variable OH Gehalte eingebaut werden (z.B. 20-30 ppm bei 900°C, 500 bar und 50-60 ppm bei 800°C, 2 kbar). Die Raumtemperaturspektren zeigen eine breite OH

Bande bei  $3550\text{ cm}^{-1}$  mit einer überlagerten scharfen Bande bei  $3650\text{ cm}^{-1}$ . Letztere weist einen ausgeprägten Pleochroismus mit einer bevorzugten Absorption für  $E \parallel b^*$  auf. Bereits ein Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  führt zu einer deutlichen Abnahme der scharfen Bande um 50% (Fig. 3). Bei  $600^\circ\text{C}$  ist diese Bande, deren Lage sich nur unwesentlich mit  $T$  ändert, fast vollständig verschwunden. Durch Abschrecken auf  $20^\circ\text{C}$  wird sie jedoch in unveränderter Intensität wieder gebildet. Die Beobachtungen bei dem Adular S1373 und den Orthoklasen werden so gedeutet, dass die IR-Banden bei Raumtemperatur teilweise aus einer Lokalisierung von Protonen an Defekten im Feldspatgerüst resultieren. Im Unterschied zu den oben beschriebenen Feldspäten (SV21, S148/2, GUT2) ist die Bindung der Protonen an die Defekte jedoch bei dem Adular S1373 und den Orthoklasen relativ schwach, so dass diese bereits bei niedrigen Temperaturen mobil werden können.

(3) Irreversible Veränderungen der OH Absorptionsspektren während des Temperns konnten bei einem H-Feldspat ( $\text{HAlSi}_3\text{O}_8$ ) nachgewiesen werden. Der H-Feldspat ist thermodynamisch instabil und geht oberhalb von  $550^\circ\text{C}$  irreversible in einen amorphen Zustand über (Behrens und Müller, 1995). Dieser Prozess kann *in situ* über Veränderungen der OH Bandenstruktur verfolgt werden (Fig. 4). Bis etwa  $500^\circ\text{C}$  sind bei kurzzeitigem Erhitzen (Dauer:  $< 10\text{ min.}$ ) nur reversible Änderungen in den Spektren zu erkennen. Die relativ starke Abnahme der Bande bei  $2500\text{ cm}^{-1}$ , die Protonen an Sauerstoffbrücken zugeordnet werden kann (Behrens und Müller, 1995), deutet darauf hin, dass endständige OH Gruppen bei hohen Temperaturen gegenüber Protonen an O-Brücken begünstigt sind. Während bei den natürlichen Feldspäten auch bei  $600^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von mehreren Minuten bis z.T. Stunden die IR Spektren im wesentlichen identisch blieben, wurden bei dem H-Feldspat bereits bei  $570^\circ\text{C}$  kontinuierliche Veränderungen innerhalb weniger Minuten beobachtet. Unterhalb von  $3500\text{ cm}^{-1}$  nahm die Bandenintensität deutlich ab und oberhalb von  $3500\text{ cm}^{-1}$  dagegen leicht zu. Nach dem Heizexperiment war die Intensität der Bande bei  $2500\text{ cm}^{-1}$  stark reduziert. Dieses zeigt eine zunehmende Amorphisierung der Probe während des Heizens.

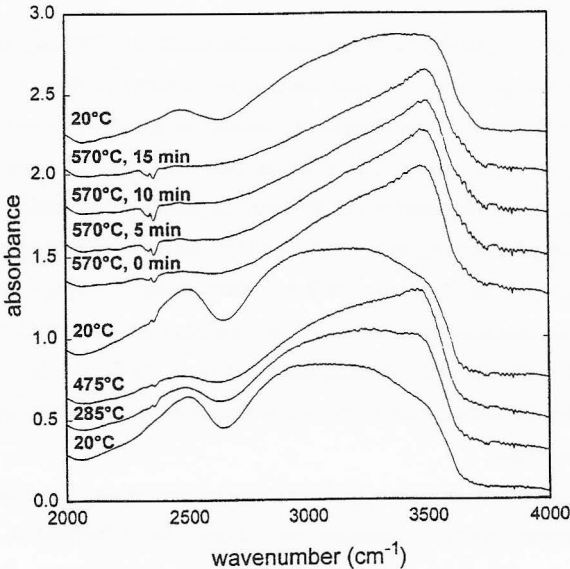


Fig. 4. Teilpolarisierte IR Absorptionsspektren [ $E_{\text{dom}} \parallel a$ ] eines H-Feldspat [(010) Platte mit ca.  $50 \mu\text{m}$  Dicke] aufgenommen während des Aufheizens und beim Tempern bei  $570^\circ\text{C}$ .

### 3.2 MIR- und Raman-Untersuchungen an wasserhaltigen Silikatgläsern

Im Unterschied zu den Feldspäten enthielten die untersuchten Gläser neben Hydroxylgruppen auch molekulares  $\text{H}_2\text{O}$ . Reaktionen zwischen verschiedenen Wasserspezies während des Heizens können bei den Gläsern direkt über Änderungen von spezifischen Absorptionsbanden im mittleren und nahen IR detektiert werden.

MIR Heizexperimente wurden mit mehreren vollpolymerisierten Gläsern [ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (Or),  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Ab),  $\text{SiO}_2$ (Qz),  $\text{Na}_{0,39}\text{K}_{0,31}\text{Al}_{0,69}\text{Si}_{3,31}\text{O}_8$  (AOQ)] und einem schwach depolymerisierten Glas [ $\text{Na}_{0,39}\text{K}_{0,31}\text{Al}_{0,39}\text{Si}_{3,54}\text{O}_8$  (AOQP)] durchgeführt. Die Wassergehalte der Proben betragen zwischen 1 und 4 Gew%. Eine Publikation über die MIR Experimente wurde bei American Mineralogist eingereicht (Behrens und Schmidt, 1997).

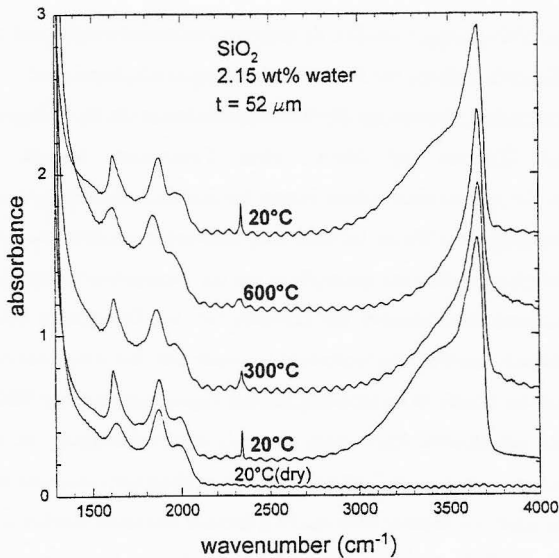


Fig. 5. Temperaturabhängige MIR Absorptionsspektren eines wasserhaltigen  $\text{SiO}_2$ -Glasses. Zum Vergleich ist unten das Spektrum eines trockenen Glasses abgebildet.

In Kurzzeitexperimenten wurden beidseitig polierte Platten mit 50 - 100  $\mu\text{m}$  Dicke auf das vorgeheizte Heizelement gelegt und nach Aufnahme der Spektren sofort wieder abgekühlt. Hierdurch konnte ein Verlust von Wasser stark unterdrückt werden. Selbst nach Aufheizen auf 600°C, einer Temperatur deutlich oberhalb der Glastransformation für die untersuchten Gläsern, betrug der aus den IR Spektren bestimmte Wasserverlust maximal 15%. Als ein typisches Beispiel für das Verhalten der Gläser beim Aufheizen ist in Fig. 5 ein  $\text{SiO}_2$ -Glas mit 2.15 Gew% Wasser dargestellt. Wie bei den Feldspäten beobachtet, haben Änderungen in der Stärke der H-Brückenbindung einen sehr starken Einfluss auf die MIR Spektren. Dieser Effekt bewirkt bei dem  $\text{SiO}_2$  Glas mit steigender Temperatur eine starke Abnahme der niederfrequenten Schulter der OH Streckschwingsbande bei gleichzeitiger leichter Zunahme der hochfrequenten Flanke. Hierdurch wird die Bande insgesamt symmetrischer und die integrale Intensität nimmt drastisch ab. Rückschlüsse auf Änderungen in der Wasserspeziation können an Hand der OH Streck-

schwingungsbande nicht gezogen werden, da einerseits verschiedene Spezies zu dieser Bande beitragen und andererseits Effekte der H-Brückenbindung dominierend sind.

Wesentlich informativer im Hinblick auf die Wasserspeziation ist die  $\text{H}_2\text{O}$  Biegeschwingung bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . Nach Erhitzen auf  $300^\circ\text{C}$ , einer Temperatur deutlich unterhalb der Glastransformation der untersuchten Gläser, nimmt bei den Aluminosilikatgläsern die integrale Intensität dieser Bande um 6 - 12% ab, bei dem  $\text{SiO}_2$  Glas sogar um 38%. Da sich die Lage und Form der  $\text{H}_2\text{O}$  Absorptionsbande nur geringfügig mit der Temperatur ändert, gehen wir davon aus, dass die Extinktionskoeffizienten nur schwach von der Temperatur abhängen und die Abnahme der Bandenintensitäten zumindestens teilweise auf eine Abnahme des molekularen  $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen ist. Dieses ist im Einklang mit den Ergebnissen aus der NIR Spektroskopie (siehe unten). Eine quantitative Auswertung der  $\text{H}_2\text{O}$  Biegeschwingung ist allerdings nicht möglich, da zum einen dieser Bande Gerüstschwingungen überlagert sind und zum anderen die Extinktionskoeffizienten nur indirekt über die NIR Banden bestimmt werden können.

Ähnlich wie bei den MIR Spektren werden auch bei den Raman-Spektren Veränderungen im OH-Streckschwingungsbereich während des Aufheizens durch die abnehmende H-Brückenbindung dominiert. Als ein Beispiel ist in Fig. 6 ein Hyalit dargestellt. Der Hyalit ist eine natürliche amorphe  $\text{SiO}_2$ -Phase mit 3.22 Gew% Wasser, die durch Abschrecken eines  $\text{SiO}_2$ -reichen Fluides an einer kalten Gesteinsfläche entstanden ist. Im Unterschied zu den IR Spektren ist in den Raman-Spektren der wasserreichen  $\text{SiO}_2$ -Gläser ein scharfer Peak bei  $3595 \text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Die Intensität dieses Peakes nimmt mit T zu. An Hand des Vergleiches mit Raman-Messungen an flüssigem und gasförmigen Wasser (Lindner, 1970) ordnen wir diese Bande  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen zu, die nur eine geringe Wechselwirkung mit der Silikatmatrix haben. Bei Aluminosilikatgläsern (Ab, AOQ) ist diese Bande wesentlich schwächer ausgeprägt, allerdings wurde auch bei diesen eine Zunahme der Intensität mit der Temperatur festgestellt. Diese Beobachtungen sind in Einklang mit der Lage der  $\text{H}_2\text{O}$  Biegeschwingung im MIR ( $1613 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{SiO}_2$ -Gläser,  $1631\text{-}1637 \text{ cm}^{-1}$  für Aluminosilikatgläser), die ebenfalls auf eine freiere Biegeschwingung der  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle im  $\text{SiO}_2$  Glas hinweist.



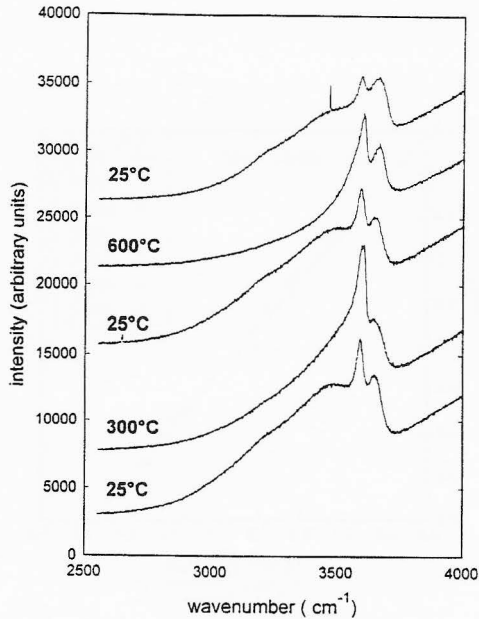


Fig. 6. Raman-Spektrum eines Hyalite in Abhängigkeit von der Temperatur.

### 3.3 NIR-Untersuchungen an wasserhaltigen Silikatgläsern

Es wird allgemein angenommen, daß OH-Gruppen und molekulares H<sub>2</sub>O die dominierenden Wasserspezies in polymerisierten Silikatgläsern sind. Die Konzentrationen beider Spezies können an Hand von Kombinationsbanden im NIR quantitativ bestimmt werden. Details zu dieser Methode sind von Behrens et al. (1996) publiziert worden. Der kritische Punkt für die Bestimmung von Spezieskonzentrationen bei erhöhten Temperaturen ist die T-Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  für die Banden bei 4500 cm<sup>-1</sup> (OH Gruppen) und bei 5200 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O Moleküle). Durch Anwendung der gleichen Methodik, wie sie bei Raumtemperatur erfolgreich eingesetzt wurde, können die  $\epsilon$ -Werte beider Banden auch aus den Hochtemperaturspektren

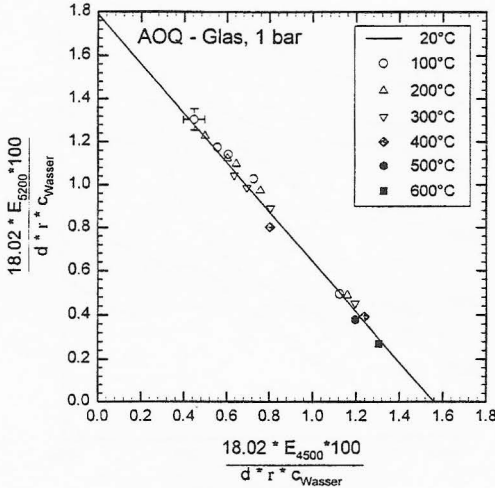


Fig. 7. Plot zur Bestimmung der linearen molaren Extinktionskoeffizienten für die NIR Banden bei 4500 cm<sup>-1</sup> (ε<sub>OH</sub>) und 5200 cm<sup>-1</sup> (ε<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) für ein haplogranitisches Glas. Die Achsenabschnitte geben die ε Werte an (x-Achse: ε<sub>OH</sub>, y-Achse: ε<sub>H<sub>2</sub>O</sub>).

bestimmt werden. Basisvoraussetzung für die Kalibration ist, dass sich der Wassergehalt  $C_{Wasser}$  der Proben beim Aufheizen nicht ändert und dass die Extinktionskoeffizienten nicht konzentrationsabhängig sind. Wenn die Extinktionskoeffizienten T-unabhängig sind, sollten die Daten aus den *in-situ* Messungen in einem Plot von  $(18.02 \cdot E_{4500} \cdot 100) / (d \cdot \rho \cdot C_{Wasser})$  gegen  $(18.02 \cdot E_{5200} \cdot 100) / (d \cdot \rho \cdot C_{Wasser})$  auf einer Geraden liegen (E=Extinktion), da die Dichte  $\rho$  im Glaszustand nur wenig mit T abnimmt (< 0.5% pro 100°C) und die Dicke  $d$  einen gegenläufigen Effekt hat. In Fig. 7 ist zu erkennen, dass für ein haplogranitisches Glas (AOQ) die Extinktionskoeffizienten zumindestens bis 600°C unverändert bleiben. Weiterhin konnte für ein Glas dieser Zusammensetzung mit einem Wassergehalt von 0.05 Gew%, in dem nur OH Gruppen vorliegen, gezeigt werden, dass sich die Extinktion (und somit auch  $\epsilon$ ) der Bande bei 4500 cm<sup>-1</sup> bis 600°C nicht merklich ändert.

Änderungen in den Spezieskonzentrationen konnten für alle untersuchten Gläser bereits weit unterhalb der Glastransformation nachgewiesen werden. Der Beginn der Umwandlung von Wasserspezies hängt primär vom Wassergehalt ab. Für AOQ Gläser liegt die untere Reaktionstemperatur bei 150°C für 3.67 Gew% Wasser und bei 250°C für 1.27 Gew% Wasser (Schmidt et al., 1996). Beim Erhitzen auf 400°C nahm der Gehalt an molekularem H<sub>2</sub>O bei Ab Glas (2.02 Gew% Wasser) um 12%, bei Or Glas (2.80 Gew% Wasser) um 16% und bei Qz Glas (2.15 Gew% Wasser) um 22% ab und der OH-Gruppengehalt entsprechend zu. Für AOQ Gläser mit gleichem Wassergehalt (3.67 Gew%) aber unterschiedlichen OH/H<sub>2</sub>O Verhältnissen (0.82 bzw. 1.22, bedingt durch unterschiedliche Abkühlungsraten) war die relative Abnahme des molekularen H<sub>2</sub>O stärker für das Glas mit dem höheren Gehalt an H<sub>2</sub>O Molekülen (siehe Fig. 8).

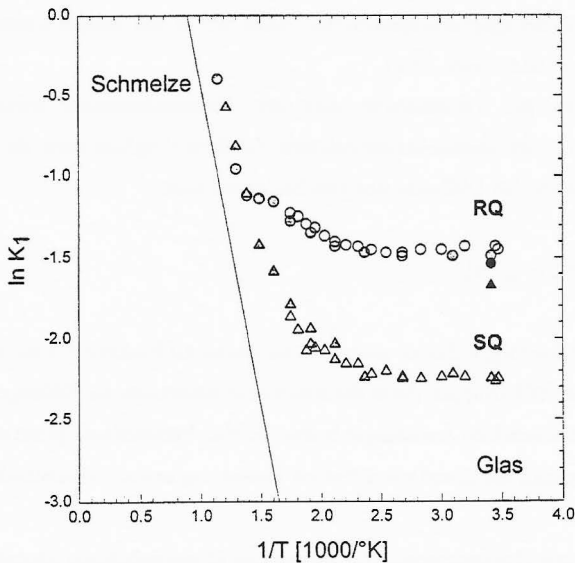


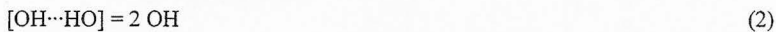
Fig. 8. Entwicklung der OH-Gruppenkonzentration dargestellt als  $K_1 = C_{OH}^2 / (C_{H_2O} \cdot C_O)$  bei zwei haplogranitischen Gläsern mit gleichem Wassergehalt (3.67 Gew%) und unterschiedlichem initialen OH/H<sub>2</sub>O Verhältnissen. SQ: Abkühlung mit 0.2 K/s. RQ: Abkühlung mit 60 K/s. Offene Symbole: 1. Heizzyklus bis 300°C. Graue Symbole: 2. Heizzyklus bis 600°C. Schwarze Symbole: Nach dem Versuch.

In Fig. 8 ist weiterhin zu erkennen, daß die Umwandlungsreaktion bis 300°C für beide AOO Gläser vollständig reversibel ist. Die Änderungen der Spezieskonzentration erfolgen sehr schnell und können auch mit Abkühlungsraten von 500K/s nicht eingefroren werden. Wir führen diese Beobachtungen auf eine lokale Reaktion von molekularem H<sub>2</sub>O mit Brückensauerstoffen unter Bildung von OH Gruppenpaaren zurück:



Dieser Prozess ist abgekoppelt von der Relaxation des Silikatnetzwerkes. Die bei Raumtemperatur gemessene Wasserspeziesverteilung repräsentieren somit nicht direkt die Verhältnisse bei der Einfriertemperatur des Glases, wie es von machen Autoren angenommen wurde (Dingwell und Webb, 1990).

Durch Erhitzen auf Temperaturen nahe der Glastransformation erfolgen irreversible Veränderungen in den Spezies-konzentrationen. Für diese Vorgänge spielt die Dissoziation der OH-Gruppenpaare über Diffusion eine entscheidende Rolle:



Die Reaktion (2) erfolgt auf einer wesentlich langsamer als Reaktion (1), da das Auseinanderdiffundieren der OH Gruppen durch die strukturelle Relaxation des Silikatgerüstes bestimmt wird. Mit den irreversiblen Änderungen in den OH/H<sub>2</sub>O Verhältnissen gehen auch Verluste im Gesamtwassergehalt auf Grund von diffusiver Freisetzung und z.T. Blasenbildung einher.

### 3.4 Hochdruck/Hochtemperatur NIR-Messungen an wasserhaltigen Aluminosilikat-schmelzen

Erste Ergebnisse der *in situ* NIR-Messungen an einer haplogranitischen Schmelze mit 4 Gew%

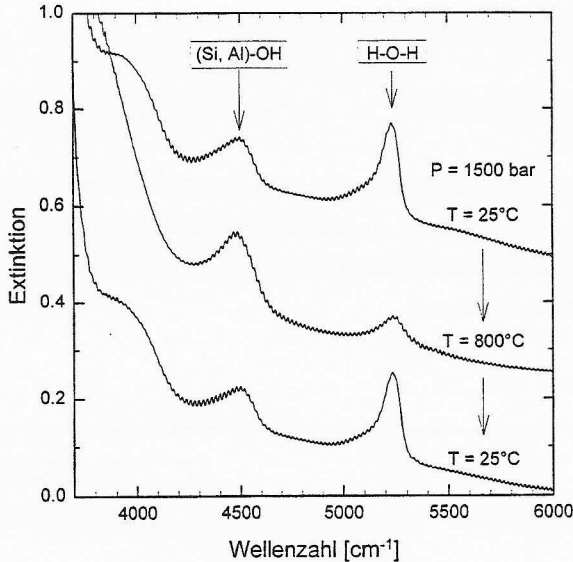
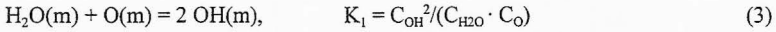


Fig. 9. *In situ* IR Spektren einer wasserhaltigen haplogranitischen Schmelze (4.14 Gew% Wasser) aufgenommen bei 800°C und 1.5 kbar im Vergleich zu Raumtemperaturspektren vor und nach dem Versuch.

Wasser wurden bereits publiziert (Nowak und Behrens, 1995). Durch die direkte Messung bei hohen Drücken und Temperaturen konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass OH/H<sub>2</sub>O Verhältnisse der Schmelzen nicht abgeschreckt werden können (Fig. 9). Wie bereits mit den Heitzischversuchen festgestellt wurde, ändern sich Spezieskonzentrationen auch noch im Glaszustand weit unterhalb der Glastransformation. In haplogranitischen Schmelzen sind OH-Gruppen unabhängig vom Gesamtwassergehalt immer die dominierende Spezies. Ihre Konzentration nimmt mit zunehmender Temperatur stark zu. Allerdings sind auch bei 800°C noch merkliche Gehalte an molekularem Wasser vorhanden. Mit der Annahme, daß alle O-Atome im Silikatgerüst, alle OH-Gruppen und alle Wassermoleküle untereinander jeweils äquivalent sind, können die spektroskopischen Daten mit einem einfachen thermodynamischen

Modell für eine ideale Mischung beschrieben werden:



Für haplogranitische Schmelzen mit Wassergehalten von 1.27 bis 5.15 Gew% ist  $K_1$  unabhängig von der Menge des gelösten Wassers. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $K_1$  (Fig. 10) wurde für diese Reaktion eine Reaktionsenthalpie von  $33.3 \pm 3.0 \text{ kJ/mol}$  und eine Reaktionsentropie von  $29.8 \pm 3.0 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$  ermittelt.

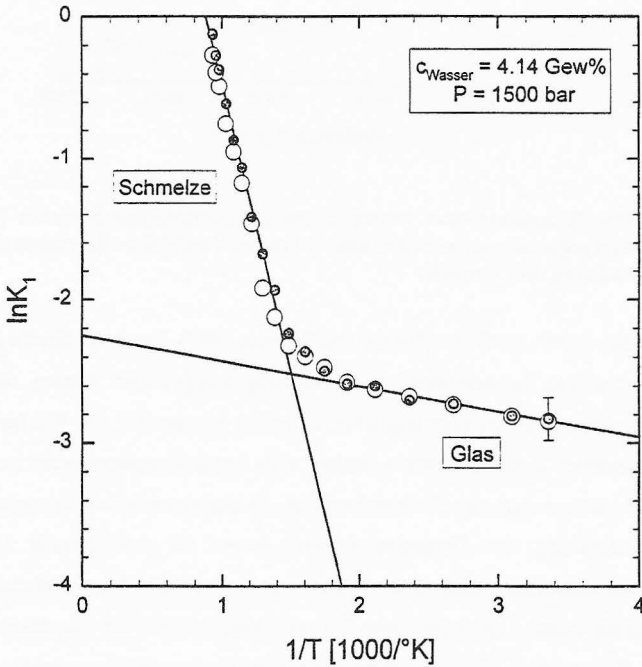


Fig. 10. Entwicklung der Gleichgewichtskonstante  $K_1$  im Glas- und im Schmelzzustand für eine haplogranitische Zusammensetzung.

### 3.5 Anwendung der *in situ* spektroskopischen Daten: Der Mechanismus der Wasserdiffusion in polymerisierten Silikatschmelzen

Die Ergebnisse der *in-situ* spektroskopischen Messungen an Silikatgläsern und -schmelzen wurden verwendet, um ein detaillierteres Verständnis des Mechanismus der Diffusion von Wasser in polymerisierten Silikatschmelzen zu erhalten. Zwei hierzu erstellte Arbeiten befinden sich im Druck (Nowak und Behrens 1997, Behrens und Nowak 1997). Die Diffusion von Wasser wurde experimentell für Aluminosilikatschmelzen mit Wassergehalten zwischen 0 und 9 Gew% untersucht. Die Versuche erfolgten mit der Diffusionspaar-Methode bei Temperaturen von 800 - 1200°C und Drücken von 0.5 - 5 kbar in einer intern beheizten Gasdruckapparatur. Konzentrationsprofile für OH Gruppen und molekulares H<sub>2</sub>O wurden mit einem IR-Mikroskop unter Verwendung von Kombinationsbanden im nahen Infrarot aufgenommen. Da wie gezeigt die OH/H<sub>2</sub>O Verhältnisse der Schmelze nicht einfrierbar sind, können keine individuellen Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Spezies bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden effektive chemische Diffusionskoeffizienten von Wasser  $D_{\text{water}}$  nach der Methode von Sauer und Freise (1962) aus Gesamtwasserprofilen, die durch Aufsummierung der Einzelspezies erhalten wurden, ermittelt.

$D_{\text{water}}$  zeigt identische Konzentrationsabhängigkeiten für Schmelzen mit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Ab), K<sub>0.71</sub>Al<sub>0.71</sub>Si<sub>3.29</sub>O<sub>8</sub> (Qz<sub>29</sub>Or<sub>71</sub>) und Na<sub>0.39</sub>K<sub>0.31</sub>Al<sub>0.69</sub>Si<sub>3.31</sub>O<sub>8</sub> (AOQ) Zusammensetzungen (Fig. 11). Weiterhin besteht auch eine gute Übereinstimmung dieser Daten mit solchen für natürliche rhyolitische Zusammensetzungen (z.B. Lapham et al. 1984, Zhang et al. 1991). Dieses weist darauf hin, dass chemische Unterschiede nur einen geringen Einfluss auf die Diffusion des Wassers haben, solange die Schmelzen hochpolymerisiert bleiben. Eine Abnahme des Vernetzungsgrades der Schmelzen führt dagegen zu einer starken Erhöhung der Mobilität des Wassers. In depolymerisierte Schmelzen, z.B. natürliche basaltische Zusammensetzungen (Zhang und Stolper, 1991) oder Alkalisilikate (Scholze und Mulfinger, 1959), liegt  $D_{\text{water}}$  bei gleichen Bedingungen um mehrere Größenordnungen höher als in hochpolymerisierten Schmelzen. Dieses ist ein Indiz dafür, dass die Mechanismen der Diffusion von Wasser in hoch-

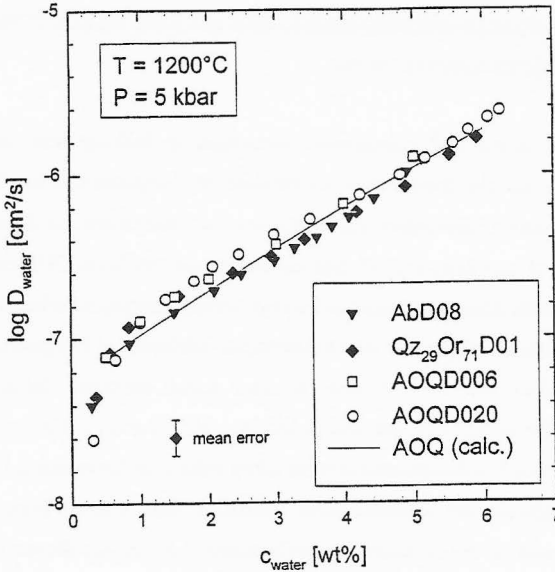


Fig. 11. Chemische Diffusionskoeffizienten von Wasser in Abhängigkeit vom Gesamtwassergehalt für verschiedene polymerisierte Schmelzen.

und niedrigpolymeren Schmelzen verschieden sind und dass nicht-brückenbildende Sauerstoffatome eine entscheidende Rolle für die Diffusion von Wasser in niedrigpolymeren Schmelzen spielen.

Die Abhängigkeit der Wasserdiffusion in AOQ-Schmelzen vom Gesamtwassergehalt ist unterschiedlich für niedrige und für hohe Wassergehalte ( $C_{\text{water}}$ ). Bis etwa 3 Gew% nimmt  $D_{\text{water}}$  linear mit dem Wassergehalt zu, bei höheren Konzentration exponentiell. Diese Abhängigkeit wird nur geringfügig durch Temperatur, Druck und chemische Zusammensetzung beeinflusst. Mit zunehmendem Druck nimmt die Wasserdiffusion ab. Aus Daten bei 900, 1000 und 1100°C im Druckbereich 0.5 bis 5 kbar lässt sich ein Aktivierungsvolumen von 9  $\text{cm}^3/\text{mol}$  für die AOQ Zusammensetzung abschätzen. Die aus der Temperaturabhängigkeit über die Arrhenius- beziehung ( $D = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$ ) ermittelte Aktivierungsenergie  $E_a$  nimmt von 64 kJ/mol bei 0.5



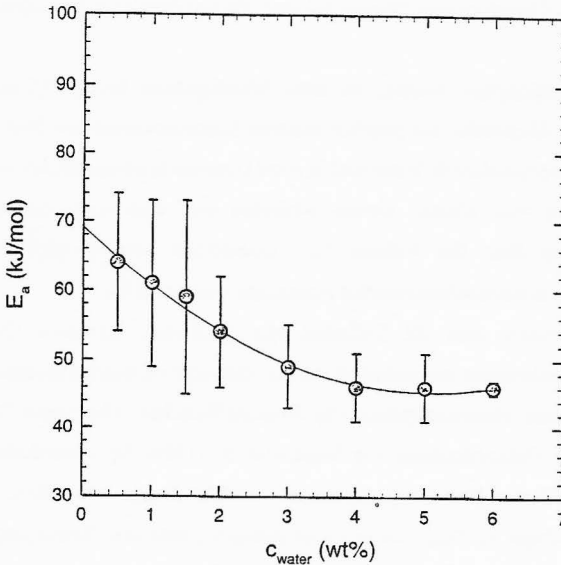


Fig. 12. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Wasserdiffusion vom Gesamtwassergehalt für eine haplogranitische Schmelze.

Gew% Wasser bis 46 kJ/mol bei 4 Gew% ab und bleibt dann konstant (Fig.12).

Der präexponentielle Faktor  $D_0$  steigt im selben Bereich kontinuierlich an. Der Gesamteffekt von  $T$  (in K),  $P$  (in kbar) und  $C_{\text{water}}$  (in Gew%) auf  $D_{\text{water}}$  kann im Bereich  $1073 \text{ K} \leq T \leq 1473 \text{ K}$ ,  $0.5 \text{ kbar} \leq P \leq 5 \text{ kbar}$ ,  $0 \leq C_{\text{water}} \leq 6 \text{ Gew\%}$  durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$\log D_{\text{water}} = (-4.81 - 0.045 \cdot C_{\text{water}} + 0.027 \cdot C_{\text{water}}^2) - (3378 - 483 \cdot C_{\text{water}} + 46.9 \cdot C_{\text{water}}^2 + 47.5 \cdot P)/T$$

Mikrosondenanalysen zeigten, dass bei den Diffusionsexperimenten keine Konzentrationsgradienten für Alkalien, Al oder Si entstanden sind. Eine Interdiffusion von Alkalien und  $\text{H}^+$  oder  $\text{H}_3\text{O}^+$ , wie sie bei der Korrosion von Gläsern zum Teil zu beobachten ist (siehe z.B. Scholze 1988), oder eine parallel Diffusion von Alkalien und  $\text{OH}^-$  kann deswegen als wirksamer

Mechanismus für den Transport von Wasser bei den Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden.

H/D Interdiffusionskoeffizienten wurden für zwei Wassergehalte bei 800°C und 5 kbar bestimmt, wobei zwei Glasblöcke mit gleichen molaren Konzentrationen von H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O verwendet wurden. Die ermittelten D-Werte sind in guter Übereinstimmung mit den chemischen Diffusionskoeffizienten von Wasser. Daraus schließen wir, dass unter den gegebenen Bedingungen Protonen über das Vehikel H<sub>2</sub>O transportiert werden und keine hohe Protonenbeweglichkeit in hochpolymerisierten Schmelzen vorhanden ist.

Es kann erwartet werden, dass die Diffusion von (isolierten) Hydroxyl Gruppen in polymerisierten Silikatschmelzen eng verknüpft mit der Viskosität ist. Beide Prozesse erfordern ein Aufbrechen und eine Neuverknüpfung von Sauerstoffbrücken. Chemische Diffusionskoeffizienten, die aus Viskositätsdaten von Schulze et al. (1996) für wasserhaltige AOQ-Schmelzen mit der Eyring-Beziehung berechnet wurden, liegen bei 800°C um vier Größenordnungen niedriger als  $D_{\text{water}}$ . Daraus wird gefolgert, dass eine Beteiligung von OH Gruppen am Transport von Wasser zumindestens für  $C_{\text{water}} > 0.5$  Gew% ausgeschlossen werden kann. Die lineare Extrapolation der  $D_{\text{water}}$ -Werte für unserer Zusammensetzungen ist in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen für Aluminosilikatgläsern (Haider und Roberts, 1970) mit Wassergehalten < 500 ppm. Weiterhin geben Konzentrationsprofile, die von Haider und Roberts gemessen wurden, keinen Hinweis auf eine deutliche Änderung der Konzentrationsabhängigkeit bei niedrigen Wassergehalten. Diese läßt den Schluß zu, dass auch zu sehr niedrigen Wassergehalten hin, zumindestens bis 10 ppm, keine Änderung des Diffusionsmechanismus erfolgt.

Auf Grund der hohen Dynamik der Umwandlung von H<sub>2</sub>O-Molekülen und OH-Gruppenpaaren bereits bei niedrigen Temperaturen (siehe 3.2 und 3.3), nehmen wir an, dass die Reaktion (1) als ein wesentlicher Schritt am Transport von Wasser in Silikatschmelzen beteiligt ist. Im Unterschied zu dem Modell von Doremus (1995), gehen wir davon aus, das die Reaktion von Wassermolekülen mit Brückensauerstoffen nicht unbedingt zu einer Immobilisierung führt. Wenn die Umwandlungsfrequenz höher ist als die Sprungfrequenz (oder mit anderen Worten,

ein Wassermolekül reagiert mehrmals mit O-Brücken in einer Kammer, bevor ein Sprung in eine benachbarte Kammer des Netzwerkes erfolgt), kann man OH-Gruppenpaare und H<sub>2</sub>O-Moleküle als eine einzige diffundierende Spezies behandeln. Eine Immobilisierung erfolgt nach unserem Modell erst durch Dissoziation der OH Gruppenpaare nach Reaktion (2). Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben dem beschriebenen Mechanismus über die Umwandlung von Wasserspezies auch direkte Sprünge von H<sub>2</sub>O-Molekülen am Transport von Wasser beteiligt sind. Solche direkten Sprünge sind möglicherweise bei niedrigen Temperaturen im Glaszustand dominierend. Dieses würde erklären, dass bei der Wasserdiffusion in Quarzglas unterhalb von 200°C kein Austausch von O-Atome zwischen dem H<sub>2</sub>O-Molekül und dem Silikatgerüst zu beobachten ist (Helmich und Rauch 1993). Allerdings kann aus sterischen Gründen auch die Wiederverknüpfung der ursprünglichen O-Brücke begünstigt sein, da der Austausch von O-Atomen nur nach einer Relaxation der benachbarten Tetraeder möglich ist.

#### 4. Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereiches

Irreversible Reaktionen von OH Spezies in Feldspäten, wie sie von uns beim H Feldspat beobachtet wurden, sind auch von Aines und Rossman (1985) durch *in situ* IR Messungen an einem Mikroklin gefunden worden. Weitere IR spektroskopische Untersuchungen unter *in situ* Bedingungen liegen nicht vor.

*In situ* MIR Messungen an wasserhaltigen Gläsern, die neben OH Gruppen auch molekulares H<sub>2</sub>O enthalten, liegen nur von Aines et al. (1983) für ein Rhyolitglas mit etwa 2 Gew% Wasser vor. Diese Autoren fanden eine sehr langsame Änderung der Intensität der H<sub>2</sub>O Biegeschwingung nach Aufheizen und postulierten eine langsame Umwandlungskinetik für Wasserspezies (Zeitskala: mehrere Minuten bei 750°C). Dieses konnte durch unsere Arbeiten nicht bestätigt werden.

Kinetische Untersuchungen über wasserhaltigen Gläser und Schmelze sind bisher ausschließlich an Hand von abgeschreckten Proben durchgeführt worden. Zhang et al. (1995) studierten die Umwandlungsreaktion von OH Spezies in Rhyolit- und Albitglas in der Nähe der Glas-

transformation und fanden eine komplexe Reaktionskinetik. Ihre kinetische Modelle basieren allerdings ganz wesentlich auf der Annahme, dass die Spezieskonzentrationen durch das Abschrecken nicht verändert werden. Dieses ist nach unseren Untersuchungen nicht gewährleistet, so dass die Ergebnisse von Zhang et al. reinterpretiert werden müssen.

Durch direkte Auswertung von Profilen von OH-Gruppen und H<sub>2</sub>O Molekülen haben Zhang et al. (1991) Diffusionskoeffizienten für beide Spezies ( $D_{OH}$  und  $D_{H_2O}$ ) aus Desorptionsversuchen mit Rhyolitgläsern bestimmt. Sie folgerten aus ihren Versuchen, dass Wasser als Inertmolekül durch die Silikatstruktur wandert, wobei der  $D_{H_2O}$  unabhängig vom Wassergehalt ist. Die von uns bestimmte Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Diffusionskoeffizienten von Wasser sowie die hohe Dynamik der Umwandlungsreaktion zwischen Wasserspezies sind mit dem Modell von Zhang et al. (1991) nicht kompatibel. Ein alternatives Modell wurde vorgeschlagen (siehe 3.5.).

Die von uns erstmalig bestimmte Wasserspeziation in haplogranitischen Schmelzen wurden durch *in situ* Messungen mit einer Diamantzelle von Shen und Keppler (1995) für eine Na-Aluminosilikatschmelze im wesentlichen bestätigt. Auch diese Autoren fanden eine drastische Zunahme der OH Gruppenkonzentration oberhalb der Glastransformation.

## 5. Offene Fragen

Die Untersuchungen über Einbau und Dynamik von Wasser in Feldspäten sind weitgehend abgeschlossen. Ergebnisse von D<sub>2</sub><sup>18</sup>O Austauschexperimenten, die zur Zeit in Kooperation mit R. Freer (Manchester) durchgeführt werden, sollen das Gesamtbild abrunden und die Frage klären, ob O und H über das gleiche Vehikel H<sub>2</sub>O durch die Feldspatstruktur transportiert werden.

Die Arbeiten an den Gläsern haben eine ganze Reihe neuer Fragen im Hinblick auf die Dynamik von H-Spezies in Silikatgläsern und auf die Auswirkungen des Wassereinbaus auf die Mobilität von Kationen aufgeworfen. So ist z.B. noch nicht geklärt, wie mobil Protonen in der Silikatstruktur sind und inwieweit die Konzentration an nichtbrückenbildenden O-Atomen die

Dynamik der H-Spezies beeinflusst. Diese Fragen sollen in einem neu beantragten Projekt bearbeitet werden.

### Literatur

- Aines R.D., Rossman G.R. (1985) *Am. Mineral.* 70: 1169-1179.
- Aines R.D., Silver L.A., Rossman, G.R., Stolper E.M., Holloway J.R. (1983) *Geol. Soc. Am. Abs. Prog.* 15:12.
- Baschek G., Eberhardt E. (1995) *Eur. J. Mineral.* 2: 309-318.
- Baschek G., Johannes W. (1995) *Eur. J. Mineral.* 2: 295-309.
- Behrens H., Johannes W., Schmalzried H. (1990) *Phys. Chem. Minerals* 17: 62-78.
- Behrens H., Müller G. (1995) *Min. Mag.* 59: 15-24.
- Behrens H., Nowak M. (1997) *Contrib. Mineral. Petrol.* (im Druck).
- Behrens H., Schmidt M.O. (1997) *Am. Mineral.* (eingereicht).
- Behrens H., Romano C., Nowak M., Holtz F., Dingwell D.B. (1996) *Chem. Geol.* 128: 41-63.
- Behrens H., Schmidt, M.O., Holtz F., Beny J.M. (1996) *TERRA abstracts.* 8: 6.
- Dingwell D.B., Webb S. (1990) *Contrib. Mineral. Petrol.* 2: 427-449.
- Doremus RH (1995) *J Mater Res* 10: 2379-2389.
- Haider Z, Roberts GJ (1970) *Glass Techn* 6: 158-163.
- Helmich M, Rauch F (1993) *Glastech Ber* 66: 195-200.
- Lapham KE, Holloway JR, Delaney JR (1984) *J Non-cryst Solids* 67: 179-191.
- Lindner A (1970) PhD, Karlsruhe, Deutschland.
- Moulson AJ, Roberts JP (1961) *Trans Faraday Soc* 57: 1208-1216.
- Nowak M. (1995) PhD, Hannover, Deutschland.
- Nowak M., Behrens H. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 2445-3450.
- Nowak M., Behrens H. (1997) *Contrib. Mineral. Petrol.* (im Druck).
- Nowak M., Behrens H., Johannes W. (1996) *Am. Mineral.* (im Druck).
- Sauer F., Freise V. (1962) *Z. Elektrochem. Angewand. Phys. Chem.* 66: 353-363.
- Schmidt M.O., Behrens H., Nowak M. (1996) *TERRA abstracts.* 8: 58-59.
- Scholze H (1988) *J Non-Cryst Solids* 102: 1-10.
- Scholze H., Mulfing H.O. (1959) *Glastechn Ber* 32: 381-385.
- Schulze F, Behrens H, Holtz F, Roux J, Johannes W (1996) *Am Mineral* (im Druck).
- Shen A., Keppler H. (1995) *Am. Mineral.* 80: 1335-1338.
- Zhang Y., Stolper E.M. (1991) *Nature* 351: 306-309.
- Zhang Y., Stolper E.M., Wasserburg G.J. (1991) *Geochim Cosmochim Acta* 55: 441-456.
- Zhang Y. Stolper E.M., Ihinger P.D. (1995) *Am. Mineral.* 80: 593-612.

	<u>Bewilligung</u>
1985	76.800 DM
1986	151.700 DM
1987	125.800 DM
1988	170.200 DM
1989	93.600 DM
1990	130.000 DM
1991	114.000 DM
1992	88.920 DM
1993	96.000 DM
1994	109.900 DM
1995	53.700 DM
1996	56.100 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	1.266.720 DM <hr/> <hr/>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt B8

Thema: Die Umwandlung von Sillimanit in Mullit

Leiter: Prof. Dr. S. Rahman

Prof. Dr. E. Eberhard

Institut für Mineralogie

Universität Hannover

### 1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Für Silikatkeramiken ist das System  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  von besonderer Bedeutung. Es enthält, neben den Endgliedern nur eine Verbindung, die sich im Subsolidusbereich und aus der Schmelze bilden kann, den Mullit  $\text{Al}_2 [\text{Al}_{2+2x} \text{Si}_{2-2x}] \text{O}_{10-x}$ . Weitere  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  - Modifikationen sind Andalusit, Disthen und Sillimanit.

Andalusit, Disthen und Sillimanit wandeln sich bei thermischer Behandlung ( $\approx 1600^\circ\text{C}$ ) zu 3:2 Mullit ( $x=0.25$ ) unter Ausscheidung von  $\text{SiO}_2$  um. In der letzten Antragsperiode wurden vorwiegend TEM-Untersuchungen an allen drei polymorphen Modifikationen bei verschiedener Temperdauer (0,5, 1, 2, 3, 4, 6 h bei  $\approx 1600^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, die Umwandlungskinetik zu beschreiben. Es wurde festgestellt, daß sich Disthen und Andalusit in erster Linie über Schmelzbildung zu 3:2 Mullit umwandeln. Bei Sillimanit wurde festgestellt, daß die Umwandlung topotaktisch erfolgt. Dabei bildet sich eine metastabile Zwischenphase, die mit Hilfe der HRTEM strukturell schwer zu charakterisieren war. Im Beugungsbild wurde lediglich eine Schwächung des  $\langle 101 \rangle$ -Reflexes beobachtet. Mit steigender Temperdauer wandelt sich Sillimanit vollständig in 3:2 Mullit um.

Im Sillimanit liegt eine weitgehend geordnete Verteilung der tetraedrisch koordinierten Kationen Silizium und Aluminium vor. Sowohl die Sillimanit- als auch die Mullitstruktur (Abb.1) sind aus Ketten kantenverknüpfter  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder, die parallel zur c-Achse verlaufen, aufgebaut. Diese Oktaederketten werden durch ebenfalls parallel zur c-Achse verlaufende Si/Al Tetraeder-

doppelketten miteinander verknüpft (Abb.2). Mullit weist eine gegenüber Sillimanit halbierte c-Gitterkonstante auf. Die Mullitstruktur ist von der Sillimanitstruktur durch eine ungeordnete Verteilung von Silizium und Aluminium innerhalb der Tetraederdoppelkette und ein "Umklappen" einzelner Tetraeder ableitbar. Dadurch entstehen auf den  $O_c$ -Positionen Lücken im Sauerstoffteilgitter. Die neue Position der Aluminiumatome in den "umgeklappten" Tetraedern ( $T^*$ ) wird mit  $Al^*$  bezeichnet. An die Besetzung der  $Al^*$ -Position ist die Verschiebung der benachbarten  $O_c$ -Atome (Punktsymmetrie  $2/m$ ) auf die niedrigersymmetrische  $O_c^*$ -Position gekoppelt (Abb. 1). Die Entstehung von Sauerstoffleerstellen durch Aluminium-Überschuss kann dabei durch folgende Gleichung schematisch dargestellt werden:



Zur Gewährleistung der Elektroneutralität werden stets zwei Tetraeder unter gleichzeitiger Ausbildung einer Sauerstoffleerstelle "umgeklappt".

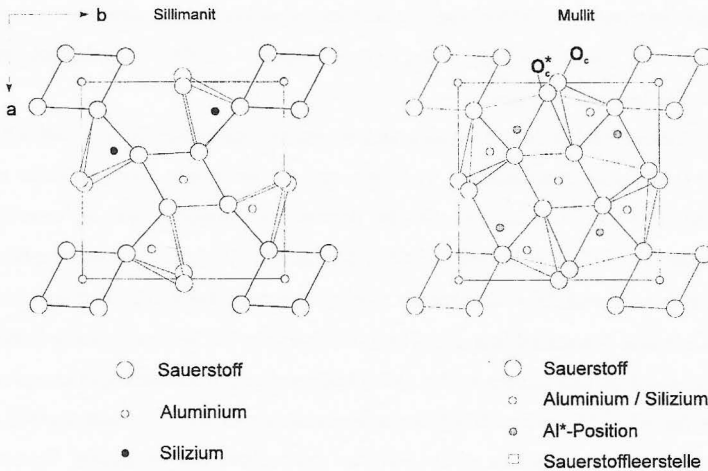


Abb.1: Projektion der Struktur von Sillimanit und der gemittelten Struktur von Mullit auf die (001) - Ebene



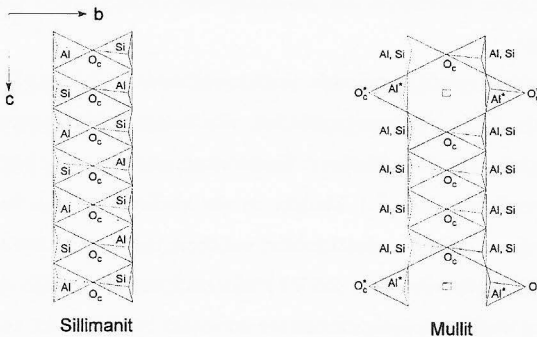


Abb.2: Schematische Darstellung der Tetraederketten von Sillimanit und Mullit  
(Projektion auf die (100) - Ebene)

Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen von Mullit zeigen neben den Bragg-Reflexen diffuse Intensitäten, wohingegen Aufnahmen von Sillimanit nur Bragg-Reflexe zeigen.

Am deutlichsten sind diese Zusatzreflexe beim Mullit auf Beugungsaufnahmen der reziproken Ebenen  $h0l$  und  $0kl$  zu erkennen. In der Ebene  $h0l$  sind "Satellitenpaare" um die Position  $h=2n+1, 0, l=n\pm\frac{1}{2}$  zu beobachten. Nach der Bezeichnung von Bown und Gay [2] werden diese e-Satelliten genannt. Sie sind durch diffuse Streaks mit den benachbarten Bragg-Reflexen verbunden. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Mullite verändert sich die Lage und Intensität dieser "Satellitenreflexe" [1]. Je höher der Aluminium-Gehalt des Mullites ist, desto diskreter werden die "Satelliten". Bei aluminiumreichen Mulliten beobachtet man das Auftreten weiterer "Satelliten" (f-Satelliten) um die Positionen  $h=2n, 0, l$  und e- und f-Satelliten höherer Ordnung, die zusätzlich in  $c^*$ -Richtung aufspalten [3].

Auch Beugungsaufnahmen der  $0kl$ -Ebene zeigen schwache "Satellitenreflexe" um die reziproken Positionen  $0, k=2n+1, l=n\pm\frac{1}{2}$ , die kreuzförmig durch sehr schwache Streaks miteinander verbunden sind. Die in den  $h0l$ - und  $0kl$ -Beugungsebenen erkennbaren Streaks sind Bestandteile eines komplexen Systems diffuser Beugungsphänomene, die durch den gesamten reziproken Raum verlaufen und z.B. in  $hkl$ -Aufnahmen mit  $l=1/6, 1/4, 1/3$  und  $1/2$  bevorzugte Orientierungen parallel  $\langle 111 \rangle$  ausbilden [4], [5], [6].

Als Ursache für die diffuse Streuung wurden bisher Ordnungsvorgänge der Sauerstoffleerstellen

und eine damit verbundene Modulation der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Tetraederpositionen angenommen.

Paulmann [7] versuchte das zweidimensionale Ordnungsschema der Sauerstoffleerstellen in einem 2:1 Mullit mit Hilfe röntgenographischer Hochtemperaturbeugungsexperimente, HRTEM-Untersuchungen und rechnergestützter Realstruktursimulationen zu bestimmen. Die Sauerstoffleerstellenanordnung eines 2:1 Mullites in der ab-Ebene konnte mit Hilfe von Abstandsvektoren zwischen Leerstellen charakterisiert und deren jeweilige relative Häufigkeiten analysiert werden. Er kam zu dem Ergebnis, daß 2:1 Mullit strukturell aus relativ kleinen Bereichen mit erhöhter Sauerstoffleerstellenkonzentration aufgebaut ist. Dieses ist verbunden mit einer erhöhten Aluminiumkonzentration innerhalb dieser Bereiche.

Koithan [8] kam anhand verschiedener Temperversuche zu dem Ergebnis, daß der Umwandlungsprozeß von Sillimanit in Mullit in trennbaren Teilschritten abläuft und mit der Ausscheidung einer  $\text{SiO}_2$ -reichen Teilschmelze an der Oberfläche und auf Spaltrissen der Sillimanite beginnt. Die weitere Mullitbildung verläuft durch Austauschreaktion zwischen Kristall und Schmelze. Als Initialstadium der Umwandlung wurde die Entstehung einer Siliziumleerstelle in der Struktur angenommen. Der Umwandlungsprozeß wurde mit den Verhältnissen während eines inkongruenten Schmelzprozesses verglichen.

Wie schon Koithan [8] innerhalb vorangegangener Projekte des SFB 173 untersuchten auch andere Autoren das thermische Umwandlungsverhalten von Sillimanit. Es ist bekannt, daß sich Sillimanit thermisch in 3:2 Mullit unter Ausscheidung von  $\text{SiO}_2$  (Cristobalit) umwandelt. Noch unbekannt ist hingegen der genaue Mechanismus und die Kinetik dieser Umwandlung.

Erklärtes Ziel dieser Antragsperiode war es, das Initialstadium der thermischen Umwandlung von Sillimanit in 3:2 Mullit strukturell mittels Elektronenbeugung und videographischer Rekonstruktion zu bestimmen. Außerdem sollten das Endprodukt der thermischen Umwandlung von Sillimanit, der 3:2 Mullit, und 2:1 Mullit anhand von experimentellen Röntgenbeugungsaufnahmen und videographischen Simulationen strukturell, hinsichtlich der Sauerstoffleerstellenverteilung, verglichen werden.

## 2. Angewandte Methoden

Die Heizexperimente wurden in einem zur Verfügung stehenden rechnergesteuerten (Logotherm) Hochtemperaturofen der Firma Nabertherm (Typ Supertherm HT 04 / 17) mit einem digitalen Programmregler (Typ 818 / P4) durchgeführt. Der Ofen arbeitet bis zu Temperaturen von 1800°C und ist mit einem Pt 30% Rh/Pt 6% Rh Thermoelement ausgestattet.

Für die Röntgenbeugungsaufnahmen standen handelsübliche Präzessions-Kameras zur Verfügung. Es wurde vorrangig mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei 40kV Anregungsspannung und 30mA Stromstärke gearbeitet. Die Cu-K $\alpha$ -Strahlung erwies sich für die gewünschten Aufnahmen der diffusen Beugungserscheinungen als ungeeignet.

Die Intensitäten der diffusen Zwischenschichten der 2:1 Mullite und der getemperten Sillimanite wurden mit Hilfe eines automatischen Vierkreis-Einkristall-Diffraktometers des Typs Siemens-Stoe mit Eulerwiegegeometrie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover aufgenommen. Auch dabei wurde mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung gearbeitet.

Für die hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahmen und die Elektronenbeugungsaufnahmen stand ein Gerät der Firma Hitachi (H-800) mit einer Anregungsspannung von 200 kV zur Verfügung. Die Registrierung der Aufnahmen erfolgte auf Filmmaterial.

Um die Realstruktur zu beschreiben, wurden computerunterstützte 3D-Simulationen und -Rekonstruktionen (videographische Methode) [9] durchgeführt.

## 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

a) Das Initialstadium der Umwandlung von Sillimanit in Mullit

Sillimanit wandelt sich bei Temperaturen  $\geq 1600^\circ\text{C}$  in 3:2 Mullit um. Die Umwandlung von Sillimanit in 3:2 Mullit vollzieht sich über ein Zwischenstadium, das als fehlgeordneter Sillimanit bezeichnet wird und strukturell charakterisiert wurde. Bei längerer Temperdauer wandelt sich der Sillimanit vollständig in 3:2 Mullit, unter Ausscheidung von SiO<sub>2</sub>, um.

Auf Elektronen- und Röntgenbeugungsaufnahmen unterschiedlich lang getemperteter Sillimanitkristalle wurde eine Intensitätsabhängigkeit des <101>-Reflexes von der Temperdauer beobachtet. Auf hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahmen hingegen sind keine

Kontrastveränderungen mit zunehmender Temperdauer zu beobachten. Dies liegt darin begründet, daß das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops für diesen Fall nicht ausreichend ist. Um auszuschließen, daß die Intensitätsabnahme des  $\langle 101 \rangle$ -Reflexes auf dynamische Effekte zurückzuführen ist, wurden die Elektronenbeugungsintensitäten in Abhängigkeit von der Kristalldicke mit Hilfe von multi-slice-Berechnungen bestimmt. Die dynamischen Berechnungen ergaben, daß die Intensität des  $\langle 101 \rangle$ -Reflexes mit zunehmender Dicke zunimmt. Demnach ist die Intensitätsabnahme des  $\langle 101 \rangle$ -Reflexes strukturell bedingt. Um die strukturellen Veränderungen im Initialstadium der Umwandlung zu erklären, wurde die videographische Methode angewandt. Dabei sollte am Beispiel der thermischen Umwandlung von Sillimanit in Mullit das Initialstadium (Schwächung des  $\langle 101 \rangle$ -Reflexes im Beugungsbild) geklärt werden. Es wurde folgendermaßen vorgegangen. Zuerst wurde ein Realbild der ac-Ebene aus mehreren Elementarzellen der Sillimanitstruktur aufgebaut (Abb. 3 links) und fouriertransformiert. Das so gewonnene Beugungsbild entsprach dem experimentellen Röntgenbeugungsbild des unbehandelten Sillimanites. Da die Schwächung des  $\langle 101 \rangle$ -Reflexes von besonderem Interesse war, wurde bei dem erhaltenen Beugungsbild der  $\langle 101 \rangle$ -Reflex mit Hilfe einer Filtermaske in seiner Amplitude herabgesetzt. Anschließend wurde das Beugungsbild mit dem geschwächten  $\langle 101 \rangle$ -Reflex rück-fouriertransformiert. Die so erhaltene ac-Struktur wies einige markante Unterschiede zur ursprünglichen ac-Ebene der Sillimanitstruktur auf. Beide Strukturen sind in Abb. 3 nebeneinander dargestellt. Folgende Merkmale konnten festgestellt werden:

- ⇒ Die aus der Rekonstruktion erhaltene Struktur weist gegenüber der Sillimanitstruktur zusätzliche Atompositionen auf.  
Es kommt zu einer Aufspaltung der Sauerstoffpositionen.
- ⇒ Die Positionen von Silizium und Aluminium sind unverändert.
- ⇒ Die geordnete Verteilung von Silizium und Aluminium beim Sillimanit ist zugunsten einer statistischen Verteilung verändert.
- ⇒ Es können nicht alle erhaltenen Atompositionen gleichzeitig besetzt sein, da sonst die Stöchiometrie entsprechend der chemischen Formel verletzt wäre und die interatomaren Abstände zu kurz sind.

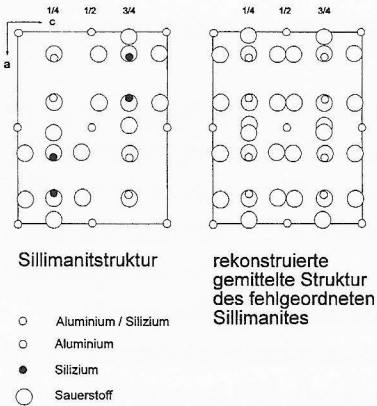


Abb.3: Gegenüberstellung der Sillimanitstruktur und der rekonstruierten gemittelten Struktur des fehlgeordneten Sillimanites in der ac-Ebene

Danach mußte die aus der videographischen Rekonstruktion erhaltene Struktur einer gemittelten Struktur entsprechen, die zu Beginn der Umwandlungsreaktion entsteht. Diese, der gemittelten Struktur des fehlgeordneten Sillimanites entsprechende Struktur, kann in 16 Strukturvarianten zerlegt werden. Dabei wird Silizium und Aluminium statistisch in der Elementarzelle verteilt und die jeweils entsprechende Sauerstoffposition besetzt. Es muß beachtet werden, daß die Stöchiometrie entsprechend der chemischen Formel gewahrt bleibt. Analog zu den 16 Strukturvarianten für die ac-Ebene konnten die entsprechenden Strukturvarianten für die ab-Ebene abgeleitet werden. Zur Überprüfung der Richtigkeit der durchgeführten Rekonstruktion wurden die abgeleiteten 16 Strukturvarianten statistisch in einem Feld angeordnet und fouriertransformiert. Wie zu erwarten, ergab sich das Beugungsbild des Sillimanites mit einem stark geschwächten  $\langle 101 \rangle$ -Reflex.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse kann das Initialstadium der Sillimanit/Mullit - Umwandlung bei 1600°C wie folgt charakterisiert werden [10]:

- Statistische Verteilung von Silizium und Aluminium auf den Tetraederpositionen.
- Bedingt durch die unterschiedlichen Silizium-Sauerstoff- bzw. Aluminium-Sauerstoff-Abstände resultieren Tetraederverkippungen und Oktaederdrehungen.

b) Vergleich der Realstrukturen von 2:1 Mullit und 3:2 Mullit hinsichtlich der Sauerstoffleerstellenverteilung

Insgesamt wurden mehrere 2:1 Mullite und ein vollständig zu 3:2 Mullit umgewandelter Sillimanit-Einkristall untersucht. Es konnten erstmalig Einkristall-Präzessionsaufnahmen von 3:2 Mullit angefertigt werden ( $a^*c^*$ ,  $b^*c^*$  und  $a^*b^*$  sowie der diffusen Zwischenschichten  $1/6 c^*$ ,  $1/4 c^*$ ,  $1/3 c^*$  und  $1/2 c^*$ ). Die Röntgenbeugungsaufnahmen von 2:1 Mulliten unterschiedlicher Herstellungsart sind identisch und es ist davon auszugehen, daß es keine Unterschiede in der Sauerstoffleerstellenverteilung bei 2:1 Mulliten unterschiedlicher Herstellungsart gibt.

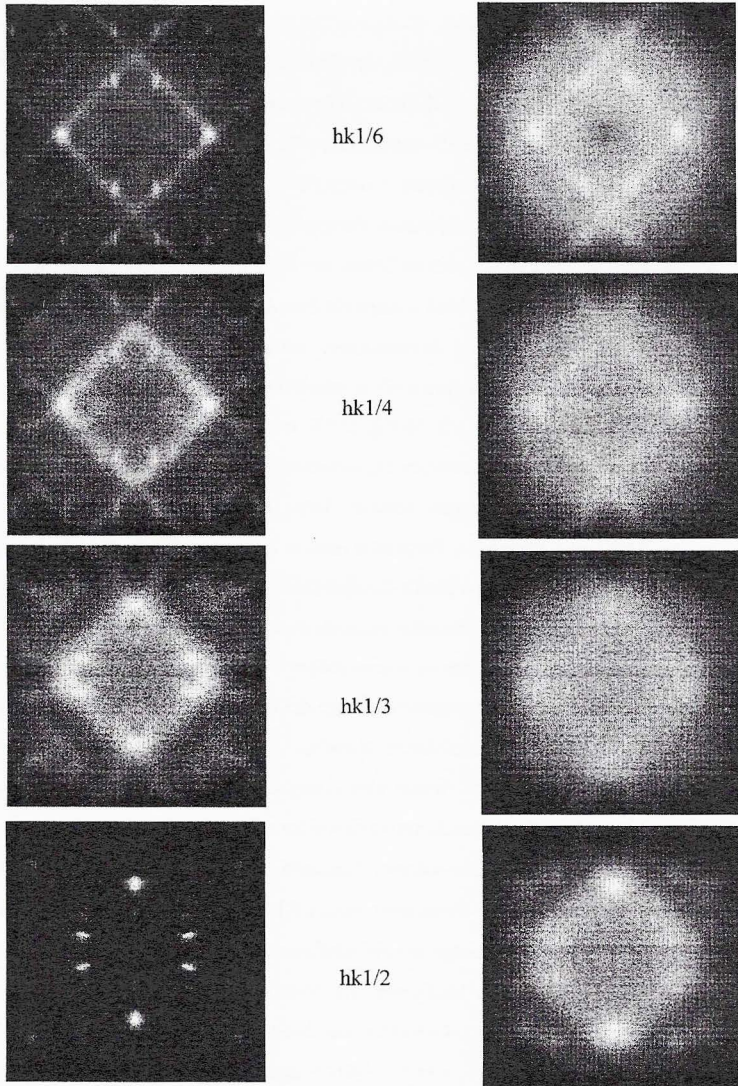
Die diffusen Beugungserscheinungen beim 3:2 Mullit sind wesentlich schwächer als beim 2:1 Mullit. Jedoch sind Lage und Form der diffusen Streuung bei  $h=2n+1$ ,  $0$ ,  $l=n+1/2$  identisch. Die Schwerpunkte der diffusen Streuung beim 3:2 Mullit haben geringfügig größere Ausdehnung. Beim 3:2 Mullit liegt eine größere Diffusität und Breite der diffusen Beugungserscheinungen vor. Die diffuse Streuung ist bei den Aufnahmen der  $b^*c^*$ -Ebene in Form und Lage gleich. Sie liegt bei  $0$ ,  $k=2n+1$  und  $l=n+1/2$  und ist durch schwache kreuzförmige Streaks parallel  $c^*$  miteinander verbunden. Auch in dieser Ebene zeigt der 3:2 Mullit diffuse Streuung mit größerer Ausdehnung als der 2:1 Mullit an den entsprechenden Positionen. Die diffusen Zwischenschichten können wie folgt beschrieben werden:

- ▶ Diffuse Linien senkrecht zu  $\langle 110 \rangle$  an den Positionen  $h \pm k = (2n+1) / 2$   
(in den Ebenen  $hk1/6$ ,  $hk1/4$  und  $hk1/3$ ).
- ▶ Diffuse Kreise um die Positionen  $(0,1)$  und  $(1,0)$   
(in den Ebenen  $hk1/6$ ,  $hk1/4$  und  $hk1/3$ ).
- ▶ Diffuse Intensitätsschwerpunkte an nicht rational indizierbaren Positionen  
(in der Ebene  $hk1/2$ ).

Mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers konnten die diffusen Zwischenschichten eines 2:1 Mullites und eines 3:2 Mullites aufgenommen werden (Abb. 4). Diese Messungen wurden durchgeführt, um die inneren Bereiche der diffusen Zwischenschichten ( $0 \leq h \leq 2$  bzw.  $0 \leq k \leq 2$ ), die bei den Präzessionsaufnahmen nicht gut zu erkennen waren, zu erhalten und auswerten zu können. Für einen Vergleich der Realstrukturen von 2:1 Mullit und 3:2 Mullit wurden 3D-Realstruktursimulationen durchgeführt und diese mit den experimentellen Aufnahmen

verglichen. Die 3D-videographischen Realstruktursimulationen wurden mit Hilfe eines speziellen Computerprogrammes hinsichtlich der Sauerstoffleerstellenverteilung ausgewertet. Weiterhin sollte der Einfluß der  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten auf das fouriertransformierte Bild untersucht werden. Zuerst wurden die 3D-Simulationen für die  $a^*c^*$ - und  $b^*c^*$ - Ebene eines 3:2 Mullites mit den  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten durchgeführt. Anschließend wurden die gleichen Simulationen ohne  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten durchgeführt. Beide Realstruktursimulationen wurden bezüglich der fouriertransformierten Bilder und der auftretenden Vektorhäufigkeiten in den Simulationen untersucht. Zum Schluß wurden die Simulationen für 3:2 Mullit mit denen für 2:1 Mullit hinsichtlich der in den Simulationen auftretenden Korrelationsvektoren der Sauerstoffleerstellen verglichen. Als Abschluß konnten von den berechneten 3D-Simulationen die diffusen Zwischenschichten  $hk1/6$ ,  $hk1/4$ ,  $hk1/3$  und  $hk1/2$  mit Hilfe eines speziellen Rechnerprogrammes berechnet und mit den experimentellen Röntgenbeugungsaufnahmen der diffusen Zwischenschichten verglichen werden. Ihre Übereinstimmung ist aufgrund der momentan zur Verfügung stehenden Programmversion noch unbefriedigend, da bestimmte Korrelationen und Vektorhäufigkeiten für die Kombinationen entlang  $c$  noch nicht im Programm berücksichtigt werden können. Eine dementsprechende Programmverfeinerung ist momentan in Arbeit. Die Fouriertransformationen der videographischen Simulationen für die  $a^*c^*$ -Ebene und die  $b^*c^*$ -Ebene stimmen hingegen bezüglich der Lage der Schwerpunkte der diffusen Streuung gut mit den experimentellen Beugungsbildern überein.

Um die Realstruktur zu beschreiben, wurde eine Analyse des Simulationsfeldes angefertigt. Darin sind die wichtigsten auftretenden Korrelationsvektoren und ihre Häufigkeiten angegeben. In Tab. 1 sind die 8 häufigsten inter-vacancy-Vektoren des Simulationslaufes mit  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten im Vergleich zur Simulation ohne  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten angegeben. In beiden Simulationen ist die Reihenfolge der am häufigsten auftretenden Korrelationsvektoren weitestgehend gleich. Es tritt am häufigsten der Vektor  $\langle 022 \rangle$  auf. In der Reihenfolge absteigender Häufigkeit tritt der  $\langle 004 \rangle$ -Vektor am zweithäufigsten im Simulationsfeld auf, gefolgt vom  $\langle 310 \rangle$ -,  $\langle 111 \rangle$ -,  $\langle 040 \rangle$ -,  $\langle 312 \rangle$ -,  $\langle 401 \rangle$ - und  $\langle 130 \rangle$ -Vektor.



2:1 Mullit

3:2 Mullit

Abb. 4: Darstellungen der Vierkreisdiffraktometer-Messungen der diffusen Zwischenschichten  $hk1/6$ ,  $hk1/4$ ,  $hk1/3$  und  $hk1/2$  eines 2:1 Mullites im Vergleich zu denen eines 3:2 Mullites, (monochromatische  $MoK\alpha$ -Strahlung),  $a^*$ -Achse vertikal,  $b^*$ -Achse horizontal



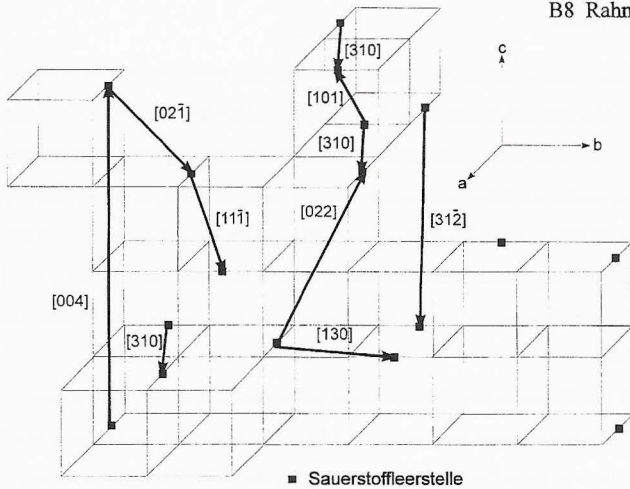


Abb. 5: Korrelationsvektoren zwischen Leerstellen in 3:2 Mullit

Trotz der geringen Häufigkeiten des Auftretens der  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten in den videographischen Simulationen stellt sich die Frage, ob und welchen Einfluß sie auf das fourier-transformierte Bild haben. Um darüber eine Aussage machen zu können, wurden die gleichen Simulationen ohne  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten durchgeführt. Es sind kaum Unterschiede zur Simulation mit  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten erkennbar. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Röntgenbeugungsaufnahmen ist gut. Die Zusammensetzung bezüglich der Sauerstoffleerstellen beträgt bei allen Simulationen etwa  $x = 0.25$  und entspricht damit der eines 3:2 Mullites. Da die Zusammensetzungen beider Simulationen und die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Korrelationsvektoren annähernd gleich sind, kann über die Existenz der  $\nu$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturvarianten keine Aussage gemacht werden.

Anhand der im Simulationsfeld aufgetretenen Häufigkeiten der Korrelationsvektoren können nun die Simulationen für 3:2 Mullit mit denen für 2:1 Mullit verglichen werden. Im Rahmen der Arbeitsgruppe wird an der 3D-Simulation für 2:1 Mullit noch gearbeitet. Aus diesem Grund wird der letzte Stand der Simulationen als Vergleich herangezogen (Tab. 1) [11]. Wie schon anhand der angefertigten Beugungsaufnahmen der diffusen Zwischenschichten zu vermuten, ist auch aus Tab. 1 deutlich zu erkennen, daß keine nennenswerten Unterschiede in den

Häufigkeiten und damit in den Nahordnungsparametern zwischen 2:1 Mullit und 3:2 Mullit auftreten. Die absoluten Häufigkeiten der Korrelationsvektoren im 3:2 Mullit sind geringer aber vom Verteilungsbild identisch. Dies ist begründet durch die geringere Anzahl Sauerstoffleerstellen beim 3:2 Mullit im Vergleich mit 2:1 Mullit. Sowohl beim 2:1 Mullit als auch beim 3:2 Mullit tritt der  $\langle 022 \rangle$ -Korrelationsvektor mit Abstand am häufigsten auf. Eine entscheidende Rolle für die Entstehung der diffusen Streuung spielen außerdem der  $\langle 310 \rangle$ -,  $\langle 111 \rangle$ - und der  $\langle 201 \rangle$ -Vektor. Die übrigen Vektoren sind jedoch für eine komplette Strukturbeschreibung ebenfalls wichtig.

Tab. 1: Die 8 häufigsten in den Simulationen auftretenden inter-vacancy-Korrelationsvektoren  $lmn$  ( $l=a/2$ ,  $m=b/2$ ,  $n=c$ ) berechnet aus einem 3D-Simulationsfeld ( $p$ =Wahrscheinlichkeit in %,  $\alpha$ = Nahordnungsparameter)

Vektor	p (ohne $1-\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\alpha$ (ohne $1-\text{Al}_2\text{O}_3$ )	p (mit $1-\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\alpha$ (mit $1-\text{Al}_2\text{O}_3$ )	p 2:1 Mullit [11]	$\alpha$ 2:1 Mullit [11]
$\langle 022 \rangle$	30.43	0.205	28.14	0.178	28.25	0.103
$\langle 004 \rangle$	24.32	0.135	21.64	0.104	22.79	0.035
$\langle 310 \rangle$	23.79	0.129	21.85	0.107	27.99	0.099
$\langle 111 \rangle$	21.78	0.106	21.32	0.101	27.09	0.088
$\langle 040 \rangle$	17.55	0.058	16.18	0.042	23.12	0.039
$\langle 312 \rangle$	17.45	0.056	16.25	0.043	21.88	0.023
$\langle 401 \rangle$	16.99	0.051	16.22	0.042	23.23	0.040
$\langle 130 \rangle$	16.78	0.049	14.26	0.020	24.21	0.053

Insgesamt kann anhand der gewonnenen Ergebnisse sowohl der 2:1- als auch der 3:2 Mullit als naheordnete Struktur, die strukturell inhomogen aufgebaut ist, angesehen werden. Es treten clusterartige Bereiche erhöhter Sauerstoffleerstellenkonzentration auf, in denen ein hoher Ordnungsgrad der Defekte vorliegt. Dieser Ordnungsgrad läßt sich sowohl beim 2:1 Mullit als auch beim 3:2 Mullit mit Hilfe von Korrelationsvektoren beschreiben.

#### 4. Vergleiche mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereiches und Reaktionen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit auf die eigenen Arbeiten

Die in den Zwischenschichten ( $hk1/6$ ,  $hk1/4$ ,  $hk1/3$ ,  $hk1/2$ ) von Mullit auftretenden diffusen Beugungsphänomene und die damit verbundene Verteilung der Sauerstoffleerstellen wurden in den letzten Jahren verstärkt untersucht. Welberry und Withers [5], [6], Butler und Welberry [12] sowie Butler, Welberry und Withers [13] untersuchten vorwiegend die Struktur von 2:1 Mullit und zeigten experimentelle Röntgenbeugungsaufnahmen der diffusen Zwischenschichten ( $hk1/6$ ,  $hk1/4$ ,  $hk1/3$ ,  $hk1/2$ ) von 2:1 Mullit. Sie führten Monte-Carlo-Simulationen unterschiedlicher Sauerstoffleerstellenanordnungen innerhalb einer ab-Schicht in Verbindung mit optischer Diffraktometrie durch. Weiterhin führten sie mit Hilfe eines Programmes zur Simulation modulierter Strukturen Untersuchungen durch, deren Ergebnisse mit den experimentellen Beugungsaufnahmen teilweise übereinstimmten. Außerdem berechneten sie Wechselwirkungsenergien und Nahordnungsparameter für eine durchgeführte 3D-Simulation. Die Fouriertransformierte dieser 3D-Simulation weist allerdings nur für die Schichten  $hk1/2$  und  $hk2/5$  eine relativ gute Übereinstimmung mit den Röntgenbeugungsaufnahmen auf. Butler, Welberry und Withers [13] konnten im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit kein Schema aufstellen, um die Mullitrealstruktur umfassend zu beschreiben. Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Realstruktursimulationen ist es möglich, die Sauerstoffleerstellenverteilung im 3:2 Mullit mit Hilfe von Korrelationsvektoren zu beschreiben. Analog dazu läßt sich auch die Struktur von 2:1 Mullit mit Hilfe von Korrelationsvektoren umfassend beschreiben [11]. Davon ausgehend ist ein struktureller Vergleich hinsichtlich der Sauerstoffleerstellenverteilung beider Mullite möglich. Butler und Welberry [12] verwendeten in ihrer Arbeit die herkömmliche Formel der Strukturamplitude, bei der über alle Atome einer Elementarzelle summiert wird und daraus die Intensitäten berechnet werden. Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten videographischen Methode wird das gesamte videographische Punktmuster, in dem das Streuverhalten der Atome durch unterschiedliche Grauwerte vorgegeben wird, transformiert. Auf diese Art und Weise kann das Beugungsbild sehr schnell berechnet werden.

Welberry und Withers [5] arbeiteten vorrangig mit der optischen Diffraktometrie, auch die Maskenherstellung erfolgt auf optischem Weg. Sie bauten die Struktur über eine Anordnung der

Tetraeder mittels der Monte-Carlo-Simulation auf. Eine Analyse der von Welberry und Withers [5] angefertigten Realstrukturbilder für die optische Fouriertransformation ergibt folgende Besonderheiten, die in der vorliegenden Untersuchung aufgrund struktureller Überlegungen (u.a. Bindungslängen, Koordinationszahl) ausgeschlossen wurden:

- ▶ Es treten Sauerstoffleerstellen auf benachbarten Elementarzellenkanten auf.
- ▶ Vereinzelt enthält eine Elementarzelle drei bis vier Sauerstoffleerstellen.
- ▶ Es treten  $O_c$  - Positionen auf, die von vier Kationen koordiniert sind (die im Zentrum von vier Tetraedern liegen), was praktisch einer linearen Anordnung von  $t$ -Zellen, die über  $O_c^*$  verknüpft sind, entspricht.

Butler und Welberry [14] berechneten aus der diffusen Streuung die Nahordnungsparameter für 2:1 Mullit. Bei einem Vergleich der Arbeit von Butler und Welberry mit den in dieser Arbeit erhaltenen Korrelationsvektoren und Nahordnungsparametern wurde festgestellt, daß Butler und Welberry [14] wichtige Korrelationsvektoren (z. B.  $\langle 022 \rangle$ ), die für die Realstrukturbeschreibung wesentlich sind, nicht berücksichtigt haben.

## 5. Offene Fragen

Bislang wurde angenommen, daß die Mullitstruktur inkommensurabel moduliert ist. Diese Annahme wurde von verschiedenen Autoren nur unter Berücksichtigung der Schwerpunkte der diffusen Streuung (maximale Ordnung) und unter Vernachlässigung der übrigen Beugungsphänomene (streaks  $\parallel \langle 110 \rangle$ ) gemacht. Die vorliegende Untersuchung mit Hilfe der videographischen Methode zeigt, daß die Mullitstruktur besser durch Korrelationen zwischen den Sauerstoffleerstellen beschrieben werden kann. Es stellt sich automatisch die Frage, ob nicht alle inkommensurabel modulierten Strukturen über diesen Weg beschrieben werden können. Bei Mullit sind die Korrelationen zwischen Leerstellen, bei anderen Verbindungen, die keine Leerstellen besitzen, aber inkommensurabel moduliert sind, können die Korrelationen zwischen identischen Strukturvarianten angenommen werden. Sollte sich das bewahrheiten, könnten die Realstrukturen exakter beschrieben werden.

Literatur

- [1] Cameron, W.E., Mullite: A Substituted Alumina. *Am. Min.*, 62, 1977, 747 - 755
- [2] Bown, M.G., Gay, P., The reciprocal lattice geometry of the plagioclase feldspar structures. *Z.Krist.* 111, 1958, 1-10
- [3] Nakajima, Y., Ribbe, P.H., Twinning and superstructure of Al-rich mullite. *Am.Min.* 66, 1981, 142-147
- [4] Tokonami, M., Nakajima, Y., Morimoto, N., The diffraction aspect and a structural model of mullite. *Acta Cryst.*, A 63, 1980, 270 - 276
- [5] Welberry, T.R., Withers, R.L., An optical transform and Monte-Carlo Study of the diffuse x-ray Scattering in Mullite,  $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$ . *Phys.Chem.Minerals* 17, 1990a, 117 - 124
- [6] Welberry, T.R., Withers, R.L., Optical Transforms of Disordered Systems containing Symmetrie-related Scattering Sites. *J.Appl. Cryst.* 23, 1990b, 303 - 314
- [7] Paulmann, C., Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Charakterisierung der Realstruktur von 2:1 Mullit. Dissertation, Universität Hannover, 1993
- [8] Koithan, H., Initialstadium der thermischen Umwandlung von Sillimanit in Mullit. Dissertation, Universität Hannover, 1994
- [9] Rahman, S.H., The videographic method: a new procedure for the simulation and reconstruction of real structures. *Acta Cryst.*, A49, 1993, 56 - 68
- [10] Feustel, U., Rahman, S.H., Strukturelle Beschreibung des Initialstadiums der Sillimanit-Mullit-Umwandlung. *Z. Krist. Suppl. Issue* 11, 1996, 64
- [11] Rahman, S.H., Strothenk, S., Paulmann, C., Feustel, U., Interpretation of mullite real structure via inter-vacancy correlation vectors. *Journ. Of the Europ. Ceram. Soc.* 16, 1996, 177 - 186
- [12] Butler, B.D.; Welberry, T.R., Calculation of Diffuse Scattering from Simulated Disordered Crystals: A Comparison with Optical Transforms. *J.Appl. Cryst.* 25, 1992, 391 - 399
- [13] Butler, B.D., Welberry, T.R., Withers, R.L., Oxygen vacancy ordering and the incommensurate structure of mullite. *Phys.Chem.Min.* 20, 1993, 323 - 332
- [14] Butler, B.D.; Welberry, T.R., Analysis of diffuse scattering from the mineral mullite. *J. Appl. Cryst.* 27, 1994, 742 - 754

	<u>Bewilligung</u>
1988	68.100 DM
1989	66.100 DM
1990	44.400 DM
1991	123.000 DM
1992	81.510 DM
1993	88.400 DM
1994	81.000 DM
1995	52.200 DM
1996	49.100 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	<u><u>653.810 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt B9

Thema: Phasenumwandlungen in dotierten Ferroelastika des Bleiphosphat-Typs

Leiter: Prof. Dr. Ulrich Bismayer  
Mineralogisch-Petrographisches Institut  
der Universität Hamburg

### 1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Ferroelastische Phasenumwandlungen treten bei einer festen Temperatur  $T_C$  auf. Unterhalb des ferroelastischen Übergangspunktes werden energetisch gleichwertige, geometrisch jedoch verschiedene Deformationszustände ausgebildet. Diese ferroelastischen Domänen, ihre Formation, die spontane Deformation und ihre defektinduzierte Verdünnung bestimmen maßgeblich die makroskopischen Materialeigenschaften der Kristalle. Für die Studien im Teilprojekt B9 wurden Verbindungen des Bleiphosphat-Typs ausgewählt, weil diese improper ferroelastische Phasentransformation zeigen und besonders empfindlich auf langreichweitige elastische Felder reagieren. Das Transformationsverhalten der rhomboedrischen Hochtemperaturphase in eine monokline Ferrophase basiert sowohl auf displaziven als auch Ordnungs-Unordnungsprozessen. Die displazive Komponente resultiert aus Bleiverschiebungen, die Ordnungs-Unordnungs Komponente aus der Bleiorientierung, die schließlich zur makroskopischen Domänenbildung führt. Erste Konsequenzen der Verschiebungen von Blei-Ionen senkrecht zur Rhomboederachse und Reorientierungsbewegungen der ausgelenkten Pb-Positionen in Ba-dotiertem Bleiphosphat wurden vom Autor in der vorangegangenen Förderperiode des Teilprojekts B9 analysiert [1] und mittels selbstkonsistenter Landau-Ginzburg Feldansätze im Modell behandelt [2, 3]. Das unterschiedliche Temperaturverhalten der verschiedenen Ordnungsparameterkomponenten konnte vollständig separiert werden. Symmetrieverbotene Signale der Tieftemperaturphase noch oberhalb des ferroelastischen Transformationspunktes resultieren in reinem Bleiphosphat aus einer Reorientierungsdynamik von Mikrodomänen (Precursor Cluster), die auf der Phononenzeitskala monoklin sind [2]. Das kritische Verhalten von improper Ferroelastika wird durch Defekteinflüsse drastisch renormiert. Die Gradienten des Defektfeldes induzieren eine ortsabhängige Antwort der Suszeptibilität. Die Substitution der Pb-Positionen durch Barium-Kationen bewirkt die Verdünnung der spontanen Deformation, eine deut-

liche Renormierung der kritischen Temperaturen sowie eine partielle Kondensation der dynamischen Precursor Cluster. Im Defektregime nahe  $T_C$  treten Rundungen des Ordnungsparameterverlaufs durch defektinduzierter Zufallsfelder auf. Bei geringer Verunreinigung können die Defekte keine zum Ordnungsparameter konjugierten Felder bilden und die kritische Temperatur zeigt ein Plateau [3]. Die Ausgangsfragestellungen lauteten daher:

- a) Wie koppelt die spontane Deformation mit Defektfeldern unterschiedlicher Wechselwirkungslängen (z.B. Ba und Sr Verunreinigungen),
- b) welchen Einfluß zeigen die Defekte auf die Domänenstruktur und
- c) wie verlaufen die thermischen Instabilitäten der dotierten Ferroelastika auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen (ändert sich z.B. die Dynamik der Precursor Cluster )?

## 2. Angewandte Methoden

Nach der Czochralski-Synthese und Mikrosondenanalyse der Kristalle des Bleiphosphat-Typs wurden definierte Zusammensetzungen Ba- und Sr-dotierter Phosphate und Arsenate für die genannten Studien ausgewählt. Zur Bestimmung von Dotierungseinflüssen auf die ferroelastische Instabilität wurden experimentelle Methoden zur Detektion der lokalen und makroskopischen Deformation auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen eingesetzt. Die makroskopische spontane Deformation konnte aus röntgenographischen Pulverbeugungsexperimenten und über den elasto-optischen Effekt präzise aus dem Verlauf der optischen Doppelbrechung bestimmt werden. Zur Analyse der thermisch variablen Domänenorientierungen erfolgten Heiz- und Kühlexperimente unter dem optischen Mikroskop. Sowohl der Stabilitätsbereich der ferroelastischen Phase als auch der des dynamischen, intermediären Regimes konnten jeweils mittels spezifischer Wärmemessungen sowie raman-spektroskopisch bestimmt und mit den theoretischen Modellen [4] korreliert werden. Für die Messung diffuser Reflexe wurden zunächst klassische Filmmethoden eingesetzt, die sich jedoch als extrem zeitaufwendig erwiesen. Daher wurden ergänzende Synchrotron-Beugungsexperimente und Profilanalysen der am HASYLAB detektierten diffusen Reflexe durchgeführt. Das Skalenverhalten der verdünnten Ferroelastika  $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)_3(\text{PO}_4)_2$  und dessen Änderung im Defektregime konnten optisch und spektroskopisch erfaßt werden. Zur Bestimmung des thermischen Verhaltens im Bereich interatomarer Abstände wurde das Verfahren der Hard Mode Spektroskopie weiterentwickelt [2, 5]. Es gelang, die statische und dynamische kurzreichweitige Ordnung oberhalb des ferroelastischen Umwandlungspunktes mittels dieser Methode zu quantifizieren. Erste Untersuchungen



zur Ordnungsparameterkopplung dotierter Arsenate erfolgten ebenfalls mittels linearer Doppelbrechungsmessungen.

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

Die thermische Instabilität des improper Ferroelastikums Bleiorthophosphat,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , ändert sich charakteristisch bei Verdünnung der Blei-Position durch Kationen ohne freies Elektronenpaar; die Phasenumwandlung wird renormiert. Die hiermit verbundenen Phänomene wurden experimentell erfaßt und im Modell selbstkonsistenter Feldansätze quantitativ behandelt. Ursache der Renormierung sind langreichweitige, defektinduzierte Felder  $H_d$ , die Ordnungsparameter-Defekt-Kopplungen verursachen und im Landau-Ginzburg Ansatz als Kopplungsenergie beschrieben werden [1-7]

$$\Delta G \propto \int dr \left\{ \frac{A_d}{2} (r) \langle Q \rangle^2 - H_d(r) \langle Q \rangle - g_d \nabla \langle Q \rangle \right\}.$$

Bei geringer Defektkonzentration und praktisch keinem Feldüberlapp resultieren Ornstein-Zernike Fluktuationen des Ordnungsparameters [3]. Beim Überlapp homogener, zum Ordnungsparameter konjugierter Felder transformiert die Kopplungsenergie in niedrigster Ordnung entsprechend  $\xi \propto N \propto Q^2$ . Daraus folgt eine Renormierung der kritischen Temperatur über den quadratischen Term der Landau-Entwicklung

$$T_C^* = T_C - \int \left\{ \xi \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{\xi}} \Psi \right\} dV.$$

Der displazive Anteil und der Orientierungsterm im Ausdruck der Gibbs Freien Enthalpie ließen sich separieren und ergaben eine unterschiedliche Renormierung beider Prozesses [6, 7]. Neben der Verschiebung der kritischen Temperatur, zählen zu den Renormierungseffekten die Defekt-"tails" des Ordnungsparameterverlaufs (Abb. 1), die Änderung des zugehörigen effektiven Exponenten nahe  $T_C$ , die Rundung der spezifischen Wärme am Umwandlungspunkt sowie die Ausbildung von Domänenformationen auf mesoskopischer Längenskala.

Barium- und Strontium-induzierte Defektfelder belegen für die Transformation  $R\bar{3}m - C2/c$  ein differenziertes Plateau-Verhalten des Mehrkomponenten-Ordnungsparameter Systems. Neben einem schmalen  $T_C$ -Plateau in Ba-dotierten Einkristallen tritt ein ausgedehntes  $T_C$ -Pla-

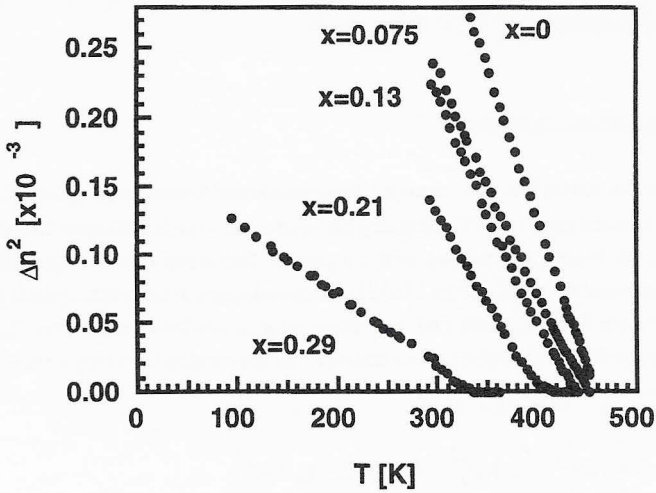


Abb. 1 Temperaturverhalten der morphischen Doppelbrechung  $\Delta n^2$  von  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ . Im Bereich der Defekt-"tails" sind die Ordnungsparameterfluktuationen größer als  $\langle Q_i \rangle$ .

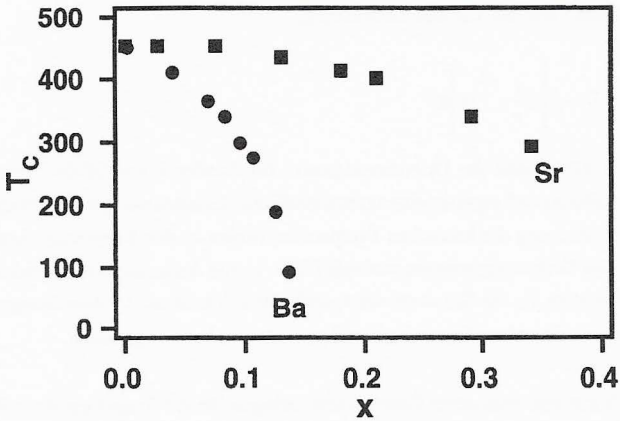


Abb. 2 Renormierung des ferroelastischen Transformationspunktes in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .

teau bei der Pb-Substitution durch  $\text{Sr}^{2+}$  im Konzentrationsbereich  $0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 0.08$  auf. Das Plateau Ba-dotierter Kristalle ist auf den Bereich  $0 \leq x_{\text{Ba}} \leq 0.002$  beschränkt (Abb. 2). Die charakteristische Wechselwirkungslänge des Ba-induzierten Defektfeldes ist somit ca. 3.6 mal größer als die des Sr-Feldes.

Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß der Einfluß höherer Verunreinigungskonzentrationen neben der Renormierung des ferroelastischen Umwandlungspunktes eine  $\lambda$ -förmige Singularität der spezifischen Wärme induziert. Wie in reinem Bleiphosphat wurden noch oberhalb des ferroelastischen Transformationspunktes Energiebeiträge im  $c_p$ -Verlauf beobachtet, die mit der nichtverschwindenden Ordnungsparameterkomponente  $Q_3$  korreliert sind.

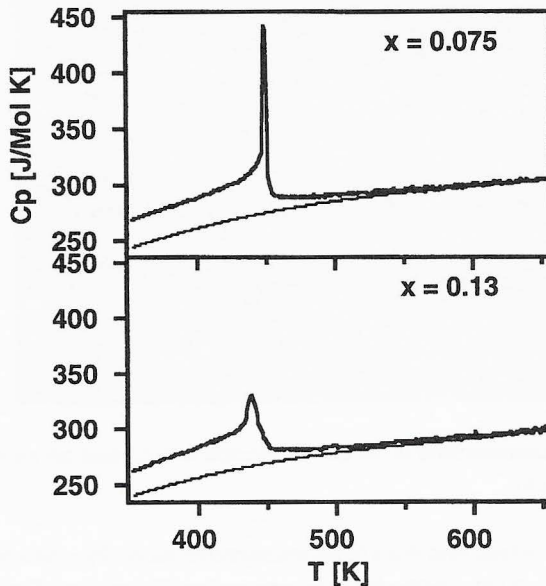


Abb. 3 Spezifische Wärme von  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{PO}_4)_2$  mit Maxima am ferroelastischen Umwandlungspunkt und "excess" Beiträgen bei höheren Temperaturen.

Die Domänenmodifikationen der ferroischen Verbindungen werden ebenfalls drastisch modifiziert und sind wesentlich durch Gradientenfelder geprägt. Im Fall hochdotierter Kristalle ( $x_{Sr} \geq 0.29$ ) resultieren aufgrund kondensierter Ordnungsparameterfluktuationen tweed-Mikrostrukturen (Abb. 4). Diese Domänenformationen basieren entsprechend der Obergruppe-Untergruppe-Relation auf der Entstehung ferroelastischer Domänen mit W und W'-Wänden. In den gering verunreinigten Proben ( $x < 0.04$ ) sind diese ferroischen Orientierungszustände als makroskopische Domänen ausgebildet und zeigen aufgrund inhomogener "strain"-Verteilung Krümmungen der Wandstrukturen [7].



Abb. 4 Tweed-Domänenstruktur in "strain"-verdünntem Bleiphosphat mit  $x_{Sr} = 0.32$  (1cm = 30  $\mu\text{m}$ ).

Die Orientierung der Wände wird durch Symmetrieelemente aus der Paraphase bestimmt, die in der Ferrophase pseudo-Symmetrieelementen entsprechen. Die spontane Deformation bewirkt in der Ferrophase geringe Abweichungen der Domänenwandorientierung von den idealen Winkeln um  $\omega = \sqrt{3(e_{11}^2 + e_{13}^2)}$ . Die Dicke der Domänenwände ist material- und temperaturabhängig und läßt sich prinzipiell aus Röntgenbeugungsexperimenten ermitteln. Erfolgreiche Messungen von Rocking-Kurven zur Detektion der durch Wände verursachten Streuintensität

konnten am Reflex 10 0 0 eines hochverzwillingten Bleiphosphat-Kristalls durchgeführt werden [8]. Unsere Untersuchungsergebnisse belegen, daß für Bleiphosphat effektive Wandbreiten von  $> 60 \text{ \AA}$  berücksichtigt werden müssen. Aufgrund von Zufallsfeldern, die selbst in den reinen Endgliedern des untersuchten Systems durch geringe Nichtstöchiometrien auftreten [9], zeigen Nadeldomänen eine mit der spontanen Deformation korrelierte Krümmung. Das Profil (Abb. 5) entspricht der statischen "kink"-Lösung von Solitonen [7]

$$e = e_0 \tanh \frac{x}{W}.$$

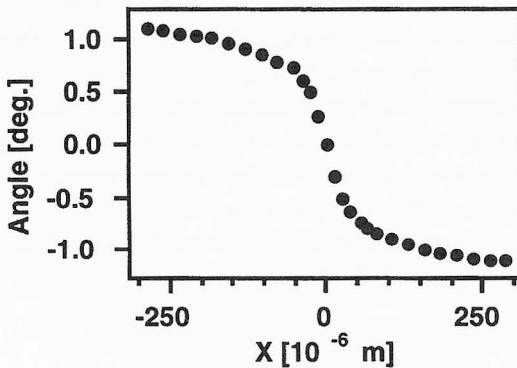


Abb. 5 Steigung einer Zick-Zack Domänenwand (W-Wand) zwischen den Spitzen zweier Domänenadeln. Ein System von W-Wänden wird durch eine senkrecht dazu verlaufende W'-Wand repräsentiert. Das Profil zeigt einen tanh-Verlauf.

Sowohl die Krümmung der Nadeldomänen als auch die Winkelabweichungen zwischen der monoklinen zweizähligen Achse [010] und den W-Wänden verschwindet bei Annäherung an den ferroelastischen Transformationspunkt [7]. Der zugehörige effektive Exponent beschreibt das Ordnungsparameterverhalten von  $\langle Q_i \rangle$  eines anomal trikritischen Systems.

Das defektinduzierte, zum Ordnungsparameter konjugierte Feld verdünnt die spontane Deformation des Ferroelastikums und die Gradienten der langreichweitigen elastischen Felder bestimmen die Transformationskinetik. Unsere Untersuchungen ergaben, daß metastabile B-dotierte Proben eine isothermale Ordnungsparameterrelaxation innerhalb von ca. 2 Jahren zeigen. Das metastabile Verhalten wird durch die Kinetik nicht-konservierter Ordnungsparameter

beschrieben, bei denen die lokale Variation des Ordnungsparameters nicht durch eine entgegengesetzte Änderung an anderer Stelle des Systems kompensiert wird [10]. D. h. nach ca. zwei Jahren ordnen makroskopisch rhomboedrisch erscheinende Mischkristalle zu monoklinen ferroelastischen Domänen.

Precursoreffekte in Raman-Streuexperimenten und quasi-elastische Röntgenbeugung belegen in reinem Bleiphosphat sowie in den dotierten Proben das Auftreten einer intermediären Modifikation bei Temperaturen weit oberhalb des ferroelastischen Transformationspunktes. Die intermediäre Modifikation tritt sowohl in Ba als auch in Sr dotierten Phosphaten auf; dennoch deuten Unterschiede in den Profilen der diffusen Reflexe auf eine unterschiedliche Kondensation der Reorientierungsbewegung der Kationen. Die Untersuchungen zur Kondensationsdynamik und Orientierung der diffusen Streuung im reziproken Raum sind noch nicht abgeschlossen und sollen mittels Synchrotron-Streuexperimenten weiterverfolgt werden. Grundsätzlich werden in allen dotierten Proben Überlagerungen von diffuser Streuung und Bragg-Komponenten an den Positionen symmetrieverbotener monokliner Reflexe beobachtet (Abb. 6) [2, 11]. Der extrem schwache Bragg-Anteil in den Überstrukturreflexen Sr-dotierter Phosphate belegt zusammen mit früheren Neutronenstreuexperimenten einen hohen Anteil dynamisch induzierter quasi-elastischer Streuung (Abb. 7) [2, 11].

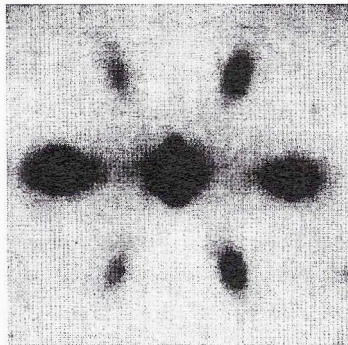


Abb. 6 Bragg-Reflex umgeben von symmetrieverbotenen diffusen Reflexpaaren. Präzisionsaufnahme von  $(\text{Pb}_{0.89}\text{Ba}_{0.11})_3(\text{PO}_4)_2$  senkrecht  $[111]_{\text{rh}}$ , Belichtungszeit 40 d,  $T > T_c$ .

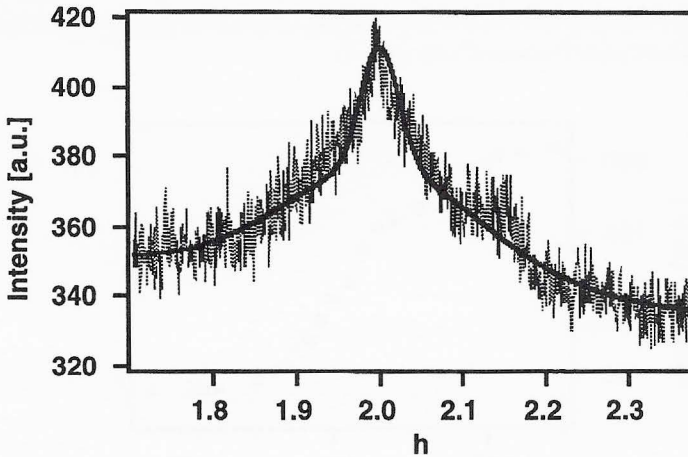


Abb. 7 Profil des Überstrukturreflexes  $021$  entlang  $b^*$  mit diffuser Komponente und überlagertem statischem Anteil ( $x_{Sr} = 0.36$ ).

Mittels Hard Mode Ramanspektroskopie läßt sich der dynamische Anteil quantifizieren [2, 5]. Die Methode der Hard Mode Spektroskopie wurde während der Projektlaufzeit konsequent weiterentwickelt und neueste Ergebnisse kürzlich auf einem ESF Workshop präsentiert [12]. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist ihre lokale Sensitivität aufgrund der atomaren charakteristischen Länge der Ramananregungen. Im reellen Raum wird die Korrelation der Phononenamplituden beschrieben durch die Ornstein-Zernike Funktion

$$\langle Q_i Q_j \rangle \propto \frac{1}{r_i - r_j} \exp\left(\frac{-\omega_0(r_i - r_j)}{\alpha}\right).$$

$\xi = \alpha / \omega_0$  ist die charakteristische Länge. Typische  $\alpha$  und  $\omega_0$  Werte liegen in der Größenordnung von  $\xi \leq d$ , mit der Gitterkonstanten  $d$ . Hohe Phononenfrequenzen mit geringer Dispersion repräsentieren daher Einstein-Oszillatoren, deren Renormierung die Änderung lokaler Zustände beschreibt. Während die thermische Variation der morphischen Doppelbrechung das Verhalten der makroskopischen Ferroelastizität widerspiegelt (Abb. 1), "sieht" die Hard Mode Raman Spektroskopie strukturelle Variationen im interatomaren Bereich. In einer Verbindung

der Zusammensetzung  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Sr}_{0.075})_3(\text{PO}_4)_2$  zeigt die Streuintensität einer Raman Hard Mode nahe  $85\text{ cm}^{-1}$  noch oberhalb des ferroelastischen Transformationspunktes schwache Signale monoklin verzerrter Precursor Cluster (Abb. 8)

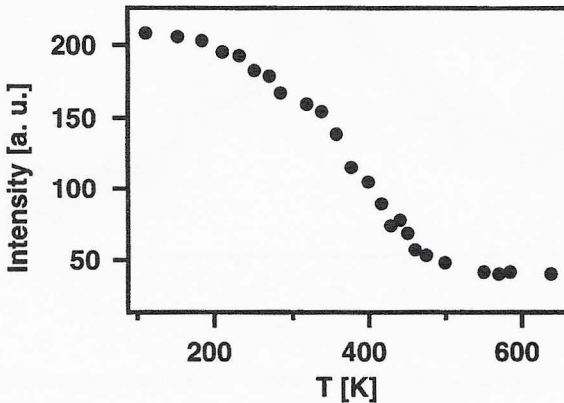


Abb. 8 Integrierte Intensität der  $85\text{ cm}^{-1}$   $A_g$ -Hard Mode ( $x_{\text{Sr}} = 0.075$ ). Der ferroelastische Umwandlungspunkt liegt bei ca. 450 K. Erst nahe 570 K verschwinden die Precursor Cluster.

Die verschwindende Kohärenz der Cluster zeigt den Verlust einer thermodynamischen Variablen an und begrenzt den Stabilitätsbereich der intermediären Phase [7]. Die über den anharmonischen Untergrund der Halbwertsbreite hinausgehende Linienverbreiterung der  $A_g$  Hard Mode belegt Relaxationen der Precursor Cluster auf einer Zeitskala von  $10^{-11}\text{ sec}$  [2]. In dotierten Kristallen wird eine zusätzliche Linienverbreiterung durch Zustandsdichte-Effekte verursacht [6].

Neben den Untersuchungen der ferroischen Instabilitäten in dotierten Bleiphosphaten wurden erste Studien zu Renormierungseffekten in Ba-dotiertem Bleiarsenat,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{AsO}_4)_2$ , durchgeführt. Im Gegensatz zum Bleiphosphat zeigt die Arsenatverbindung zwei ferroelastische Transformationen in der Sequenz  $R\bar{3}m - C2/c - P2_1/c$ . Die zugehörigen kritischen Punkte L und F liegen auf der Oberfläche der Brillouin-Zone der Paraphase und induzieren jeweils



eine kontinuierliche und eine diskontinuierliche Transformation. Geringe Ba-Verunreinigungen zeigen bereits eine extreme Renormierung beider Transformationen. Unsere Doppelbrechungsmessungen belegen, daß in dem System strain-induzierte Ordnungsparameterkopplungen zu erwarten sind [13, 14]. In einem Eindomänenkristall lassen sich solche Kopplungseffekte zwischen L und F (Q) Komponenten durch zusätzliche Terme im Ausdruck der Gibbs Freien Enthalpie beschreiben

$$\Theta = \frac{\alpha_L}{2} L^2 + \frac{\beta_L}{4} L^4 + \frac{\alpha_Q}{2} Q^2 + \frac{\beta_Q}{4} Q^4 + \dots + L^2 \sum_i e_i \varepsilon_i + Q^2 \sum_i e_i \varepsilon_i + \Theta_{el}.$$

Aus der thermischen Variation der morphischen Doppelbrechung läßt sich eine Kopplung der Ordnungsparameter in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{AsO}_4)_2$  für  $x_{\text{Ba}} > 0.007$  abschätzen [15]. Obwohl die analytische Lösung treibender, wechselwirkender Ordnungsparameter seit längerer Zeit bekannt ist [16, 17] wurden vor unseren Studien erst in zwei Systemen entsprechenden Kopplungen experimentell nachgewiesen [13, 18].

#### 4. Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs und Reaktionen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit auf die eigenen Arbeiten

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur defektinduzierten Renormierung ferroelastischer Transformationen stellen bisher die ersten systematischen Untersuchungen an Systemen mit langreichweitigen elastischen Wechselwirkungen dar. Die Ordnungsparameter-Kopplungsphänomene früherer theoretischer Arbeiten wurden erstmalig experimentell verifiziert [17, 19]. Insbesondere unsere Studien zum Plateauverhalten und zur Formation ferroischer Domänenstrukturen wurden auf internationaler Ebene sorgfältig von Theoretikern verfolgt. Dies zeigte sich u.a. am großen Interesse an einem von der ESF unterstützten Workshop, der 1995 von U.B. in Hamburg veranstaltet wurde und dessen Ergebnisse in einem Sonderband von *Phase Transitions* publiziert wurden [6, 20, u. andere Arbeiten in 21]. Die aus den Studien zur Renormierungstheorie gewonnenen Erkenntnisse werden inzwischen von zahlreichen Arbeitsgruppen genutzt und insbesondere auf natürlich verunreinigte Mineralsysteme angewandt. Über Phasenumwandlungen und Defekteinflüsse in Mineralen wurde in diesem Zusammenhang von U.B. ein weiterer Sonderband von *Phase Transitions* editiert [22, 23].

## 5. Offene Fragen

Der Einfluß einiger zum Ordnungsparameter konjugierter Defektfelder unterschiedlicher Wechselwirkungslänge wurde mit der Renormierung der ferroelastischen Transformation korreliert. Hierbei traten neue, z. T. metastabile Konfigurationen ferroischer Domänen auf, deren Wandstrukturen wesentlich durch Gradientenfelder gesteuert werden. Über die Krümmung, den Profilverlauf an Spitzen, die Wandbreite und Wandabstände sowie deren Dynamik in der intermediären Phase gibt es bisher keine abschließenden Erkenntnisse. Es liegt nahe, daß die Form und Mikrostruktur dieser Wände eine wichtige Rolle insbesondere bei kinetischen Prozessen und lokalen Teilchenbewegungen spielen [24, 25]. Für das bessere Verständnis der Eigenschaften ferroischer Materialien mit flächenhaften Störungen soll daher die genauere Charakterisierung und mathematische Behandlung der beobachteten Wandstrukturen fortgesetzt werden. Die Systeme des Bleiphosphat-Typs bieten sich aufgrund ihrer großen spontanen Deformation, der kombinierten strukturellen Instabilitäten und langreichweitigen Defektfelder für diese Studien an.

## Literatur

- [1] J. Hensler, H. Boysen, U. Bismayer, T. Vogt, Z. Krist. 206 (1993) 213
- [2] U. Bismayer, Phase Transitions 27 (1990) 211
- [3] E. Salje, U. Bismayer, B. Wruck, J. Hensler, Phase Transitions 35 (1991) 61
- [4] B.I. Halperin, C.M. Varma, Physical Review B14 (1976) 4030
- [5] E. Salje, U. Bismayer, Phase Transitions (1997) in press
- [6] U. Bismayer, R.W. Röwer, B. Wruck, Phase Transitions 55 (1995) 169
- [7] U. Bismayer, J. Hensler, E. Salje, B. Wruck, Phase Transitions 48 (1994) 149
- [8] B. Wruck, E.K.H. Salje, M. Zhang, T. Abraham, U. Bismayer, Phase Transitions 48 (1994) 135
- [9] T. Bleser, B. Berge, U. Bismayer, E.K.H. Salje, J. Phys.: Condensed Matter 6 (1994) 2093
- [10] E.K.H. Salje, J. Phys.: Condens. Matter 5 (1993) 4775
- [11] R.W. Röwer, H.W. Meyer, W. Morgenroth, U. Bismayer, HASYLAB Jahresbericht II (1995) 455
- [12] U. Bismayer, 1st European Workshop on Hard Mode Spektroskopie, Lyon 1996
- [13] U. Bismayer, E. Salje, A.M. Glazer, J. Cosier, Phase Transitions 6 (1986) 129

- [14] U. Bismayer, Gordon Research Conf. June 1996
- [15] U. Bismayer, Int. Conf. on the Reactivity of Solids (1996) 4-OC-111
- [16] Y. Imry J. Phys. C.: Solid State Phys. 8 (1975) 567
- [17] Yu. M. Gufan, E.S. Larin Sov. Phys. Solid State 22 (1980) 270
- [18] E. Salje, U. Bismayer J. Phys.: Condensed Matter 1 (1989) 6977
- [19] A.A. Isaverdiev, A.P. Levanyuk, A.S. Sigov J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 43
- [20] A.P. Levanyuk, Phase Transitions 55 (1995) 127
- [21] Kinetics of ferroelastic phase transitions, Phase Transitions 55 (1995)
- [22] U. Bismayer (ed.), Phase transitions in minerals, Phase Transitions (1996) im Druck
- [23] H.W. Meyer, Ming Zhang, U. Bismayer, E.K.H. Salje, C. Schmidt, S. Kek, W. Morgenroth, T. Bleser, Phase Transitions (1996) im Druck
- [24] I. Tsatskis, E.K.H. Salje, American Mineralogist 81 (1996) 800
- [25] E.F. Dudnik, L.A. Shuvalov, Ferroelectrics 98 (1989) 207

B9 Bismayer

	<u>Bewilligung</u>
1991	51.100 DM
1992	49.830 DM
1993	46.500 DM
1994	51.900 DM
1995	52.900 DM
1996	50.100 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	<u><u>302.330 DM</u></u>

## Abschlußbericht zum Teilprojekt B11

Thema: Isotopenaustausch und Diffusion von Lithium in Phlogopit

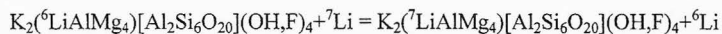
Leiter: Prof. Dr. Kurt Mengel  
 Institut für Mineralogie und mineralische Rohstoffe  
 Technische Universität Clausthal

Eine Fortsetzung des Teilprojektes ist nicht vorgesehen.

1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Seinen Ursprung hatte das Projekt in der geowissenschaftlich völlig neuen Fragestellung der Kinetik des Austausches von  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  zwischen Festkörper und Fluid. Bei vielen gesteinsbildenden Prozessen in der Erdkruste erfolgt ein temperaturabhängiger Lithium-Isotopenaustausch. Dieser kann durch die Messung des Isotopenverhältnisses  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  quantifiziert werden. Es war beabsichtigt, erstmals experimentelle Daten des Isotopenaustausches für einen weiten, geologisch relevanten Temperaturbereich zu ermitteln. Ziel der Untersuchungen war es, wegen des erheblichen Massenunterschiedes der beiden Isotope bei einer genügend hohen Ortsauflösung, die Diffusionsgeschwindigkeit beider Isotope in Phlogopitkristallen experimentell zu bestimmen.

Ausgegangen wurde dabei zunächst von der einfachen schematischen Reaktion:



Es war eine Zweiteilung des Projektes geplant: (a) Die Synthese von feinkörnigen (2 bis 20  $\mu\text{m}$ ) Phlogopitkristallen, und (b) die Bestimmung der Diffusionskinetik zwischen Festkörper und Fluid. Beide experimentellen Teilbereiche sollten am Institut für Mineralogie der Universität Hannover mit seiner breiten Erfahrung in Hydrothermalexperimenten durchgeführt werden. Zur

Auswertung sollten die Phlogopite mittels Festkörpermassenspektroskopie am Therm-Ionen-Quadrupol-Massenspektrometer (THQ) im Geochemischen Institut der Universität Göttingen auf ihr  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  Verhältnis hin untersucht werden, wobei gegebenenfalls der Gradient in der  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ -Isotopenverteilung zwischen Rand und Kern erfaßt werden sollte.

Grundgedanke des Projektes ist die Ermittlung von temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktoren und der Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit natürlichen Systemen. Die Verteilung des Elementes Lithium und seiner Isotope in wichtigen geologischen Einheiten wurden außer vom Antragsteller nur noch am Geology Department, Louisiana State University [1-8] behandelt.

Da die Isotopengeochemie sich in den letzten dreißig Jahren zu einem wichtigen Teilgebiet der modernen Geowissenschaften entwickelt hat, die auf der intensiven Erforschung der stabilen Isotopensysteme des Wasserstoffs, Kohlenstoffs, Sauerstoffs und des Schwefels beruht, galt es als außerordentlich vielversprechend, die Anstrengungen um das Lithium-Isotopensystem zu erweitern. Der Antragsteller hatte sich seit mehr als fünfzehn Jahren mit der Isotopengeochemie in Gesteinen des oberen Erdmantels und der Erdkruste beschäftigt.

Der Lithium-Isotopenverteilung zwischen Schichtsilikaten und fluiden Phasen war modellhaft ein erster Schlüssel zum Verständnis wichtiger Prozesse in der Lithosphäre zugemessen worden. Die Reaktionskinetik von Isotopensystemen in natürlichen Gesteinen, wie etwa die Strontium-Isotopenuntersuchung [9, 10], haben ergeben, daß Isotopengleichgewichte des Strontiums über einen Temperaturbereich von  $0^\circ$  bis  $800^\circ\text{C}$  über geologisch relevante Zeiten ( $10^6$  bis  $10^7$  a) erhalten bleiben können.

## 2. Angewandte Methoden

### 2.1 Einrichtung eines Reinstlabors

Für die naßchemische Präparation von Lithium haltigen Probenmaterial ist von studentischen Hilfskräften im Rahmen dreier Diplomarbeiten [11-13] im Jahr 1994 ein zum Reinstlabor umge-

stalteter Raum des Instituts für Mineralogie eingerichtet worden. Die Hauptproblematik des Umbaus lag in der Aufrechterhaltung eines kontaminationsfreien Laborarbeitsplatzes, um Aufschlüsse von Proben mittels HF und HClO<sub>4</sub> und naßchemische Ionenaustauschertrennungen durchzuführen. Der Laborbereich war bis zum Beginn des Projektes durch die Präparation von Lithiumtetraborat-Schmelztabletten für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) beeinträchtigt worden. Um die Kontamination nicht unnötig zu erhöhen, wurde das Labor zum einen räumlich von der RFA Präparation getrennt und zum anderen völlig neu ausgestattet, wobei nur Quarzglas, Teflon- und Polyethylen-Geräte zum Einsatz kamen, welche sich mit destillierten Säuren gut reinigen lassen.

## 2.2 Probenpräparation

In der naßchemischen Präparation sollte aus natürlichen oder synthetisch hergestellten Phlogopiten ein hochreiner Lithiumextrakt gewonnen werden. Dies setzte kontaminationsfrei Arbeiten beim HF-HClO<sub>4</sub>-Aufschluß und fraktionierungsfreie Trennung auf der Ionenaustauschssäule voraus.

Für den Flußsäure-Perchlorsäure Aufschluß wurden jeweils 50 mg sorgfältig durch manuelle Separation ausgewählte Phlogopitkristalle in Teflon-Tiegel eingewogen und mit bidest. Wasser benetzt. Auf einer ca. 130° C warmen Heizplatte erfolgte der Aufschluß mit 4 ml Flußsäure und 2 ml Perchlorsäure im verschlossenen Tiegel. Nach 4 Stunden wurde der Tiegeldeckel abgenommen und die Aufschlußlösungen über die Dauer von 12-20 Stunden vollständig abgeraucht. Der so gebildete matt gelige Aufschlußkuchen löste sich problemlos in 1 ml Salpetersäure (65%) unter Ausnutzung der Restwärme der Heizplatte auf. Anschließend wurden die Tiegel mit etwas bidest. Wasser aufgefüllt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Dem vollständigen Überführen der Aufschlußlösungen in mit Salpetersäure konditionierte PE-Kolben ging das Auffüllen der Kolben mit bidest. Wasser auf ein Volumen von 5 ml voran.

Bei der nun folgenden chemischen Abtrennung des Lithiums von der Aufschlußmatrix auf Ionenaustauscherharz (Dowex 50 WX 8) war die Hauptforderung, daß bei der Trennung keine Fraktionierung von  ${}^6\text{Li}$  gegenüber  ${}^7\text{Li}$  auftritt. Nach umfangreichen Versuchen mit unterschiedlichen Eluenten hat sich gezeigt, daß der vom Antragsteller bereits im Göttinger Labor beschrittene Weg der Elution mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  nach entsprechender Konditionierung des Harzes optimal ist. Andere Eluenten wie z.B.  $\text{HCl}$  lassen sich zwar besser durch Destillation reinigen, jedoch sind unerwünschte Nebeneffekte bei natürlichem Material nicht zu übersehen. So ist beim Einsatz von  $\text{HCl}$  in der Lithium-Fraktion immer auch ein erhebliche Anteil von  $\text{Fe}$  gefunden worden, welches als  $\text{FeCl}_3$  durch das Harz gelangt. Der Nachweis der fraktionierungsfreien Trennung des Gesamtlithiums von der Matrix erfolgte durch Eluationsversuche mit Lithium-Nitrat-Lösungen, die jeweils entweder nur  ${}^6\text{Li}$  oder nur  ${}^7\text{Li}$  enthielten. Aus Berufungsmitteln des Antragstellers ist eine Atomemissionsspektralphotometer beschafft worden, daß speziell auf die Bestimmung von Lithiumkonzentrationen ausgelegt ist und bis zu einer Nachweisgrenze von 10 pg  $\text{Li/ml}$  Lösung arbeitet. Bei der Messung der Lithium-Verteilung im Eluat über das eluierte Volumen mittels Atomemissionsspektralphotometrie (AES) wurde ein für beide Lithium-Isotope identisches Elutionsverhalten festgestellt. Damit steht fest, daß die von uns benutzte Präparationstechnik für Lithium in Silikaten für die nachfolgend gewählte Technik der Thermionen-Massenspektrometrie sehr gut geeignet ist.

Zur weiteren Charakterisierung des Probenmaterials wurden sowohl von den Phlogopitkristallen als auch von den Produkten der Hydrothermalexperimente Dünnschliffe angefertigt, um lichtmikroskopische und elektronenoptische Untersuchungen durchführen zu können. Ferner sind von allen Phlogopitkristallen Guinier-Präparate für die röntgenographische Charakterisierung hergestellt worden.



### 2.3 Massenspektroskopische Messungen

Ein Thermionen-Quadrupol-Massenspektrometer (THQ), das vom Antragsteller zusammen mit Prof. Dr. J. Hoefs aus Mitteln der DFG außerhalb des SFB beschafft worden war, stand dem Antragsteller im Geochemischen Institut der Universität Göttingen für das Projekt B11 zur Verfügung. Lediglich Verbrauchsmaterialien (Re-Filamente usw.) mußten vom Nutzer gestellt werden. Es sind umfangreiche Messungen zur Verfeinerung der Lithium-Isotopenbestimmung durchgeführt worden. In insgesamt drei Monaten reiner Meßzeit hatte der Antragsteller sehr eingehende Messungen durchgeführt, um die Lithium-Isotopie von Standards und Proben zu reproduzieren. Ziel dieser Arbeiten war die deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit auf  $< \pm 2^0_{/00}$  gewesen. Im Laufe dieser Lithiumisotopenmessungen hat sich jedoch herausgestellt, daß die Reproduzierbarkeit dieser Methode sich nicht unter  $\pm 8^0_{/00}$  drücken läßt. Dies war auch das Ergebnis einer unabhängig durchgeführten Dissertationen im Geochemischen Institut Göttingen [14].

In der Zwischenzeit hatte sich eine wichtige Neuerung in der Lithiumisotopenmessung ergeben, nämlich die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS). Ein solches Großgerät (Cameca IMS 3f) wurde am CRPG-CNRS in Nancy speziell für geowissenschaftliche Fragestellungen etabliert. Einen Schwerpunkt bildet dort die H/D, Sr und Li-Bestimmung. Die Methode erweist sich aus zweierlei Gründen als besser geeignet als die Thermionenmassenspektrometrie aus Lösungen: Erstens kann hier eine Ortsauflösung von 20  $\mu\text{m}$  im Festkörper erzielt werden, wobei die Proben ohne chemische Separation zerstörungsfrei analysiert werden. Zweitens konnte in Dünnschliffen gemessen werden, die zugleich für lichtoptische und elektronenoptische Untersuchungen zur Verfügung standen. Aus diesen Vorteilen sollte sich die Möglichkeit der direkten Analyse am Übergang Kristall/Matrix ergeben, sowie der Aufnahme von Diffusionsprofilen über den gesamten Kristall. Die Analyse des Probenmaterials mittels SIMS hat somit erhebliche Vorteile für das Teilprojekt. Die Zusammenarbeit mit den am CNRS-Nancy tätigen Herren Dr. Deloule, Dr.

Chaussidon und Dr. Charoy gestaltete sich fruchtbar, da diese Arbeitsgruppe bereits erfolgreich an der Isotopenfraktionierung leichter Elemente in natürlichen Gesteinen tätig war [15-17].

Alle Ausgangsstoffe und experimentellen Produkte wurden zuvor mit den in Hannover vorhandenen Methoden (Mikrosonde, Röntgenbeugung) charakterisiert.

#### 2.4 Experimentelles

Da im ersten Jahr noch kein diplomierter Mineraloge für das Projekt gewonnen wurde, hatten wir uns 1994 auf die präparative analytische Seite des Projektes beschränkt. Seit dem 01.02.95 ist Herr Dipl. Min. Bernd Hartmann auf der im Projekt vorgesehenen BAT II a/2- Stelle eingestellt worden. Er hatte sogleich damit begonnen, die Synthesebedingungen für Lithium-Phlogopite einzugrenzen. Der experimentelle Ansatz zur Synthese von mehreren mm großen Fluor-phlogopitkristallen entspricht den Arbeiten von Hamouda [18] und war für die hier anstehende Fragestellung überarbeitet worden. Es wurden MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gut getrocknet und stöchiometrisch eingewogen. Dieses gut gemischte wasserfreie Pulver wurde in Platinkapseln mit einem Innendurchmesser von 10 mm, einer Wandstärke von 1 mm und einer Länge von 40 mm eingewogen und in einen Hochtemperaturofen eingebracht.

Zur Synthese möglichst großer Kristalle hatten wir ein Zweistufentemperaturprofil abgefahren. Die erste Stufe begann mit dem Aufschmelzen des Pulvers bei 1450°C, wobei diese Temperatur über drei Stunden gehalten wurde, um eine homogene Schmelze zu erhalten. Die Kapsel wurde dann in H<sub>2</sub>O auf Zimmertemperatur abgeschreckt. In der zweiten Stufe wurde die Kapsel erneut im Ofen auf 1390°C in den Bereich der Teilschmelze aufgeheizt. Dieser Schritt sorgte für ein Aufschmelzen der Mehrzahl der unvermeidlich entstandenen Kristallkeime. Nur größere Kristallaggregate blieben so erhalten und konnten in dem folgenden Schritt, dem langsamen Abkühlen (1°C/h), zu mehreren mm großen Kristallen wachsen. Das Wachstum war bei 1300°C vollkommen abgeschlossen. Als nicht trivial stellte sich die Dotierung der Kristalle mit <sup>6</sup>Li/<sup>7</sup>Li-Standardmaterial heraus (LSVEC; IRMM15 <sup>6</sup>Li/<sup>7</sup>Li=0.0835; <sup>6</sup>Li/<sup>7</sup>Li=21.5), das jeweils als

Carbonat vorlag, heraus. Eine einfache Substitution von Li-Al auf zwei Mg-Oktaederplätze war leider nicht möglich. Bei einer solchen Syntheseprozedur wurde Lithium nur in Spuren <15 ppm im Phlogopitkristall eingebaut. Zudem änderte sich das Verhältnis Phlogopit/Quenschphase rapide. Bereits bei der Zugabe von über 500ppm Lithium lag nur noch Glas vor. Ein solches Verhalten ist durch die komplexe Struktur der Dreischichtsilikate zu erklären. Bekannt war, daß der Verzerrungswinkels "β" im Phlogopit eine starke Abhängigkeit von der Größe und der Ladung der auf den Oktaederplätzen (M2) eingebauten Kationen aufweist.

Untersuchungen natürlicher Phlogopitkristalle ergaben, daß außer dem bereits bekannten Zusammenhang zwischen dem Lithiumgehalt und dem Fluorgehalt in trioktaedrischen Schichtsilikaten, auch eine Abhängigkeit des Lithiumeinbaus auf Oktaederplätzen mit der Menge des angebotenen dreiwertigen Eisens besteht (im Gegensatz zu etablierten Erkenntnissen aus Wedepohl [19]). Zum einen ist der Einbau von Eisen nicht ausschließlich in oxidierter Form möglich [20] und zum anderen hätte ein hoher Eisenanteil das Puffern in den anschließenden hydrothermal durchgeführten Fraktionierungsexperimenten erfordert. Da der Einbau von Lithium als Hauptelement nicht möglich war, wurde der Lithiumanteil in den Phlogopit-Kristallen auf 200 ppm beschränkt. Als zweite Komponente für die Austauschexperimente wurde nach eingehenden Experimenten von einem H<sub>2</sub>O-Fluid abgesehen. Statt dessen wurde eine mineralogisch und geochemisch relevante nicht kristalline Phase gewählt. Aus der Literatur waren Vorkommen von Schichtsilikaten sowohl in rhyolitischen als auch granitischen Gläsern bekannt [21, 22]. Bei der Annahme, daß in Gläsern der Schmelzzustand eingefroren wird und deshalb die Möglichkeit besteht, den Übergang zwischen Schmelze und Kristall zu untersuchen, erschien eine Versuchsanordnung Schmelze/Kristall erfolgversprechend. Da am Institut für Mineralogie in Hannover bereits ausgiebige experimentelle Arbeiten über Gläser mit granitischer Zusammensetzung gemacht wurden [23-26], war ein Glas mit der Zusammensetzung  $Ab_{38}-Or_{34}-Qz_{28}+H_2O+Li$ -Standard (fast H<sub>2</sub>O-gesättigtes AOQ-Glas mit LSVEC-Li-Standardmaterial ) gewählt worden (Abb.1). Glas dieser Zusammensetzung schmilzt bei 2 kbar und einem H<sub>2</sub>O-Gehalt von 5,8 Gew. % bei 700° C.

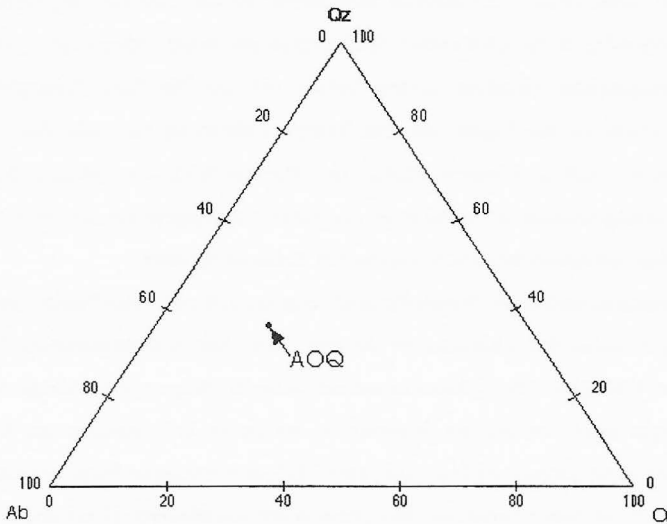


Abb. 1 : Ternäres System Ab-Or-Qz; eingezeichnet die AOQ-Zusammensetzung  $Ab_{38}-Or_{34}-Qz_{20}$ .

Die Herstellung der trockenen Gläser erfolgte in zwei Schritten. Als erstes wurden die Ausgangssubstanzen ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  und LSVEC) in Platintiegel eingewogen und bei  $1600^\circ C$  im Hochtemperaturofen aufgeschmolzen (24h). Danach wurden die Gläser 24h bei  $1600^\circ C$  gerührt, um ein absolut homogenes und blasenfreies Ausgangsglas zu erhalten. Bei den anschließend bei 2 kbar hydrothermal durchgeführten Austauschexperimenten wurden die AOQ-Gläser mit 5 gew.%  $H_2O$  fast gesättigt und mit einem sorgfältig präparierten Phlogopitkristall in eine Goldkapsel ( $\varnothing$  4 mm) eingewogen (Abb.2). Die Wassermenge wurde unterhalb der Sättigung des Glases gehalten um eine eventuelle Bildung von  $H_2O$ -Fluids zu unterbinden. Aus diesem Grunde wurden die Temperaturen größer  $700^\circ C$  gewählt, um im Liquidusbereich des AOQ-Glases den Austausch Festkörper-Schmelze durchzuführen.

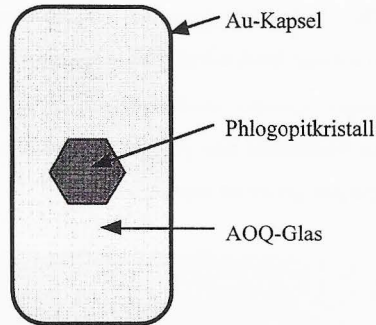


Abb. 2 : Darstellung der Probenpräparation für die Hydrothermalexperimente

### 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

Nach ausgiebigen Untersuchungen der Syntheseprodukte ist die chemische Zusammensetzung neu berechnet worden, da ein Ladungsausgleich auf den Oktaederplätzen durch den Austausch von Magnesium gegen Lithium und Aluminium nicht möglich war (Li-Einbau <15 ppm). Um den Einbau von Lithium zu verstehen, haben wir das System Annit-Phlogopit genauer untersucht. Wir fanden einen Zusammenhang zwischen dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt und der Substitution von  $\text{Li}^+$  in die Struktur. Als Syntheseprodukte lagen nun klare Phlogopitkristalle mit mehreren mm Kantenlänge und eine Quenchphase vor (Abb. 3). Die Lithium-Konzentrationen des Kristalls betragen in der Regel ca. 200 ppm. Dieses Synthesergebnis weicht von den Voraussagen ab, eröffnete aber gleichzeitig die Möglichkeit, geringe Austauschraten zu erkennen. Bei den Austauschexperimenten (Phlogopitkristall-Glasschmelze) wurden Fluorphlogopitkristalle mit 200 ppm Lithium sowie 500 ppm Eisen und AOQ-Gläser mit 1000 ppm Lithium verwendet. Die gewonnenen Konzentrationsdaten aus SIMS -Messungen zeigten für die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Phlogopit und Schmelze eine gute Übereinstimmung mit errechneten Werten. Demnach genügten 24 Stunden, um ein Gleichgewicht des Lithiums im Kristall mit dem Lithium im Glas einzustellen. Aufgrund der Dichte des AOQ-Glases und der hohen Temperatu-

Fraktionierung zu erwarten. Erste Messungen der Fraktionierung im Kristall sowie im Glas ( ${}^6\text{Li} = \Delta_{\delta} \text{ Glas-}\delta \text{ Kristall}$ ) deuten auf eine Anreicherung des schweren  ${}^7\text{Li}$  Isotopes in den Phlogopitkristallen hin. Um hier genauere Aussagen machen zu können, müssen zum einen noch weitere Experimente unternommen werden und zum anderen an der Probenpräparation der sehr dünnen, stark gewellten Kristallaggregate gearbeitet werden.

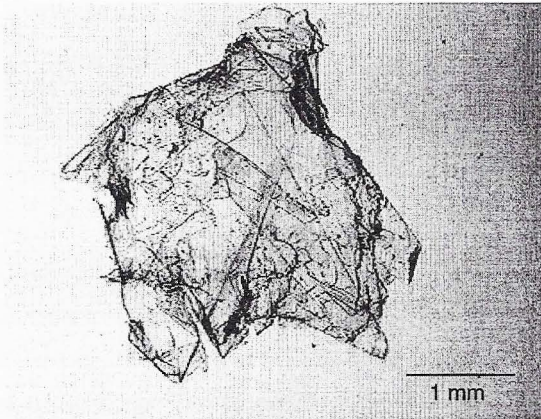


Abb. 3 : Bild eines synthetischen Fluorphlogopites

#### 4. Vergleiche mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs und Reaktionen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit auf eigene Arbeiten

Direkte Vergleiche über die Lithium-Isotopenfraktionierung zwischen synthetischen und natürlichen trioktaedrischen Dreischichtsilikaten und der sie umgebenden Schmelze mit anderen Arbeitsgruppen sind nicht möglich, da nach unserem Wissensstand weder experimentelle Arbeiten noch Untersuchungen am natürlichen System durchgeführt werden. Die Lithium-Verteilung und die Isotopenfraktionierung wird derzeit von drei Arbeitsgruppen (CNRS-CRPG Nancy, Geology

Departement, Louisiana State University und Geochemisches Institut, Universität Göttingen) parallel weiteruntersucht. Sowohl mit dem CNRS-CRPG Nancy, als auch mit dem Geochemischen Institut in Göttingen besteht eine enge Kooperation. Durch die gezielte und noch zu vertiefende weitere Zusammenarbeit wird es mit Abschluß der in diesem Teilprojekt angefertigten Dissertation erstmals möglich sein, Aussagen über die Kinetik des Austausches von  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  zwischen Phlogopit und haplogranitischer Schmelze bei geowissenschaftlich relevanten Temperaturen zu treffen. Dies wird für die nahe Zukunft Interpretationen von Lithium-Isotopenverteilungsmustern in der Natur zulassen.

### 5. Offene Fragen

Wegen des großen Anteils zeitaufwendiger präparativer Arbeiten an den bisherigen Untersuchungen ist der Stand des Forschungsvorhabens dadurch gekennzeichnet, daß die vorgesehenen Messungen an Proben, die in ihren Austauschtemperaturen variieren, in den Anfängen stecken. Die gesamte Versuchsfrage kann dennoch nicht mehr als offen bezeichnet werden, da erste Messungen eine eindeutig nachweisbare Lithium-Isotopenfraktionierung belegen. Eine abschließende Klärung der noch offenen Fragen sollte bis Mitte 1997, unter Verwendung von Mittein der TU-Clausthal, erfolgen.

### Literatur

- [1] Chan, L. H.: Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate.- Anal. Chem., 59, 2662-2665, 1987.
- [2] Chan, L. H. ; Edmond, J. M. ; Thompson, G. ; Gillis, K: Lithium isotopic Composition of Submarine Basalts: implications for the Lithium Cycle in the oceans.-Earth Planetary Sci. Let., 108, 151-160, 1992.
- [3] Chan, L. H. ; Edmond, J. M. ; Thompson, G. ; Gillis, K.: Lithium isotope study of hot springs and metabasalts from Mid-Ocean Ridge hydrothermal systems.-J. Geophys. Res., 98, 6, 9653-9659, 1993.

- [4] Chan, L. H. ; Edmond, J. M.: Lithium Isotope Characteristics of Submarine Hydrothermal Fluids.-28 th Int. Geol. Congress, Abstracts, 1, 258, 1989.
- [5] Chan, L. H. ; Edmond, J. M.: Lithium Isotope Exchange during Seawater-Basalt Interaction.- EOS, 71, 2, 144, 1990.
- [6] Chan, L. H. ; Edmond, J. M.: Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report.-*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52, 1711-1717, 1988.
- [7] Chan, L. H. ; Gieskes, J. M. ; You, C. F. ; Edmond, J. M.: Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California.- *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 58, 20, 4443-4454, 1994.
- [8] Edmond, J. M. ; Measures, C. ; McDuff, R. E. ; Chan, L. H. ; Collier, R. ; Grant, B. ; Gordon, L. I. ; Corliss, J. B.: Ridge Crest hydrothermal activity and the balance of the major and minor elements in the ocean: Ten Galapagos data.- *Earth and Planetary Sci. Let.*, 46, 1-18, 1979.
- [9] Mengel K., Kramm U., Gohn E., Wedepohl K.H.: Sr isotopes in Tertiary basaltic rocks and poeridotite xenoliths from the Northern Hessian Depression.-*Contrib. Miner. Petrol.* 86. 112 - 123, 1984.
- [10] Schmidt, K. H. : Die Entwicklung ungewöhnlicher Isotopensignaturen im lithosphärischen Erdmantel: Eine kombinierte geochemische und experimentelle Untersuchung.-Dissertation, 1995.
- [11] Klingenberg, I. : Analytische Methoden zur Bestimmung des Lithiums in ultramafischen Gesteinen und deren Mineralen.-Diplomarbeit, 1994.
- [12] Andreeßen, T. : Geochemische und petrographische Untersuchungen an alpinotypen Peridotiten von Balmuccia und Finero (Provinz Novara, Italien).-Diplomarbeit, 1994.
- [13] Wittenberg, A. : Geochemische Untersuchungen zur Verteilung des Lithiums in Peridotit-Xenolithen aus der Hessischen Senke, der Eifel und von Lanzarote.-Diplomarbeit, 1993.
- [14] Clausen, P. : Lithium Isotopenmessungen -konventionell vs. Totalevaporation und Integration: Ein neuer Ansatz, thermische Fraktionierungseffekte zu überwinden und „wahre“ Isotopenverhältnisse zu messen.-Dissertation, 1995.
- [15] Delouie, E. ; France-Lanord, C. ; Albarede, F. : D/H analysis of minerals by ion probe. - *Stable Isotope Geochemistry*, 3, 53-62, 1991.
- [16] Charoy, B. ; Chaussidon, M. ; Noronha, F. : Lithium zonation in with micas from the Argemela microgranite (central Portugal): an in situ ion- electron-microprobe and spectroscopic investigation.-*Eur. J. Mineral.*, 7, 335-352; 1995.
- [17] Hamouda, T. ; Pichavant, M ; Chaussidon, M. : Isotopic equilibration during partial melting: an experimental test of the behavior of Sr.-*Earth Planetary Sci. Let.*, 144, 109-121, 1996.
- [18] Hamouda, T. ; Pichavant, M. ; Barbey, P. ; Brealey, A. J. : Synthesis of fluorphlogopite single crystals. Applications to experimental studies.-*Eur. J. Mineral.*, 7, 1381-1387, 1995.
- [19] Wedepohl, K. H. : Ed. *Handbook of Geochemistry*, 3-A-1, Springer, 1969.
- [20] Hewitt, D. A. ; Rebbert, C. R. : Synthetic Biotite oxidation under hydrothermal conditions. *Am. Mineralogist*, 80, 345-354, 1995.



- [21] Feldstein, S. N. ; Halliday, A. N. ; Davies, G. R. ; Hall, C. M.: Isotope and chemical micro-sampling: Constrains on the history of an S-type rhyolite, San Vincenzo, Tuscany, Italy.- *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 58, 2, 943-958, 1994.
- [22] Bohlen, S. R. ; Boetcher, A. L. ; Wall, V. J. ; Clemens, J. D.: Stability of Phlogopite-Quarz and Sanidine-Quarz: A Model for Melting in the Lower Crust.-*Contrib. Mineral. Petrol.*, 83, 270-277, 1983.
- [23] Holtz, F. ; Johannes, W.; Pichavant, M.: Effects of excess aluminium on phase relation in the system Qz-Ab-Or experimental investigation at 2 and 5 kbar and reduced H<sub>2</sub>O-activity.- *Eur. J. Mineral.*, 4, 137-152, 1992.
- [24] Holtz, F. ; Pichavant, M. ; Barby, P. ; Johannes, W.: Effects of H<sub>2</sub>O on liquid phase relation in the hablogranitic system at 2 and 5 kbar.-*Am. Mineralogist*, 1992, 77, 1223-1241.
- [25] Holtz, F. Behrens, H., H<sub>2</sub>O solubility in hablogranitic melts: Compositional, pressure, and temperature dependence.-*Am. Mineralogist*, 80, 94-108, 1995
- [26] Johannes, W. ; Holtz, F.; *Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks.- Minerals and Rocks*, Springer, 22, 1996.

B11 Mengel

	Bewilligung
	<hr/>
1994	85.400 DM
1995	64.600 DM
1996	65.200 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	<u><u>215.200 DM</u></u>

Abschlußbericht zum Teilprojekt B12

Thema: Kinetik der Hydratation und Dehydratation von Vermiculiten

Leiter: Prof. Dr. Heinrich Graf v. Reichenbach  
Institut für Bodenkunde  
der Universität Hannover  
Herrenhäuserstr. 2, 30419 Hannover

1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

Wasseraufnahme und Wasserabgabe von Schichtsilikaten des Vermiculittyps in Reaktion mit der umgebenden Atmosphäre sind Vorgänge, auf die zahlreiche Faktoren Einfluß nehmen. Ihre Komplexität ist vor allem dadurch bedingt, daß in ihrem Verlauf strukturelle Veränderungen der festen Phase auftreten. Untersuchungen des Ablaufes dieser Vorgänge setzen infolgedessen die Analyse der während der Reaktion auftretenden Strukturen der festen Phase und deren Stabilitäten im  $p_{H_2O}$ -T-Feld voraus.

Über die bei unterschiedlichen Hydratationszuständen vorliegenden Strukturen mit verschiedenen Kationensorten belegter Vermiculite ist in der Literatur bereits ausführlich berichtet worden (Zusammenfassung: De la Calle und Suquet, 1988). Die Befunde stimmen darin überein, daß mit den Änderungen der Zwischenschichtwassergehalte eine durch Schichttranslation bewirkte Änderung in der Stapelfolge der Schichten verbunden ist. Über die den Silikatschichten zugeordnete Struktur der Kation-Wassermolekül-Komplexe in den Zwischenschichten bestanden nur für einige Hydrate überdies experimentell unzureichend abgesicherte Vorstellungen.

Eigene Versuche im Teilprojekt B3 ließen bereits erkennen, daß der Kenntnisstand über Wassergehalte sowie Anzahl und Struktur der Hydrate durch Kombination von TG, DSC und Röntgendiffraktometrie erweitert und präzisiert werden kann (Beyer, 1994). Die thermoanalytischen Messungen zeigen aber auch, daß bei der gegebenen Probenhalterung die

Dampfdruckverhältnisse an der Oberfläche der Minerale nicht ausreichend kontrollierbar sind um mit dieser Meßtechnik kinetische Kenngrößen für die Wassergehaltsänderungen der Vermiculite zu gewinnen (Schütte, 1993). Versuche dieses Problem durch eine technische Veränderung des Verfahrens zu lösen wurden nicht unternommen, da durch die Thermoanalyse ohnehin nur schwer interpretierbare Meßdaten über eine zweidimensionale Diffusion der Wassermoleküle in den Vermiculitzwischenschichten zu gewinnen gewesen wären.

Zur Charakterisierung der eindimensional verlaufenden Diffusion schien vielmehr die IR-Mikroskopie geeignet zu sein. Beispiele für den Einsatz dieser Technik zur kinetischen Untersuchung der De- oder Rehydratation von Vermiculiten waren zum Zeitpunkt der Antragstellung nicht bekannt. Eigene Untersuchungen im Teilprojekt B3 hatten gezeigt, daß die Wassergehaltsverteilung in etwa 2x2mm großen Vermiculitkristallen durch ortsaufgelöste Messungen ermittelt werden kann. Eine Meßzelle für Messungen im Temperaturbereich 20-600°C bei kontrollierten  $p_{H_2O}$ -T-Bedingungen befand sich in der Erprobung.

Auf der Grundlage dieses Erkenntnisstandes ergaben sich für die im Teilprojekt B12 durchzuführenden Untersuchungen die folgenden Schwerpunkte:

- Röntgenographische und thermoanalytische Messungen zur strukturellen Charakterisierung der bei spezifischen Kationenbelegungen auftretenden Hydratationszustände der Vermiculite, ihrer Stabilität im  $p_{H_2O}$ -T-Feld und der Variation der innerhalb der Stabilitätsfelder auftretenden Wassergehalte.
- Entwicklung von Modellen zur Beschreibung der bei unterschiedlicher Kationenbelegung auftretenden Zwischenschichtstrukturen unter Berücksichtigung der jeweiligen Wassergehalte und Stapelordnungen der Vermiculithydrate.
- Messungen des eindimensional gerichteten Transportes von Wassermolekülen in einzelnen Vermiculitkristallen während der Reaktion durch ortsaufgelöste Bestimmung der Wassergehalte mit dem IR-Mikroskop.

## 2. Angewandte Methoden

### 2.1 Material

Natürlicher makrokristalliner Phlogopit wurde gemahlen, nach Korngröße fraktioniert und durch Behandlung mit 0.5M BaCl<sub>2</sub>-Lösung bei 80°C in Ba-Vermiculit überführt. Aus diesem konnten durch weiteren Kationenaustausch bei Raumtemperatur die übrigen Belegungsvarianten des Vermiculits hergestellt werden.

Die chemische Zusammensetzung der Proben wurden mit der Mikrosonde, der Fluorgehalt mit einer ionenselektiven Elektrode im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>-Aufschluß bestimmt.

Röntgendiffraktometrie und Thermoanalyse wurden mit den Korngrößenfraktionen 5-20µm und 20-50µm durchgeführt. Für die IR-Spektroskopie wurden aus dem Phlogopit quadratische Plättchen mit der Kantenlänge 2-3mm zugeschnitten, die nach ihrer Vermiculitisierung soweit in der Schichtebene aufgespalten wurden, daß bei Durchstrahlung der maximal hydratisierten Proben senkrecht zur Schichtebene auswertbare Extinktionswerte erhalten werden konnten.

### 2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem STOE STADI P Gerät vorgenommen, das mit einer Bühler-Heizkammer und zwei Goniometern für Aufnahmen in Bragg-Brentano- und Debye-Scherrer-Geometrie ausgestattet ist. Die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor.

Zur Charakterisierung der Stabilitätsbereiche der verschiedenen Hydrate wurden zunächst bei Heiz- bzw. Kühlraten von 0.1°C/Minute die Veränderungen der Basisnetzebenenabstände an orientierten Proben in Bragg-Brentano-Geometrie in situ bestimmt. Anschließend wurden die verschiedenen Hydrate unter Berücksichtigung ihrer Stabilitätsbereiche bei konstanter Temperatur in Glaskapillaren präpariert und zur Gewinnung der *hkl*-Reflexe in Debye-Scherrer-Geometrie untersucht.

Datenerfassung und Auswertung erfolgten mit der STOE-Pulversoftware POWDER Version 7.0, mit deren Programmen auch die Gitterkonstantenverfeinerungen sowie die Intensitätsberechnungen durchgeführt wurden.

### 2.3 Thermoanalyse

Für die gravimetrischen (TG) und kalorimetrischen (DSC) Messungen erfolgten simultan mit dem Netzsch-Gerät STA 429; als Probenhalter dienten Tiegel. Die Heizrate betrug 1°C/Minute. Die Gesamtwassergehalte der Belegungsvarianten wurden aus der Gewichtsabnahme voll hydratisierter Proben nach Aufheizen auf 750°C bestimmt.

### 2.4 IR-Spektroskopie

Für die IR-spektroskopischen Messungen stand ein mit dem FTIR-Spektrometer (Bruker IFS 88) verbundenes Mikroskop (A 590) im Institut für Mineralogie zur Verfügung. Das Mikroskop wurde mit einer selbstgebauten Meßzelle ausgestattet, die eine Kontrolle der Proben temperatur mit Hilfe des als Probenhalter dienenden Heitzisches im Temperaturbereich 0-600°C und die Einstellung definierter  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Bedingungen im Durchflußverfahren ermöglichte. Alle Messungen erfolgten isotherm.

## 3. Ergebnisse und ihre Bedeutung

### 3.1 Wassergehalte, Stapelordnungen und Schichtfolgen der Vermiculit-Hydrate

In Tabelle 1 sind die Strukturparameter und Wassergehalte der untersuchten, mit  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  belegten Vermiculite zusammengefaßt, deren Bestimmung bereits in mehreren Veröffentlichungen ausführlich beschrieben wurde (Beyer, 1995; Graf v. Reichenbach und Beyer, 1994, 1995, 1996). Die in der Tabelle grau unterlegten Daten wurden erstmals bestimmt. Zur Kennzeichnung der Stapelordnung wird die von De la Calle und Suquet (1988) beschriebene Nomenklatur benutzt. Die angegebenen Translationsbeträge kennzeichnen die Verschiebung der Zentren der ditrigonalen Lücken in den Oberflächen der beiden eine Zwischenschicht begrenzenden Silikatschichten gegeneinander. Die Bestimmung der Wassergehalte konnte so präzisiert werden, daß auch die innerhalb der jeweiligen Stabilitätsfelder der Hydrate auftretende Wassergehaltsspanne ermittelt werden konnte.

Hervorzuheben ist, daß somit zwischen Hydrations- bzw. Dehydrationsreaktionen zu unterscheiden ist, die (a) in Verbindung mit einer Veränderung oder (b) unter Aufrecht-

erhaltung von Schichtabstand und Stapelordnung ablaufen. Bei letzteren können Wasser-gehaltsänderungen von 0.2-0.3Mol H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit auftreten.

Tab. 1: Basisnetzebenenabstände, Stapelfolgen, Schichttranslationen und Wassergehalte in Mg-, Ca- und Sr- und Ba-Vermiculit.

Zwischen-schichtkation	$d(00l)$ [nm]	Stapel-folge	Zwischenschichttranslation $T_x, T_y$	Mol H <sub>2</sub> O/ FE
<u>Hydratationszustände mit zwei Wasserschichten</u>				
Mg <sup>2+</sup>	1.44	V <sub>II</sub>	0, ± b/3	4.74-4.44
Mg <sup>2+</sup>	1.37	V <sub>VIII</sub>	+a/3,0; -a/6,+b/6; -a/6, -b/6	3.91
Ca <sup>2+</sup>	1.51	V <sub>II</sub>	0, ± b/3	5.39-5.25
	1.49	V <sub>IV</sub>	0,0	4.85-4.84
	1.47	V <sub>VI</sub>	-a/3,0; +a/6,+b/6; +a/6, -b/6	4.59
Sr <sup>2+</sup>	1.54	V <sub>II</sub>	0, ± b/3	5.35-5.31
	1.51	V <sub>IV</sub>	0,0	4.87
	1.49-1.48	V <sub>VI</sub>	-a/3,0; +a/6,+b/6; +a/6, -b/6	4.61
<u>Hydratationszustände mit einer Wasserschicht</u>				
Mg <sup>2+</sup>	1.16-1.15	V <sub>e</sub>	+a/3,0; -a/6,+b/6; -a/6, -b/6	1.73-1.51
Ca <sup>2+</sup>	1.19	V <sub>e</sub>	+a/3,0; -a/6,+b/6; -a/6, -b/6	1.83-1.65
	1.17	V <sub>a</sub>	0, ± b/3	1.43-1.23
Sr <sup>2+</sup>	1.23-1.21	V <sub>a</sub>	0, ± b/3	1.95-1.35
Ba <sup>2+</sup>	1.24	V <sub>d</sub>		2.58-2.39
<u>Hydratationszustände mit null Wasserschichten</u>				
Mg <sup>2+</sup>	1.00	2M <sub>1</sub>	0, 0	0.46
	0.93		fehlgeordnete Talk-ähnliche Struktur	0.00
Ca <sup>2+</sup>	0.98		fehlgeordneter Zustand mit Wasser	0.21
	0.96		fehlgeordneter wasserfreier Zustand	0.00
Sr <sup>2+</sup>	0.99		fehlgeordneter Zustand mit Wasser	0.21
	0.96		fehlgeordneter wasserfreier Zustand	0.00
Ba <sup>2+</sup>	0.99-0.98	2M <sub>1</sub>	0, 0	0.49-0.00

Als Beispiel für die bei Änderung der Wassergehalte eintretende Veränderung der *hkl*-Reflexe werden in Abb. 1 die Diffraktogramme der drei 2-Schicht-Hydrate des Ca-Vermiculits sowohl

in deren Stabilitätsbereich als auch bei der Phasenumwandlung gezeigt. Die teilgeordneten Stapelfolgen  $V_{II}$  und  $V_{VI}$  ergeben im Gegensatz zu der geordneten Folge  $V_{IV}$  diffuse *hkl*-Banden im Winkelbereich 22-28° 2 $\theta$ . Beim Übergang der Hydratationszustände mit Basisnetzebenenabständen von 1.49nm zu 1.47nm tritt vollständige Unordnung ein.

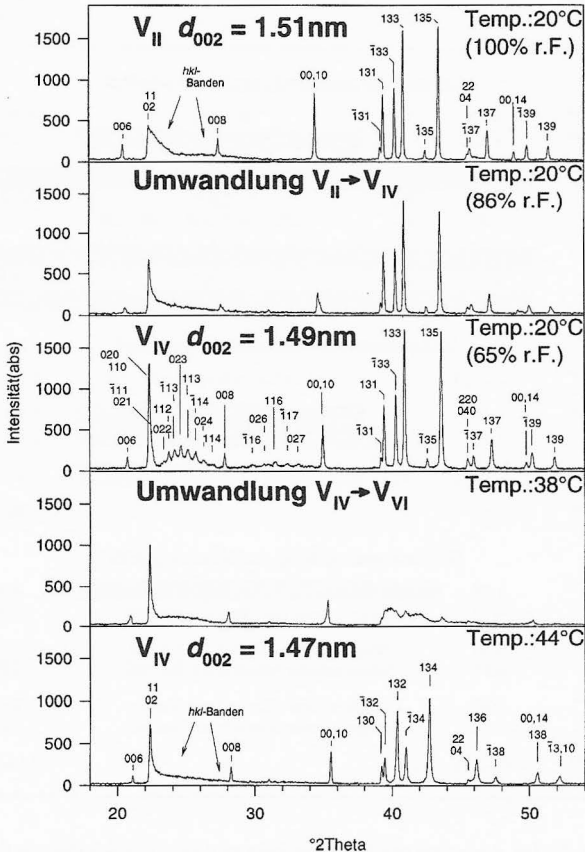


Abb. 1: Pulverdiagramme der 2-Schichthydrate von Ca-Vermiculit.



Beim Wechsel in der Anzahl der "Wasserschichten" in der Zwischenschicht (Übergänge zwischen 0-, 1- und 2-Schichthydraten) treten generell Überstrukturen auf, die besonders im Falle des Übergangs zwischen 1- und 2-Schichthydraten bei hoher Temperaturauflösung der Messung einen hohen Ordnungsgrad der Schichtfolgen erkennen lassen. Bei Sr-Belegung konnten im Winkelbereich bis  $90^\circ$   $2\theta$  21 integrale Wechsellagerungsreflexe beobachtet werden (Abb. 2).

Die Auswertung dieser Messungen ist noch nicht abgeschlossen.

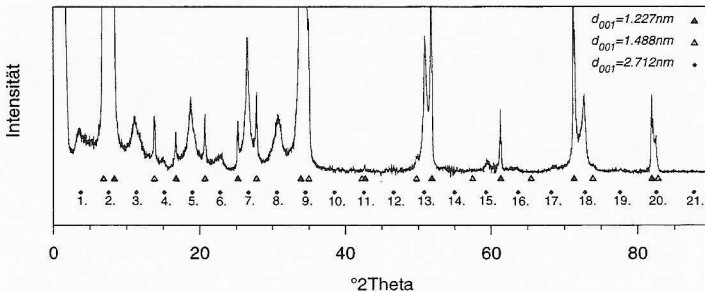


Abb. 2: 00l-Reflexe der Wechsellagerungsstruktur beim Übergang zwischen 1.49nm- und 1.23nm-Hydraten von Sr-Vermiculit.

### 3.2 Modelle der Zwischenschichtstrukturen

Grundlage für die Entwicklung von Modellen der Zwischenschichtstruktur von Vermiculiten unterschiedlicher Kationenbelegung bilden die Größe der Kationenspezies und der Wassermoleküle, die Anzahl der Wassermoleküle in der Einheitszelle und die sich aus den Basisebenenabständen und der Stapelordnung ergebende Geometrie des Zwischenschicht-raumes. Ein weiteres Kriterium ist, daß auch beim Übergang der Hydratationszustände die neue Struktur unter den gegebenen geometrischen Verhältnissen der Zwischenschicht erreicht werden kann. Schließlich können Befunde, die durch Literaturquellen gesichert erscheinen (z.B. Slade et al., 1985), berücksichtigt werden. Hierzu gehört die Annahme einer

oktaedrischen Anordnung der Wassermoleküle um das Zwischenschichtkation als eines strukturellen Grundelementes in den 2-Schichthydraten.

Für die 1.44nm- und 1.37nm-Hydrate des Mg-Vermiculits wurden unter diesen Voraussetzungen die durch Abb. 3 beschriebenen Strukturmodelle entwickelt. Die beim Übergang vom 1.44nm- in das 1.37nm-Hydrat erfolgende Positionsveränderung des  $Mg(OH_2)_6$ -Oktaeders in seiner Zuordnung zu den die Zwischenschicht begrenzenden Silikatschichtoberflächen ist in Abb. 4 dargestellt.

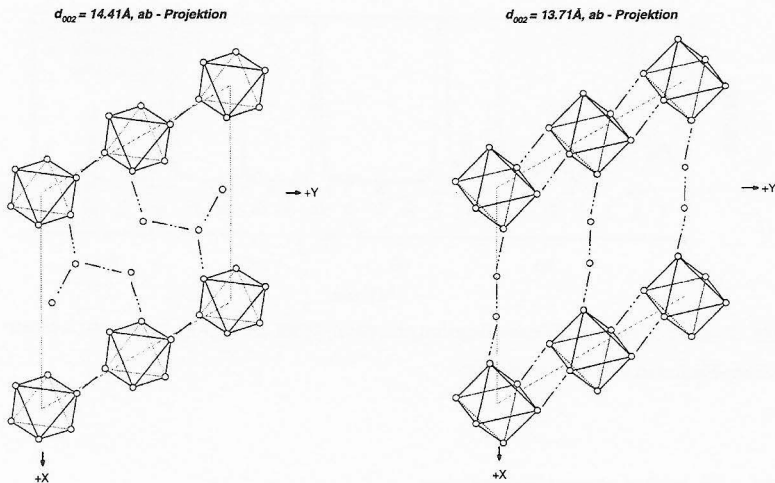


Abb. 3: Modelle der Wasserstruktur in den 2-Schichthydraten des Mg-Vermiculits.

Die bei dieser Phasenumwandlung eintretenden Abstandsveränderungen zwischen den in Abb. 4 gekennzeichneten Atomen bzw. Molekülen (Abb. 5) zeigt, daß die sich aus den Ionenradien ergebenden Mindestabstände von 0.27nm in keinem Fall unterschritten werden, und daß die sich neu einstellenden Abstände eine Stabilisierung der Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen.

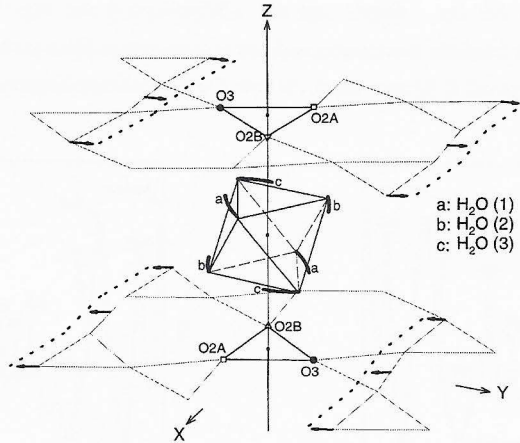


Abb. 4: Schichttranslation und Positionsänderung des Mg(OH)<sub>2</sub>-Oktaders bei der Phasenumwandlung 1.44 → 1.37nm des Mg-Vermiculits.

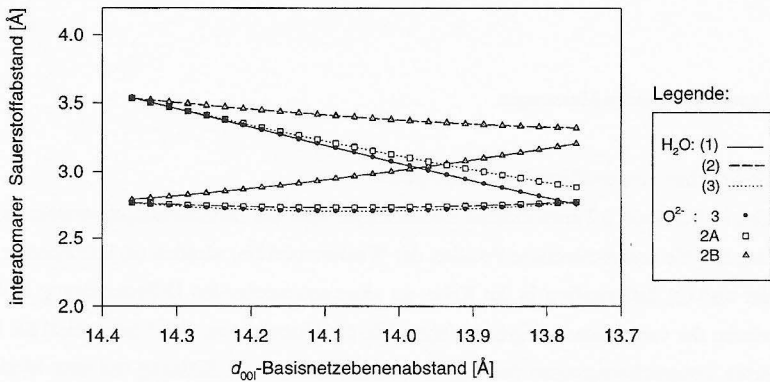


Abb. 5: Variation der Abstände zwischen Sauerstoffionen der Silikatschichtoberflächen und der Zwischenschichtwassermoleküle beim 1.44 → 1.37nm-Übergang des Mg-Vermiculits.

Der Vergleich der für das 1.44nm- und das 1.37nm-Hydrat des Mg-Vermiculits unter Zugrundelegung der Modelle berechneten und der gemessenen eindimensionalen Elektronendichteverteilung zeigt mit R-Werten von 4.1% bzw. 3.5% gute Übereinstimmung (Abb. 6).

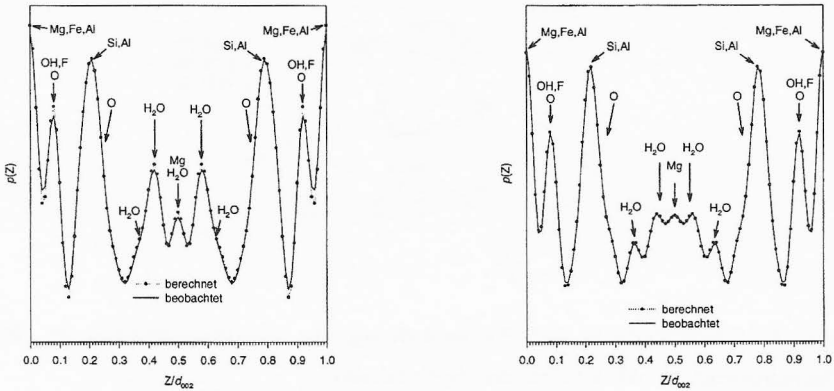


Abb. 6: Berechnete und gemessene eindimensionale Elektronendichteverteilung in den 1.44nm- (links) und des 1.37nm-Hydraten (rechts) des Mg-Vermiculits.

### 3.3 IR-spektroskopische Messungen

#### 3.3.1 IR-Spektren ausgewählter Vermiculithydrate

Nach den in Abschnitt 3.2 entwickelten Vorstellungen über die Zwischenschichtstruktur ist zu erwarten, daß die unterschiedliche Position der Wassermoleküle, nämlich (a) kationennah im Polyeder und (b) kationenfern in der Kette, zu einer entsprechenden Differenzierung in den IR-Spektren der verschiedenen Hydrate führt. Wie die Übersicht in Abb.7 zeigt, sind die beobachteten Beugeschwingungen des Mg-Vermiculits insofern im Einklang mit dem Modell, als zwei Banden unterschieden werden können. Die eine ist durch eine bei Veränderung der Wassergehalte bis zu  $d_{001}$ -Werten von 1.15nm nur einer geringen Variation unterliegenden

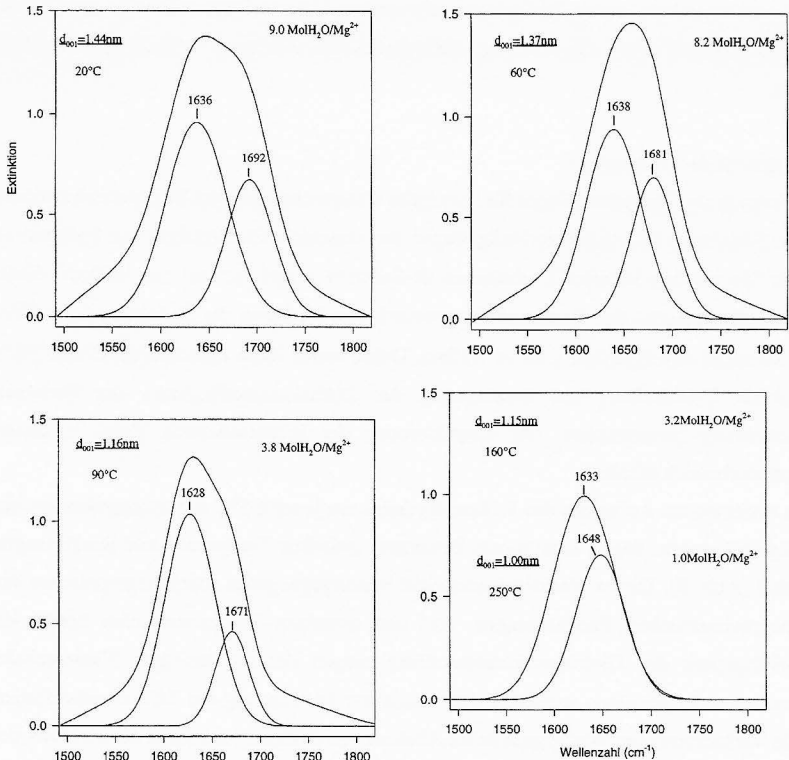


Abb. 7: Fits der IR-Spektren (1500 -

1800cm<sup>-1</sup>) von Mg-Vermiculit-Hydraten.

Wellenzahl von 1633cm<sup>-1</sup> gekennzeichnet. Die andere weist mit den Wassergehalten von 1692cm<sup>-1</sup> auf 1671cm<sup>-1</sup> abnehmende Wellenzahlen auf und verschwindet im 1.15nm-Hydrat, das nur noch mit dem Kation koordinierte Wassermoleküle enthält, ganz. Die 1633cm<sup>-1</sup>-Bande kann somit den Wassermolekülen im Polyeder, die 1692-1671cm<sup>-1</sup>-Bande denen in der Kette zugeordnet werden.

Die quantitative Auswertung der Spektren setzt weitere Untersuchungen über die spezifischen Extinktionskoeffizienten, die Richtungsabhängigkeit der Anregung und Temperatureffekte voraus.

### 3.3.2 Kinetik der Hydratation

Die Nutzung der IR-Spektroskopie für kinetische Untersuchungen von Zwischenschichtkationen in Schichtsilikaten bleibt vorläufig wegen der unzureichenden Analyse der Spektren begrenzt. Die mit Mg-Vermiculit erhaltenen IR-Spektren zeigen nur bei der  $1680\text{cm}^{-1}$ -Bande eine der Veränderung der Wassergehalte proportionale Variation der Extinktion beim Übergang zwischen den Hydraten  $1.16 \rightarrow 1.15\text{nm}$ . Daher wurde diese zwischen  $90^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$  ablaufende Umwandlung zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten des Zwischenschichtwassers herangezogen. Die Stapelordnung der Silikatschichten bleibt in diesem Temperaturbereich erhalten.

Beim stufenweisen Aufheizen des  $1.16\text{nm}$ -Hydrates um jeweils  $5^\circ\text{C}$  mit anschließendem einstündigem Tempern wurde eine lineare Beziehung zwischen Temperatur und Reaktionsgrad ermittelt (Abb. 8). Dieses Verhalten entspricht vorausgegangenen röntgenographischen und thermogravimetrischen Beobachtungen. Auf den einzelnen Temperaturstufen konnte die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung wegen der zu geringen Wassergehaltsdifferenzen nicht gemessen werden. Daher wurde zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten die Veränderung der Wassergehalte im Abstand von  $0.06\text{mm}$  vom Rand des Kristalls verfolgt, nachdem die Temperatur innerhalb von zwei Minuten von  $160^\circ\text{C}$  auf  $90^\circ\text{C}$  abgesenkt worden war. Der Reaktionsverlauf ist in Abb. 9 dargestellt.

Der Diffusionskoeffizient wurde aus den Rehydrationsdaten bestimmt, weil nur bei dieser Reaktionsrichtung für die Berechnung geeignete Randbedingungen bestehen. Er beträgt  $6.0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ .

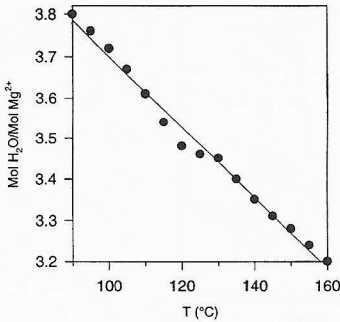


Abb. 8: Wassergehalte von Mg-Vermiculit im Temperaturbereich 90°C-160°C ( $d_{001}=1.16-1.15\text{nm}$ ).

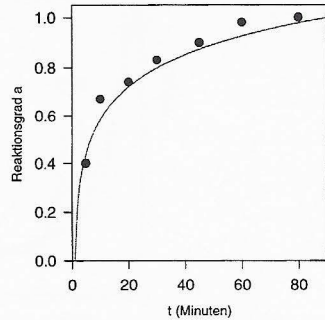


Abb. 9: Verlauf der Rehydratation von Mg-Vermiculit nach Absenkung der Temperatur von 160°C auf 90°C ( $d_{001}=1.15-1.16\text{nm}$ ). Meßpunkt 0.06mm vom Kristallrand.

### 3.3.3 H/D-Austausch im hydrostatischen Gleichgewicht

Eine von begleitenden Strukturveränderungen unbeeinflusste Messung des Wassertransportes in den Zwischenschichten läßt sich prinzipiell mit Tracermethoden im hydrostatischen Gleichgewicht durchführen. Bei Markierung der Wassermoleküle durch Deuterierung werden allerdings wegen des gleichzeitig erfolgenden H-D-Austausches keine direkten Informationen über den Molekültransport erhalten. Eine vollständige Deuterierung der Zwischenschichtwassermoleküle ist sowohl durch reinen Molekülaustausch als auch durch reinen H-D-Austausch möglich.

In Abb.10 sind die in einem Abstand von 0.06mm vom Teilchenrand bei der Deuterierung eines Ba-Vermiculits 0, 8, und 351 Minuten nach Reaktionsbeginn beobachteten IR-Spektren dargestellt. Da die spezifischen Extinktionskoeffizienten der drei Wasserspezies sich nicht unterscheiden, konnte eine direkte Umrechnung der Peakhöhen in relative Mengenanteile der Wasserspezies erfolgen.

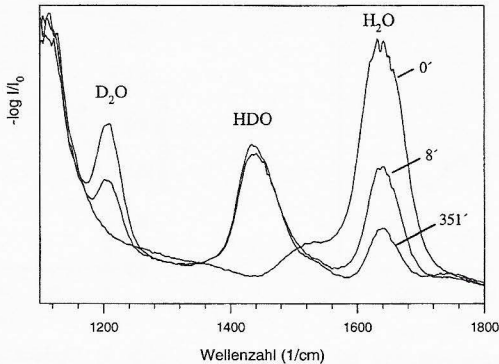


Abb. 10: Deuterierung von Ba-Vermiculit. IR-Spektren nach 0, 8, 351 Minuten Reaktionszeit.

In Abb.11 ist die Deuterierung von Ba-Vermiculit in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem Abstand vom Teilchenrand dargestellt. Die hohe Bildungsrate von HDO am Beginn der Reaktion veranlaßte uns, die Verteilung der Wasserspezies in Abhängigkeit vom Reaktionsgrad für den Grenzfall zu berechnen, daß der Molekülaustausch vollständig vernachlässigt werden kann, die dem Volumen zugeführten Deuteronen bzw. Protonen sich statistisch auf die von ihren Reaktionspartnern eingenommenen Plätze verteilen, und daß eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts erfolgt. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb.12 den 0.27mm vom Rand des Ba-Vermiculitkristalls gemessenen Gehalten gegenübergestellt. Die experimentell ermittelten HDO-Anteile erreichen mit etwas weniger als 40% den in der Modellrechnung ermittelten Höchstwert von 50 % auch bei den an Mg-Vermiculit durchgeführten Messungen nicht. Diese Differenz ist möglicherweise auf die Beteiligung von Molekülaustausch an der Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen. Eine numerische Lösung der die Verknüpfung beider Teilreaktionen beschreibenden Differentialgleichungen wird z.Zt. mit Hilfe spezieller Software versucht.

Für die Durchführung solcher Rechnungen ist die Kenntnis wenn auch nur angenäherter, zur Beschreibung der Beweglichkeit der Reaktionsteilnehmer geeigneter Größen von Bedeutung.



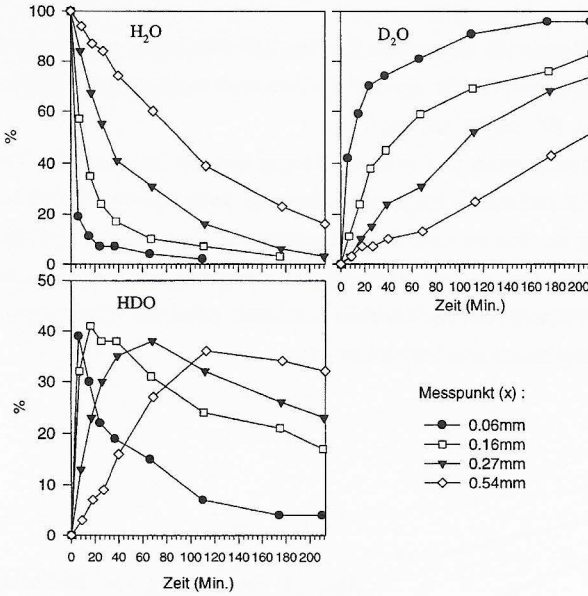


Abb. 11: Deuterierung von Ba-Vermiculit. Mengenanteile von H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O und HDO in Abhängigkeit von Reaktionszeit und Abstand vom Kristallrand.

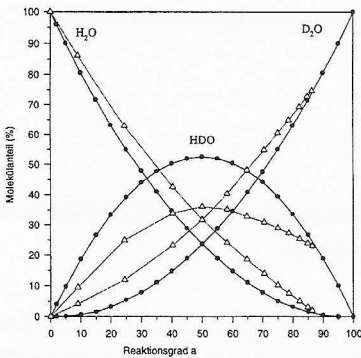


Abb.12: Mengenanteil von H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O und HDO als Funktion des Reaktionsgrades,

Modellrechnung: ●  
Experiment: Δ

Daher wurden - wiederum unter der Annahme eines reinen H-D-Autausches - Diffusionskoeffizienten der Protonen bzw. Deuteronen berechnet. Grundlage hierfür bildeten die in Abb.13 am Beispiel des Ba-Vermiculits dargestellten Beziehungen zwischen Reaktionsgrad a, Reaktionszeit t und Diffusionsweg x. Die für Mg- und Ba-Vermiculit bestimmten Diffusionskoeffizienten liegen zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-7}$   $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ .

Die gefundenen Diffusionskoeffizienten sind nicht unabhängig von der Reaktionszeit. Ihre Zunahme mit zunehmender Reaktionszeit hängt möglicherweise damit zusammen, daß bei Annäherung der Reaktion an die Teilchenmitte der eindimensionale Charakter der Diffusion verloren geht. Überdies sind bei allen unseren orts aufgelösten Messungen die Wirkungen der nicht-idealen Geometrie der Präparate und der Baufehler natürlicher, durch die Vermiculitisierung mechanisch beanspruchter Kristalle zu berücksichtigen.

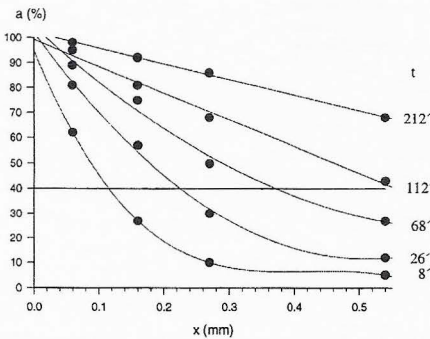


Abb. 13: Deuterierung von Ba-Vermiculit. Reaktionsgrad a als Funktion von Diffusionsweg x und Reaktionszeit t.

4. Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereiches und Reaktionen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit auf die eigenen Arbeiten

Die Hydratationszustände von Vermiculiten unterschiedlicher Kationenbelegung sind, seit die Ergebnisse früherer Arbeiten in einer ausführlichen Zusammenfassung dargestellt wurden (De la Calle und Suquet, 1988), kaum weiter bearbeitet worden. Durch die eigenen Untersuchungen konnte der damalige Kenntnisstand jedoch unter Nutzung der verbesserten

Meßtechnik (Temperatursteuerung bei röntgenographischen Messungen, ortsempfindliche Detektoren, simultane thermoanalytische Datengewinnung) ergänzt und erweitert werden. Die erzielten Fortschritte betreffen vor allem die Charakterisierung bisher nicht beschriebener labiler Hydrate (Ca-, Sr-Vermiculit), den Nachweis des regelmäßigen Auftretens von Wechsellagerungsstrukturen und die Ergebnisse einer systematischen Erfassung der Wassergehalte aller vorkommenden Hydrate der Erdalkalivermiculite.

Die bisher entwickelten Modelle der Zwischenschichtstruktur (Slade and Radoslovich, 1985; Alcover and Gatineau, 1980) stimmen im Prinzip mit unseren Vorstellungen überein, wurden jedoch mit unzureichender Kenntnis der Wassergehalte entwickelt.

Die IR-spektroskopische Charakterisierung des Zwischenschichtwassers verschiedener Vermiculite wurde bisher bei durch die Wärmestrahlung des Meßgerätes gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur vorgenommen (Farmer and Russell, 1971). Demgegenüber läßt die in-situ-Messung auf dem Heitzisch die Untersuchung definierter Hydratationszustände zu, die unter Berücksichtigung ihrer  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -T-Stabilitätsfelder hergestellt wurden. Die Deutung der IR-Spektren wird überdies durch ihre in-situ-Beobachtung während des Heizens oder Kühlens wesentlich erleichtert.

Ortsaufgelöste Messungen der Wassergehalte an Schichtsilikaten und ihr Einsatz für kinetische Untersuchungen wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben.

##### 5. Offene Fragen

Nach der vollständigen Beschreibung der Feinstruktur, der Stapelordnung und Schichttranslation sowie der Wassergehalte der mit Erdalkalitionen belegten Vermiculite ist die begonnene Entwicklung von Modellen der Zwischenschichtstruktur fortzusetzen. Die Verifikation solcher Modelle kann nur durch mehrdimensionale Fourieranalysen von Röntgendaten erfolgen, die aus Einkristalluntersuchungen an kleinen Vermiculitkristallen zu gewinnen wären.

Bei der eindimensionalen Fourieranalyse der beobachteten regelmäßigen 1:1-Wechsel-

lagerungsstrukturen ergeben sich unsymmetrische Elektronendichteverteilungen in der zentralen Oktaederlage der Silikatschichten. Ob dieses Phänomen die vorrauszusetzende Schichtpolarisation widerspiegelt, ist offen.

Die weitere Aufklärung der Zwischenschichtstruktur sollte es ermöglichen, die bisher unzulängliche Deutung der auf Beugeschwingungen zurückzuführende Absorptionsbande im IR-Spektrum soweit zu verfeinern, daß mit Hilfe von Fitprogrammen eine quantitative Zuordnung zu bestimmten Bindungsverhältnissen in den Zwischenschichten gebundener Wassermoleküle erfolgen kann. Eine solche Zuordnung wäre die Voraussetzung für die generelle Anwendung der ortsaufgelösten IR-Spektroskopie bei Untersuchung der Kinetik des Wassertransportes in Hydraten unterschiedlichen Typs (0-, 1-, 2-Schicht-Hydrate).

Die Untersuchung des H-D-Austausches zwischen Atmosphäre und Zwischenschichtwassermolekülen hat gezeigt, daß die mathematische Beschreibung der Vorgänge wegen der Verknüpfung von Molekül- und Ionentransport zu Differentialgleichungen führt, die nur mit Hilfe spezieller Software einer numerischen Lösung zugeführt werden können.

#### Literatur

- (1) J.F. Alcover, L. Gatinéau, *Clay Minerals* 15 (1980) 25
- (2) J. Beyer, Dissertation Universität Hannover (1995)
- (3) C. de la Calle, H. Suquet, in S.W. Bailey (ed.), *Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy* 19 (1988) 455
- (4) V.C. Farmer, J.D. Russell, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 2737
- (5) H. Graf v. Reichenbach, J. Beyer, *Clay Minerals* (1994) 327
- (6) H. Graf v. Reichenbach, J. Beyer, *Clay Minerals* (1995) 273
- (7) H. Graf v. Reichenbach, J. Beyer, *Clay Minerals*, (1996) zur Veröffentlichung angenommen
- (8) R. Schütte, Dissertation Universität Hannover (1993)
- (9) P.G. Slade, F.D. Radoslovich, *Clays Clay Minerals* 33 (1985) 51

	<u>Bewilligung</u>
1994	98.000 DM
1995	51.200 DM
1996	53.600 DM
	<hr/>
Gesamtbewilligung	<u><u>202.800 DM</u></u>

3. Anhang
- 3.1 Verzeichnis der Publikationen, die aus der Arbeit des Sonderforschungsbereichs 173 in den Jahren 1993-1996 hervorgegangen sind
- 3.2 Verzeichnis der fertiggestellten Dissertationen und Diplomarbeiten in den Jahren 1993-1996
- 3.3 Mitwirkung von SFB-Mitgliedern an Tagungen und Kongressen sowie ausländische Gastaufenthalte 1993-1996
- 3.4 Mitwirkung von Gastwissenschaftlern in den Jahren 1993-1996
- 3.5 Veranstaltungen des Sonderforschungsbereichs 173 1993-1996
- 3.6 Ernennungen und Berufungen von Mitgliedern des Sonderforschungsbereichs 173 in den Jahren 1993-1996
- 3.7 Adressen der Teilprojektleiter des Sonderforschungsbereichs 173

3.1 Verzeichnis der Publikationen, die aus der Arbeit des Sonderforschungsbereichs 173 in den Jahren 1993-1996 hervorgegangen sind

A4/ K. D. Becker, "Spectroscopic Studies of Defects, Diffusion and Reactions in Transition  
A22 Metal Oxides" *Phil. Mag. A*, 68 (1993) 767.

K.D. Becker, V. v. Wurmb and F.J. Litterst, "Disorder and Atomic Motion of the Cations in Magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Studied by Mössbauer Spectroscopy at High Temperatures" *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (1993) 923.

J. Pattanayak und K.D. Becker, "On the Temperature Dependence of the Optical Absorption Edge in Nickel Oxide,  $\text{NiO}$ " *Physica Status Solidi B*, 188 (1994) 833.

K.D. Becker, J. Pattanayak and S. Wißmann, "A High-Temperature Mössbauer Study of the Cation Distribution in  $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{O}_4$  Spinel" *Solid State Ionics*, 70/71 (1994) 497.

K.D. Becker, "Spectroscopic Studies of Phase Formation and Diffusion Processes at Interfaces" in: "Reactive Formation of Phases at Interfaces and Diffusion Processes", Eds.: Y. Limoge and J.L. Bocquet, *Materials Science Forum*, 155-156 (1994) 71.

K.D. Becker and J. Bäckermann, "Kinetics of Order-Disorder Processes in Spinel", *Phase Transitions* 1995, 55 (1995) 181.

K.D. Becker, D. Niemeier, S. Wißmann, M. Oversluizen und A.V. Chadwick, "High-Temperature XAFS Studies of Iron Oxides", *Annual Report 1993/94*, SERC Daresbury Laboratory.

K.D. Becker, D. Niemeier, S. Wißmann, M. Oversluizen, J.W. Couves, und A.V. Chadwick, "A High-Temperature XAFS Study of the Iron Oxides", *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B* 97 (1995) 111.

T. He, K.D. Becker und D. Tannhauser, "An Optical in-situ Investigation of the Kinetics of the Re-Oxidation of Strongly Reduced  $\text{ZrO}_2$ ", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 658.

K.D. Becker, D. Niemeier, N. Hilbrandt, M. Oversluizen, und A.V. Chadwick, "High-Temperature XAFS Studies of Oxides", *Synchrotron Radiation Annual Report, 1994/95*, DRAL Daresbury Laboratory.

S. Wißmann, D. Niemeier and K.D. Becker, "High-Temperature Studies of Cation Distribution and Iron Diffusion in Olivines", *Conference Proceedings, Italian Physical Society*, Vol. 50, 1996, p. 797.

## Publikationen

- S. Wißmann and K.D. Becker, "Localization of Electrons in Nonstoichiometric  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics*, 85 (1996) 279.
- V. Sepelak, S. Wißmann und K.D. Becker, "Mössbauer Study of Mechanically Activated and Non-activated Zinc Ferrite" *J. Mat. Sci.* 1995, eingereicht.
- D. Niemeier, K.D. Becker, K. Kennedy, A.V. Chadwick und F. Mosselmans, "A High-Temperature EXAFS Study of Phase Transitions in Titanite" *Synchrotron Radiation Annual Report 1995/96*, DRAL Daresbury Laboratory.
- S. Wißmann and K.D. Becker, "Tracer Diffusion of Indium in  $\text{CuInS}_2$ ", *Solid State Ionics*, im Druck.
- T. He and K.D. Becker, "An optical in-situ study of a reacting spinel crystal", *Solid State Ionics*, im Druck.
- V. v.Wurmb, S. Wißmann, F.J. Litterst und K.D. Becker, "The Temperature-Dependent Cation Distribution in Magnetite", *J. Phys. Chem. Solids*, im Druck.
- S. Wißmann and K.D. Becker, "A High-Temperature Mössbauer Study of Iron Diffusion in Fayalite,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ", *Phys. Chem. Min.*, eingereicht.
- V. Sepelak, A.Yu. Rogachev, U. Steinike, D.-Ch. Uecker, S. Wißmann and K.D. Becker, "The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Spinel Ferrite Produced by High-Energy Ball-Milling Method", *Materials Science Forum*, 1996 in press.
- V. Sepelak, M. Zatroch, K.P. Petrovic, S. Wißmann and K.D. Becker, "Structure and Properties of the Ball-milled Spinel-ferrites" *Materials Science and Engineering*, 1996 in press.
- V. Sepelak, U. Steinike, D.-Ch. Uecker, S. Wißmann and K.D. Becker, "High-Temperature Reactivity of Mechanothesized Zinc Ferrite" *Solid State Ionics*, 1996 in press.
- A13 Mathias S. Wickleder, Gerd Meyer: „Natrium-Ionenleitfähigkeit ternärer Selten-Erd-Halogenide vom Typ  $\text{Na}_3\text{MX}_6$ “, *Z. Kristallogr. Suppl.* 7 (1993) 218.
- Frauke Stenzel, Gerd Meyer: „Ternäre Halogenide vom Typ  $\text{A}_3\text{MX}_6$ , II. Das System  $\text{Ag}_3\text{Na}_x\text{YCl}_6$ : Synthese, Strukturen, Ionenleitfähigkeit“, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 652-660.
- Mathias S. Wickleder, Gerd Meyer: „Ternäre Halogenide vom Typ  $\text{A}_3\text{MX}_6$ , III. Synthese, Strukturen und Ionenleitfähigkeit der Halogenide  $\text{Na}_3\text{MX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )“, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 457-463.



Mathias S. Wickleder, Gerd Meyer: „Synthese und Kristallstrukturen der ternären Selten-Erd-Chloride  $\text{NaMCl}_4$  ( $M = \text{Eu-Yb,Y}$ )“, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 546-549.

Mathias S. Wickleder, Gerd Meyer: „Synthese und Kristallstruktur der ternären Selten-Erd-Chloride  $\text{Na}_2\text{MCl}_5$  ( $M = \text{Sm,Eu,Gd}$ )“, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 740-742.

Andreas Bohnsack, Gerd Meyer: „Ternäre Halogenide vom Typ  $\text{A}_3\text{MX}_6$ , IV. Ternäre Halogenide des Scandiums mit Natrium,  $\text{Na}_3\text{ScX}_6$  ( $X = \text{F,Cl,Br}$ ): Synthese, Strukturen, Ionenleitfähigkeit“, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 173-178.

Mathias S. Wickleder, Gerd Meyer: „ $\text{NaEu}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Na}_{0,75}\text{Eu}_2\text{Cl}_6$ : Gemischt-valente Chloride des Europiums mit Natrium“, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 593-596.

Mathias S. Wickleder, Andreas Bohnsack, Gerd Meyer: „Synthese und Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{Cu}_4\text{Ho}_2\text{Br}_{13}$ . Weitere Bromide vom Typ  $(\text{NH}_4)_3\text{Cu}_4\text{M}_2\text{Br}_{13}$  ( $M = \text{Dy-Lu,Y}$ ) und  $\text{Rb}_3\text{Cu}_4\text{Ho}_2\text{Br}_{13}$ “, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 675-678.

Mathias S. Wickleder, Hans-U. Güdel, Thomas Armbruster, Gerd Meyer: „Eine Strukturvariante zum  $\text{NaErCl}_4/\alpha\text{-NiWO}_4$ -Typ für ternäre Selten-Erd-Chloride vom Typ  $\text{NaMCl}_4$ : Synthese und Kristallstruktur von  $\text{NaLuCl}_4$ “, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 785-789.

Andreas Bohnsack, Gerd Meyer, Mathias Wickleder: „Crystal structure of sodium catenated-dichloroscandate,  $\text{NaScCl}_4$ “, *Z. Kristallogr.* 211 (1996) 394.

A14 F. Tietz, W. Umland: „Impedance spectroscopy on  $\text{Na}^+/\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals.“ *Solid State Ionics* 78 (1995) 35-40.

F. Tietz, E. Zanghellini, G. Mariotto, T. Dedecke, W. Umland: „Optical and magnetic investigations of  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ .“ *J. Alloys Comp.* 225 (1995) 152-155.

T. Dedecke, W. Umland: „Magnetism of  $\text{Pr}^{3+}$ -exchanged  $\beta''$ -Alumina.“ *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 1195-1196.

J. Köhler, W. Umland: „Strukturchemische und impedanzspektroskopische Untersuchungen an  $\text{Mg}^{2+}$ -stabilisiertem  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen.“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 191-196.

J. Köhler, W. Umland: „X-Ray and  $^{23}\text{Na}$ -NMR investigations on  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals.“ *J. Solid State Chem.* 122 (1996) 315-320.

J. Köhler, W. Umland: „Dependence of  $\text{Pr}^{3+}$  distributions on the composition of  $\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''$ -Alumina.“ *J. Solid State Chem.* 124 (1996) 169-175.

## Publikationen

- T. Dedecke, J. Köhler, F. Tietz, W. Umland: „Synthesis, crystal structure and physical properties of lanthanide  $\beta'$ -aluminas.“ *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 185-196.
- J. Köhler, W. Umland: „Dependence of structure and ionic conductivity on the composition of  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}$ - $\beta'$ -Alumina.“ *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 93-98.
- J. Köhler, W. Umland: „Ionic conductivity in  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}$ - $\beta'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .“ *J. Solid State Chem.* (1996) im Druck.
- J. Köhler, W. Umland: „Strukturchemischer Einfluß auf die Ionenleitfähigkeit in  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ - $\beta'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen.“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1996) im Druck.
- J. Köhler, W. Umland: „Zur Beweglichkeit dreiwertiger Ionen:  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{Pr}^{3+}$ - $\beta'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .“ *Angew. Chem.* (1996) im Druck.
- J. Köhler, W. Umland: „ $\text{RhTeCl}$  - das erste Chalkogenidhalogenid eines Platinmetalls mit Schichtstruktur.“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1996) im Druck.
- A15 J. Janek, M. Martin, H.I. Yoo: „Electrotransport in Ionic Crystals: I. Application of Liquid Electrolyte Theory.“ *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98 (1994) 655-664.
- J. Janek, M. Martin: „Electrotransport in Ionic Crystals: II. A Dynamic Model“. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98 (1994) 665-673.
- A. Hoser, M. Martin, W. Schweika, R. Caudron, N. Pyka: „Diffuse Neutron Scattering of Iron Doped Nickel Oxide.“ *Solid State Ionics* 72 (1994) 72-75.
- M. Martin, R. Schmackpfeffer: „Demixing of Oxides: Influence of Defect Interactions.“ *Solid State Ionics* 72 (1994) 67-71.
- M. Martin: „Interface Stability During Reactions.“ in: *Reactive Phase Formation at Interfaces and Diffusion Processes* (Eds. Y. Limoge, J.L. Bocquet, Trans. Tech. Pub. 1994), *Materials Science Forum* 155-156 (1994) 429-443.
- M. Martin: „Diffusion and Demixing in Heterovalently Doped  $\text{CoO}$ .“ *Metallurgy and Foundry Engineering* 20 (1994) 125-134.
- H.I. Yoo, J.H. Lee, M. Martin, J. Janek, H. Schmalzried: „Experimental Evidence of the Interference between Ionic and Electronic Flows in an Oxide with Electronic Conduction Prevailing.“ *Solid State Ionics* 67 (1994) 317-322.

- M. Martin, P. Tigelmann, S. Schimschal-Thölke, G. Schulz: „Solid State Reactions and Morphology." *Solid State Ionics* 75 (1995) 219-228.
- S. Schimschal-Thölke, H. Schmalzried, M. Martin: „Instability of Moving Interfaces between Ionic Crystals KCl/AgCl." *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 7-13.
- S. Schimschal-Thölke, M. Martin, H. Schmalzried: „Stability of Diffusion Profiles in quasi-binary Solid Solutions (Ag,Na)Cl." *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 1-6.
- A. Hoser, N. Hilbrandt, M. Martin, M. Denecke: „In situ XAS-study on transition metal doped metal oxides." *Physica B* 208/209 (1995) 321-322.
- W. Schweika, A. Hoser, M. Martin, A.E. Carlsson: „Diffuse neutron-scattering study of the defect structure of  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ." *Physica B* 213/214 (1995) 570-572.
- W. Schweika, A. Hoser, M. Martin, A.E. Carlsson: „The defect structure of ferrous oxide  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ." *Phys. Rev. B* 51 (1995) 15771-15788.
- A16 Elke Manek, Gerd Meyer: „Synthese und Struktur der ersten wasserfreien ternären Lithiumnitrate der Lanthanide,  $\text{Li}_2[\text{M}(\text{NO}_3)_3]$  ( $\text{M} = \text{La, Pr-Eu}$ ), *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 513-516.
- Diana Gieseke, Gerd Meyer: „Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ “, *Z. Kristallogr. Suppl.* 7 (1993) 58.
- Elke Manek, Gerd Meyer: „ $(\text{NH}_4)_6\text{Nd}(\text{NO}_3)_9$ , ein ammoniumreiches ternäres Lanthanid-nitrat mit einsamen Nitrationen:  $(\text{NH}_4)_6[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ “, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 761-765.
- Elke Manek, Gerd Meyer: „Synthese und Struktur der ternären Ammonium-nitrate  $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5]$  ( $\text{M} = \text{Tb-Lu, Y}$ )“, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 1237-1240.
- Adalbert Lossin, Gerd Meyer: „Ternäre Acetate der Lanthanide mit Caesium: Dimere und Trimere in  $\text{CsLu}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  bzw.  $\text{Cs}_2[\text{Lu}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ : Synthese, Kristallstrukturen und Thermolyse“, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 1465-1473.
- Gerd Meyer, Diana Gieseke-Vollmer: „Das wasserfreie Lanthanacetat,  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , und sein Precursor  $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_6]\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Synthese, Strukturen, thermisches Verhalten“, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 1603-1608.
- Adalbert Lossin, Gerd Meyer: „Wasserfreie Selten-Erd-Acetate,  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  ( $\text{M} = \text{Sm-Lu, Y}$ ), mit Kettenstruktur. Kristallstrukturen von  $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  und  $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ “, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 1609-1615.

Adalbert Lossin, Gerd Meyer: „CsPr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>, ein caesiumarmes ternäres Caesium-Praseodym-Acetat“, *Z. Naturforsch.* 48b (1993) 886-892.

Elke Manek, Gerd Meyer: „Ternary Rubidium Rare-Earth Nitrates: Rb<sub>3</sub>[M<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>] (M = La, Pr-Sm) and Rb<sub>2</sub>[M(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] (M = Eu-Lu, Y)“, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 30 (1993) 883-894.

Adalbert Lossin, Gerd Meyer: „Cs<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>O)Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub> und Cs<sub>2</sub>Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub>: Synthese, Kristallstrukturen und Thermolyse. Über die analogen Acetate mit Lanthan bis Terbium“, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 2021-2030.

Adalbert Lossin, Gerd Meyer: „CsPr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Erste Einkristalle eines wasserfreien ternären Selten-Erd-Carbonats“, *Z. anorg. allg. Chem.* 619 (1993) 2031-2037.

Gerd Meyer: „The Ammonium Ion For Inorganic Synthesis“, *Adv. Synth. React. Solids* 2 (1994) 1-26.

Gerd Meyer, Sabine Stockhause: „Crystal Structure of Rubidium Pentanitratoscandate(III), Rb<sub>2</sub>Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>“, *Z. Kristallogr.* 209 (1994) 180.

Adalbert Lossin, Gerd Meyer: „Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, ein wasserfreies Selten-Erd-Acetat mit Netzwerkstruktur“, *Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994) 438-443.

Angela Möller, Gerd Meyer: „Zum Mechanismus des thermischen Abbaus von Ammonium- und Asmminkomplexen des Rutheniums, Rhodiums, Palladiums und Platins“, *Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994) 1185-1190.

Elke Manek, Gerd Meyer: Ternäre Lithium-Selten-Erd-Nitrate mit einsamen Nitrationen: Li<sub>3</sub>[M(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]NO<sub>3</sub> (M = Gd-Lu, Y). Die Kristallstruktur von Li<sub>3</sub>Er(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>“, *Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994) 1903-1906.

Diana Deiters, Gerd Meyer: „Synthese und Kristallstruktur von Praseodympropionat-trihydrat, Pr(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>“, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 325-328.

Andreas Bohnsack, Gerd Meyer: „Crystal Structure of Ammonium Catena-di-μ-Bromo-Praseodymate(III), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PrBr<sub>5</sub>“, *Z. Kristallogr.* 211 (1996) 326.

Marcus Simon, Gerd Meyer: „Crystal Structure of Diammonium Monoammine-Pentaidoscandate(III), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Sc(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]“, *Z. Kristallogr.* 211 (1996) 327.

Heinrich Oppermann, D.Q. Huong, A. Teresiak, Gerd Meyer, Angela Möller: „Untersuchungen zur thermischen Zersetzung der Ammoniumyttriumhalogenide. III. Ammoniumyttriumbromid, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub>“, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 1612-1616.

- A17 Hans-Friedrich Roth, Gerd Meyer, Zhiwei Hu, Günter Kaindl: „Synthesis, Structure, and X-Ray Absorption Spectra of  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  and  $\text{Na}_x\text{NbO}_2$  ( $x < 1$ )“, Z. anorg. allg. Chem. 619 (1993) 1369-1373.
- Heiner Mattfeld, Gert-Balzer-Jöllenbeck, Gerd Meyer, Paul Heitjans: „Lithium Ion Mobility in Lithium Intercalated Interstitially Stabilized Yttrium Monochloride,  $\text{Li}_2\text{YClZ}_x$  ( $Z = \text{H,C,O}$ )“ Solid State Ionics 62 (1993) 265-271.
- A18 M. Backhaus-Ricoult, T. Frick, H. Schmalzried: “Precipitate Morphology, Phase Orientation Relationship and Interface Structure of  $\text{CaTiO}_3$  in NiO as a Function of the Reaction Path.” ICEM (Paris) 13 (1994) 247.
- U. Stilkensböhmer, H. Schmalzried: “Driven Internal Solid State Reactions - A Decoration Technique” Phys. stat. sol. (a) 146 (1994) 31.
- Y. K. Min, Z. A. Munir, H. Schmalzried: “Influence of an Electric Field in the Relative Abundance of Dislocation Lamellae in NaCl.” Phil. Mag. A 71 (1995) 815-829.
- S. Schimschal-Thölke, H. Schmalzried, M. Martin: “Instability of Moving Interfaces between Ionic Crystals KCl/AgCl.” Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99 (1995) 1.
- S. Schimschal-Thölke, H. Schmalzried, M. Martin: “Stability of Diffusion Profiles in Quasi-Binary Solid Solutions (Ag,Na)Cl.” Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99 (1995) 7.
- H. Schmalzried, T. Frick: “Internal Solid State Reactions: Formation of Perovkite in NiO-Matrix.” Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99 (1995) 914.
- N. Burkert, R. Grüne, H. Schmalzried, S. Rahman: “Some Aspects of Spinodal Decomposition in Spinel Solid Solutions” Z. Naturforsch. 50a (1995) 525-532.
- H. Schmalzried: “Chemical Kinetics of Solids”, VCH, Weinheim (1995).
- YE1 S. Goldammer, A. Runge und H. Kahnt: " New Fluoride-Conducting Glass Ceramics in the System  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ ". Solid State Ionics 70/71 (1994) 380.
- A. Runge und H. Kahnt: "Ionic Conduction in Glass Ceramics". Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996), No. 9, 1526.
- S. Goldammer und H. Kahnt: "New Glass Ceramics with High Fluoride Conductivity". Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996) No.9, 1531.
- H. Kahnt: " Ionic Transport in Glasses". J. Non-Crystalline Solids (1996) im Druck.

- A21 J. Janek: "Thermal Diffusion in Crystalline Binary Compounds with Narrow Range of Homogeneity: I. A New Experiment for the Determination of the Heat of Transport." Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99 (1995) 920.
- J. Janek und C. Korte: "Thermal Diffusion in Crystalline Binary Compounds with Narrow Range of Homogeneity: II. Stationary Thermal Diffusion in  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S." Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99 (1995) 932.
- C. Korte und J. Janek: "Thermal Diffusion in Crystalline Binary Compounds with Narrow Range of Homogeneity - III. Experimental Study of the Soret Effect in  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S." Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996) 425.
- J. Janek und C. Korte: "Matter Transport in Temperature Gradients - The Heat of Transport of Silver in  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S." Solid State Ionics (1996).
- J. Janek und C. Korte: "Cross Effect Between Heat and Matter Fluxes in Mixed Conducting Solids - Definition of the Heats of Transport." Z. Phys. Chem. (1996) im Druck.
- C. Korte und J. Janek: "Nonisothermal Transport Properties of  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S: Partial Thermopowers of Electrons and Ions, the Soret Effect and the Heat of Transport." J. Phys. Chem. Solids (1996) im Druck.
- J. Janek und C. Korte: "Experimental Observation of the Soret Effect in Mixed Conductors by the Measurement of Partial Thermopowers." Solid State Ionics (1996) im Druck.
- C. Korte, J. Janek und H. Timm: "Thermal Diffusion in Mixed Conducting Crystalline Solids", Solid State Ionics (1996) eingereicht.
- A23 H. Mattfeld, G. Balzer-Jöllenbeck, G. Meyer, P. Heitjans: „Lithium Ion Mobility in Lithium Intercalated Interstitially Stabilized Yttrium Monochloride, Li<sub>z</sub>YClZ<sub>x</sub> (Z=H,C,O).“ Solid State Ionics 62, (1993) 265.
- A. Schirmer, J. E. Fischer, P. Heitjans, H. J. Kim, A. Magerl, D. Vaknin, H. Zabel: „In-Plane Phonon Density -of States of Li-Graphite Intercalation Compounds.“ Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. 244 (1994) 299.
- F. Hilmer, A. Schirmer, H. Ackermann, P. Heitjans, H.-J. Stöckmann: „ $\beta$ -Radiation Detected NMR in Solid and Liquid Neon.“Z. Naturforsch. 49a (1994) 27.
- W. Küchler, P. Heitjans, A. Payer, R. Schöllhorn: „<sup>7</sup>Li-NMR Relaxation by Diffusion in Hexagonal and Cubic Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>.“ Solid State Ionics 70/71 (1994) 434.

- D. Clausen, I. Burmester, P. Heitjans, A. Schirmer: „ $^7\text{Li}$ -NMR on  $\beta\text{-LiAl}$ : Diffusion and Electronic Properties.“ *Solid State Ionics* 70/71 (1994) 482.
- W. Puin, P. Heitjans: „Frequency Dependent Ionic Conductivity in Nanocrystalline  $\text{CaF}_2$ . Studied by Impedance Spectroscopy.“ *NanoStructured Materials* 6 (1995) 885.
- A. Schirmer, P. Heitjans: „Diffusive Motion in Stage-1 and Stage-2 Li-Graphite Intercalation. Compounds: Results of  $\beta$ -NMR and Quasielastic Neutron Scattering.“ *Z. Naturforsch.* 50a (1995) 643.
- P. Borgs, K.W. Kehr, P. Heitjans: „Longitudinal Spin Relaxation in Simple Stochastic Models for Disordered Systems.“ *Phys. Rev. B* 52 (1995) 6668.
- S. H. Chung, P. Heitjans, R. Winter, W. Bzducha, Z. Florjanczyk: „Dynamics of Lithium Ions in Monoconducting Polymer Electrolytes: A  $^7\text{Li}$  Spin-Lattice-Relaxation Study.“ *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 1639.
- P. Heitjans: „Diffusive Motion in Interface-Dominated and Disordered Materials.“ XXVIIIth Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, M. E. Smith, J. H. Strange, Eds., (ISBN 0904938913, University of Kent, Canterbury 1996) p. 128.
- D. Bork, P. Heitjans: „Nano- versus Polycrystalline  $\text{LiNbO}_3$ : A  $^7\text{Li}$  Lineshape Study.“ XXVIIIth Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, M. E. Smith, J. H. Strange, Eds., (ISBN 0904938913, University of Kent, Canterbury 1996) p. 418.
- A. Schirmer, P. Heitjans: „Spin-Lattice Relaxation of  $^8\text{Li}$  in a Lithium Single Crystal: The Low-Frequency Limit.“ XXVIIIth Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, M. E. Smith, J. H. Strange, Eds., (ISBN 0904938913, University of Kent, Canterbury 1996) p. 416.
- R. Winter, K. Siegmund, P. Heitjans: „Nuclear Magnetic and Conductivity Relaxations by Li Diffusion in Glassy and Crystalline  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ .“ *J. Non-Cryst. Solids*, im Druck.
- A. Schirmer, P. Heitjans, G. Majer, A. Seeger: „Diffusion-Induced b-NMR Relaxation in Single-Crystalline Lithium.“ *Defect and Diffusion Forum*, im Druck.
- A24 M. Meyer, P. Maass und A. Bunde: "Conductivity and spin lattice relaxation in disordered ionic conductors." *J. Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994) 1292.
- A. Bunde und J. Dräger: "Localization of electrons, fractons and random walks in random fractals: novel scaling with the number of configurations." *Phil. Mag. B* 71 (1995) 721.

## Publikationen

A. Bunde und J. Dräger: "Localization in disordered structures: breakdown of the self-averaging hypothesis." *Phys. Rev. E* 52 (1995) 53.

P. Maass, M. Meyer und A. Bunde: "Non standard relaxation behavior in ionically conducting materials." *Phys. Rev. B* 51 (1995) 8164.

P. Maass und M. Meyer: "Conductivity versus spin-lattice relaxation: Contrasting behavior in a correlated disordered structure." *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 5776.

M. Meyer, V. Jaenisch, P. Maass und A. Bunde: "Mixed alkali effect in crystals of  $\beta$ - and  $\beta'$ -alumina structure." *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2338.

M. Meyer und A. Bunde: „Theoretical approach to the mechanical relaxation in ionic glasses below  $T_g$ .“ Proceedings of the workshop on Non Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials, Pisa, Italien, 25-29 September (1995) im Druck.

M.D. Ingram, A. Bunde und M. Meyer: „The dynamic structure of glassy materials.“ *Glastechnische Berichte* (1996) im Druck.

P. Maass, M. Meyer, A. Bunde und W. Dieterich: „Microscopic explanation of the non-Arrhenius conductivity in glassy fast ionic conductors.“ *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1528.

B5 W. Johannes, J. Koepke, H. Behrens: „Partial melting reactions of plagioclase and plagioclase-bearing systems“. NATO ASI series 421 (1994) 161-194.

H. Behrens, G. Müller: „An infrared spectroscopic study of hydrogen feldspar ( $\text{HAlSi}_3\text{O}_8$ ).“ *Min. Mag.* 59 (1995) 15-24.

G. Baschek, W. Johannes: „The estimation of NaSi-CaAl interdiffusion rates in peristerite by homogenization experiments.“ *Eur. J. Mineral.* 7 (1995) 295-308.

G. Baschek, E. Eberhard: „Structural and chemical investigation of peristerites by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction.“ *Eur. J. Mineral.* 7 (1995) 309-318.

M. Nowak, H. Behrens: „The speciation of water in haplogranitic melts determined by in situ near-infrared spectroscopy.“ *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 3445-3450.

H. Behrens, C. Romano, M. Nowak, F. Holtz, D. B. Dingwell: „Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system  $\text{MAlSi}_3\text{O}_8$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ).“ An interlaboratory study. *Chem. Geol.* 128 (1996) 41-64.



F. Schulze, H. Behrens, F. Holtz, J. Roux, W. Johannes: „The influence of water on the viscosity of a haplogranitic melt.“ *Am. Mineral.* 96 (1996) 1155-1165.

M. Nowak, H. Behrens, H. Johannes: „A new type of high temperature high pressure cell for spectroscopic studies of hydrous silicate melts.“ *Am. Mineral.* (1996) im Druck.

M. Nowak, H. Behrens: „An experimental investigation on diffusion of water in haplogranitic melts.“ *Contrib. Mineral. Petrol.* (1997) im Druck.

H. Behrens, M. Nowak: „The mechanisms of water diffusion in polymerized melts.“ *Contrib. Mineral. Petrol.* (1997) im Druck.

H. Behrens, M. O. Schmidt: „Infrared Spectroscopy at hydrous glasses at temperatures up to 600 °C and implications for the incorporation and dynamics of water in glasses.“ *Am. Mineral.* (1996) eingereicht.

B8 S.H.Rahman: “Videographic reconstructions and simulation of the real  $\text{Cu}_3\text{Au}$  structure at various temperatures.” *Z.Kristallogr.*, 209 (1994) 315-321.

S.H. Rahman: “The real crystal structure of Mullite.” In *Mullit and Mullite ceramics* edited by H. Schneider, K. Okada and J.A. Pask, Wiley and Sons, England. (1994) 4-31.

S.H. Rahman, C. Paulmann, S. Strothek: “3-D characterization of the oxygen vacancy distribution in mullite with HREM and the videographic method.” *Abstracts*, 94 CM-15 Dresden. (1994)

S.H. Rahman, M. Rodewald: “HRTEM contrast simulation of short-range order in FCC-alloys.” *Abstracts*, 756 ECM-15 Dresden. (1994)

M. Rodewald, S. Rahman: “Simulation of different ordering states in  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ .” *Abstracts*, 750 ECM-15 Dresden. (1994)

M. Rodewald, S. Rahman: “HRTEM contrast simulation of defects in  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  interfaces.” *Abstracts*, 757 ECM-15 Dresden. (1994)

C. Paulmann, S.H. Rahman, S. Strothek: “Interpretation of mullite HREM images along [010] and [100].” *Phys.Chem.Min.*, 21 (1994) 546-554.

S.H. Rahman, M. Rodewald: “Simulation of short range order in FCC-alloys.” *Acta Cryst.*, A51 (1995) 153-158.

S.H. Rahman: “HRTEM Kontrastsimulationen von Realstrukturen.” *DGK Tagung Darmstadt.* (1995)

## Publikationen

M. Rodewald, C. Paulmann, S.H. Rahman: "Anwendung digitaler Bildverarbeitungsmethoden zur Bestimmung von Defektkonzentrationen in HRTEM-Abbildungen." DGK Tagung Darmstadt. (1995)

S.H. Rahman, S. Strothenk, C. Paulmann, U. Feustel: "Interpretation of the mullite real structure via intervacancy correlation vectors." J.Europ.Ceram.Soc. 16 (1996) 177 - 186

M. Rodewald, K. Rodewald, S. Rahman, H. Fueß: "Über die Natur der Nahordnung in Cu-Pd-Legierungen mit 10 bis 40 at.% Pd." Z.Kristallogr. Suppl. 11 (1996) 16

U. Feustel, S. Rahman: "Strukturelle Beschreibung des Initialstadiums der Sillimanit-Mullit-Umwandlung." Z.Kristallogr. Suppl. 11 (1996) 64

S. Freimann, S. Thoke, S.H. Rahman: "Bestimmung der Nahordnungsvektoren in Mullit mit Hilfe der videographischen Rekonstruktion." Z.Kristallogr. Suppl. 11 (1996) 121

U. Feustel, S. H. Rahman, C. H. Rüscher: "IR-Untersuchungen zur Sillimanit-Mullit-Umwandlung" Eur. J. Mineral. 8 Suppl. 1 (1996) 54

B9 E. Salje, C. Schmidt and U. Bismayer: „Structural Phase Transition in Titanite,  $\text{CaTiSiO}_5$ : A Raman-spectroscopic Study.“ Phys. Chem. Min. 19 (1993) 502 - 506.

E. Salje, A. Graeme-Barber, M. A. Carpenter and U. Bismayer: „Lattice Parameters, Spontaneous Strain and Phase Transitions in  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .“ Acta Cryst. B49 (1993) 387 - 392.

J. Hensler, H. Boysen, U. Bismayer and T. Vogt: „Ferroelastic Transformation and Crystal Structure of Ba-diluted Lead Phosphate,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .“ Z. Krist. 206 (1993) 213-231.

W. Kaminsky and U. Bismayer: „The Faraday Effect near the Ferroelastic Phase Transition of Lead Phosphate,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .“ Phase Transitions 46 (1993) 41-46.

T. Bleser, B. Berge, U. Bismayer and E.K.H. Salje: „The Possibility that the Optical Second-Harmonic Generation in Lead Phosphate,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , is related to Structural Imperfections.“ J. Phys.: Condensed Matter 6 (1994) 2093-2099.

U. Bismayer, J. Hensler, E. Salje and B. Güttler: „Renormalization Phenomena in Ba-diluted Ferroelastic Lead Phosphate,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .“ Phase Transitions 48 (1994) 149-168.

- B. Wruck, E.K.H. Salje, M. Zhang, T. Abraham and U. Bismayer: „On the Thickness of Ferroelastic Twin Walls in Lead Phosphate  $Pb_3(PO_4)_2$ . A X-ray Diffraction Study.“ *Phase Transitions* 48 (1994) 135-148.
- U. Bismayer, E. Brinksmeier, B. Güttler, H. Seibt and C. Menz: „Measurement of Sub-Surface-Damage in Silicon Wafers.“ *Prec. Engineering* 16 (1994) 139-144.
- J. Verhey, U. Bismayer, B. Güttler and H. Lundt: „The Surface of Machined Silicon Wafers: A Raman Spectroscopic Study.“ *Semiconductor Science and Technology Letters* 9 (1994) 404-408.
- Zhang Ming, E.K.H. Salje, U. Bismayer, H.-G. Unruh, B. Wruck and C. Schmidt: „Phase Transition(s) in Titanite  $CaTiSiO_5$ : An Infrared Spectroscopic, Dielectric Response and Heat Capacity Study.“ *Phys. Chem. Min.* 22 (1995) 41-49.
- U. Bismayer, R.W. Röwer: „Hard Mode Raman Spectroscopy and Renormalization Phenomena in Diluted Lead Phosphate,  $(Pb_{1-x}M_x)_3(PO_4)_2$ .“ *J. Molecular Structure* 349 (1995) 385-388.
- B. Güttler, U. Bismayer, P. Groves and E. Salje: „Fatigue Mechanisms in Thin Film PZT Memory Materials.“ *Semicond. Sci. Technol.* 10 (1995) 245-248.
- U. Bismayer, R.W. Röwer: „Ferroelastic Phase Transition and Renormalization Effect in Diluted Lead Phosphate,  $(Pb_{1-x}Sr_x)_3(PO_4)_2$  and  $(Pb_{1-x}Ba_x)_3(PO_4)_2$ .“ *Phase Transitions* 55 (1995) 169-179.
- L.A. Groat, U. Bismayer and B. Güttler: „A Ferroelastic Phase Transition in Vesuvianite.“ *Phase Transitions* 55 (1995) 217-227.
- U. Bismayer: „Raman-Spektroskopie, Kapitel 6.2.“ *Physikalisch-Chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften* (ed. M.K. Pavicevic und G. Amthauer, Springer) (1996) in press.
- S. Kek, M. Aroyo, U. Bismayer, C. Schmidt, K. Eichhorn and H. G. Krane: „Synchrotron Radiation Study of the Crystal Structure of Titanite ( $CaTiSiO_5$ ) at 100K, 295K and 530K: Model for a Two-step Structural Transition.“ *Z. Kristallogr.* (1996) submitted.
- L.A. Groat, S. Kek, U. Bismayer, C. Schmidt, H.G. Krane, H. Meyer, L. Nistor and G. Van Tendeloo: „A synchrotron radiation, HRTEM, X-ray powder diffraction and Raman spectroscopic study of malayaite,  $CaSnSiO_5$ .“ *American Mineralogist* 81 (1996) 595-602.

## Publikationen

L. Schwalowsky, U. Bismayer and Lippmann: „The improper ferroelastic phase transition of letovicite,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ : an optical birefringence, X-ray diffraction and Raman spectroscopic study.“ *Phase Transitions* (1996) in press.

H.W. Meyer, Ming Zhang, U. Bismayer, E.K.H. Salje, C. Schmidt, S. Kek, W. Morgenroth and T. Bleser: „Phase transformation of natural titanite: an infrared, Raman spectroscopic, optical birefringence and X-ray diffraction study.“ *Phase Transitions* (1996) in press.

Ming Zhang, E.K.H. Salje and U. Bismayer: „Structural phase transition near 825 K in titanite: evidence from infrared spectroscopic observation.“ *American Mineralogist* (1996) in press.

J. Verhey, C. Menz, H. Rhan, U. Bismayer und H. Lundt: „Untersuchungen oberflächenbearbeiteter Si-Wafer mittels Grazing Incidence Diffraction (GID).“ *HASYLAB Jahresber.* (1993) 413-414.

K. Eichhorn, S. Kek, C. Schmidt, U. Bismayer and A. Kirfel: „Redetermination of the Crystal Structure of Sanidine using Synchrotron Radiation.“ *HASYLAB Jahresber.* (1993) 569-570.

A. Kirfel, K. Eichhorn, S. Kek, C. Schmidt and U. Bismayer: „A Multipole Refinement of the Electron Density Distribution of Sanidine.“ *HASYLAB Jahresber.* (1993) 571-572.

S. Kek, K. Eichhorn, U. Bismayer, C. Schmidt und D. Riedel: „Verfeinerung der Raum- und Hochtemperaturphase von synthetischem Titanit ( $\text{CaTiSiO}_5$ ).“ *HASYLAB Jahresber.* (1993) 581-582.

C. Schmidt, U. Bismayer, D. Riedel, S. Kek and K. Eichhorn: „Phase Transition and Diffuse Scattering in Synthetic Titanite,  $\text{CaTiSiO}_5$ .“ *HASYLAB Jahresber.* (1993) 601-602.

J. Verhey, C. Menz, H. Rhan, U. Bismayer, H. Lundt: „Grazing Incidence Diffraction (GID) an oberflächenbearbeiteten Si-Wafern.“ *HASYLAB Jahresber.* (1994) 1059-1060.

S. Kek, M. Aroyo, U. Bismayer, H. Meyer, C. Schmidt, K. Eichhorn and H.G. Krane: „Synchrotron radiation study of the crystal structure of titanite ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) at 100K, 295K and 530K: model for a two-step structural transition.“ *HASYLAB Jahresber.* (1994) 453-454.

S. Kek, H.G. Krane, H. Meyer, C. Schmidt, U. Bismayer, L.A. Groat, G. Adiwidjaja and K.-H. Klaska: „Refinement of the crystal structure of malayaite ( $\text{CaSnSiO}_3$ ).“ *HASYLAB Jahresber.* (1994) 455-456.

- K. Eichhorn, S. Kek, C. Schmidt, A. Kirfel and U. Bismayer: „M-site disorder in the feldspar mineral sanidine.“ *HASYLAB Jahresber.* (1994) 471-472.
- H.W. Meyer, S. Kek, W. Morgenroth, K.H. Klaska and U. Bismayer: „Data collection on Malayaite (CaSnSi O<sub>3</sub>) near the Sn-absorption edge.“ *HASYLAB Jahresber.* (1995) 355-356.
- R.W. Röwer, H.W. Meyer, W. Morgenroth and U. Bismayer: „Precursor cluster and diffuse scattering in the palmierite-type ferroelastic (Pb<sub>0.89</sub>Ba<sub>0.11</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.“ *HASYLAB Jahresber.* (1995) 455-456.
- H.W. Meyer, W. Morgenroth and U. Bismayer: „Phase transformation and diffuse scattering in natural titanite.“ *HASYLAB Jahresber.* (1995) 457-458.
- L. Schwalowsky and U. Bismayer: „Study of the 413 K phase transition in letovicite.“ *HASYLAB Jahresber.* (1995) 459-460.
- J. Modlich, T. Rentschler, A. Reller and U. Bismayer: „Thermal behaviour and reactivity of PbMg<sub>1/4</sub>Mn<sub>1/4</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>.“ *HASYLAB Jahresber.* (1995) 971-972.
- B11 A. Wittenberg, I. Klingenberg, T. Andreeßen: „The distributional lithium in upper mantle rocks and minerals.“ *Terra Abstracts* 7, 1 (1995) 337.
- B12 H. Graf v. Reichenbach and J. Beyer: „Dehydration and rehydration of vermiculites as studied by X-ray diffraction at a highly resolved time scale.“ *Proc. 10th Int. Clay Conf., Australia* (1993). CSIRO Publishing, Melbourne, Australia (1995) 240-242.
- H. Graf v. Reichenbach and R. Schütte: „P<sub>H2O</sub>-T stability diagrams of hydrated vermiculites.“ *Proc. 10th Int. Clay Conf., Australia* (1993). CSIRO Publishing, Melbourne, Australia (1995) 235-239.
- H. Graf v. Reichenbach and J. Beyer: „Dehydration and rehydration of vermiculites: I. Phlogopitic Mg-vermiculite.“ *Clay Minerals* 29 (1994) 327-340.
- H. Graf v. Reichenbach and J. Beyer: „Dehydration and rehydration of vermiculites: II. Phlogopitic Ca-vermiculite.“ *Clay Minerals* 30 (1995) 273-286.
- H. Graf v. Reichenbach and J. Beyer: „Dehydration and rehydration of vermiculites: III. Phlogopitic Sr- and Ba-vermiculites.“ *Clay Minerals* (1996) submitted.

- 3.2 Verzeichnis der fertiggestellten Dissertationen und Diplomarbeiten in den Jahren 1993-1996
- A4 Ting He, Dissertation: "UV-VIS-NIR Spektroskopie an Übergangsmetalloxiden bei hohen Temperaturen." Hannover, 1993
- A22 Silke Wißmann, Dissertation: "In-situ Mössbauerspektroskopie zur Kationenverteilung in  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ -Spinellen und zur Diffusion in  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ." Hannover, 1994.
- Dirk Niemeier, Diplomarbeit: "Mössbauerspektroskopische Untersuchungen zur Kationen-verteilung und Diffusion in Olivinen." Braunschweig, 1995.
- Jan Bäckermann, Dissertation: "Optische in-situ Spektroskopie an  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{TiO}_2$ ." Hannover, 1996.
- Dirk Stüber, Diplomarbeit: "Mössbauer Spektroskopie an  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ." Braunschweig, 1996.
- A13 Elke Manek, Dissertation: „Synthese, Struktur und Thermolyse ternärer wasserfreier  
A16 Nitrate der Seltenen Erden“, Hannover 1993.
- A17 Adalbert Lossin, Dissertation: „Neue Koordinationsverbindungen der Seltenen Erden mit Acetat- und Carbonat-Ionen“, Hannover 1993.
- Hans-Friedrich Roth, Dissertation: „Neue Untersuchungen an  $\text{LiNbO}_2$  und  $\text{NaNbO}_2$ “, Hannover 1993.
- Angela Möller, Dissertation: „Neue Beiträge zur Chemie des dreiwertigen Rheniums und zum thermischen Abbau von Rhenium- und Edelmetallverbindungen“, Hannover 1993.
- Sabine Stockhause, Diplomarbeit: „Komplexe Nitrate des Scandiums“, Hannover 1993.
- Barbara Haferkorn, Diplomarbeit: „Ternäre Oxide und Sulfide der Übergangsmetalle mit Lithium“, Hannover 1993.
- Marcus Simon, Dissertation: „Zur Einwirkung von Ammoniumhalogeniden auf Übergangsmetalle“, Hannover 1994.
- Mathias Wickleder, Dissertation: „Komplexe Halogenide der Lanthanide mit Natrium und Silber: Synthese, Kristallstrukturen, Ionenleitfähigkeit“, Hannover 1994.

Dissertationen  
Diplomarbeiten

Andreas Bohnsack, Diplomarbeit: „Ternäre Halogenide der Selten-Erd-Elemente mit Natrium“, Hannover 1994.

Ibrahim Kutlu, Diplomarbeit: „Komplexe Selten-Erd-Acetate mit Rubidium“, Hannover 1994.

Diana Deiters, Dissertation: „Komplexe Carboxylate der Lanthanide“, Hannover 1995.

Robert-Andreas Schöning, Diplomarbeit: „Umsetzungen von Übergangsmetallen mit Ammoniumhydrogenfluorid“, Hannover 1995.

Sönke Masselmann, Diplomarbeit: „Komplexe Halogenide der Lanthanide mit Silber und Natrium“, Hannover 1995.

Armin Zajonc, Dissertation: „Ternäre Halogenide der Seltenen Erden mit Lithium: Synthese, Kristallstrukturen und Ionenleitfähigkeit“, Hannover 1996.

Sabine Stockhause, Dissertation: „Komplexe Nitrate der Seltenen Erden“, Hannover 1996.

Barbara Haferkorn, Dissertation: „Neue Untersuchungen an Orthosilicaten“, Hannover 1996.

Andreas Bohnsack, Dissertation: „Kationenleitung in neuen komplexen Selten-Erd-Halogeniden“, Hannover 1996.

Marlies Böcker, Dissertation: „Synthese, Struktur, magnetische und spektroskopische Eigenschaften ternärer Halogenide des Vanadiums und Chroms mit Alkalimetallen und einiger Lanthanid-Analoga“, Hannover 1996.

Christian Plitzko, Dissertation: „Neue komplexe Ammoniumfluoride und Fluorid-Ammoniakate durch Umsetzung von Metallen mit Ammonium- und Hydraziniumfluoriden“, Hannover 1996.

A14 Thorsten Dedecke, Dissertation: „Magnetische Untersuchungen an  $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ “. Hannover, 1995

Joachim Köhler, Dissertation: „Strukturchemische, impedanz- und  $^{23}\text{Na}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ln = La, Pr, Nd)“ Hannover, 1996.

- A15 Heiko Teuber, Diplomarbeit: Morphologische Stabilität von ebenen Cobaltoxid-Phasengrenzen im simultanen Sauerstoffpotential- und Temperaturgradienten, Hannover, 1994.
- Michael Schroeder, Dissertation: Elektrotransport und Tracerdiffusion in undotierten und dotierten Übergangsmetalloxiden, Hannover, 1994.
- Knut Krafft, Dissertation: Thermogravimetrische Untersuchungen zur Defektstruktur einiger dotierter Metalloxide, Hannover, 1994.
- Friedrich Lange, Dissertation, Untersuchungen zur Defektstruktur in reinem und in Indium-dotiertem Cobaltmonoxid, Hannover, 1995.
- Gert Schulz, Dissertation: Computersimulationen zur Morphologie und Stabilität von bewegten fest/fest Phasengrenzen im ionenleitenden System AX/BX, Hannover, 1995.
- A18 Uwe Stilkenböhmer, Dissertation: "Elektrochemisch induzierte innere Reaktionen in Silberhalogeniden", Hannover, 1993.
- Götz Langer, Diplomarbeit: "Innere Festkörperreaktionen an Oberflächen", Hannover, 1994
- Holger Müller, Diplomarbeit: "Untersuchung der elektrochemisch getriebenen Verschiebung der Phasengrenze am System AgCl/KCl im Hinblick auf strukturelle Veränderungen", Hannover, 1994.
- Gudrun Glashoff, Dissertation: "Spinellbildung an und auf Oxidoberflächen", Hannover, 1995.
- YE1 Susanne Goldammer, Dissertation: "Fluoridleitende Glaskeramiken aus dem System  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ , Untersuchungen zum Einfluß der Wärmebehandlung auf Gefüge und Leitfähigkeit" . Jena, 1996
- Andreas Runge, Dissertation: "Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit von Glaskeramiken des Systems  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  " Jena, 1996.
- A17 Wolfgang Franke, Dissertation: „Kernspinrelaxationsuntersuchungen und Impedanzspektroskopie zur atomaren Bewegung von Li in  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas und  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Kristall.“ Hannover, 1993.
- A23 Rudolf Winter, Diplomarbeit: „Lithiumalumosilikate:  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxation und Kristallisationsversuche am Glas  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ .“ Hannover, 1993.



Dissertationen  
Diplomarbeiten

Wolfgang Puin, Dissertation: „Ionendynamik in nanostrukturiertem  $\text{CaF}_2$  - untersucht mit NMR- und Impedanzspektroskopie.“ Hannover, 1993.

Kerstin Siegmund, Diplomarbeit: „Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Petalitglas  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ .“ Hannover, 1993.

Michael Schrader, Dissertation: „NMR-Relaxation bei ionischer Selbstdiffusion und Vergleich mit Leitfähigkeitsrelaxation in glasigen und polykristallinem  $\text{LiAlSiO}_4$ .“ Hannover, 1994.

Johannes Stein, Dissertation: „NMR-Relaxationsmessungen zur Untersuchung der Lithiumionenbeweglichkeit in der hexagonalen Interkalationsverbindung Lithiumniobat  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$ .“ Hannover, 1994.

Esther Tobschall, Diplomarbeit: „Herstellung von nanokristallinem Lithiumoxid  $\text{Li}_2\text{O}$  und erste kernresonanzspektroskopische Untersuchungen.“ Hannover, 1995.

Peter Duwe, Dissertation: „Messung von Tracerdiffusionskoeffizienten in Festkörpern mittels NMR im statischen Feldgradienten eines supraleitenden Magneten (SFG-NMR).“ Hannover, 1995.

Susanne Still, Diplomarbeit: „Charakterisierung und Optimierung von Lithium-Kohlenstoff-Intercalationselektroden in Bezug auf eine Batterieanwendung.“ Hannover, 1995.

Detlef Bork, Dissertation: „NMR-Untersuchungen zur Ionendynamik und Struktur in nano- und polykristallinem  $\text{LiNbO}_3$ .“ Hannover, 1997.

A21 Carsten Korte, Dissertation: „Nichtisotherme Transportprozesse in gemischtleitenden Verbindungen.“ Hannover, 1997..

A24 Martin Meyer, Dissertation: "Transport- und Ausbreitungsvorgänge in ungeordneten Medien". Gießen, 1996.

Volker Jaenisch, Diplomarbeit: "Leitfähigkeitsanomalien in ungeordneten kristallinen Ionenleitern." Gießen, 1996.

B5 Gabriele Baschek, Dissertation: „Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung der Peristerite und Experimente zur Bestimmung der NaSi-CaAl-Interdiffusion in Plagioklasen.“ Hannover, 1993.

- Kathrin Lutz, Diplomarbeit: „Kinetik des partiellen Schmelzens und der Neubildung von Plagioklasen in den Systemen (Ab,Or)-An-H<sub>2</sub>O und Qz-(Ab,Or)-An-H<sub>2</sub>O.“ Hannover, 1995.
- Marcus Nowak, Dissertation: “Der Einbau von Wasser in haplogranitischen Gläsern und Schmelzen.“ Hannover, 1995.
- Michael O. Schmidt, Diplomarbeit: „Charakterisierung des Einbaus und der Dynamik von Wasser in Silikatgläsern durch die in-situ IR Spektroskopie.“ Hannover, 1996.
- André Wevers, Diplomarbeit: “Der Einfluß von Mullit auf Schmelzbeginn und Kristallisation im wassergesättigten System Qz-Ab bei 2 kbar.“ Hannover, 1996
- B8 Carsten Paulmann, Dissertation: „Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Charakterisierung der Realstruktur von 2:1-Mullit.“ Hannover, 1993.
- Heidi Koithan, Dissertation: „Initialstadium der thermischen Umwandlung von Sillimanit in Mullit.“ Hannover, 1994.
- Uta Feustel, Diplomarbeit: “Die Korrelation zwischen der Sauerstoffteilerstellenverteilung und der diffusen Beugungsbilder von 2:1 Mullit in der a\*c\*-Ebene.” Hannover, 1994.
- Susanne Thoke, Diplomarbeit: “2D-Realstrukturekonstruktion von Mullit.” Hannover, 1995.
- Uta Feustel, Dissertation: „Strukturelle Beschreibung der thermischen Umwandlung von Sillimanit in Mullit.“ Hannover, 1996.
- B9 Dagmar Riedel, Diplomarbeit: "Das kritische Verhalten natürlicher Titanite". Hannover, 1993.
- Johanna Hensler, Dissertation: "Ferroelastische Instabilität von Blei-Bariumphosphat, (Pb<sub>1-x</sub>Bax)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". Hannover, 1993.
- Janko Frerk Verhey, Dissertation: "Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen von Randzonenstörungen oberflächenbearbeiteter Silizium-Wafer". Hannover, 1994.
- Claudia Schmidt, Dissertation: "Die stufenweise antiferrodistortive Transformation von Titanit CaTiSiO<sub>5</sub>, thermische Anomalien von Malayait CaSnSiO<sub>5</sub> und defektin-duzierte Renormierungseffekte". Hannover, 1995.

Dissertationen  
Diplomarbeiten

B10 Elke Kammann, Dissertation: „Hydrothermale Synthese und Oxidation von eisenreichen Biotiten sowie deren strukturelle und chemische Charakterisierung.“ Hannover, 1993.

B11 Imke Klingenberg, Diplomarbeit: „Analytische Methoden zur Bestimmung des Lithiums in ultramafischen Gesteinen und deren Mineralen.“ Hannover, 1994.

Tamara Andreeßen, Diplomarbeit: „Geochemische und petrographische Untersuchungen an alpinotypen Peridotiten von Balmuccias und Finero (Provinz Navara, Italien).“ Hannover, 1994.

Antje Wittenberg, Diplomarbeit: „Geochemische Untersuchungen zur Verteilung des Lithiums in Peridotit-Xenolithen aus der Hessischen Senke, der Eifel und um Lanzarote.“ Hannover, 1994.

B12 Graf von Reichenbach

Ralph Schütte, Dissertation: „ $P_{H_2O}$ -T-Stabilitätsdiagramme von Vermiculiten unterschiedlicher Kationenbelegung: Thermoanalytische Untersuchung.“ Hannover, 1993.

Stefan Gall, Dissertation: „Die elektrische Leitfähigkeit von Schichtsilikaten bei ihrer thermischen Dehydratation.“ Hannover, 1993.

Nestor Pesci, Dissertation: „Einfluß des Sr/K-Austausches auf die Struktur aufweitbarer Schichtsilikate.“ Hannover, 1994.

Jens Beyer, Dissertation: „Die Variation von Wassergehalten und Stapelordnungen in Vermiculiten unterschiedlicher Kationenbelegung.“ Hannover, 1995.

3.3 Mitwirkung von SFB-Mitgliedern an Tagungen und Kongressen sowie ausländische Gastaufenthalte 1993-1996

A4 K. D. Becker, "Optical spectroscopy in transition metal oxides at high temperatures",  
A22 "Diffusion in fayalite", Annual Meeting American Ceramic Society, Cincinnati (USA),  
1993

K.D. Becker, J. Pattanayak, S. Wißmann, "A high-temperature Mössbauer study of the cation distribution in  $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{O}_4$  spinels", Solid State Ionics-93, den Haag, 1993

K.D. Becker, "Spectroscopic in-situ studies of defect-dependent properties of transition metal oxides", Meeting of the Polar Solids Group, Oxford, 1993

T. He, K.D. Becker, "Optische Spektroskopie an  $\text{MnO}$ ", Bunsentagung, Leipzig, 1993

K.D. Becker: "Spectroscopic studies of phase formation and diffusion processes at interfaces" Internat. Meeting on Reactive Phase Formation at Interfaces and Diffusion Processes, Aussois (Frankreich), 1993

K.D. Becker: "Mössbauer studies at high-temperatures", Workshop, Bayreuth, 1994

S. Wißmann, K.D. Becker, Mössbauerkolloquium Freiberg 1994, "Eisendiffusion in Olivinen"

S. Wißmann, K.D. Becker "In-situ Untersuchung der Kationenverteilung in  $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{O}_4$ -Spinellen", Bunsentagung, Berlin, 1994

S. Wißmann, "Diffusion of Iron in  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ " Workshop, Hannover 1994

K.D. Becker, D. Niemeier, A.V. Chadwick, "A high-temperature XAFS study of the iron oxides", Int. Conf. on Synchrotron Radiation in Materials Science, Chester (England), 1994

S. Wißmann, K.D. Becker "In-situ Mössbauer Spektroskopie zur Diffusion in Olivinen" Bunsentagung, Bremen, 1995

K.D. Becker, Int. Workshop on Solid State Ionics, Haifa (Israel), 1995

K.D. Becker: „Spectroscopic studies of high-temperature procession in oxydes.“ Workshop Berlin, 1995.

S. Wißmann, K.D. Becker, "A high-temperature Mössbauer study of  $\text{SeFeO}_{3-\delta}$ ", Electronic Conference on Solid Electrolytes (ECSE95)

Tagungen  
Kongresse  
ausländische Gastaufenthalte

K.D. Becker, J. Bäckermann, "Kinetic processes in spinels", ESF-Workshop, Hamburg 1995

K.D. Becker, S. Wißmann, D. Niemeier, "Cation distribution and diffusion in olivines" Int. Conf. Application of the Mössbauer Effect (ICAME), Rimini, 1995

K.D. Becker "Defect-controlled kinetics of the cation distribution in nickel aluminate spinel" Int. Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM96), Wake Forest University (USA), 1996

S. Werner, K.D. Becker, "In-situ Beobachtung einer Silikat-Bildungsreaktion", GDCh-Vortragstagung, Darmstadt, 1996

J. Bäckermann, K.D. Becker, "Kinetik der Kationenumlagerung im  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  Spinell", Bunsentagung, Jena, 1996

T. He, K.D. Becker "An optical in-situ study of a reacting spinel crystal" Int. Symposium on the Reactivity of Solids, Hamburg, 1996

S. Wißmann, K.D. Becker, "Indium diffusion in  $\text{CuInS}_2$ " Int. Symposium on the Reactivity of Solids, Hamburg, 1996

D. Niemeier, K.D. Becker "Mössbauer Spektroskopie an Titanit und Malayait" Mössbauer-Kolloquium, Freiberg, 1996

K.D. Becker, Gastaufenthalt, Cornell University, Ithaca (USA), August 1996

A13 Diana Gieseke, Gerd Meyer: „Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_5]\text{H}_2\text{O}$ “,  
A16 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Bochum, März 1993.

A17

Michael Wickleder, Gerd Meyer: „Natrium-Ionenleitfähigkeit in ternären Selten-Erd-Halogeniden vom Typ  $\text{Na}_3\text{MX}_6$ “, 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Bochum, März 1993.

Gerd Meyer: „Synthesis and Structures of Reduced Rare-Earth Halides“, Department of Chemistry, Katholieke Universiteit, Leuven/Belgien, 19.3.1993.

Gerd Meyer: „Aufbau und Abbau von Feststoffen unter milden Bedingungen“, Anorganisch-chemisches Kolloquium, Universität Freiburg, 5.5.1993; GDCh-Ortsverband, Universität Erlangen, 1.7.1993; Anorganisch-chemisches Kolloquium, Universität Düsseldorf, 7.7.1993

Gerd Meyer: „Reduzierte Halogenide der Seltenen Erden“, Bergakademie Freiberg, 23.6.1993.

Gerd Meyer: „Chemie der Seltenen Erden - wie sie nicht im Lehrbuch steht“, GDCh-Ortsverband, TU Clausthal, 12.11.1993.

Gerd Meyer: „Neue Chemie mit Seltenen Erden“, GDCh-Ortsverband, Universität zu Köln, 26.1.1994.

Gerd Meyer: „Recent Advances in Rare Earth Chemistry“, Inorganic Chemistry Conference, Perth, Australien, Juli 1994.

Frauke Stenzel, Armin Zajonc, Felix Altorfer, Gerd Meyer: „Kristallstruktur und Ionenleitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{HoCl}_6$ “, 7. Vortragsstagung der Fachgruppe Festkörperchemie der GDCh, Bonn, September 1994.

Mathias S. Wickleder, Gerd Meyer: „Natrium- und Silberionenleitung in Derivaten des  $\text{UCl}_3$ -Typs“, 7. Vortragsstagung der Fachgruppe Festkörperchemie der GDCh, Bonn, September 1994.

Gerd Meyer: „Neue Chemie mit Seltenen Erden“, Vortragsstagung der Arbeitsgemeinschaft Anorganische Chemie der GDCh, Potsdam, Oktober 1994.

Andreas Bohnsack, Gerd Meyer: „Struktur- und Leitfähigkeitsuntersuchungen an Natriumscandiumhalogeniden  $\text{Na}_3\text{ScX}_6$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )“, 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Darmstadt, März 1995.

Barbara Haferkorn, Gerd Meyer: „Synthese und Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{EuSiO}_4$ “, 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Darmstadt, März 1995.

Gerd Meyer: „Three Decades After The First Discovery Of The Eighth Wonder Of The Rare-Earth World“, Festkolloquium für Professor John D. Corbett, Iowa State University, Ames, Iowa, USA, 13.7.1996

Gerd Meyer: „Moleküle, Komplexe, Cluster, Festkörper“, Universität Osnabrück, 8.11.1996

Gerd Meyer: „Ammonium - zur Synthese“, Universität Stuttgart, 19.11.1996

A14 J. Köhler: „Investigations on  $\text{Pr}^{3+}$ -exchanged  $\beta'$ -Alumina“. 15 th. European Crystallographic Meeting, Dresden, 1994.

Tagungen  
Kongresse  
ausländische Gastaufenthalte

T. Dedecke: „Magnetism of Pr<sup>3+</sup>-exchanged β'-Alumina“. International Conference on Magnetism, Warschau, 1994.

J. Köhler, W. Urland: „Dependence of structure and ionic conductivity on the composition of Na<sup>+</sup>/Pr<sup>3+</sup>-β'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, 10 th. International Conference on Solid State Ionics, Singapur, 1995.

W. Urland: „Verbindungen der Lanthanide: Synthesen, Kristallstrukturen, physikalische Eigenschaften, chemische Bindung“. Anorganisches Chemisches Kolloquium, Bonn, 1996.

J. Köhler: „Na<sup>+</sup>/Pr<sup>3+</sup>-β'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Einfluß der Zusammensetzung und Temperatur auf die Kristallstruktur.“, Tage der Seltenen Erden, Magdeburg, 1996.

A15 M. Martin: „Solid State Reactions and Morphology.“ Workshop on “Interfaces in Ionic Materials”, Schloß Ringberg, Tegernsee, 1994

M. Schroeder, M. Martin: „Dynamische Wechselwirkungen beim Elektrotransport von Matrix- und Fremdionen in halbleitenden Metalloxiden.“ Bunsentagung, Berlin, 1994.

G. Schulz, M. Martin: „Computersimulationen von bewegten fest/fest Phasengrenzen im ionenleitenden System AX/BX.“ Bunsentagung, Berlin, 1994.

M. Martin: „Morphological instabilities during solid state reactions.“ Gordon Conference on Fractals, San Miniato, Italien, 1994.

A. Hoser, N. Hilbrandt, M. Martin, M. Denecke: „In situ XAS-study on transition metal doped metal oxides.“ XAFS VIII, Berlin, 1994.

M. Martin: „Über die Morphologie von Phasengrenzen bei Festkörperreaktionen.“ 7. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie, Bonn, 1994.

G. Schulz, M. Martin: „Computersimulation der Musterbildung im ionenleitenden System (A,B)X.“ 7. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie, Bonn, 1994.

N. Hilbrandt, M. Martin: „Zur elektrischen Leitfähigkeit und Defektstruktur von Kupferdotiertem Cobalt(II)oxid.“ 7. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie, Bonn, 1994:

M. Martin, K. Krafft, A. Hoser, W. Schweika: „Defect structure of iron-doped nickel-oxide.“ EUROSOLID 2, Zürich, 1994.

- M. Schroeder, M. Martin: „Investigation of interactions between mobile charge carriers in semiconducting oxides by electromigration measurements.“ EUROSOLID 2, Zürich, 1994.
- M. Martin, A. Hoser, W. Schweika: „In situ Untersuchungen zur Defektstruktur fehlgeordneter Metalloxide mittels diffuser elastischer Neutronenstreuung.“ 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Darmstadt, 1995.
- N. Hilbrandt, A. Hoser, M. Martin, M. Denecke: „In situ XAS-Untersuchungen an dotierten Metalloxiden.“ 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Darmstadt, 1995.
- A. Hoser, M. Martin, D. Hohlwein, H.-M. Mayer: „In situ study of the cation distribution on Mn-Zn-Ferrite by neutron scattering.“ 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Darmstadt, 1995.
- H. Teuber, M. Martin: „Stabilität und Morphologie der fest/gas Phasengrenze bei der Reduktion und Oxidation von CoO.“ 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Darmstadt, 1995.
- A18 H. Schmalzried, Gastaufenthalt: Oxford, University of Oxford, UK, Department of Theoretical Chemistry, 1994.
- H. Schmalzried, Gastaufenthalt und mehrere wissenschaftliche Vorträge: Seoul, National University of Seoul, Korea, College of Engineering, School of Materials Science and Engineering, 1994.
- H. Schmalzried: Paris, CECM Vitry, Frankreich, 1995.
- H. Schmalzried: Minneapolis, University of Minnesota, USA, Department of Chemical Engineering and Materials Science, 1995.
- H. Schmalzried: Haifa, TECHNION, Israel, Department of Physics, 1995.
- H. Schmalzried: Wake Forest University, USA, NC, 1996.
- H. Schmalzried: Minneapolis, University of Minnesota, USA, Department of Chemical Engineering and Materials Science, 1996.
- H. Schmalzried: Budapest, Eötvös University, Ungarn, Department of General Physics, 1996.
- H. Schmalzried, Gastaufenthalt: Oxford, University of Oxford, UK, Department of Theoretical Chemistry, 1996.



Tagungen  
Kongresse  
ausländische Gastaufenthalte

- YE1 H. Kahnt: "On the Mechanism of Ionic Conduction in Glasses" . 9th Conference on Solid State Ionics, Den Haag, Sept. 1993
- S. Goldammer und H. Kahnt: "New Glass Ceramics with High Fluoride Conductivity". 9th Conference on Solid State Ionics, Den Haag, Sept. 1993
- A. Runge und H. Kahnt: "Ion Conduction in Glass Ceramics". Postervortrag, Discussion Meeting "Physical Chemistry of Glasses", Jena 1996
- S. Goldammer und H. Kahnt: "New Glass Ceramics with High Fluoride Conduction". Postervortrag, Discussion Meeting "Physical Chemistry of Glasses", Jena 1996
- H. Kahnt: "Ionic Transport in Glasses" . University Conference on Glass, Troy, USA, Sept 1995
- H. Kahnt: "Glaskeramiken mit Ionenleitung" . Tag der Forschung der FH Jena, Okt. 1995
- H. Kahnt: "Impedanzspektroskopie an mehrphasigen Stoffen" . Tag der Forschung der FH Jena, Sept. 1996
- A21 J. Janek: "Experimentelle Untersuchung der stationären Thermodiffusion in  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S - Bestimmung der reduzierten Überführungswärme des Silbers", Vortrag auf der 93. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Berlin, 12. bis 15. Mai 1994.
- J. Janek: "Experimentelle Untersuchung von Diffusionsprozessen in Temperaturgradienten - Am Beispiel des Modellsystems  $\beta$ -Ag<sub>2+δ</sub>S", Vortrag auf der 7. Vortragstagung der GdCh-Fachgruppe "Festkörperchemie" ("Festkörperchemie als Grundlage der Materialforschung") Bonn, 31. August - 2. September 1994.
- J. Janek: Gastaufenthalt, 10 Tage. Dept. of Theoretical Chemistry, University of Oxford; Kooperation gefördert durch DAAD/British Council, Februar 1995.
- J. Janek, S. Majoni: "Influence of mechanical pressure on ionic charge transport across the Ag/AgI-interface - periodic oscillations of interfacial properties", Vortrag auf dem 1. International Workshop on Diffusion and Stresses in Solids, Balatonfüred, Ungarn, 29. 5. 95 bis 1. 6. 95
- H. Schmalzried: Gastaufenthalt, 4 Tage. Dept. of Theoretical Chemistry, University of Oxford; Kooperation gefördert durch DAAD/British Council., August 1995.
- J. Janek: Gastaufenthalt, 6 Tage. Dept. of Theoretical Chemistry, University of Oxford; Kooperation gefördert durch DAAD/British Council, November 1995.

H. Schmalzried: Gastaufenthalt, 4 Tage. Dept. of Theoretical Chemistry, University of Oxford; Kooperation gefördert durch DAAD/British Council, Februar 1996.

J. Janek, C. Korte: "Transportprozesse im Temperaturgradienten in verschiedenen gemischtleitenden Festkörpern", Poster auf der 8. Vortragstagung der GdCh-Fachgruppe "Festkörperchemie", Darmstadt, 1996

J. Janek, C. Korte: "Nichtisotherme Transporteigenschaften der gemischtleitenden Verbindungen  $Ag_{2+8}X$  ( $X = S, Se$ ) und die Bestimmung der Überführungswärmen", Poster auf der 95. Hauptversammlung der Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Jena, Mai 1996.

J. Janek, C. Korte und H. Timm: "Thermal Diffusion in mixed conducting binary solids", Poster auf dem International Symposium on the Reactivity of Solids, Hamburg, September 1996

A23 A. Schirmer, F. Hilmer, H. Ackermann, P. Heitjans, H.-J. Stöckmann: „Erste  $\beta$ -NMR-Messungen an kondensiertem Neon.“ 13. NRW-Frühjahrssymposium 'Magnetische Resonanz', Bochum, April 1993.

A. Schirmer, J. E. Fischer, P. Heitjans, A. Magerl, D. Vaknin, H. Zabel: „In-Plane Phonon Density of States of Li-Graphite Intercalation Compounds.“ VII Internat. Symp. Intercalation Compounds, Louvain-La-Neuve, Belgien, 10. - 14. 5. 1993.

P. Heitjans: „Nuclear Magnetic and Electrical Relaxation by Ionic Movements in Glassy and Nanostructured Material.“ 2nd International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, Alicante, Spanien, 28. 6. - 8. 7. 1993.

F. Hilmer, A. Schirmer, H. Ackermann, P. Heitjans, H.-J. Stöckmann: „ $\beta$ -Radiation Detected NMR in Solid and Liquid Neon.“ XII Internat. Symposium on Nuclear Quadrupole Resonance, Zürich, Schweiz, 19. - 23. 7. 1993.

D. Clausen, I. Burmester, P. Heitjans, A. Schirmer: „ $^7Li$ -NMR on  $\beta$ -LiAl: Diffusion and Electronic Properties.“ 9th Internat. Conf. on Solid State Ionics, Den Haag, Niederlande, 12. - 17. 9. 1993.

W. Küchler, P. Heitjans, A. Payer, R. Schöllhorn: „ $^7Li$ -NMR Relaxation by Diffusion in Hexagonal and Cubic  $Li_xTiS_2$ .“ 9th Internat. Conf. on Solid State Ionics, Den Haag, Niederlande, 12. - 17. 9. 1993.

P. Heitjans: „Bewegungsprozesse in glasigen, kristallinen und nanostrukturierten Ionenleitern.“ Physikalisches Kolloquium, Universität Zürich, 24. 2. 1994.

W. Franke, M. Schrader, R. Winter, P. Heitjans: „Diffusionsinduzierte  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxation in Alumosilikatgläsern und -kristallen.“ Frühjahrstagung der DPG, Münster, 21. - 25. 3. 1994.

W. Puin, P. Heitjans, W. Dickenscheidt, H. Gleiter: „Frequenzabhängige Ionenleitfähigkeit in nanokristallinem  $\text{CaF}_2$  untersucht mit der Impedanzspektroskopie.“ Frühjahrstagung der DPG, Münster, 21. - 25. 3. 1994.

W. Puin, P. Heitjans, W. Dickenscheidt, H. Gleiter: „Untersuchung der Ionendynamik in nanokristallinem  $\text{CaF}_2$  mit Hilfe der NMR- und Impedanzspektroskopie.“ Bunsentagung 1994, Berlin, 12. - 14. 4. 1994.

P. Heitjans: „Atomare Bewegung und Transport in nanokristallinen, schichtkristallinen und glasartigen Materialien.“ Vortragsreihe "Nanokristalline Materialien", Universität Saarbrücken, 25. 8. 1994.

W. Puin, P. Heitjans: „Frequency Dependent Ionic Conductivity in Nanocrystalline  $\text{CaF}_2$  Studied by Impedance Spectroscopy.“ NANO '94, Stuttgart, 3. - 7. 10. 1994.

P. Heitjans, A. Schirmer, L. Mokrani: „Set Up of the  $\beta$ -NMR Spectrometer SV-11 with a Test Polarizer.“ 5th BENS Users Meeting, Berlin, 18. 11. 1994.

R. Winter, P. Heitjans: „Untersuchung der Lithiumdiffusion in glasigem und kristallinem  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  mittels NMR-Spektroskopie.“ Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 20. - 24. 3. 1995.

P. Duwe, P. Heitjans: „Messung von Tracerdiffusionskoeffizienten in Festkörpern mittels NMR im statischen Magnetfeldgradienten.“ Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 20. - 24. 3. 1995.

P. Duwe, P. Heitjans: „Festkörperdiffusionsmessungen mittels NMR im statischen Gradienten eines Standard-Kryomagneteten.“ 15. NRW-Frühjahrskolloquium 'Magnetische Resonanz', Dortmund, 31. 3. 1995.

A. Schirmer, P. Heitjans: „EFGs in Lithium-Graphite Intercalation Compounds: Experimental Results and Planned Calculations.“ Workshop on Full-Potential LAPW calculations with the WIEN95 code, Wien, 19. - 22. 4. 1995.

R. Winter, K. Siegmund, P. Heitjans: „Leitfähigkeits- und NMR-Relaxationsuntersuchungen in glasigem und kristallinem  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ .“ Bunsentagung 1995, Bremen, 25. - 27. 5. 1995.

- W. Puin, P. Heitjans, R. Ramlau, J. Maier: „Local and Overall Conductivity in nanocrystalline  $\text{CaF}_2$ .“ 10th Internat. Conf. on Solid State Ionics, Singapore, 3. - 8. 12. 1995.
- P. Heitjans: „Grenzflächendominierte Materialien: Atomare Dynamik und Struktur.“ Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Hochschule Darmstadt, 16. 1. 1996.
- P. Heitjans: „Ionic Transport in Aluminosilicates - Glassy versus Crystalline.“ Int. Sem. Current Developments in Disordered Materials, Kurukshetra, Indien, 22. - 24. 1. 1996.
- S. H. Chung, P. Heitjans, R. Winter, W. Bzducha, Z. Florjanczyk: „Dynamics of Lithium Ions in Monoconducting Polymer Electrolytes: A  $^7\text{Li}$  Spin-Lattice-Relaxation Study.“ Bunsen Discussion Meeting 'Physical Chemistry of Glasses', Jena, 18. - 20. 3. 1996.
- P. Heitjans: „Diffusion in ungeordneten und grenzflächendominierten Materialien.“ Frühjahrstagung der DPG, Hauptvortrag, Regensburg, 25. - 29. 3. 1996.
- E. Tobschall, D. Bork, P. Heitjans, A. Schirmer: „Herstellung nanokristalliner Oxide durch Kugelmahlen.“ Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 25. - 29. 3. 1996.
- D. Bork, P. Heitjans: „NMR-Untersuchungen der Ionenbewegung in nano- und polykristallinem  $\text{LiNbO}_3$ .“ Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 25. - 29. 3. 1996.
- D. Bork, D. M. Fischer, P. Heitjans, W. Puin, A. Schirmer, E. Tobschall, R. Winter: „Das modernisierte  $\beta$ -NMR-Spektrometer am Forschungsreaktor der KFA Jülich - Erste Meßergebnisse.“ 16. NRW-Frühjahrssymposium 'Magnetische Resonanz', Aachen, 12. 4. 1996.
- A. Schirmer, P. Heitjans, G. Majer, A. Seeger: „Diffusion-induced  $\beta$ -NMR Relaxation In Single-crystalline Lithium.“ International Conference on Diffusion in Materials, Nordkirchen, 5. - 9. 8. 1996.
- D. Bork, P. Heitjans: „Nano- versus Polycrystalline  $\text{LiNbO}_3$ : A  $^7\text{Li}$  Lineshape Study.“ 28th Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, Canterbury, Großbritannien, 1. - 6. 9. 1996.
- A. Schirmer, P. Heitjans: „Spin-Lattice Relaxation of  $^8\text{Li}$  in a Lithium Single Crystal: The Low-Frequency Limit.“ 28th Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, Canterbury, Großbritannien, 1. - 6. 9. 1996.
- P. Heitjans: „Diffusive Motion in Interface-dominated and Disordered Materials.“ 28th Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, Canterbury, Großbritannien, 1. - 6. 9. 1996.

Tagungen  
Kongresse  
ausländische Gastaufenthalte

P. Heitjans: „NMR- und  $\beta$ -NMR-Relaxation in grenzflächendominierten und ungeordneten Materialien.“ WE-Heraeus-Ferienkurs für Physik 'Diffusion in kondensierter Materie' (Mitorganisator), Leipzig, 2. - 13. 9. 1996.

- A24 A. Bunde: 5. Int. Workshop on Disordered Systems, Andalo, Italien, 1994.
- A. Bunde: Int. Symposium on Interfaces in Ionic Materials, Schloss Ringberg, 1994.
- A. Bunde: Prof. S. Havlin, Bar-Ilan Universität, Ramat Gan, Israel, 1994.
- A. Bunde: Int. Conference on Complex Fluids, Catanzaro, Italien, 1994.
- A. Bunde: Prof. S. Havlin, Bar-Ilan Universität, Ramat Gan, Israel, 1994.
- M. Meyer: Conference on Dielectric and Related Phenomena, Zakopane, Polen, 1994.
- A. Bunde und M. Meyer: Prof. M.D. Ingram, University of Aberdeen, Aberdeen, Schottland, 1994.
- A. Bunde: Prof. S. Havlin, Bar-Ilan Universität, Ramat Gan, Israel, 1994
- A. Bunde: Prof. B. Sapoval, Ecole Polytechnique, Paris, Frankreich, 1994.
- M. Meyer: Prof. S. Havlin, Bar-Ilan Universität, Ramat Gan, Israel, 1995.
- A. Bunde: March Meeting of the American Phys. Society, San Jose/USA, 1995.
- A. Bunde und M. Meyer: Physikertagung und Frühjahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 1995.
- A. Bunde: Prof. S. Havlin, Bar-Ilan Universität, Ramat Gan, Israel, 1995.
- A. Bunde: Prof. M.D. Ingram, University of Aberdeen, Aberdeen, Schottland, 1995.
- A. Bunde: Future of Fractals, Kasugai, Japan, 1995.
- A. Bunde: STATPHYS 19, Xiamen, China, 1995.
- A. Bunde: Heraeus Ferienkurs, Chemnitz, 1995.
- M. Meyer: Workshop on Non Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials, Pisa, Italien, 1995.

- A. Bunde: Prof. S. Havlin, Bar-Ilan Universität, Ramat Gan, Israel, 1995.
- A. Bunde: Prof. M.D. Ingram, University of Aberdeen, Aberdeen, Schottland, 1995.
- A. Bunde: Prof. S. Havlin, Bar-Ilan Universität, Ramat Gan/Israel, 1996.
- A. Bunde und M. Meyer: Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 1996.
- A. Bunde: Prof. S. Havlin, Bar-Ilan Universität, Ramat Gan, Israel, 1996.
- A. Bunde: Enrico Fermi School, Varenna, Italien, 1996.
- A. Bunde: Electron and Ion Transfer in Condensed Media, Trieste, Italien, 1996.
- A. Bunde: Prof. M.D. Ingram, University of Aberdeen, Aberdeen, Schottland, 1996.
- A. Bunde: Heraeus-Ferienkurs für Physik, Leipzig, 1996.
- A. Bunde: Reactivity in Organized Microstructures, Santiago de Compostela, Spanien, 1996.
- B5 H. Behrens: „Grenzflächenkontrollierte Prozesse in Feldspatsystemen.“ DMG-Tagung München, 1993.
- M. Nowak: „Diffusion von Wasser in Albit und Haplogranitschmelzen.“ DMG-Tagung, München, 1993.
- W. Johannes: Mitorganisation der 4. Feldspattagung "Feldspars and Their Reactions" vom 29. Juni bis 10 Juli 1993 in Edingburgh, Schottland
- H. Behrens: „Diffusion of water species in feldspars. In: Feldspars and their reactions.“ NATO-Tagung, Edingburgh, 1993.
- W. Johannes: „Partial melting and subsolidus reactions of plagioclases and plagioclase-bearing systems. In: Feldspars and their reactions.“ NATO Tagung, Edingburgh, 1993.
- W. Johannes: „Melting kinetics and equilibrium compositions in the systems Qz-Ab-An-H<sub>2</sub>O and Qz-Ab-An-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. EMPG-Tagung, London, 1994.
- M. Nowak: „Characterization of the OH incorporation in silicate glasses by IR-spectroscopy. EMPG-Tagung, London, 1994.

Tagungen  
Kongresse  
ausländische Gastaufenthalte

H. Behrens: „Structural, kinetic and thermodynamic properties of hydrogen in feldspars. In: Kinetic processes in Minerals and ceramics.“ Workshop on: Kinetics of cation ordering, Cambridge, 1994.

H. Behrens: Organisation eines internationalen Workshops "Kinetic, thermodynamic and structural properties of iron-bearing silicates" am 23. und 24. Juni 1994 in Hannover

M. Nowak: „Wasserstoffbrückenbindung und Clusterbildung in wasserhaltigen Silikatgläsern.“ DMG-Tagung, Freiberg, 1994.

F. Schulze: „Der Einfluß von Wasser auf die Viskosität granitischer Schmelzen.“ DMG-Tagung, Freiberg, 1994.

F. Schulze: „Effect of water on the viscosity of haplogranitic melts. Experimental investigation using the falling sphere method.“ AGU-Tagung, San Francisco, 1994

H. Behrens: „Effect of water on transport properties of aluminosilicate melts.“ 5<sup>th</sup> Silicate Melt Workshop, La Petite Pierre (F), 1995.

M. Nowak: „An in situ near infrared spectroscopic study of water speciation in haplogranitic glasses and melts.“ 5<sup>th</sup> Silicate Melt Workshop, La Petite Pierre (F), 1995.

M. O. Schmidt: „MIR heating stage experiments on incorporation and dynamic of water species in hydrous silicate glasses“ DMG-Tagung, Strasbourg, 1995.

M. Nowak: „Water speciation in haplogranitic melts.“ DMG-Tagung, Strasbourg, 1995.

K. Lutz: „Dissolution and growth kinetics of plagioclase in the tonalite system.“ DMG-Tagung, Strasbourg, 1995.

M. Nowak: „Diffusion of water in high viscosity melts.“ EMPG-Tagung, Bayreuth, 1996.

M. Wilke: „The influence of growth kinetics on distribution of major and minor components between plagioclase and melt. EMPG-Tagung, Bayreuth, 1996.

H. Behrens: „Incorporation of water in natural and synthetic amorphous silica - Implications from MIR, NIR, and Raman spectroscopy at temperatures up to 600°C.“ EMPG-Tagung, Bayreuth, 1996.

- M. O. Schmidt: „Temperature dependence of water speciation in silicate and aluminosilicate glasses.“ EMPG-Tagung, Bayreuth, 1996.
- B9 U. Bismayer und B. Güttler: „Defektinduzierte Ermüdung ferroelektrischer  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ -Datenspeicher.“ 31. DGK-Tagung, Bochum, 1993.
- J. Hensler und U. Bismayer: „Ramanspektroskopische Untersuchung des improper Ferroelastikums Blei-Bariumphosphat,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .“ 31. DGK Bochum, 1993.
- W. Kaminsky und U. Bismayer: „Faraday-Effekt und Indikatrix bei der ferroelastischen Phasenumwandlung von  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .“ 31. DGK-Tagung, Bochum, 1993.
- C. Schmidt und U. Bismayer: „Antiferroelektrische Transformation von Fe/Al-verunreinigtem Titanit.“ 31. DGK-Tagung, Bochum 1993
- J. Verhey, U. Bismayer, B. Güttler und H. Lundt: „Ramanspektroskopische Untersuchungen an oberflächbearbeiteten Si-Wafern“ 31. DGK-Tagung, Bochum, 1993.
- F. Rennemann und U. Bismayer: „Thermische Phasenumwandlung und Strukturmerkmale von  $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ .- Die Kristallstruktur von  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .“ 31. DGK-Tagung, Bochum, 1993.
- U. Bismayer und C. Schmidt: „Antiferrodistortive Phasenumwandlung synthetischer und natürlicher Titanite.“ DMG-Tagung, München, 1993.
- U. Bismayer und R. W. Röwer: „Hard Mode Raman Spectroscopy and Renormalization Phenomena in Diluted Lead Phosphate,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .“ 22. Europ. Congress on Molecular Spectroscopy, Essen, 1994.
- U. Bismayer: „Ferroelastic Twin Walls in Pure and Diluted Lead Phosphate,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .“ ECM-15, Dresden, 1994.
- C. Schmidt: „Structural Phase Transitionformation in Synthetic and Fe/Al-doped Titanite.“ ECM-15, Dresden, 1994.
- R. W. Röwer: „Phase Transitions in the Diluted Improper Ferroelastic  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .“ ECM-15, Dresden, 1994.
- U. Bismayer: „Die antiferrodistortive Transformation von Titanit,  $\text{CaTiSiO}_5$ : Modell einer stufenweisen Phasenumwandlung.“ DGK-Tagung, Darmstadt, 1995.



Tagungen  
Kongresse  
ausländische Gastaufenthalte

H.-W. Meyer: „Die Struktur von Titanit: Synchrotronexperimente bei verschiedenen Temperaturen.“ DGK-Tagung, Darmstadt, 1995.

R. W. Röwer: „Phasenumwandlung verdünnter improper Ferroelastika des Bleiphosphat-Typs,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .“ :3. DGK, Darmstadt, 1995.

L. Schwalowsky: „Ferroelastisch Instabilität von  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .“ DGK-Tagung, Darmstadt, 1995.

K. Eichhorn: „Fehlordnungmodell der Kationenlage des Feldspatminerals Sanidin.“ DGK-Tagung, Darmstadt, 1995.

L. Schwalowsky L. und U. Bismayer: „Ferroelastische Instabilität von  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .“ 59. DPG, Berlin, Verhandlungen der DPG 7 1091, 1995.

U. Bismayer: „Displacive phase transition in titanite,  $\text{CaTiSiO}_5$ .“ ECM-16, Lundt, Schweden, 1995.

L.A. Groat, F.C. Hawthorne, G.R. Rossman, U. Bismayer, T.S. Eric: „The crystal chemistry of vesuvianite: recent developments.“ GSA-1995, New Orleans , USA. Geological Soc. America Abstracts 27, A363 1995.

J. Modlich, O. Jarchow, U. Bismayer, T. Rentschler, A. Reller: „Synthesis and characterization of  $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Mn},\text{Nb})\text{O}_3$ .“ EuroSolids, Leuven la Neuve, Belgien, Solid State Ionics (EuroSolids) 1995.

U. Bismayer: „Kinetic Processes in Minerals and Ceramics-in situ Studies.“ ESF-Workshop, Hamburg, 1995.

J. Modlich, T. Rentschler, A. Reller, J.-H. Müller, U. Bismayer, O. Jarchow: „Synthesis and thermal analysis of perovskite-type compounds in the system  $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Mn},\text{Nb})\text{O}_3$ .“ 4. DGK Marburg, Z. Krist. Suppl. 11 89, 1996.

U. Bismayer: „Structural phase transition and domain pattern in ferroelastic mixed crystals  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{PO}_4)_2$  and  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{PO}_4)_2$ .“ 4. DGK-Tagung, Marburg, 1996.

H.W. Meyer, U. Bismayer: „The structure of malayaite,  $\text{CaSnSiO}_5$ .“ 4. DGK Marburg, Z. Krist. Suppl. 11 142, 1996.

R. W. Röwer: „Ferroelastische Phasenumwandlungen von Ba-dotiertem Bleiarsenat  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{AsO}_4)_2$ .“ 4. DGK-Tagung, Marburg, 1996.

L. Schwalowsky, U. Bismayer: „The improper ferroelastic phase transition of letovicite,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .“ 4. DGK Marburg, Z. Krist. Suppl. 11 144, 1996.

U. Bismayer: „Phase transition and ferroelastic domain structure in pure and diluted lead phosphate. GRC: ‘Structural Phase Transitions in non-metallic solids’” GRC, Henniker NH, USA, 1996.

L.A. Groat, S. Kek, U. Bismayer, C. Schmidt, H.-G. Krane, H. Meyer, L. Nistor, G. Van Tendeloo: „Synchrotron radiation, HRTEM, X-ray powder diffraction and Raman spectroscopic study of malayaite,  $\text{CaSnSiO}_5$ ,” GAC/MAC 1996, Winnipeg, Canada.

R. W. Röwer: „Ferroelastic phase transition in Ba doped lead arsenate,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_3(\text{AsO}_4)_2$ ,” DMG-Tagung, Kiel, 1996.

H.-W. Meyer, U. Bismayer, W. Morgenroth, M. Aroyo, S. Kek: „Die antiferrodistortive Phasenumwandlung natürlicher Titanite: IR-, Raman-Spektroskopie, diffuse Streuung, optische Doppelbrechung und Gruppentheorie.“ DMG-1996 Kiel.

M Fechtelkord: „A  $^{207}\text{Pb}$  NMR study of pure and diluted lead phosphate.“ DMG-Tagung, Kiel, 1996.

U. Bismayer: „Ferroelastic phase transition, Domain pattern and metastability in diluted lead phosphate-type crystals.“ XIII ISRS, Hamburg, 1996.

B12 C. H. Rüscher, S.K. Woche und H. Graf v. Reichenbach: „Makroskopische Bestimmung des De- und Rehydratationsverhaltens von Mg-Vermiculiten.“ DMG-Tagung, Freiberg, 1994.

H. Graf v. Reichenbach, S. K. Woche, C. H. Rüscher: „The H/D exchange in hydrated Ba-vermiculite as studied by IR microscopy.“ EUROCLAY'95, Conference of the European Clay Groups Association, Leuven, 1995.

J. Beyer and H. Graf v. Reichenbach: „Stacking order in a two water layer phlogopitic vermiculite saturated with various cations.“ EUROCLAY'95, Conference of the European Clay Groups Association, Leuven, 1995.

S. Gall and H. Graf v. Reichenbach: „Anisotropic electrical properties of trioctahedral phyllosilicates.“ EUROCLAY'95, Conference of the European Clay Groups Association, Leuven, 1995.

3.4	Mitwirkung von Gastwissenschaftlern	*
Anselmi-Tamburini	Umberto, Dr., Universität Pavia, Italien	(A) 01.11. - 15.11.94
Aroyo	Mois I., Dr., University of Sofia, Bulgarien	(B) 07.02. - 06.03.94
Backhaus-Ricoult	Monika, Dr., CECM, Vitry, Frankreich	(A) 10.08. - 20.08.95
Baranowsky	Bogdan, Prof. Dr., Polish Academy of Sciences, Polen	(A) 11.11. - 20.11.96
Carter	C. Barry, Prof. Dr., University of Minnesota, USA	(A) 29.08. - 08.09.96
Chadwick	Alan V., Prof. Dr., University of Kent, Canterbury, UK	(A) 05.04. - 10.04.94 01.05. - 10.05.95
Chung	Song H., Dr., University of Guelph, Kanada	(A) 06.03. - 31.10.95
Dippel	Thomas, Dr., Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart	(A) 02.12. - 20.12.96
Groat	Lee, Prof. Dr., University of British Columbia, Vancouver, Kanada	(B) 07.12. - 14.12.95
Grüne	Matthias, Dr., University de Bordeaux I, Frankreich	(A) 15.01. - 31.01.93
Havlin	Shlomo, Prof. Dr., Bar-Ilan-University, Ramat-Gan, Israel	(A) 03.12. - 10.12.95
Hoser	Andrzej, Dr., Hannover, Landwehrstr. 41	(A) 01.11. - 30.11.94 01.02. - 15.02.95
Hussain	Altaf, Prof. Dr., University of Dhaka, Bangladesh	(B) 18.05. - 18.07.95
Ingram	Malcolm D., Prof. Dr., University of Aberdeen, UK	(A) 19.11. - 26.11.96
Lidiard	Alan B., Prof. Dr., University of Oxford, UK	(A) 01.07. - 31.08.93 01.10. - 14.12.93 01.11. - 15.12.94 01.07. - 31.07.95 29.06. - 16.07.96 20.11. - 07.12.96

## Gastwissenschaftler

Maass	Philipp, Dr., Universität Hamburg	(A)	01.06. - 30.06.93
Mackrodt	William C., Prof. Dr., University of St. Andrews, UK	(A)	16.12. - 19.12.95
Ohmasa	Masaaki, Prof. Dr., University of Kanaji, Japan	(B)	10.09. - 09.10.96
Riess	Ilan, Prof. Dr., Technion, Haifa, Israel	(A)	11.08. - 19.08.96
Singh	Jagmohan, Dr. G.N.D. University, Amritsar, Indien	(B)	03.12. - 10.12.95 25.03. - 26.04.96
Yoo	Han-Il, Prof. Dr., Seoul National University, Korea	(A)	15.02. - 19.02.95

\* (A) im Projektbereich A tätig,

\* (B) im Projektbereich B tätig.

3.5 Veranstaltungen des Sonderforschungsbereichs 173

Festkörpertage

- 23.11.93 W. Vogel, Friedrich-Schiller-Universität Jena: „Neue Erkenntnisse über die Mikrostruktur der Gläser und ihre Bedeutung für Glasentwicklung und Produktion.“
- W. Steurer, ETH Zürich: „Quasikristalle, Struktur und Bildung.“
- D. Kohlstedt, Cornell University, Ithaka, USA: „Rheology and Permeability of Partially Molten Rocks.“
- W. Bronger, RWTH Aachen: „Komplexe Metallhydride - Übergänge von salzartigem zu metallischem Verhalten.“
- 03.05.94 A. Seeger, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart: „Wie verlässlich läßt sich der Mechanismus der Selbstdiffusion in Metallen ermitteln?“
- A. Bunde, Justus-Liebig-Universität Gießen: „Anomale Dynamik in Gläsern.“
- 15.11.94 H. Wondratschek, Universität Karlsruhe: „Die Umwandlungskinetik der Sanidine aus der Eifel: Ein ungeklärtes Phänomen.“
- G. Müller, Fraunhofer-Institut für Silikatforschung, Würzburg: „Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit von AlN-Keramiken.“
- M. Jansen, Universität Bonn: „Amorphe Anorganische Netzwerke - Darstellung und erste Strukturinformationen.“
- H. Schmalzried, Universität Hannover: „Über Festkörperreaktionen.“
- 09.05.95 K. D. Becker, Universität Hannover: „Spektroskopische in-situ Untersuchungen zu Fehlordnung, Diffusion und Reaktion in Spinellen und Olivinen.“
- E. Salje, University of Cambridge, UK: „Kinetik atomarer Ordnung: der Einfluß von Mikrostrukturen.“
- F. Haider, Universität Göttingen: „Beschreibung hochbeanspruchter metallischer Legierungen als offene dissipative Systeme.“

## Veranstaltungen

### Festkörpertage

- J. Strähle, Universität Tübingen: „Synthese und Struktur von Metallnitridfluoriden und Nitridometallen.“
- 14.11.95 R. Angel, Universität Bayreuth: „Isosymmetric Phase-Transitions at High Pressures and Temperatures.“
- H. D. Lutz, Universität Gesamthochschule Siegen: „Schnelle Lithiumionenleiter.“
- H. Kahnt, Fachhochschule Jena: „Ionenleitung in Glaskeramiken.“
- P. Gülich, Universität Mainz: „Faszinierende Elektronenspiele in Eisen(II)-Komplexen.“
- 07.05.96 R. Waser, RWTH Aachen: „Neue Aspekte der Korngrenz-Defektchemie dotierter Titanatkeramiken.“
- A. Reller, Universität Hamburg: „Ladungs- und Anionen-Transportmechanismen in perowskitartigen Metalloxiden.“
- H. Kroll, Universität Münster: „Die Fe,Mg-Verteilung in Orthopyroxenen,  $(\text{Fe,Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ : ein potentiell Geospeedometer.“
- A. Blumen, Universität Freiburg: „Relaxation und anomale Diffusion in Festkörpern.“

### Berichtskolloquium

- 18.05.93 H. Graf v. Reichenbach, Universität Hannover: „Mechanismen der Strukturumwandlung bei der Hydratation und Dehydratation von Schichtsilikaten.“
- W. Urland, Universität Hannover: „ $\beta$ - und  $\beta'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Lanthanid-Ionen: Synthese, Ionenleitung, Spektroskopie, Magnetismus.“
- U. Bismayer, Universität Hannover: „Ferroelastische Phasenumwandlungen im System  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .“
- H. Schmalzried, Universität Hannover: „Innere Festkörperreaktionen.“

Abschluß-Klausurtagung

- 07.10.96 W. Dieterich, Universität Konstanz: „Modelle zum Ionentransport in komplexen Systemen.“
- K. Funke, Universität Münster: „Feste und geschmolzene Elektrolyte - Leitfähigkeitsspektren und Modelle.“
- P. Heitjans, Universität Hannover: „Dynamische Prozesse in grenzflächendominierten und ungeordneten Ionenleitern.“
- 08.10.96 R. Dieckmann, Cornell University, Ithaka, USA: „Fehlordnung und Transport in (Fe,Me)O- und in (Fe,Me)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mischoxiden.“
- M. Martin, TH Darmstadt: „Transport und Morphologie bei Festkörperreaktionen.“
- J. Janek, Universität Hannover: „Thermodiffusion in Ionenkristallen.“
- K. D. Becker, TU Braunschweig: „Spektroskopische Untersuchungen zur Fehlordnung, Diffusion und chemischen Reaktion in Kristallen.“
- W. Bronger, RWTH Aachen: „Der Übergang von molekularen Baueinheiten zu kollektiven Strukturen in komplexen Übergangsmetalloxiden, charakterisiert über magnetische Experimente.“
- M. Jansen, Universität Bonn: „Drehtür- oder Volumeneffekt? - Experimentelle Studien zum Mechanismus der Alkali-Ionenleitung in Ionenkristallen mit komplexen Anionen.“
- G. Meyer, Universität Köln: „Kleine Kationen in weicher Matrix.“
- H. Graf v. Reichenbach, Universität Hannover: „Vorgänge in Zwischenschichten, zwischen Schichten und zwischen Schichten und Zwischenschichten von Vermiculiten.“
- 09.10.96 F. Seifert, Universität Bayreuth: „Symmetrie, Phasenübergänge und Chemie von Granaten in der Übergangszone des Erdmantels.“
- H. Behrens, Universität Hannover: „Defekte und Diffusion in Feldspäten.“
- E. Salje, University of Cambridge, UK: „Kinetische Musterbildung.“

## Veranstaltungen

### Abschluß-Klausurtagung

U. Bismayer, Universität Hamburg: „Ferroische Instabilitäten und Defekte in Verbindungen des Bleiphosphat-Typs.“

### Festkörpermachmittage

22.06.93 M. Wickleder, Universität Hannover: „Kationenleitung in ternären Selten-Erd-Halogeniden.“

J. Stein, Universität Hannover: „Untersuchung der Lithium-Ionen-Beweglichkeit in  $\text{Li}_x\text{NbO}_2$  mit Hilfe von NMR-Relaxationsmessungen.“

M. Nowak, Universität Hannover: „Wasser in silikatischen Schmelzen.“

A. Runge, Universität Jena: „Leitfähigkeitsmessungen am System  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ .“

R. Schütte, Universität Hannover: „Die Dehydratation von Vermiculiten im Vakuum.“

U. Stilkenböhrer, Universität Hannover: „Elektrochemisch induzierte innere Ausscheidungsreaktion in Silberbromid.“

01.02.94 G. Bonsdorf, TU Dresden: „Phasenausbildung und Umordnungsprozesse bei Ferriten mit Spinellstruktur.“

S. Wißmann, Universität Hannover: „In situ-Untersuchung der Kationendiffusion in Fayalit  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .“

M. Schrader, Universität Hannover: „NMR-Relaxation bei ionischer Selbstdiffusion and Vergleich mit Leitfähigkeitsrelaxation in glasigem und polykristallinem  $\text{LiAlSiO}_4$ .“

G. Schulz, Universität Hannover: „Computer-Simulation von bewegten fest/fest-Phasengrenzen im ionenleitenden System AX/BX.“

T. Dedecke, Universität Hannover: „ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit Lanthanid-Ionen: Synthese, Kristallstrukturen und Magnetismus.“

E. Kammann, Universität Hannover: „Synthese und Oxidation von Biotiten.“



Festkörperrnachtsmittage

- 05.07.94 J. Bäckermann, Universität Hannover: „Kinetik der Kationenverteilung in  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .“
- C. Springhorn, Universität Hannover: „Leitfähigkeitsmessungen an  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-\delta}\text{O}$  bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten.“
- P. Duwe, Universität Hannover: „Messung von Diffusionskoeffizienten mittels NMR in statischen und gepulsten Magnetfeldgradienten.“
- R.-W. Röwer, Universität Hannover: „Phasenumwandlung von synthetischen Blei-Strontium-Orthophosphaten.“
- S. Woche, Universität Hannover: „IR-spektroskopische Untersuchungen der De- und Rehydratation von Mg-Vermiculit.“
- 24.01.95 J. Köhler, Universität Hannover: „Strukturchemische und impedanzspektroskopische Untersuchungen an  $\text{Pr}^{3+}$ -ausgetauschten  $\text{Na}^+$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen.“
- C. Korte, Universität Hannover: „Thermodiffusion in  $\beta$ - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ .“
- R. Winter, Universität Hannover: „Strukturelle Unordnung und NMR-Relaxation - Messungen an glasigem und kristallinem  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ .“
- M. Nowak, Universität Hannover: „Wasserspeziation in Alumosilikatgläsern und -schmelzen - in-situ infrarotspektroskopische Untersuchungen.“
- 27.06.95 U. Feustel, Universität Hannover: „Beschreibung des Initialstadiums der Sillimanit-Mullit-Umwandlung mit Hilfe der videographischen Rekonstruktion.“
- C. Rosenkranz, Universität Hannover: „Lokal aufgelöste Messungen von (elektro-) chemischen Potentialen in Ionenkristallen.“
- A. Zajonc, Universität Hannover: „Über Struktur und Ionenleitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{HoCl}_6$ .“
- M. Meyer, Universität Gießen: „Der Mischalkali-Effekt in  $\beta$ - und  $\beta''$ -Aluminaten: Modell und Computersimulationen.“

## Veranstaltungen

### Festkörperrachmittage

- 11.06.96 R. Röttger, Universität Hannover: „Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Kinetik der Kationenumlagerung in  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .“
- D. Niemeier, Universität Hannover: „Diffusion und Fehlordnung in Olivinen.“
- A. Bohnsack, Universität Hannover: „Ternäre Selten-Erd-Bromide vom Typ  $\text{Li}_3\text{MBr}_6$  (M=Sm-Lu,Y): Synthese, Strukturen, Ionenbewegung.“
- M. Meyer, Universität Hannover: „Nicht-Arrhenius-Verhalten von Gläsern mit hoher Ionenleitfähigkeit.“
- H. Behrens, Universität Hannover: „Relaxationsprozesse in wasserhaltigen Silikatgläsern.“

### Festkörperseminare

- 06.04.93 M.D. Ingram, University of Aberdeen, UK: „Ionic conductivity in glasses - new results.“
- 15.06.93 I. V. Murin, St.-Petersburg-Universität: „Anion Conducting Superionic Materials.“
- 10.08.93 M. Yoshida, Kyushu Institute of Design, Fukuoka, Japan: „Interaction between Vacancies and Impurities in Silicon.“
- 02.11.93 M. Denecke, HASYLAB, Hamburg: „XAS-Studies on Fluoride Conducting Solid Electrolytes Having Tysonite and Fluorite Structure.“
- 25.01.94 F. Fujara, Universität Dortmund: „NMR-Messungen von Diffusionsprozessen in ultrahohen Magnetfeldgradienten.“
- 21.02.94 M. I. Aroyo, University of Sofia, Bulgarien: „International Tables for Crystallography, Irreducible Representations of Space Groups and Applications to Phase Transitions.“
- 25.05.94 J. Clemens, University of Manchester, UK: „What are the source rocks of High-K, calc-alkaline granitoid magmas?“
- 30.05.94 Y. D. Tretyakov, Lomonossov-Universität, Moskau: „Evolutional Nature of Solid State Reactions.“
- 14.06.94 J. A. Gardner, Oregon State University, Corvallis, USA: „PAC studies of point defects in ceramics and semiconductors: dynamics and thermodynamics.“

## Festkörperseminare

- 23.06.94 B. Mysen, Carnegie Institution, Washington, USA: „Structure of Silicate Melts.“
- 10.11.94 C.B. Carter, University of Minnesota, USA: „Reacting NiO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.“
- 14.11.94 U. Anselmi-Tamburini, University of Pavia, Italien: „Combustion Synthesis.“
- 22.11.94 H. Hahn, TH Darmstadt: „Nanokristalline Materialien - Synthese, Mikrostruktur und Eigenschaften.“
- 13.12.94 G. Majer, MPI für Metallforschung, Stuttgart: „Diffusionsuntersuchungen in Metallen mit Hilfe der Kernspinresonanz.“
- 16.02.95 H.-I. Yoo, Seoul National University, Süd-Korea: „Experimental Investigation of Cationic Transference in Zinc-Ferrite.“
- 16.05.95 S.-H. Chung, University of Guelph, Kanada: „NMR and conductivity studies of polymer electrolytes.“
- 16.05.95 J. C. Buhl, Universität Hannover: „Untersuchungen zur Dynamik der Gastkomponenten in Einlagerungsverbindungen vom Sodalithyp.“
- 23.05.95 V. Sepelák, Mining Institute of Slovac, Academy of Sciences, Kosice: „Struktur und Eigenschaften von mechanisch aktiviertem Zinkferrit.“
- 17.08.95 M. Backhaus-Ricoult, CECM-CNRS, Paris: „Diffusion-Induced Grain Boundary Motion (DIGM) in (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> während innerer Reaktionen.“
- 22.09.95 K. Poepfelmeier, Northwestern University, Evanston, USA: „Layered Cuprates.“
- 26.09.95 R. W. Siegel, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, USA: „Structure and Properties of Nanophase Materials.“
- 05.12.95 S. Havlin, Bar-Ilan-University, Ramat-Gan, Israel: „Anomalous Dynamics in Chemical Reactions.“
- 18.12.95 W. C. Mackrodt, University of St. Andrews, UK: „Electronic, magnetic and defect hole structure of NiO.“
- 19.12.95 K. Langer, TU Berlin: „Wasser in Silikaten.“
- 12.03.96 T. Dippel, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart: „Diffusionsuntersuchungen mittels Puls-Feldgradienten-NMR: Technische Realisierung und Anwendungen.“

## Veranstaltungen

### Festkörperseminare

- 23.05.96 A. Putniz, Westfälische Wilhelms-Universität Münster: „Quantification of Disorder in Silicate Melts, Glasses and Crystals Using NMR Spectroscopy.“
- 05.06.96 D. L. Beke, Kossuth University, Debrecen, Ungarn: „Diffusion and Stresses.“
- 13.06.96 A. Finch, University of Luton, UK: „The Petrological and Mineralogical Significance of Cathodoluminescence Phenomena in Alkaline Rocks, Gardar Province, South Greenland.“
- 18.06.96 G. Sankar, The Royal Institution, London, UK: „High Temperature Studies of Solids Using Combined XRD/XAS.“
- 02.07.96 K.L. Ngai, Naval Research Laboratory, Washington D.C., USA: „Relaxation in Complex Media: The Coupling Concept.“
- 05.07.96 P. Barbey, Université de Nancy, Vandoeuvre CEDEX, Frankreich: „Kinetic Processes during Rock Formation - the Differences between Migmatites and Granites.“
- 11.07.96 D.K. Chaturvedi, Kurukshetra University, Indien: „Two-Dimensional Liquid Model for Intercalated Metals in Graphite.“
- 24.09.96 M. Ohmasa, Himeji Institute of Technology, Hyogo, Japan: „Incommensurate modulation in akermanite.“
- 01.10.96 M. Ohmasa, Himeji Institute of Technology, Hyogo, Japan: „Symmetry information inherent in powder diffraction data.“
- 11.10.96 D. Freude, Universität Leipzig: „Stop-and-go in der in situ MAS NMR Spektroskopie zur Untersuchung dynamischer Prozesse in Zeolithen.“
- 05.11.96 J. Gardner, Oregon State University, Corvallis, USA: „Oxygen Vacancies in Group IV Oxide Nanocrystals.“
- 19.11.96 B. Baranowsky, Polnische Akademie der Wissenschaften, Warschau: „Ladungsverschiebung in Wasserstoff unter hohem Druck.“
- 25.11.96 M. D. Ingram, University of Aberdeen, Scotland: „Ion transport and structural relaxation in glassy materials.“

Daneben finden in den Instituten Kolloquien der verschiedensten Art über festkörperchemische Themen statt.

3.6 Ernennungen, Ehrungen und Berufungen von Mitgliedern des Sonderforschungsbe-  
reichs 173 in den Jahren 1993-1996

- Becker,  
Prof. Dr. K.D.                      Berufung auf die C4-Professur am Institut für Physikalische und Theore-  
tische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
- Bismayer,  
Prof. Dr. U.                         Berufung auf die C4-Professur für Mineralogie mit Schwerpunkt  
Kristallographie, Universität Hamburg (1994)
- Mitglied als wiss. Beirat des Vorstandes der Deutschen  
Mineralogischen Gesellschaft (DMG) (1995)
- Mitglied des Editorial Boards von Phase Transitions (1996)
- Johannes,  
Prof. Dr. W.                         Mitglied der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Aka-  
demie der Wissenschaften in Göttingen (1996)
- Martin  
Prof. Dr. M.                         Ruf auf eine C3-Professur für Physikalische Chemie an der Technischen  
Hochschule Darmstadt (1993), Annahme zum 1.4.1994.
- Carl-Duisberg Gedächtnis-Preis der GDCh (1995)
- Mengel  
Prof. Dr. K.                         Berufung auf die C4-Professur für Mineralogie und Mineralische  
Rohstoffe der TU Clausthal.
- Meyer,  
Prof. Dr. G.                         Ruf an die Universität zu Köln, Lehrstuhl I für Anorganische Chemie,  
dort tätig seit 1.4.1996
- Meyer,  
Dr. M.                                 Minerva Preis (1994)
- Schmalzried,  
Prof. Dr. H.                         G. T. Piercy Award, University of Minnesota, USA (1994)
- Distinguished Professor, Department of Chemical Engineering and  
Materials Science, Minneapolis ( 1995)

Ernennungen  
Ehrungen  
Berufungen

Schmalzried,  
Prof. Dr. H.

Academicien, Academy of Ceramics (1996)

Academia Europaea, Chairman, Chemistry section (1996)

Urland,  
Prof. Dr. W.

Berufung auf die Stellung eines Ordentlichen Universitätsprofessors an  
der Universität Wien (1995).

## 3.7 Adressen der Teilprojektleiter des Sonderforschungsbereichs 173

Prof. Dr. Klaus-Dieter Becker	Institut für Physikalische und Theoretische Chemie TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig Hans-Sommer-Str. 10 38106 Braunschweig Tel.: (0531) 391-5341
Prof. Dr. Ulrich Bismayer	Mineralogisch-Petrographisches Institut Universität Hamburg Grindelallee 48 20146 Hamburg Tel.: (040) 4123-2050
Prof. Dr. Armin Bunde	Institut für Theoretische Physik Justus-Liebig-Universität Gießen Heinrich-Buff-Ring 16 35392 Gießen Tel.: (0641) 702-2810
Prof. Dr. Emil Eberhard	Institut für Mineralogie Universität Hannover Welfengarten 1 30167 Hannover
Prof. Dr. Paul Heitjans	Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Universität Hannover Callinstr. 3 - 3a 30167 Hannover Tel.: (0511) 762-3187
Dr. Jürgen Janek	Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Universität Hannover Callinstr. 3 - 3A 30167 Hannover Tel.: (0511) 762-5298
Prof. Dr. Wilhelm Johannes	Institut für Mineralogie Universität Hannover Welfengarten 1 30167 Hannover Tel.: (0511) 762-3349

## Adressen

- Prof. Dr. Hanno Kahnt  
Fachhochschule Jena  
Tatzendpromenade 1B  
07745 Jena  
Tel.: (03641) 64-3461
- Prof. Dr. Manfred Martin  
Institut für Physikalische Chemie - Elektrochemie -  
TH Darmstadt  
Petersenstr. 20  
64287 Darmstadt  
Tel.: (06151) 16-2498
- Prof. Dr. Kurt Mengel  
Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe  
TU Clausthal  
Adolf-Römer-Str. 2b  
38678 Clausthal-Zellerfeld  
Tel.: (05323) 72-3143
- Prof. Dr. Gerd Meyer  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität zu Köln  
Greinstr. 6  
50939 Köln  
Tel.: (0221) 470-3262
- Prof. Dr. Sameh H. Rahman  
Institut für Mineralogie  
Universität Hannover  
Welfengarten 1  
30167 Hannover  
Tel.: (0511) 762-3348
- Prof. Dr. Heinrich Graf v. Reichenbach  
Institut für Bodenkunde  
Universität Hannover  
Herrenhäuser Str. 2  
30419 Hannover  
Tel.: (0511) 762-5698
- Prof. Dr. Hermann Schmalzried  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
Universität Hannover  
Callinstr. 3 - 3a  
30167 Hannover  
Tel.: (0511) 762-3175



Prof. Dr. Werner Umland

Institut für Anorganische Chemie  
Universität Hannover  
Callinstr. 9  
30167 Hannover  
Tel.: (0511) 762-2567