

**Strukturchemische und magnetische Untersuchungen an  
 $\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ln = Gd – Ho) und  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$   
mit einem Beitrag über  
 $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ ,  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Mn}^{2+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.–Chem. Frank Soetebier**

geboren am 09. August 1973 in Hannover

Hannover 2002

Referent: Prof. Dr. W. Umland

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der Promotion: 04.11.2002

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1999 bis August 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Umland angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Aufgabenstellung, seine persönliche Betreuung und seinem Interesse am Fortgang aller Arbeiten im Arbeitskreis.

Herrn Prof. Dr. P. Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Wartchow, der die Einkristalldatensätze aufgenommen hat und stets für Nachfragen zur Verfügung stand.

Frau Dr. M. Hartl und Herrn Prof. Dr. P. Behrens, Universität Hannover, danke ich für die XANES-Messungen am HASYLAB in Hamburg und deren Auswertung, Herrn Dr. M. Wickleder, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, für die Bereitstellung von „sauberem“  $\text{EuSO}_4$ . Herrn Dr. J. Koepke danke ich für Messungen mit der Mikrosonde, obwohl eigentlich keine Zeit dafür vorhanden war.

Herrn Dr. G. Sextl der *OMG Inc. (dmc<sup>2</sup>)* sei für die großzügigen Platinspenden gedankt.

Vielen Dank auch an die noch vorhandenen und ehemaligen Mitglieder des Arbeitskreises und dem Rest des Institutes für das nette Arbeitsklima. Besonderer Dank geht hierbei an Stephan T. Hatscher, der diese Arbeit in Florenz per Mail Korrektur gelesen hat.



## Kurzfassung

1.  $\text{Na}^+$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden durch Hochtemperatursynthese ( $T = 1680\text{ }^\circ\text{C}$ ) nach dem „flux evaporation“-Verfahren eines pulverisierten 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 Verdampfen des Flußmittels synthetisiert.
2. Die Natriumionen der  $\text{Na}^+$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden durch Ionenaustausch in Seltenerdchloridschmelzen gegen die dreiwertigen Lanthanidionen  $\text{Gd}^{3+}$  bis  $\text{Ho}^{3+}$  ausgetauscht und so die nahezu vollständig ausgetauschten Oxide  $\text{Ln}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) dargestellt.
3. Die Charakterisierung der  $\text{Ln}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle erfolgte durch röntgenographische Einkristalluntersuchungen. Die Zusammensetzung der untersuchten Kristalle ergab sich dabei zu  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  und  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ . Besonderes Augenmerk wurde auf die Kationenverteilung in den Leitungsschichten gelegt. Hier konnte ein Zusammenhang zwischen der Ionengröße des Lanthanidions und der Besetzung der beiden kristallographisch unterschiedlichen Positionen (BR- und mO-Lage) gefunden werden. Mit kleiner werdenden Lanthanidionen wird eine zunehmend stärkere Besetzung der kleineren BR-Lage beobachtet.
4. Im Fall von  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$  wurden röntgenographische Einkristalluntersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt. Hierbei zeigte sich eine Umverteilung der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen mit steigender Temperatur aus der mO-Lage auf die kleinere BR-Lage, was mit den stärkeren Coulombwechselwirkungen bei dieser Position zu verstehen ist.
5. Von  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  und  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen in Abhängigkeit der Temperatur vorgenommen. Das magnetische Verhalten wurde mit Hilfe ligandenfeldtheoretischer Rechnungen unter Anwendung des Angular-Overlap-Modells interpretiert. Die hieraus gewonnenen Wechselwirkungsparameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  stehen im Einklang mit denen anderer Lanthanidverbindungen. Anhand der erhaltenen Werte konnten Aussagen zur lokalen Struktur in den Oxiden gemacht werden, wobei sich Hinweise auf die Auslenkung der

Leitungssauerstoffionen zu den benachbarten besetzten Kationenlagen ergaben. Das magnetische Verhalten von  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$  entsprach dem eines Systems mit einem  $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand.

6.  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden einer  $\text{EuCl}_3$ -Schmelze ausgesetzt. Erhalten wurden Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ , die zwei- und dreiwertiges Europium enthielten. Der  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Gehalt konnte durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen und XANES-Messungen ermittelt werden.

7. Beim Versuch des Ionenaustausches von  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{YbCl}_3$  und  $\text{LuCl}_3$  bildeten sich aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen (880 bzw. 950 °C) Einkristalle von Ytterbiumchloridorthosilicat  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$  bzw. erstmals von Lutetiumdisilicat  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  durch Reaktion des jeweiligen Trichlorids mit der Quarzglaswand. Die Kristallstrukturen konnten anhand von röntgenographischen Einkristallmessungen verfeinert bzw. gelöst werden.

$\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit  $Z = 4$  und den Gitterkonstanten  $a = 674,30(14)$  pm,  $b = 1758,8(3)$  pm,  $c = 613,31(11)$  pm;  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12) mit  $Z = 2$  und den Gitterparametern  $a = 676,2(2)$  pm,  $b = 883,5(3)$  pm,  $c = 417,13(15)$  pm und  $\beta = 101,99(4)^\circ$ .

8. Die Natriumionen der  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden in einer  $\text{MnCl}_2$ -Schmelze durch  $\text{Mn}^{2+}$  ausgetauscht. Erstmals konnte die Struktur eines mit Manganionen ausgetauschten  $\beta''$ -Aluminiumoxids aufgeklärt werden. Der untersuchte Kristall hatte die Zusammensetzung  $\text{Mn}_{0,77}\text{Mg}_{0,54}\text{Al}_{10,46}\text{O}_{17}$ .  $\text{Mn}^{2+}$  besetzt mit 56% überwiegend die kleinere BR-Lage.

**Stichworte:** Lanthanide,  $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ionenaustausch, Magnetismus

## Summary

1.  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -crystals were prepared by the „flux evaporation“-method at high temperature ( $T = 1680\text{ }^\circ\text{C}$ ) from a mixture of 32.4 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  (from  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 8.0 mol%  $\text{MgO}$  and 59.6 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
2. The sodium ions of  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  were exchanged by ion-exchange-reaction in melts of  $\text{LnCl}_3$  against the trivalent lanthanide ions  $\text{Gd}^{3+}$  to  $\text{Ho}^{3+}$ . The nearly completely exchanged oxides  $\text{Ln}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) were prepared by this method.
3. The characterization of the  $\text{Ln}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -crystals was performed by X-ray diffraction of single crystals. The composition of the examined crystals resulted in the formulae  $\text{Gd}_{0.46}\text{Mg}_{0.38}\text{Al}_{10.62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Tb}_{0.46}\text{Mg}_{0.38}\text{Al}_{10.62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Dy}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Al}_{10.50}\text{O}_{17}$  and  $\text{Ho}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Al}_{10.50}\text{O}_{17}$ . The distribution of the cations in the conduction plane was focussed upon. A relation between the lanthanid ionic radius and the distribution on both crystallographically different positions (BR- and mO-site) could be obtained. With decreasing lanthanide ionic radii a preference of the smaller BR-site was observed.
4. In the case of  $\text{Tb}_{0.46}\text{Mg}_{0.38}\text{Al}_{10.62}\text{O}_{17}$  single crystal X-ray measurements in dependence of the temperature were performed. Here a rearrangement of the cations was observed from the mO-site to the smaller BR-site with increasing temperature. This is understandable because of rising Coulomb interactions for this site.
5. Measurements of the magnetic susceptibility in dependence of temperature were carried out for  $\text{Tb}_{0.46}\text{Mg}_{0.38}\text{Al}_{10.62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Dy}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Al}_{10.50}\text{O}_{17}$  and  $\text{Ho}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Al}_{10.50}\text{O}_{17}$ . In order to interpret the measured susceptibilities, ligand field calculations applying the angular overlap model were performed. The obtained angular overlap parameters  $e_\sigma$  and  $e_\pi$  correlate with those of other lanthanide compounds. The determined values allowed statements on the local structure in the oxides, and explained the anisotropic displacement of the conduction plane oxygen ions neighbouring the cationic sites. The magnetic behaviour of  $\text{Gd}_{0.46}\text{Mg}_{0.38}\text{Al}_{10.62}\text{O}_{17}$  corresponded to a system with a  $^8\text{S}_{7/2}$  ground state.
6.  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -crystals were immersed into a melt of  $\text{EuCl}_3$ . Crystals of the composition  $\text{Eu}_{0.65}\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$  were gained, containing both divalent and trivalent europium. The content of  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  was obtained by measurements of the magnetic susceptibility and by XANES.

7. Trying to exchange the sodium ions in  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{YbCl}_3$  and  $\text{LuCl}_3$  ytterbiumchloride orthosilicate  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ , resp. lutetium disilicate  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  were formed by reaction of  $\text{YbCl}_3$ , respectively  $\text{LuCl}_3$  with  $\text{SiO}_2$  of the quartz tube. The crystal structures were determined for  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  and refined for  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$  by X-ray diffraction studies on single crystals.

$\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$  crystallizes in the orthorhombic space group *Pnma* (No. 62),  $Z = 4$  with the lattice constants  $a = 674.30(14)$  pm,  $b = 1758.8(3)$  pm,  $c = 613.31(11)$  pm;  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  crystallizes in the monoclinic space group *C2/m* (No. 12),  $Z = 2$  with the lattice parameters  $a = 676.2(2)$  pm,  $b = 883.5(3)$  pm,  $c = 417.13(15)$  pm and  $\beta = 101.99(4)^\circ$ .

8. The structure of nearly completely exchanged  $\text{Mn}^{2+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals was investigated by single crystal X-ray diffraction methods at room temperature for the first time. The manganese ions are found to occupy Beevers–Ross and mid–oxygen positions in the ratio of 56 : 44.

**Keywords:** lanthanides,  $\beta''$ -alumina, ion exchange, magnetism

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Geschichte der <math>\beta</math>-Aluminiumoxide</i>	1
1.2	<i>Technische Anwendungen</i>	3
1.3	<i>Strukturbeschreibung</i>	4
1.4	<i>Ionenaustausch</i>	9
1.5	<i>Ziele dieser Arbeit</i>	11
<b>2</b>	<b>Röntgenstrukturanalyse</b>	<b>13</b>
2.1	<i>Grundlagen der Röntgenbeugung</i>	13
2.2	<i>Einkristalldiffraktometrie</i>	14
2.3	<i>Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse</i>	14
2.3.1	<i>Pattersonsynthese</i>	16
2.3.2	<i>Direkte Methoden</i>	16
2.3.3	<i>Korrekturen</i>	17
2.3.4	<i>Gütefaktoren der Strukturbestimmung</i>	20
2.4	<i>Rechenprogramme</i>	22
<b>3</b>	<b>Analytische Methoden</b>	<b>23</b>
3.1	<i>Mikrosonde</i>	23
3.2	<i>Röntgenabsorptionsspektroskopie</i>	24
<b>4</b>	<b>Magnetische Eigenschaften</b>	<b>27</b>
4.1	<i>Grundbegriffe</i>	27
4.2	<i>Magnetische Eigenschaften der Materie</i>	28
4.3	<i>Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe des</i>	
	<i>Angular-Overlap-Modells</i>	32
4.3.1	<i>Einleitung</i>	32
4.3.2	<i>Das Angular-Overlap-Modell (AOM)</i>	35
4.3.3	<i>Rechenprogramme</i>	36
<b>5</b>	<b>Das SQUID-Magnetometer</b>	<b>39</b>
5.1	<i>Meßprinzip</i>	39
5.2	<i>Probenvorbereitung</i>	41

5.3	<i>Justierung und Messung</i>	42
5.4	<i>Datenausgabe</i>	42
<b>6</b>	<b>Synthesen</b>	<b>43</b>
6.1	<i>Verwendete Ausgangssubstanzen</i>	43
6.2	<i>Darstellung von <math>\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3</math>-Kristallen</i>	44
6.3	<i>Ionenaustauschreaktion</i>	47
<b>7</b>	<b>Röntgenographische und magnetische Untersuchungen von <math>\text{Ln}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3</math> (Ln = Gd–Ho)</b>	<b>51</b>
7.1	<i><math>\text{Gd}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3</math></i>	51
7.1.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i>	51
7.1.2	<i>Magnetische Messungen</i>	56
7.2	<i><math>\text{Tb}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3</math></i>	57
7.2.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen bei Raumtemperatur</i>	57
7.2.2	<i>Röntgenographische Untersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur</i>	62
7.2.3	<i>Magnetische Messungen</i>	66
7.3	<i><math>\text{Dy}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3</math></i>	69
7.3.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i>	69
7.3.2	<i>Magnetische Messungen</i>	73
7.4	<i><math>\text{Ho}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3</math></i>	76
7.4.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i>	76
7.4.2	<i>Magnetische Messungen</i>	80
7.5	<i>Diskussion der strukturellen Ergebnisse</i>	83
7.6	<i>Diskussion der Ergebnisse aus den magnetischen Untersuchungen</i>	84
<b>8</b>	<b>Charakterisierung von <math>\text{Eu}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b>87</b>
8.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i>	87
8.2	<i>Magnetische Messungen</i>	91
8.3	<i>XANES-Messungen</i>	96
<b>9</b>	<b>Austauschversuche von <math>\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3</math> mit Ytterbium- und Lutetiumtrichlorid</b>	<b>101</b>
9.1	<i>Ytterbiumchloridsilicat <math>\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2</math></i>	101
9.1.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i>	101
9.1.2	<i>Strukturbeschreibung</i>	104
9.2	<i>Lutetiumdisilicat <math>\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]</math></i>	105

---

9.2.1	Röntgenographische Untersuchungen	105
9.2.2	Strukturbeschreibung	108
<b>10</b>	<b>Austausch von <math>\text{Na}^+</math>-<math>\beta''</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> mit Mangandichlorid</b>	<b>110</b>
10.1	<i>Röntgenographische Untersuchungen</i>	111
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>12</b>	<b>Anhang</b>	<b>119</b>
12.1	<i>Temperaturabhängige röntgenographische Einkristallmessungen an <math>\text{Tb}^{3+}</math>-<math>\beta''</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></i>	119
12.2	<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	121
12.3	<i>Publikationen und CSD-Nummern</i>	122
<b>13</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>



## 1 Einleitung

In den meisten ionischen und kovalenten Feststoffen ist Ionenwanderung und damit auch ein Stofftransport wie zum Beispiel in Elektrolytlösungen und Salzschnmelzen vernachlässigbar, da die Atome bzw. Ionen fest im Kristallgitter gebunden sind. Nur Kristalldefekte, deren Konzentration bei Raumtemperatur jedoch vernachlässigbar gering ist, ermöglichen Ionenwanderung. Festelektrolyte (auch schnelle Ionenleiter oder Superionenleiter genannt) sind eine Verbindungsgruppe, die meist in Tunnel- oder Schichtstrukturen kristallisieren und in denen sich Ionen relativ leicht bewegen können. Mittlerweile gilt es als gesichert, daß selbst große und hochgeladene Ionen wie zum Beispiel dreifach positiv geladene Lanthanidionen als Ladungsträger in Kationenleitern fungieren können.

Bei moderaten Temperaturen sind  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-AgI}$  und  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  die besten Kationenleiter. Bei den  $\beta''$ -Aluminiumoxiden findet man eine zweidimensionale Natriumionenleitung innerhalb der Leitungsschichten. Diese leichte Beweglichkeit macht man sich zunutze, um durch den Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen andere Kationen, neue Verbindungen mit interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften darzustellen.

### 1.1 Geschichte der $\beta$ -Aluminiumoxide

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts erfolgte bei der *Norton-Company* die erstmalige industrielle Produktion von  $\beta$ -Aluminiumoxid. Es fiel als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Fertigung von „38 Alundum“, einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Schleifmittel an [1]. Im Laufe des Produktionsprozesses wurden die Kristalle immer dann erhalten, wenn als Ausgangssubstanz eine nach dem *BAYER*-Verfahren dargestellte und gereinigte Tonerde ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt wurde. In genaueren Analysen des derart synthetisierten  $\alpha$ -Aluminiumoxids wurde später ein geringer  $\text{Na}_2\text{O}$ -Rückstand nachgewiesen ( $< 1\%$ ), der für die Bildung der neuartigen Verbindung ausschlaggebend war. Zur Untersuchung dieser Substanz gab die *Norton-Company* Kristalle an verschiedene Forschergruppen weiter.

Die Entdeckung der ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung, bei der es sich um  $\beta$ -Aluminiumoxid ( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) handelte, regte zu vermehrter Forschung auf diesem Gebiet an. Bereits 1918 wurde von SAUNDERS und WHITE ein Patent zur Reindarstellung von  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  angemeldet [2].

Unabhängig von den Beschreibungen der *Norton-Company* berichteten RANKIN und MERWIN 1916 nach Untersuchungen des Phasendiagramms  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  über  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3, 4]. Zuerst vermuteten diese, sie hätten eine neue Modifikation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefunden. Wie sich später herausstellte, handelte es sich bei  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  um ein Natriumaluminat, das sich aufgrund von Natriumverunreinigungen im Aluminiumoxid bildete (auch RANKIN und MERWIN verwendeten das nach der *BAYER*-Methode dargestellte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Der in der angeblichen  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikation enthaltene Natriumgehalt wurde damals entweder nicht gemessen oder ignoriert.

HENDRICKS und PAULING schlugen 1927 aufgrund röntgenographischer Pulveruntersuchungen verschiedene mögliche Raumgruppensymmetrien vor, in denen  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristallisieren sollte, jedoch immer noch unter Vernachlässigung des Natriumgehaltes [5].

1931 wurde von BRAGG, GOTTFRIED und WEST aufgrund röntgenographischer Daten erstmals der Natriumgehalt in Form von  $\text{Na}_2\text{O}$  als wesentlich für die Bildung von  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  angegeben. Allerdings stimmte hier der Strukturvorschlag ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ ) nicht mit analytischen Ergebnissen überein ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 23 \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [6]. Fünf Jahre später wurde die Formel von BRAGG et al. zu  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  verfeinert [7] und die Kristallstruktur durch BEEVERS und ROSS endgültig bestätigt [8].

Ein anderes Natriumaluminat wurde 1943 bei Sinterversuchen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Alkalicarbonaten erhalten [9] und etwa zehn Jahre später als  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$  angegeben [10]. Da es eine strukturelle Ähnlichkeit zu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufwies, dessen eigentliche exakte Bezeichnung in der Literatur nicht gebräuchlich war, nannte YAMAGUCHI die neue Substanz  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . THÉRY und BRIANÇON berichteten in der westlichen Literatur erstmals 1964 über diese Verbindung [11, 12]. YAMAGUCHI und SUZUKI publizierten 1968 neben einer Strukturlösung für  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein weiteres Aluminat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit der Bezeichnung  $\beta'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13]. Durch den Einbau von  $\text{MgO}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{O}$  konnte die Stabilität

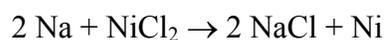
der  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase derart gesteigert werden, daß es möglich war, gezielt Kristalle zu züchten und daran die Kristallstruktur zu untersuchen [14]. Weitere Vertreter der Verbindungsklasse der  $\beta$ -Aluminiumoxide,  $\beta'''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{MgO} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [15] und  $\beta''''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0,8 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,4 \text{MgO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [16], wurden später bei Untersuchungen im ternären System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  gefunden.

In den „Scientific Laboratories“ der *Ford Motor Company* wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der  $\beta$ -Aluminiumoxide eingehend untersucht und schließlich die hohe Beweglichkeit der  $\text{Na}^+$ -Ionen festgestellt [17]. Forscher erkannten die Möglichkeit, Natrium durch andere ein- oder mehrwertige Kationen auszutauschen [18]. Um die so entstehenden Verbindungen zu benennen, werden sie als  $\text{M}^{a+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder bei unvollständigem Austausch als  $\text{M}^{a+}/\text{N}^{b+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezeichnet, wobei M bzw. N das Elementsymbol, a bzw. b die Ladungszahl der eingebauten Kationen wiedergeben. Für die unausgetauschten Natriumverbindungen sind in der Literatur auch weiterhin die Kurzbezeichnungen  $\beta$ - bzw.  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  üblich.

## 1.2 Technische Anwendungen

Aufgrund der hohen Ionenleitfähigkeit der  $\beta$ -Aluminiumoxide, insbesondere von  $\text{Na}^+$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gehören diese Materialien zu den am besten untersuchten Ionenleitersystemen. Einige Anwendungen aus Wissenschaft und Technik sollen hier vorgestellt werden.

Am häufigsten finden  $\beta$ -Aluminiumoxide Verwendung als Festkörper-Elektrolyt wie zum Beispiel in der Natrium-Schwefel-, der sogenannten Beta-Batterie [19, 20], oder der Natrium-Metall(II)chlorid-, der Zebra-Batterie (*Zero emission battery research activity*) [21, 22]. Während bei der Beta-Batterie die Anode aus flüssigem Schwefel besteht, wird bei der Zebra-Batterie festes Metall(II)chlorid-Granulat, in der Regel  $\text{NiCl}_2$ , verwendet. Vereinfacht kann die ablaufende Zellreaktion als



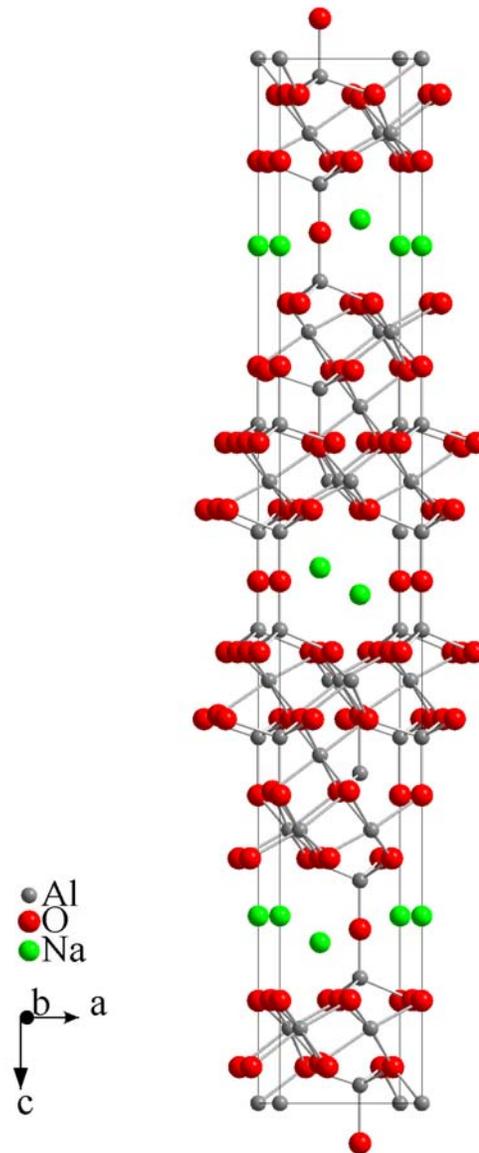
beschrieben werden. Vergleicht man die beiden oben genannten Batterien miteinander, so sprechen höhere elektrochemische Leistung sowie die höhere Sicherheit für die Zebra-Batterie. Tatsächlich soll das Zebra-System in Elektrokraftfahrzeugen zur serienmäßigen Anwendung kommen [23].

Als weitere technische Anwendung seien hier Heizkraftmaschinen, sogenannte AMTEC-Zellen (*Alkali Metal ThermoElectric Converters*) genannt, bei denen mit Hilfe von  $\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  Wärme direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann [24, 25]. Desweiteren lassen sich  $\beta$ -Aluminiumoxide als Katalysator- [26, 27] und als Sensormaterialien nutzen. Beispielsweise entwickelt die *DaimlerChrysler AG* NO-Sensoren auf Basis von  $\text{NO}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  [28, 29].

Aufgrund des erfolgreichen Einbaus von Lanthanidionen in  $\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  [30, 31] bildete die Erforschung der optischen Eigenschaften den Schwerpunkt jüngster Untersuchungen. Eine Nutzung in leistungsfähigen Festkörperlasern (z.B.  $\text{Na}^+/\text{Nd}^{3+} - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  [32, 33]) oder durchstimmbaren Lasern (z.B.  $\text{Cu}^+/\text{M}^{n+} - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  [34]) ist denkbar. Ebenfalls ist über Anwendungen als optische Datenspeicher (z.B.  $\text{Cu}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle bei tiefen Temperaturen) berichtet worden [35].

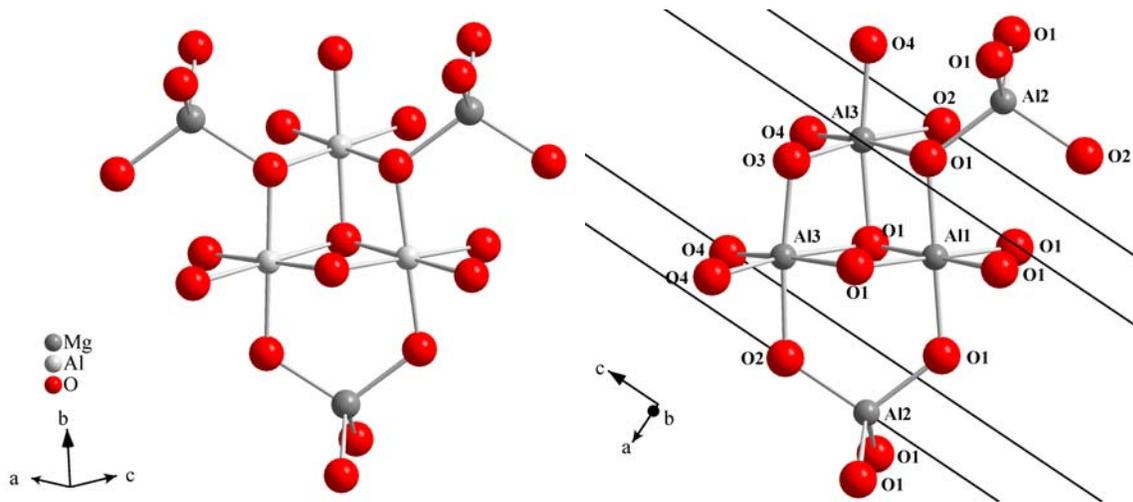
### 1.3 Strukturbeschreibung

Eine idealisierte Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  ist in Abbildung 1.1 wiedergegeben. Die Struktur besteht aus dicht gepackten, etwa 1100 pm starken Aluminium-Sauerstoffbereichen, die durch lose gepackte Schichten aus Natrium- und Sauerstoffionen voneinander separiert sind. Die kompakten Teilbereiche werden aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  als Spinellblöcke bezeichnet (vgl. Abbildung 1.2). Es liegen in  $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  zwei kristallographisch unterschiedliche Aluminiumlagen vor, die analog zum Spinell entweder eine tetraedrische oder eine oktaedrische Sauerstoffumgebung zeigen. So befinden sich Al1 bzw. Al3 in Oktaederlücken und Al2 bzw. Al4 in Tetraederlücken (Abbildung 1.3). Der geringe Magnesiumanteil befindet sich, wie es aus dieser Analogie erwartet werden kann, in tetraedrischer Umgebung [36].



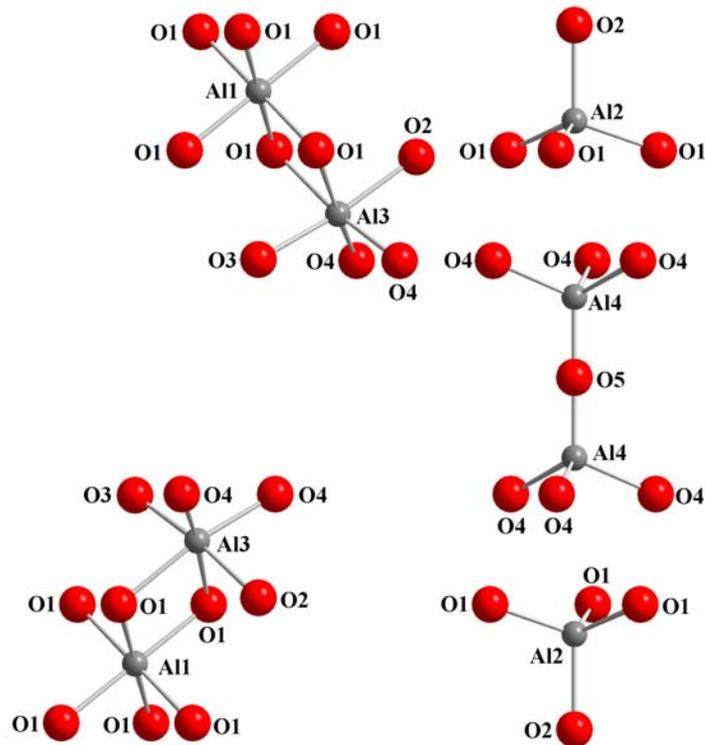
**Abbildung 1.1** *Idealisierte Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Elementarzelle ist eingezeichnet).*

Die geringe Sauerstoffbesetzung in den ausgedünnten Ebenen (nur 25% der sonst dichtesten Kugelpackung sind hier besetzt) ermöglicht einen einfachen Platzwechsel der Natriumionen und damit das Auftreten einer zweidimensionalen Ionenleitfähigkeit. Daher bezeichnet man diese Ebenen auch als Leitungsschichten.



**Abbildung 1.2** Vergleich zwischen Spinell (links) und einem Ausschnitt der Spinellschicht in  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Zellkanten sind eingezeichnet).

Die trigonale Elementarzelle (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ,  $a = 561 \text{ pm}$ ,  $c = 3385 \text{ pm}$  [14]) besteht entlang der  $c$ -Achse aus jeweils drei Spinellblock- und Leitungsschichten, wobei die einzelnen Sauerstofflagen einschließlich der Leitungsschichtanionen einer kubischen Stapelfolge entsprechend angeordnet sind. Die in den Leitungsschichten befindlichen Sauerstoffionen (sog. Brückensauerstoffionen) bilden kovalente Al–O–Al-Brücken zwischen den einzelnen Spinellblöcken aus und tragen somit wesentlich neben den Coulombwechselwirkungen zur Stabilität der Struktur bei.



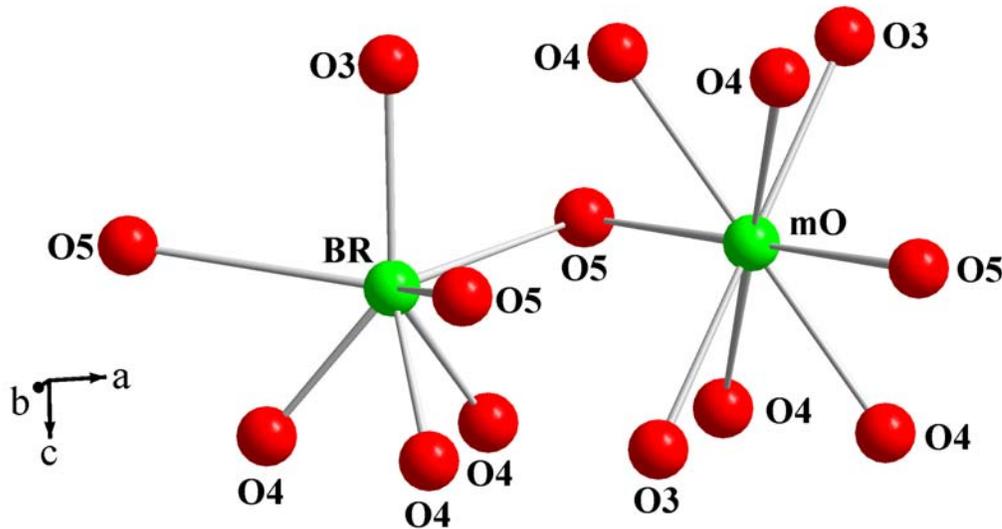
**Abbildung 1.3** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit Koordinationspolyedern um sämtliche Al-Lagen (Blickrichtung entlang der *ab*-Ebene).

Die Leitungsschichtionen sind zusammen mit den dazugehörigen Koordinationspolyedern in Abbildung 1.4 wiedergegeben. Den Kationen stehen innerhalb dieser Leitungsschicht zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen zur Verfügung: die sogenannte Beever-Ross-(BR)-Position ( $C_{3v}$ -Symmetrie, Wyckoff-Symbol  $6c$ ) mit einem dreifach überkappten tetraedrischen Koordinationspolyeder (4+3-Koordination) sowie die sogenannte mid-oxygen-(mO)-Position ( $C_{2h}$ -Symmetrie, Wyckoff-Symbol  $9d$ ) mit der Koordinationszahl acht (zweifach überkapptes Oktaeder, 6+2-Koordination).

Widersprüchliche Angaben gibt es über die prozentuale Besetzung der beiden Lagen durch Natriumionen [14, 37, 38, 39]. Die ursprünglich von BETTMAN und PETERS gefundene Struktur geht von einer überwiegenden BR-Besetzung (bis zu 97%) aus [14].

Eine dem  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  vergleichbare Kristallstruktur mit rhomboedrischer Symmetrie findet man im  $\beta''''\text{-Aluminiumoxid}$ . Allerdings bestehen in dieser Verbindung die Spinellblöcke entlang der *c*-Achse aus sechs Sauerstoffschichten [16]. Ein ähnlicher

struktureller Zusammenhang besteht zwischen den Phasen  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P6_3/mmc$ , vier Oxidschichten pro Spinellblock) und  $\beta'''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P6_3/mmc$ , sechs Oxidschichten pro Block) [15, 40].

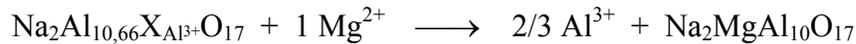


**Abbildung 1.4** Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Lagen in der Leitungsschicht von  $\text{Na}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (links BR- und rechts mO-Lage).

$\text{Na}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit der Zusammensetzung  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  (bzw. in der älteren Schreibweise  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  [7, 8]) und  $\text{Na}^+\text{-}\beta'''\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Al}_{10,66}\text{O}_{17}$  (bzw.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,33 \text{Al}_2\text{O}_3$  [40, 41]) bilden die Endglieder in der Mischungsreihe  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11-x/3}\text{O}_{17}$ . Beide Verbindungen konnten jedoch in den angegebenen Summenformeln bisher nicht erhalten werden. Statt dessen findet man für  $\text{Na}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  stets natriumreichere ( $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$  mit  $x = 0,2 - 0,7$  statt  $x = 0$ ) [42, 43] und für  $\text{Na}^+\text{-}\beta'''\text{-Al}_2\text{O}_3$  natriumärmere Zusammensetzungen ( $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11-x/3}\text{O}_{17}$  mit  $x = 0,2 - 0,7$  statt  $x = 1$ ) [41, 44], wobei sich die Phasenbreiten beider Verbindungen überschneiden (siehe auch [45, 46, 47]).

Da sich die  $\beta'''$ -Phase bei höheren Temperaturen zunächst in die  $\beta$ -Phase, dann in  $\text{NaAlO}_2$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  umwandelt [41, 48], sind stabilisierende Zusätze wie  $\text{MgO}$  oder  $\text{Li}_2\text{O}$  bei der Synthese notwendig. Diese Kationen substituieren dabei die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in

den Spinellblöcken und füllen vorhandene Leerstellen ( $X_{Al^{3+}}$ ) auf, wie es im folgenden Reaktionsschema am Beispiel von  $Mg^{2+}$  gezeigt ist [16, 42]:

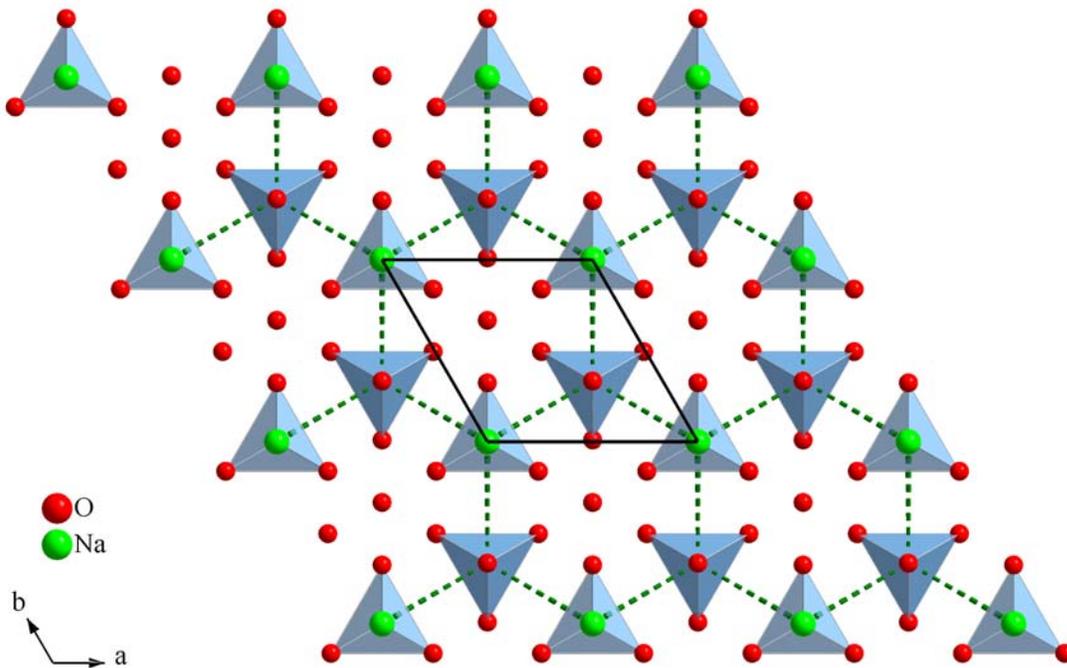


Die Summenformel des quaternären  $Na^+$ - $\beta''$ -Aluminiumoxids  $Na_2MgAl_{10}O_{17}$  (bzw.  $Na_2O \cdot MgO \cdot 5 Al_2O_3$ ) ist nur idealisiert. Besser wird  $Na^+$ - $\beta''$ - $Al_2O_3$  durch die sogenannte BETTMAN-PETERS-Formel  $Na_{1+x}Mg_xAl_{11-x}O_{17}$  mit  $x = 0,3 - 0,8$  beschrieben [47, 48, 49]. Für viele in der Literatur dargestellten und beschriebenen  $Na^+$ - $\beta''$ - $Al_2O_3$ -Kristalle wird  $x$  mit 0,76 angegeben. Dennoch sind auch Abweichungen von der BETTMAN-PETERS-Formel zu finden, die unter anderem durch alternativ diskutierte Mechanismen zur  $\beta''$ -Phasenstabilisation wie z.B.  $Al^{3+}$ -Fehlstellen in den Spinellblöcken [37] oder überschüssige  $O^{2-}$ -Ionen in den Leitungsebenen (sogenanntes partiell  $Mg^{2+}$ -stabilisiertes  $\beta''$ -Aluminiumoxid) [49] interpretiert werden können.

Um eine bessere Vergleichbarkeit zu schaffen, wird die Formel für  $\beta''$ -Aluminiumoxid-Verbindungen immer analog der BETTMAN-PETERS-Formel angegeben.

#### 1.4 Ionenaustausch

Wie bereits erwähnt, ist  $\beta''$ -Aluminiumoxid ein zweidimensionaler Ionenleiter, dessen hohe Leitfähigkeit sich direkt aus der in Abschnitt 1.3 diskutierten ungewöhnlichen Kristallstruktur ergibt. Die leitenden Ionen können sich innerhalb der Leitungsschichten ( $ab$ -Ebene) relativ ungehindert bewegen, wohingegen das Durchdringen der dichten Spinellblöcke (in  $c$ -Richtung) nicht möglich ist. Die Ionenleitung erfolgt über die Leerstellen in der Leitungsschicht (Abbildung 1.5). Nur ein geringer Teil der möglichen Kationenpositionen ist überhaupt besetzt.



**Abbildung 1.5** *Blick entlang der c-Achse auf eine Leitungsschicht. Gestrichelt eingezeichnet sind mögliche Leitungsbahnen der Kationen.*

Die hohe Ionenleitfähigkeit von  $\text{Na}^+\text{-}\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$  ermöglicht es, Natriumionen gegen andere ein- [50], zwei- [51], drei- [31, 32] oder sogar vierwertige [52] Kationen auszutauschen. Lanthanidionen ( $\text{Ln}^{3+}$ ) wurden erstmals von DUNN und FARRINGTON in  $\text{Na}^+\text{-}\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingebaut [30]. Für die Austauschreaktionen wird entweder die Schmelze eines reinen Salzes, normalerweise eine Nitrat- oder Halogenidschmelze des jeweiligen Kations verwendet, oder eine gemischte Salzsichelze (bestehend aus dem Salz des gewünschten Kations und einem Natriumsalz), um bei möglichst tiefen Temperaturen einen schonenden Austausch durchzuführen. Ein effizienter Ionenaustausch unter milden Bedingungen kann auch über die Gasphase erfolgen, bei dem die Kristalle zusammen mit dem Salz nur auf Temperaturen unterhalb des Salzsichelzpunktes erwärmt werden [53]. Die beiden letzteren Methoden sind aber nicht dafür geeignet, die Natriumionen vollständig auszutauschen. Die Leichtigkeit des Austausches und damit die Geschwindigkeit der Reaktion ist bei gegebener Temperatur von der Größe und Ladung des einzutauschenden Kations abhängig. Einwertige Kationen können bereits bei niedrigen

Temperaturen unter Verwendung der tief schmelzenden Nitratsalze eingebaut werden. In Chloridschmelzen ist bei den höheren erforderlichen Temperaturen ein vollständiger Ionenaustausch bereits nach wenigen Minuten erreicht. Für den Einbau zweiwertiger Kationen sind Reaktionszeiten von mehreren Stunden und Reaktionstemperaturen von 500 bis 750 °C für einen vollständigen Austausch angegeben worden [31, 51]. Dreiwertige Kationen, speziell Lanthanidionen, benötigen Temperaturen von 600 bis 1000 °C und Austauschzeiten bis zu mehreren Tagen, um einen nahezu vollständigen Ionenaustausch zu ermöglichen [30, 31].

### 1.5 Ziele dieser Arbeit

In vergangenen Arbeiten wurde bereits über Impedanzmessungen an  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ln}^{3+}$ -ausgetauschten  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) berichtet [54, 55]. Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Ionenaustauschreaktion  $\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Ho}$ ) zu synthetisieren und deren Kristallstrukturen anhand von Einkristallen aufzuklären. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Kationenverteilung in den Leitungsschichten gelegt, da bisher widersprüchliche bzw. keine systematischen Ergebnisse publiziert worden sind. Durch die Kationenverteilung auf die BR- und mO-Lagen soll sowohl das Austauschverhalten als auch das Leitfähigkeitsverhalten verstanden werden.

Hierzu ist es erforderlich, praktisch vollständig ausgetauschte  $\beta''\text{-Aluminiumoxid-}$ Kristalle darzustellen. Der Natriumanteil in den Leitungsschichten sollte möglichst gering sein. Solche Proben werden im folgenden mit  $\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  angegeben.

Die röntgenographisch gewonnenen Erkenntnisse über die Kationenverteilung sollen mit magnetischen Messungen in Einklang gebracht werden. Hierzu ist es aus analytischen Gründen notwendig, ausreichend große Einkristalle von  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  herzustellen und mit Lanthanidionen auszutauschen.



## 2 Röntgenstrukturanalyse

Die in dieser Arbeit erhaltenen Kristalle werden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Diese Methode beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den jeweiligen Proben und erlaubt so eine Aufklärung des strukturellen Aufbaus. Je nach Güte des erhaltenen Produktes kann die Untersuchung an einer Vielzahl von Kristalliten (Pulvermethoden [56]) oder an einem Einkristall (Einkristallmethoden [57, 58]) vorgenommen werden.

### 2.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Wenn Röntgenstrahlen auf ein Objekt treffen, werden sie gemäß ihrer Wellennatur gebeugt. Physikalisch beruht diese Beugung auf einer Streuung der elektromagnetischen Röntgenwellen an den in dem Objekt enthaltenen Elektronen. Die Elektronen führen im magnetischen Wechselfeld der Röntgenwellen erzwungene Schwingungen aus und werden so zum Ausgangspunkt kohärenter Sekundärwellen. Sind die Streuzentren dreidimensional periodisch angeordnet, findet eine Überlagerung der von jedem Punkt des Gitters ausgehenden kugelförmigen Streuwellen statt, und es kommt zu sowohl positiver als auch negativer Interferenz.

Die physikalisch falsche Betrachtungsweise der Reflexion von Röntgenstrahlen an den Netzebenenscharen  $hkl$  führt zu einer einfachen mathematischen Beziehung, der *Braggschen* Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

- $n$  = Beugungsordnung
- $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlen
- $d_{hkl}$  = Abstand der Netzebenen ( $hkl$ )
- $\theta$  = Einfallswinkel

Nur wenn Gleichung (1) erfüllt ist, tritt positive Interferenz ein, und das Beugungsbild kann beobachtet werden.

## 2.2 Einkristalldiffraktometrie

Zur röntgenographischen Charakterisierung von Einkristallen gibt es verschiedene Methoden, die sich hinsichtlich der Gerätegeometrie und des Informationsgehaltes der Ergebnisse stark unterscheiden. Die Kristalle sollten im allgemeinen eine Kantenlänge zwischen 0,03 und 1 mm haben und während der Aufnahme eine definierte Orientierung zum Röntgenstrahl einnehmen.

Durch Messung der Reflexlagen und Reflexintensitäten eines Einkristalls mit Hilfe eines einkreisigen *Imaging-Plate-Diffraction-System* (IPDS) wird eine Strukturlösung ermöglicht, die zu einem Strukturmodell führt. Die anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least-squares“-Methode) liefert schließlich ein optimiertes Strukturmodell, die Kristallstruktur.

Bei dem verwendeten IPDS (Fa. *STOE & CIE GmbH*, Darmstadt) handelt es sich um einen Röntgen-Flächendetektor. Während bei der Eulerwiegengeometrie die Reflexe einzeln in Reflektionsstellung gefahren und vermessen werden, ähnelt die Aufnahmetechnik beim IPDS den Drehkristall-Aufnahmetechniken. Alle im eingestellten  $\omega$ -Winkelbereich erfaßten Röntgenquanten werden gleichzeitig auf der „imaging plate“, einer mit Europium(II) dotierten BaClF-Schicht, gespeichert. Das Auslesen der Reflexe und ihrer Intensität erfolgt durch Laser-Abtastung der vorher aktivierten Farbzentren. Der Rohdatensatz kann dann einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen werden.

## 2.3 Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Atomanordnung innerhalb der Elementarzelle ist die Kenntnis des komplexen Strukturfaktors  $F_c$  notwendig:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\phi} = F_c \quad (2)$$

$hkl$	=	Millersche Indizes
$f_j$	=	Atomformfaktor des $j$ -ten Atoms
$x_j, y_j, z_j$	=	Koordinaten des $j$ -ten Atoms
$\phi$	=	Phasenwinkel

Die Intensität der gebeugten Strahlung aber ist proportional zum Quadrat der Strukturamplitude.

$$I \sim |F_{hkl}|^2 \quad (3)$$

Infolgedessen gibt das Experiment keine Auskunft über die Phasen der gestreuten Wellen (sogenanntes „fundamentales Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse“). Unter Berücksichtigung der periodischen Anordnung der Atome im Kristallgitter läßt sich der Strukturfaktor über eine Elektronendichtefunktion beschreiben:

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x,y,z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz = F_o \quad (4)$$

$$\begin{aligned} V &= \text{Elementarzellenvolumen} \\ \rho(x,y,z) &= \text{Elektronendichte am Ort } xyz \\ dx dy dz &= \text{Volumenelement} \end{aligned}$$

Durch Fouriertransformation [59] läßt sich Gleichung (4) nach der Elektronendichteverteilung, deren Maxima den gesuchten Atomlagen entsprechen, auflösen:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5)$$

Durch Einsetzen der beobachteten Strukturfaktoren  $F_{hkl}$  als Fourierkoeffizienten läßt sich die Elektronendichte an jedem beliebigen Punkt berechnen. Da die Reihe der Summanden in Gleichung (5) unendlich ist, aber nur eine begrenzte Anzahl von Reflexen erfaßt wird und so für die Rechnung zur Verfügung steht, bricht die Summation im endlichen Bereich ab. Hieraus resultieren sogenannte Abbrucheffekte, die sich in Form zusätzlicher Maxima in der Elektronendichteverteilung bemerkbar machen.

Bei Kenntnis erster Atomlagen können weitere Atomlagen durch Differenzfouriersynthesen bestimmt werden. Als Fourierkoeffizienten werden die Differenzen aus gefundenen ( $F_o$ ) und berechneten ( $F_c$ )  $F_{hkl}$  eingesetzt. Auf diese Weise kann nach und nach die komplette Struktur ermittelt werden.

Für eine Fouriersynthese müßten jedoch  $F_{hkl}$ -Werte mit Phasenwinkeln (s. Gl. (2)) zur Verfügung stehen. Das Experiment läßt aber keine Bestimmung der Phasenwinkel zu,

und daher ist eine Lösung von Gleichung (5) nicht unmittelbar möglich. Wege zur Lösung dieses Problems sollen im folgenden aufgezeigt werden.

### 2.3.1 Pattersonsynthese

Mit Hilfe einer Pattersonsynthese gelingt es, ohne Kenntnis der Phasen der  $F_{hkl}$ -Werte Aussagen über eine Kristallstruktur zu treffen. Nach PATTERSON [60] und HARKER [61] ist eine Fourierreihe (Gleichung (5)) definiert, in der die aus der Messung zugänglichen Quadrate der Strukturamplituden  $|F_{hkl}|$  als Fourierkoeffizienten eingesetzt werden. Die Pattersonfunktion zeigt Maxima an den Endpunkten von Abstandsvektoren zwischen Atomschwerpunkten, aus denen in vielen Fällen die Lagen schwerer Atome bestimmt werden können.

### 2.3.2 Direkte Methoden

Das Prinzip der Direkten Methoden beruht auf vorwiegend statistischen Überlegungen, die von bestimmten Beziehungen zwischen den Phasenwinkeln der Strukturamplituden ausgehen. Zur Lösung des Phasenproblems wird eine Beziehung nach SAYRE [62] verwendet, die für eine zentrosymmetrische Struktur die Phasen dreier Reflexe genügend hoher Intensität miteinander verknüpft:

$$S_{hkl} = S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h' \ k-k' \ l-l'} \quad (6)$$

$S$  = Vorzeichen von  $F_{hkl}$

Ausgehend von vorgegebenen Startphasen sind anhand der „SAYRE-Beziehung“ die Phasen weiterer Strukturfaktoren berechenbar. Man erhält mehrere Lösungsvorschläge, deren wahrscheinlichste einer Fouriersynthese unterworfen wird, aus deren Maxima auf die ungefähren Atomlagen geschlossen werden kann.

### 2.3.3 Korrekturen

Für die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen sind neben der Besetzung der reflektierenden Netzebenen eine Reihe weiterer Faktoren ursächlich.

*Polarisationsfaktor:* Die Beugung an einer Netzebene führt zu einer partiellen Polarisierung und damit zu einem Intensitätsverlust der Röntgenstrahlung. Der Grad der Abschwächung ist abhängig vom Beugungswinkel  $\theta$  und wird als Polarisationsfaktor  $P$  bezeichnet. Da bereits die Monochromatisierung der Strahlung mit einem Kristall erfolgt, muß auch dessen Polarisierungseffekt berücksichtigt werden.

*Lorentzfaktor:* Während der Drehung des Kristalls kommt es zu unterschiedlichen Verweilzeiten der Netzebenen in Reflektionsstellung, was zu Abstufungen in den verschiedenen Reflexintensitäten führt. Diese werden mit Hilfe des Lorentzfaktors korrigiert, dessen Form von der Art des verwendeten Meßverfahrens abhängt.

*Absorption:* Sowohl der Primär- als auch der gebeugte Röntgenstrahl erfahren auf dem Weg durch den Kristall aufgrund von Ionisationsprozessen und Compton-Streuung einen Intensitätsverlust. Für die Abhängigkeit der Intensität  $I_s$  von der Weglänge  $s$  gilt:

$$I_s = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot s} \quad (7)$$

Der als linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$  bezeichnete Abschwächungsfaktor ist bei bekannter chemischer Zusammensetzung für jede Substanz berechenbar und ergibt sich bei bekannter Materialdichte  $\rho$  aus der Summe der Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu/\rho$ . Hierbei stellt  $(\mu/\rho)_i$  einen für jede Atomsorte  $i$  spezifischen, wellenlängenabhängigen Wert [63] dar:

$$\mu = \rho \sum_i x_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (8)$$

$x_i$  = Molenbruch der Atomsorte  $i$

*Extinktion:* Unter Extinktion wird die Schwächung des einfallenden Röntgenstrahls infolge BRAGG'scher Reflexion verstanden. Dieser Effekt macht sich besonders bei Kristallen ohne größere Baufehler bemerkbar. Wird der an einer stark streuenden Netzebene reflektierte Strahl erneut reflektiert, so sind Primärstrahl und der zweimal

reflektierte Strahl mit einer Phasenverschiebung parallel zueinander. Der zweimal reflektierte Strahl schwächt daher den Primärstrahl ab (Primärextinktion). Bei der Sekundärextinktion kommt es zu einer Schwächung der Reflexintensitäten, indem der einfallende Primärstrahl in den oberen Schichten des Kristalls durch stark reflektierende Netzebenen geschwächt wird. Dadurch ist die Intensität des Primärstrahls, der auf Netzebenen in tieferen Schichten fällt, vermindert, so daß insgesamt für den ganzen Kristall dieser Reflex geschwächt ist [57, 64]. Der Einfluß der Extinktion ist physikalisch nur schwer zu erfassen und macht sich besonders bei starken Reflexen mit kleinen Netzebenenabständen bemerkbar. Die Sekundärextinktion spielt meist eine größere Rolle als die Primärextinktion.

Obwohl es eine Reihe von Theorien zur Behandlung der Sekundärextinktion gibt [65], begnügt man sich bei der Strukturverfeinerung häufig mit der Einführung eines empirischen Korrekturfaktors  $\varepsilon$ . Im Programm *SHELXL-97* [66] wird die Korrektur wie folgt vorgenommen:

$$F_c(\text{korrigiert}) = \frac{F_c}{\sqrt[4]{1 + \frac{\varepsilon \cdot F_c \cdot \lambda^3}{\sin(2\theta)}}} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \text{Korrekturfaktor} \\ \lambda &= \text{Wellenlänge} \\ \theta &= \text{Beugungswinkel} \end{aligned}$$

*Temperaturfaktor*: Die Schwingungsellipsoide der Atome sollten eine physikalisch sinnvolle Form besitzen. Die beobachteten Reflexintensitäten werden durch die thermischen Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage beeinflusst und müssen dementsprechend bei Berechnung des Strukturformfaktors  $F_c$  (Gl. (2)) berücksichtigt werden. Nach DEBYE [67] und WALLER [68] werden daher die Atomformfaktoren  $f$  mit einem Exponentialterm, dem Temperaturfaktor  $T$ , multipliziert. Hierbei wird  $T_{iso}$  zur Beschreibung isotroper bzw.  $T_{aniso}$  zur Beschreibung anisotroper Schwingungen verwendet. Die in diesen Faktoren enthaltenen Koeffizienten werden auch Auslenkungsparameter genannt. Im Fall isotroper Schwingungen resultiert der folgende Ausdruck für den effektiven Atomformfaktor  $f'$ :

$$f' = f \cdot T_{\text{iso}} = f \cdot e^{\left(-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} \quad (10)$$

- $\theta$  = Beugungswinkel  
 $\lambda$  = Wellenlänge der verwendeten Strahlung  
 $B$  = Debye–Waller–Faktor

Diese Gleichung ist jedoch nur für isotrope Auslenkungen der Atome gültig und wird lediglich im Anfangsstadium der Strukturrechnungen in Form isotroper Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  verwendet, die mit  $B$  in folgender Weise verknüpft sind:

$$U_{\text{iso}} = \frac{B}{8 \cdot \pi^2} \quad (11)$$

Gegen Ende der Strukturverfeinerung können anisotrope Temperaturfaktoren  $T_{\text{aniso}}$  mit den anisotropen Auslenkungsparametern  $U_{ij}$  eingesetzt werden, die die tatsächlichen Schwingungsverhältnisse der Atome besser beschreiben:

$$T_{\text{aniso}} = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^*a^* + U_{22}k^2b^*b^* + U_{33}l^2c^*c^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)} \quad (12)$$

Die Koeffizienten  $U_{ij}$  des anisotropen Temperaturfaktors  $T_{\text{aniso}}$  sind Komponenten eines symmetrischen Tensors zweiter Stufe, der die Orientierung und Auslenkung der sich ergebenden Schwingungsellipsoide beschreibt.

Neben den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern  $U_{\text{iso}}$  bzw.  $U_{ij}$  werden häufig äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  verwendet, die aus den anisotropen Parametern berechnet werden und im allgemeinen wie folgt definiert sind [69]:

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \left[ U_{11} (a a^*)^2 + U_{22} (b b^*)^2 + U_{33} (c c^*)^2 + 2U_{12} a b a^* b^* \cos \gamma \right. \\ \left. + 2U_{13} a c a^* c^* \cos \beta + 2U_{23} b c b^* c^* \cos \alpha \right] \quad (13)$$

Typische Werte von  $U_{ij}$  liegen in anorganischen Festkörperstrukturen bei 50 bis 200 pm<sup>2</sup> für schwere Atome bzw. bei 1000 bis 2000 pm<sup>2</sup> für leichte Atome.

### 2.3.4 Gütefaktoren der Strukturbestimmung

Die Übereinstimmung beobachteter und berechneter Strukturformfaktoren ist ein Maß für die Güte einer Strukturbestimmung. Neben den Standardabweichungen, die möglichst klein sein sollten, sind sogenannte  $R$ -Werte („residuals“ oder Zuverlässigkeitsfaktoren) definiert [70]. Je kleiner die  $R$ -Werte, desto größer ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Realstruktur. Der konventionelle  $R$ -Wert  $R_1$  gibt die mittlere Abweichung zwischen beobachteten ( $|F_o|$ ) und berechneten ( $|F_c|$ ) Strukturamplituden an [57]:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (14)$$

In jüngerer Zeit, insbesondere seit der Einführung des Programmsystems *SHELXL-93* [71] zur Lösung von Kristallstrukturen, setzt sich jedoch die Verfeinerung an  $F_o^2$ -Daten, also den direkt gemessenen Intensitäten, durch. Der Vorteil dieser Verfeinerungsmethode besteht in der Möglichkeit, alle gemessenen Daten, einschließlich negativer Intensitätswerte, zur Verfeinerung heranzuziehen, ohne einen systematischen Fehler in den Datensatz, z. B. durch Ersatz der negativen  $F_o^2$ -Daten durch kleine positive Werte oder Unterdrückung der negativen Reflexe durch Einführung einer  $\sigma$ -Schranke, einzubringen. Ein entsprechender  $R$ -Wert, der die Abweichung von beobachteten und berechneten  $F^2$ -Werten beschreibt, ist durch den Index 2 gekennzeichnet ( $R_2$ ). In der Regel wird jedoch der sogenannte gewichtete  $R$ -Wert  $wR_2$  angegeben, bei dem die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen direkt eingehen:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} \quad (15)$$

Die Wichtungsfunktion  $w$  ist dabei im Programmsystem *SHELXL-97* wie folgt definiert [57, 66]:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad (16)$$

mit

$$P = \frac{2 \cdot F_c^2 + \text{Max}(0, F_o^2)}{3} \quad (17)$$

Die Parameter  $a$  und  $b$  werden so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen (gewichtete Fehlerquadrate) über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird. Im Vergleich zum ungewichteten  $R$ -Wert ist  $wR_2$  der wichtigere Zuverlässigkeitsfaktor, da er empfindlicher auf kleine Fehler im Strukturmodell reagiert. Aus seinen Bewegungen während eines Verfeinerungszyklus kann entschieden werden, ob eine Änderung im Strukturmodell sinnvoll ist. Bei einem guten Datensatz und einer unproblematischen Struktur sollten  $wR_2$ -Werte von unter 15% und  $R_I$ -Werte von unter 5% erreicht werden.

Ein weiterer Gütefaktor ist der allein auf  $F^2$ -Daten basierende sogenannte „Goodness of fit“ GooF. Bei richtiger Struktur und korrekter Wichtung sollte er Werte um 1 annehmen.

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{n-p}} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} n &= \text{Zahl der Reflexe} \\ p &= \text{Zahl der verfeinerten Parameter} \end{aligned}$$

Neben den Gütefaktoren sind noch einige weitere Dinge bei der Strukturverfeinerung wichtig:

- Die Verfeinerung sollte konvergieren, d. h. die Differenz eines Parameterwertes ( $\Delta$ ) zwischen zwei Iterationszyklen sollte gegen Null gehen. Die absolute Differenz wird im allgemeinen durch die Standardabweichung  $\sigma$  geteilt ( $|\Delta|/\sigma$ ).
- Die Standardabweichungen der Atomlagen sollten möglichst klein sein.
- In einer abschließenden Differenzfouriersynthese sollten keine signifikanten Restelektronendichten mehr auftreten. In Leichtatomstrukturen betragen Maxima und Minima dann höchstens noch  $\pm(0,2 - 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$ . Bei schweren Atomen findet man erfahrungsgemäß noch Restmaxima bis ca. 10% ihrer Elektronenzahl im Abstand von 60 bis 120 pm.
- Die Schwingungsellipsoide der Atome sollten eine physikalisch sinnvolle Form haben.

## 2.4 Rechenprogramme

SHELXS-97 [72]	Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen mit Hilfe Direkter Methoden und Pattersonsynthesen
SHELXL-97 [66]	Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen mit Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung, Fourier- bzw. Differenz-fouriersynthesen
WinGX [73]	Programmpaket mit <i>MS Windows</i> <sup>®</sup> -Programmen zur Lösung, Verfeinerung und Analyse der Einkristall-Röntgendaten
DIAMOND 2.1e [74]	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen aus Strukturdaten
X-RED 1.08 [75]	Programm zur Reflexdatenreduktion mittels numerischer oder empirischer Absorptionskorrektur
X-SHAPE 1.01 [75]	Kristalloptimierung (Variation von <i>hkl</i> -Werten und Abständen) für die numerische Absorptionskorrektur

### 3 Analytische Methoden

#### 3.1 Mikrosonde

Die quantitative Elementaranalyse unter Verwendung einer Mikrosonde basiert auf der Erzeugung hochenergetischer Röntgenstrahlung mit Hilfe eines scharf gebündelten Elektronenstrahls. Die für jedes Element charakteristischen Wellenlängen und Intensitäten der Linien im Röntgenspektrum ermöglichen sowohl die Identifizierung als auch die Quantifizierung des Elementes. Die Eindringtiefe der Elektronen in die Probe beträgt 1 bis 3  $\mu\text{m}$ , so daß nur oberflächennahe Bereiche analysiert werden können.

Elektronen treffen mit hoher kinetischer Energie auf das zu untersuchende Material, wodurch kernnahe Elektronen aus der Elektronenhülle getroffener Atome herausgeschlagen werden. Durch Elektronenübergänge zwischen den verschiedenen Schalen der Elektronenhülle relaxieren die Atome und geben dabei die charakteristische, elementspezifische Röntgenstrahlung bzw. Auger-Elektronen ab. Ist z. B. durch den Elektronenbeschuß aus einem Atom ein Elektron der innersten Schale, der *K*-Schale, emittiert worden, so besteht das resultierende *K*-Spektrum aus mehreren Spektrallinien, die sich unterschiedlichen Übergängen aus der *L*- und / oder *M*-Schale zuordnen lassen. Da bei diesen Prozessen ausschließlich kernnahe Elektronen involviert sind, können die Wellenlängen der Linien als unabhängig vom chemischen Zustand der Probe angesehen werden. Die Ausbeute an ionisierten Atomen ist relativ gering.

Für zuverlässige Aussagen muß an den erhaltenen Rohdaten eine rechnerische Matrixkorrektur vorgenommen werden [76, 77]. Kristallspektrometer detektieren und analysieren die emittierte Röntgenstrahlung. Die verwendete Mikrosonde (SX 100, Fa. *Cameca*, Paris) hat fünf dieser Röntgenspektrometer, so daß bei einer Messung maximal fünf Elemente gleichzeitig bestimmt werden können.

In dieser Arbeit wurden von einigen Ansätzen an jeweils mehreren Kristallen die Zusammensetzung per Mikrosonde bestimmt. Da der Elektronenstrahl für eine zuverlässige quantitative Analyse senkrecht auf eine plane Probenoberfläche auftreffen muß, ist normalerweise eine relativ aufwendige Probenvorbereitung erforderlich. Da die zu

untersuchenden Kristalle aber einen regelmäßigen Kristallhabitus (flache Plättchen) haben, ist die gesonderte Präparation nicht notwendig. Mit Hilfe von Leitgraphit werden die zu untersuchenden Kristalle auf einen Probenträger aus Aluminium aufgebracht. Um während der Messungen elektrische Aufladungen der Proben zu vermeiden, werden die Träger mit Kohlenstoff bedampft. Die Rohdatenkorrektur erfolgt mit dem firmeneigenen *Cameca-PAP*-Programm [78]. Die Mikrosondenanalysen von  $\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen zeigen eine erhöhte Empfindlichkeit bezüglich des angelegten fokussierten Elektronenstrahls. Bei längerem Elektronenbeschuß nimmt die Natriumzählrate auf Kosten der Aluminium- und Magnesiumzählrate stark zu [79]. Aus diesem Grund wurde die Elektronensonde auf 20  $\mu\text{m}$  defokussiert und die Meßdauer für Natrium von fünf auf zwei Sekunden gesenkt [79], gearbeitet wird mit einem Strahlstrom von 10 nA.

Bei Mikrosondenuntersuchungen muß beachtet werden, daß der Fehler der Messung 0,5% bei z.B. Aluminium und bis zu 2% bei den Seltenerdelementen betragen kann.

### 3.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie in Kombination mit Synchrotronstrahlung ist eine besonders geeignete Methode zur quantitativen Bestimmung der Energiezustände von Elektronen in Elementen und Verbindungen. Ein Verfahren der Röntgenabsorptionsspektroskopie stellt XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) dar. XANES ermöglicht die qualitative und quantitative Bestimmung der Valenzzustände eines Elements in einer Verbindung [80].

Während die optischen Spektren eines Atoms sowohl als Emissions- als auch als Absorptionslinien zu beobachten sind, können bei Röntgenlinien diejenigen nicht als Absorptionslinien betrachtet werden, die bei einem Übergang zwischen zwei besetzten Zuständen entstehen würden. Die Absorption von Röntgenstrahlen ist daher durch Absorptionskanten, die bei den Energien liegen, welche dem Übergang eines Elektrons von einer inneren Schale in den freien Zustand oder auf ein unbesetztes optisches Niveau entsprechen, gekennzeichnet.

Bei Untersuchungen mittels XANES wird die Photoenergie der Synchrotronstrahlung innerhalb eines engen Intervalls variiert, in dem die Anregung eines inneren Elektrons in das erste unbesetzte Niveau stattfindet. Die Bezeichnung der Kanten gibt Aufschluß über den energetischen Zustand, aus dem heraus die Elektronen angeregt werden. Es bedeuten:

- K*-Kante: Anregung aus dem 1s-Niveau
- L<sub>I</sub>*-Kante: Anregung aus dem 2s-Niveau
- L<sub>II</sub>*-Kante: Anregung aus dem 2p(1/2)-Niveau
- L<sub>III</sub>*-Kante: Anregung aus dem 2p(3/2)-Niveau usw.

Die beobachteten Absorptionslinien zeigen eine unterschiedliche Linienbreite ( $\Gamma$ ), die durch die Lebensdauer des Elektronenlochs gegeben ist. Diese wird durch Prozesse bestimmt, bei denen Elektronen aus höheren Schalen in dieses Loch springen. Absorptionsspektren an der *K*-Kante zeigen relativ strukturlose breite Banden ( $\Gamma = 14$  eV), während die Feinstruktur an Kanten höherer Ordnung deutlich zunimmt. Als günstige Übergänge, die eine relativ lange Lebensdauer zeigen, haben sich Absorptionen an den *L<sub>III</sub>*- und *M<sub>IV,V</sub>*-Kanten erwiesen. Absorptionen an Kanten höherer Ordnung werden zunehmend durch Oberflächeneffekte beeinflusst.

Die EuL-XANES-Spektren wurden im HASYLAB (**H**amburger **S**ynchrotronstrahlungs-**L**abor) in Hamburg an der „beamline E4“ bei Raumtemperatur im Transmissionsverfahren aufgenommen. Der Doppelringspeicher „DORIS III“ arbeitet mit 4,445 GeV und einem Injektionsstrom von 140 mA. Die Strahlung gelangt durch einen Si(111)-Monochromatorkristall und einen Au/Ni-Spiegel in die Meßkammer.

Die Energiekalibrierung erfolgte mit Hilfe eines simultan vermessenen Europium(III)oxid-polyethylen(PE)-Presslings, dessen Kantenlage wiederum an einer Eisenfolie (FeK-Kante bei 7,112 keV) kalibriert wurde.

Mit einer Kugelmühle pulverisierte Einkristalle wurden als PE-Preßling präpariert und zwischen zwei Kapton<sup>®</sup> fenstern in einem Probenkompartement fixiert. Die Präparation der zum Teil stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen fand unter Schutzgas (Argon) in einer Handschuhbox (Fa. MBraun, Garching) statt.



## 4 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes sind ein direktes Abbild seines elektronischen Grundzustandes. Das magnetische Verhalten wird dabei durch die magnetische Suszeptibilität charakterisiert. Zur Klärung chemischer Strukturfragen [81, 82], z. B. bei der Bestimmung der Valenz von Atomen in gemischtvalenten Verbindungen [83], sowie bei der Interpretation von Phasenübergängen in Festkörpern [84] erlangen magnetische Suszeptibilitätsmessungen und deren Interpretation zunehmend an Bedeutung.

### 4.1 Grundbegriffe

Die magnetischen Eigenschaften der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen werden unter Verwendung des nichtrationalen CGS-Systems<sup>1</sup> beschrieben.

**Tabelle 4.1** *Magnetische Größen in ihren CGS-Einheiten.*

Physikalische Größe	Symbol	cgs-Einheiten
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0$	dimensionslos
Magnetische Feldstärke	$H$	Oe (Oersted)
Magnetische Flußdichte (magnetische Induktion)	$B$	G (Gauß)
Magnetischer Fluß	$\Phi$	$G \cdot \text{cm}^2 = \text{Mx}$ (Maxwell)
(Makroskopisches) magnetisches Moment	$M$	$\text{cm}^3 \cdot \text{Oe}$
(Mikroskopisches) magnetisches Moment	$\mu$	$\mu_B^2$
Effektives magnetisches Moment	$\mu_{\text{eff}}$	dimensionslos
Massenmagnetisierung	$\sigma$	$(\text{cm}^3 \cdot \text{Oe}) / \text{g}$
Magnetisierung	$I$	$\text{g}^{1/2} / (\text{cm}^{1/2} \cdot \text{s})$
Volumenssuszeptibilität	$\chi_v$	dimensionslos
Grammsuszeptibilität	$\chi_g$	$\text{cm}^3 / \text{g}$
Molsuszeptibilität	$\chi_{\text{mol}}$	$\text{cm}^3 / \text{mol}$

<sup>1</sup> CGS = centimeter gramme second; Umrechnung der Suszeptibilität in das SI-System:  $\chi(\text{SI}) = 4\pi\chi(\text{CGS})$

<sup>2</sup>  $\mu_B = \frac{e \cdot h}{4\pi \cdot m_e \cdot c} = 9,274 \cdot 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{G}}$  mit:  $e$  = Elektronenladung;  $m_e$  = Elektronenmasse;  $h$  = Plancksche Konstante,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit

Wenn eine Probe einem äußeren Magnetfeld der Stärke  $H$  ausgesetzt wird, so ergibt sich die magnetische Induktion  $B$  in der Probe aus  $H$  und einem Beitrag  $4\pi I$ , der von der Probe selbst herrührt:

$$B = H + 4\pi I \quad (19)$$

$I$  stellt hierbei die Magnetisierung dar.

Das Verhältnis  $\frac{B}{H}$  (magnetische Permeabilität) ist dann wie folgt definiert:

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \left( \frac{I}{H} \right) = 1 + 4\pi\chi \quad (20)$$

$\chi$  repräsentiert die magnetische Suszeptibilität ( $\chi \equiv \chi_v$ ). Die magnetische Suszeptibilität eines Stoffes wird in der Regel nicht bezüglich seines Volumens, sondern bezüglich seines Molekulargewichtes angegeben. Die sogenannte Molsuszeptibilität ist dann wie folgt definiert:

$$\chi_{mol} = \frac{\chi M}{\rho} \quad (21)$$

$M$  entspricht dem Molekulargewicht [g/mol] und  $\rho$  der Dichte [g/cm<sup>3</sup>] der betreffenden Verbindung. Die auf Kraftwirkungen beruhenden Meßmethoden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität finden breite Anwendung. Zu nennen seien hier die klassischen Methoden nach GOUY [85], QUINCKE [86, 87] und FARADAY–CURIE [88–91]. Bei diesen wird mit einer Waage die Kraft gemessen, mit der die zu untersuchende Probe in ein Magnetfeld hineingezogen bzw. herausgedrückt wird. Weiter seien die Induktionsmethoden nach BROERSMA [92] und FONER [93] erwähnt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Superconducting *Quantum Interference Device* (SQUID)–Magnetometer [94, 95] verwendet.

## 4.2 Magnetische Eigenschaften der Materie

Die magnetischen Eigenschaften der Materie lassen sich aufgrund der Temperatur- und Magnetfeldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  in verschiedene Gruppen einteilen.

**$\chi$  ist weder von der Temperatur noch von der Magnetfeldstärke abhängig**

*Diamagnetismus:* Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft chemischer Stoffe, da er auf dem Vorliegen gepaarter Elektronen beruht. Ein äußeres Magnetfeld induziert atomare Ringströme, deren Magnetfeldlinien dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt sind (LENZsche Regel). Der Wert für  $\chi$  ist daher negativ. In inhomogenen Magnetfeldern erfahren diamagnetische Stoffe ( $\chi < 0$ ) Kräfte in Richtung abnehmender Feldstärke.

 **$\chi$  ist temperaturabhängig und nahezu unabhängig von der Magnetfeldstärke**

*Paramagnetismus:* Die permanenten magnetischen Momente (ungepaarte Elektronen) erfahren im Magnetfeld eine Ausrichtung derart, daß ihre Richtung mit der Richtung des felderzeugenden Spulenstroms übereinstimmt. Diese Ausrichtung erzeugt eine zusätzliche magnetische Induktion parallel zum angelegten Magnetfeld; der Wert für die Suszeptibilität  $\chi$  ist daher positiv ( $\chi > 0$ ). Paramagnetische Stoffe erfahren in inhomogenen Magnetfeldern Kräfte in Richtung wachsender Feldstärke. Häufig kann die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität durch das CURIE-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (22)$$

$C$  = Curie-Konstante;  $T$  = absolute Temperatur

Paramagnetisches Verhalten ist, wie eingangs erwähnt, auf ungepaarte Elektronen zurückzuführen. Bei Lanthanidverbindungen kann oftmals die Anzahl der ungepaarten 4f-Elektronen aus der gemessenen magnetischen Suszeptibilität über das im folgenden beschriebene Verfahren ermittelt werden:

Experimentell wird das sogenannte effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  bzw. magnetische Moment  $\mu$  bestimmt:

$$\mu_{eff}(\text{exp}) = \frac{\mu}{\mu_B} = 2,828 \sqrt{\chi_{mol} T} \quad (23)$$

Ist der Russell–Saunders–Term  $^{2S+1}L_J$  für den Grundzustand des entsprechenden Lanthanidions bekannt, so kann  $\mu_{eff}$  unter Verwendung der Quantenzahlen S, L und J mit der HUNDSchen Formel

$$\mu_{eff}(\text{theo}) = g \sqrt{J(J+1)} \quad (24)$$

bei bekanntem Landé–Faktor  $g$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (25)$$

berechnet werden.

Die Lanthanidionen zeigen mit Ausnahme der diamagnetischen Ionen  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  paramagnetisches Verhalten. Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Gd}^{3+}$  bis  $\text{Eu}^{2+}$  folgt dem *Curie–Gesetz*.

### **$\chi$ ist temperatur- und feldstärkeabhängig**

Dies ist immer dann der Fall, wenn die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten dominierend ist. Diese Wechselwirkung hat unterhalb einer Ordnungstemperatur eine spontane Ausrichtung aller Momente entweder parallel zueinander (Ferromagnetismus) oder antiparallel zueinander (Ferri- und Antiferromagnetismus) zur Folge. Kompliziertere Spinstrukturen bleiben hier unerwähnt.

*Ferromagnetismus:* Unterhalb einer bestimmten Temperatur  $T_C$ , der ferromagnetischen CURIE–Temperatur, sind alle permanenten magnetischen Momente weitgehend parallel ausgerichtet. Oberhalb von  $T_C$  folgt die Suszeptibilität der Beziehung

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (26)$$

$T$  = absolute Temperatur;  $\Theta$  = paramagnetische Curie–Temperatur;  $C$  = Curie–Konstante

und zeigt paramagnetisches Verhalten. Eisen, Cobalt und Nickel sind klassische Beispiele für ferromagnetische Stoffe.

*Ferrimagnetismus*: Die permanenten magnetischen Suszeptibilitäten sind paarweise entgegengesetzt ausgerichtet und von verschiedener Größe. Es verbleibt eine resultierende spontane Magnetisierung. Einige Beispiele für ferrimagnetische Stoffe sind: Ferrite ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}$  etc.), Lanthanid–Eisen–Granate ( $Ln_3Fe_5O_{12}$ ) sowie Lanthanid–Perowskite ( $LnMO_3$ ,  $M$  = dreiwertige Metallkationen). Die starke Temperatur– und Feldstärkeabhängigkeit ähnelt der des Ferromagnetismus.

*Antiferromagnetismus*: Die permanenten magnetischen Momente unterliegen unterhalb einer bestimmten Temperatur  $T_N$ , der antiferromagnetischen NÉEL–Temperatur, einer antiparallelen Ausrichtung.  $MnO$  und  $MnF_2$  sind Beispiele für antiferromagnetische Stoffe. Oberhalb von  $T_N$  gehorcht die Suszeptibilität der folgenden Beziehung:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (27)$$

$T$  = absolute Temperatur;  $\Theta$  = paramagnetische Néel–Temperatur;  $C$  = Curie–Konstante

Sie zeigt paramagnetisches Verhalten. Unterhalb von  $T_N$  sinkt der Wert für  $\chi$  mit fallender Temperatur.

### 4.3 Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe des Angular–Overlap–Modells

#### 4.3.1 Einleitung

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität läßt sich im einfachsten Falle durch das CURIE–Gesetz (Gleichung (22)) beschreiben. Wäre dieses Gesetz streng gültig, so müßte das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  jedoch temperaturunabhängig sein. Im allgemeinen Fall ist  $\mu_{eff}$  aber temperaturabhängig, d. h. das CURIEsche Gesetz ist nur eine Näherung für das temperaturabhängige magnetische Verhalten von Stoffen. Ist man aber an exakten Ausdrücken der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität interessiert, so muß die elektronische Struktur des Grundzustands bekannt sein. Das bedeutet, daß Zustandsfunktionen mit zugehörigen Zustandsenergien und Entartungsgraden berechnet werden müssen.

Dieses Problem kann mit Hilfe der SCHRÖDINGER–Gleichung

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (28)$$

gelöst werden. In Gleichung (28) steht  $\hat{H}$  für einen dem speziellen Problem angepaßten Hamilton–Operator,  $\Psi$  für die Zustandsfunktionen und  $E$  für die Zustandsenergien. In Lanthanoidionen sind mit Ausnahme von  $\text{Lu}^{3+}$  alle Schalen bis auf die  $4f$ –Unterschale vollständig mit Elektronen besetzt. Man kann sie daher als Systeme auffassen, die sich jeweils aus einem Atomkern mit der effektiven Kernladung  $+Z \cdot e$  und aus  $N$   $4f$ –Elektronen zusammensetzen. Der Hamiltonoperator eines Lanthanoidions, das sich im Kristallfeld befindet, kann wie folgt beschrieben werden:

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{\eta^2}{2m} \Delta_i - \sum_i^N \frac{Z \cdot e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N \xi(r_i) \hat{s}_i \cdot \hat{l}_i + V_{AOM} \quad (29)$$

a	b	c	d	e
$m$	$r$	$\xi$	$\hat{l}$	$\hat{s}$
=	=	=	=	=
Masse eines Elektrons	Abstand zweier Elektronen	Spin–Bahn–Kopplungskonstante	Bahndrehimpulsoperator	Spinoperator

Die einzelnen Terme des Hamiltonoperators stehen für die folgenden Energiegrößen:

- kinetische Energie des  $i$ -ten 4f-Elektrons
- potentielle Energie des  $i$ -ten 4f-Elektrons im Rumpffeld des Zentralions, mit  $r_i$  für den Kernabstand des  $i$ -ten 4f-Elektrons
- Energie der Coulomb–Wechselwirkung zwischen  $i$ -tem und  $j$ -tem 4f-Elektron
- Spin–Bahn–Kopplungsenergie des  $i$ -ten 4f-Elektrons
- Kristallfeldpotential

Die Lösung der SCHRÖDINGER–Gleichung (Gl. (28)) mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ergibt die Zustandsenergien und –funktionen, die für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität benötigt werden. Den Magnetfeldeinfluß auf die Zustandsenergien kann man dadurch berücksichtigen, daß man den Magnetfeldoperator  $\hat{H}_M$  im Rahmen einer Störungsrechnung als Störoperator verwendet. Für  $\hat{H}_M$  gilt die folgende Beziehung:

$$\hat{H}_M = \hat{\mu} \cdot H = \mu_B \cdot H \cdot (\hat{l} + 2\hat{s}) \quad (30)$$

$$\begin{aligned} H &= \text{Magnetfeldstärke} \\ \hat{\mu} &= \text{Operator für das magnetische Moment} \\ \mu_B &= \text{Bohrsches Magneton} \end{aligned}$$

Allgemein kann für die Energie eines beliebigen Zustandes (Index  $i$ ) eine Potenzreihe als Funktion der Feldstärke ( $H$ ) angesetzt werden:

$$E_i = E_i^{(0)} + H E_i^{(1)} + H^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (31)$$

Meist sind die Glieder zweiten und höheren Grades von  $H$  vernachlässigbar. Man erhält für die Molsuszeptibilität:

$$\chi_{mol} = N_A \sum \frac{E_i^{(1)}}{kT} \quad (32)$$

und mit

$$E_i^{(1)} = -g \cdot M_J \cdot \mu_B \quad (33)$$

schließlich

$$\chi_{mol} = \frac{N_A \cdot g^2 \cdot J(J+1) \cdot \mu_B^2}{3kT} \quad (34)$$

In diesem Fall ist die berechnete Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke, jedoch abhängig von der Temperatur. Bei sehr starken Magnetfeldern ist aber eine Feldstärkeabhängigkeit zu beobachten. Dieser kann durch Berücksichtigung der Glieder zweiten und höheren Grades von  $H$  in Gleichung (31) Rechnung getragen werden.

Bei Systemen mit geringer Multiplettaufspaltung ist die Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand und den nächsthöheren Zuständen in die Berechnungen mit einzubeziehen. In diesem Fall kann das Glied zweiten Grades von  $H$  aus Gleichung (31) nicht mehr ohne weiteres vernachlässigt werden. Unter der Voraussetzung, daß Austauschwechselwirkungen zwischen den magnetischen Ionen zu vernachlässigen sind, wird nun die Suszeptibilität durch Bildung eines statistischen Mittelwerts über alle besetzten Zustände unter Zugrundelegung der BOLTZMANN-Verteilung erhalten. Für ein magnetisch isotropes System gilt:

$$\chi_{mol} = \frac{I}{H} = N_A \frac{\sum_i \left[ \frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2E_i^{(2)} \right] \cdot e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(0)}}{kT}}} \quad (35)$$

- $I$  = Magnetisierung
- $N_A$  = Avogadro-Konstante
- $E_i^{(0)}$  = Zustandsenergie ohne Magnetfeld
- $E_i^{(1)}$  = Koeffizient der Zeeman-Energie 1. Ordnung
- $E_i^{(2)}$  = Koeffizient der Zeeman-Energie 2. Ordnung

Zusätzlich zum temperaturabhängigen Paramagnetismus tritt ein temperaturunabhängiger Beitrag auf. Die Werte der Koeffizienten werden aus einer Störungsrechnung erhalten. Im allgemeinen wird die Entartung eines Zustandes  $i$  durch Magnetfelder aufgehoben.

### 4.3.2 Das Angular–Overlap–Modell (AOM)

Die traditionelle Kristallfeldtheorie [96] ist eine rein elektrostatische Theorie. Im Rahmen der Kristallfeldtheorie bleiben kovalente Bindungsanteile zwischen Zentralion und Ligand daher unberücksichtigt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Zentralion–Ligand–Wechselwirkung global betrachtet wird, d. h. alle Liganden werden zu einem elektrischen Feld zusammengefaßt. Der Einfluß niedersymmetrischer Felder kann daher nur unter Zuhilfenahme vieler Parameter beschrieben werden. Mit Hilfe des Angular–Overlap–Modells können diese Nachteile überwunden werden.

Das Angular–Overlap–Modell wurde von YAMATERA, [97, 98] McCLURE, [99] SCHÄFFER [100, 101] und JØRGENSEN [101] entwickelt. Es handelt sich um ein semiempirisches Molekülorbitalmodell, das auf den folgenden Annahmen basiert:

Die Energieänderung  $\Delta E_j(l)$ , die ein bestimmtes Zentralion– $l$ –Orbital ( $l = s, p, d, \dots$ ) durch Wechselwirkungen mit den Orbitalen eines Liganden  $j$  erfährt, ist durch die Gleichung

$$\Delta E_j(l) = F_j^2(l, \sigma) e_j(\sigma) + F_j^2(l, \pi_x) e_j(\pi_x) + F_j^2(l, \pi_y) e_j(\pi_y) + \dots \quad (36)$$

gegeben.  $F_j(l, \lambda)$  steht für den winkelabhängigen Anteil (hierauf ist der Name AOM begründet) am maximalen Überlappungsintegral  $S_j(l, \lambda)_{max}$  von dem Zentralion– $l$ –Orbital bezüglich einer  $\lambda$ –Bindung zum Liganden  $j$  ( $\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$ ) bei gegebenem Abstand. Bei den Größen  $e_j(\lambda)$  handelt es sich um empirische Parameter (AO–Parameter), die die Energieänderung  $\Delta E_j(l, \lambda)$  für den Grenzfall maximaler Überlappung angeben.

Unter der Voraussetzung, daß keine gegenseitige Beeinflussung der Liganden vorliegt, setzt sich der Gesamteinfluß aller Liganden additiv aus den einzelnen Zentralion–Ligand–Wechselwirkungen zusammen:

$$\Delta E(l) = \sum_{j,\lambda} \Delta E_j(l, \lambda) \quad (37)$$

Die wesentlichen Vorteile des AOM liegen also darin begründet, daß sich die Gesamtwechselwirkung erstens als Summe einzelner, unabhängiger Zentralion–Ligand–

Wechselwirkungen betrachten läßt und zweitens, daß die Wechselwirkungen mit einem bestimmten Liganden  $j$  in  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , ... Anteile zerlegt werden können.

### 4.3.3 Rechenprogramme

#### Das Korrekturprogramm *DANSY*

Bei der Messung mit dem SQUID-Magnetometer wird das magnetische Moment  $M$  einer Probe erfaßt. Die Rohdatenausgabe erfolgt in Einheiten von *emu* (electromagnetic unit,  $\text{cm}^3 \cdot \text{Oe}$ ). Die Berechnung korrigierter Suszeptibilitätsdaten  $\chi_g$  und  $\chi_{mol}$  sowie des magnetischen Moments  $\mu$  in Einheiten des nichtrationalen CGS-EMU-Systems (siehe Tabelle 4.1) erfolgt mit dem Programm *DANSY* [102]. Dieses Programm ermöglicht eine Korrektur der Meßergebnisse bezüglich des diamagnetischen Anteils des Leerköchers durch Anwendung einer allgemein gültigen, empirisch ermittelten Korrekturfunktion. Der diamagnetische Beitrag der die Verbindung aufbauenden Ionen wird durch tabellierte Werte nach SELWOOD [103] berücksichtigt.

#### Das Rechenprogramm *SURGEV*

Die Berechnungen des Kristallfeldniveaus einschließlich der magnetischen Suszeptibilitätswerte wird mit dem Programmsystem *SURGEV* [104] durchgeführt. Als Eingaben dienen die Koordination der Liganden bezüglich des Zentralatoms, die Parameter für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ( $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_6$ ) und die Spin-Bahn-Kopplung ( $\xi$ ) sowie die AO-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  für die einzelnen Liganden.

#### Das Anpassungsprogramm *SPIRAL*

Die mit dem Rechenprogramm *SURGEV* erhaltenen Suszeptibilitätswerte werden mit den gemessenen Daten mit Hilfe von Anpassungsrechnungen verglichen. Ähnlich wie bei der Vorgehensweise in der Röntgenstrukturanalyse, bei der die Güte der Strukturbestimmung an der Übereinstimmung beobachteter und berechneter Struktur

faktoren gemessen wird, dienen die experimentell bestimmten Suszeptibilitätsdaten als Vorgaben für einen Vergleich mit berechneten Werten, die aus Ergebnissen von ligandenfeldtheoretischen Rechnungen erhalten wurden. Für die Anpassungsrechnungen an beobachteten Meßdaten ist ein Programmsystem entwickelt worden, das auf dem Spiral–Algorithmus von JONES [105] basiert. Als sogenannte „Fitparameter“ fungierten die AO–Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$ . Die Güte der Übereinstimmung wird durch den Faktor  $R$  charakterisiert, der wie folgt definiert ist [106]:

$$R = \sqrt{\frac{w_0}{n}} \cdot 100 \% \quad (38)$$

mit

$$w_0 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\chi_{ber}(i) - \chi_{beob}(i))}{\chi_{beob}(i)} \right]^2 \quad (39)$$

- $n$  = Zahl der gemessenen Suszeptibilitätsdaten
- $\chi_{ber}$  = berechnete Suszeptibilitätswerte
- $\chi_{beob}$  = beobachtete Suszeptibilitätswerte

Hierbei stellt  $w_0$  einen Ausgangswert dar, der aus einem ersten Vergleich von beobachteten und berechneten Daten resultiert. Im Rahmen der Anpassung wird bei dem Spiral–Algorithmus nach jedem Rechenzyklus der Wert  $w_0$  durch  $w_n$  ersetzt. Sobald Werte  $w_n$  gefunden werden, für die  $w_n \leq w_0$  gilt, wird die Anpassungsrechnung beendet und der zugehörige Gütefaktor bestimmt.



## 5 Das SQUID–Magnetometer

Die magnetischen Messungen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten  $\text{Ln}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden mit einem SQUID–Magnetometer (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice; MPMS 5, Fa. *Quantum Design*, San Diego) im Temperaturintervall von 1,7 bis 300 K bei unterschiedlichen magnetischen Feldstärken ( $H$ ) von 1, 2 bzw. 5 kOe vorgenommen.

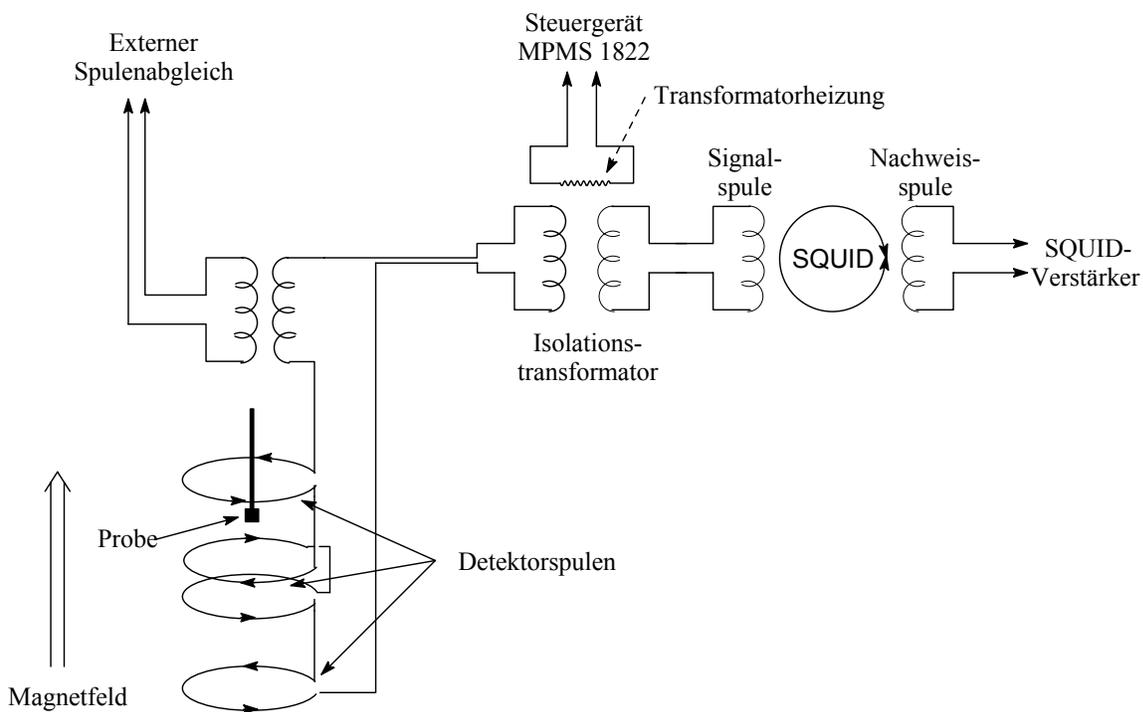
### 5.1 Meßprinzip

Die Detektorspulen (Flußtransformator) werden zum Zeitpunkt der Meßpunktaufnahme von einem homogenen äußeren Magnetfeld durchsetzt. Das angelegte Magnetfeld induziert im Flußtransformator einen Abschirmstrom, der entsprechend der LENZschen Regel so gerichtet ist, daß er das ursprüngliche Feld kompensiert. Das durch die supraleitende Magnetspule (Solenoid) erzeugte Magnetfeld hat weiterhin eine Magnetisierung der Probe zur Folge. Das Feld der Probe ist entweder parallel (paramagnetische Probe) oder antiparallel (diamagnetische Probe) zum äußeren Feld gerichtet. Im sensiblen Bereich des Flußtransformators werden infolge des Störfeldes der Probe durch das Eindringen von magnetischem Fluß in einem bestimmten Bereich der Spule zusätzliche Abschirmströme induziert, die je nach Richtung des Störfeldes den ursprünglichen Induktionsstrom verstärken oder abschwächen. Da der Gesamtfluß in der supraleitenden Schleife konstant bleiben muß, treten in anderen Regionen der Spule entsprechende Flußvariationen auf.

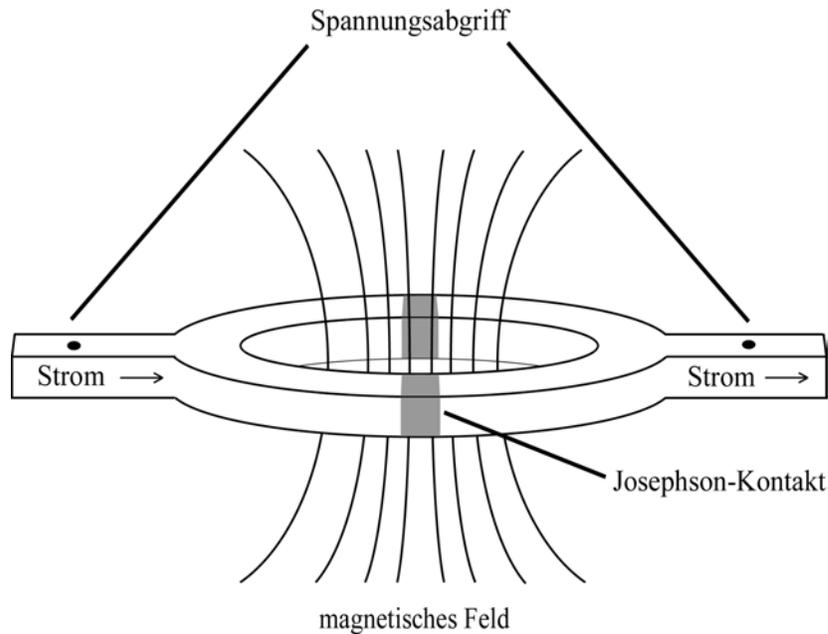
Die Kombination von zwei entgegengesetzt gewickelten Detektorspulen (Abbildung 5.1) erlaubt mit dem Flußtransformator die Bestimmung des Magnetfeldgradienten. Insofern wird die beschriebene Anordnung auch als Gradiometer bezeichnet.

Der Isolationstransformator ermöglicht eine Trennung zwischen den abgegriffenen Spannungssignalen in den Detektorspulen und dem Stromkreislauf im eigentlichen SQUID–System. Nach jedem Meßvorgang erfolgt durch Temperaturerhöhung oberhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  des Supraleiters ein erneuter Nullabgleich. Die gemessene

Spannung ist ein Maß für die Feldänderung in dem Flußtransformator und wird auf die Signalspule des SQUID-Sensors übertragen. Der Sensor ist aus einem supraleitenden Ring mit einem Bereich schwacher Kopplung („weak link“), der durch zwei parallele JOSEPHSON-Kontakte (Isolierschicht aus z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder normalleitendem NbO) realisiert ist, aufgebaut [107] (Abbildung 5.2).



**Abbildung 5.1** Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspulen, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID-Magnetometer.



**Abbildung 5.2** Schematischer Aufbau eines SQUID-Sensors.

## 5.2 Probenvorbereitung

In einem Achatmörser werden Einkristalle der zu vermessenden Substanz fein gemörsert. Diese Pulverproben werden danach in eine Gelatinekapsel (4 mm Durchmesser, 10 mm Höhe) eingewogen und mit handelsüblicher Haushaltswatte fixiert.

Während der gesamten Präparation ist darauf zu achten, daß die Probe nur mit Aluminium-, Glas- oder Kunststoffspatel in Kontakt kommt, um die Messung nicht durch Verunreinigung mit para- oder ferromagnetischer Substanz zu verfälschen.

Die Fixierung der Kapsel in einem konventionellen Kunststoffhalm erfolgt mit zwei Baumwollfäden. Der Halm wird am unteren Ende des Probenstabes mit *tesafilm*<sup>®</sup> befestigt und durch eine mehrmals evakuierte und mit Helium gespülte Schleuse in den Probenraum des Magnetometers eingeführt.

### 5.3 Justierung und Messung

Zur Feinjustierung der Probe in der Mitte des Detektors wird der Probenstab mehrere Male durch die Detektorspulen gezogen und die abgegriffene Spannung in Abhängigkeit vom Ort gemessen. Die Probe ist in den Spulen ideal positioniert, wenn sich das Maximum der detektierten Spannung im Ordinatenursprung befindet. Ist die Probe nicht optimal justiert, kann die Differenz des Maximums zum Ursprung abgeschätzt und mittels Schrittmotor korrigiert werden.

Die Steuerung der Messung erfolgt nach Eingabe einer Meßsequenz über den angeschlossenen Computer.

### 5.4 Datenausgabe

Die Ausgabe der Rohdaten erfolgt in Einheiten von *emu* (*electromagnetic units*) und muß bezüglich der Matrix aus Kunststoffhalm, Baumwollfaden, Gelatinekapsel und Watte sowie des diamagnetischen Anteils der Probe  $\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  korrigiert werden. Die gesamte diamagnetische Korrektur wird durch Suszeptibilitätsmessungen an  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , welche zu einer Korrekturfunktion für die ausgetauschten Proben führt, und unter Berücksichtigung der diamagnetischen Inkremente [103] bestimmt. Die Aufarbeitung dieser Rohdaten erfolgt mit dem Programm *DANSY* (vgl. Absatz 4.3.3). Als Ergebnis liefert *DANSY* die korrigierten Werte für  $M$ ,  $\chi_g$ ,  $\chi_{mol}$  und  $1/\chi_{mol}$  in Einheiten des nichtrationalen CGS–EMU–Systems.

## 6 Synthesen

### 6.1 Verwendete Ausgangssubstanzen

Zur Darstellung der  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle und für die Ionenaustauschreaktion wurden die unten aufgeführten handelsüblichen Chemikalien verwendet.

**Tabelle 6.1** Verwendete Chemikalien und deren Hersteller.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
MgO (Pulver)	<i>chempur</i> , Karlsruhe	99,99%
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (Pulver)	<i>chempur</i> , Karlsruhe	99,99+%
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Pulver)	<i>chempur</i> , Karlsruhe	99,9+%
$\text{EuCl}_3$ (Pulver)	<i>Aldrich Chem.</i> , Milwaukee, USA	99,99%
$\text{GdCl}_3$ (Pulver)	<i>Aldrich Chem.</i> , Milwaukee, USA	99,99%
$\text{TbCl}_3$ (Pulver)	<i>Aldrich Chem.</i> , Milwaukee, USA	99,99%
$\text{DyCl}_3$ (Pulver)	<i>Aldrich Chem.</i> , Milwaukee, USA	99,99%
$\text{HoCl}_3$ (Pulver)	<i>Strem Chem.</i> , Newburyport, USA	99,9%
$\text{YbCl}_3$ (Perlen)	<i>Aldrich Chem.</i> , Milwaukee, USA	99,99%
$\text{LuCl}_3$ (Pulver)	<i>Aldrich Chem.</i> , Milwaukee, USA	99,99%
$\text{MnCl}_2$ (Perlen)	<i>Aldrich Chem.</i> , Milwaukee, USA	99,99+%
Pt-Folie	<i>OMG Inc. (dmc<sup>2</sup>)</i> , Hanau	chem. rein
Pt-Netze	<i>OMG Inc. (dmc<sup>2</sup>)</i> , Hanau	95% Pt, 5% Rh

## 6.2 Darstellung von $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Kristallen}$

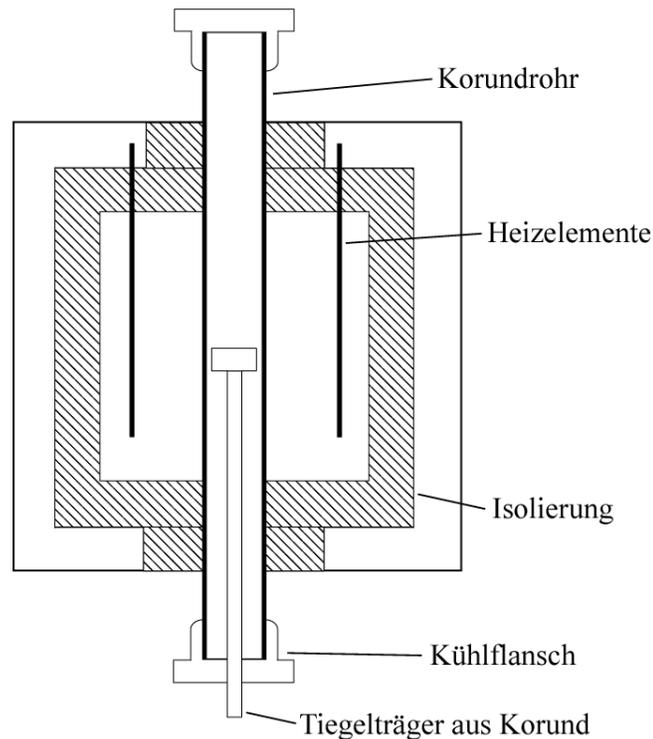
Wegen der sehr hohen Schmelztemperatur und der inkongruenten Zersetzung am Schmelzpunkt (peritektische Zersetzung ab ca. 1950 °C [47]) erfolgt die Kristallzucht von  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Flußmitteln. Zur Darstellung von  $\text{Na}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Kristallen}$  wurden bisher  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [108],  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{NaF}$  [109],  $\text{LiVO}_3/\text{LiNbO}_3$  [110, 111] sowie  $\text{Na}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [112] als Flußmittel verwendet.

Um den Einbau von Fremdionen in die  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Struktur}$  auszuschließen, wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich  $\text{Na}_2\text{O}$ -haltiges Flußmittel ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) benutzt, welches während des Heizprozesses langsam aus dem Reaktionsgemisch verdampft („flux evaporation“). Diese Technik wurde erstmals 1970 von WEBER und VENERO zur Darstellung von 100 – 200 mm<sup>3</sup> großen  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Kristallen}$  verwendet [16].

Die hohen Kristallisationstemperaturen von bis zu 1700 °C werden durch einen Hochtemperaturofen (HTRV 150–250, Fa. GERO, Neunhausen) ermöglicht, der mit sechs Super-Kanthal-Heizelementen aus  $\text{MoSi}_2$  ausgestattet ist und mit Hilfe eines programmierbaren Temperaturreglers (RETTH-KS, Fa. GERO, Neunhausen) gesteuert wird. Abbildung 6.1 gibt schematisch den Aufbau des Ofens wieder. Ein an beiden Enden mit wassergekühlten Flanschen versehenes Keramikrohr (Innendurchmesser: 6 cm) wird senkrecht in den Ofen eingesetzt und schützt die Heizelemente während der Synthese vor dem korrodierend wirkenden  $\text{Na}_2\text{O}$ -Dampf, der aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Der Tiegelträger wird zusammen mit dem Tiegel von unten in den Ofen eingebracht und so befestigt, daß er sich etwa in Ofenmitte befindet.

Für einen Kristallzuchtansatz werden 8,585 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,806 g  $\text{MgO}$  und 15,192 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (32,4 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 8,0 mol%  $\text{MgO}$  und 59,6 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in einer Kugelmühle gemahlen und homogenisiert. Dabei entspricht das molare  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Verhältnis}$  von 0,54 einem eutektischen Gemisch mit einem Schmelzpunkt von ca. 1650 °C [50]. Überschüssiges  $\text{Na}_2\text{O}$  dient dabei sowohl zur Bildung des als Flußmittel dienenden  $\text{NaAlO}_2$  als auch dazu, daß sich während des Auskristallisierens nicht die  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Phase}$  bildet [113]. Um Reaktionen mit dem Korundtiegel zu vermeiden, wird dieser vor dem Befüllen mit dem Eduktpulver mit Platinfolie ausgekleidet (DEGUSSIT®-Tiegel:

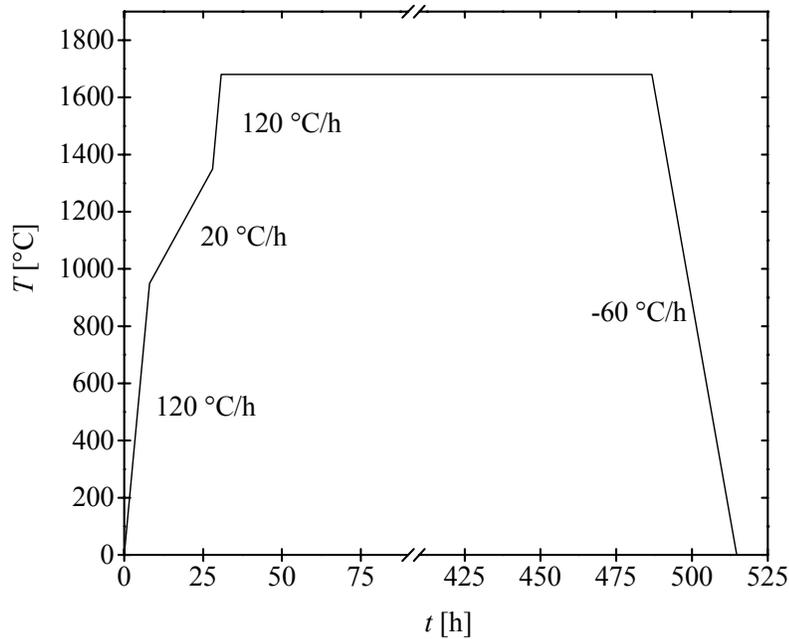
Innendurchmesser 45 mm oben und 25 mm unten, Tiegelhöhe 40 mm, Fa. *Friatec*, Mannheim).



**Abbildung 6.1** Schematische Darstellung des Hochtemperaturofens.

Eine durchbohrte Korundscheibe (Lochdurchmesser: 7 mm) deckt den Tiegel ab, um ein zu schnelles Abdampfen des Flußmittels zu verhindern. Der Regler steuert ein empirisch ermitteltes Temperaturprogramm, welches in Abbildung 6.2 dargestellt ist [79].

Mit einer Heizrate von 120 °C pro Stunde wird relativ schnell auf 950 °C erhitzt. Zwischen 950 °C und 1350 °C zersetzt sich das eingesetzte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , daher wird hier eine langsamere Heizrate mit 20 °C pro Stunde gewählt. Die Maximaltemperatur von 1680 °C wird für 19 Tage gehalten, bis alles überschüssige  $\text{Na}_2\text{O}$  langsam verdampft ist („flux evaporation“) [79]. Dieses wird durch einen Schornsteineffekt (Senkrechtöfen) ständig aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt. Es bildet sich eine an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  übersättigte Schmelze, aus der das gewünschte  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  kristallisiert.



**Abbildung 6.2** Temperaturprogramm zur Synthese von  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen.

Bedingt durch diesen Wachstumsvorgang findet man im oberen Teil des Tiegels viele großflächige, aber sehr dünne Kristalle in zum Teil sehr guter optischer Qualität, während sich im unteren Teil des Tiegels dickere trübe Kristalle bilden. In der Mitte des Reaktionsgefäßes bildet sich meistens eine Blase, in der keine Kristalle zu finden sind. Die Mehrheit der Kristalle in allen Schichten ist stark miteinander verwachsen und zeichnet sich durch ihren flächenartigen Habitus und eine leichte Spaltbarkeit entlang der Leitungsschichten aus. An einigen  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen, die von ihrem Habitus und ihrer Klarheit so auch zum Ionenaustausch verwendet werden könnten, wird die Zusammensetzung mit der Mikrosonde bestimmt. Die Mittelung aller Meßergebnisse liefert die Summenformel  $\text{Na}_{1,39}\text{Mg}_{0,45}\text{Al}_{10,57}\text{O}_{17}$ . Im Gegensatz zu der in der Literatur oft angegebenen Zusammensetzung  $\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$  [114] ist die Natriumkonzentration hier vergleichsweise gering.

### 6.3 Ionenaustauschreaktion

Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch Ionenaustauschreaktion von  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen mit einem Überschuß an  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Ho}$ )  $\text{Ln}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle dargestellt werden. Der Überschuß an  $\text{LnCl}_3$  soll sicherstellen, daß der  $\text{Na}^+$ -Gehalt in den Produkten minimiert ist. Prinzipiell bieten sich mehrere Möglichkeiten an, einen Ionenaustausch durchzuführen:

Austausch unterhalb des Schmelzpunktes: Die auszutauschenden Kristalle werden zusammen mit dem Pulver des Trichlorids auf Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes erhitzt. Der Ionenaustausch dauert so relativ lange und ist nicht vollständig. Vorteile liegen darin, daß die Kristalle leicht zu reinigen sind und sie keine Zersetzungserscheinungen zeigen.

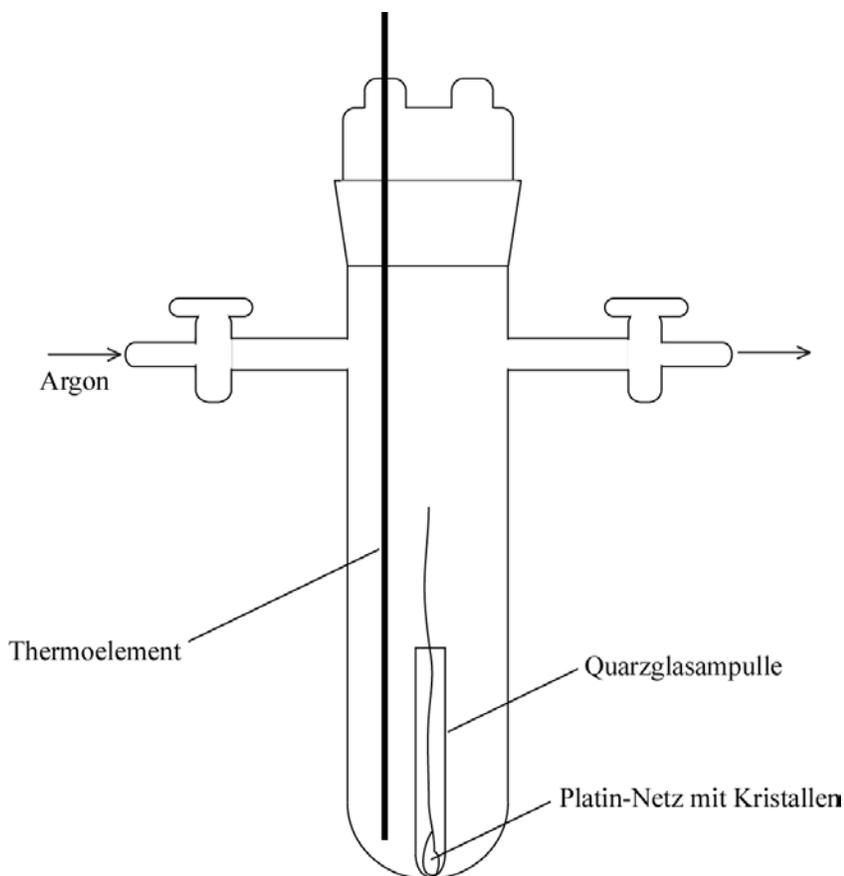
Eutektische Schmelzen: Eutektische Gemische haben einen geringeren Schmelzpunkt als die reinen Trichloride. Im Falle von  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  wäre ein Zusatz von  $\text{NaCl}$  sinnvoll, da es hier zu keinem weiteren Einbau von Fremdionen kommen kann. Die Nachteile des Austausches bei sehr hohen Temperaturen werden damit umgangen, es ist aber nicht möglich, mit dieser Methode einen nahezu vollständigen Austausch zu erreichen.

Reine Schmelzen: Das Lanthanidtrichlorid wird über seinen Schmelzpunkt erhitzt und die auszutauschenden Kristalle in die Schmelze eingebracht. Da die Schmelzpunkte der hier verwendeten Chemikalien teilweise sehr hoch sind (bis  $905^\circ\text{C}$  bei  $\text{LuCl}_3$ ), besteht immer die Gefahr, daß die Kristalle bei diesen extremen Austauschtemperaturen Schaden nehmen. Sie trüben sich oder können Risse ausbilden. Da im Rahmen dieser Arbeit ein möglichst vollständiger Austausch erreicht werden soll, ist diese Methode die einzig praktikable.

Für den Ionenaustausch werden optisch klare  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle unter dem Mikroskop ausgesucht. Diese werden in ein Platinnetz eingewickelt, welches an einen Platindraht gehängt wird. Da die Lanthanidtrichloride luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, werden 5 g davon zusammen mit den präparierten Kristallen in einer Handschuhbox (Fa. *MBrown*, Garching) unter Schutzgas in eine ca. 5 cm lange Ampulle aus Quarzglas

abgefüllt. In einer extra für den Austausch angefertigten Quarzglasapparatur (vgl. Abbildung 6.3) kann der Austausch unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Als Schutzgas dient Argon (Fa. *Linde*, Hannover, 99,995%), welches während der Reaktion durch die Ansätze an den Seiten ständig das Austauschgefäß durchspülen kann. Ein Thermoelement in der Austauschapparatur direkt neben der Ampulle stellt sicher, daß eine Temperatur erreicht wird, bei der das Trichlorid gerade geschmolzen ist. Zu hohe Temperaturen sind zu vermeiden, da sich die Kristalle trüben bzw. angegriffen werden.

Um die Anwesenheit von Wasser auszuschließen, werden die Platinteile (Netz und Draht) in einem Trockenschrank getrocknet, und die Quarzglasampulle vor dem Befüllen mit einem Knallgasbrenner ausgeheizt. Die  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle werden in einem Exsikkator aufbewahrt.



**Abbildung 6.3** Austauschapparatur aus Quarzglas.

Die Behandlung der nach dem Austausch erhaltenen Kristalle erfolgt immer auf die im folgenden beschriebene Weise. Nach Beendigung des Austausches werden die Kristalle aus der noch flüssigen Salzschnmelze gezogen, da sich das Entfernen aus einer erstarrten Schmelze als sehr langwierig und schwierig erwiesen hat. Durch Waschen mit verdünnter Salzsäure wird überschüssiges Chlorid entfernt. Anschließend wird im Ultraschallbad mehrmals mit Wasser und Aceton gespült, bevor die Kristalle bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet werden. Die Kristalle sollten nach dem Austausch noch immer klar und transparent sein. Im Gegensatz zu  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallen, die mit den großen Lanthanidionen Pr<sup>3+</sup> und Nd<sup>3+</sup> ausgetauscht sind, weisen die hier untersuchten Kristalle nur selten bzw. sehr schwach die Eigenfarbe des eingetauschten Lanthanidions auf. Eine deutliche Färbung der Kristalle ist lediglich beim Austausch mit EuCl<sub>3</sub> zu erkennen. Ein Problem stellt generell der Austausch der kleineren Lanthanide dar. Er findet hier bedingt durch die hohen Schmelzpunkte der Seltenerdchloride bei Temperaturen um 900 °C statt. Bei diesen Temperaturen beginnen die  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle Risse auszubilden und sich zu trüben. Außerdem sind die Temperaturen ausreichend, um Nebenreaktionen wie z.B. die Reaktion des Salzes mit der Quarzglaswand zu begünstigen (s.a. Abschnitt 9).

Für Einkristallstrukturuntersuchungen werden unter dem Mikroskop optisch klare Kristallbruchstücke der ausgetauschten  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle mit Zapronlack auf einen Glasfaden geklebt und mit einem Imaging-Plate-Diffraktometer (STOE IPDS) vermessen. Die Strukturverfeinerung der Spinellblöcke und der Brückensauerstoffionen O5 wird unter Zugrundelegung der von BETTMAN und PETERS publizierten Parameter eines Na<sup>+</sup>- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalls durchgeführt [14]. Die BR- und mO-Lagen werden mit den betreffenden Lanthanidkationen besetzt und nach Freigabe der Besetzungsfaktoren ergibt sich die Verteilung der Kationen auf die BR- und mO-Lagen. Eine röntgenographische Unterscheidung zwischen Mg<sup>2+</sup>- und Al<sup>3+</sup>-Ionen ist aufgrund der nahezu gleichen Atomformfaktoren jedoch nicht möglich. Weil immer Ladungsneutralität gewährt sein muß, kann für die Kristallstrukturanalyse der Mg<sup>2+</sup>-Gehalt über das Anionen/Kationen-Verhältnis berechnet werden. Daraus ergibt sich die röntgenographische Zusammensetzung des vermessenen Kristalls. Es ist praktisch nicht möglich, alle

Natriumionen in den Leitungsschichten auszutauschen, weswegen die Bezeichnung der Kristalle eigentlich allgemein  $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  lauten müßte. Da bei den hier ausgetauschten Kristallen der Natriumgehalt aber sehr gering ist, bleibt dieser im folgenden sowohl in den Summenformeln als auch in den allgemeinen Bezeichnungen unberücksichtigt (vgl. Abschnitt 1.5).

In der folgenden Tabelle ist angegeben, wie lange  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle einer entsprechenden Chloridschmelze bei einer bestimmten Temperatur ausgesetzt wurden.

**Tabelle 6.2** *Durchgeführte Austauschversuche.*

	<b>Schmelze</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Dauer [h]</b>
1	GdCl <sub>3</sub>	630	23
2	TbCl <sub>3</sub>	650	72
3	DyCl <sub>3</sub>	740	25
4	HoCl <sub>3</sub>	800	48
5	EuCl <sub>3</sub>	900	60

## 7 Röntgenographische und magnetische Untersuchungen von Ln<sup>3+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = Gd–Ho)

### 7.1 Gd<sup>3+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Aus dem ersten Ansatz der Tabelle 6.2 auf Seite 50 werden farblose Gd<sup>3+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle erhalten.

#### 7.1.1 Röntgenographische Untersuchungen

An einem optisch klaren Einkristallbruchstück wird auf dem IPDS eine Intensitätsmessung durchgeführt. Die Kristallstruktur wird gemäß den Angaben auf Seite 49 verfeinert. Die röntgenographische Verfeinerung der Struktur führt zu einer Verteilung von 43,0% Gd<sup>3+</sup>-Kationen auf der kleineren BR-Lage und 57,0% Gd<sup>3+</sup>-Kationen auf der größeren mO-Lage. Man erhält durch Berechnung über das Anionen / Kationen-Verhältnis die Summenformel Gd<sub>0,46</sub>Mg<sub>0,38</sub>Al<sub>10,62</sub>O<sub>17</sub>. Neben den Daten zur Strukturrechnung in Tabelle 7.1 sind die Atomlagen, Besetzungsfaktoren und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 7.2, anisotrope Auslenkungsparameter für die Leitungsschichtionen in Tabelle 7.3 und ausgewählte interatomare Abstände in Tabelle 7.4 wiedergegeben.

Tabelle 7.1 Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ .

Summenformel	$\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 560,67(11)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 560,67(11)\text{pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 3332,6(8)\text{pm}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$907,2(4) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten $Z$ pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte	$3,520 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$3,495 \text{mm}^{-1}$
$F(000)$	925
Kristallabmessungen	$0,259 \cdot 0,185 \cdot 0,037 \text{mm}^3$
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )
Winkelbereich der Datensammlung	$3,67^\circ$ bis $25,92^\circ$
$hkl$ -Bereich	$\pm 6; \pm 6; \pm 40$
Zahl der gemessenen Reflexe	4216
Zahl der unabhängigen Reflexe	261
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	244
Interner $R$ -Wert	0,1919
Absorptionskorrektur	numerisch
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66] X-RED, X-SHAPE [75]
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	44
GooF	1,328
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_I = 0,0757$ ; $wR_2 = 0,1932$
$R$ -Werte (alle Daten)	$R_I = 0,0778$ ; $wR_2 = 0,1945$
Restelektronendichten min. / max.	$-1,102 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$ / $1,632 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

**Tabelle 7.2** Wyckoff-Symbole, Lageparameter, Besetzungsfaktoren (s.o.f.) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ .

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{äq}}$
Gd1	6c	0	0	0,1769(5)	0,077(6)	280(60)
Gd2	9d	1/2	0	1/2	0,102(5)	480(50)
Al1	3a	0	0	0	1	75(16)
Al2	6c	0	0	0,3502(2)	1	65(12)
Al3	18h	0,1676(3)	-x	0,9280(1)	1	86(10)
Al4	6c	0	0	0,4513(1)	1	43(12)
O1	18h	0,1565(7)	-x	0,0348(2)	1	67(15)
O2	6c	0	0	0,2951(3)	1	50(20)
O3	6c	0	0	0,0977(4)	1	100(30)
O4	18h	0,1642(7)	-x	0,2347(2)	1	93(17)
O5	3b	0	0	1/2	1	1900(400)

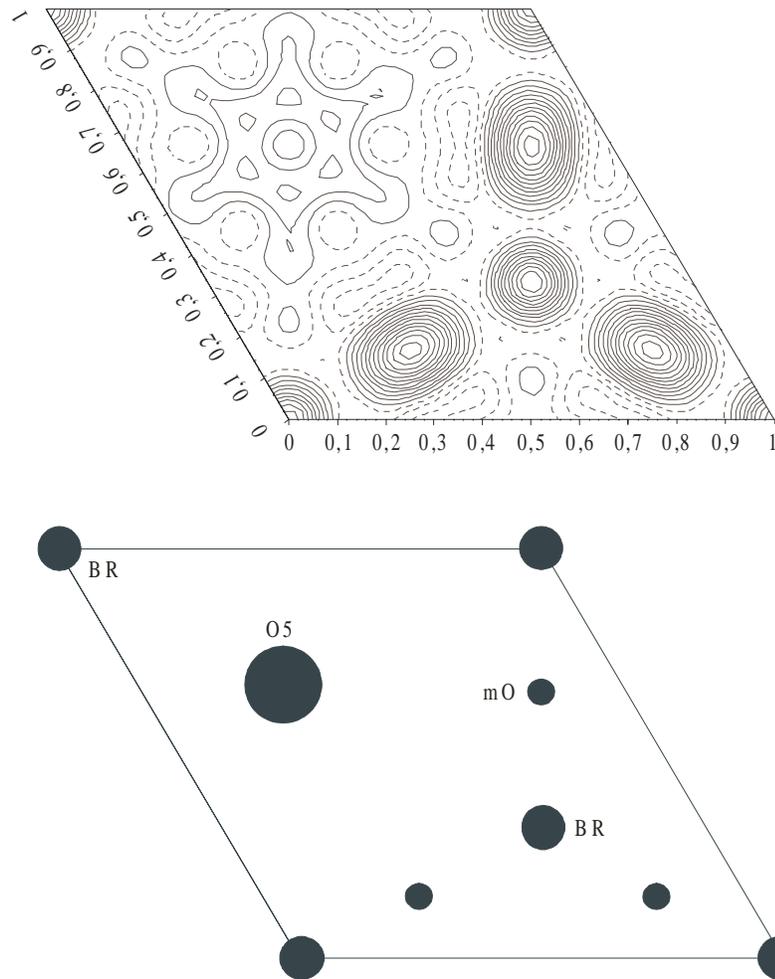
**Tabelle 7.3** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für die Leitungsschichtionen von  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd1	210(60)	210(60)	410(90)	0	0	110(30)
Gd2	290(50)	1100(120)	330(50)	300(60)	150(30)	550(60)
O5	2900(600)	2900(600)	10(130)	0	0	1500(300)

**Tabelle 7.4** Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{pm}$ ] in  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ .

Gd1–O3 (1x)	264,0(2)
Gd1–O4 (3x)	249,9(14)
Gd1–O5 (3x)	325,5(1)
Gd2–O3 (2x)	281,0(10)
Gd2–O4 (4x)	277,8(6)
Gd2–O5 (2x)	280,3(1)
Al1–O1 (6x)	191,1(6)
Al2–O1 (3x)	181,9(7)
Al2–O2 (1x)	183,5(12)
Al3–O1 (2x)	200,6(5)
Al3–O2 (1x)	196,4(7)
Al3–O3 (1x)	184,0(7)
Al3–O4 (2x)	183,2(5)
Al4–O4 (3x)	176,4(7)
Al4–O5 (1x)	162,2(5)

In der Darstellung der Leitungsschicht (Abbildung 7.1) ist zu erkennen, daß die Elektronendichte der Leitungsschichtionen über die eigentlichen Punktlagen hinaus weit verschmiert sind, insbesondere die der mO–Lagen und die der O5–Sauerstofflagen. Die Leitungssauerstoffionen weisen eine Elektronendichteverteilung in Richtung der BR–Lagen auf.

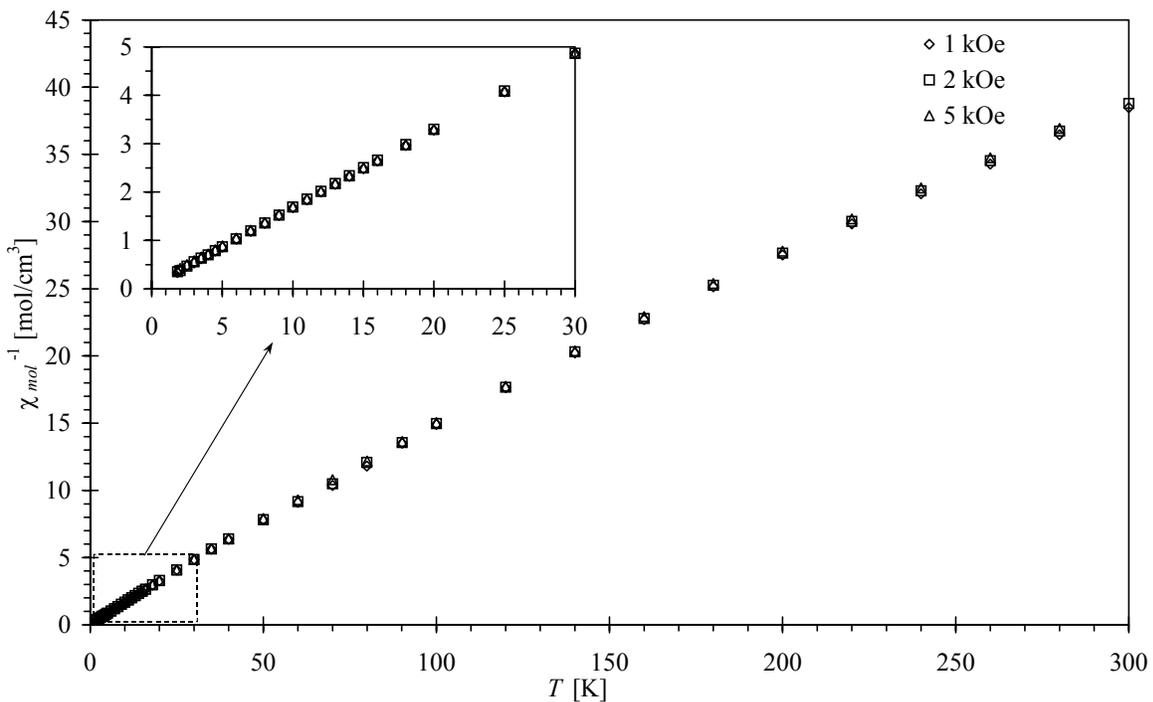


**Abbildung 7.1** Elektronendichtekarte ( $\rho_{obs}$ ) der Leitungsschicht ( $z = 1/6$ ) von  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ . Die Konturintervalle betragen  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Eine schematische Darstellung der besetzten Lagen ist darunter angegeben.

Das Ergebnis der Lagenbesetzung läßt sich auf den ersten Blick nicht mit den Ergebnissen einer amerikanischen Arbeitsgruppe in Einklang bringen, die ebenfalls  $\text{Gd}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  untersucht und eine fast vollständige Besetzung der mO-Lage gefunden haben [114]. Hier stellte sich aber im nachhinein heraus, daß in den beiden Fällen eine unterschiedliche Kristallzusammensetzung vorliegt. Verteilungen der Lagenbesetzung können nur verglichen werden, wenn sowohl der Austauschgrad als auch der Kationengehalt annähernd gleich sind. Aus den kristallographisch ermittelten Kationengehalten kann der ursprüngliche Natriumgehalt des eingesetzten  $\text{Na}^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  berechnet werden. Tut man dieses bei dem in dieser Arbeit verwendeten Kristall und dem der oben genannten Arbeitsgruppe, so fällt auf, daß der dort errechnete Natriumgehalt (1,76) am oberen Ende der von BETTMAN und PETERS angegebenen Phasenbreite ( $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$  mit  $x = 0,3 - 0,8$ ) liegt, während der hier ermittelte einen niedrigen Wert von einem  $\text{Na}^+$ -Anfangsgehalt von 1,4 hat. Der ursprüngliche Natriumgehalt bestimmt die Gitterkonstante  $c$  und somit auch die Höhe der Leitungsschicht. Diese nimmt mit wachsender Natriumkonzentration ab, da wegen der Zunahme der Coulombkräfte zwischen den Natriumionen und den Spinellblöcken die Leitungsschicht schrumpft. Hierdurch wird in Folge dann auch die Größe der beiden Kationenlagen bestimmt. Damit läßt sich erklären, warum in früheren Arbeiten an Kristallen mit hohem ursprünglichen Natriumgehalt eingetaushtes  $\text{Gd}^{3+}$  fast vollständig auf den größeren mO-Lagen gefunden wird, während bei den hier verwendeten natriumarmen Kristallen mit 57% überwiegend die kleinere BR-Lage besetzt wird.

### 7.1.2 Magnetische Messungen

Gemörserte  $\text{Gd}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle werden mit dem SQUID-Magnetometer magnetisch im Temperaturintervall von 1,7 bis 300 K und bei magnetischen Feldstärken von 1, 2 und 5 kOe vermessen.



**Abbildung 7.2** Beobachtete reziproke magnetische Suszeptibilitätswerte für  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken.

In Abbildung 7.2 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen. Man beobachtet paramagnetisches Verhalten, das dem  $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand von  $\text{Gd}^{3+}$  entspricht; der beobachtete  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert bei Zimmertemperatur von 7,9 stimmt recht gut mit dem nach der Hundschen Formel (vgl. Gl. (24)) berechneten von 7,94 überein.

## 7.2 Tb<sup>3+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bei dem in Tabelle 6.2 auf Seite 50 aufgeführten Ansatz 2 fallen farblose Tb<sup>3+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle an.

### 7.2.1 Röntgenographische Untersuchungen bei Raumtemperatur

An einem optisch klaren Einkristallbruchstück wird auf dem IPDS eine Intensitätsmessung durchgeführt. Die Kristallstruktur wird gemäß den Angaben auf Seite 49 verfeinert. Die röntgenographische Verfeinerung der Struktur führt zu einer Verteilung von 49,2% Tb<sup>3+</sup>-Kationen auf der kleineren BR-Lage und 50,8% der Tb<sup>3+</sup>-Kationen auf der größeren mO-Lage. Man erhält über das Anionen/Kationen-Verhältnis die Summenformel Tb<sub>0,46</sub>Mg<sub>0,38</sub>Al<sub>10,62</sub>O<sub>17</sub>. Neben den Daten zur Strukturrechnung in Tabelle 7.5 sind die Atomlagen, Besetzungsfaktoren und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 7.6, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 7.7 und einige interatomare Abstände in Tabelle 7.8 wiedergegeben.

Tabelle 7.5 Angabe zur Datensammlung und Strukturrechnung für  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ .

Summenformel	$\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 560,91(8)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 560,91(8)\text{pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 3330,3(8)\text{pm}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$907,4(3) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten $Z$ pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte	$3,527 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$3,681 \text{mm}^{-1}$
$F(000)$	927
Kristallabmessungen	$0,518 \cdot 0,241 \cdot 0,046 \text{mm}^3$
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )
Winkelbereich der Datensammlung	$3,67^\circ$ bis $25,91^\circ$
$hkl$ -Bereich	$\pm 6; \pm 6; \pm 40$
Zahl der gemessenen Reflexe	4237
Zahl der unabhängigen Reflexe	261
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	248
Interner $R$ -Wert	0,1116
Absorptionskorrektur	numerisch
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66] X-RED, X-SHAPE [75]
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	44
GooF	1,236
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0646; wR_2 = 0,1688$
$R$ -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0666; wR_2 = 0,1703$
Restelektronendichten min. / max.	$-1,115 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3} / 1,748 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

**Tabelle 7.6** Wyckoff-Symbole, Lageparameter, Besetzungsfaktoren (s.o.f.) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für Tb<sub>0,46</sub>Mg<sub>0,38</sub>Al<sub>10,62</sub>O<sub>17</sub>.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{äq}}$
Tb1	6c	0	0	0,1781(3)	0,091(4)	230(30)
Tb2	9d	1/2	0	1/2	0,094(4)	580(40)
Al1	3a	0	0	0	1	50(12)
Al2	6c	0	0	0,3506(1)	1	68(10)
Al3	18h	0,1675(4)	-x	0,9279(2)	1	86(8)
Al4	6c	0	0	0,4516(1)	1	91(10)
O1	18h	0,1539(5)	-x	0,0350(2)	1	116(13)
O2	6c	0	0	0,2950(2)	1	78(19)
O3	6c	0	0	0,0981(2)	1	100(20)
O4	18h	0,1632(5)	-x	0,2346(1)	1	87(13)
O5	3b	0	0	1/2	1	2400(400)

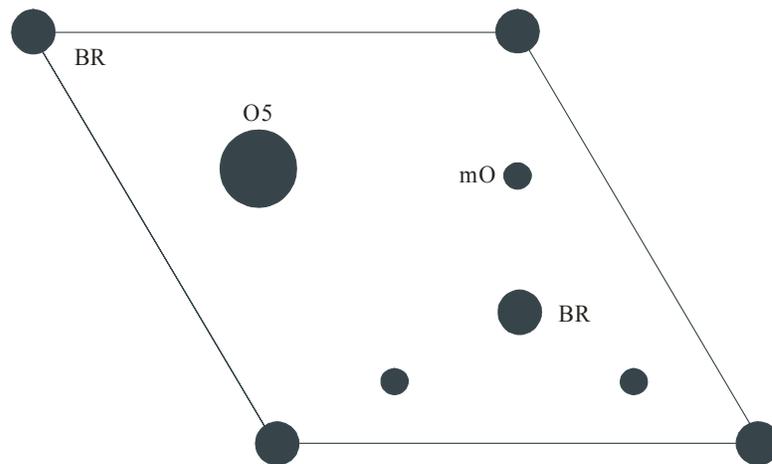
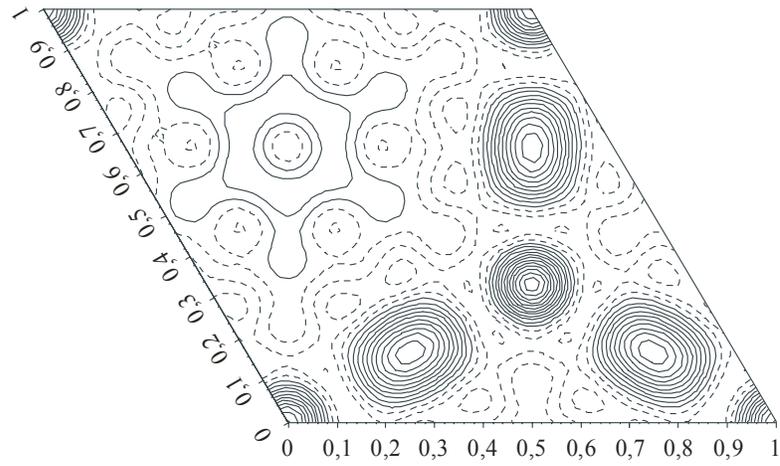
**Tabelle 7.7** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für Tb<sub>0,46</sub>Mg<sub>0,38</sub>Al<sub>10,62</sub>O<sub>17</sub>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Tb1	90(30)	90(30)	520(60)	0	0	44(17)
Tb2	340(40)	340(40)	540(60)	-200(30)	200(30)	-210(40)
Al1	24(16)	24(16)	150(20)	0	0	1(8)
Al2	23(13)	23(13)	157(19)	0	0	12(6)
Al3	45(12)	50(11)	160(12)	1(4)	3(8)	23(6)
Al4	66(14)	66(14)	140(19)	0	0	33(7)
O1	90(20)	110(30)	150(20)	-23(19)	-11(9)	55(14)
O2	60(30)	60(30)	120(40)	0	0	30(14)
O3	80(30)	80(30)	150(50)	0	0	41(15)
O4	50(20)	100(30)	130(20)	44(19)	22(9)	49(14)
O5	3600(600)	3600(600)	140(120)	0	0	1800(300)

**Tabelle 7.8** *Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ .*

Tb1–O3 (1x)	266,5(13)
Tb1–O4 (3x)	246,0(9)
Tb1–O5 (3x)	326,0(1)
Tb2–O3 (2x)	279,9(7)
Tb2–O4 (4x)	277,2(4)
Tb2–O5 (2x)	280,5(1)
Al1–O1 (6x)	189,6(4)
Al2–O1 (3x)	184,1(6)
Al2–O2 (1x)	185,2(9)
Al3–O1 (2x)	199,4(4)
Al3–O2 (1x)	196,4(5)
Al3–O3 (1x)	184,3(4)
Al3–O4 (2x)	182,9(3)
Al4–O4 (3x)	177,6(5)
Al4–O5 (1x)	161,0(4)

Wie man anhand der Elektronendichtekarte (Abbildung 7.3) erkennen kann, sind auch hier die Elektronendichten für alle Positionen in der Leitungsschicht verschmiert, was für eine lokale Fehlordnung durch Coulombwechselwirkungen zwischen den Ionen spricht.  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen in mO-Lagen sind in Richtung unbesetzter benachbarter BR-Positionen verschoben. Die Lage der Sauerstoffionen in der Leitungsschicht wird durch die Kationenumgebung beeinflusst und führt zu großen Auslenkungsparametern in Richtung der BR-Lage.

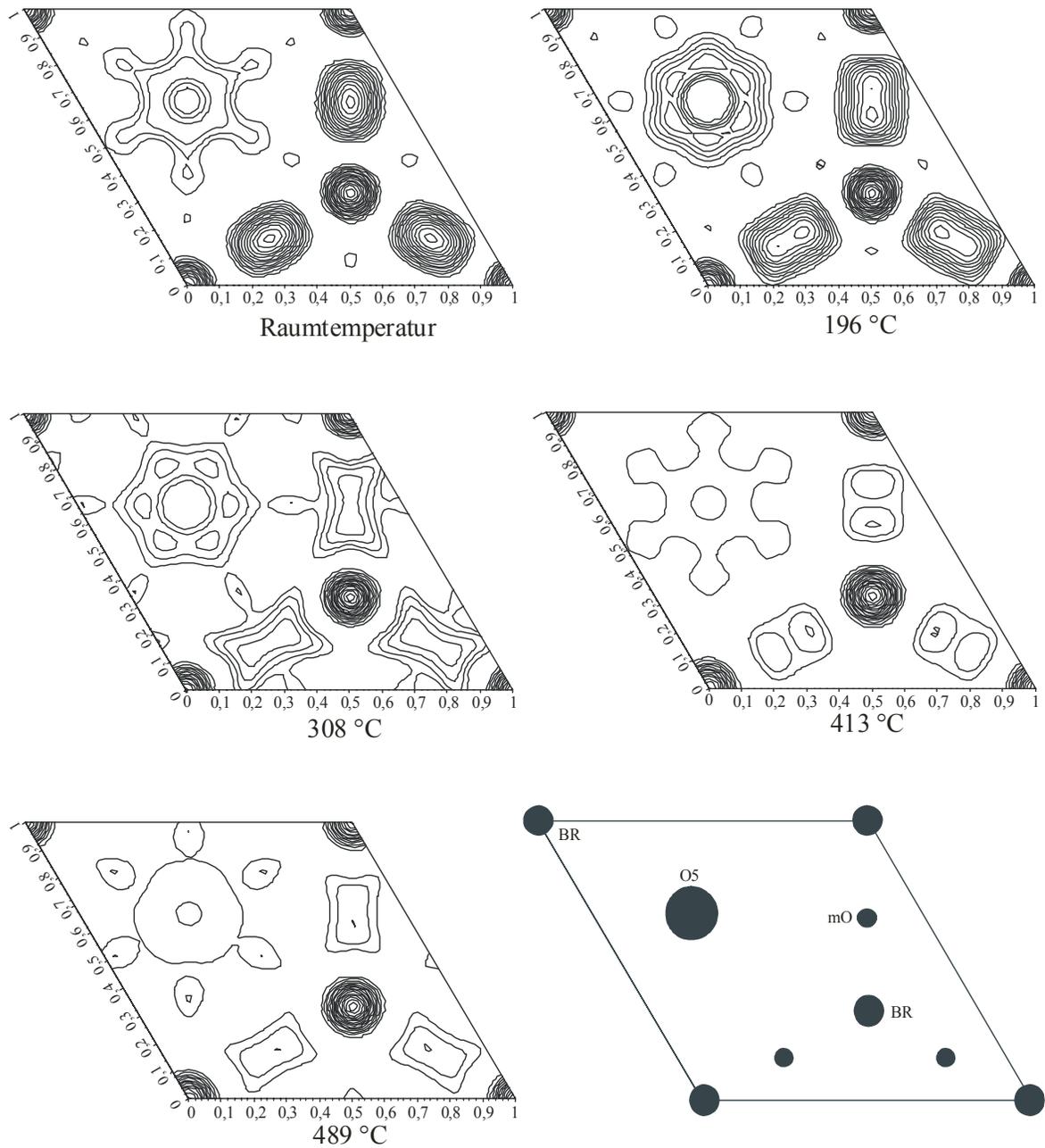


**Abbildung 7.3** Elektronendichtekarte ( $\rho_{obs}$ ) der Leitungsschicht ( $z = 1/6$ ) von  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ . Die Konturintervalle betragen  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Eine schematische Darstellung der besetzten Lagen ist darunter angegeben.

### 7.2.2 Röntgenographische Untersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ionenaustausch werden die Kristalle, wie bereits beschrieben, sehr schnell abgekühlt, indem sie aus der flüssigen Schmelze herausgezogen werden. Den Kationen bleibt nicht genügend Zeit sich umzuordnen; es wird der Gleichgewichtszustand der betreffenden Austauschtemperatur „eingefroren“. Es ist zu erwarten, daß sich die Kationenverteilung in den Leitungsschichten ändert, wenn man die so behandelten Kristalle erneut langsam erhitzt. Ab einer bestimmten Temperatur können sich die Kationen in den Leitungsschichten wieder frei bewegen. Sobald diese Temperatur erreicht ist, bei der die Kationen (in diesem Fall die  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen) mobil werden, sollte man eine andere Verteilung der Kationen in den BR- bzw. in den mO-Lagen beobachten können.

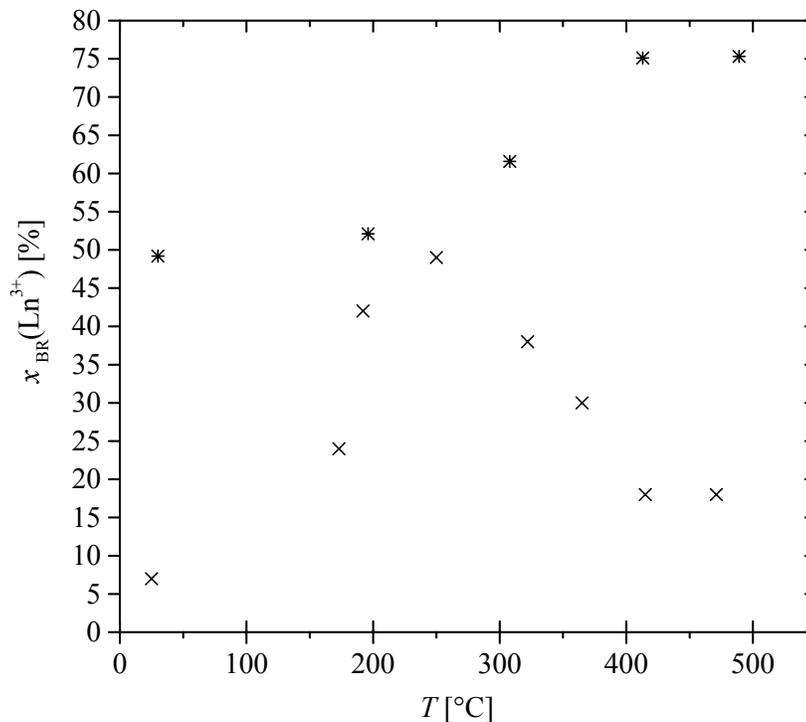
An  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ , vgl. Abschnitt 7.2.1, werden Einkristallmessungen in Abhängigkeit der Temperatur mit einem Heizgoniometerkopf (Fa. *Nonius-Enraf*, Kristallheizung FR 559) vorgenommen, um die Verteilung der Terbiumkationen in der Leitungsschicht in Abhängigkeit der Temperatur zu untersuchen. Hierzu wird der Kristall in einer Quarzglaskapillare fixiert und Temperaturen von etwa 200, 300, 400 und 500 °C ausgesetzt, um die Kristallstruktur röntgenographisch mit dem IPDS zu vermessen. Nach Temperaturkonstanz des Thermoreglers wird etwa eine viertel Stunde gewartet, bevor die Messung beginnt. Die Temperatur wird nachträglich mittels eines externen Pt/Rh-Thermoelements am austretenden Luftstrom in Höhe des Kristalls bestimmt. Die Tabellen mit Informationen zu den Datensammlungen und den Strukturrechnungen sind im Anhang (Abschnitt 12.1) auf Seite 119 zusammengefaßt. Um einen direkten Vergleich zu haben, sind in Abbildung 7.4 die Elektronendichtekarten der Leitungsschicht bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt.



**Abbildung 7.4** Vergleich der Elektronendichtekarten der Leitungsschichten ( $z = 1/6$ ) von  $Tb_{0.46}Mg_{0.38}Al_{10.62}O_{17}$  bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Konturintervalle betragen  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Eine schematische Darstellung der besetzten Lagen ist darunter angegeben.

Aus Abbildung 7.4 geht im wesentlichen hervor, daß mit zunehmenden Temperaturen eine Abnahme der Besetzung der mO-Lagen stattfindet.

In Abbildung 7.5 ist die Kationenbesetzung der BR-Lage in Abhängigkeit der Temperatur für das in dieser Arbeit vermessene  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  und zum Vergleich für  $\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  [115] angegeben.



**Abbildung 7.5** Prozentuale Besetzung der BR-Lage bei  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (\*) und  $\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (X) [115].

Beim Erhitzen des  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalls verändert sich zunächst die Lagenbesetzung nicht signifikant. Erreicht man aber eine Temperatur um etwa 250 °C, so ist ein stärkerer Anstieg der Kationenkonzentration in der kleineren BR-Lage zu beobachten. Sie steigt bis zu einer Konzentration von 86% bei 400 °C an und bleibt dann konstant.

Bei der Messung an einem  $\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristall ist die anfängliche BR-Lagenkonzentration sehr viel geringer (7%). Bei 250 °C erreicht die BR-Konzentration ein Maximum und die Kationen verteilen sich danach wieder vermehrt auf die mO-Lagen, bis auch hier die Verteilung ab etwa 400 °C konstant bleibt.

Vergleicht man beide Messungen miteinander, so fällt als erstes auf, daß sich etwa die Hälfte der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen bei Raumtemperatur schon in der BR-Lage befinden. Dieses liegt daran, daß das  $\text{Tb}^{3+}$ -Ion klein im Vergleich zum  $\text{Pr}^{3+}$ -Ion ist und somit leichter die kleineren BR-Lagen besetzen kann. Erhöht man die Temperatur, so steigt der Besetzungsgrad der BR-Lage über die ganze Heizperiode weiter an. Im Gegensatz dazu gibt es bei  $\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ein Maximum der BR-Besetzung. Dieses kann man mit einer unterschiedlichen Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) erklären, die zum Verlassen einer bestimmten kristallographischen Position benötigt wird. In beiden Fällen ( $\text{Pr}^{3+}$  und  $\text{Tb}^{3+}$ ) übersteigt  $E_a$  der BR-Lage die der größeren mO-Lage, wobei  $E_a(\text{mO})$  für  $\text{Pr}^{3+}$  größer als  $E_a(\text{mO})$  für  $\text{Tb}^{3+}$  ist. Dieses ist aufgrund von Betrachtungen der Coulombenergie für die unterschiedlich großen Lagen und Lanthanidionen verständlich. Die Coulombenergie zwischen dem  $\text{Tb}^{3+}$ -Ion und den umgebenden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen ist für die mO-Lage kleiner, da die Abstände zwischen ihnen größer für die BR-Lage oder bei den leichteren Lanthanidionen wie zum Beispiel  $\text{Pr}^{3+}$  sind. Dadurch werden die größeren Ionen besser auf den mO-Lagen festgehalten als die kleineren, die sich durch die mO-Lage leichter hindurch bewegen können.

Während also beim  $\text{Pr}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Laufe des Ionenleitungsprozesses die mO-Lage wegen der größeren Potentialbarriere wieder besetzt wird, fallen beim  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  die Kationen wieder zurück in die BR-Lagen, da es für die kleineren Ionen in der großen mO-Lage eine verschwindende Aktivierungsenergie zum Verlassen gibt.

### 7.2.3 Magnetische Messungen

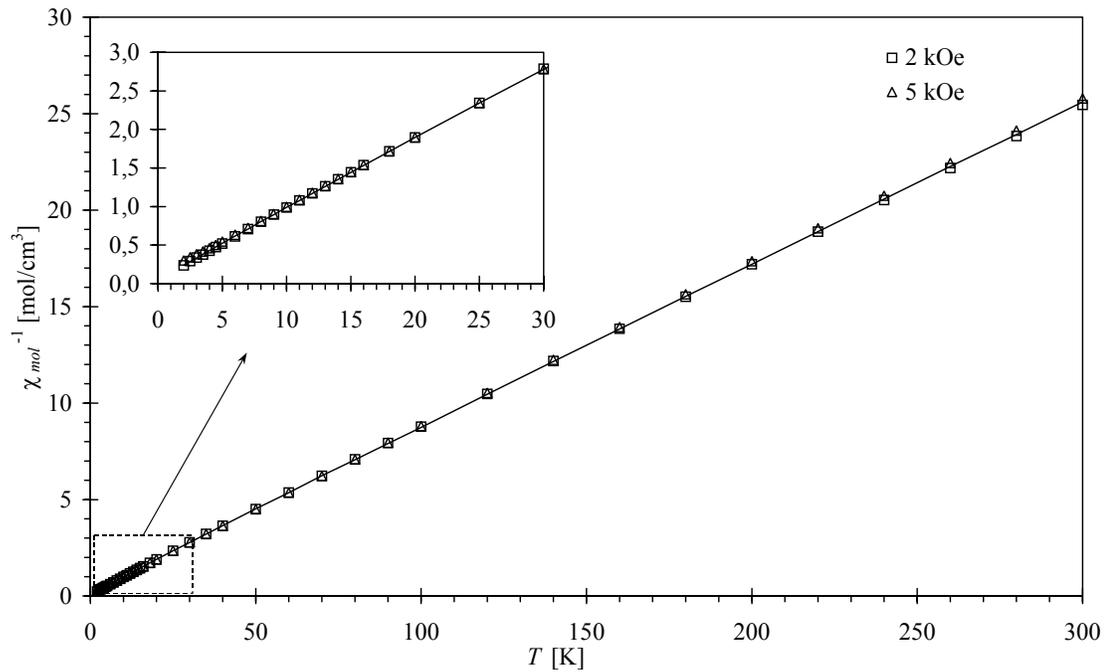
Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an gemörserten Einkristallen von  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$  werden mit dem SQUID-Magnetometer im Temperaturintervall von 2 bis 300 °C bei Feldstärken ( $H$ ) von 2 und 5 kOe durchgeführt. Die magnetischen Suszeptibilitätswerte sind praktisch unabhängig vom magnetischen Feld (vgl. Abbildung 7.6). Um die gemessenen Suszeptibilitätswerte zu interpretieren, werden ligandenfeldtheoretische Rechnungen unter Berücksichtigung des Angular-Overlap-Modells vorgenommen [116]. Die magnetischen Suszeptibilitätswerte werden unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung und des Kristallfeldes nach dem Angular-Overlap-Modell [117] berechnet. Die Rechnungen werden unter Zugrundelegung des Basissatzes  ${}^7\text{F}$  für  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen und unter Verwendung der Spin-Bahn-Kopplungskonstante von  $1705\text{ cm}^{-1}$  [118] durchgeführt. Die Angular-Overlap-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  (Tabelle 7.9), die die  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Bindungen zwischen den Terbium- und Sauerstoffionen (Tb – O) repräsentieren, erhält man, indem die theoretischen Suszeptibilitätswerte für beide Lagen (BR und mO) einzeln berechnet und an die gemessenen Daten nach dem Spiral-Algorithmus [105] angepaßt werden. Gemäß der röntgenographischen Verteilung auf den Lagen werden die theoretischen Werte addiert. Die gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten (angepaßten) inversen Suszeptibilitätswerte ( $R$ -Wert [106]: 0,62%) von  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist in Abbildung 7.6, die der zugehörigen Werte für das magnetische Moment in Abbildung 7.7 dargestellt.

Die schwächeren Sättigungseffekte bei  $H = 2$  kOe lassen verstehen, warum die Übereinstimmung im Tieftemperaturbereich hier besser ist (vgl. Abbildung 7.7).

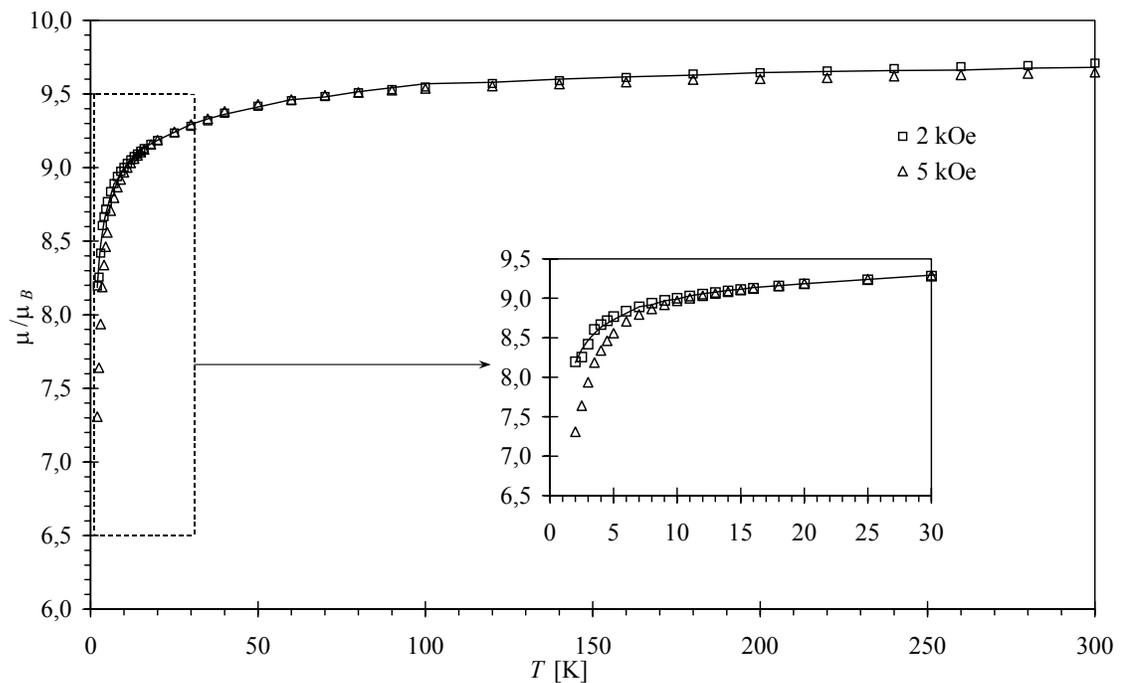
**Tabelle 7.9** Angular Overlap Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] für  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ <sup>3</sup>.

	$e_\sigma$	$e_\pi$
Tb1 (BR) – O <sub>S</sub>	630	270
Tb1 (BR) – O <sub>L</sub>	536	142
Tb2 (mO) – O <sub>S</sub>	252	73
Tb2 (mO) – O <sub>L</sub>	341	79

<sup>3</sup> O<sub>S</sub>: Spinellblocksauerstoffatome (O3, O4), O<sub>L</sub>: Leitungsschichtsauerstoffatome (O5)



**Abbildung 7.6** Beobachtete reziproke magnetische Suszeptibilitätswerte für  $Tb_{0,46}Mg_{0,38}Al_{10,62}O_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken und berechnete Werte für 49% BR-Besetzung (-) durch  $Tb^{3+}$ -Ionen.



**Abbildung 7.7** Beobachtetes magnetisches Moment  $\mu$  für  $Tb_{0,46}Mg_{0,38}Al_{10,62}O_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken und die berechneten Werte (-).

Die gefundenen Werte für  $e_\sigma/e_\pi$  liegen zwischen 2,3 und 4,3 und sind mit denen Werten anderer Lanthanidverbindungen vergleichbar. Zum Beispiel findet man  $e_\sigma/e_\pi$  von 2,66 für  $\text{LaCl}_3\text{:Tb}^{3+}$  [119], 2,89 für  $\text{CaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$  [120] und 3,4 für  $\text{TbAl}_3\text{Cl}_{12}$  [118].

Es hat sich gezeigt, daß die  $e_\sigma$  bzw.  $e_\pi$ -Werte näherungsweise eine  $d^{-7}$ -Abstandsabhängigkeit (s. Gl. (40)) zeigen.

$$e_{\lambda_1} \cdot d_1^7 = e_{\lambda_2} \cdot d_2^7 \quad (40)$$

$(\lambda = \sigma \text{ bzw. } \pi)$

Nimmt man diese Abhängigkeit von  $e_\sigma$  [120] an ( $d$  steht für den Abstand zwischen  $\text{Tb}^{3+}$  und koordiniertem Sauerstoffion) und setzt für  $d(\text{Tb}^{3+}(\text{BR})\text{-O}_S) = 251$  pm und  $d(\text{Tb}^{3+}(\text{mO})\text{-O}_S) = 278$  pm (gemittelt aus Tabelle 7.8) ein, erhält man nach Gleichung (40) mit den Werten aus Tabelle 7.9 Werte für  $d(\text{Tb}^{3+}(\text{BR})\text{-O}_L) = 257$  pm und  $d(\text{Tb}^{3+}(\text{mO})\text{-O}_L) = 266$  pm. Die so berechneten Abstände sind kleiner als die röntgenographisch bestimmten (vgl. Tabelle 7.8). Aufgrund der geringen Besetzung der BR- und mO-Lagen kommt es nur bei den besetzten Lagen zu einer Anziehung der umgebenden Sauerstoffionen durch Coulombwechselwirkungen. Diese lokale Struktur kann nicht mit der röntgenographischen Untersuchung, die nur über alle Lagen gemittelte Werte liefert, bestimmt werden. Dieses drückt sich ebenfalls in den geringen Auslenkungsparametern von  $\text{O}_S$  (vgl. O3, O4 in Tabelle 7.6) und den großen von  $\text{O}_L$  (vgl. O5 in Tabelle 7.6) aus.

### 7.3 Dy<sup>3+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ansatz 3 der Tabelle 6.2 (Seite 50) liefert hellgelbliche Kristalle von Dy<sup>3+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 7.3.1 Röntgenographische Untersuchungen

An einem optisch klaren Einkristallbruchstück wird auf dem IPDS eine Intensitätsmessung durchgeführt. Die Kristallstruktur wird gemäß den Angaben auf Seite 49 verfeinert. Die röntgenographische Verfeinerung der Struktur führt zu einer Verteilung von 81,4% Dy<sup>3+</sup>-Kationen auf der kleineren BR-Lage und 18,6% der Dy<sup>3+</sup>-Kationen auf der größeren mO-Lage. Man erhält durch Berechnungen des Anionen/Kationen-Verhältnisses die Summenformel Dy<sub>0,50</sub>Mg<sub>0,50</sub>Al<sub>10,50</sub>O<sub>17</sub>. Neben den Daten zur Strukturrechnung in Tabelle 7.10 sind die Atomlagen, Besetzungsfaktoren und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 7.11, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 7.12 und einige interatomare Abstände in Tabelle 7.13 aufgeführt.

**Tabelle 7.10** Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .

Summenformel	$\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 560,20(16)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 560,20(16)\text{pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 3376,5(12)\text{pm}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$917,7(5) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten $Z$ pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte	$3,526 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$3,992 \text{mm}^{-1}$
$F(000)$	935
Kristallabmessungen	$0,185 \cdot 0,081 \cdot 0,024 \text{mm}^3$
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )
Winkelbereich der Datensammlung	$3,62^\circ$ bis $25,96^\circ$
$hkl$ -Bereich	$\pm 6; \pm 6; -40 \leq l \leq 41$
Zahl der gemessenen Reflexe	4235
Zahl der unabhängigen Reflexe	263
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	231
Interner $R$ -Wert	0,0727
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66]
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	44
GooF	1,217
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0672; wR_2 = 0,1725$
$R$ -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0780; wR_2 = 0,1795$
Restelektronendichten min. / max.	$-0,854 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3} / 1,546 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

**Tabelle 7.11** Wyckoff-Symbole, Lageparameter, Besetzungsfaktoren (s.o.f.) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .

Atom	Lage	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$U_{\text{äq}}$
Dy1	6c	0	0	0,1781	0,180(6)	360(30)
Dy2	9d	1/2	0	1/2	0,041(6)	1300(200)
Al1	3a	0	0	0	1	43(14)
Al2	6c	0	0	0,3506(1)	1	56(12)
Al3	18h	0,1675(3)	-x	0,9292(1)	1	92(9)
Al4	6c	0	0	0,4518(1)	1	89(12)
O1	18h	0,1547(7)	-x	0,0342(2)	1	90(15)
O2	6c	0	0	0,2957(3)	1	30(20)
O3	6c	0	0	0,0968(3)	1	80(20)
O4	18h	0,1635(7)	-x	0,2353(2)	1	74(15)
O5	3b	0	0	1/2	1	700(100)

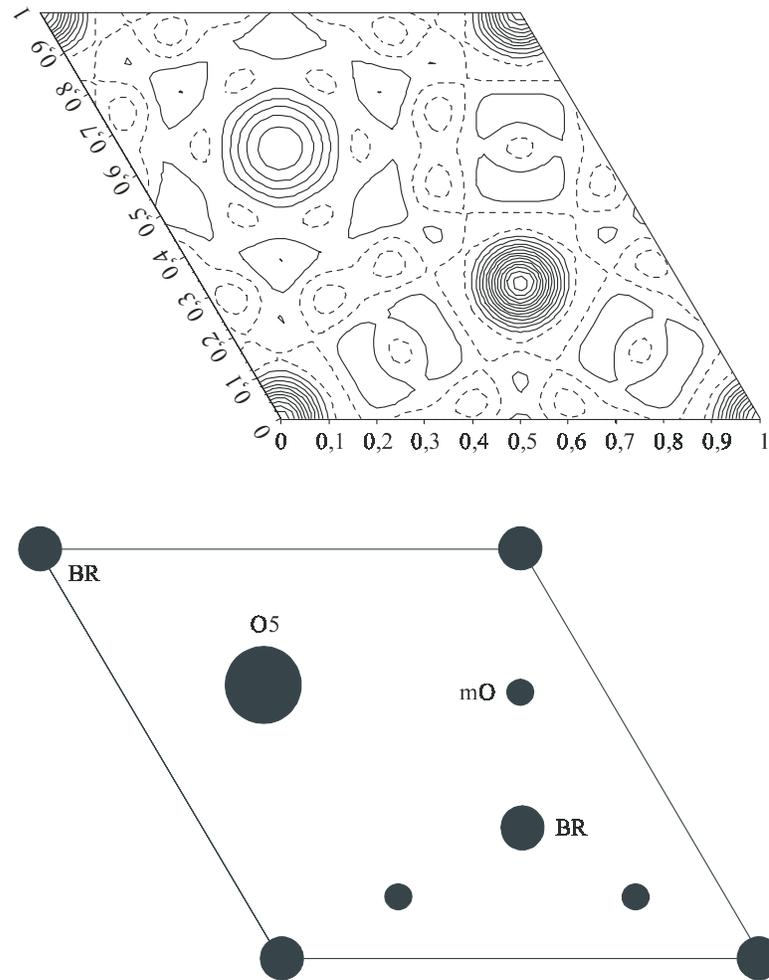
**Tabelle 7.12** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] von  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al1	30(20)	30(20)	70(30)	0	0	14(11)
Al2	51(16)	51(16)	70(20)	0	0	25(8)
Al3	52(12)	52(12)	173(15)	4(5)	-4(5)	28(13)
Al4	49(17)	49(17)	170(20)	0	0	25(8)
O1	30(20)	30(20)	190(30)	7(12)	-7(12)	0(30)
O2	30(40)	30(40)	30(40)	0	0	15(18)
O3	60(40)	60(40)	120(50)	0	0	29(19)
O4	50(20)	50(20)	100(30)	-12(12)	12(12)	10(30)
O5	920(170)	920(170)	260(130)	0	0	460(80)
Dy1	290(30)	290(30)	500(40)	0	0	143(15)
Dy2	1100(300)	2400(500)	700(200)	-300(300)	-130(130)	1200(300)

**Tabelle 7.13** *Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .*

Dy1–O3 (1x)	274,5(12)
Dy1–O4 (3x)	249,9(8)
Dy1–O5 (3x)	325,7(1)
Dy2–O3 (2x)	285,9(8)
Dy2–O4 (4x)	281,7(5)
Dy2–O5 (2x)	280,1(1)
Al1–O1 (6x)	189,3(6)
Al2–O1 (3x)	182,6(7)
Al2–O2 (1x)	185,1(10)
Al3–O1 (2x)	199,6(5)
Al3–O2 (1x)	196,1(6)
Al3–O3 (1x)	184,8(5)
Al3–O4 (2x)	184,4(4)
Al4–O4 (3x)	178,6(7)
Al4–O5 (1x)	162,8(5)

Aus der Darstellung der Elektronendichte in Abbildung 7.8 geht hervor, daß die Ionen der Leitungsschicht im Gegensatz zu den anderen lanthanidausgetauschten  $\beta''$ -Aluminiumoxiden nicht so stark aus ihren kristallographischen Lagen ausgelenkt sind. Es sind weder Leitungssauerstoffionen zu den Kationenlagen noch die  $\text{Dy}^{3+}$ -Ionen der BR- bzw. mO-Lage verschoben.



**Abbildung 7.8** Elektronendichtekarte ( $\rho_{\text{obs}}$ ) der Leitungsschicht ( $z = 1/6$ ) von  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ . Die Konturintervalle betragen  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Eine schematische Darstellung der besetzten Lagen ist darunter angegeben.

### 7.3.2 Magnetische Messungen

Pulverisierte Einkristalle von  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  werden mit dem SQUID-Magnetometer im Temperaturintervall von 1,8 bis 300 °C bei Magnetfeldern von 2 bzw. 5 kOe vermessen. Eine Feldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten wird über den gesamten Temperaturbereich praktisch nicht beobachtet.

Die gemessenen Suszeptibilitätswerte werden mit Hilfe ligandenfeldtheoretischer Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung und des Ligandenfeldes nach dem Angular-Overlap-Modell interpretiert. Die

Elektronenwechselwirkungsparameter  $F_2, F_4, F_6$  sowie die Spin–Bahn–Kopplungskonstante  $\zeta$  (s. Tabelle 7.14) wurden der Literatur entnommen [121] und sind zusammen mit verwendetem Basissatz für  $\text{Dy}^{3+}$  in Tabelle 7.14 aufgeführt. Die AO–Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  für die Wechselwirkung des  $\text{Dy}^{3+}$ –Kations mit den umgebenden Sauerstoffionen ( $\text{Dy} - \text{O}$ ) werden durch Anpassungsrechnungen nach dem Spiral–Algorithmus [105] ermittelt. Die Parameter werden für beide Lagen einzeln angepaßt und die daraus berechneten Suszeptibilitätswerte gemäß des Besetzungsverhältnisses addiert. Abbildung 7.9 zeigt die befriedigende Übereinstimmung (R–Wert 6,87%) zwischen gemessener und berechneter reziproker Suszeptibilität. Die verfeinerten AO–Parameter sind in Tabelle 7.15 aufgeführt. Abbildung 7.10 gibt das beobachtete und berechnete magnetische Moment in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

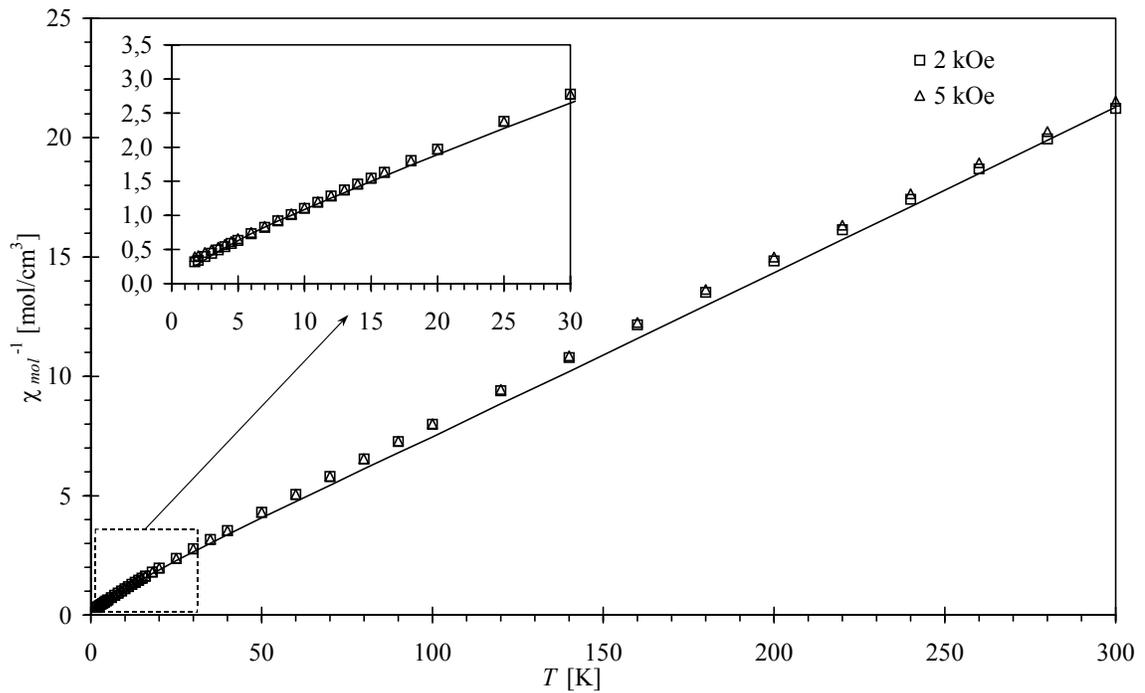
**Tabelle 7.14** Parameter  $F_2, F_4, F_6, \zeta$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und der Basissatz für die jeweiligen Anpassungsrechnungen bei  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .

$\text{Dy}^{3+}$	
$F_2$	420
$F_4$	60,9
$F_6$	6,9
$\zeta$	1900
Basissatz	${}^6\text{H}$

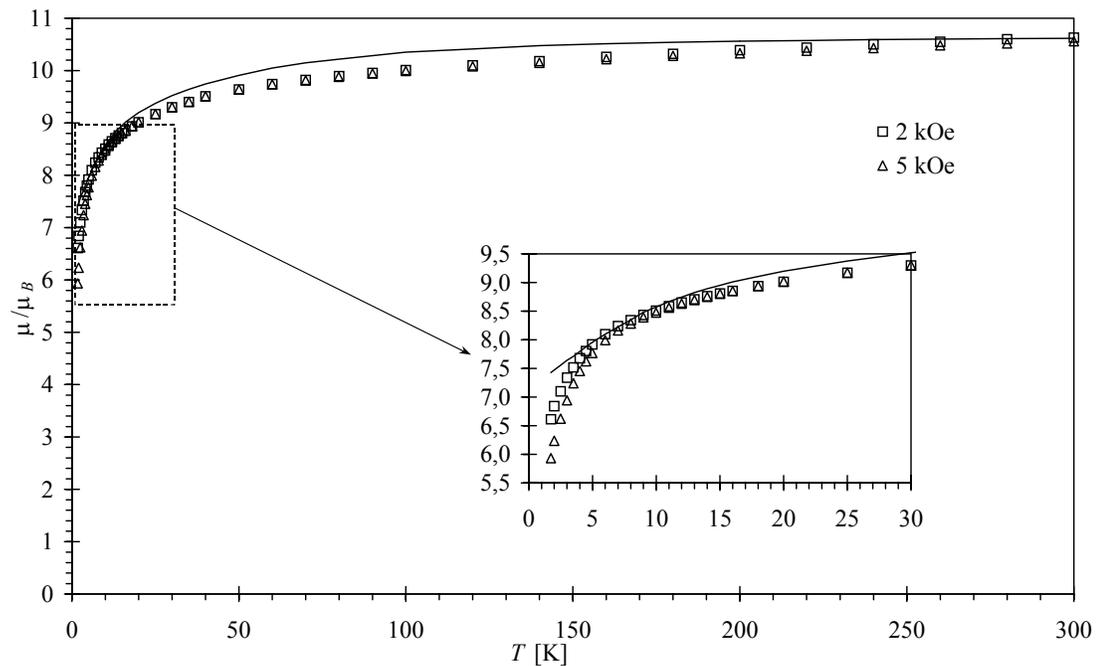
**Tabelle 7.15** AO–Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] bezogen auf gemittelte Dy–O–Abstände für  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ <sup>4</sup>.

	$e_\sigma$	$e_\pi$
Dy1 (BR) – O <sub>S</sub>	173	45
Dy1 (BR) – O <sub>L</sub>	360	81
Dy2 (mO) – O <sub>S</sub>	221	45
Dy2 (mO) – O <sub>L</sub>	230	110

<sup>4</sup> O<sub>L</sub> = Leitungssauerstoffatome (O5), O<sub>S</sub> = Spinellblocksauerstoffatome (O3, O4)



**Abbildung 7.9** Beobachtete reziproke magnetische Suszeptibilitätswerte für  $Dy_{0,50}Mg_{0,50}Al_{10,50}O_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken und die berechneten Werte für 81% BR-Besetzung (–) durch  $Dy^{3+}$ -Ionen.



**Abbildung 7.10** Beobachtetes magnetisches Moment  $\mu$  für  $Dy_{0,50}Mg_{0,50}Al_{10,50}O_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken und die berechneten Werte (–).

#### 7.4 $\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Aus Ansatz 4 (Tabelle 6.2 auf Seite 50) werden hellgelbe Kristalle von  $\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  erhalten.

Die analytische Bestimmung der Zusammensetzung erfolgt durch Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse (Cameca SX-100). Die mittlere Zusammensetzung ergibt sich zu  $\text{Na}_{0,01}\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,60}\text{Al}_{10,43}\text{O}_{17}$ . Wegen des sehr geringen Natriumanteils bleibt der Natriumrestgehalt im folgenden allerdings unberücksichtigt (vgl. Abschnitt 1.5 und 6.3). Nachfolgend wird auf die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sowie auf die magnetischen Messungen an pulverisierten Kristallen eingegangen.

##### 7.4.1 Röntgenographische Untersuchungen

An einem optisch klaren Einkristallbruchstück wird auf dem IPDS eine Intensitätsmessung durchgeführt. Die Kristallstruktur wird gemäß den Angaben auf Seite 49 verfeinert. Nach Freigabe der Besetzungsfaktoren ergibt sich eine Verteilung der  $\text{Ho}^{3+}$ -Kationen von 83,9% auf die kleinere BR-Lage und 16,1% auf die größere mO-Lage. Berechnungen über das Anionen/Kationen-Verhältnis des vermessenen Kristalls führen zu der Formel  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ . Die röntgenographisch gefundene Zusammensetzung  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  stimmt mit dem Ergebnis der Mikrosondenanalyse ( $\text{Na}_{0,01}\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,60}\text{Al}_{10,43}\text{O}_{17}$ ) recht gut überein. Neben den Daten zur Strukturrechnung in Tabelle 7.16 sind in Tabelle 7.17 die Punktlagen, Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter, in Tabelle 7.18 die anisotropen Auslenkungsparameter der Leitungsschichtionen und in Tabelle 7.19 einige ausgewählte interatomare Abstände angegeben.

**Tabelle 7.16** Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für Ho<sub>0,50</sub>Mg<sub>0,50</sub>Al<sub>10,50</sub>O<sub>17</sub>.

Summenformel	Ho <sub>0,50</sub> Mg <sub>0,50</sub> Al <sub>10,50</sub> O <sub>17</sub>
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 561,43(12) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 561,43(12) \text{ pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 3353,7(11) \text{ pm}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$915,5(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte	$3,541 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$4,180 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	937
Kristallabmessungen	$0,204 \cdot 0,111 \cdot 0,011 \text{ mm}^3$
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ )
Winkelbereich der Datensammlung	$3,65^\circ$ bis $28,19^\circ$
$hkl$ -Bereich	$\pm 7, \pm 7, \pm 43$
Zahl der gemessenen Reflexe	5309
Zahl der unabhängigen Reflexe	331
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	252
Interner R-Wert	0,1840
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66]
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Anzahl verfeinerter Parameter	44
GooF	1,246
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,075$ ; $wR_2 = 0,208$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,097$ ; $wR_2 = 0,220$
Restelektronendichten min./max.	$-1,742 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3} / 2,477 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$

**Tabelle 7.17** Wyckoff-Symbole, Lageparameter, Besetzungsfaktoren (s.o.f.) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .

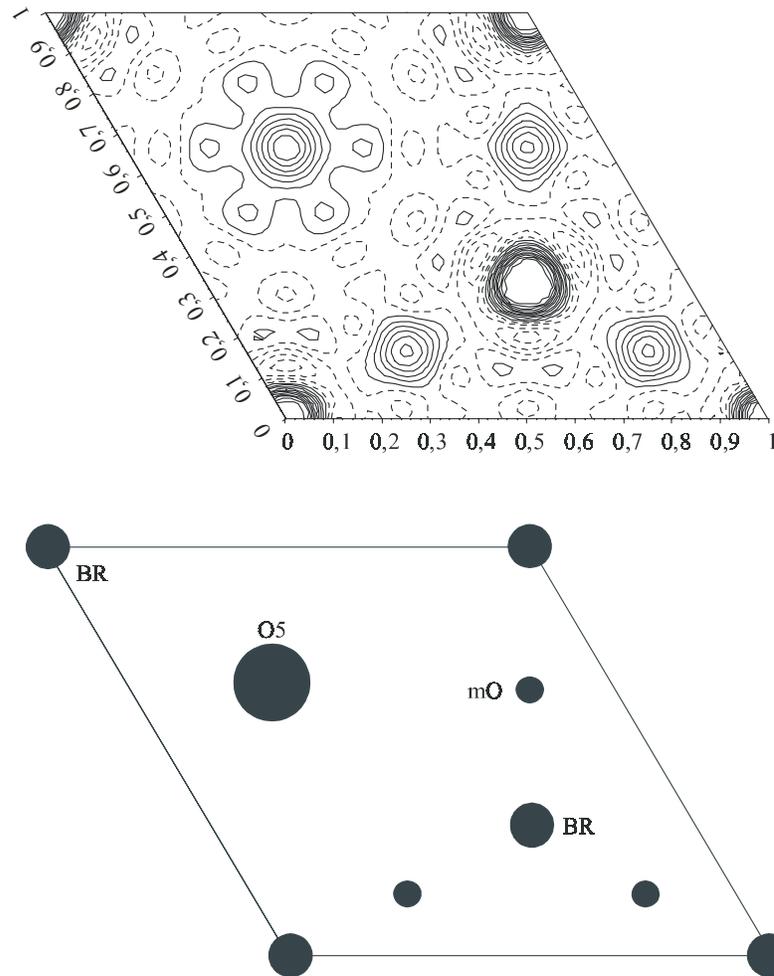
Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{äq}}$
Ho1	6c	0	0	0,1790(2)	0,193(5)	291(13)
Ho2	9d	1/2	0	1/2	0,037(6)	840(130)
Al1	3a	0	0	0	1	47(14)
Al2	6c	0	0	0,3507(1)	1	60(11)
Al3	18h	0,1677(6)	-x	0,9286(1)	1	96(8)
Al4	6c	0	0	0,4524(1)	1	117(12)
O1	18h	0,1550(7)	-x	0,0343(2)	1	98(14)
O2	6c	0	0	0,2956(3)	1	30(20)
O3	6c	0	0	0,0977(3)	1	80(20)
O4	18h	0,1630(7)	-x	0,2348(2)	1	81(14)
O5	3b	0	0	1/2	1	1800(300)

**Tabelle 7.18** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für die Leitungsschichtionen von  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ho1	158(16)	158(16)	560(30)	0	0	79(8)
Ho2	820(170)	820(170)	800(200)	30(110)	-30(110)	310(190)
O5	2600(500)	2600(500)	100(130)	0	0	1300(300)

**Tabelle 7.19** Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{pm}$ ] in  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .

Ho1–O3 (1x)	272,4(10)
Ho1–O4 (3x)	245,3(8)
Ho1–O5 (3x)	326,8(1)
Ho2–O3 (2x)	282,3(7)
Ho2–O4 (4x)	279,1(5)
Ho2–O5 (2x)	280,7(1)
Al1–O1 (6x)	189,7(6)
Al2–O1 (3x)	182,5(7)
Al2–O2 (1x)	184,8(9)
Al3–O1 (2x)	200,4(5)
Al3–O2 (1x)	196,8(6)
Al3–O3 (1x)	185,4(5)
Al3–O4 (2x)	184,0(4)
Al4–O4 (3x)	179,4(7)
Al4–O5 (1x)	159,5(5)



**Abbildung 7.11** Elektronendichtekarte ( $\rho_{\text{obs}}$ ) der Leitungsschicht ( $z = 1/6$ ) von  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ . Die Konturintervalle betragen  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Eine schematische Darstellung der besetzten Lagen ist darunter angegeben.

Abbildung 7.11 zeigt eine Elektronendichtekarte der Leitungsschicht in der  $ab$ -Ebene ( $z = 1/6$ ). Deutlich zu erkennen ist die geringe Besetzung der mO-Lage und die kaum vorhandene Auslenkung von O5 in Richtung einer mO-Lage.

### 7.4.2 Magnetische Messungen

Fein gemörserte Proben von Kristallen der Zusammensetzung  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  werden im Temperaturbereich von 1,7 bis 300 K bei magnetischen Feldstärken ( $H$ ) von 1, 2 und 5 kOe mit dem SQUID-Magnetometer magnetisch vermessen.

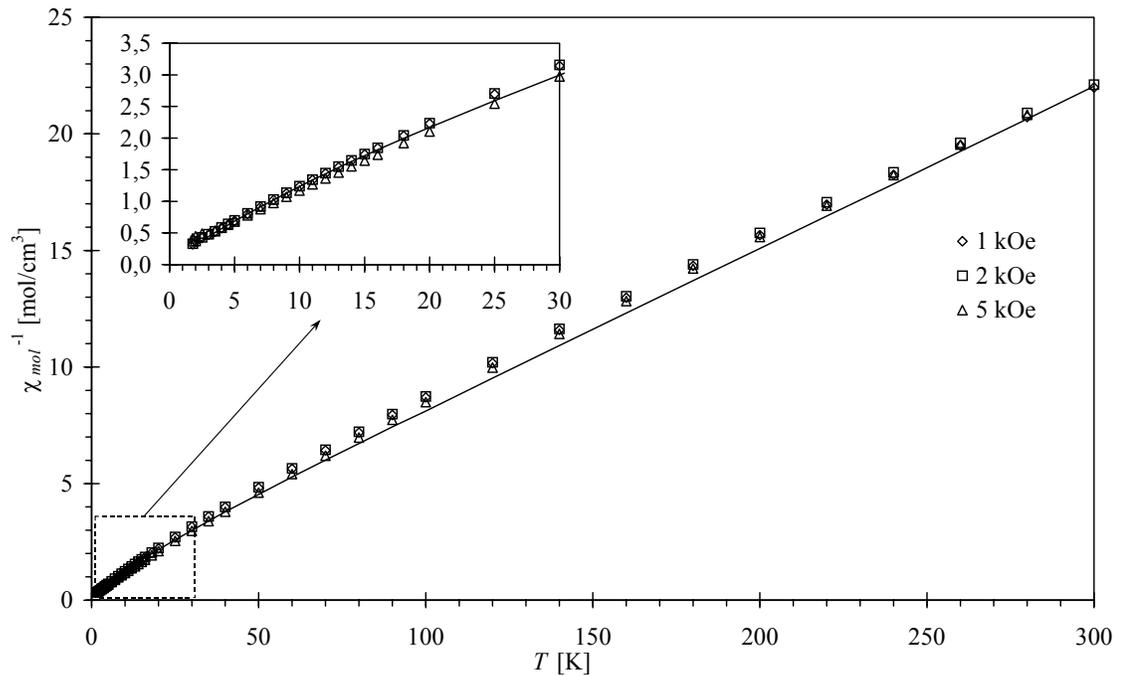
Die gemessenen Suszeptibilitätswerte sind nahezu feldstärkeunabhängig und sind in Abbildung 7.12, die zugehörigen Werte für das magnetische Moment in Abbildung 7.13 wiedergegeben. Die Deutung des magnetischen Verhaltens wird mit Hilfe von ligandenfeldtheoretischen Rechnungen unter Anwendung des Angular-Overlap-Modells durchgeführt. Es wird der Basisatz  $^5\text{I}$  für  $\text{Ho}^{3+}$  und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\zeta = 2163 \text{ cm}^{-1}$  [122] verwendet. Die AO-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  für die  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Wechselwirkungen des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations mit den koordinierten Sauerstoffanionen für die überwiegend besetzte BR-Lage (Ho1(BR) – O) erhält man durch Anpassung der berechneten an die gemessenen Suszeptibilitätswerte ( $H = 1 \text{ kOe}$ ) nach dem Spiral-Algorithmus [105] (vgl. Tabelle 7.20).

Die entsprechenden AO-Parameter für die wenig besetzte mO-Lage werden unter Verwendung der Abstandsabhängigkeit von  $d^{-7}$  (vgl. Formel (40) [120]) berechnet.

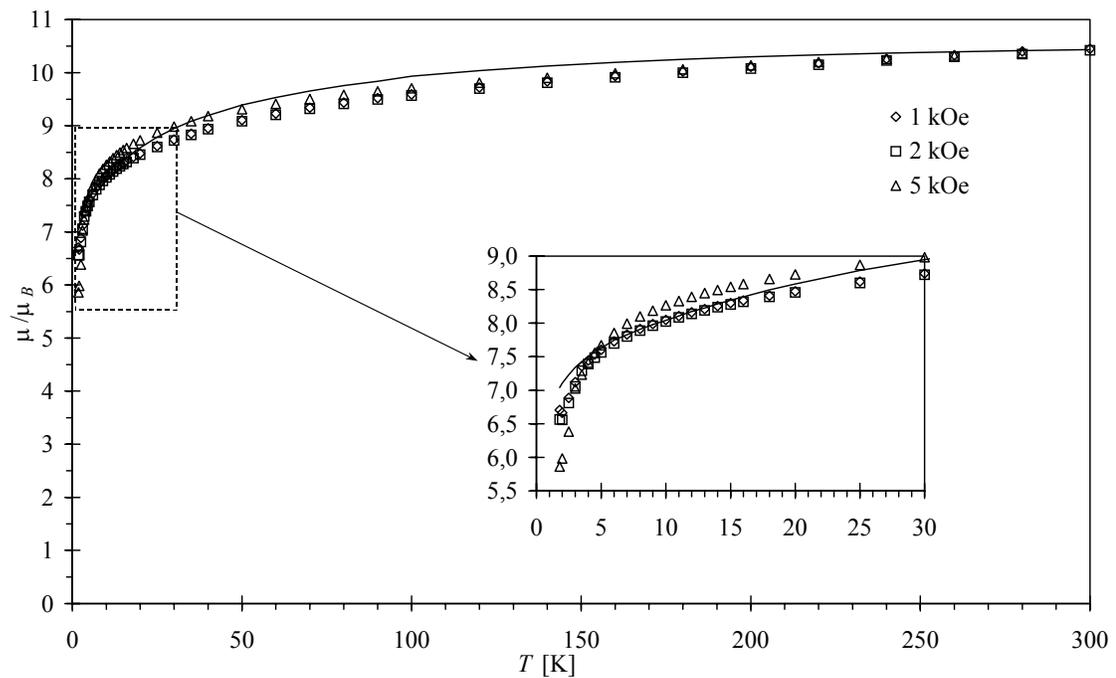
**Tabelle 7.20** AO-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] für  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ <sup>5</sup>.

	$e_\sigma$	$e_\pi$
Ho1 (BR) – O <sub>S</sub>	531	157
Ho1 (BR) – O <sub>L</sub>	500	142
Ho2 (mO) – O <sub>S</sub>	254	75
Ho2 (mO) – O <sub>L</sub>	582	166

<sup>5</sup> O<sub>L</sub> = Leitungssauerstoffatome (O5), O<sub>S</sub> = Spinellblocksauerstoffatome (O3, O4)

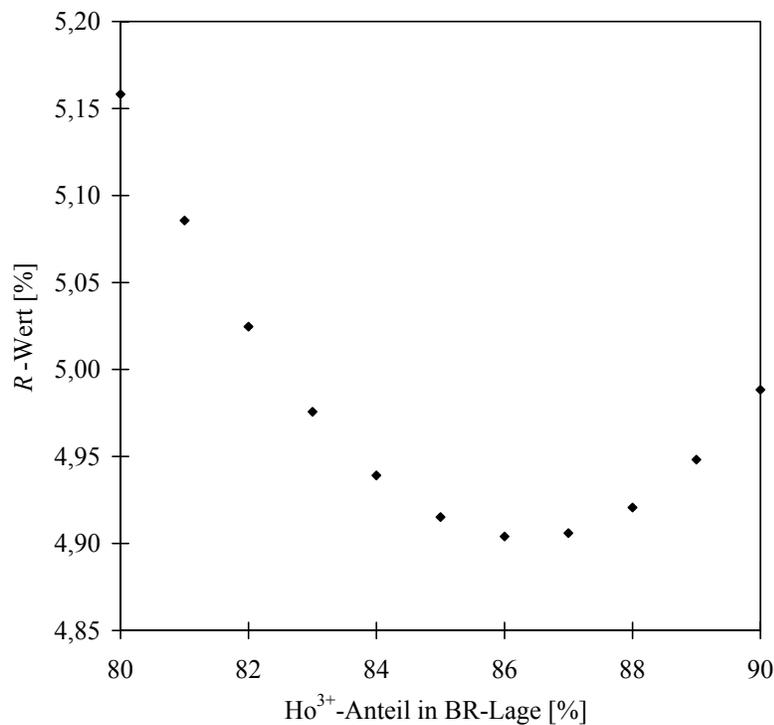


**Abbildung 7.12** Beobachtete reziproke magnetische Suszeptibilitätswerte für  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken und die berechneten Werte für 86% BR-Besetzung (–) durch  $\text{Ho}^{3+}$ -Ionen.



**Abbildung 7.13** Beobachtete magnetisches Moment  $\mu$  für  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken und die berechneten Werte (–).

Die theoretischen Suszeptibilitätswerte für  $\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ergeben sich durch Addition der berechneten Werte für die BR-Lage und der für die mO-Lage bei einem gegebenen Besetzungsverhältnis. Durch Variation des Verhältnisses der theoretischen Suszeptibilitätswerte für beide Lagen und anschließender Berechnung der Güte der Übereinstimmung mit den gemessenen Suszeptibilitätswerten, ergibt sich für einen  $R$ -Wert von 4,9% eine BR-Besetzung von 86% (s. Abbildung 7.14), die sehr gut mit dem röntgenographischen Wert von 84% übereinstimmt. Die guten Übereinstimmungen von beobachteten und berechneten reziproken Suszeptibilitäten bzw. magnetischen Momente sind in Abbildung 7.12 bzw. Abbildung 7.13 wiedergegeben.



**Abbildung 7.14** Ermittlung des  $\text{Ho}^{3+}$ -Anteils (BR-Lage) über den  $R$ -Wert der Anpassungsrechnungen für die magnetischen Suszeptibilitäten von  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ .

## 7.5 Diskussion der strukturellen Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wird zum ersten Mal eine Abhängigkeit der Besetzung der beiden unterschiedlichen kristallographischen Lagen vom Ionenradius der eingetauschten Kationen beobachtet (s. Tabelle 7.21). Während Ionen mit einem relativ kleinen Ionenradius, wie  $\text{Ho}^{3+}$ , die kleinere siebenfach koordinierte BR-Lage überwiegend besetzen, bevorzugen Ionen wie zum Beispiel  $\text{Gd}^{3+}$ , die einen größeren Radius besitzen, die größere achtfach koordinierte mO-Lage (s. Tabelle 7.21). Im Falle von  $\text{Ho}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist es das erste Mal gelungen, eine bevorzugte Besetzung der kleineren siebenfach koordinierten BR-Lage zu erreichen.

**Tabelle 7.21** Zusammenfassung der Lagenbesetzung bei  $\text{Ln}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Verbindung	Formel	BR : mO
$\text{Gd}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$	43 : 57
$\text{Tb}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$	49 : 51
$\text{Dy}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$	81 : 19
$\text{Ho}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$	84 : 16

Die Radienabhängigkeit der Kationenverteilung bestätigt sich, wenn man die Ergebnisse mit früheren Arbeiten vergleicht. Werden Lanthanidionen mit großem Ionenradius wie z.B.  $\text{Pr}^{3+}$  eingetauscht, so besetzen fast alle Kationen die größere achtfach koordinierte mO-Lage [55]. Die hier verwendeten Lanthanidionen  $\text{Gd}^{3+}$  bis  $\text{Ho}^{3+}$  haben mit 105,3 – 101,5 pm (Koordinationszahl (KZ): 8 [123]) kleinere Ionenradien als  $\text{Pr}^{3+}$  mit 112,6 pm (KZ: 8 [123]) und werden aus diesem Grund in hohem Prozentsatz auf der kleineren siebenfach koordinierten BR-Lage gefunden.

Hier wird zum ersten Mal eine solche Verteilung der Kationen in Abhängigkeit ihres Ionenradius beobachtet. Diese Kationenverteilung läßt das vorher untersuchte Leitfähigkeitsverhalten von  $\text{La}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [124],  $\text{Pr}^{3+}$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [125] und  $\text{Ho}^{3+}$ - $\beta''$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$  [126, 127] verstehen. Es wird ab einer höheren Temperatur (574 K (für La), 564 K (für Pr) bzw. 496 K (für Ho)) durch das Einsetzen der Beweglichkeit der Lanthanidionen bestimmt. Die Abnahme dieser Temperatur mit dem Radius des Lanthanidions ist mit der zunehmend leichter zu besetzenden BR–Lage zu erklären.

Offensichtlich ist aber die Ionengröße nicht das einzige Kriterium für die Besetzung der beiden kristallographisch unterschiedlichen Lagen in der Leitungsschicht der  $\beta''$ –Aluminiumoxide. Entscheidend ist auch der ursprüngliche Gehalt Natriumionen, wie der Vergleich zu ähnlichen Austauschversuchen zeigt (vgl. Abschnitt 7.1.1). Der ursprüngliche Natriumgehalt bestimmt, wie schon erwähnt, die Gitterkonstante  $c$  und somit auch die Höhe der Leitungsschicht. Diese nimmt mit kleiner werdender Konzentration zu, was dazu führt, daß auch größere Kationen wie  $\text{Pr}^{3+}$  vermehrt die kleinere BR–Lage besetzen [55].

## 7.6 Diskussion der Ergebnisse aus den magnetischen Untersuchungen

Die ermittelten Angular–Overlap–Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  der Verbindungen  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  und  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  sind für die beiden kristallographischen Lagen in Tabelle 7.22 zusammengestellt. Die AO–Parameter sind für die einzelnen Wechselwirkungen zwischen dem Lanthanidion in BR– bzw. mO–Lage und den umgebenden Sauerstoffionen (Leitungsschichtsauerstoff =  $\text{O}_L$  und Spinellblocksauerstoff =  $\text{O}_S$ ) angegeben.

**Tabelle 7.22** AO-Parameter für die Wechselwirkungen Ln – O in  $\text{Ln}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ln = Tb, Dy, Ho).

Wechselwirkung	$e_\sigma$	$e_\pi$
Tb1 (BR) – O <sub>S</sub>	630	270
Tb1 (BR) – O <sub>L</sub>	536	142
Tb2 (mO) – O <sub>S</sub>	252	73
Tb2 (mO) – O <sub>L</sub>	341	79
Dy1 (BR) – O <sub>S</sub>	173	45
Dy1 (BR) – O <sub>L</sub>	360	81
Dy2 (mO) – O <sub>S</sub>	221	45
Dy2 (mO) – O <sub>L</sub>	230	110
Ho1 (BR) – O <sub>S</sub>	531	157
Ho1 (BR) – O <sub>L</sub>	500	142
Ho2 (mO) – O <sub>S</sub>	254	75
Ho2 (mO) – O <sub>L</sub>	582	166

Die AO-Parameter stehen im Einklang mit denen anderer Lanthanidverbindungen,  $e_\sigma$  ist um den Faktor 2 bis 5 größer als die entsprechenden  $e_\pi$ -Werte.

Für  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  sind die Werte für die Wechselwirkungen von  $\text{Tb}^{3+}$  in der BR-Lage auffallend groß. Große Werte bedeuten, daß hier gemäß Gleichung (40) ein kleiner Bindungsabstand vorliegt. Ebenfalls relativ groß ist der  $e_\sigma$ -Wert von  $\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  für die Wechselwirkung zwischen  $\text{Ho}^{3+}$  in der mO-Lage und den Leitungssauerstoffionen. Für  $\text{Dy}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  werden keine besonders hohen Werte gefunden, offenbar sind die Ablenkungen hier nicht so stark ausgeprägt wie bei den beiden vorangegangenen Verbindungen.

Die aus der Interaktion der magnetischen Messungen geschlossenen Schlüsse stehen im Einklang mit den röntgenographischen Untersuchungen, insbesondere der Elektronendichtekarten. Vergleicht man die Tendenzen der  $e_\sigma$ - und  $e_\pi$ -Werte mit den ausgedehnten Elektronendichten in Abbildung 7.3 ( $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), so ist zu erkennen, daß bei  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  die Leitungssauerstoffionen in Richtung der BR-Lagen ausgelenkt sind. Bei  $\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist aus der Elektronendichtekarte (Abbildung 7.11) zu schließen, daß O5 in Richtung der mO-Lagen verschoben ist. Dieser Effekt ist aber nicht so stark wie das Heranziehen von O5 an  $\text{Tb}^{3+}$ -besetzte BR-Lagen. Deswegen ist in  $\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

der  $e_\sigma$ -Wert für die mO-Lage zwar groß, übertrifft aber im Gegensatz zur Terbiumverbindung den  $e_\sigma$ -Wert für die BR-Lage in geringerem Ausmaße. Die Leitungssauerstoffionen in  $\text{Dy}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (vgl. Abbildung 7.8) zeigen hingegen keine bedeutende Verschiebung in eine der beiden Richtungen.

Im Fall von  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  konnte aus der magnetischen Messung Rückschlüsse auf die lokale Struktur der Terbiumkationen in den besetzten Lagen gezogen werden. Die Wechselwirkungsparameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  ermöglichen eine Berechnung der realen Abstände zwischen Terbium und Sauerstoff. Diese sind tatsächlich kürzer als die mittels Röntgenstrukturanalyse gefundenen, wie bereits in Abschnitt 7.5 beschrieben.

Für  $\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  erhält man durch Auswertung der magnetischen Messungen eine ähnliche Lagenbesetzung, wie sie aus der röntgenographischen Einkristallmessung hervorgeht.

## 8 Charakterisierung von $\text{Eu-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Aus Ansatz 5 (Tabelle 6.2 auf Seite 50) werden gelbgrüne Kristalle von  $\text{Eu-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  erhalten. Da  $\text{EuCl}_3$  beim Schmelzen teilweise in  $\text{EuCl}_2$  und  $\text{Cl}_2$  zerfällt [128], ist der Einbau von zweiwertigem Europium nicht auszuschließen. Dieses wird durch die im folgenden beschriebene Röntgenstrukturanalyse und magnetische Messungen bestätigt.

### 8.1 Röntgenographische Untersuchungen

An einem optisch klaren Einkristallbruchstück wird auf dem IPDS eine Intensitätsmessung durchgeführt. Die Kristallstruktur wird gemäß den Angaben auf Seite 49 verfeinert. Da sich der Anteil von  $\text{Eu}^{2+}$  bzw.  $\text{Eu}^{3+}$  röntgenographisch nicht ermitteln läßt, kann der Magnesiumgehalt hier nicht unmittelbar über das Anionen/Kationen-Verhältnis der Verbindung wie bei den vorangegangenen Verbindungen berechnet werden. Deswegen ist es notwendig, dieses vorerst durch andere Methoden zu bestimmen. Aus dem relativ hohen Europiumanteil kann schon nach der Röntgenstrukturanalyse geschlossen werden, daß Europium hier nicht ausschließlich dreiwertig vorliegt. Man erhält gemäß der BETTMAN-PETERS-Formel eine für dreiwertige Lanthanidionen viel zu große Kationenkonzentration. Für die Berechnung der Summenformel der  $\text{Eu}^{2+/3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wird das magnetisch gefundene Verhältnis zugrunde gelegt, da es einen geringeren Fehler als das aus der XANES-Messung bestimmte aufweist (siehe dort). Neben den Daten zur Strukturrechnung in Tabelle 8.1 sind in Tabelle 8.2 die Punktlagen, Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter, in Tabelle 8.3 die anisotropen Auslenkungsparameter und in Tabelle 8.4 einige ausgewählte interatomare Abstände angegeben.

**Tabelle 8.1** Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für Eu<sub>0,65</sub>Mg<sub>0,67</sub>Al<sub>10,33</sub>O<sub>17</sub>.

Summenformel	Eu <sub>0,65</sub> Mg <sub>0,67</sub> Al <sub>10,33</sub> O <sub>17</sub>	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	
Gitterparameter	$a = 560,0(3)\text{pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 560,0(3)\text{pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 3538(2)\text{pm}$	$\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$960,7(11) \cdot 10^6 \text{pm}^3$	
Formeleinheiten $Z$ pro Elementarzelle	3	
Röntgenographische Dichte	$3,212 \text{g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$2,562 \text{mm}^{-1}$	
F(000)	900	
Kristallabmessungen	$0,148 \cdot 0,111 \cdot 0,037 \text{mm}^3$	
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )	
Winkelbereich	$3,46^\circ$ bis $27,81^\circ$	
$hkl$ -Bereich	$\pm 7; \pm 7; \pm 43$	
Zahl der gemessenen Reflexe	2958	
Zahl der unabhängigen Reflexe	329	
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	269	
Interner $R$ -Wert	0,0944	
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66] X-RED, X-SHAPE [75]	
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	44	
GooF	1,229	
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0881; wR_2 = 0,2201$	
$R$ -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1034; wR_2 = 0,2272$	
Restelektronendichten min. / max.	$-1,192 \cdot 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3} / 1,984 \cdot 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$	

**Tabelle 8.2** Wyckoff-Symbole, Lageparameter, Besetzungsfaktoren (s.o.f.) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ .

Atom	Lage	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$U_{\text{äq}}$
Eu1	$6c$	0	0	0,1759(2)	0,19	306(16)
Eu2	$9d$	1/2	0	1/2	0,09	1700(200)
Al1	$3a$	0	0	0	1	89(15)
Al2	$6c$	0	0	0,3500(1)	1	107(12)
Al3	$18h$	0,1676(3)	$-x$	0,9291(1)	1	136(9)
Al4	$6c$	0	0	0,4514(1)	1	110(12)
O1	$18h$	0,1550(8)	$-x$	0,0338(2)	1	115(16)
O2	$6c$	0	0	0,2960(3)	1	80(20)
O3	$6c$	0	0	0,0961(3)	1	100(30)
O4	$18h$	0,1658(8)	$-x$	0,2353(2)	1	123(16)
O5	$3b$	0	0	1/2	1	840(140)

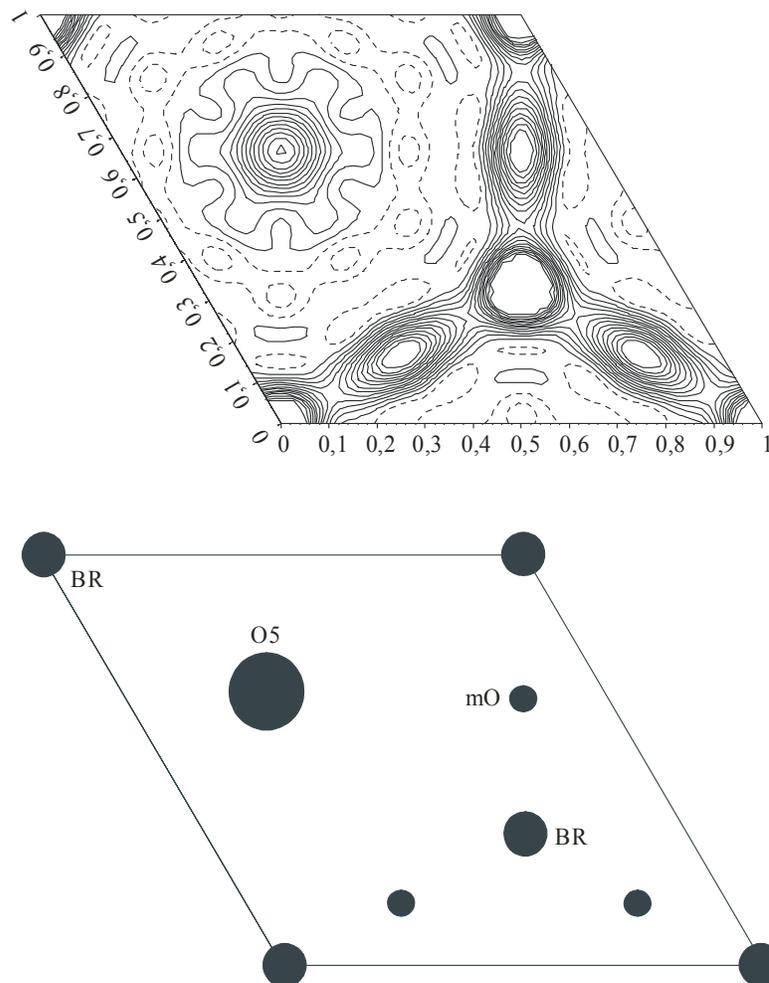
**Tabelle 8.3** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Eu1	360(20)	360(20)	200(30)	0	0	178(12)
Eu2	1350(150)	4900(600)	70(50)	180(130)	90(60)	2500(300)
Al1	40(20)	40(20)	180(30)	0	0	21(11)
Al2	95(17)	95(17)	130(20)	0	0	47(8)
Al3	99(13)	99(13)	226(16)	3(6)	-3(6)	62(13)
Al4	59(17)	59(17)	210(30)	0	0	30(8)
O1	70(30)	70(30)	170(30)	11(13)	-11(13)	0(30)
O2	50(40)	50(40)	150(50)	0	0	24(19)
O3	130(40)	130(40)	50(50)	0	0	60(20)
O4	70(20)	70(20)	200(30)	-12(13)	12(13)	20(30)
O5	1200(200)	1200(200)	50(100)	0	0	620(110)

**Tabelle 8.4** *Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ .*

Eu1–O3 (1x)	282,2(12)
Eu1–O4 (3x)	264,7(9)
Eu1–O5 (3x)	324,9(2)
Eu2–O3 (2x)	297,4(9)
Eu2–O4 (4x)	291,5(6)
Eu2–O5 (2x)	280,0(2)
Al1–O1 (6x)	192,1(7)
Al2–O1 (3x)	183,3(8)
Al2–O2 (1x)	191,2(12)
Al3–O1 (2x)	204,6(6)
Al3–O2 (1x)	199,8(7)
Al3–O3 (1x)	185,3(6)
Al3–O4 (2x)	187,2(5)
Al4–O4 (3x)	177,4(8)
Al4–O5 (1x)	171,8(5)

Auch hier zeigt sich, daß der ursprüngliche Natriumgehalt der  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle entscheidend für die Lagenbesetzung ist. Frühere Untersuchungen an  $\text{Eu-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen haben eine fast ausschließliche Besetzung der mO-Lage durch Europium ergeben [129], da dort Kristalle mit einem hohen ursprünglichen Natriumgehalt verwendet wurden. Hier in  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$  besetzen die Europiumionen zu 67,9% die kleinere BR-Lage und zu 32,1% die mO-Lage. Aus der Elektronendichtekarte (Abbildung 8.1) und Tabelle 8.3 geht hervor, daß innerhalb der Leitungsschicht eine starke Auslenkung der Leitungsschichtkationen und -anionen vorliegt. Die Elektronendichten von Eu2 in der mO-Lage verschmieren praktisch mit denen von Eu1 in der BR-Lage. Von einer Lokalisierung der Europiumionen auf die beiden kristallographisch unterschiedlichen Positionen kann daher nicht mehr gesprochen werden. Auch ist zu erkennen, daß das Sauerstoffion O5 in fast alle Richtungen gleichmäßig ausgelenkt ist. Diese beiden Beobachtungen könnten ein Hinweis auf eventuelle Ionenleitung bei nicht allzu hohen Temperaturen sein, welches möglicherweise mit dem Vorliegen zweiwertiger Europiumionen zusammenhängt.



**Abbildung 8.1** Elektronendichtekarte ( $\rho_{obs}$ ) der Leitungsschicht ( $z = 1/6$ ) von  $Eu_{0,65}Mg_{0,67}Al_{10,33}O_{17}$ . Die Konturintervalle betragen  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Eine schematische Darstellung der besetzten Lagen ist darunter angegeben.

## 8.2 Magnetische Messungen

Fein gemörserte Proben von  $Eu\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen werden im Temperaturbereich von 1,7 – 300 K bei magnetischen Feldstärken ( $H$ ) von 1 und 2 kOe mit dem SQUID-Magnetometer vermessen. Die gemessenen Suszeptibilitätswerte sind praktisch feldstärkeunabhängig und sind in Abbildung 8.2 wiedergegeben. Magnetische Messungen sollen Aufschluß darüber geben, wieviel zweiwertiges Europium in den dargestellten Kristallen vorliegt. Verfeinerungen der berechneten Werte bezüglich der Lagenbesetzung

und der Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  können hier nicht vorgenommen werden, da wegen des Vorliegens von  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  zu viele Parameter zu bestimmen wären. Für  $\text{Eu}^{3+}$  werden theoretische Werte mit Hilfe ligandenfeldtheoretischer Rechnungen unter Anwendung des Angular-Overlap-Modells für die beiden unterschiedlichen Lagen berechnet und danach gemittelt, da ein BR/mO-Besetzungsverhältnis von 50:50 angenommen wird.

Die Elektronenwechselwirkungsparameter  $F_2$ ,  $F_4$  und  $F_6$  sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\zeta$  (s. Tabelle 8.5) werden der Literatur entnommen [130]. Die  $e_\sigma$ - und  $e_\pi$ -Werte für die mO-Lage werden von  $\text{Sm}^{3+}$  [131] übernommen ( $\text{Eu2(mO)} - \text{O}$ ), die entsprechenden Werte für die BR-Lage ( $\text{Eu1(BR)} - \text{O}$ ) mit der  $d^7$ -Abstandsabhängigkeit umgerechnet (s. Tabelle 8.6).

**Tabelle 8.5** Parameter  $F_2, F_4, F_6, \zeta$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und der Basissatz für die jeweiligen Anpassungsrechnungen bei  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ .

<b>Eu<sup>3+</sup></b>	
$F_2$	401
$F_4$	55,4
$F_6$	6,1
$\zeta$	1320
Basissatz	<sup>7</sup> F

**Tabelle 8.6** AO-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] für  $\text{Eu-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>6</sup>.

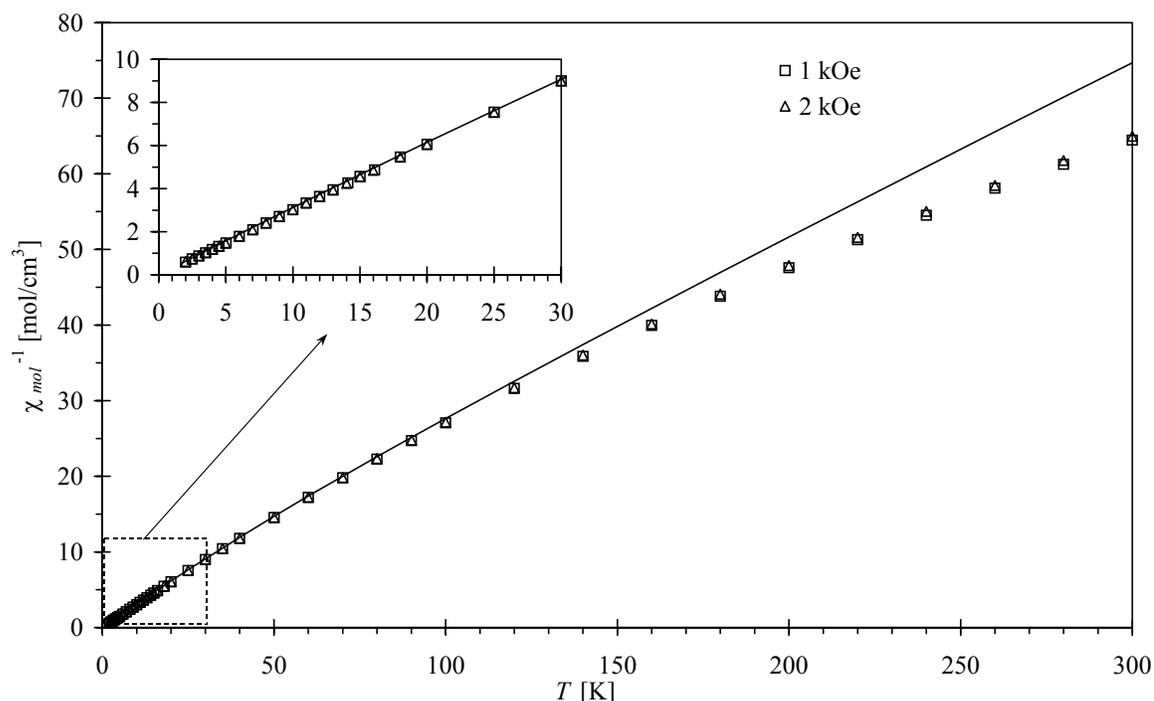
	$e_\sigma$	$e_\pi$
Eu1 (BR) – O <sub>S</sub>	567	239
Eu1 (BR) – O <sub>L</sub>	201	42
Eu2 (mO) – O <sub>S</sub>	298	129
Eu2 (mO) – O <sub>L</sub>	578	122

<sup>6</sup> O<sub>L</sub> = Leitungssauerstoffatome (O5), O<sub>S</sub> = Spinellblocksauerstoffatome (O3, O4)

Die Suszeptibilitätswerte von  $\text{Eu}^{2+}$  werden gemäß der Formel

$$\chi = \frac{\mu^2}{2,828 \cdot T} \quad (41)$$

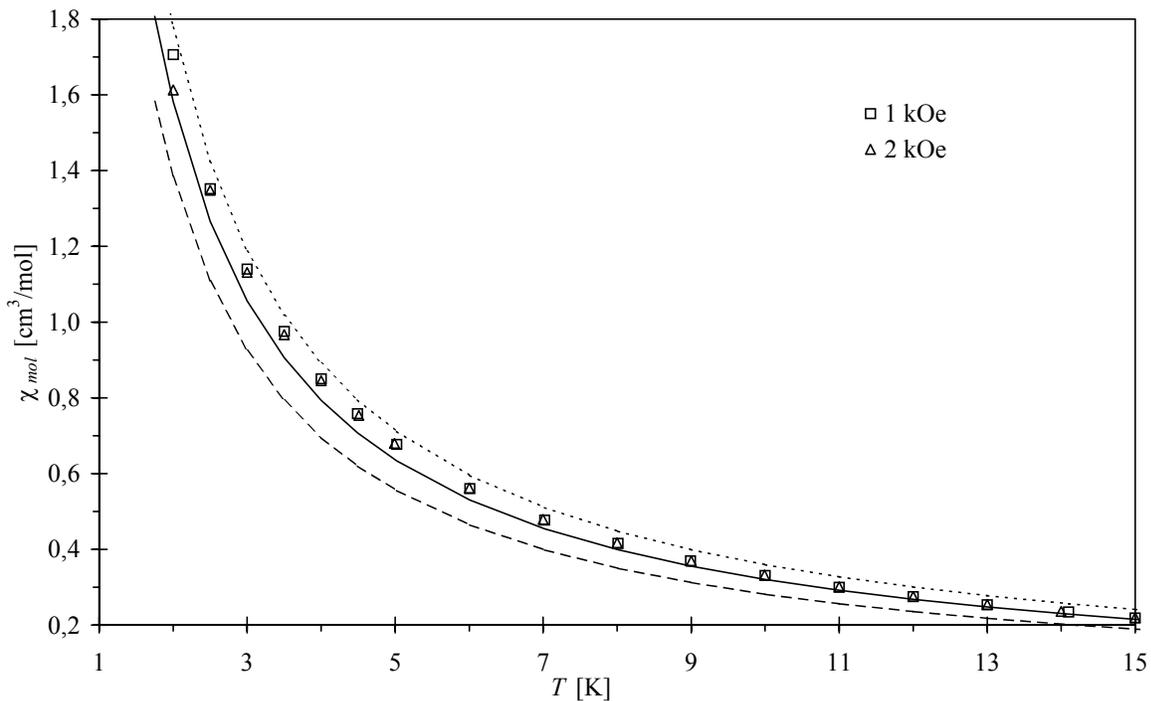
berechnet, da es sich hier isoelektronisch zu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $\mu = 7,94 \mu_B$  [132]) um reines CURIE-Verhalten handelt.



**Abbildung 8.2** Beobachtete reziproke magnetische Suszeptibilitätswerte für  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken und berechnete Werte für 40%  $\text{Eu}^{2+}$ -Anteil (-).

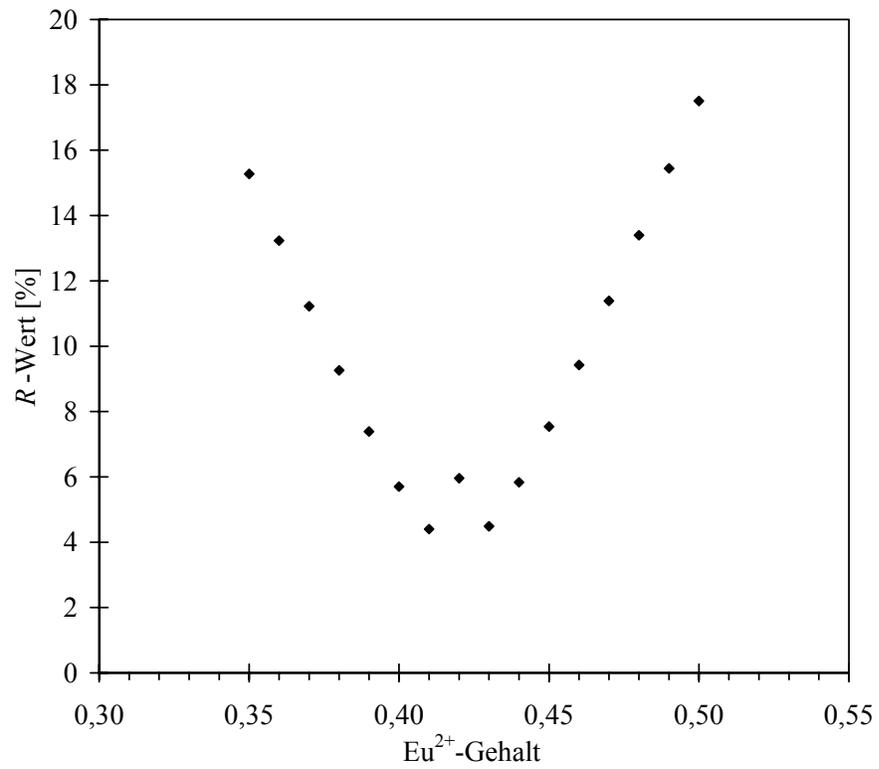
Die beiden berechneten Kurven für  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  werden nun für unterschiedliche Kationenverhältnisse aufsummiert, wodurch man für die unterschiedlichen Zusammensetzungen jeweils einen Datensatz von magnetischen Suszeptibilitätswerten erhält. Ein Vergleich der beobachteten und berechneten Werte (für 40%  $\text{Eu}^{2+}$ -Anteil) der reziproken magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 8.2 wiedergegeben. Sowohl graphisch als auch rechnerisch läßt sich das Verhältnis bestimmen, bei der die Abweichung der berechneten von den gemessenen Suszeptibilitätswerten am geringsten ist. Die gemessenen Suszeptibilitätswerte bei 1 und 2 kOe sind für den Tieftemperaturbereich in

Abbildung 8.3 zusammen mit den berechneten Werten, der Übersicht halber nur für drei unterschiedliche  $\text{Eu}^{2+}$ -Anteile, graphisch dargestellt.



**Abbildung 8.3** Beobachtete magnetische Suszeptibilitätswerte für  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$  bei verschiedenen Feldstärken und berechnete Werte für 35% (- - -), 40% (—) und 45% (.....)  $\text{Eu}^{2+}$ -Gehalt.

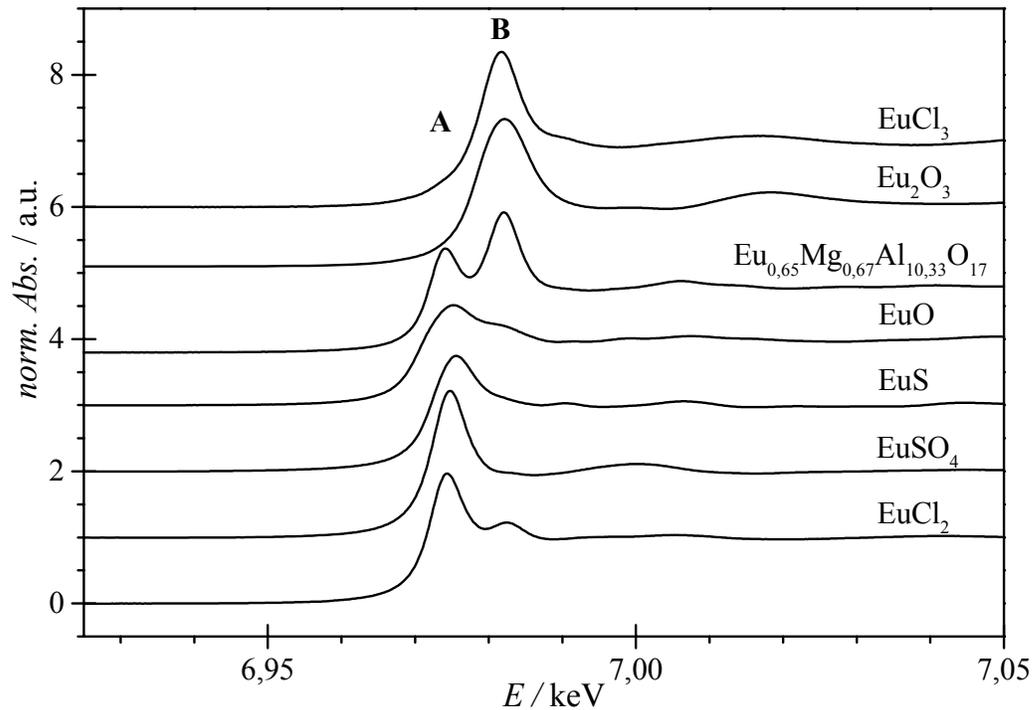
Aus dieser Abbildung geht hervor, daß der  $\text{Eu}^{2+}$ -Anteil zwischen 40 und 45% liegt. Um die Übereinstimmung der gemessenen Suszeptibilitätswerte mit den unterschiedlich simulierten Zusammensetzungen zu bestimmen, werden die  $R$ -Werte für die Anpassung der berechneten an die gemessenen Werte in Abbildung 8.4 dargestellt. Der Gehalt an  $\text{Eu}^{2+}$  läßt sich danach mit  $42 \pm 3\%$  angeben.



**Abbildung 8.4** *R*-Werte für Anpassungsrechnungen für die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ .

### 8.3 XANES-Messungen

Um die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen mit einer anderen physikalischen Methode zu bestätigen, wird der Anteil von  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  mittels XANES-Spektroskopie an der  $\text{EuL}_{\text{III}}$ -Kante bestimmt <sup>7</sup>. Dazu muß zunächst eine Referenzsubstanz für  $\text{Eu}^{2+}$  gefunden werden. Alle vorhandenen und käuflich zu erwerbenden Proben enthalten einen nicht unerheblichen Anteil  $\text{Eu}^{3+}$ . Für Referenzmessungen (vgl. Abbildung 8.5) ist  $\text{EuSO}_4$  geeignet, das kein  $\text{Eu}^{3+}$  enthält <sup>8</sup>.

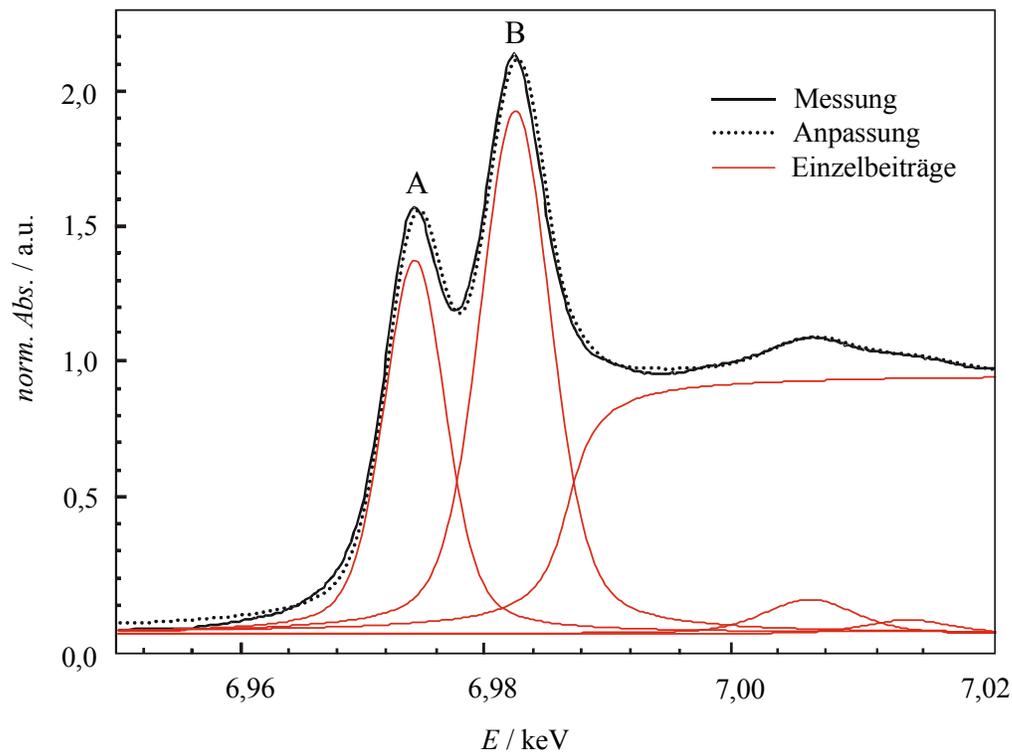


**Abbildung 8.5**  $\text{EuL}$ -XANES-Spektrum von  $\text{Eu-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Vergleich zu den Spektren der Referenzsubstanzen  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuO}$ ,  $\text{EuSO}_4$ ,  $\text{EuS}$  und  $\text{EuCl}_2$ .

<sup>7</sup> Die Messungen und Auswertungen sind von Frau Dr. M. Hartl, Universität Hannover, vorgenommen worden.

<sup>8</sup>  $\text{EuSO}_4$  wurde von Herrn Dr. M. Wickleder, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, synthetisiert.

Abbildung 8.5 zeigt das XANES- $L_{III}$ -Spektrum von  $\text{Eu}^{2+/3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  zusammen mit den Referenzproben  $\text{EuCl}_3$  (99,99%, *Aldrich Chem.*, Milwaukee, USA) und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99,99%, *Strem Chem.*, Newburyport, USA) für dreiwertiges Europium sowie  $\text{EuO}$  (AG Prof. Schülke, FB Physik der Universität Dortmund),  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuCl}_2$  (99,99%, *Aldrich Chem.*, Milwaukee, USA) und  $\text{EuSO}_4$  (99,9%, Dr. M. Wickleder, Universität Köln) für zweiwertiges Europium. Die beiden Vorkantenbanden **A** bei 6,974 keV (für  $\text{Eu}^{2+}$ ) und **B** bei 6,982 keV (für  $\text{Eu}^{3+}$ ) werden durch einen dipolerlaubten  $2p \rightarrow 5d$  elektronischen Übergang hervorgerufen. Die Besetzungsdichte der 5d-Orbitale von  $\text{Eu}^{2+}$  mit  $4f^7 5d^0 6s^0$ -Konfiguration und von  $\text{Eu}^{3+}$  mit  $4f^6 5d^0 6s^0$ -Konfiguration ist gleich groß, nur die energetische Lage der Orbitale und somit die Lage der erzeugten Vorkantenbanden ist verschieden. Aus dem Vergleich der Probe mit den Referenzsubstanzen geht hervor, daß sowohl  $\text{Eu}^{2+}$  als auch  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Eu-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  vorhanden sind. In diesem Fall kann die prozentuale Verteilung nicht einfach durch Linearkombination der Referenzspektren ermittelt werden, da sich die Banden in ihren Halbwertsbreiten unterscheiden und damit nicht vergleichbar sind. Eine Bestimmung ist aber über das Flächenverhältnis der beiden unterschiedlichen Vorkantenbanden möglich, da diese energetisch weit genug voneinander entfernt sind. Das XANES-Spektrum der Probe wird hierzu in einzelne Beiträge zerlegt und diese Beiträge mit mathematischen Funktionen angepaßt.



**Abbildung 8.6**  $\text{EuL-XANES-Spektrum}$  von  $\text{Eu-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit der angepassten Absorptionskante.

Das aufgenommene XANES-Spektrum für  $\text{Eu}^{2+/3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist in Abbildung 8.6 als dicke Linie dargestellt. Darüber liegen das simulierte Spektrum (gepunktete Linie), welches sich als Summe aus den Einzelbeiträgen der einzelnen Funktionen (dünnere Linien) ergibt. Die beiden Vorkantenpeaks A ( $\text{Eu}^{2+}$ ) und B ( $\text{Eu}^{3+}$ ) werden jeweils durch eine Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben ( $f(x)=\alpha\cdot G+(1-\alpha)\cdot L$  (mit  $G$  = Gauss- und  $L$  = Lorentzfunktion)). Die Absorptionskante wurde mit einer *arctan*-Funktion charakterisiert. Das beste Anpassungsergebnis ist in Abbildung 8.6 graphisch dargestellt, die Anpassungsparameter sind in Tabelle 8.7 zusammengestellt. Aus vielen Anpassungsversuchen kann der Fehler auf 10% geschätzt werden. In der Probe liegt Europium hiernach zu 38% als  $\text{Eu}^{2+}$  und zu 62% als  $\text{Eu}^{3+}$  vor, was im Einklang mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen steht.

**Tabelle 8.7** *Ergebnisse der XANES Anpassung mit Angabe zu den Parametern für die Pseudo-Voigt-Funktionen.*

	<b>Peaklage</b>	<b>Halbwertsbreite</b>	<b>Peakfläche</b>	<b>Peakprofil</b>	<b>Flächenanteil</b>
Eu <sup>2+</sup>	6,9736 keV	0,0067 keV	9,84·10 <sup>3</sup>	$\alpha=0,69$	38%
Eu <sup>3+</sup>	6,9816 keV	0,0077 keV	15,95·10 <sup>3</sup>	$\alpha=0,69$	62%



## 9 Austauschversuche von $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Ytterbium- und Lutetiumtrichlorid

Wie bereits in Abschnitt 6.3 beschrieben, sind die Reaktionsbedingungen des Ionenaustausches (hohe Temperaturen und lange Austauschzeiten) der Kristallqualität der in die Schmelze eingebrachten  $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle nicht förderlich. Im Falle des Austausches mit  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$ ) konnten keine brauchbaren ausgetauschten  $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle erhalten werden, da sie sich aufgrund der hohen Temperaturen trüben und zerbrechen. Beim Austausch mit Ytterbium- und Lutetiumtrichlorid finden aufgrund der hohen Temperaturen Reaktionen des Trichlorids mit der Quarzglaswand statt.

### 9.1 Ytterbiumchloridsilicat $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$

$\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle werden 23 Stunden einer  $880^\circ\text{C}$  heißen Schmelze von  $\text{YbCl}_3$  ausgesetzt. An der Außenseite des Platinetzes finden sich klare farblose Plättchen des Chloridorthosilicates  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ , die durch Reaktion mit der Quarzglaswand entstehen. Dieses Lanthanidsilicat ist bereits seit 1973 bekannt und durch Einkristallaufnahmen charakterisiert worden [133]. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine vollständige Einkristallstrukturlösung unter besonderer Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter durchgeführt.

#### 9.1.1 Röntgenographische Untersuchungen

Von den farblosen dünnen Plättchen wird ein optisch klares Exemplar ausgewählt und mit Zapronlack auf einem Goniometerkopf fixiert. Die Auswertung der röntgenographischen Daten führt in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  zu einer akzeptablen Strukturlösung. Nach der anisotropen Verfeinerung betragen die Gütefaktoren des Strukturmodells  $R_1 = 4,2\%$  und  $wR_2 = 9,8\%$ . Im folgenden sind die Daten der Kristallstrukturanalyse wiedergegeben (Tabelle 9.1 und Tabelle 9.2) Die gefundenen

Strukturparameter stimmen praktisch mit denen der früheren Kristallstrukturbestimmung [133] überein. In Tabelle 9.3 sind die anisotropen Auslenkungsparameter zusammengestellt. Einige interatomare Abstände sind in Tabelle 9.4 aufgeführt.

**Tabelle 9.1** Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für Yb<sub>3</sub>Cl[SiO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

Summenformel	Yb <sub>3</sub> Cl[SiO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterparameter	$a = 674,30(14)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1758,8(3)\text{pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 613,31(11)\text{pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$727,4(2) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte	6,746 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	38,967 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1276
Kristallabmessungen	0,204 · 0,204 · 0,030 mm <sup>3</sup>
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )
Winkelbereich	2,32° bis 26,22°
<i>hkl</i> -Bereich	±8; ±21; ±7
Zahl der gemessenen Reflexe	9379
Zahl der unabhängigen Reflexe	752
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	663
Interner <i>R</i> -Wert	0,0830
Absorptionskorrektur	numerisch
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66] X-RED, X-SHAPE [75]
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	68
Goof	1,144
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0377$ ; $wR_2 = 0,0960$
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0417$ ; $wR_2 = 0,0975$
Extinktionskoeffizient $\epsilon$	0,0042(3)
Restelektronendichten min. / max.	$-2,910 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$ / $3,188 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

**Tabelle 9.2** Wyckoff-Symbole, Lageparameter, Besetzungsfaktoren (s.o.f.) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ .

Atom	Lage	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$U_{\text{äq}}$
Yb1	$8d$	0,0128(1)	0,0903(1)	0,1273(1)	1	64(3)
Yb2	$4c$	0,2900(1)	1/4	0,8844(2)	1	69(3)
Si	$8d$	0,0207(6)	0,0993(2)	0,6215(7)	1	37(8)
O1	$8d$	0,0083(14)	0,0306(6)	0,7951(17)	1	30(20)
O2	$8d$	0,1952(17)	0,0944(6)	0,4432(19)	1	90(20)
O3	$8d$	0,3274(17)	0,1172(7)	0,0344(18)	1	100(20)
O4	$8d$	0,0301(16)	0,1778(6)	0,7712(19)	1	80(20)
Cl	$4c$	0,0357(9)	1/4	0,2355(10)	1	122(11)

**Tabelle 9.3** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ .

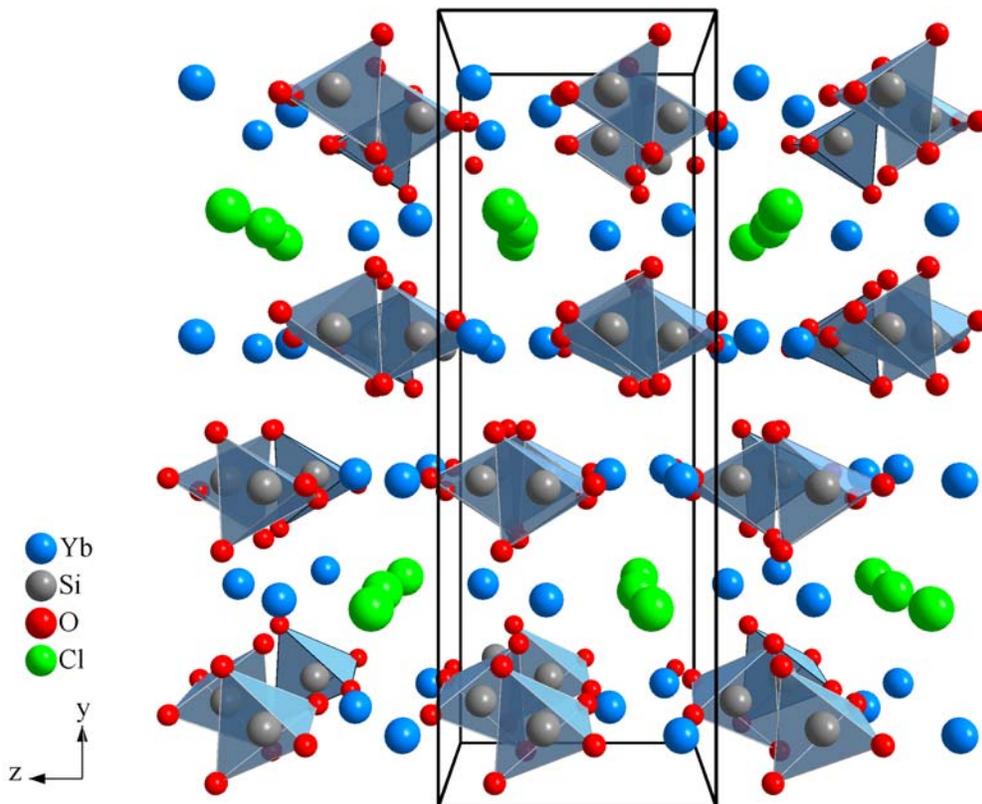
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Yb1	50(4)	81(4)	59(4)	0(3)	-1(2)	-2(2)
Yb2	59(5)	74(5)	73(5)	0	7(4)	0
Si	60(19)	16(18)	30(20)	5(15)	4(15)	15(14)
O1	10(30)	50(40)	40(40)	10(30)	20(30)	10(30)
O2	70(40)	120(40)	90(40)	0(30)	70(30)	-10(30)
O3	120(50)	140(60)	50(50)	-30(50)	-10(50)	10(50)
O4	50(40)	120(40)	80(40)	-30(40)	-10(30)	-20(30)
Cl	150(30)	100(20)	110(30)	0	60(20)	0

**Tabelle 9.4** Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{pm}$ ] in  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ .

Yb1–O1	218,2(11)
Yb1–O1	229,2(11)
Yb1–O2	218,6(11)
Yb1–O2	229,6(12)
Yb1–O3	224,7(11)
Yb1–O3	246,8(11)
Yb1–O4	267,4(12)
Yb1–Cl	289,1(2)
Yb1–Lu1	220,9(4)
Yb2–O4 (2x)	226,8(11)
Yb2–O4 (2x)	227,3(11)
Yb2–O3 (2x)	252,3(12)
Yb2–Cl	275,2(6)
Yb2–Cl	286,0(6)

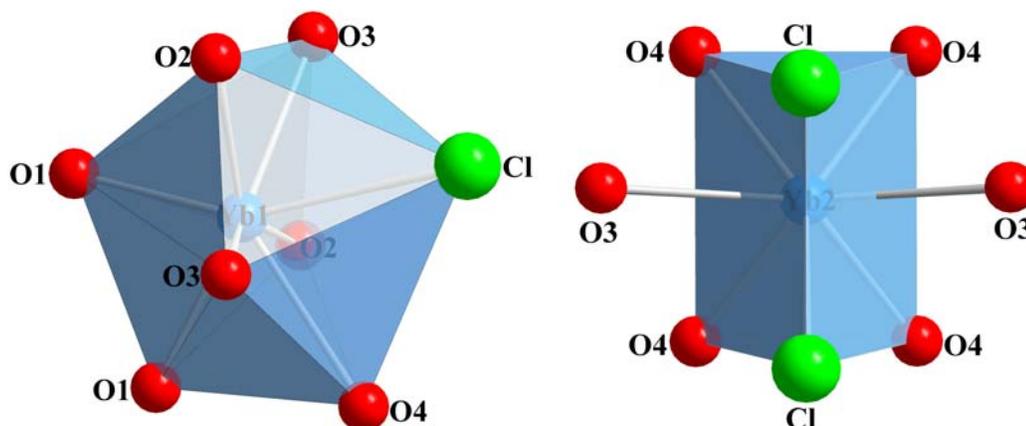
### 9.1.2 Strukturbeschreibung

$\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$ . Die Struktur (vgl. Abbildung 9.1) lässt sich aufgebaut denken als eine Abfolge von  $(\text{Yb}_2\text{Cl})_n^{2n+}$ -Schichten und  $(\text{Yb}_1\text{SiO}_4)_n^n$ -Doppelschichten, die sich entlang  $[010]$  abwechseln.



**Abbildung 9.1** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ , die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Die Koordinationszahlen für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Ytterbiumionen beträgt jeweils 8. Während Yb1 als Koordinationspolyeder ein Trigondodekaeder aus 7 Sauerstoff- und einem Chloridion aufweist, ist Yb2 durch ein zweifach überkapptes trigonales Prisma von sechs Sauerstoff- und zwei Chloridionen umgeben (vgl. Abbildung 9.2).



**Abbildung 9.2** Koordinationspolyeder um Yb1 (links) und Yb2 (rechts).

## 9.2 Lutetiumdisilicat $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Bei dem Versuch,  $\text{Lu}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  herzustellen, entstehen keine zur Charakterisierung verwendbaren ausgetauschten  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle. Statt dessen fallen farblose klare säulenartige Kristalle von Lutetiumdisilicat,  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , aus der  $\text{LuCl}_3$ -Schmelze an. Sie entstehen durch Reaktion von  $\text{LuCl}_3$  mit der Quarzglaswand bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  nach 23 Stunden.

### 9.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Bei Raumtemperatur wird ein Kristall des Lutetiumdisilicates auf dem IPDS röntgenographisch vermessen und die Daten einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die Verfeinerung in der Raumgruppe  $C2/m$  führt zu einem  $R_1$ -Wert von 1,9%. Nachfolgend sind alle Daten der Kristallstrukturanalyse in tabellarischer Form (Tabelle 9.5, Tabelle 9.6 und Tabelle 9.7) zusammengestellt. Einige interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 9.8 bzw. Tabelle 9.9 aufgeführt.

**Tabelle 9.5** Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für Lu<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].

Summenformel	Lu <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Gitterparameter	$a = 676,2(2)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 883,5(3)\text{pm}$ $\beta = 101,99(4)^\circ$ $c = 471,13(15)\text{pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$275,31(16) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte	$3,125 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$18,034 \text{mm}^{-1}$
F(000)	226
Kristallabmessungen	$0,185 \cdot 0,0555 \cdot 0,0259 \text{mm}^3$
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )
Winkelbereich (2 $\theta$ )	$7,7^\circ$ bis $56,1^\circ$
<i>hkl</i> -Bereich	$\pm 8; \pm 11; \pm 6$
Zahl der gemessenen Reflexe	2823
Zahl der unabhängigen Reflexe	331
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	311
Interner R-Wert	0,0519
Absorptionskorrektur	numerisch
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66] X-RED, X-SHAPE [75]
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	32
Goof	1,198
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0193; wR_2 = 0,0446$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0216; wR_2 = 0,0451$
Extinktionskoeffizient $\epsilon$	$0,0168(11)$
Restelektronendichten min. / max.	$-2,266 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3} / 1,349 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

**Tabelle 9.6** Wyckoff-Symbole, Lageparameter, Besetzungsfaktoren (s.o.f.) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für Lu<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{äq}}$
Lu	4g	1/2	0,8072(1)	0	1	39(2)
Si	4i	0,7196(3)	1/2	0,4121(6)	1	31(5)
O1	2c	1/2	1/2	1/2	1	140(20)
O2	4i	0,8832(9)	1/2	0,7156(15)	1	60(12)
O3	8j	0,7367(6)	0,6510(5)	0,2200(11)	1	52(9)

**Tabelle 9.7** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für Lu<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Lu	11(2)	41(2)	64(3)	0	3(1)	0
Si	26(10)	47(10)	35(13)	0	-5(8)	0
O1	40(20)	240(50)	170(60)	0	50(40)	0
O2	50(30)	70(30)	70(30)	0	-20(20)	0
O3	29(19)	57(18)	70(30)	25(18)	2(16)	7(16)

**Tabelle 9.8** Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{pm}$ ] in Lu<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].

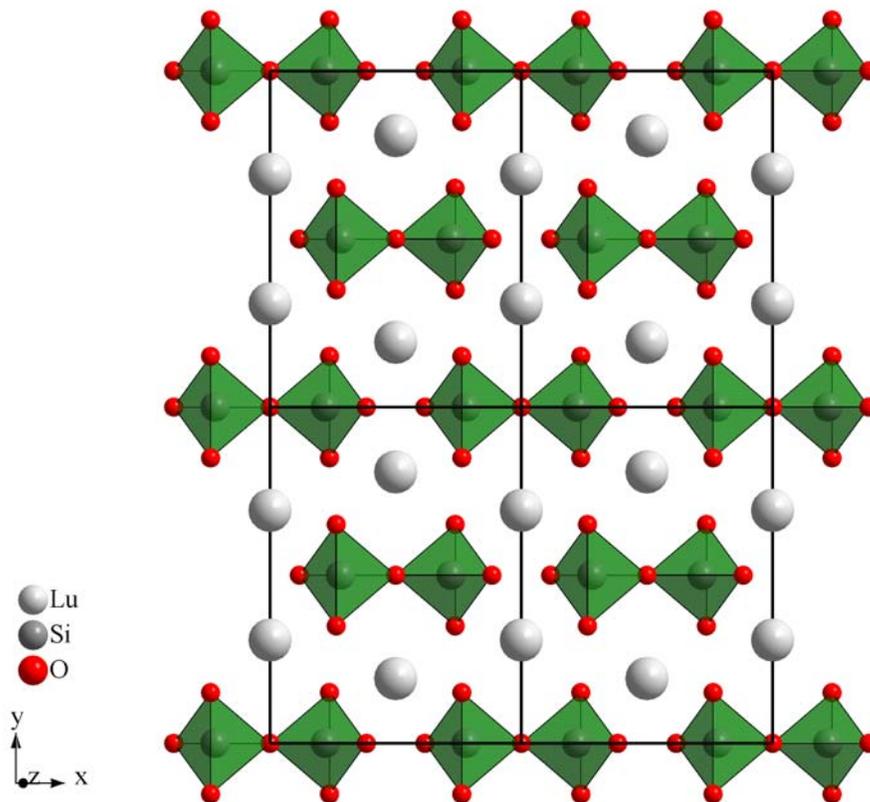
Lu–O3 (2x)	220,3(4)
Lu–O2 (2x)	220,9(4)
Lu–O3 (2x)	226,9(5)
Si–O2	161,6(7)
Si–O1	162,2(2)
Si–O3 (2x)	162,9(5)
O1–Si	162,2(2)
O2–Lu (2x)	220,9(4)
O3–Lu	226,9(5)

**Tabelle 9.9** Ausgewählte Winkel [ $^\circ$ ] aus Abbildung 9.4 in Lu<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].

O3–Lu1–O3	102,4(2)
O3–Lu1–O2 (2x)	154,4(2)
O3–Lu1–O2 (2x)	93,7(2)
O2–Lu1–O2	79,1(3)
O3–Lu1–O3 (2x)	75,8(2)
O2–Lu1–O3 (2x)	79,2(2)
O2–Lu1–O3	86,3(2)
O3–Lu1–O3 (2x)	116,7(2)
O2–Lu1–O3	86,3(2)
O3–Lu1–O3	161,2(2)
O2–Si1–O1	105,6(3)
O1–Si1–O3 (2x)	108,4(2)
O2–Si1–O3 (2x)	112,1(2)
O3–Si1–O3	109,9(4)
Si1–O1–Si1	180,0
Si1–O2–Lu1(2x)	129,0(1)
Lu1–O2–Lu1	100,9(3)
Si1–O3–Lu1	130,2(3)
Si1–O3–Lu1	122,7(2)

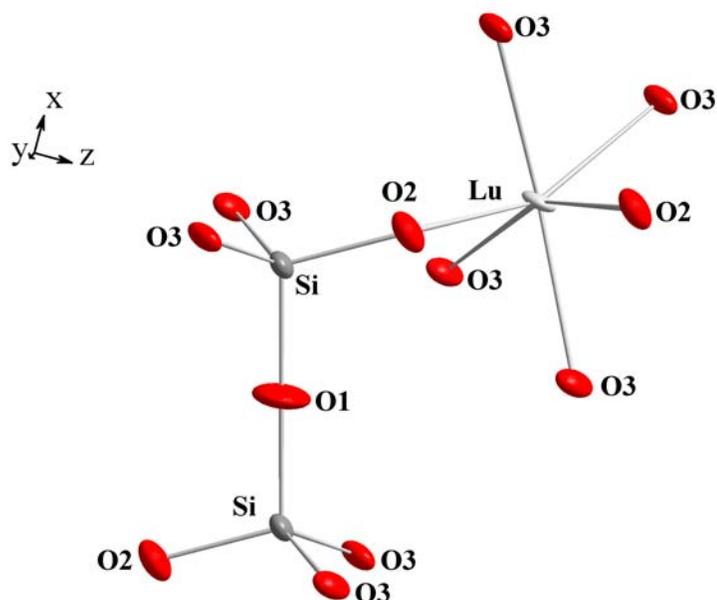
### 9.2.2 Strukturbeschreibung

Lutetiumdisilicat,  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12,  $Z=2$ ) isotyp zum Thortveitit ( $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ), wie bereits aus röntgenographischen Pulveruntersuchungen und Einkristall-Filmaufnahmen hervorgegangen ist [134]. Die Kristallstrukturparameter (z.B. Atomlagen, Auslenkungsparameter und interatomare Abstände) sind das erste Mal an Einkristallen bestimmt und verfeinert worden. Die Disilicatgruppen  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  liegen in der  $xz$ -Ebene wie aus Abbildung 9.3 hervorgeht. Die terminalen Sauerstoffatome von  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  weisen eine gestaffelte Konformation auf. Das  $\text{Lu}^{3+}$ -Ion ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben (vgl. Abbildung 9.4)



**Abbildung 9.3** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , es sind vier Elementarzellen eingezeichnet.

Die Si–O Abstände variieren zwischen 161 und 163 pm, die Lu–O Abstände liegen zwischen 220 und 226 pm. Da der Si–O–Si Winkel von  $180^\circ$  in der Disilicatgruppe durch das Symmetriezentrum festgelegt ist, müßten die thermischen Auslenkungselipsoide relativ groß sein, wenn es dort eine große Abweichung von diesem Winkel gäbe. Da der Auslenkungsparameter  $U_{\text{äq}}$  von O1 nur wenig größer ist als die der anderen Sauerstoffionen, kann hier davon ausgegangen werden, daß der Winkel nahe bei  $180^\circ$  liegt.



**Abbildung 9.4** Koordinationspolyeder um  $\text{Lu}^{3+}$  mit koordinierter  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Gruppe. Die Schwingungselipsoide stellen 95% Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit dar.



## 10 Austausch von $\text{Na}^+$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Mangandichlorid

Bislang gibt es noch keine detaillierten Strukturarbeiten auf dem Gebiet der mit Übergangsmetallen ausgetauschten  $\beta''$ -Aluminiumoxide. Das Hauptaugenmerk wurde bisher mehr auf die optischen Eigenschaften solcher Substanzen gerichtet [135]. Wie aus den vergangenen Abschnitten hervorgeht, hängt die Besetzung der BR- bzw. mO-Lagen beim Austausch mit Lanthanidionen von der Größe der eingetauschten Ionen ab. Daher ist es von Interesse, zu untersuchen, wie es sich mit dem BR/mO-Besetzungsverhältnis für die Übergangsmetallionen verhält. Hier soll stellvertretend für die d-Block-Elemente der Austausch mit  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen untersucht werden, ob ein problemloser Einbau dieser Ionen möglich ist.

Um auch hier einen nahezu vollständigen Austausch zu erreichen, werden die  $\text{Na}^+$ - $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle drei Stunden lang bei 680 °C einer  $\text{MnCl}_2$ -Schmelze ausgesetzt. Nach dem Austausch erhält man optisch klare, rosafarbene Kristalle. Diese werden auf die gleiche Art und Weise präpariert, wie in Abschnitt 6.3 auf Seite 49 beschrieben.

Mikrosondenuntersuchungen ergeben eine Zusammensetzung der Kristalle von  $\text{Na}_{0,06}\text{Mn}_{0,81}\text{Mg}_{0,57}\text{Al}_{10,40}\text{O}_{17}$ .

### 11.1 Röntgenographische Untersuchungen

An einem optisch klaren Einkristallbruchstück wird auf dem IPDS eine Intensitätsmessung durchgeführt. Die Kristallstruktur wird gemäß den Angaben auf Seite 49 verfeinert. Die röntgenographische Strukturverfeinerung liefert nach Freigabe der Besetzungsfaktoren eine Verteilung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen von 55,6% auf die kleinere BR-Lage und 44,4% auf die größere BR-Lage. Die Berechnung des  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehaltes aus dem verfeinerten Verhältnis von Kationen zu Anionen führt zu der Formel  $\text{Mn}_{0,77}\text{Mg}_{0,54}\text{Al}_{10,46}\text{O}_{17}$ . Genaue Angaben zur Strukturrechnung finden sich in Tabelle 10.1, Punktlagen, Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 10.2, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 10.3 und einige interatomare Abstände in Tabelle 10.4.

**Tabelle 10.1** Angaben zur Datensammlung und Strukturrechnung für Mn<sub>0,77</sub>Mg<sub>0,54</sub>Al<sub>10,46</sub>O<sub>17</sub>.

Summenformel	Mn <sub>0,77</sub> Mg <sub>0,54</sub> Al <sub>10,46</sub> O <sub>17</sub>	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	
Gitterparameter	$a = 560,65(7)\text{pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 560,65(7)\text{pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 3329,3(9)\text{pm}$	$\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$906,3(3) \cdot 10^6 \text{pm}^3$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	3	
Röntgenographische Dichte	3,358 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	1,783 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	895	
Kristallabmessungen	0,259 · 0,222 · 0,067 mm <sup>3</sup>	
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )	
Winkelbereich	3,67° bis 26,12°	
$hkl$ -Bereich	$\pm 6; \pm 6; \pm 40$	
Zahl der gemessenen Reflexe	4230	
Zahl der unabhängigen Reflexe	263	
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	233	
Interner $R$ -Wert	0,0559	
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66]	
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	44	
Goof	1,138	
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0656; wR_2 = 0,1821$	
$R$ -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0688; wR_2 = 0,1871$	
Restelektronendichten min. / max.	$-2,447 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3} / 1,909 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	

**Tabelle 10.2** Wyckoff-Symbole, Lageparameter, Besetzungsfaktoren (s.o.f.) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Mn}_{0,77}\text{Mg}_{0,54}\text{Al}_{10,46}\text{O}_{17}$ .

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{äq}}$
Mn1	6c	0	0	0,1789(9)	0,160(15)	1090(150)
Mn2	9d	1/2	0	1/2	0,128(10)	620(80)
Al1	3a	0	0	0	1	62(11)
Al2	6c	0	0	0,3503(1)	1	84(10)
Al3	18h	0,1673(2)	-x	0,9279(1)	1	95(9)
Al4	6c	0	0	0,4513(1)	1	105(10)
O1	18h	0,1542(4)	-x	0,0341(1)	1	137(12)
O2	6c	0	0	0,2951(2)	1	130(16)
O3	6c	0	0	0,0977(2)	1	111(17)
O4	18h	0,1638(4)	-x	0,2348(1)	1	118(14)
O5	3b	0	0	1/2	1	2400(300)

**Tabelle 10.3** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] von  $\text{Mn}_{0,77}\text{Mg}_{0,54}\text{Al}_{10,46}\text{O}_{17}$ .

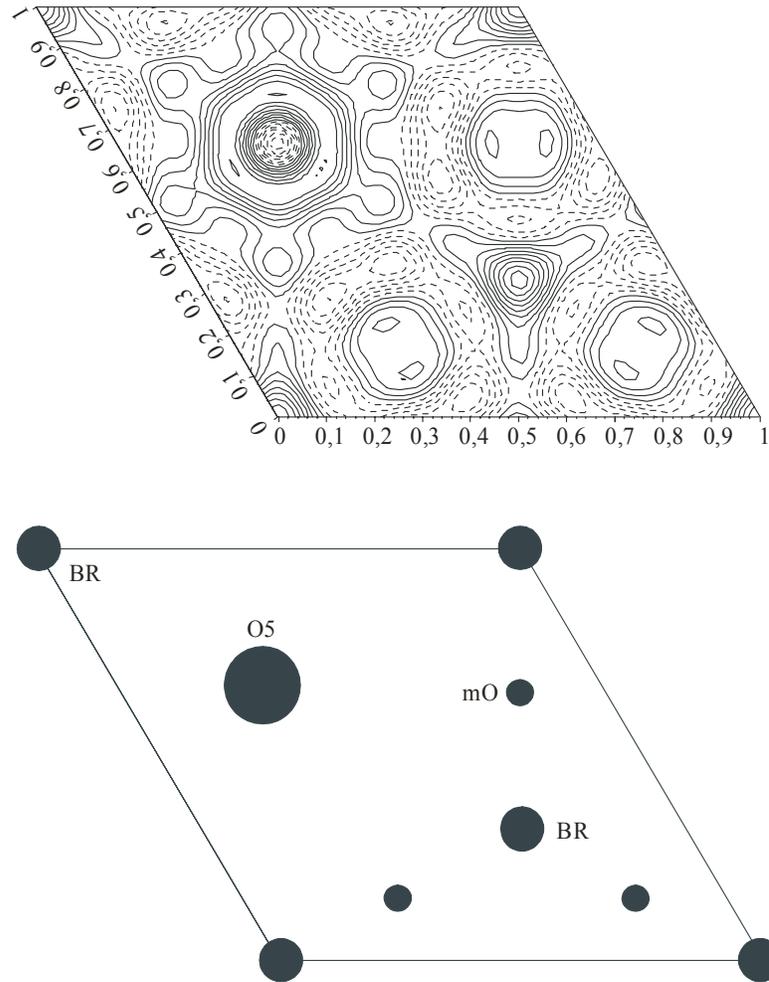
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn1	1160(180)	1160(180)	900(200)	0	0	580(90)
Mn2	250(70)	720(110)	1040(130)	100(70)	50(40)	360(50)
O5	3600(400)	3600(400)	30(90)	0	0	1800(200)
Al1	60(14)	60(14)	70(20)	0	0	30(7)
Al2	81(13)	81(13)	90(17)	0	0	40(6)
Al3	63(11)	63(11)	157(13)	-1(3)	1(3)	29(8)
Al4	117(13)	117(13)	82(16)	0	0	58(7)
O1	125(17)	125(17)	150(20)	23(7)	-23(7)	56(16)
O2	90(20)	90(20)	210(40)	0	0	44(10)
O3	110(20)	110(20)	110(40)	0	0	56(12)
O4	52(19)	52(19)	230(30)	-11(8)	11(8)	15(17)

**Tabelle 10.4** *Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in  $\text{Mn}_{0,77}\text{Mg}_{0,54}\text{Al}_{10,46}\text{O}_{17}$ .*

Mn1–O3 (1x)	269,5(1)
Mn1–O4 (3x)	245,3(2)
Mn1–O5 (3x)	326,2(1)
Mn2–O3 (2x)	280,9(7)
Mn2–O4 (4x)	277,7(5)
Mn2–O5 (2x)	280,3(1)
Al1–O1 (6x)	187,9(4)
Al2–O1 (3x)	183,0(4)
Al2–O2 (1x)	183,9(8)
Al3–O1 (2x)	201,3(3)
Al3–O2 (1x)	196,8(5)
Al3–O3 (1x)	183,5(3)
Al3–O4 (2x)	182,8(3)
Al4–O4 (3x)	176,8(4)
Al4–O5 (1x)	162,2(3)

Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung ( $\text{Mn}_{0,77}\text{Mg}_{0,54}\text{Al}_{10,46}\text{O}_{17}$ ) und der mittels Mikrosondenanalyse bestimmten ( $\text{Na}_{0,06}\text{Mn}_{0,81}\text{Mg}_{0,57}\text{Al}_{10,40}\text{O}_{17}$ ).

Wie aus Abbildung 10.1 hervorgeht, ist die Elektronendichte für alle Lagen in der Leitungsschicht stark verschmiert, was für eine lokale Fehlordnung spricht. Diese wird durch Coulombwechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen hervorgerufen. Manganionen in der BR–Lage sind in Richtung benachbarter O5 Positionen verschoben. Die Lagen der Leitungssauerstoffionen werden durch das Kationenumfeld beeinflusst, was zu den großen Auslenkungsparametern führt (vgl. Tabelle 10.2).



**Abbildung 10.1** Elektronendichtekarte ( $\rho_{obs}$ ) der Leitungsschicht ( $z = 1/6$ ) von  $Mn_{0,77}Mg_{0,54}Al_{10,46}O_{17}$ . Die Konturintervalle betragen  $1 e\text{\AA}^{-3}$ . Eine schematische Darstellung der besetzten Lagen ist darunter angegeben.

Die großen Auslenkungsparameter für  $Mn^{2+}$  könnten auch hier ein Indiz für Kationenleitung bei höheren Temperaturen sein, wie es bei  $Ln^{3+}-\beta''-Al_2O_3$  beobachtet wurde [136].

Die leichte Bevorzugung der BR-Lage durch die  $Mn^{2+}$  – im Gegensatz zu den  $Ln^{3+}$  – Ionen ( $La^{3+}$  [124],  $Pr^{3+}$  [137],  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  [138]) in  $\beta''-Al_2O_3$  ist verständlich, wenn man die Größe der eingetauschten Ionen ( $Mn^{2+} = 96 \text{ pm}$ ,  $KZ = 8$  [123]) in Betracht zieht.



## 11 Zusammenfassung

1.  $\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden durch Hochtemperatursynthese ( $T = 1680 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nach dem „flux evaporation“-Verfahren eines pulverisierten 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 Verdampfen des Flußmittels synthetisiert.
2. Die Natriumionen der  $\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden durch Ionenaustausch in Seltenerdchloridschmelzen gegen die dreiwertigen Lanthanidionen  $\text{Gd}^{3+}$  bis  $\text{Ho}^{3+}$  ausgetauscht und so die nahezu vollständig ausgetauschten Oxide  $\text{Ln}^{3+} - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) dargestellt.
3. Die Charakterisierung der  $\text{Ln}^{3+} - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle erfolgte durch röntgenographische Einkristalluntersuchungen. Die Zusammensetzung der untersuchten Kristalle ergab sich dabei zu  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  und  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$ . Besonderes Augenmerk wurde auf die Kationenverteilung in den Leitungsschichten gelegt. Hier konnte ein Zusammenhang zwischen der Ionengröße des Lanthanidions und der Besetzung der beiden kristallographisch unterschiedlichen Positionen (BR- und mO-Lage) gefunden werden. Mit kleiner werdenden Lanthanidionen wird eine zunehmend stärkere Besetzung der kleineren BR-Lage beobachtet.
4. Im Fall von  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$  wurden röntgenographische Einkristalluntersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt. Hierbei zeigte sich eine Umverteilung der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen mit steigender Temperatur aus der mO-Lage auf die kleinere BR-Lage, was mit den stärkeren Coulombwechselwirkungen bei dieser Position zu verstehen ist.
5. Von  $\text{Tb}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Dy}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  und  $\text{Ho}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{O}_{17}$  wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen in Abhängigkeit der Temperatur vorgenommen. Das magnetische Verhalten wurde mit Hilfe ligandenfeldtheoretischer Rechnungen unter Anwendung des Angular-Overlap-Modells interpretiert. Die hieraus gewonnenen Wechselwirkungsparameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  stehen im Einklang mit denen anderer Lanthanidverbindungen. Anhand der erhaltenen Werte konnten Aussagen zur lokalen

Struktur in den Oxiden gemacht werden, wobei sich Hinweise auf die Auslenkung der Leitungssauerstoffionen zu den benachbarten besetzten Kationenlagen ergaben. Das magnetische Verhalten von  $\text{Gd}_{0,46}\text{Mg}_{0,38}\text{Al}_{10,62}\text{O}_{17}$  entsprach dem eines Systems mit einem  $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand.

6.  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden einer  $\text{EuCl}_3$ -Schmelze ausgesetzt. Erhalten wurden Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Eu}_{0,65}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ , die zwei- und dreiwertiges Europium enthielten. Der  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Gehalt konnte durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen und XANES-Messungen ermittelt werden.

7. Beim Versuch des Ionenaustausches von  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{YbCl}_3$  und  $\text{LuCl}_3$  bildeten sich aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen (880 bzw. 950 °C) Einkristalle von Ytterbiumchloridorthosilicat  $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$  bzw. erstmals von Lutetiumdisilicat  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  durch Reaktion des jeweiligen Trichlorids mit der Quarzglaswand. Die Kristallstrukturen konnten anhand von röntgenographischen Einkristallmessungen verfeinert bzw. gelöst werden.

$\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit  $Z = 4$  und den Gitterkonstanten  $a = 674,30(14)$  pm,  $b = 1758,8(3)$  pm,  $c = 613,31(11)$  pm;  $\text{Lu}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12) mit  $Z = 2$  und den Gitterparametern  $a = 676,2(2)$  pm,  $b = 883,5(3)$  pm,  $c = 417,13(15)$  pm und  $\beta = 101,99(4)^\circ$ .

8. Die Natriumionen der  $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle wurden in einer  $\text{MnCl}_2$ -Schmelze durch  $\text{Mn}^{2+}$  ausgetauscht. Erstmals konnte die Struktur eines mit Manganionen ausgetauschten  $\beta''$ -Aluminiumoxids aufgeklärt werden. Der untersuchte Kristall hatte die Zusammensetzung  $\text{Mn}_{0,77}\text{Mg}_{0,54}\text{Al}_{10,46}\text{O}_{17}$ .  $\text{Mn}^{2+}$  besetzt mit 56% überwiegend die kleinere BR-Lage.

## 12 Anhang

### 12.1 Temperaturabhängige röntgenographische Einkristallmessungen an Tb<sup>3+</sup>-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	200 °C	300 °C
Kristallsystem		trigonal
Raumgruppe		$R\bar{3}m$ , $Z = 3$
Gitterparameter	$a = 562,43(9)\text{pm}$ $b = 562,43(9)\text{pm}$ $c = 3334,2(9)\text{pm}$	$a = 562,98(9)\text{pm}$ $b = 562,98(9)\text{pm}$ $c = 3336,4(9)\text{pm}$
Volumen der Elementarzelle	$913,4(3) \cdot 10^6 \text{pm}^3$	$915,8(3) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Röntgenographische Dichte	$3,509 \text{g/cm}^3$	$3,538 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$3,695 \text{mm}^{-1}$	$3,932 \text{mm}^{-1}$
F(000)	929	937
Temperatur	196 °C	308 °C
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )	
Winkelbereich	$3,67^\circ$ bis $25,86^\circ$	$3,66^\circ$ bis $25,93^\circ$
$hkl$ -Bereich	$\pm 6$ ; $\pm 6$ ; $\pm 40$	
Zahl der gemessenen Reflexe	2299	2781
Zahl der unabhängigen Reflexe	259	260
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	240	251
Interner $R$ -Wert	0,0866	0,0977
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66]	
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate, 44 verfeinerte Parameter	
GooF	1,318	1,156
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0695$ $wR_2 = 0,1967$	$R_1 = 0,0751$ $wR_2 = 0,1744$
$R$ -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0728$ $wR_2 = 0,1989$	$R_1 = 0,0764$ $wR_2 = 0,1749$
Restelektronendichten min./ max.	$-1,476 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$ $1,171 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	$-1,330 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$ $0,860 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

	400 °C	500 °C
Kristallsystem		trigonal
Raumgruppe		$R\bar{3}m, Z = 3$
Gitterparameter	$a = 562,97(9)\text{pm}$ $b = 562,97(9)\text{pm}$ $c = 3373,4(8)\text{pm}$	$a = 563,19(9)\text{pm}$ $b = 563,19(9)\text{pm}$ $c = 3365,0(8)\text{pm}$
Volumen der Elementarzelle	$925,9(3) \cdot 10^6 \text{pm}^3$	$924,3(3) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Röntgenographische Dichte	$3,508 \text{g/cm}^3$	$3,508 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$3,946 \text{mm}^{-1}$	$3,915 \text{mm}^{-1}$
F(000)	939	938
Temperatur	413 °C	489 °C
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )	
Winkelbereich	$3,62^\circ$ bis $25,78^\circ$	$3,63^\circ$ bis $25,83^\circ$
$hkl$ -Bereich	$\pm 6; \pm 6; \pm 40$	
Zahl der gemessenen Reflexe	3158	3148
Zahl der unabhängigen Reflexe	262	262
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	259	256
Interner $R$ -Wert	0,1015	0,1021
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [72] und SHELXL-97 [66]	
Verfeinerungsmethode	volle Matrix an $F^2$ , kleinste Fehlerquadrate, 44 verfeinerte Parameter	
GooF	1,260	1,171
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0760$ $wR_2 = 0,1835$	$R_1 = 0,0753$ $wR_2 = 0,1928$
$R$ -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0766$ $wR_2 = 0,1838$	$R_1 = 0,0771$ $wR_2 = 0,1943$
Restelektronendichten min./ max.	$-1,005 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$ $1,040 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	$-1,238 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$ $1,384 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$

## 12.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Abb.	Abbildung
aniso	anisotrop
AOM	Angular Overlap Modell
äq	äquivalent
Aufl.	Auflage
Bd.	Band
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cgs	centimeter gramme second = Zentimeter Gramm Sekunde
d. h.	das heißt
e	Elementarladung; in Formeln: Basis der natürlichen Logarithmen
eff	effektiv
emu	electromagnetic unit = elektromagnetische Einheit
et al.	und andere
exp	experimentell
Fa.	Firma
Gl.	Gleichung
Goof	Goodness of Fit = Gütefaktor
h k l	Millersche Indices
Hrsg.	Herausgeber
IPDS	Imaging Plate Detecting System
iso	isotrop
k (in Formeln)	Boltzmann – Konstante
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanide (Lanthan bis Lutetium), Lanthanoide (Cer bis Lutetium)
max.	maximal
min.	minimal
Oe	Oersted
PE	Polyethylen
r	Radius
R–Wert	Zuverlässigkeitsfaktor (R = residuals)
S.	Seite
s. a.	siehe auch
s.o.f.	site occupation factor = Besetzungsfaktor
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
Tab.	Tabelle
theo.	theoretisch
vgl.	vergleiche
Z	Zahl der Formeleinheiten
z. B.	zum Beispiel

### 12.3 Publikationen und CSD-Nummern

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht, bzw. zur Veröffentlichung eingereicht:

- F. Soetebier, W. Umland: Strukturchemische und magnetische Untersuchungen an  $\text{Ho}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 711.
- F. Soetebier, W. Umland: Crystal Structure of Lutetium Disilicate, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 22.
- F. Soetebier, W. Umland: Structural Chemistry and Magnetism of  $\text{Tb}^{3+}\text{-}\beta''\text{-Alumina}$ , *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 7, 1673.
- F. Soetebier, W. Umland: Structural Characterization on  $\text{Mn}^{2+}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2249.
- F. Soetebier, W. Umland: Crystal structure and magnetic properties of  $\text{Dy}^{3+}\text{-}\beta''\text{-alumina}$ , *Mat. Res. Bull.* (eingereicht).

Das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen registriert und sammelt Einkristalldatensätze als \*.cif-Dateien. Weitere Informationen zu Einkristallstrukturlösungen sind unter Angabe der folgenden Hinterlegungsnummern unter der oben genannten Adresse abrufbar.

$\text{Tb}_{0,46}\text{Al}_{10,62}\text{Mg}_{0,38}\text{O}_{17}$	412282
$\text{Dy}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{Mg}_{0,50}\text{O}_{17}$	412657
$\text{Ho}_{0,50}\text{Al}_{10,50}\text{Mg}_{0,50}\text{O}_{17}$	412075
$\text{Mn}_{0,77}\text{Al}_{10,46}\text{Mg}_{0,54}\text{O}_{17}$	412386
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	412249

### 13 Literaturverzeichnis

- [1] L.E. Saunders, R.H. White, U.S. Pat. 1.263.709, **1918**.
- [2] L.E. Saunders, R.E. White, U.S. Pat. 1.263.708, **1918**.
- [3] G.A. Rankin, H.E. Merwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 568.
- [4] G.A. Rankin, H.E. Merwin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1916**, 96, 291.
- [5] S.B. Hendricks, L. Pauling, *Z. Krist.* **1927**, 26, 303.
- [6] W.L. Bragg, C. Gottfried, J. West, *Z. Krist.* **1931**, 77, 255.
- [7] C.A. Beevers, S. Brohult, *Z. Krist.* **1936**, 77, 472.
- [8] C.A. Beevers, M.A.S. Ross, *Z. Krist.* **1937**, 97, 59.
- [9] G. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc. Jap.* **1943**, 11, 260.
- [10] G. Yamaguchi, *Dissertation*, Universität Tokio, **1954**.
- [11] J. Théry, D. Briançon, *Compt. Rend.* **1962**, 254, 2782.
- [12] J. Théry, D. Briançon, *Rev. Hautes Temp. Réfract.* **1964**, 1, 221.
- [13] G. Yamaguchi, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1968**, 41, 93.
- [14] M. Bettman, C.R. Peters, *J. Phys. Chem* **1969**, 73, 1774.
- [15] M. Bettman, L.L. Turner, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1442.
- [16] N. Weber, A.F. Venero, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1970**, 49, 498.
- [17] J.T. Kummer, N. Weber, *Soc. Automat. Eng. Trans.* **1968**, 76, 1003.
- [18] Y.-F.Y. Yao, J.T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2451.
- [19] N. Weber, J.T. Kummer, *21. Annual Power Sources Conference* **1967**, 37.
- [20] J.L. Sudworth, A.R. Tilley, *The Sodium Sulfur Battery*, Chapman and Hall, London **1985**.
- [21] J. Coetzer, *J. Power Sources* **1986**, 18, 377.
- [22] R.J. Bones, J. Coetzer, R.C. Galloway, D.A. Teagle, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 2379.
- [23] A. van Zyl, *10th International Conference on Solid State Ionics*, Singapore **1995**, Abstracts, 284.

- [24] T. Cole, *Science* **1983**, 221, 915.
- [25] V. Heinzl, F. Huber, W. Pepler, H. Will, *Key Eng. Mat.* **1991**, 59/60, 119.
- [26] J. Kiwi, K. Ravindranthan Thampi, M. Grätzel, *Solid State Ionics* **1991**, 48, 123.
- [27] E.H. Fowles, J.A. Labinger, J.L. Beauchamp, B. Fultz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7393.
- [28] A. Huerland, R. Moos, R. Mueller, C. Plog, U. Simon, *Sensors and Actuators* **2001**, B 77, 287.
- [29] A. Huerland, R. Moss, A. Kayser, C. Plog, Deutsches Patent DE 19861087 A1 24 Feb **2000**, 8.
- [30] B. Dunn, G.C. Farrington, *Solid State Ionics* **1983**, 9/10, 223.
- [31] 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.* **1986**, 65, 231.
- [32] G.C. Farrington, B. Dunn, J.O. Thomas, *Appl. Phys.* **1983**, A 32, 159.
- [33] M. Jansen, A. Alfrey, O.M. Stafsudd, B. Dunn, D.L. Yang, G.C. Farrington, *Opt. Lett.* **1984**, 10, 119.
- [34] J.D. Barrie, B. Dunn, O.M. Stafsudd, P. Nelson, *J. Lumin.* **1987**, 37, 311.
- [35] G. Hollingsworth, J.D. Barrie, B. Dunn, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6569.
- [36] A.P. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1602.
- [37] K.G. Frase, J.O. Thomas, G.C. Farrington, *Solid State Ionics* **1983**, 9/10, 307.
- [38] J.P. Boilot, G. Collin, P. Colomban, R. Comes, *Phys. Rev.* **1980**, B 22, 5912.
- [39] G.M. Brown, D.A. Schwinn, J.B. Bates, W.E. Brundage, *Solid State Ionics* **1981**, 5, 147.
- [40] R.M. Dell, P.Z. Moseley, *J. Power Sources* **1981**, 6, 143.
- [41] J. Liebertz, *Ber. Dt. Keram. Ges.* **1972**, 49, 288.
- [42] J.R. Walker, C.R.A. Catlow, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **1982**, 15, 6151.
- [43] M. Harata, *Mat. Res. Bull.* **1971**, 6, 461.
- [44] R.C. DeVries, W.L. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, 52, 364.

- [45] A.R. West, *Mat. Res. Bull.* **1979**, 14, 441.
- [46] G.K. Duncan, A.R. West, *Solid State Ionics* **1989**, 36, 109.
- [47] M. Aldén, *Solid State Ionics* **1986**, 20, 17.
- [48] F. Harbach, *Solid State Ionics* **1984**, 13, 53.
- [49] F. Harbach, *Silicate Industriels* **1986**, 5-6, 81.
- [50] G.C. Farrington, J.L. Briant, *Mat. Res. Bull.* **1978**, 13, 763.
- [51] G.C. Farrington, B. Dunn, *Solid State Ionics* **1982**, 7, 267.
- [52] G.C. Farrington, B. Dunn, *Europäisches Patent 0 132 321 B1*, **1987**.
- [53] S.M. Park, E.E. Hellstrom, *Solid State Ionics* **1991**, 46, 221.
- [54] F. Tietz, W. Urland, *Solid State Ionics* **1995**, 78, 35.
- [55] J. Köhler, W. Urland, *Solid State Ionics* **1996**, 86–88, 93.
- [56] H. Krischner, B. Koppelhuber–Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1994**.
- [57] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [58] E.R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1987**.
- [59] R.C. Weast Editor-in-Chief, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67<sup>th</sup> Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, **1987**, A–73.
- [60] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [61] D. Harker, *J. Chem. Phys.* **1936**, 4, 381.
- [62] D. Sayre, *Acta Cryst.* **1952**, 5, 60.
- [63] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham **1974**.
- [64] S. Haussühl, *Kristallstrukturbestimmung*, Physik–Verlag, Weinheim **1979**, 98.
- [65] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1974**, A30, 129.
- [66] G.M. Sheldrick, *SHELXL–97, A program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1997**.

- [67] P. Debye, *Ann. Phys.* **1914**, 43, 49.
- [68] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, 83, 153.
- [69] R.X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Cryst.* **1988**, C 44, 775.
- [70] International Union of Crystallography, *Acta Cryst.* **1982**, B 38, 699.
- [71] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, A program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1993**.
- [72] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97, A program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1997**.
- [73] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [74] G. Bergerhoff, *Diamond – Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Version 2.1e, **2000**.
- [75] STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996**.
- [76] A.P. Mackenzie, *Physica* **1991**, C18, 365.
- [77] S.J.B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, **1975**.
- [78] J.-L. Pouchou, F. Pichoir, *Rech Aerosp.* **1984**, 3, 13.
- [79] F. Tietz, J. Koepke, W. Urland, *J. Cryst. Growth* **1992**, 118, 314.
- [80] J. Rähler in K.A. Gschneider, Jr., L. Eyring und S. Hüfner (Ed.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 10, North-Holland, Amsterdam, 1987
- [81] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Hrsg.: F.A. Cotton, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, **1966**.
- [82] W. Urland, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 205; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1981**, 20, 210.
- [83] W. Klemm, *Magnetochemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1936**.
- [84] P. Gütlich, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 109.
- [85] M. Gouy, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1889**, 109, 935.
- [86] G. Quincke, *Ann. Phys.* **1885**, 24, 347.
- [87] G. Quincke, *Ann. Phys.* **1888**, 34, 401.
- [88] M. Faraday, *Pogg. Ann.* **1844**, 67, 400.
- [89] M. Faraday, *Pogg. Ann.* **1846**, 69, 289.

- [90] M. Faraday, *Pogg. Ann.* **1847**, 70, 283.
- [91] M. Faraday, *Pogg. Ann. Erg. Bd.* 3 **1852**, 73.
- [92] S. Broersma, *Rev. Sci. Instr.* **1949**, 20, 660.
- [93] S. Foner, *Rev. Sci. Instr.* **1959**, 30, 548.
- [94] R. L. Fagaly, *Sci. Prog.*, Oxford **1987**, 71, 181.
- [95] J.C. Gallop, *SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics*, Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York **1991**.
- [96] H. Bethe, *Ann. Phys.* **1929**, 3, 133.
- [97] H. Yamatera, *Naturwiss.* **1957**, 44, 375.
- [98] H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1958**, 31, 95.
- [99] D.S. McClure in S. Kirschner (Editor), *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, McMillan, New York **1961**.
- [100] C.E. Schäffer, *Structure and Bonding* **1968**, 5, 68.
- [101] C.E. Schäffer, C. Klixbüll Jørgensen, *Mol. Phys.* **1965**, 9, 401.
- [102] A. Heinrich, *Dissertation*, Universität Hannover, **1993**.
- [103] P.W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney **1956**.
- [104] W. Urland, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen **1980**.
- [105] A. Jones, *Comp. J.* **1970**, 13, 301.
- [106] J. Schmitz, H. Schilder, H. Lueken, *J. Alloys Comp.* **1994**, 209, 49.
- [107] W. Buckel, *Supraleitung*, 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo **1993**.
- [108] D.B. McWhan, P.D. Dernier, C. Vettier, A.S. Cooper, J.P. Remeika, *Phys. Rev. B* **1978**, 17, 4043.
- [109] Y. Sumiyoshi, M. Ushio, M. Nishimura, *NipponKagaku Kaishi* **1987**, 6, 1001.
- [110] B. Dunn, B.B. Schwarz, J.O. Thomas, P.E.D. Maorgan, *Solid State Ionics* **1988**, 28–30, 301.
- [111] J. Ings, R.F. Belt, *J. Crystal Growth* **1989**, 98, 439.

- [112] F. Tietz, W. Urland, *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 331.
- [113] A. Kahn, P. Colomban, J.P. Boilot, *J. Solid State Chem.* **1980**, *33*, 149.
- [114] W. Carillo–Cabrera, J.O. Thomas, G.C. Farrington, *Solid State Ionics* **1983**, *9 & 10*, 245.
- [115] J. Köhler, W. Urland, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 150.
- [116] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 457.
- [117] W. Urland, *Chem. Phys.* **1976**, *14*, 393.
- [118] G.R. Patzke, R. Wartchow, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 789.
- [119] W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *53*, 296.
- [120] W. Urland, *Chem. Phys.* **1979**, *38*, 407.
- [121] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, John Wiley & Sons, New York, **1968**.
- [122] M.H. Crozier, W.A. Runciman, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1392.
- [123] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751.
- [124] J. Köhler, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 231.
- [125] J. Köhler, W. Urland, *Solid State Ionics* **1996**, *86-88*, 93.
- [126] F. Tietz, W. Urland, *Solid State Ionics* **1995**, *78*, 35.
- [127] J. Köhler, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**.
- [128] O.G. Polyachenok, G.I. Novikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, *9*, 429.
- [129] W. Carillo–Cabrera, J.O. Thomas, *Solid State Ionics* **1986**, *18 & 19*, 645.
- [130] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2171.
- [131] M. Rudolph, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**.
- [132] K.H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik II*, Springer Heidelberg, **1970**.
- [133] C. Ayasse, H.A. Eick, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1140.
- [134] J. Felsche, *J. Less-Common Met.* **1970**, *21*, 1.
- [135] J.D. Barrie, B. Dunn, O.M. Stafsudd, G.C. Farrington, *Solid State Ionics* **1986**, *18 & 19*, 677.

- 
- [136] J. Köhler, N. Imanaka, W. Umland, G.-Y. Adachi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 931;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 904.
- [137] J. Köhler, W. Umland, *Solid State Chem.* **1996**, *124*, 196.
- [138] W. Carillo-Cabrera, J.O. Thomas, G.C. Farrington, *Solid State Ionics* **1988**, *28–30*,  
317.



## **Lebenslauf**

### **Persönliche Angaben**

Name	Frank Soetebier
Anschrift	Grahnstrasse 22 30165 Hannover
Geburtstag und –ort	09.08.1973 in Hannover
Staatsangehörigkeit	deutsch

### **Schulbildung**

08/79 – 07/83	Grundschule Gartenheimstraße Hannover
08/83 – 07/85	Orientierungsstufe Gartenheimstraße Hannover
08/85 – 06/92	Gymnasium Käthe–Kollwitz–Schule Hannover

### **Zivildienst**

08/92 – 10/93	Behindertenfahrdienst, Mobiler Sozialer Hilfsdienst Arbeiter Samariter Dienst, Hannover
---------------	--

### **Studium**

10/93	Immatrikulation im Fach Diplom–Chemie an der Universität Hannover
02/99	mündliche Diplomprüfungen
08/99	Diplom
seit 10/99	Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover
11/99 – 09/02	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover



Hiermit versichere ich an Eides  
statt, daß ich die vorliegende Arbeit  
selbständig verfaßt und nur die  
angegebenen Hilfsmittel verwendet  
habe.

Hannover, im Oktober 2002

