



universität
wien

MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

Optische Spektroskopie und kristallchemische
Untersuchungen an $(\text{Co,Zn})_3\text{TeO}_6$ Mischkristallen

Verfasst von

Dominik Reichartzeder, BSc.

angestrebter akademischer Grad

Master of Science (MSc.)

Wien, 2015

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt: Erdwissenschaften

Betreuerin / Betreuer: Ao. Univ.-Prof. Dr. Manfred Wildner

ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die ausgewiesenen Hilfsmittel verwendet habe. Diese Arbeit wurde daher weder an einer anderen Stelle eingereicht (z. B. für eine andere Lehrveranstaltung) noch von anderen Personen (z. B. Arbeiten von anderen Personen aus dem Internet) vorgelegt.

Wien, März 2015

Dominik Reichartzeder

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung/Abstract.....	5
1.1 Zusammenfassung.....	5
1.2 Abstract.....	6
2. Einleitung	7
3. Material und Methodik	8
3.1 Co_3TeO_6	8
3.1.1 Kristallstruktur	9
3.1.2 Co^{2+} Koordinationspolyeder.....	12
3.2 Optische Spektroskopie	13
3.2.1 Instrumentelle Realisierung.....	14
3.2.2 Absorptionsprozesse im Energiebereich der optischen Spektroskopie.....	14
3.2.3 Kristallfeldtheorie.....	15
3.2.4 Spektroskopie des zweiwertigen Kobalts.....	19
4. Instrumentelles	24
4.1 Synthese, Röntgenbeugungsmessungen.....	24
4.2 Strukturverfeinerungen.....	24
4.3 polarisierte elektronische Absorptionsspektroskopie	24
4.4 DRIFT-Messungen.....	25
4.5 Fitting der Absorptionsbanden.....	25
5. Ergebnisse	26
5.1 Kristallchemie der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe.....	26
5.1.1 Kristallstruktur Zn_3TeO_6	26
5.1.2 Änderung der Gitterparameter.....	27
5.1.3 Intrakristalline Verteilung der Me^{2+} Ionen.....	29
5.1.4 Änderungen der Me-O Bindungslängen	30
5.1.5 Änderungen der Bindungswinkel.....	34
5.1.6 Verzerrungsparameter	38
5.2 Optische Spektren am Co_3TeO_6 und an $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischkristallen.....	41
5.2.1 Polarisierte Absorptionsspektroskopie.....	41
5.2.2 DRIFT-Spektren	46
5.2.3 Fittings der Absorptionsbanden.....	49
6. Diskussion.....	56
6.1.1 Besetzungswahrscheinlichkeiten, Gitterparameter und Polyederverzerrungen.....	56
6.1.2 Koordinationswechsel der Me1 und der Me3 Position	56
7. Danksagung.....	61

Abbildungsverzeichnis.....	62
Tabellenverzeichnis.....	65
Literaturverzeichnis	66
Anhang 1, Gitterparameter der Proben der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe	70
Anhang 2, Bindungslängen/-winkel der Co-Polyeder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe....	70
Anhang 3, Literaturwerte für Bindungslängen/-winkel von CoO_4 - bzw. CoO_5 Polyedern	73
Curriculum Vitae.....	74

1. Zusammenfassung/Abstract

1.1 Zusammenfassung

Die $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe wurde kristallchemisch untersucht, polarisierte elektronische Absorptionsspektren und DRIFT-Spektren im Bereich von 35000 bis 1000 cm^{-1} wurden mit Mikroskop-Spektrometrischen Methoden aufgenommen. Die Daten aus den Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen und an Pulverproben, als auch das Probenmaterial wurden dankenswerterweise von Matthias Weil (TU Wien) zur Verfügung gestellt. Alle $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Proben unterschiedlicher x-Werte kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $C2/c$. Sowohl in der Co_3TeO_6 Struktur als auch in jener des Zn_3TeO_6 besetzen die Me^+ Ionen fünf unterschiedliche Positionen mit Koordinationszahlen 4, 5 und 6 und bilden stark verzerrte Polyeder (Becker et al. 2006; Weil 2006). Mit steigendem Zn-Gehalt wird die Tetraederposition (Me2) bevorzugt mit Zn^{2+} besetzt. Im Gegensatz zur Erstbeschreibung (Weil 2006), wird das Zn1 Ion in dieser Studie als entweder i) tetraedrisch koordiniert (maximale Bindungslänge 2.081 Å) oder ii) in einer [4+3] Koordination (Bindungslängen der drei gestreckten Bindungen: 2.635, 2.747, 2.779 Å) vorliegend interpretiert. Die polarisierten Absorptionsspektren sind komplex und zeigen, bei hohen Co-Gehalten, eine extrem starke Absorption (max. linearer Absorptionskoeffizient von Co_3TeO_6 im sichtbaren Bereich $\alpha_{\text{max}} = 8656 \text{ cm}^{-1}$). Eine atypisch geformte Absorptionsbande bei 27000 cm^{-1} und ein Transmissionsfenster zwischen 27000 und 33000 cm^{-1} treten in den polarisierten Absorptionsspektren aller Proben auf, jedoch nicht in den DRIFT-Spektren. Mit steigendem Zn-Gehalt verändert sich die Form der Spektren in einigen Bereichen stark, d.h. die Absorption wird je nach Co/Zn Verhältnis von unterschiedlichen Me Polyedern dominiert. Die stark absorbierenden scharfen Banden im Co_3TeO_6 werden hauptsächlich durch die Wechselwirkung des Tetraeders mit der elektromagnetischen Strahlung erzeugt. Durch die bevorzugte Besetzung dieser Position mit Zn^{2+} dominieren bei geringeren Co-Gehalten die Oktaeder das Absorptionsverhalten. Diese sind teilweise sehr stark und unterschiedlich verzerrt, wodurch die Auflösung der Bandenkomponenten deutlich abnimmt.

1.2 Abstract

(Co_xZn_{3-x})TeO₆ crystals were chemically investigated, polarized electronic absorption spectra of these crystals from 35000 to 1000 cm⁻¹ were obtained by microscope-spectrometric techniques. The data from the X-Ray experiments on single crystals and powder samples were kindly provided by Matthias Weil (Technical University Vienna). All measured (Co_xZn_{3-x})TeO₆ samples of different x-values crystallize isotypically in the space group C2/c. In both structures of Co₃TeO₆ and Zn₃TeO₆ the Me²⁺ ions are positioned on five different sites with coordination numbers 4, 5 and 6, forming strongly distorted polyhedrons (Becker et al. 2006; Weil 2006). With an increasing Zn-content the Zn²⁺ ion prefers the tetrahedrally (Me2) coordinated position. Contrary to the first description of Zn₃TeO₆ (Weil 2006), in this study the Zn1 either interpreted to be i) tetrahedrally coordinated (max. bond distance 2.081 Å) or ii) in [4+3] coordination (bond distance of the 3 elongated bonds: 2.635, 2.747, 2.779 Å). The polarized electronic absorption spectra are complex and show extremely high absorption for high Co-contents (max. linear absorption coefficient of Co₃TeO₆ in the visible range $\alpha_{\text{max}} = 8656 \text{ cm}^{-1}$). An atypically formed absorption band at 27000 cm⁻¹ and a following transmission window between 27000 and 33000 cm⁻¹ are only obtained at the polarized spectra but not in the DRIFT-spectra. With an increasing Zn-content the shape of the absorption spectra changes strongly in some ranges, i.e. the absorption behavior of different Zn/Co-ratios is dominated by different Me polyhedrons. The strongly absorbing, sharp absorption bands of Co₃TeO₆ are mainly dominated by the interaction of the tetrahedron with the electromagnetic radiation. Due to the preferred positioning of the Zn²⁺ ion into the tetrahedron the spectra of the samples with a decreased Co-content are dominated by the different strongly distorted Co octahedrons. This mixture of different octahedrons leads to a reduced resolution of the band components.

2. Einleitung

Die Struktur als auch das Absorptionsverhalten im sichtbaren Bereich sowie im Infrarotbereich Co_3TeO_6 wurde von Sikac und Jensovsky (1979) erstmals untersucht. Sie beschrieben Co_3TeO_6 in der Raumgruppe $R\bar{3}$ isostrukturell zu Ni_3TeO_6 und stellten durch nicht polarisierte optische Absorptionsspektroskopie fest dass Kobalt sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert vorliegen muss. Becker et al. gelang 2006 die Auflösung der Struktur welche in einer Lithium-Kryolith korrelierten Struktur kristallisiert. Aufgrund der fünf unterschiedlichen Kobalt Positionen mit Koordinationszahlen 4, 5 und 6 wurde die Struktur bald auf ihre magnetischen bzw. elektrischen Eigenschaften untersucht. Hudl et al. (2011) stellten eine durch eine magnetische Ordnung induzierte Polarisation, also einen multiferroischen Effekt, bei Temperaturen unter 21 K fest. Diese Entdeckung leitete eine Vielzahl an experimentellen (Her et al. 2011, Ivanov et al. 2012, Mathieu et al. 2013), als auch theoretischen (Toledano et al. 2012) Untersuchungen an dieser Struktur ein. Die fünf Kobalt Koordinationspolyeder sind nicht nur unterschiedlich koordiniert sondern weichen auch stark von der jeweiligen Idealform ab. Die Besetzung eines 3d Übergangmetalles derart unterschiedlicher Polyeder innerhalb einer Struktur lässt ein komplexes elektronisches Absorptionsverhalten erwarten, und bietet die Möglichkeit der Auflösung von niedersymmetrischen Kristallfeldaufspaltungen der d-d Übergänge des Co^{2+} . Sikac und Jensovsky (1979) führten elektronische Absorptionsspektroskopie an Co_3TeO_6 durch, jedoch nicht an orientierten Einkristallen mit polarisierter Strahlung. Mit dem Wissen über die genaue Kristallstruktur, vor allem die Geometrie der Co-Polyeder, und orientierten Messungen mit polarisierter Strahlung ist es ein Ziel dieser Studie das Absorptionsverhalten dieser Struktur zu untersuchen. Zn_3TeO_6 durch Weil (2006) erstmals beschrieben ist isotyp zu Co_3TeO_6 , Untersuchungen an Zwischengliedern dieser Mischungsreihe wurden bis jetzt noch nicht durchgeführt. Da für Zn^{2+} keine Absorptionsbanden im optischen Bereich zu erwarten sind, ist die isotype Substitution von Co^{2+} durch Zn^{2+} eine vielversprechende Strategie das Absorptionsverhalten des Kobalts in diesem Strukturtyp zu analysieren.

3. Material und Methodik

3.1 Co_3TeO_6

Co_3TeO_6 wurde von Becker et al. (2006) erstmals durch eine chemische Gastransportreaktion synthetisiert. Das Material ist intensiv dunkelblau bis violett gefärbt, die Farbe ist unter dem Lichtmikroskop jedoch nur an Splintern erkennbar. Ganze Kristalle sind schwarz glänzend. Die Kristalle zeigen einen prismatischen Habitus, mit der kristallographischen c -Achse als Längsachse. Die Mantelflächen sind längsgerieft (Abbildung 1). Einzelne Kristalle erreichen eine Länge von bis zu 3 mm und sind unseren bisherigen Beobachtungen zu Folge immer verzwillingt bzw. verwachsen und zeigen einen starken Pleochroismus von einer dunkelblau-violetten Farbe bis zu einem helleren Blauton (Abbildung 2). Hudl et al. (2011) entdeckten die multiferroischen Eigenschaften von Co_3TeO_6 bei Temperaturen unter 21 K. Eine bei 21 K einsetzende antiferromagnetische Ordnung (Ivanov et al. 2012) der Spins der Co^{2+} Ionen bewirkt eine Polarisation. Co_3TeO_6 ist also nach Khomskii (2009) ein Vertreter der Multiferroika des Typs II. Diese Vertreter zeichnen sich durch eine starke Korrelation zwischen der magnetischen Ordnung und der Polarisation aus, jedoch erreicht in diesen Typen die Polarisation geringe Werte.

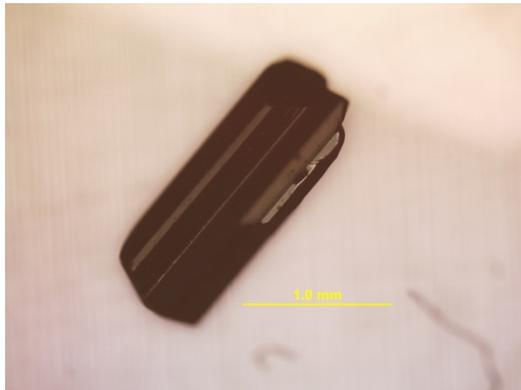


Abbildung 1, Co_3TeO_6 Kristall im Auflichtmikroskop

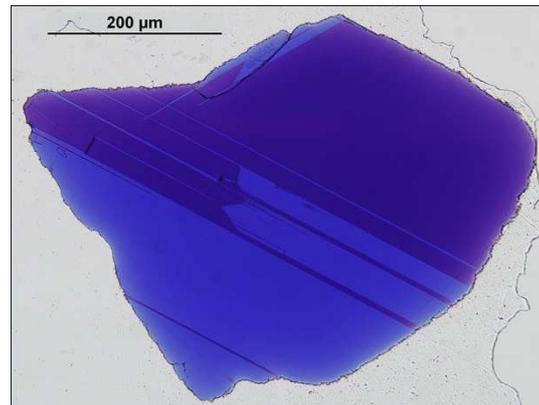


Abbildung 2, Aufnahme eines Co_3TeO_6 Schliffes im Durchlichtmikroskop mit polarisiertem Licht, Dicke ca. 4 μm . Deutlich erkennbarer Pleochroismus

3.1.1 Kristallstruktur

Tabelle 1 zeigt einige Kristalldaten der Co_3TeO_6 Struktur.

Tabelle 1, Kristalldaten (Becker et al. 2006)

Chemische Formel	Co_3TeO_6
Raumgruppe	$C2/c$
Formeleinheiten/Einheitszelle, Z	12
Molare Masse, Mr	400.39 g/mol
Gitterparameter	
<i>a</i>	14.8167(18) Å
<i>b</i>	8.8509(11) Å
<i>c</i>	10.3631(14) Å
β	94.900(19)°
<i>V</i>	1354.1(3) Å ³

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe $C2/c$) und ist isostrukturell mit den β - Li_3MF_6 Phasen. Neun kristallographisch unterschiedliche Sauerstoffanionen auf 8f Positionen (Symmetrie = 1), welche in der (100) Ebene annähernd dichtest gepackt vorliegen, bauen die Struktur auf (Abbildung 3). Zwei unterschiedliche Te^{6+} Kationen sitzen auf 4b($\bar{1}$) und 8f(1) Positionen. Die Te^{6+} Oktaeder sind wie bei allen M_3TeO_6 Verbindungen (M = 3d Übergangsmetall) nicht miteinander verbunden, ihre oktaedrische Koordination weicht nur schwach vom perfekten Oktaeder ab (Weil 2006). Fünf unterschiedliche Co^{2+} Kationen besetzten eine 4e(2) und vier 8f(1) Positionen. Die Bezeichnung der Kobaltpositionen folgt in weiterer Folge der Beschreibung des Zn_3TeO_6 (Weil 2006). Diese ist nicht ident mit der Beschreibung des Co_3TeO_6 nach Becker (2006). Drei der fünf kristallographisch unterschiedlichen Co^{2+} Kationen (Co1, Co3, Co5) besetzten oktaedrische Positionen. Co4 ist fünffach koordiniert da der Co4-O2 Abstand stark gestreckt ist und daher nicht mehr als zu einem Oktaeder gehörend angesehen werden kann. Co2 ist tetraedrisch koordiniert. Die Te- und Co Atome sind annähernd in Schichten angeordnet (Abbildung 4). Die Co-Atome sind pseudo-hexagonal angeordnet in der [201] Richtung, wobei sich die Te Atome in den dazwischenliegenden Kanälen befinden (Abbildung 5).

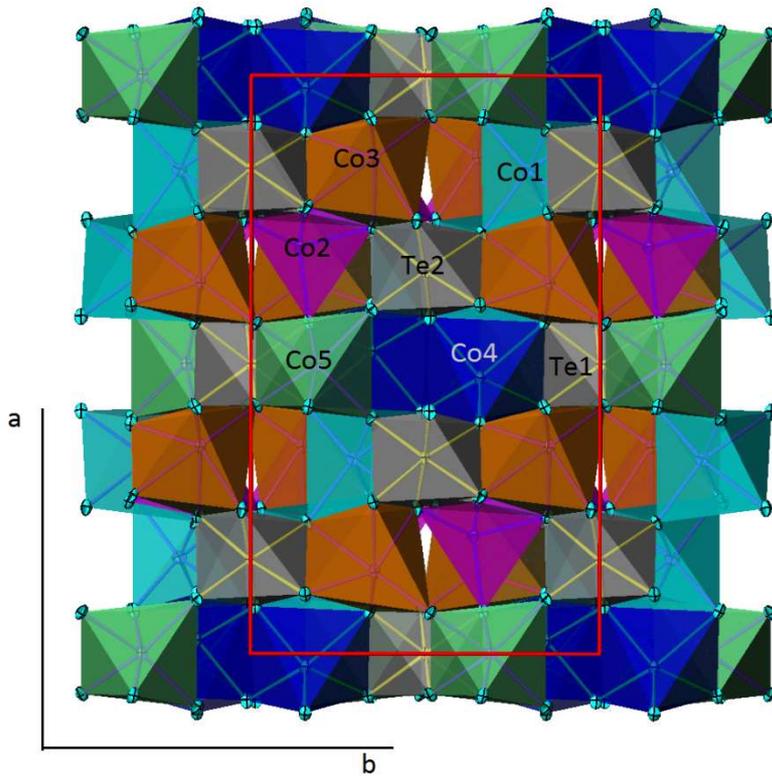


Abbildung 3, Strukturmodell von Co_3TeO_6 in einer Projektion entlang der c -Achse. Das rote Rechteck markiert die Elementarzelle.

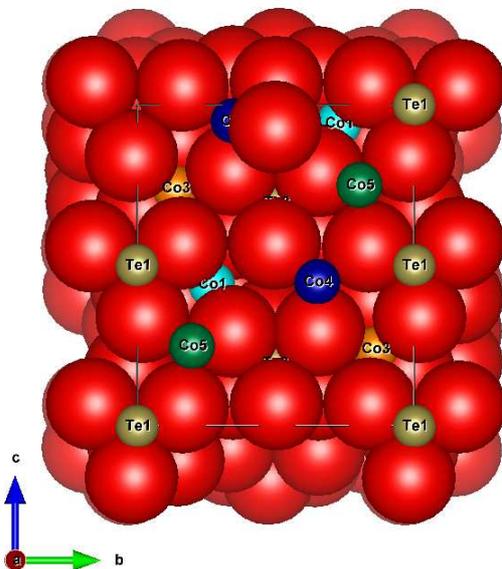


Abbildung 4, Strukturmodell von Co_3TeO_6 in der (100) -Ebene, Blickrichtung entlang der a -Achse. pseudo-hexagonale Lagerung der Sauerstoffatome

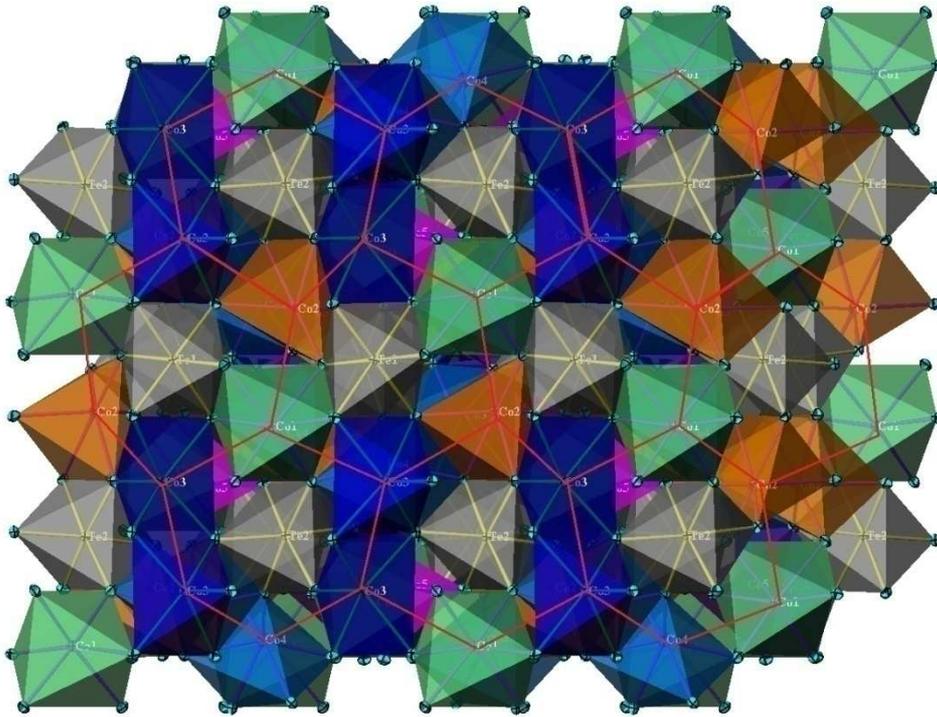


Abbildung 5, Blick entlang der [201]-Richtung. Die pseudo-hexagonale Anordnung der Co^{2+} Polyeder mit den Te^{6+} Oktaedern im Zentrum ist mit roten Linien nachgezogen. Te Oktaeder sind grau, die Co Oktaeder sind gleich farblich kodiert wie in Abbildung 3.

Die CoO_x Polyeder sind über die Sauerstoffliganden ecken- und kantenverknüpft. Eine Besonderheit dieser Struktur ist die Kantenverbindung zweier Co_2O_4 Tetraeder (Abbildung 6), eine sehr ungewöhnliche Situation welche nur die kubische Dichtestpackung erlaubt (Becker et al. 2006).

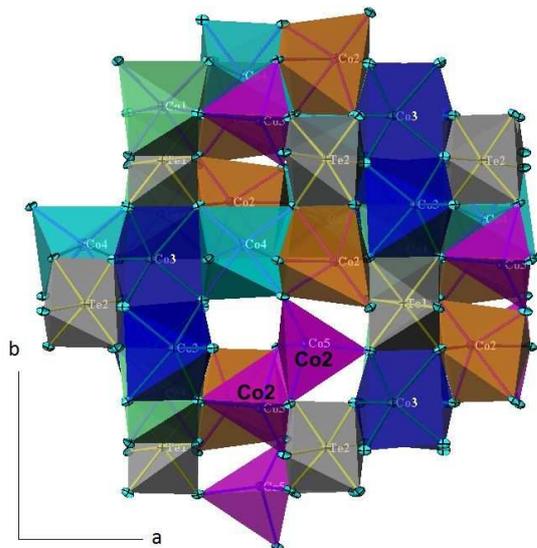
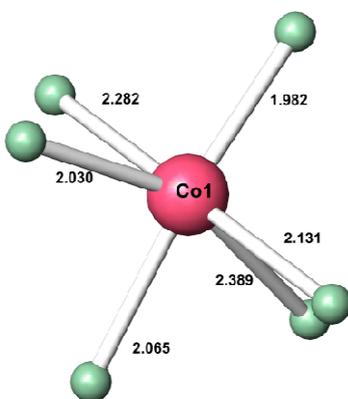


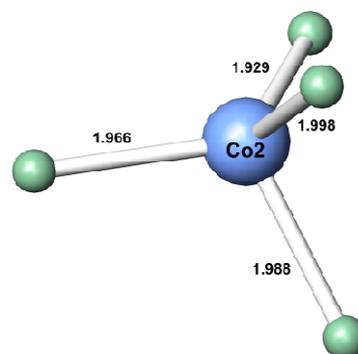
Abbildung 6, Kantenverknüpfung zweier Co_2 Tetraeder über zwei O8 Sauerstoffe, Blickrichtung entlang der c -Achse

3.1.2 Co²⁺ Koordinationspolyeder

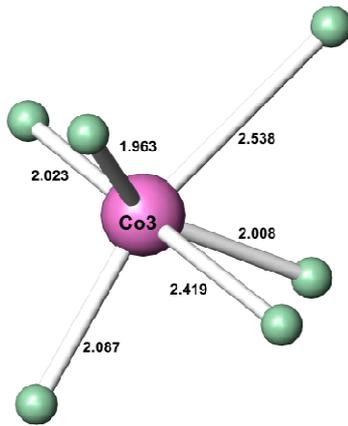
Die kristallographisch unterschiedlichen Co²⁺ Ionen und deren erste Koordinationssphären sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Polyeder weichen im Allgemeinen sehr stark von der Idealform, sowohl im Bezug auf die Bindungslängen als auch auf die Bindungswinkel, ab. Der Co5 Koordinationsoktaeder ist am geringsten verzerrt und hat keine herausragend gestreckte Bindung. Die Bindungslängen liegen allesamt zwischen 2.054 und 2.161 Å, die Bindungswinkel zwischen 76.6 und 95.5° (Becker et al. 2006). Jeweils zwei Bindungen der Co3- und Co1 Oktaeder sind stark gestreckt. Der Co3 Koordinationspolyeder ist dabei stärker verzerrt, wie man anhand der zwei gestreckten Bindungen Co3-O4 (2.538), Co3-O6 (2.419 Å) sieht. Die restlichen vier Co3-O Bindungslängen liegen zwischen 1.963 und 2.087 Å, die Winkel zwischen 68.2 (O5-O4) und 108.2°(O1-O7). Im Vergleich dazu stehen die am stärksten gestreckten Bindungen des Co1 Polyeders, Co1-O5 (2.282), Co1-O8 (2.389 Å). Die restlichen vier Co1-O Bindungslängen liegen zwischen 1.982 und 2.131 Å, die Winkel zwischen 71.4 (O4-O8) und 111.7°(O8-O7). Die Co2 Koordination weicht nicht allzu stark vom idealen Tetraeder ab. Bindungslängen liegen zwischen 1.929 (Co2-O5) und 1.998 Å (Co2-O4), die Bindungswinkel liegen im Bereich von 122.5 (O2-O5) und 90.7° (O4-O4'). Co4 ist 5-fach koordiniert da die Bindung Co4-O3 mit einer Länge von 2.925 Å nicht als bindend interpretiert wird. Die Berechnung der Bindungsstärke nach Brown & Altermatt (1985) für Co4-O3 ergibt einen Wert von 0.035; dieser liegt signifikant unterhalb der Grenze von 0.08, welche nach Brown (2002) als Untergrenze für einen gebundenen Zustand gilt (Becker et al. 2006). Daraus ergibt sich auch der kurze Abstand zum gegenüberliegenden O7 von 1.936 Å, was dazu führt, dass Co4 nicht in der Ebene der Koordinationspyramide liegt. Eine ähnliche Verzerrung der Koordinationspolyeder findet man auch bei den LiO₆ Polyedern der isostrukturellen β-Li₃MF₆ Phasen. Vertreter dieser Verbindungen wurden für M=Al, Cr, Ga, Ti, V von Tyagi & Köhler (1997; 1999; 2000) und durch Massa & Rüdorff (1971) beschrieben.



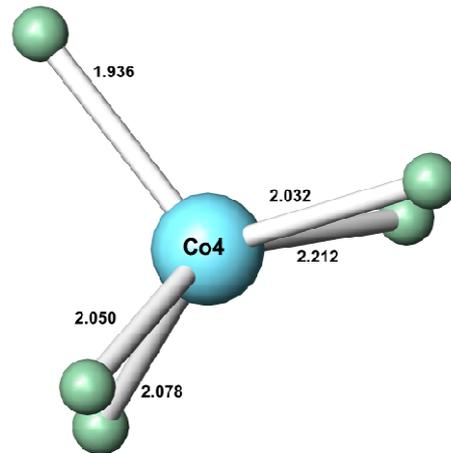
a



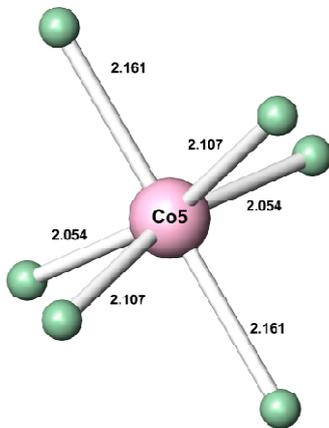
b



c



d



e

Abbildung 7, Koordinationspolyeder des Co^{2+} im Co_3TeO_6 mit Co-O Abständen in Å; a) stark verzerrter Co1 Oktaeder, b) Co2-Tetraeder c) stark verzerrter Co3 Oktaeder, d) 5-fach Koordination des Co4, e) Co5 Oktaeder, zweizählige Symmetrie.

3.2 Optische Spektroskopie

Optische Spektroskopie umfasst die qualitative als auch quantitative Messung von Absorption, Reflexion und Emission von Licht im Spektralbereich von 40000 bis 4000 cm^{-1} (250 - 2500 nm). Dieser Spektralbereich beinhaltet das nahe Ultraviolett, den sichtbaren Bereich sowie jenen Teil des Infrarots in welchem Übergänge zwischen elektronischen Zuständen stattfinden (Wildner et al. 2004).

Optische Spektroskopie kann in drei Varianten ausgeführt werden (Wildner et al. 2004): (i) Absorptionsspektren in Transmission werden im Allgemeinen bei transparenten Proben aufgenommen; (ii) Reflexionsmessungen müssen angewendet werden, falls die Proben die elektromagnetische Strahlung zu stark absorbieren, nicht auf die erforderliche Dicke präpariert werden können, oder nur pulverförmig vorliegen; (iii) Die Emissionsspektroskopie

behandelt die Emission von Photonen nach einer Absorption. Die aussagekräftigsten Informationen erhält man bei Transmissionsmessungen an orientierten Einkristallen mit polarisiertem Licht. Ist dies nicht möglich, muss man auf gepulverte Proben ausweichen. Dabei lassen sich nur, über alle Orientierungen, gemittelte Werte extrahieren und eine Quantifizierung der Daten ist weniger aussagekräftig.

3.2.1 Instrumentelle Realisierung

Wie bei jeder spektroskopischen Versuchsanordnung benötigt man eine Lichtquelle, eine Methode die Energie spektral aufzulösen (vor oder nach der Interaktion mit der Probe), und einen Detektor. Polarisatoren erlauben eine Studie der Richtungsabhängigkeit des Absorptionsverhaltens. Heiz-/Kühlsysteme und Diamantstempelzellen können installiert werden um das nicht-Ambiente Verhalten der Proben zu untersuchen (Wildner et al. 2004).

3.2.2 Absorptionsprozesse im Energiebereich der optischen Spektroskopie

Folgende Prozesse können im Energieintervall von 40000 bis 4000 cm^{-1} , zur Absorption von elektromagnetischer Strahlung führen (Nassau 1983):

- 1) Ligand-Metall und Metall-Ligand Ladungstransfer ($>30000\text{ cm}^{-1}$). Übergänge zwischen den Energieniveaus welche vorwiegend an den Liganden liegen und jenen die überwiegend am Zentralion liegen.
- 2) Metall-Metall Ladungstransfer ($24000-9000\text{ cm}^{-1}$). Elektronen springen zwischen zwei Übergangsmetallkationen mit unterschiedlichen Ladungen in kanten- oder flächenverknüpften Koordinationspolyedern hin und her.
- 3) Kristallfeld d-d Übergänge ($40000-4000\text{ cm}^{-1}$). Elektronische Übergänge zwischen den d (oder f) Zuständen welche am Kation lokalisiert sind und durch das umgebende Kristallfeld aufgespalten werden.
- 4) Farbzentren ($25000-4000\text{ cm}^{-1}$). Elektronische Übergänge zwischen Zuständen welche an 0-dimensionalen Elektronen- oder Lochdefekten konzentriert sind und eine Absorption im sichtbaren Bereich erzeugen.
- 5) Fundamentale Vibrationen, Obertöne oder Kombinationsschwingungen von Molekülen oder geladenen Atomgruppen ($8000-4000\text{ cm}^{-1}$). Die dadurch erzeugte Absorption wird nicht durch elektronische Übergänge verursacht und zählt somit zur Schwingungsspektroskopie.
- 6) Bandlücken Übergänge ($25000-4000\text{ cm}^{-1}$). Übergänge zwischen Energiebändern in Leitermaterialien und Halbleiter.

Die meisten dieser Prozesse erzeugen eine Absorption, welche den Bereich des sichtbaren Lichts überspannt und sind damit mitverantwortlich für die Farbe von Materie. Neben der Absorption sind noch andere Prozesse wie Emission, Dispersion, Streuung, Interferenz und Beugung für die Farbe von Materie verantwortlich (Nassau 1983).

3.2.3 Kristallfeldtheorie

Die Kristallfeldtheorie (KFT) wird hier näher erläutert, da die Absorption im Co_3TeO_6 hauptsächlich durch d-d Übergänge der Co^{2+} Ionen erzeugt wird und diese am besten mit der KFT beschrieben werden können.

Die Kristallfeldtheorie ist ein auf die Bindung von Übergangsmetallen und Lanthanoiden mit partiell gefüllten d oder f Orbitalen anwendbares Modell (Schläfer & Gliemann 1967). Die KFT beschreibt den Ursprung und die Auswirkungen der Interaktionen der d oder f Orbitale mit deren umgebenden elektrostatischen Feld. Dieses wird durch Anionen oder bipolare Gruppen, welche ein zentrales Kation koordinieren, erzeugt. Die Pionierarbeit in der KFT wurde von Bethe (1929) und van Vleck (1932) geleistet, sie schafften damit die Basis für die erste erfolgreiche Analyse elektronischer Spektren von Übergangsmetallkomplexen.

Grundlegend für die KFT sind die geometrischen Eigenschaften der d und f Orbitale und deren Lage zu den umgebenden Anionen. In Abbildung 8 sind die fünf unterschiedlichen Orbitale eines 3d Ions in einer tetraedrischen Koordination und in Abbildung 9 in oktaedrischer Koordination gezeigt. Wie man sieht liegen die Orbitale d_z^2 und $d_{x^2-y^2}$ (diese zwei werden mit dem Gruppensymbol e_g zusammengefasst) auf den kartesischen Achsen und die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} (diese drei werden mit dem Gruppensymbol t_{2g} zusammengefasst) jeweils 45° geneigt zwischen den Achsen. Dies hat zur Folge, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in e_g Orbitalen im Oktaeder näher an den koordinierenden Anionen liegt als jene der t_{2g} Orbitale, was im e_g Fall zu einer stärkeren repulsiven Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Anionen führt (Wildner et al. 2004). Im Tetraeder Verhalten sich die Orbitale umgekehrt, das heißt die t_{2g} -Elektronen erfahren eine stärkere Wechselwirkung mit dem Kristallfeld als jene in den e_g Orbitalen.

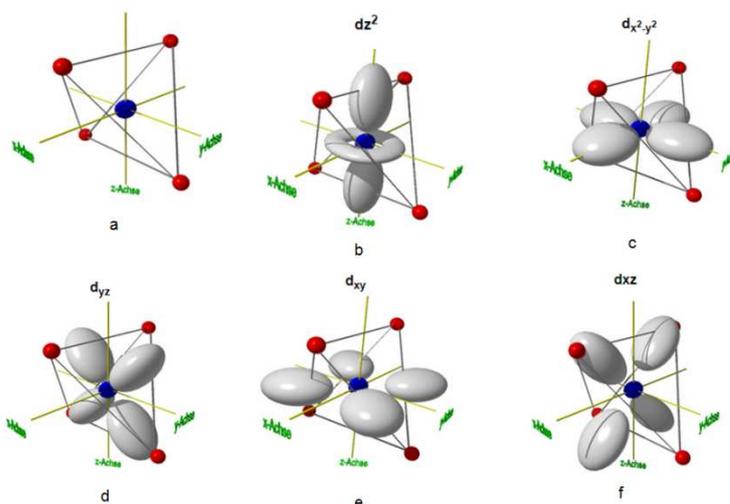


Abbildung 8. Lage der d Orbitale in einer tetraedrischen Koordination. (a) Geometrie eines tetraedrisch koordinierten Zentralatoms. (b, c) Die e_g Orbitale liegen auf den kartesischen Achsen und damit im Tetraeder ‚weiter entfernt‘ von den Liganden als die (d-f) t_{2g} Orbitale. Abbildung aus Haller (2014)

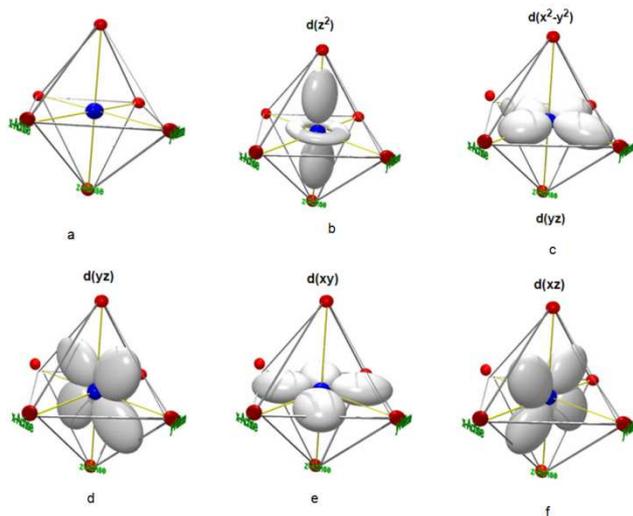


Abbildung 9, Lage der d Orbitale in einer oktaedrischen Koordination. (a) Geometrie eines oktaedrisch koordinierten Zentralatoms. (b, c) Die e_g Orbitale liegen auf den kartesischen Achsen und damit im Oktaeder „näher“ an den Liganden als die (d-f) t_{2g} Orbitale. Abbildung aus Haller (2014)

Bringt man nun also ein 3d Kation im Festkörper auf eine oktaedrische Position, spalten sich die im freien Ion, oder im rotationssymmetrischen Kristallfeld, degenerierten d Orbitale in energetisch günstigere t_{2g} und ungünstigere e_g Zustände auf (Abbildung 10). Diese Aufspaltung wird mit dem Kristallfeldparameter beschrieben Δ_i oder $10Dq$ beschrieben, wobei der Index i für den Typ des Koordinationspolyeders steht. Im kubischen Fall ist $\Delta_i = 10Dq$. Der Betrag dieser Kristallfeldaufspaltung ist, bei konstantem Druck und Temperaturbedingungen, von der Art des Polyeders, als auch vom Zentralion und den Liganden abhängig. Der Metall-Ligand Abstand R wirkt mit $1/R^5$ auf Δ_i .

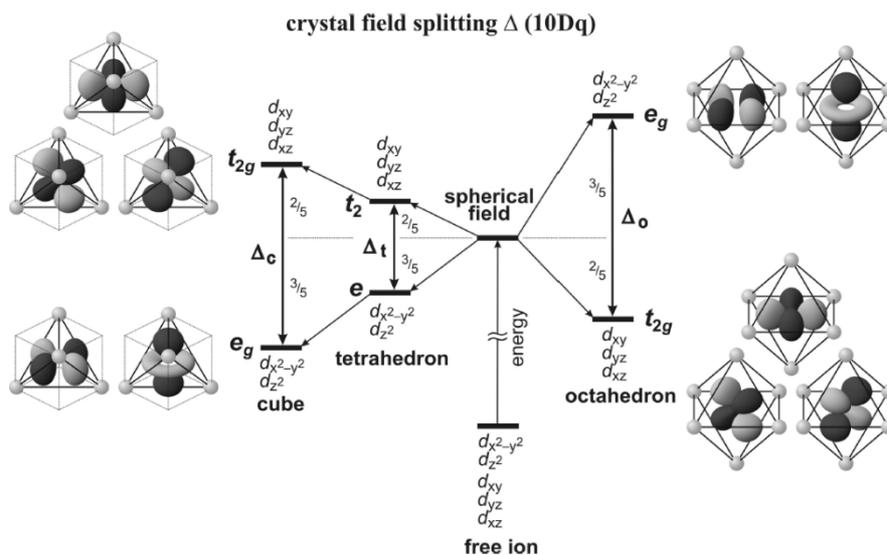
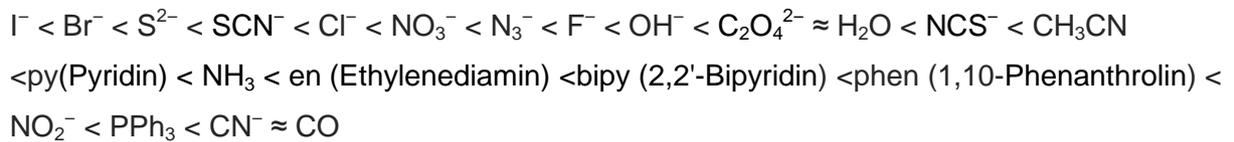


Abbildung 10, Orientierung der d Orbitale bezogen auf die Ligandenpositionen und deren Kristallfeldaufspaltungen gemessen in Δ_i , für kubisch oktaedrische ($i = o$), tetraedrische ($i = t$) und würfelförmige ($i = c$) Kristallfelder. Im Oktaeder liegen die e_g Orbitale energetisch günstiger, in Bezug auf die Liganden, als die t_{2g} Orbitale. Im Tetraeder und im Kubus verhalten sich die Orbitale genau umgekehrt. Man bemerke auch dass die absolute Aufspaltung im Tetraeder deutlich geringer ist als im Oktaeder oder Hexaeder. Abbildung aus Wildner et al (2004).

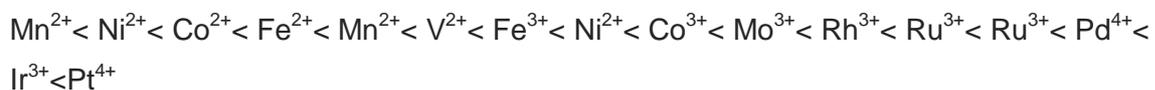
Die drei t_{2g} Orbitale werden im Oktaeder, im Vergleich zu einem sphärischen Kristallfeld um $2/5 \Delta_o$ stabilisiert die zwei e_g Orbitale um $3/5 \Delta_o$ destabilisiert (Wildner et al. 2004).

3.2.3.1 *Spektrochemische Serie*

Der Einfluss der Liganden zeigt die Spektrochemische Serie, wobei die Liganden nach steigender Energie der Übergänge angeordnet sind, nach (Atkins 2006):



Diese Serie zeigt, dass bei gleichem Zentralion die optische Absorption eines Cyanokomplexes bei höheren Energien zu finden sein wird als jene eines Chlorkomplexes. Eine ähnliche Reihe existiert auch für den Einfluss des jeweiligen Zentralions auf Δ_i :



Der Wert für Δ_i steigt mit steigender Oxidationszahl und steigt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl. Die Änderung mit der Oxidationszahl ist eine Konsequenz aus dem kleineren Ionenradius und höherer Ladung, was zu kürzeren Metall-Ligand Bindungslängen führt (Atkins 2006).

3.2.3.2 *Symmetrie der Koordinationspolyeder*

Der Einfluss der Koordinationspolyeder ist in Abbildung 11 für mehrere in Festkörpern auffindbare Koordinationsgeometrien dargestellt. Man sieht, dass die degenerierten e_g und t_{2g} Orbitale in Polyedern geringerer Symmetrie weiter aufspalten können. Da diese Polyeder alle eine hohe axiale Symmetrie zeigen bleibt die orbitale Dublette (d_{xz}, d_{yz}) in allen Fällen degeneriert (Wildner et al. 2004).

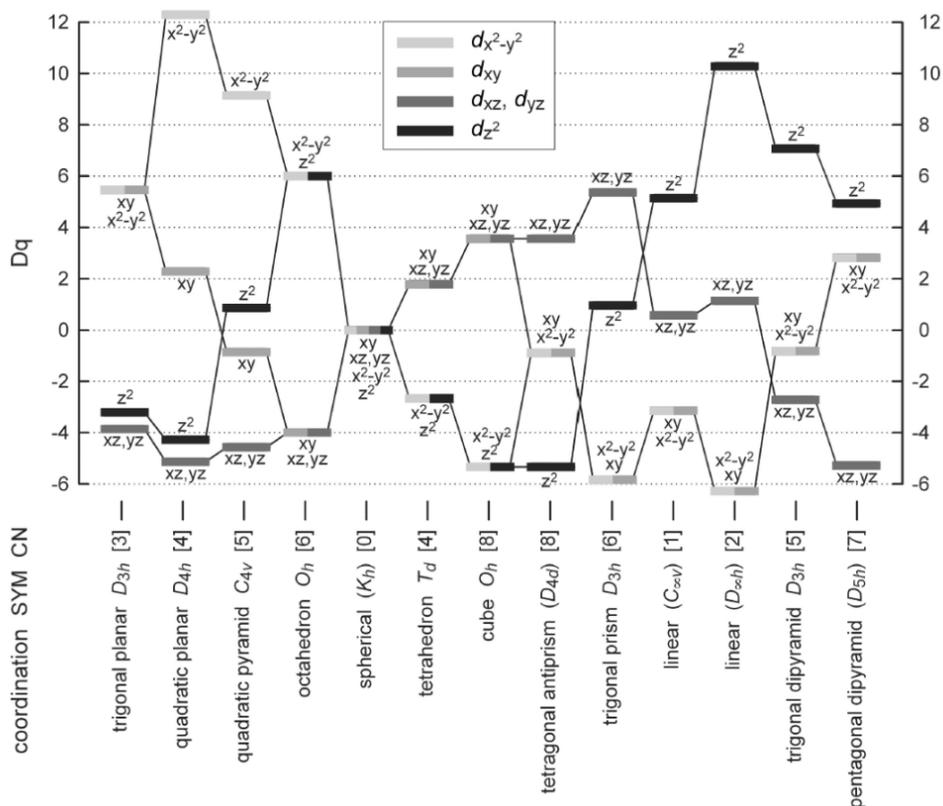


Abbildung 11, Kristallfeldaufspaltungen der d Orbitale für verschiedene reguläre Koordinationspolyeder in Dq Einheiten, basierend auf konstanten Metall-Ligand Distanzen und gleichen Liganden. Die orbitale Dublette (d_{xz}, d_{yz}) bleibt, aufgrund hoher axialer Symmetrien, in allen Fällen degeneriert. Punktsymmetrien (SYM) enthalten auch nicht-kristallographische Punktgruppen. Koordinationszahlen sind in eckigen Klammern angegeben. Abbildung aus Wildner et al. (2004)

3.2.3.3 High Spin-low Spin

Die Einteilung der Kristallfelder erfolgt nach deren Stärke, wobei man starke Kristallfelder und schwache Kristallfelder unterscheidet. Im Falle des schwachen Kristallfeldes ist die Spinpaarungsenergie (die Energie die notwendig ist um zwei Spins antiparallel in einem Orbital anzuordnen) größer als die Kristallfeldaufspaltung Δ (Wildner et al. 2004). Dies gilt für $3d^n$ Ionen und analoge Systeme mit Sauerstoffliganden bei Normalbedingungen. Die Zentralionen befinden sich dabei im ‚high Spin‘ Modus, mit maximaler Spinmultiplizität. Im starken Kristallfeld ist Δ größer als die Spinpaarungsenergie und die d Elektronen paaren sich in den energetisch tiefer liegenden Orbitalen. Diese ‚low Spin‘ Konfiguration führt zu einer reduzierten Spinmultiplizität und damit auch zu einem geringeren magnetischen Moment. Die ‚low Spin‘ Konfiguration tritt hauptsächlich bei den schwereren d Elementen auf (4d, 5d Serie). Innerhalb der 3d Kationen, kann oktaedrisch koordiniertes Co^{3+} sogar bei Sauerstoff als Ligand in dieser Konfiguration auftreten. Die elektronischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften verschiedener Kationen variiert stark zwischen ‚high Spin‘ und ‚low Spin‘ (Wildner et al. 2004).

3.2.3.4 Kristallfeldstabilisierungsenergie

Wie man in Abbildung 10 sieht stabilisiert ein jedes in die t_{2g} Orbitale inkorporierte Elektron im regulären, oktaedrischen Kristallfeld den Komplex um $2/5 \Delta_o$. Im Gegenteil dazu destabilisieren Elektronen in den e_g Orbitalen den Komplex um $3/5 \Delta_o$. Der resultierende Energiegewinn wird Kristallfeldstabilisierungsenergie genannt (Wildner et al. 2004). Leere $3d^0$, halb gefüllte $3d^5$ und komplett gefüllte $3d^{10}$ Orbitale erfahren keine Stabilisierung durch die Kristallfeldaufspaltung, alle anderen Konfigurationen jedoch gewinnen Energie in einem Kristallfeld. Somit hat diese Kristallfeldstabilisierungsenergie einen wichtigen Einfluss auf die Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen, wie zum Beispiel die intra- und interkristalline Ionenverteilung (Wildner et al. 2004).

Die KFT sollte hier nur kurz vorgestellt werden, da sie die grundlegende Theorie für die Interpretation der Spektren dieser Arbeit ist. Dieses einfache Bild der KFT müsste nun auf Systeme mit mehreren Elektronen erweitert werden, d.h. die Elektron-Elektron Wechselwirkung berücksichtigt werden. Einflüsse der zweiten Koordinationssphäre, stark verzerrte Koordinationspolyeder und weitere Einflüsse, verändern dieses von der KFT vorgegebene Idealbild. Auf all die einzelnen Komponenten einzugehen würde den Rahmen einer Masterarbeit sprengen.

3.2.4 Spektroskopie des zweiwertigen Kobalts

Die optische Absorption des Co_3TeO_6 ist wahrscheinlich ausschließlich durch das Co^{2+} Ion gegeben, deshalb wird in diesem Kapitel das Absorptionsverhalten des Co^{2+} Ions in verschiedenen Verbindungen vorgestellt.

3.2.4.1 Kobalt in Lösung

Abbildung 12 zeigt das optische Absorptionsspektrum von gelöstem CoCl_2 in (a) H_2O und (b) in 1-Propanol (Carmona et al. 2010). Das Co^{2+} Ion hat im neutralen Zustand die Elektronenkonfiguration $3d^7$ und färbt die wässrige Lösung blass rosa. Die Absorption die diese Färbung erzeugt, zwei Banden bei 19230 (520) und 21186 cm^{-1} (472 nm), ergibt sich durch die Hydratisierung des Co^{2+} Ions, was zu einer oktaedrischen Koordination durch sechs H_2O Moleküle führt. Der elektronische Übergang ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ist hauptverantwortlich für die Absorption. In der 1-Propanol Lösung wird Co^{2+} tetraedrisch koordiniert und die dadurch erzeugte Absorption, drei Banden bei 14992 (667), 15974 (626) und 17513 cm^{-1} (571 nm), führt zu einer blauen Färbung. Die korrelierenden elektronischen Übergänge sind ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ und ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ (Carmona et al. 2010).

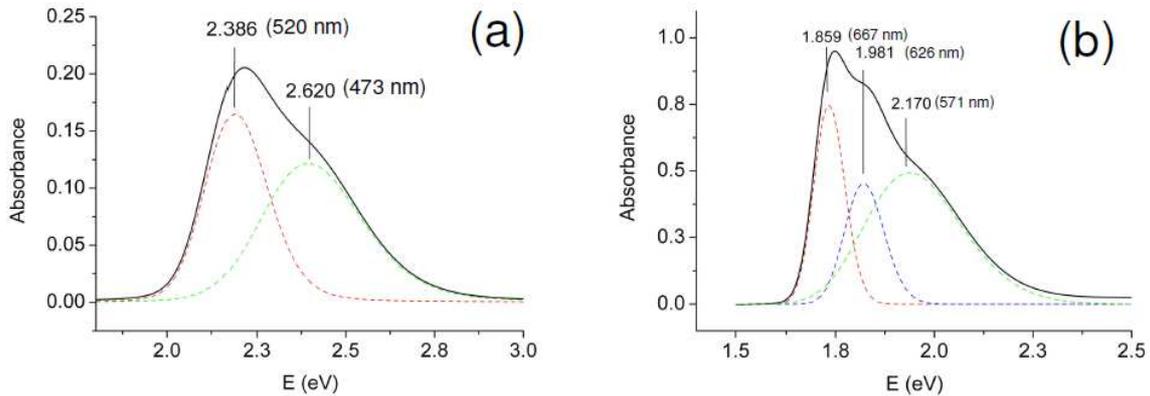


Abbildung 12, optische Absorptionsspektren von (a) Kobalt in H₂O gelöst und (b) in einer 1-Propanol Lösung. Abbildung aus Carmona et al. (2010).

3.2.4.2 Kobalt in Silikaten

Rao et al. (1994) führten optische Absorptionmessungen an einem Co-dotierten Kainit durch. Das Kobalt besetzt in dieser Struktur Oktaederpositionen mit einem ‚schwachen Kristallfeld‘. Die zwei intensiv absorbierenden Banden haben ihre Maxima bei 7968 (1255) und 20000 cm⁻¹ (500 nm) (Abbildung 13). Diese zwei Absorptionsbanden werden durch die elektronischen Übergänge ⁴T_{1g}(F)→⁴T_{2g}(F) und ⁴T_{1g}→⁴T_{1g}(P) erzeugt. Die schwächere Bande bei 16000 cm⁻¹ (625 nm) entsteht durch den ⁴T_{1g}(F) →⁴A_{2g}(F) Übergang und die ebenfalls schwache Bande bei 21505 cm⁻¹ (465 nm) durch den ⁴T_{1g}(F)→²A_{1g}(G) Übergang. Der Kristallfeldparameter Dq liegt bei 900 cm⁻¹.

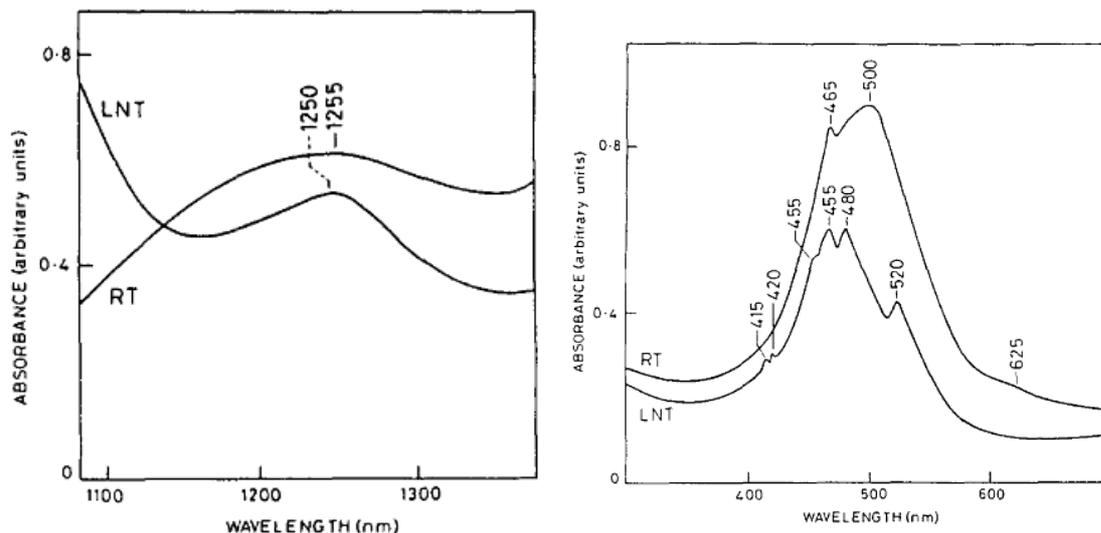


Abbildung 13, optisches Absorptionsspektrum eines Co-Kainits. Abbildung aus Rao et al. (1994)

In Co-dotierten, Si⁴⁺ kompensierten Yttrium Aluminium Granaten sitzt das Co²⁺ Ion sowohl auf einer tetraedrischen als auch auf einer oktaedrischen Position. Dabei verursachen im Tetraeder die drei elektronischen Übergänge ⁴A₂→⁴T₁(⁴F), ⁴A₂→⁴T₁(⁴P) und ⁴A₂→⁴T₂(⁴F) die Absorptionsbanden bei 16500 (605), bei 7300 (1370) und bei 4600 cm⁻¹ (2175 nm)

(Abbildung 14). Der Übergang ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$ wird durch Oktaeder verursacht und liegt bei ca. 18600 cm^{-1} (540 nm). Die Banden des Tetraeders, als auch jene des Oktaeders, werden durch Spin-Orbit Kopplungen und erniedrigte Symmetrien noch weiter aufgespalten. Die Kristallfeldparameter Dq liegen bei 460 (Tetraeder) und 920 cm^{-1} (Oktaeder) (Wood & Remeika 1967).

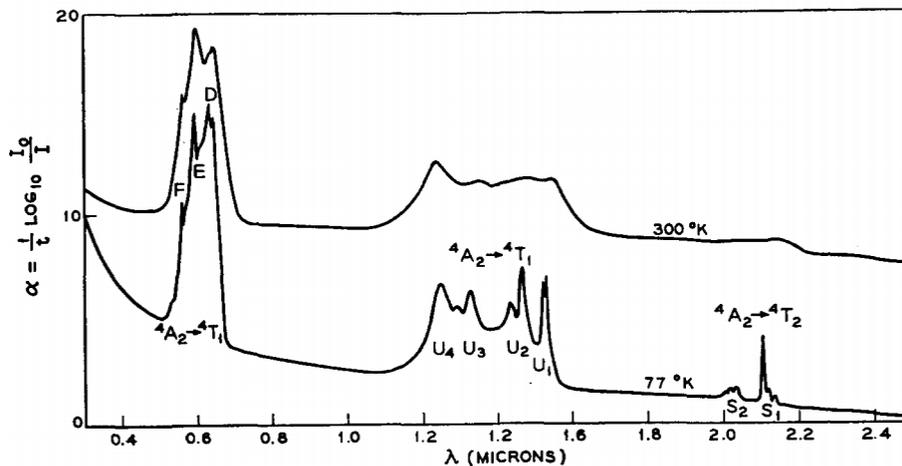


Abbildung 14, Optisches Absorptionsspektrum des tetraedrischen Co^{2+} in Si^{4+} kompensiertem Yttrium Aluminium Granat. Abbildung aus Wood & Remeika (1967).

3.2.4.3 Kobalt in Oxiden

Gillen & Salomon (1970) untersuchten das Absorptionsverhalten von Co^{2+} in gemischten Spinellen, dabei sitzt Co^{2+} auf einer tetraedrischen Position. Dadurch ergeben sich wieder die Übergänge ${}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$, mit drei Maxima bei 16200 (617), 16800 (595) und 18300 cm^{-1} (546 nm) und der Spin-verbotene Übergang ${}^4A_2 \rightarrow {}^2G$, dieser zeigt zwei Maxima bei 21000 (476) und 24700 cm^{-1} (404 nm).

Im $\text{Co}(\text{OH})_2$ sitzt das Co^{2+} Ion in einem trigonal verzerrten $\text{Co}(\text{OH})_6$ Oktaeder (Andrut & Wildner 2001). Im Spektrum zeigen sich zwei Absorptionsbereiche bei 8200 cm^{-1} (1220 nm) und im Bereich von 18000 - 22000 cm^{-1} (555 - 545 nm) (Abbildung 15). Diese Absorptionen entstehen durch die Spin-erlaubten elektronischen Übergänge ${}^4T_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4\text{F})$ und ${}^4T_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4\text{P})$. Die Übergänge ${}^4T_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4\text{P})$ im Bereich zwischen 18000 und 22000 cm^{-1} werden durch die erniedrigte Symmetrie aufgespalten. Der Kristallfeldparameter Dq liegt bei 860 cm^{-1} (Andrut & Wildner 2001).

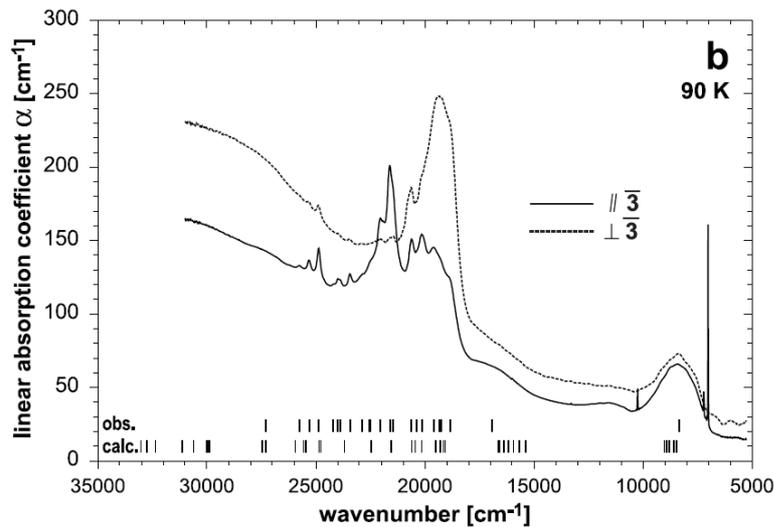


Abbildung 15, Polarisiertes Absorptionsspektrum von $\text{Co}(\text{OH})_2$ bei 90K. Eingefügte dicke Linien repräsentieren beobachtete und kalkulierte Übergangsenergien. Abbildung aus Andrut & Wildner (2001).

In $\text{Ca}_3\text{Co}(\text{SeO}_3)_4$ liegt Co^{2+} tetraedrisch koordiniert vor (Wildner 1996). Das umgebende Kristallfeld hat eine Stärke von $Dq = 395 \text{ cm}^{-1}$. Der Tetraeder ist tetragonal verzerrt und spaltet dadurch die Absorptionsbanden auf. Es liegen drei Bereiche der Absorption bei 3500 (2857), 7000 (1429) und 17000 cm^{-1} (588 nm) vor, diese sind typisch für high Spin Co^{2+} . Die korrelierten elektronischen Übergänge, nach steigender Energie geordnet, sind ${}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_2(\text{F})$, ${}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_1(\text{F})$ und ${}^4A_2(\text{F}) \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$.

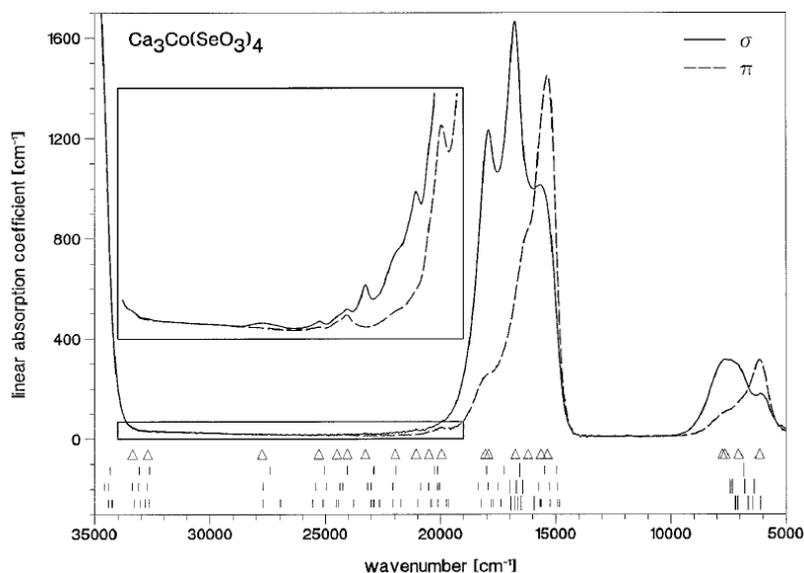


Abbildung 16, Polarisiertes Absorptionsspektrum von $\text{Ca}_3\text{Co}(\text{SeO}_3)_4$. Insert: expandierte Region zwischen 19000 und 34000 cm^{-1} . Abbildung aus Wildner (1996).

Die Lage der Absorptionsbanden und die korrelierenden elektronischen Übergänge für Oktaeder sind in Tabelle 2 und jene für die tetraedrische Koordination in

Tabelle 3 zusammengefasst. Es wird erwartet, dass Co_3TeO_6 ein Absorptionsverhalten zeigt welches dem der Oxide und Silikate ähnelt. Die bisher gezeigten sind jedoch allesamt kristallographisch simpler aufgebaut im Vergleich zu Co_3TeO_6 mit fünf unterschiedlichen Co Gitterplätzen und den stark verzerrten Polyedern.

Tabelle 2, Lage der Absorptionsbanden [cm^{-1}] des Co^{2+} Ions im Oktaeder in verschiedenen Umgebungen

Co^{2+} im Oktaeder	${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$	${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	Dq [cm^{-1}]	Quelle
H ₂ O Lösung	19230, 21186				(Carmona et al. 2010)
Sol-Gel	18975, 21052				(Carmona et al. 2010)
Gläser	15432, 16892				(Carmona et al. 2010)
Co(OH) ₂	18020-18350	16000	8197	860	(Andrut & Wildner 2001)
Li ₂ Co ₃ (SeO ₃) ₄	16000, 18520, 21050	13800	7500	801, 707	(Wildner 1999)
CoSO ₄ *H ₂ O, CoSeO ₄ *H ₂ O	19100	15200	7500	826	(Wildner 1996)
Kainit	20000	16000	7968	900	(Rao et al. 1994)
YAG:Co		18587		920	(Wood & Remeika 1967)

Tabelle 3, Lage der Absorptionsbanden [cm^{-1}] des Co^{2+} Ions im Tetraeder in verschiedenen Umgebungen

Co^{2+} im Tetraeder	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$	Dq [cm^{-1}]	Quelle
1-Propanol Lösung			14993, 15974, 17513		(Carmona et al. 2010)
Sol-Gel			14728, 15480, 16584		(Carmona et al. 2010)
Gläser			14749, 15625, 16949, 18519		(Carmona et al. 2010)
Ca ₃ Co(SeO ₃) ₄	3953	7605, 6143	15626, 16207, 16750, 17920, 18050	395	(Wildner 1996)
Li _{0.5} ZnAl _{2.5} O ₄ : Co			16000, 17300, 18400		(Gillen & Salomon 1970)
Li _{0.5} MgAl _{2.5} O ₄ : Co			16000, 17300, 18400		
ZnAl ₂ O ₄ : Co			16100, 16800, 18300		
YAG:Co	4600	7300	16500	460	(Wood & Remeika 1967)

4. Instrumentelles

4.1 Synthese, Röntgenbeugungsmessungen

Die durch eine Gastransportsynthese synthetisierten Proben, sowie die Daten der Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen und Pulverproben, stellte Matthias Weil (TU Wien) zur Verfügung. Die Proben sind intensiv blau-violett gefärbt, zeigen einen prismatischen Habitus, sind stets verwachsen bzw. verzwilligt und erreichen Längen von bis zu 3 mm.

4.2 Strukturverfeinerungen

Die Strukturverfeinerungen auf F^2 folgender fünf Proben $(\text{Co}_{2.70}\text{Zn}_{0.30})\text{TeO}_6$, $(\text{Co}_{2.25}\text{Zn}_{0.75})\text{TeO}_6$, $(\text{Co}_{1.50}\text{Zn}_{1.50})\text{TeO}_6$, $(\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{2.25})\text{TeO}_6$, $(\text{Co}_{0.30}\text{Zn}_{2.70})\text{TeO}_6$ wurden mit Streukurven für neutrale Atome mit SHELXL97 (Sheldrick 2008) durchgeführt. Die Ausgangskordinaten der Atome wurden von Weil (2006) als Startpositionen verwendet. Jede Verfeinerung berücksichtigt anisotrope Versetzungsparameter und Besetzungsparameter für die Co/Zn Positionen (eine totale Positionsbesetzung von 1 wurde jeweils angenommen). Die Bezeichnung der Atome wurde aus der Beschreibung der Zn_3TeO_6 Struktur (Weil 2006) übernommen. Die detaillierten Ergebnisse der Strukturverfeinerungen der Zwischenglieder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe erscheinen in einer folgenden Publikation.

4.3 polarisierte elektronische Absorptionsspektroskopie

Polarisierte optische Absorptionsspektren im spektralen Bereich von $35000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (Ultraviolett(UV)-sichtbarer Bereich(VIS)-nahes Infrarot(NIR)-Infrarot(IR)) wurden bei Raumtemperatur an einem IR-Scopell Mikroskop mit Spiegeloptik, welches mit einem Bruker IFS66v/S FTIR Spektrometer verbunden ist, gemessen. Die Spektren wurden an (100)- und (001) Flächen aufgenommen. Die kristallographische Orientierung der Proben wurde am Nonius-Kappa-CCD Vierkreisdiffraktometer realisiert. Die Aufnahme der Spektren der Proben $(\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{2.99})\text{TeO}_6$ (Dicke $\sim 225\mu\text{m}$) und $(\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{2.95})\text{TeO}_6$ ($\sim 205\mu\text{m}$) wurden zunächst an unpräparierten Kristallen, durch parallele Kristallflächen hindurch, durchgeführt. Ein Quarz-Strahlteiler für die Bereiche UV, VIS und NIR bzw. ein KBr-Strahlteiler für den IR-Bereich und eine entsprechende Kombination von Lichtquellen (Xenon oder Wolfram Lampe; IR: Globar-Lichtquelle) und Detektoren (GaP-, Si- oder Ge-Dioden; IR: LN_2 -gekühlter MCT Detektor) wurden verwendet um den gewünschten spektralen Bereich abzudecken. Die gesamten Spektren sind also jeweils eine Kombination aus vier partiellen Spektren ($35000\text{-}20000\text{ cm}^{-1}$: spektrale Auflösung 40 cm^{-1} , gemittelt aus 1024 Scans; $20000\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$ und $10000\text{-}6500\text{ cm}^{-1}$: spektrale Auflösung 20 cm^{-1} , gemittelt aus 1024 und 512 Scans;

6500-1000 cm^{-1} : spektrale Auflösung 4 cm^{-1} , gemittelt aus 512 Scans) welche, falls notwendig, nach dem linearen Absorptionskoeffizienten aufeinander abgestimmt wurden. Die Spektren wurden, um ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen, bei unterschiedlichen Dicken der gleichen Probe ($(\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{2.99})\text{TeO}_6$: $\sim 225\mu\text{m}$; $(\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{2.95})\text{TeO}_6$: $\sim 205, 45\mu\text{m}$; Co_3TeO_6 : 43.3, 13.5, 5.5, $3.6\mu\text{m}$) aufgenommen. Ein Messfleck mit einer Größe zwischen 160-240 μm Durchmesser wurde gewählt. Ein Kalzit Glan-Prisma wurde als Polarisator verwendet, im IR-Bereich kam auch ein KRS-5-Goldfadengitter-Polarisator zum Einsatz.

4.4 DRIFT-Messungen

Die DRIFT-Spektren (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) im Bereich von 35000-1000 cm^{-1} (UV-VIS-NIR-IR) wurden mit dem Bruker IFS66v/S FTIR Spektrometer, mit einer in der Hauptkammer installierten Perkin-Elmer Diffuse Reflectance Einheit, aufgenommen. Lichtquellen und Detektoren wurden wie für die Aufnahme der polarisierten Spektren verwendet, mit der Ausnahme, dass im IR-Bereich ein DTGS-Detektor verwendet wurde. Die DRIFT-Spektren sind wieder eine Kombination aus vier partiellen Spektren (35000-22300 cm^{-1} : spektrale Auflösung 40 cm^{-1} , gemittelt aus 1024 Scans; 22300-10000 cm^{-1} und 10000-5700 cm^{-1} : spektrale Auflösung 20 cm^{-1} , gemittelt aus 1024 und 512 Scans; 5700-1000 cm^{-1} : spektrale Auflösung 4 cm^{-1} , gemittelt aus 512 Scans), welche, falls notwendig, nach der Kubelka-Munk Funktion (Abstrakte Größe für Pulvermessungen analog zum Absorptionskoeffizienten) aufeinander abgestimmt wurden.

4.5 Fitting der Absorptionsbanden

Die Fits der Absorptionsbanden für die Spektren der DRIFT-Messungen wurden mit dem Programm Peakfit v4.12 durchgeführt. Eine vorhergehende Korrektur des spektralen Backgrounds, welche die Form der Absorptionskante und lineare Hintergrundabsorption berücksichtigt, wurde mit der Bruker Software OPUS durchgeführt. Dabei wurde eine ‚Gummiband‘ Korrektur basierend auf Polynomen mit 8-16 manuell gewählten Ankerpunkten für jedes Spektrum durchgeführt. Anschließend wurde das jeweilige Spektrum durch 12 (Modell I) oder 14 (Modell II) gaußförmige Absorptionsbanden angenähert. Als veränderbare Parameter wurden sowohl Intensität und Bandenbreite freigegeben. Die Fits wurden als abgeschlossen betrachtet, sobald die Peakfit-Software einen Verfeinerungszyklus nach sieben Iterationen abbrach, das Ergebnis physikalisch sinnvoll erschien und der R-Wert über 0.9990 lag.

5. Ergebnisse

5.1 Kristallchemie der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe

5.1.1 Kristallstruktur Zn_3TeO_6

Zn_3TeO_6 wurde von Weil (2006) synthetisiert und erstmals beschrieben und ist isotyp mit Co_3TeO_6 , die Struktur kann also von dichtest gepackten stark verzerrten Sauerstofflagen parallel zur (100) Ebene, abgeleitet werden. Die zwei unterschiedlichen Te Atome sind, wie bei allen M_3TeO_6 -Orthotelluraten ($\text{M} = 3d$ Übergangsmetalle), oktaedrisch koordiniert, vier Zn Atome sitzen laut Weil (2006) ebenfalls in Oktaederlücken, ein Zn Atom in einer Tetraederlücke (Abbildung 17). Bis auf Te2 und Zn5 sitzen alle Atome auf allgemeinen Positionen. Te2 sitzt auf einem Inversionszentrum und Zn5 auf einer Zweizähligen Achse. Die von Weil beschriebene oktaedrische Koordination der Zn1- und Zn3 Polyeder muss diskutiert werden (siehe Kapitel 5.1.4 ff).

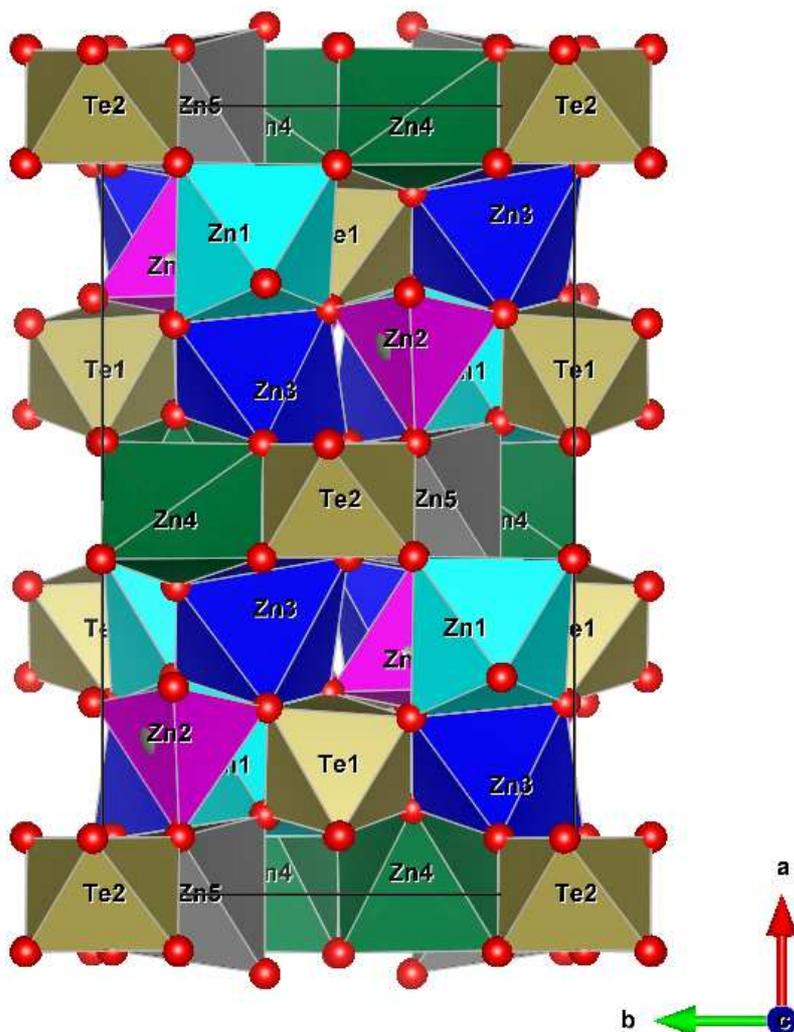


Abbildung 17, Strukturmodell Zn_3TeO_6 in der ab -Ebene, Polyederdarstellung, die Sauerstoffe sind als rote Sphären dargestellt; Die Einheitszelle ist durch schwarze Linien gekennzeichnet. In dieser Darstellung sind die Zn1/Zn3 Polyeder wie von Weil (2006) beschrieben als verzerrte Oktaeder dargestellt.

Aufgrund der Isotypie von Zn_3TeO_6 und Co_3TeO_6 bildet das $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -System eine durchgehende Mischungsreihe. Die strukturellen und kristallchemischen Änderungen, vor allem jene der Me Polyeder (Zn^{2+} , Co^{2+}), wurden an Einkristallen und Pulverproben untersucht. Die Proben stellte Matthias Weil (TU Wien) zur Verfügung, welcher auch die Röntgenbeugungsexperimente durchführte. Die Strukturverfeinerungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Shelx97 (Sheldrick 2008) durchgeführt. Folgende fünf Proben mit aus der Synthese vorgegebener chemischer Zusammensetzung (chemische Analysen wurde keine durchgeführt) wurden kristallchemisch untersucht: $(\text{Co}_{2.70}\text{Zn}_{0.30})\text{TeO}_6$, $(\text{Co}_{2.25}\text{Zn}_{0.75})\text{TeO}_6$, $(\text{Co}_{1.50}\text{Zn}_{1.50})\text{TeO}_6$, $(\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{2.25})\text{TeO}_6$, $(\text{Co}_{0.30}\text{Zn}_{2.70})\text{TeO}_6$.

Die Zellparameter, Bindungslängen und Bindungswinkel der Endglieder wurden aus Becker et al. (2006) für Co_3TeO_6 und aus Weil (2006) für Zn_3TeO_6 entnommen, nur die Werte des Zellvolumens der Einkristallmessungen für die Endglieder sind nicht aus der Literatur entnommen.

5.1.2 Änderung der Gitterparameter

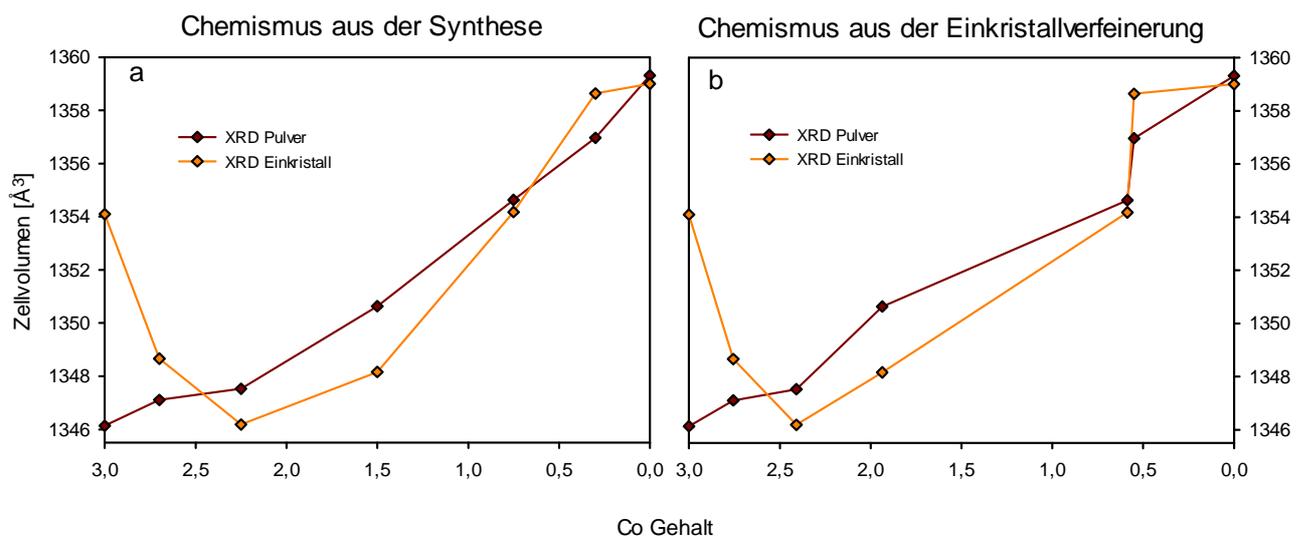


Abbildung 18, Änderung des Zellvolumens mit steigendem Zn-Gehalt in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe, linkes Bild: Zellvolumen versus vorgegebenen Chemismus aus der Synthese. Rechtes Bild: Zellvolumen versus errechnetem Chemismus aus der Einkristallverfeinerung.

Abbildung 18a zeigt die Änderung des Volumens gegenüber dem aus der Synthese gegebenen Chemismus. Die Kurve der Pulvermessung steigt linear mit einem sinkendem Co-Gehalt, die Kurve der Einkristallmessung startet bei maximalem Co-Gehalt mit einem höheren Zellvolumen und steigt in einem komplizierteren Kurvenverlauf zum beinahe gleichen Wert für das Zn-Endglied. Die Kurven in Abbildung 18b verlaufen sowohl für die Pulvermessung als auch für jene der Einkristalle nicht linear. Daher wird in den folgenden

Darstellungen der aus der Synthese gegebene Chemismus als Bezugswert und die Zellparameter aus den Pulvermessungen gewählt.

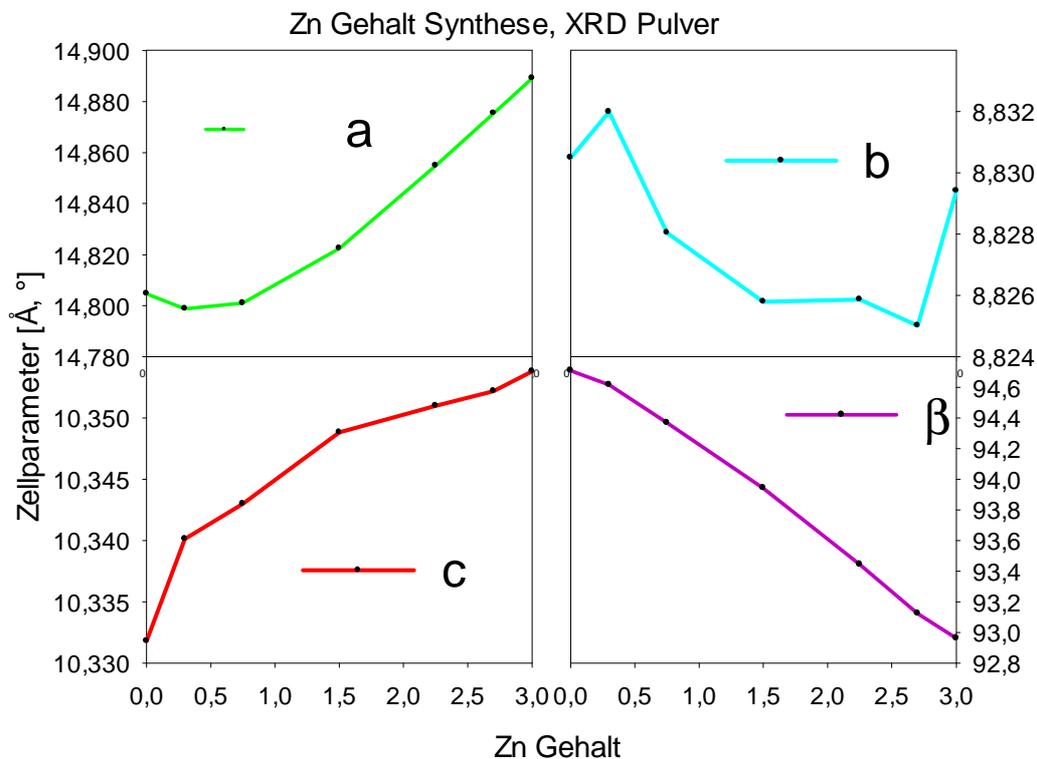


Abbildung 19, Änderung der Zellparameter a , b , c , β innerhalb der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit steigendem Zn-Gehalt. Die Skalierung ist für jeden Gitterparameter unterschiedlich, so sind die Änderungen von b nur in der dritten Nachkommastelle, jene für a , c und β deutlich größer.

Abbildung 19 zeigt die Änderung der Gitterparameter a , b , c , β mit steigendem Zn-Gehalt. Der Winkel β fällt linear, die Gitterparameter a (+0.57 %) und c (+0.21 %) steigen nicht linear an und b (-0.01 %) ändert sich nicht signifikant, dies führt insgesamt zu einer Volumenzunahme von +0.98 %. Diese Zunahme steht im Widerspruch zum theoretisch kleineren Ionenradius des Zn^{2+} Ions (Tabelle 4) in der oktaedrischen Koordination, welche im Co_3TeO_6 die vorherrschende ist. Die Ionenradien des Zn^{2+} in [4]- oder [5] Koordination sind jedoch etwas größer als jene des Co^{2+} in gleichen Polyedern.

Tabelle 4, Ionenradien in verschiedenen Koordinationen für Co^{2+} und Zn^{2+} (Shannon 1976)

Koordinationszahl	Spin Zustand	Me^{2+}	Kristallradius	Ionenradius
4	high spin	Zn	0.74	0.60
		Co	0.72	0.58
5		Zn	0.82	0.68
		Co	0.81	0.67
6	low spin	Zn		
		Co	0.79	0.65
	high spin	Zn	0.880	0.740
		Co	0.885	0.745

5.1.3 Intrakristalline Verteilung der Me²⁺ Ionen

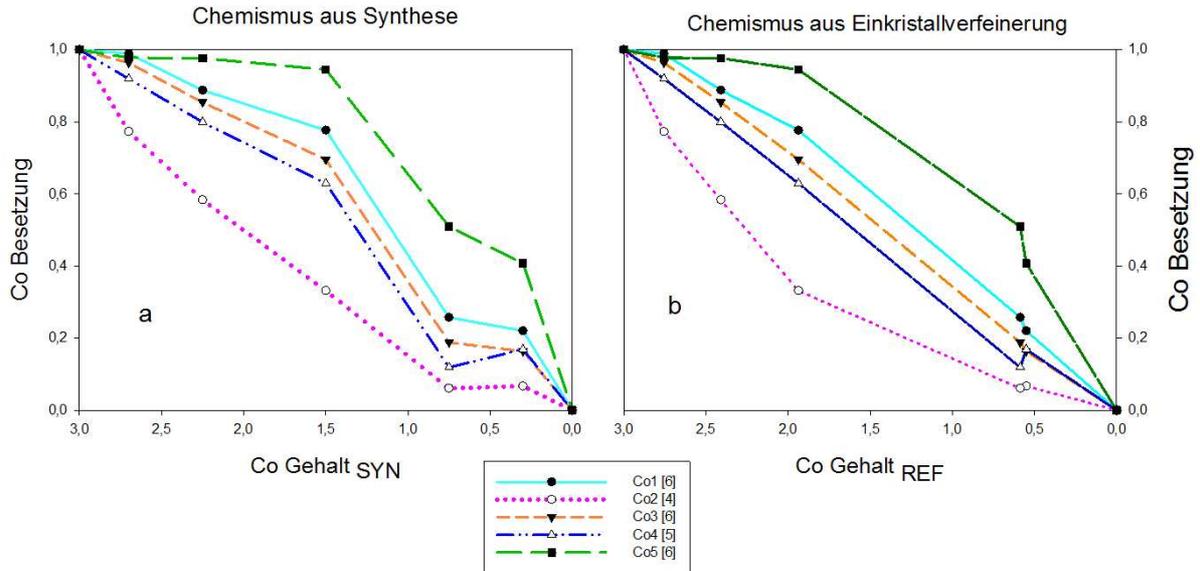


Abbildung 20, Änderung der verfeinerten Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Co Positionen versus a) Chemismus aus der Synthese (SYN) und b) Chemismus errechnet aus der Einkristallverfeinerung (REF).

Aus der Abbildung 20a (Chemismus aus der Synthese) bzw. b (Chemismus aus der Einkristallverfeinerung) kann man die Abnahme des Co-Gehalts in den einzelnen Me Positionen ablesen. Man erkennt dass die Kurven in Abbildung b einen realistischeren Verlauf zeigen als in Abbildung a. Daher wird für die Analyse der Co Besetzung die Abbildung b, also der Co-Gehalt aus der Verfeinerung (REF), herangezogen (dies steht im Gegensatz zu den Zellparametern, welche beim vorgegebenen Chemismus die realistischeren Kurven zeigen). Die Besetzung mit Co fällt auf den drei Positionen Me1, Me3 und Me4 in etwa linear mit sinkendem Co-Gehalt, das heißt auf diesen Positionen wird kein Ion bevorzugt. Die Bezeichnung der Positionen ist aus der Beschreibung von Zn₃TeO₆ (Weil 2006) übernommen, ist damit unterschiedlich zu jener von Becker (Becker et al. 2006) und wird in dieser Arbeit nun weiter verwendet. Die Me5 Position nimmt bis zu einem Co/Zn Verhältnis von ca. 2:1 beinahe kein Zn²⁺ auf, bevorzugt also das Co²⁺ Ion (Tabelle 5). Danach verläuft die Besetzungskurve annähernd parallel zu den drei oben genannten Positionen. Die Tetraederlücke Me2 zeigt bei allen Zwischengliedern die höchste Zn-Konzentration. Zn²⁺ besetzt also bevorzugt die Tetraederposition.

Tabelle 5, Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten des Co²⁺ Ions der einzelnen Me Positionen in der (Co_xZn_{3-x})TeO₆ Mischungsreihe in Abhängigkeit des Chemismus aus der Verfeinerung der Einkristallmessungen. Besetzung = 1, bedeutet diese Position ist nur mit Co besetzt.

Besetzungswahrscheinlichkeit der Me Positionen mit Kobalt					
x _{REF} (Co _x Zn _{3-x})TeO ₆	Me1	Me2	Me3	Me4	Me5
2.76	0.989	0.773	0.964	0.920	0.978
2.41	0.888	0.584	0.854	0.800	0.977
1.94	0.777	0.332	0.695	0.629	0.945
0.59	0.257	0.061	0.188	0.119	0.509
0.55	0.221	0.067	0.164	0.169	0.407

5.1.4 Änderungen der Me-O Bindungslängen

Im Co_3TeO_6 variieren die Co-O Bindungslängen von 1.929 bis 2.538 Å und der Mittelwert liegt bei 2.102 Å. Im Zn_3TeO_6 liegen die Bindungslängen zwischen 1.886 und 2.747 Å, der Mittelwert liegt bei 2.131 Å. Diese und alle in weiterer Folge erwähnten Bindungslängen und Bindungswinkel der Endglieder wurden jeweils den Erstbeschreibungen entnommen: Co_3TeO_6 (Becker et al 2006), Zn_3TeO_6 (Weil 2006). Wie in Abbildung 21 erkennbar steigt der Maximalwert ab einer Zusammensetzung von $(\text{Co}_{1.94}\text{Zn}_{1.06})\text{TeO}_6$ mit zunehmendem Zn-Gehalt, wobei der Minimalwert annähernd konstant bleibt. Es ergibt sich also im Zn_3TeO_6 eine größere Streuung der Bindungslängen als im Co_3TeO_6 .

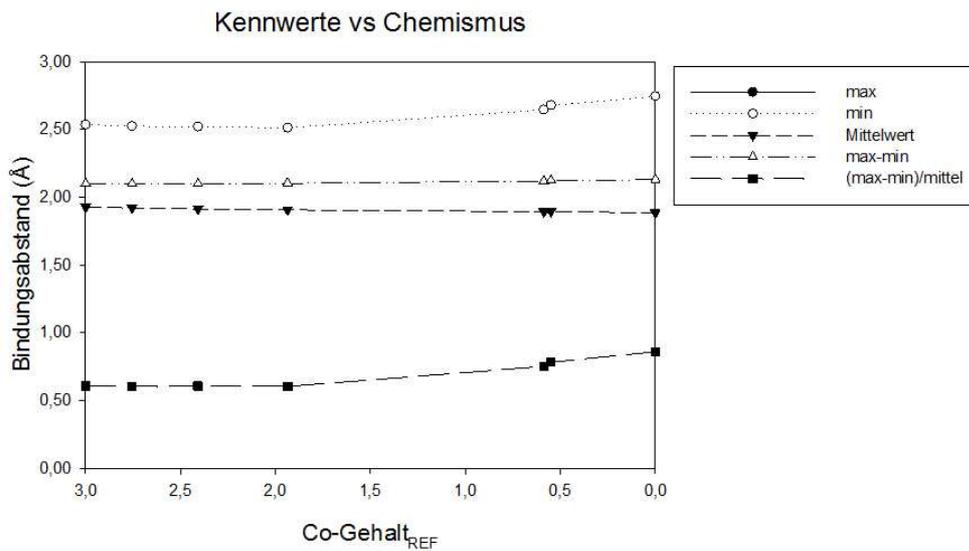


Abbildung 21, Änderung statistischer Kennzahlen der Co-O Bindungslängen in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.

5.1.4.1 Oktaeder der Co_3TeO_6 Struktur

Im Co_3TeO_6 sind die Positionen Me1, Me3 und Me5 oktaedrisch koordiniert. Die Me-O Bindungslängen dieser Me Kationen variieren im Co_3TeO_6 zwischen 1.936 und 2.538 Å, in Zn_3TeO_6 zwischen 1.922 und 2.747 Å. Die Extremwerte der Co-O Bindungslängen im Oktaeder liegen somit außerhalb bisher beobachteter für CoO_6 Oktaeder Werte von 1.959 bis 2.517 Å (Wildner 1992). Dies zeigt eine starke Verzerrung der Polyeder an.

Abbildung 22 für Me1, Abbildung 23 für Me3 und Abbildung 24 für Me5 zeigen die Änderung jener Me-O Bindungslängen, innerhalb der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe, welche im Co_3TeO_6 oktaedrisch koordiniert sind, in Abhängigkeit des Co-Gehalts. Die kürzeren Bindungen im Co_3TeO_6 ($\text{Co-O} < 2.2$ Å) bleiben über die gesamte Mischungsreihe mehr oder weniger konstant. Die gestreckten Bindungen ($\text{Co-O} > 2.2$ Å) nehmen, bis auf eine Ausnahme (Me3-O4), mit steigendem Zn-Gehalt zu. Diesen drei stark zunehmenden Bindungslängen stehen 24 Bindungsabstände gegenüber welche sich kaum mit dem Chemismus ändern. Die mittlere Me-O Bindungslänge bleibt somit über die gesamte

Mischungsreihe relativ konstant, bei deutlich zunehmenden Maximalwerten mit sinkendem Co-Gehalt.

Im Me5 Polyeder ist erkennbar, dass die Bindungen Me5-O1 (2x) und Me5-O2 (2x) unterhalb 2.2 Å liegen und sehr wohl auch, ab einer Zusammensetzung von $x = 2.76$ (Me5-O1/O1') bzw. $x = 2.41$ (Me5-O2/O2'), deutlich zunehmen mit sinkendem Co-Gehalt. Diese Zunahme fällt jedoch mit 2.78 % und 2.43 % geringer aus als jene der gestreckten Bindungen Me1-O5 (15.47 %), Me1-O8_{s4} (14.99 %), Me3-O6 (9.63 %). In den Abbildungen der einzelnen Polyeder erkennt man, dass die kürzesten Bindungen alle, außer Me3-O9, minimal abnehmen mit sinkendem Co-Gehalt. Die starke Zunahme der Bindungslängen Me1-O5 und Me1-O8 verändern den Me1 Polyeder hin zu einer tetraedrischen Konfiguration, sodass dieser Polyeder im Zn₃TeO₆ als Tetraeder betrachtet werden kann. Wird er nicht als Tetraeder interpretiert, so muss er als [4+3]-fach koordiniert angesehen werden da die Bindungslänge Zn1-O1 bei 2.779 Å (3.089 Å in Co₃TeO₆) liegt und damit nur minimal länger ist als Zn1-O8 (2.747 Å). Die Bindung Me3-O6 wird von 2.419 auf 2.652 Å gestreckt mit sinkendem Co-Gehalt, mit der ebenfalls gestreckten Bindung Me3-O4 (2.525 Å) ist dieser Polyeder entweder als [4] koordiniert oder [4+2] koordiniert zu betrachten. Wobei die [4] Koordination in diesem Fall eine planare wäre.

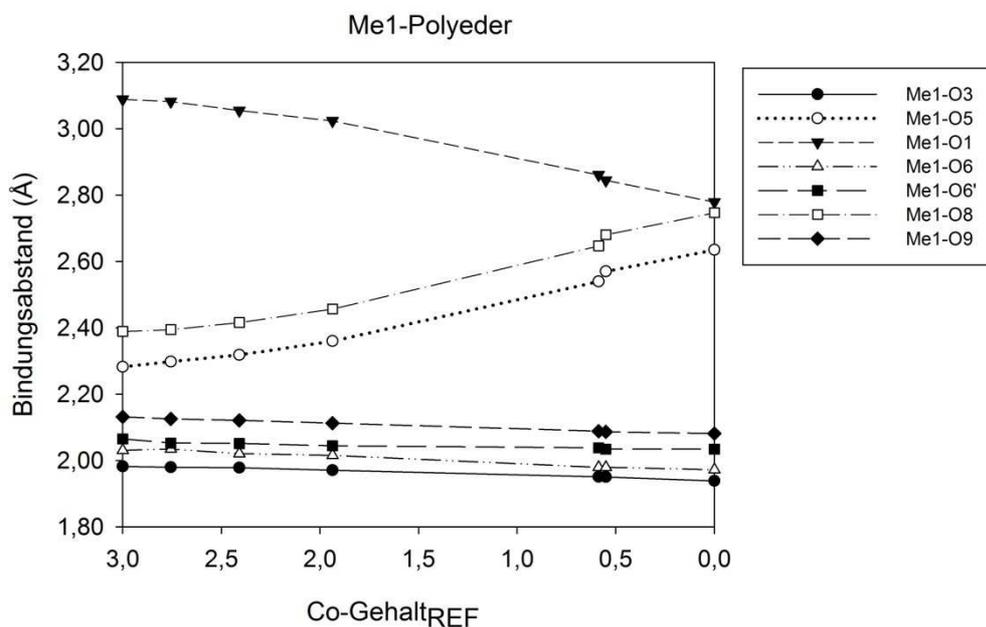


Abbildung 22, Änderung der Bindungslängen im Me1-Koordinationspolyeder der (Co_xZn_{3-x})TeO₆-Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.

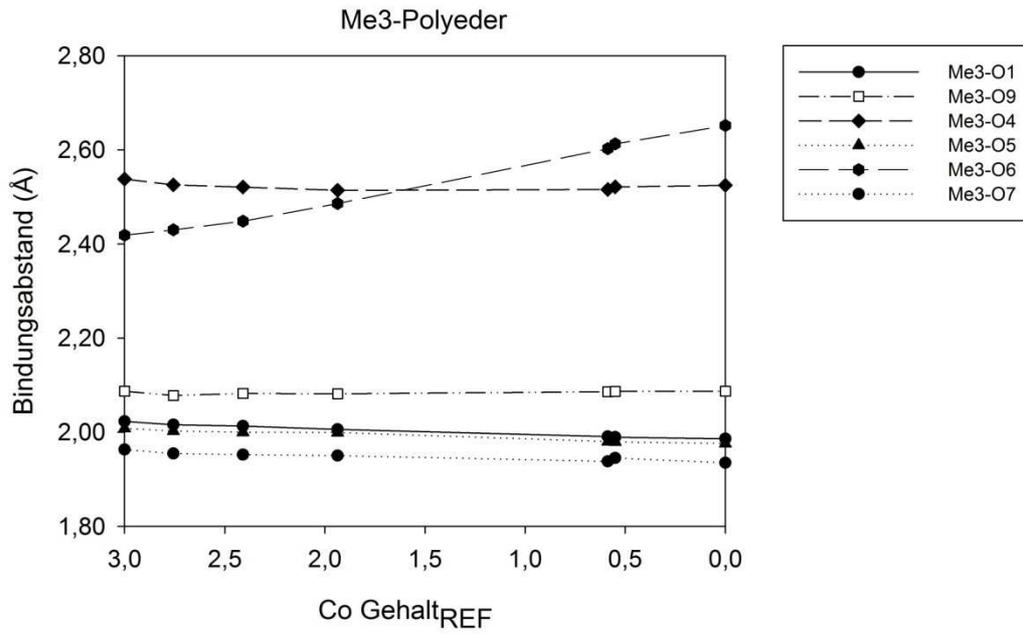


Abbildung 23, Änderung der Bindungslängen im Me3-Koordinationspolyeder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.

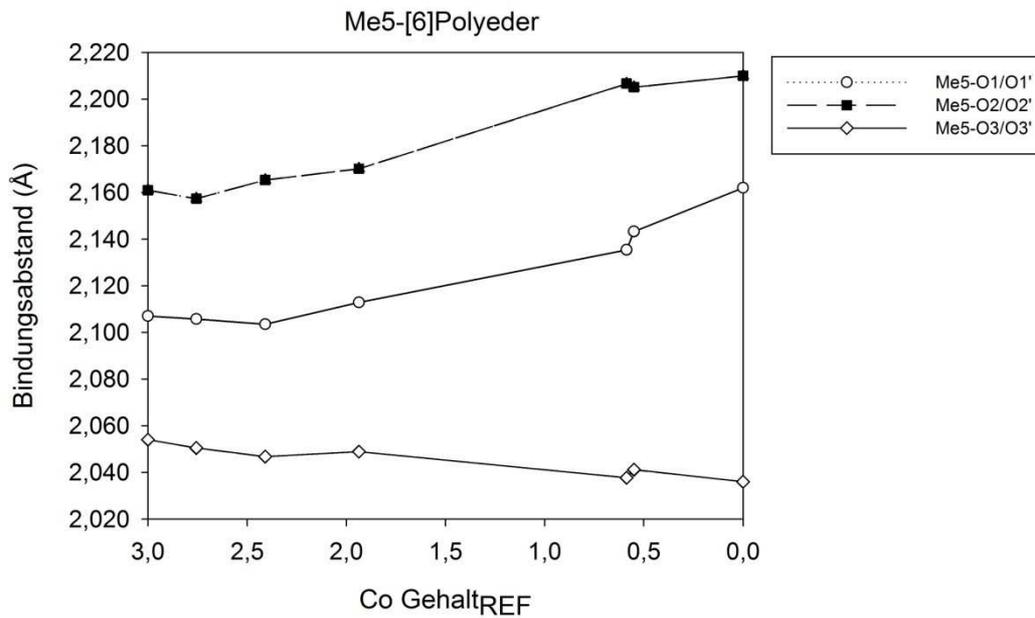


Abbildung 24, Änderung der Bindungslängen im Me5-Koordinationspolyeder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.

5.1.4.2 Tetraeder

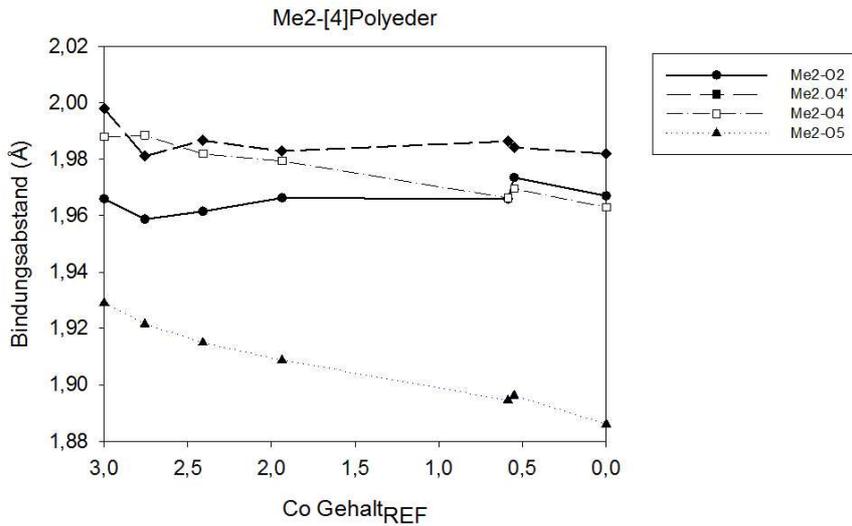


Abbildung 25, Änderung der Bindungslängen im Me₂O₄ Tetraeder der (Co_xZn_{3-x})TeO₆-Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.

Die Co-O Bindungslängen im Tetraeder variieren in Co₃TeO₆ zwischen 1.929 und 1.998 Å, die Zn-O Bindungslängen im Zn₃TeO₆ zwischen 1.963 und 1.982 Å (Abbildung 25), diese Bindungslängen sind typisch für MeO₄ Tetraeder (Wildner 1992; Dondi et al. 2014). Die Bindungslängen streuen also im Zn₃TeO₆ geringer als im Co₃TeO₆ und ändern sich geringer mit sinkendem Co-Gehalt als jene der Oktaeder. Die durchschnittliche Änderung der Bindungslängen im Tetraeder beträgt 1.28 %, die Änderungen in den Oktaedern 5.93 %, 2.64 % und 2.02 % für die Me1, Me3 und Me5 Polyeder.

5.1.4.3 Pentaeder

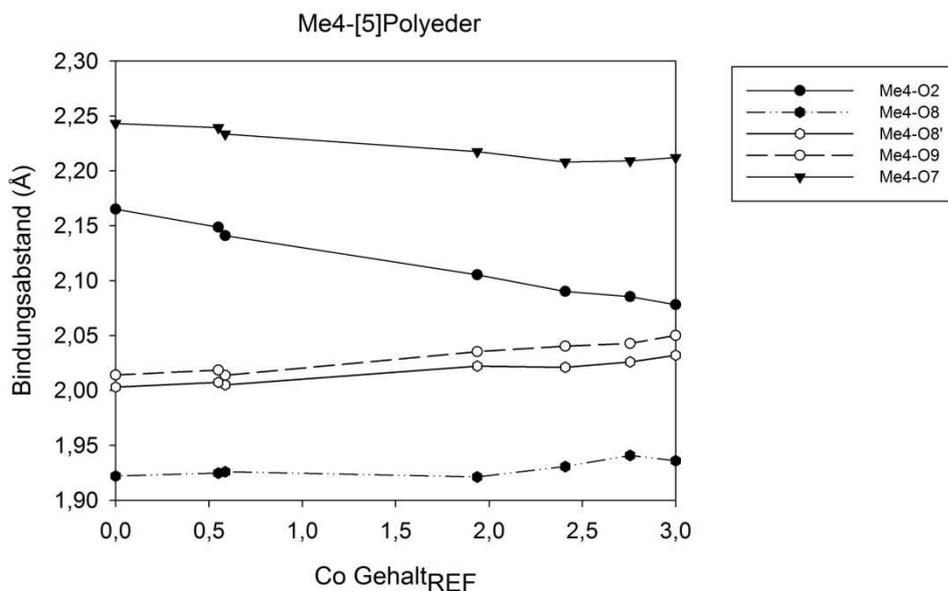


Abbildung 26, Änderung der Bindungslängen im Co₂O₅ Pentaeder der (Co_xZn_{3-x})TeO₆-Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.

Co4 ist im Co_3TeO_6 fünffach koordiniert wobei die Bindungslängen zwischen 1.936 und 2.212 Å liegen (Abbildung 26), die Bindung Co4-O7 liegt somit unterhalb der bisher bekannten Werte für Co^{2+} im Pentaeder 1.957-2.229 Å (Wildner 1992). Im Zn_3TeO_6 liegen die Bindungslängen zwischen 1.922 und 2.243 Å. Wie in den Oktaedern, nehmen die längeren Bindungen mit zunehmendem Zn/Co Verhältnis zu und die kürzeren ab. Die Bindung Me4-O2 ändert ihre Länge mit 4.19 % am stärksten die Längenänderung der restlichen Bindungen liegen zwischen 1.01 % und 1.58 %.

5.1.5 Änderungen der Bindungswinkel

5.1.5.1 Oktaeder

Die cis Winkel der CoO_6 Oktaeder weichen in vielen Verbindungen sehr stark vom Idealwinkel ab. Der statistische Mittelwert aus 1344 Bindungswinkeln aus verschiedenen kobalthaltigen Verbindungen liegt bei 90.04° (Tabelle 6), der Maximalwert bei 114.3° und der Minimalwert bei 65.0° (Wildner 1992). Die Bindungswinkel der Oktaeder im Co_3TeO_6 reichen von 68.2° (O5-Co3-O4) bis 111.7° (O6-Co1-O3), im Zn_3TeO_6 von 64.8° (O8-Zn1-O6) bis 116.7° (O6-Zn1-O3). Der Mittelwert sinkt von 89.6° (Co_3TeO_6) auf 89.0° (Zn_3TeO_6) mit steigendem Zn/Co Verhältnis. Ähnlich wie bei den Bindungslängen nimmt also der Maximalwert der Bindungswinkel zu und der Minimalwert nimmt weiter ab (Abbildung 27). Dies führt zu einer größeren Streuung im Zn_3TeO_6 (52.0°) als im Co_3TeO_6 (43.5°) (Tabelle 6). Im Vergleich mit den Literaturwerten liegen der Maximalwert, als auch der Minimalwert im Co_3TeO_6 , wie auch bei den Bindungslängen, nahe an den bisher bekannten Extremwerten.

Tabelle 6, Bindungswinkel ($^\circ$) der Koordinationspolyeder der Kationen Me1, Me3, Me5 in Co_3TeO_6 , Zn_3TeO_6 und vergleichenden Literaturwerten für Co-Polyeder aus Wildner 1992.

O-Co-O, O-Zn-O Bindungswinkel	Mittelwert	Max $^\circ$	Min $^\circ$	Max-Min
Literaturwerte für Co	90.04	114.3	65.0	49.3
Co_3TeO_6	89.6	111.70	68.21	43.5
Zn_3TeO_6	89.0	116.73	64.77	51.96

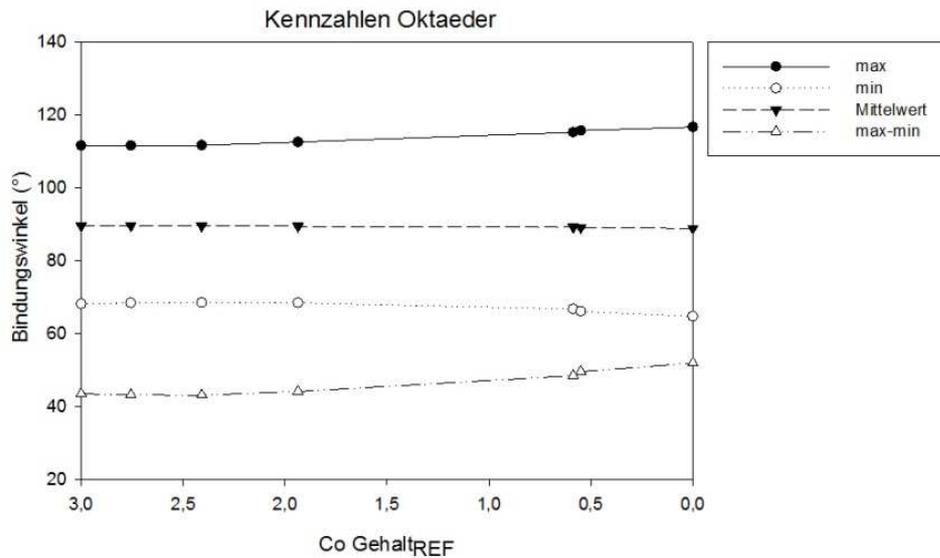


Abbildung 27, Änderung statistischer Kennzahlen der oktaedrischen O-Me-O Bindungswinkel in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.

Im Me1 Koordinationspolyeder treten drei Bindungswinkel welche deutlich größere Winkel aufspannen als die restlichen (Abbildung 28). Diese Winkel werden mit steigendem Zn Gehalt noch größer, die restlichen Bindungswinkel werden alle kleiner. Auffällig ist das jene Bindungswinkel welche unter anderem durch O5 aufgespannt werden sich sehr stark ändern mit der Zn/Co Substitution. Der Me1 Polyeder ist jener in dem sich die Bindungswinkel am stärksten ändern, im Mittel -5.3%.

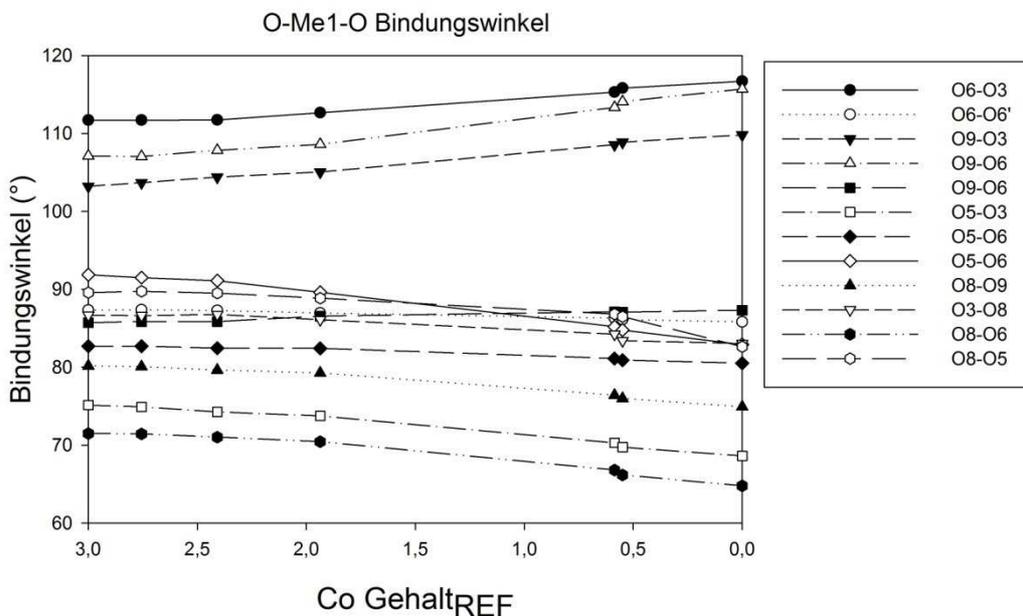


Abbildung 28, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me1 Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis.

Abbildung 29 zeigt die Änderung der O-Me3-O Bindungswinkel mit steigendem Zn/Co Verhältnis. Die Bindungswinkel im Me_3O_6 Oktaeder ändern sich in Mittel um -2.3 %, somit deutlich weniger als der Me_1O_6 Oktaeder. Am stärksten ändern sich die Winkel O1-Me3-O7

und O9-Me3-O6 mit einer Zunahme von (5.7 %), jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Wiederum ist der Trend erkennbar dass größere Winkel bei steigendem Zn Gehalt weiter zunehmen und kleinere abnehmen.

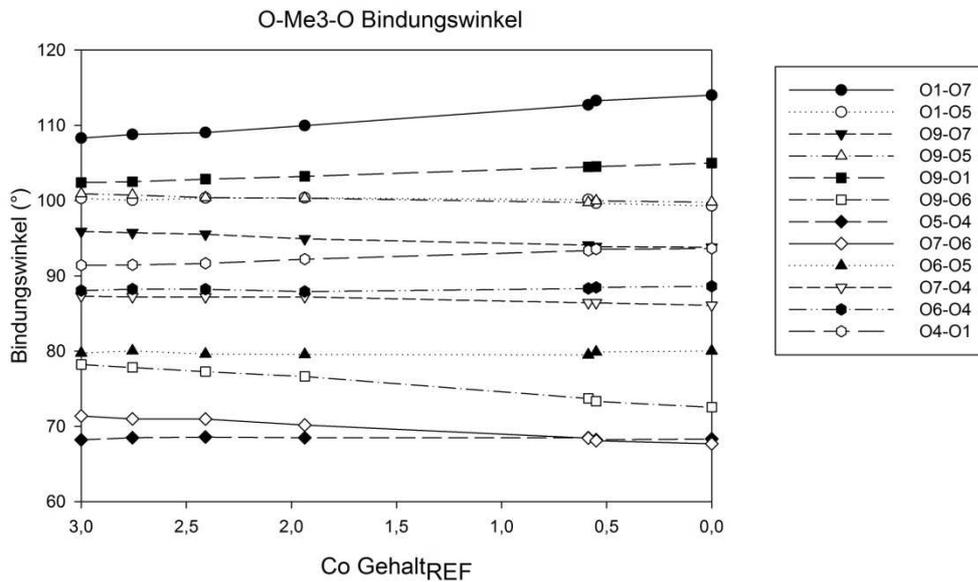


Abbildung 29, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me₃ Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis

Abbildung 30 zeigt die Änderung der O-Me₅-O Bindungswinkel mit steigendem Zn/Co Verhältnis. Im Me₅O₆ Oktaeder ändert sich nur die O₃-Me₅-O_{3'} Bindung stark (+8.6 %), im Mittel nehmen die Bindungswinkel dagegen um 3.2 % ab. Die symmetrieäquivalenten Bindungswinkel O_{2'}-Co₅-O₁ und O₂-Co₅-O_{1'} sind deutlich kleiner als die restlichen.

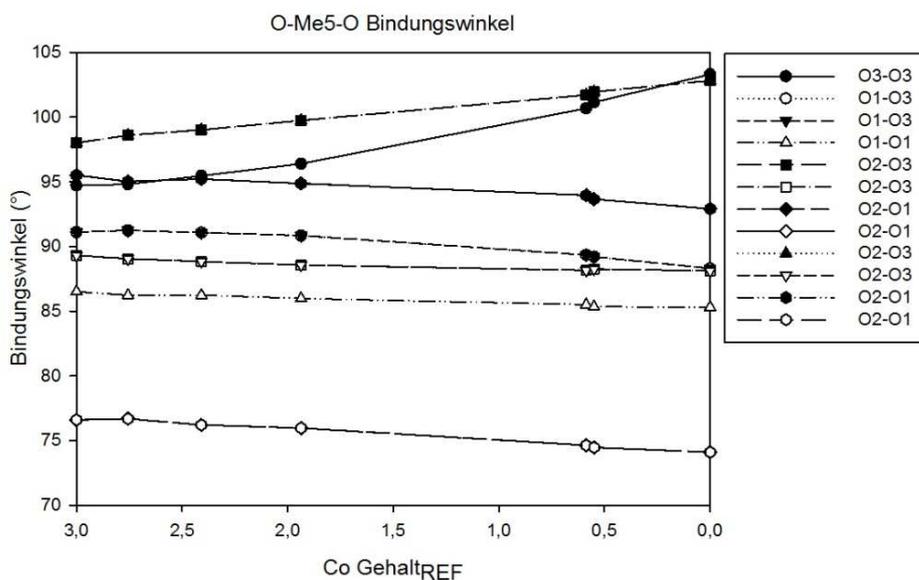


Abbildung 30, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me₅ Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis

5.1.5.2 Tetraeder

Wie man in Abbildung 31 sieht ändern sich die Bindungswinkel im Me2 Tetraeder sehr gering, im Mittel +2.5 %. Die Bindungswinkel liegen im Co_3TeO_6 zwischen 90.7 und 122.5° im Zn_3TeO_6 zwischen 89.1 und 121.7° . Die Winkel mit den stärksten Veränderungen O2-Me2-O5 (5.0 %) und O4-Me2-O5 (3.8 %) werden jeweils unter anderem von O5 aufgespannt.

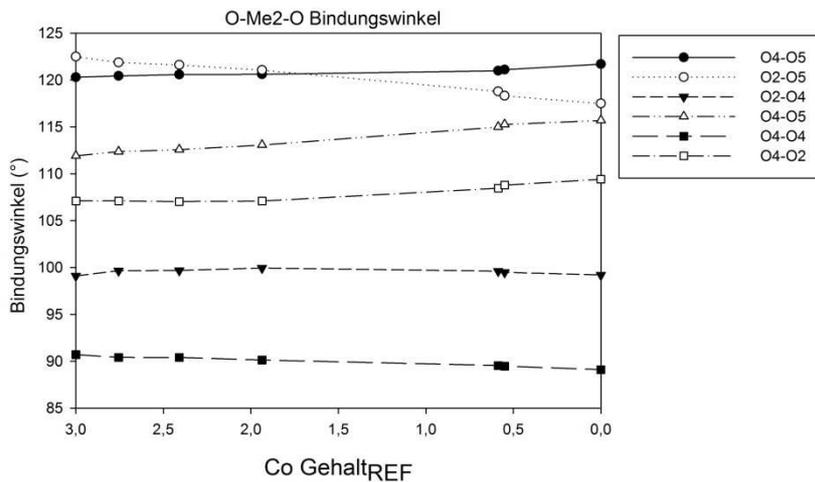


Abbildung 31, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me2 Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis

5.1.5.3 Pentaeder

Die O-Me4-O Bindungswinkel liegen im Co_3TeO_6 zwischen 72.4° und 109.0° (Becker et al. 2006) und im Zn_3TeO_6 zwischen 71.2° und 113.2° (Abbildung 32). Die Streuung der Winkel nimmt also mit zunehmendem Zn/Co Verhältnis zu. Im Mittel ändern sich die Bindungswinkel um +3.4 %. Die größten Veränderungen zeigen die Winkel O8-Me4-O7 (4.25%), O2-Me4-O8' (4.36%) und O8'-Me-O7 (6.99%).

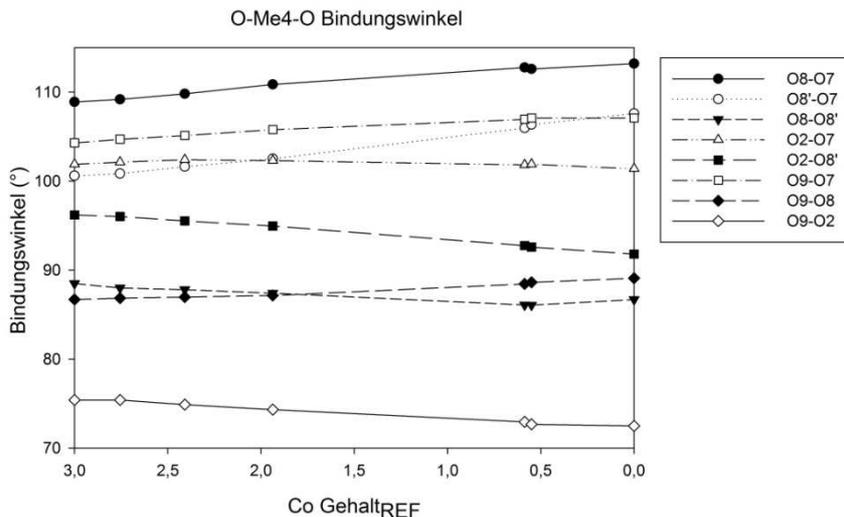


Abbildung 32, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me4 Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis

5.1.6 Verzerrungsparameter

Zur Beurteilung der Verzerrung der CoO_x Polyeder wurden die Parameter Δ_{oct} , Δ_{oct}^2 (Brown & Shannon 1973) für die Oktaeder, DI (TO) und DI (OTO) (Baur 1973) für den Tetraeder verwendet.

$$DI (TO) = (\sum |TO_i - TO_m|) / 4TO_m$$

$$DI (OTO) = (\sum |OTO_i - OTO_m|) / 6OTO_m$$

$$\Delta_{\text{oct}} = 1/6 \sum \left[\frac{d_i - d_m}{d_m} \right]^2$$

$$\Delta_{\text{oct}}^2 = \frac{1}{11} \sum (\varphi_i - 90)^2$$

Die Parameter Δ_{oct} und Δ_{oct}^2 wurden für Oktaeder, DI (TO) und DI (OTO) für Tetraeder, entwickelt. Um die verschiedenen Polyeder vergleichen zu können wurden die Parameter wie folgend auf die jeweiligen Polyeder adaptiert:

d_i ...individueller Me-O Abstand, φ_i ...individueller Winkel zwischen O-Me-O, Indizes m ...Mittelwert der Bindungen bzw. Winkel des jeweiligen Polyeders.

Oktaeder

$$DI (TO)_{\text{oct}} = (\sum |d_i - d_m|) / 6d_m$$

$$DI (OTO)_{\text{oct}} = (\sum |\varphi_i - \varphi_m|) / 12\varphi_m$$

Tetraeder

$$\Delta_{\text{tet}} = 1/4 \sum \left[\frac{d_i - d_m}{d_m} \right]^2$$

$$\Delta_{\text{tet}}^2 = \frac{1}{5} \sum (\varphi_i - 108.5)^2$$

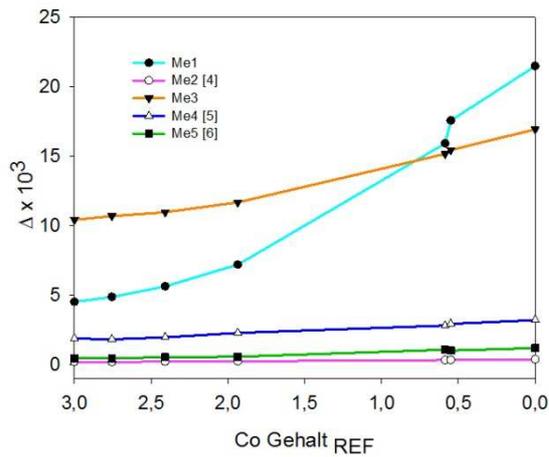
Pentaeder

$$DI (TO)_{\text{pent}} = (\sum |d_i - d_m|) / 5d_m$$

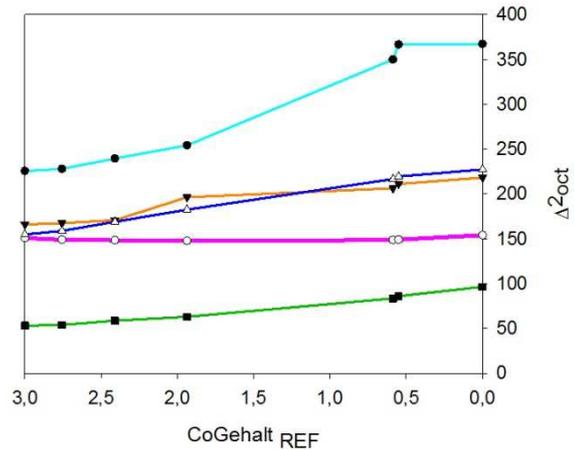
$$DI (OTO)_{\text{pent}} = (\sum |\varphi_i - \varphi_m|) / 8\varphi_m$$

$$\Delta_{\text{pent}} = 1/5 \sum \left[\frac{d_i - d_m}{d_m} \right]^2$$

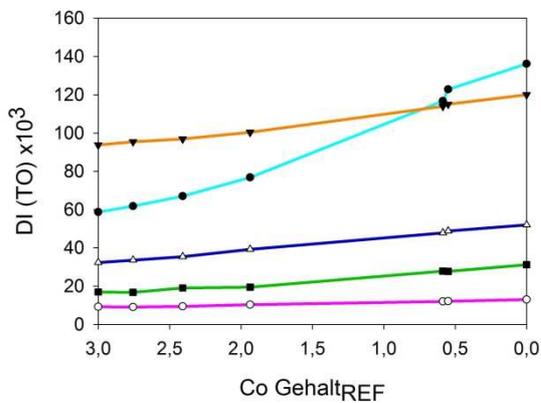
$$\Delta_{\text{pent}}^2 = \frac{1}{7} \sum (\varphi_i - 90)^2$$



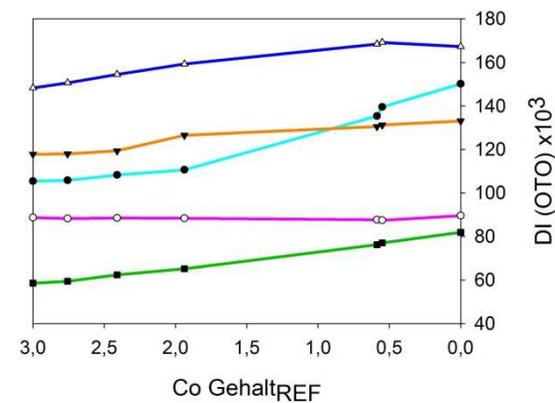
a)



b)



c)



d)

Abbildung 33, Verzerrungsparameter der Koordinationspolyeder um Me1 (hellblau), Me2 (pink), Me3 (orange), Me4 (dunkelblau) und Me5 (grün) in Abhängigkeit des Zn/Co Verhältnisses. (a) und (b) werden aus den Bindungslängen berechnet, (c) und (d) aus den Bindungswinkeln.

Abbildung 33 zeigt die Verzerrungsparameter der einzelnen CoO_x Polyeder und deren Änderung innerhalb der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe. Die Parameter steigen alle mit steigendem Zn/Co Verhältnis an, einzig die Parameter für den Me2 Tetraeder bleiben fast unverändert. Die Zunahme ist in allen Polyedern annähernd linear, dies gilt nicht für den Me1 Oktaeder. In diesem Polyeder nehmen alle vier Verzerrungsparameter ab $x = 2.41$ deutlich zu. Dieser Polyeder zeigt im Zn_3TeO_6 die höchsten Werte für die Parameter Δ_{oct} , Δ^2_{oct} , $\text{DI}(\text{TO})$ und für $\text{DI}(\text{OTO})$ den Zweithöchsten. Im Co_3TeO_6 ist er jedoch bei keinem Parameter der am stärksten verzerrte, die Änderung der Verzerrung ist in diesem Polyeder also am größten. Die Verzerrungsparameter Δ^2_{oct} und $\text{DI}(\text{OTO})$ steigen im Me3 Polyeder zwischen $x = 2.41$ und $x = 1.94$ kurz an und verlaufen abgesehen von diesem Knick in beide Richtungen sehr flach. Tabelle 7 listet die unterschiedlichen Verzerrungsparameter für die Co Oktaeder im Co_3TeO_6 und Vergleichswerte für CoO_6 Polyeder aus der Literatur (Wildner 1992), auf. Der Co1 Polyeder hat einen Winkelverzerrungsparameter Δ^2_{oct} , welcher über dem bisher bekannten Maximalwert liegt. Die Verzerrungsparameter, errechnet aus den Bindungslängen, Δ_{oct} und $\text{DI}(\text{TO})$ überschreiten beim Co3 Polyeder ebenfalls den bisherigen

Maximalwert. Diese zwei Polyeder liegen bei allen Parametern weit über den Mittelwerten. Die Polyeder Co1O_6 und vor allem Co3O_6 sind also extrem stark verzerrt im Vergleich zu bisher bekannten Verbindungen. Wie die Analyse der Bindungslängen (Abbildung 22, Abbildung 24) zeigt treten in diesen Polyedern jeweils zwei stark gestreckte Bindungen auf. Dies ist ein Grund für die starken Verzerrungen. Die Werte für Co5 liegen alle ungefähr in der Nähe der Mittelwerte.

Tabelle 7, Vergleich der Verzerrungsparameter der Oktaeder im Co_3TeO_6 mit Literaturwerten für Verzerrungsparameter von CoO_6 Oktaeder aus Wildner (1992).

Verzerrungsparameter der Oktaeder im Co_3TeO_6						
	Mittelwert	Max	Min	Co1	Co3	Co5
$\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$	0.76	8.3	0.0	4.51	10.4	0.4
DI (TO) $\times 10^3$	20	83.0	0	58.7	93.7	16.9
Δ_{oct}^2	53.2	221.0	0.4	225.6	166.0	53.2
DI (OTO) $\times 10^3$	57	128.0	7.0	105.4	117.8	58.6

Für die statistischen Werte der Tabelle 8, wurden 19 tetraedrische Koordinationspolyeder aus 17 Strukturen und elf fünffach koordinierte Co Ionen aus elf Strukturen analysiert. Da nur für sechs CoO_4^- bzw. einen CoO_5 Polyeder die Bindungswinkel ermittelt werden konnten sind die statistischen Kennzahlen dieser Parameter wenig aussagekräftig. Der Co4 Tetraeder ist bezüglich der Bindungslängen gering verzerrt die Parameter Δ_{tet} und DI (TO) liegen unterhalb des Mittelwertes. Die Parameter DI (OTO) und vor allem Δ_{tet}^2 zeigen jedoch dass der Polyeder starke Verzerrungen der bezüglich Bindungswinkel aufweist. Der Co4O_5 Polyeder ist ebenfalls gering verzerrt mit Werten nahe an den Mittelwerten. Die Parameter DI (OTO) und Δ_{pent}^2 sind für diese Koordination nur für eine Struktur ermittelt und somit nicht aussagekräftig.

Tabelle 8, Vergleich der Verzerrungsparameter der Koordinationspolyeder der Co2 und Co4 Kationen mit Werten aus der Literatur.

Verzerrungsparameter	Literaturwerte			Co_3TeO_6	
	Mittelwert	Max	Min	Co2 [4]	Co4 [5]
<i>Tetraeder</i>					
$\Delta_{\text{tet}} \times 10^3$	0.85	10.1	0.0	0.1	
DI (TO) $\times 10^3$	16.4	87.0	0.0	9.2	
Δ_{tet}^2	57.1	100.8	1.8	150.8	
DI (OTO) $\times 10^3$	52.0	117.2	10.5	88.7	
<i>Pentaeder</i>					
$\Delta_{\text{pent}} \times 10^3$	1.2	04.8	0.3		1.87
DI (TO) $\times 10^3$	28.2	67.2	14.0		32.3
Δ_{pent}^2	366.0	366.0	366.0		154.9
DI (OTO) $\times 10^3$	153.2	153.2	153.2		148.3

5.2 Optische Spektren am Co_3TeO_6 und an $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischkristallen

5.2.1 Polarisierte Absorptionsspektroskopie

5.2.1.1 Co_3TeO_6

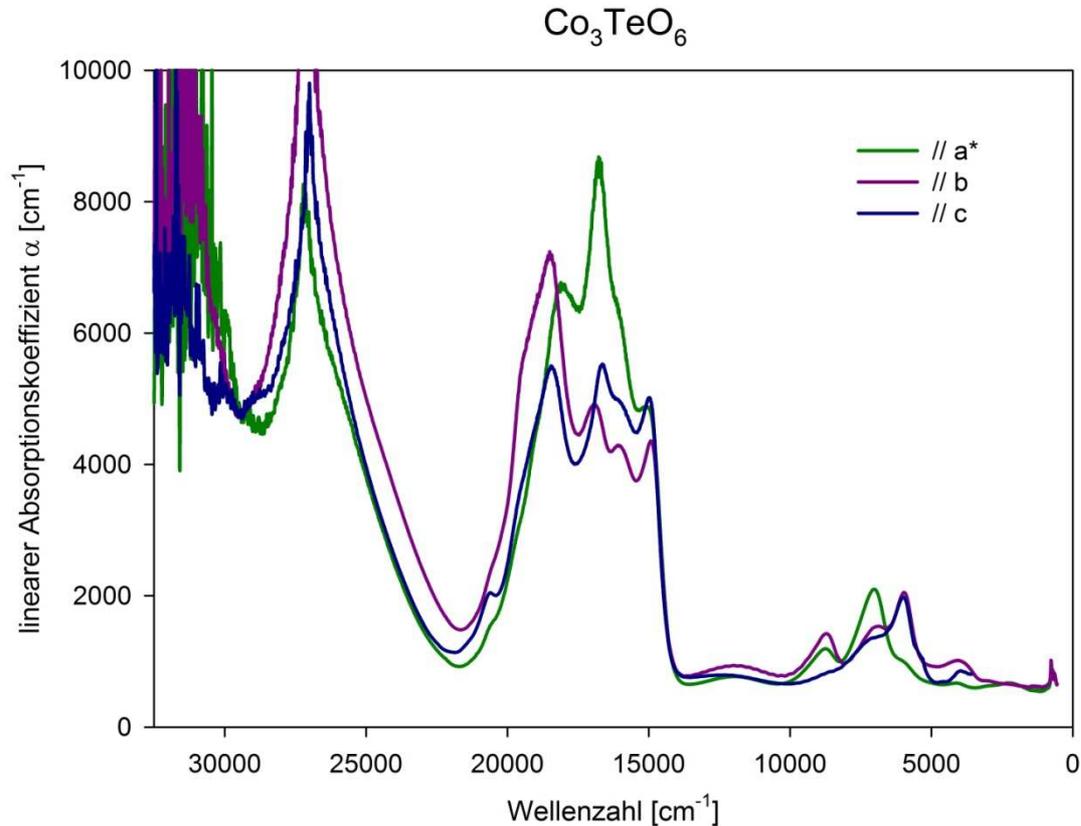


Abbildung 34, polarisierte Absorptionsspektren des Co_3TeO_6 von 600 bis 32500 cm^{-1} .

Co_3TeO_6 Kristalle wurden am Diffraktometer orientiert und anschließend in mehreren Durchgängen auf bis zu 2.8 μm Dicke geschliffen. Das Absorptionsspektrum von Co_3TeO_6 im Bereich von 600 bis 32500 cm^{-1} zeigt zwei Absorptionsbereiche (Abbildung 34). Banden intensiver Absorption zwischen 13700 und 22000 cm^{-1} (Bereich I) wobei das Maximum des linearen Absorptionskoeffizienten (α) bei 8670 cm^{-1} liegt, und Banden geringerer Absorption (maximaler linearer Absorptionskoeffizient $\alpha = 2100 \text{ cm}^{-1}$) zwischen 3000 und 13700 cm^{-1} (Bereich II). Bei 27000 cm^{-1} steigt die Absorption über die Messsensibilität an, danach tritt von 27000 bis 31600 cm^{-1} ein Transmissionsfenster auf. Das Maximum dieser Transmission liegt für eine Orientierung der Probe // a^* (Polarisation der einfallenden elektromagnetischen Strahlung parallel zum Gittervektor // a^*) bei 28700 für // b bei 29500 und für // c bei 29400 cm^{-1} . a^* ist die Projektion der a -Achse in die (010)- bzw. (001) Flächen, welche sich durch den von 90° abweichenden Winkel β ($\beta(\text{Co}_3\text{TeO}_6) = 94.709^\circ$) ergibt.

5.2.1.1.1 Bereich I

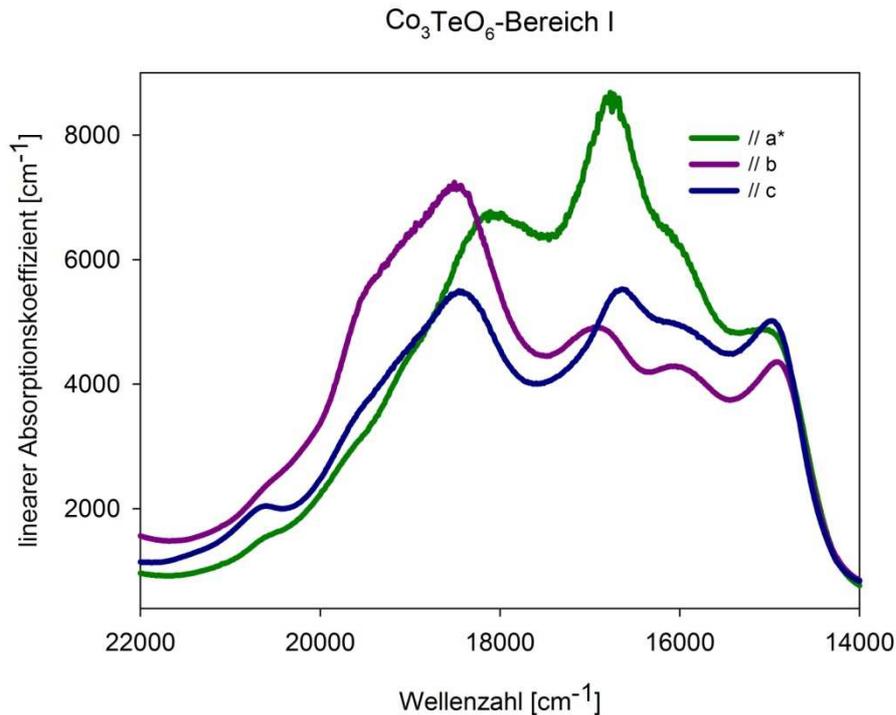


Abbildung 35, Polarisierte Absorptionsspektren von Co_3TeO_6 zwischen 22000 und 14000 cm^{-1} .

Im Bereich I sind sechs Banden mit Maxima bei 15000, 16000, 16800, 18500, 19400 und 20600 cm^{-1} erkennbar (Abbildung 35). Eine Richtungsabhängigkeit der Absorption ist bei allen Banden in diesem Bereich vorhanden. Zum Beispiel liegt der Absorptionskoeffizient der Bande //a bei 16800 cm^{-1} bei 8670 cm^{-1} , für die Orientierung //c bei 5500 cm^{-1} und für //b bei 4900 cm^{-1} . Die Lage der Bande bei //b ist zusätzlich um 200 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben bezogen auf die Lage der anderen zwei Orientierungen. Diese orientierungsabhängige Lage der Bandenmaxima tritt auch bei der Absorptionsbande bei 18500 cm^{-1} auf, wobei hier das Maximum für eine Orientierung //a um 500 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben ist.

5.2.1.1.2 Bereich II

Im Bereich II treten ebenfalls sechs Absorptionsbanden mit Maxima bei 2200, 4000, 6000, 7000, 8700 cm^{-1} und ein breiter Absorptionshügel von 10000 bis 13500 cm^{-1} auf (Abbildung 36). Eine starke Richtungsabhängigkeit der Absorption ist in diesem Bereich ebenfalls bei jeder Bande zu beobachten. Zum Beispiel liegt der lineare Absorptionskoeffizient der Bande bei 6000 cm^{-1} für die Orientierungen //b und //c bei ca. 2000 cm^{-1} für //a nur bei 1000 cm^{-1} . Eine Absorptionsbande bei 2200 cm^{-1} ist nur für eine Orientierung //a beobachtet worden, wobei für //c in diesem Bereich keine Spektrum aufgenommen werden konnte. Eine Verschiebung der Bandenmaxima in Abhängigkeit der Orientierung wurde im Bereich II nicht festgestellt.

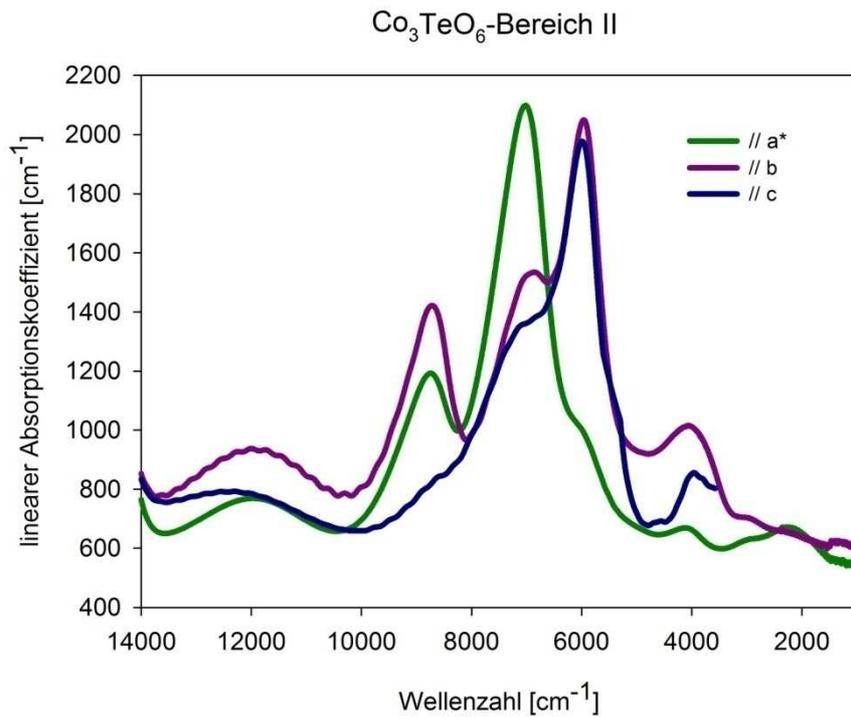


Abbildung 36, polarisierte Absorptionsspektren von Co_3TeO_6 zwischen 14000 und 1000 cm^{-1}

5.2.1.2 Änderung der polarisierten Absorptionsspektren mit unterschiedlichen Zn/Co-Verhältnis

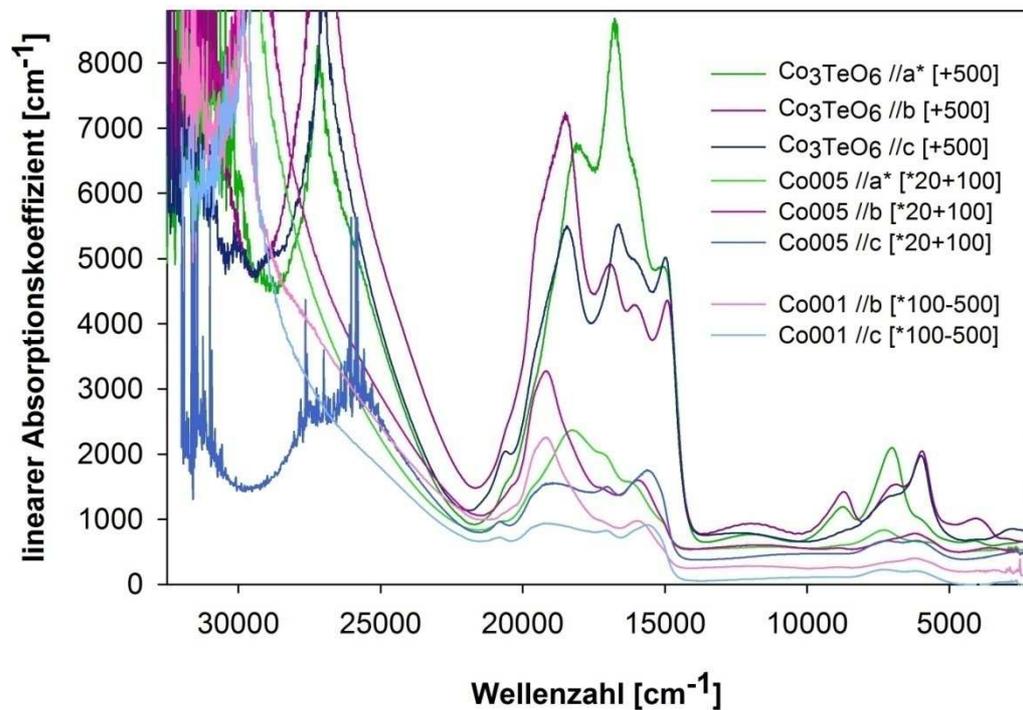


Abbildung 37, Zusammenstellung der polarisierten Absorptionsspektren von Co_3TeO_6 , $(\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{2.95})\text{TeO}_6$ und $(\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{2.99})\text{TeO}_6$ im Bereich zwischen 200 und 31000 cm^{-1} . Grüne Linien zeigen die Spektren aufgenommen mit einer Polarisation der einfallenden elektromagnetischen Strahlung //a*, rosafarbene //b und bläuliche //c. Der lineare Absorptionskoeffizient α des Spektrums für $\text{Co}_{0.05}$ wurde mit 20 jener der $\text{Co}_{0.01}$ -Probe mit 100 multipliziert.

Um die starke Absorption im Co_3TeO_6 zu umgehen und den Einfluss der Co/Zn-Verteilung zu untersuchen, wurden Spektren von orientierten Kristallen der Zusammensetzung $(\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{2.95})\text{TeO}_6$ und $(\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{2.99})\text{TeO}_6$ präpariert und gemessen. Allgemein ist die Absorption bei den Zn-reichen Proben natürlich viel geringer als im Co-Endglied, so wurden in den folgenden Darstellungen die Werte des linearen Absorptionskoeffizienten von $(\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{2.95})\text{TeO}_6$ mit 20 und jene von $(\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{2.99})\text{TeO}_6$ mit 100 multipliziert, und für eine übersichtlichere Darstellung anschließend teilweise noch verschoben. Abbildung 37 zeigt die Zusammenstellung der aufgenommenen polarisierten Spektren der oben genannten Proben in den Orientierungen $//a^*$, $//b$ bzw. $//c$.

Wie man in Abbildung 38 erkennt tritt die scharfe Absorption und das anschließende Transmissionsfenster welches im Co_3TeO_6 bei 27000 cm^{-1} liegt, in den beiden anderen Proben bei in allen Orientierungen, bis auf eine Ausnahme, bei höheren Wellenzahlen (ca. 29000 cm^{-1}). Einzig in den Spektren der $(\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{2.95})\text{TeO}_6$ Probe, Orientierung $//c$, liegt diese Absorption ebenfalls bei ca. 27000 cm^{-1} . Das Transmissionsfenster liegt bei den meisten Messungen in einem Bereich in welchem das Rauschen bereits sehr verstärkt auftritt und deshalb die Messungen kritisch betrachtet werden müssen.

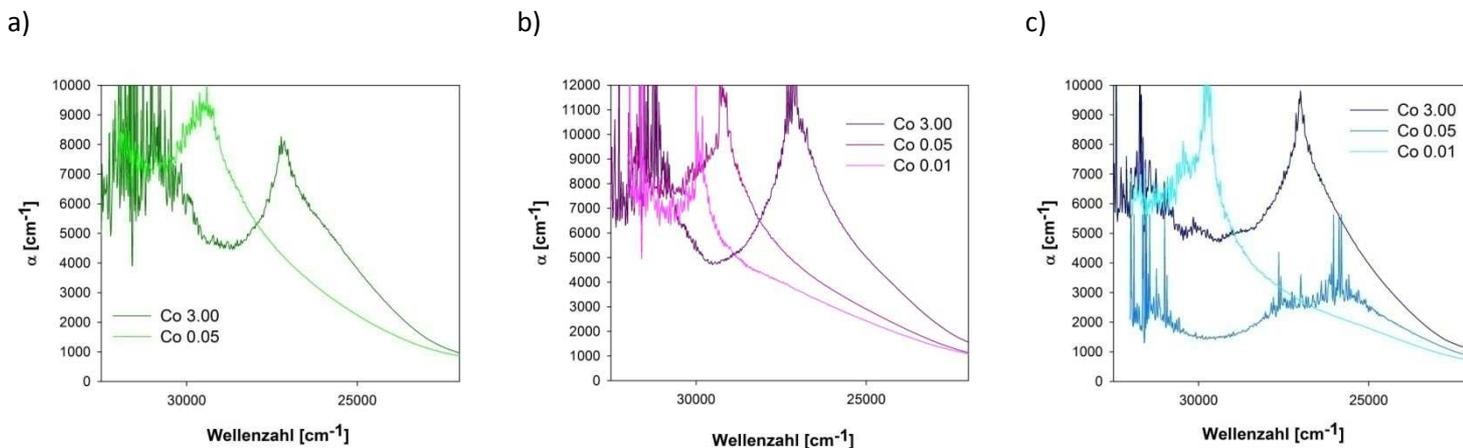


Abbildung 38, polarisierte Absorptionsspektren von $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Kristallen für unterschiedliche x im Bereich von 32500 bis 22000 cm^{-1} ; a) Polarisation $//a^*$, b) Polarisation $//b$ und c) Polarisation $//c$. Der lineare Absorptionskoeffizient α des Spektrums für $\text{Co}_{0.05}$ wurde mit 20 jener der $\text{Co}_{0.01}$ -Probe mit 100 multipliziert.

5.2.1.2.1 Bereich I

Im Bereich I zwischen 22000 und 14000 cm^{-1} zeigt sich eine sehr starke Änderung der Form der Absorptionsbanden in Abhängigkeit des Co-Gehalts (Abbildung 39). Die einzelnen Banden verschmieren vor allem bei den Orientierungen $//a$ und $//b$. Die relativen Intensitäten (natürlich nimmt die Intensität der Absorption mit dem Co-Gehalt ab; hier wird sich immer auf die relativen Intensitäten der einzelnen Banden innerhalb einer Probe zueinander die Rede sein) der Banden zueinander sind ebenfalls verändert. Zum Beispiel zeigt die Bande bei 16800 cm^{-1} im Co_3TeO_6 , bei einer Orientierung $//a^*$, die eindeutig stärkste Absorption, diese verschwindet bei geringen Co-Gehalten.

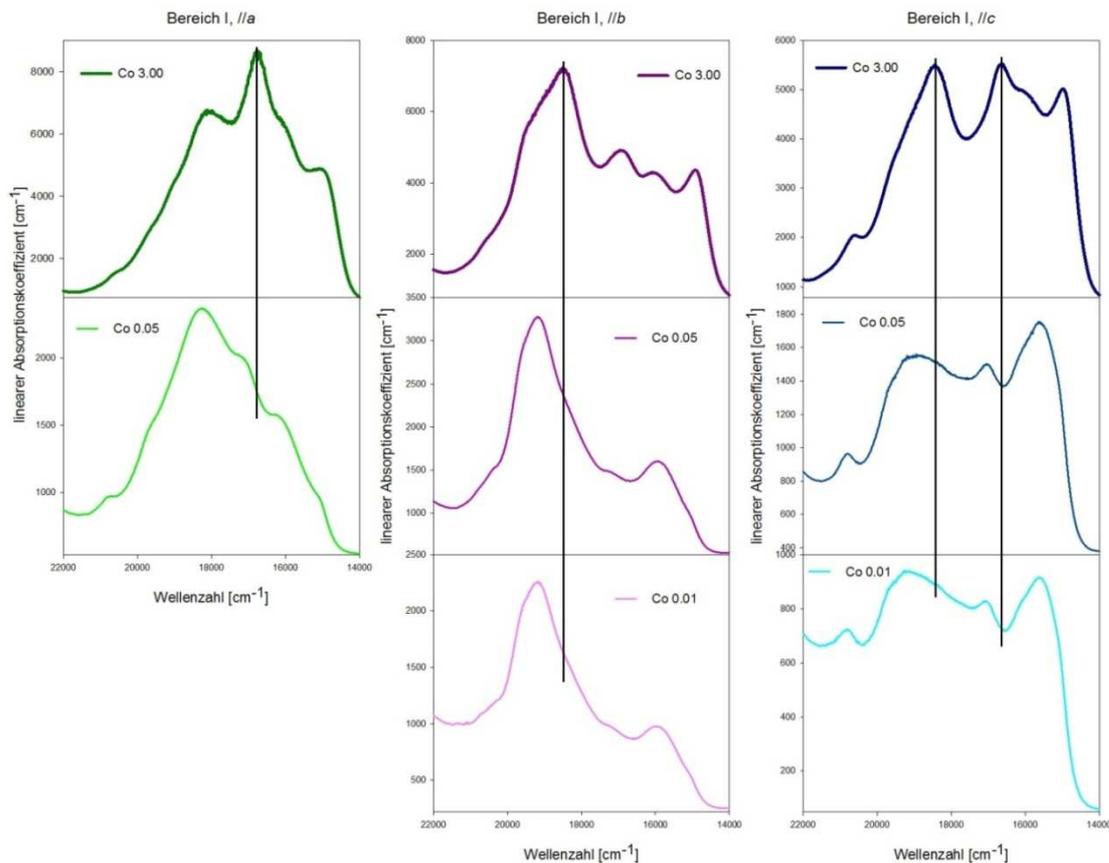


Abbildung 39, polarisierte Absorptionsspektren von $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Kristallen für unterschiedliche x im Bereich I von 22000 bis 14000 cm^{-1} ; linke Spalte: Polarisation //a*, mittlere Spalte: Polarisation //b und rechte Spalte: Polarisation //c. Der Wert für x ist in den einzelnen Diagrammen angeführt. Die schwarzen Linien markieren Banden welche nicht in allen Proben auftreten. Die Werte des Absorptionskoeffizienten von $\text{Co}_{0.05}$ wurden mit 20 und von $\text{Co}_{0.01}$ mit 100 multipliziert.

So ist in der $\text{Co}_{0.05}$ Probe die Bande bei 18300 cm^{-1} die Intensivste, wodurch sich auch die starke Formänderung des gesamten Spektrums ergibt. Die restlichen Banden treten dann nur mehr als Schultern auf dieser Bande auf, liegen allerdings alle bei ähnlichen Wellenzahlen wie im Co_3TeO_6 . Bei //b in den Co-armen Proben liegt die maximale Absorption bei 19000 cm^{-1} im Gegensatz zu Co_3TeO_6 (18500 cm^{-1}) welches bei diesen Wellenzahlen gar keine Bande zeigt. Ein zweites Maximum liegt bei 16000 cm^{-1} , dieses findet sich auch im Co_3TeO_6 wieder, jedoch weniger dominant. Die restlichen Banden sind allesamt sehr schwach jedoch noch erkennbar. Die Spektren der $\text{Co}_{0.01}$ und $\text{Co}_{0.05}$ Proben mit einer Orientierung //c zeigen Absorptionsbanden bei 17100 und bei 15700 cm^{-1} , welche im Co_3TeO_6 nicht auftreten. Anstatt der scharfen Bande im Co_3TeO_6 bei 18500 cm^{-1} steht in den anderen beiden Proben ein breiter Absorptionsbereich welcher sich von 19700 bis 17800 cm^{-1} erstreckt.

5.2.1.2.2 Bereich II

Die Unterschiede des Absorptionsverhaltens im Bereich I von 14000 bis 2000 cm^{-1} der einzelnen Spektren treten analog zum Bereich II auf und sind in Abbildung 40 dargestellt. Die Banden treten nicht so scharf auf und einige Maxima liegen nicht bei den gleichen

Wellenzahlen wie im Co_3TeO_6 . Die Hauptabsorption in //a* liegt bei 7300 cm^{-1} und ist somit in der $\text{Co}_{0.05}$ Probe um etwa 300 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die im Co_3TeO_6 markante Bande bei 8800 cm^{-1} reduziert sich auf eine Schulter. Die Bande bei 4200 cm^{-1} verschwindet ganz. Die Spektren //b verhalten sich ähnlich, wiederum ist die Hauptabsorption um 300 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, hier jedoch auf 6300 cm^{-1} . Die Bande bei 8800 cm^{-1} verhält sich analog zu //a*. Die Bande welche im Co_3TeO_6 bei 6000 cm^{-1} auftritt und dort klar die höchste relative Absorption zeigt, ist //c um 300 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Mit abnehmen Co-Gehalt nimmt die relative Intensität bei 7300 cm^{-1} zu, sodass diese im $\text{Co}_{0.01}$ die maximale Absorption im Bereich II darstellt.

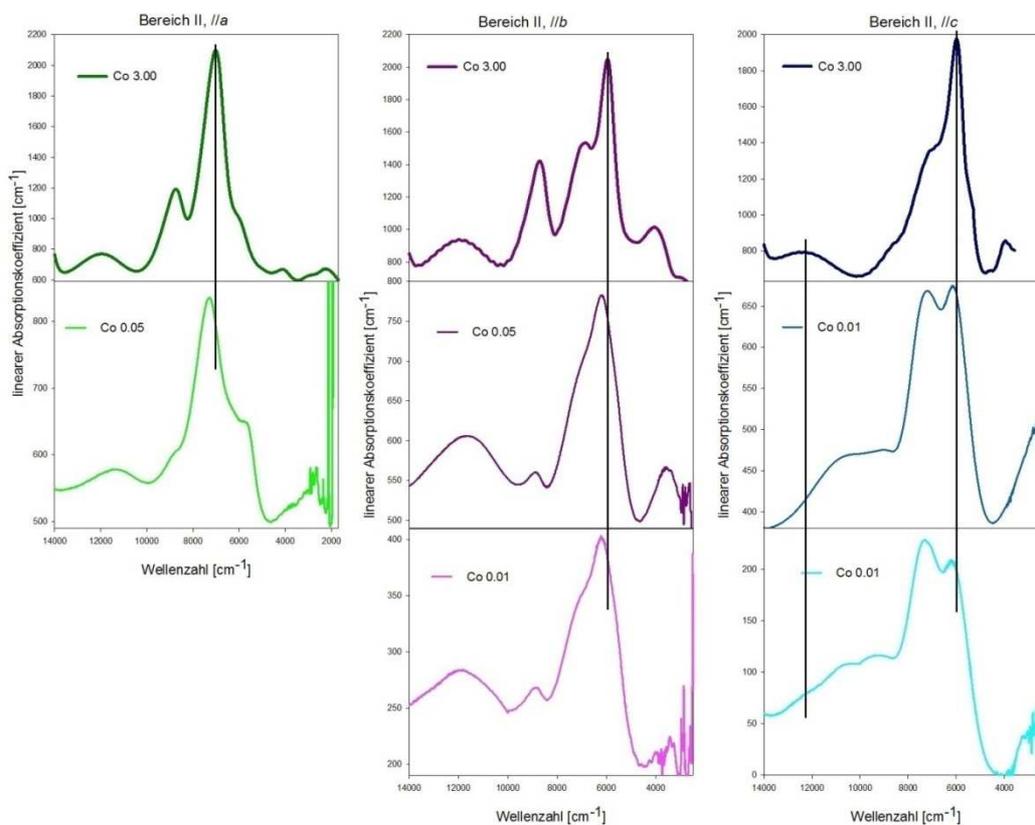


Abbildung 40, polarisierte Absorptionsspektren von $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Kristallen für unterschiedliche x im Bereich II von 14000 bis 2000 cm^{-1} ; linke Spalte: Polarisation //a*, mittlere Spalte: Polarisation //b und rechte Spalte: Polarisation //c. Der Wert für x ist in den einzelnen Diagrammen angeführt. Die schwarzen Linien markieren Banden welche nicht in allen Proben auftreten. Die Werte des Absorptionskoeffizienten von $\text{Co}_{0.05}$ wurden mit 20 und von $\text{Co}_{0.01}$ mit 100 multipliziert.

5.2.2 DRIFT-Spektren

Um die Entwicklung des Absorptionsverhaltens der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe im optischen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erhalten wurden DRIFT-Spektren von Proben mit $x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.30, 0.75, 1.5, 2.25, 2.70$ und 3.00 aufgenommen. Zu erwähnen ist das die Intensität der Absorption von Co_3TeO_6 bei diesen Messungen geringer ist als jene der Proben mit $x = 2.70, 2.25$ und 1.50 , ferner fehlt der

Absorptionshügel bei 12000 cm^{-1} und es tritt eine zusätzliche Absorptionsbande bei 4900 cm^{-1} auf. Durch diese drei Punkte weicht dieses Spektrum sowohl von den polarisierten Spektren als auch von DRIFT-Spektren mit einem sehr ähnlichen Chemismus ab. Es könnte also eine Probenverwechslung (o.ä.) vorliegen; das entsprechende Spektrum wird daher ignoriert.

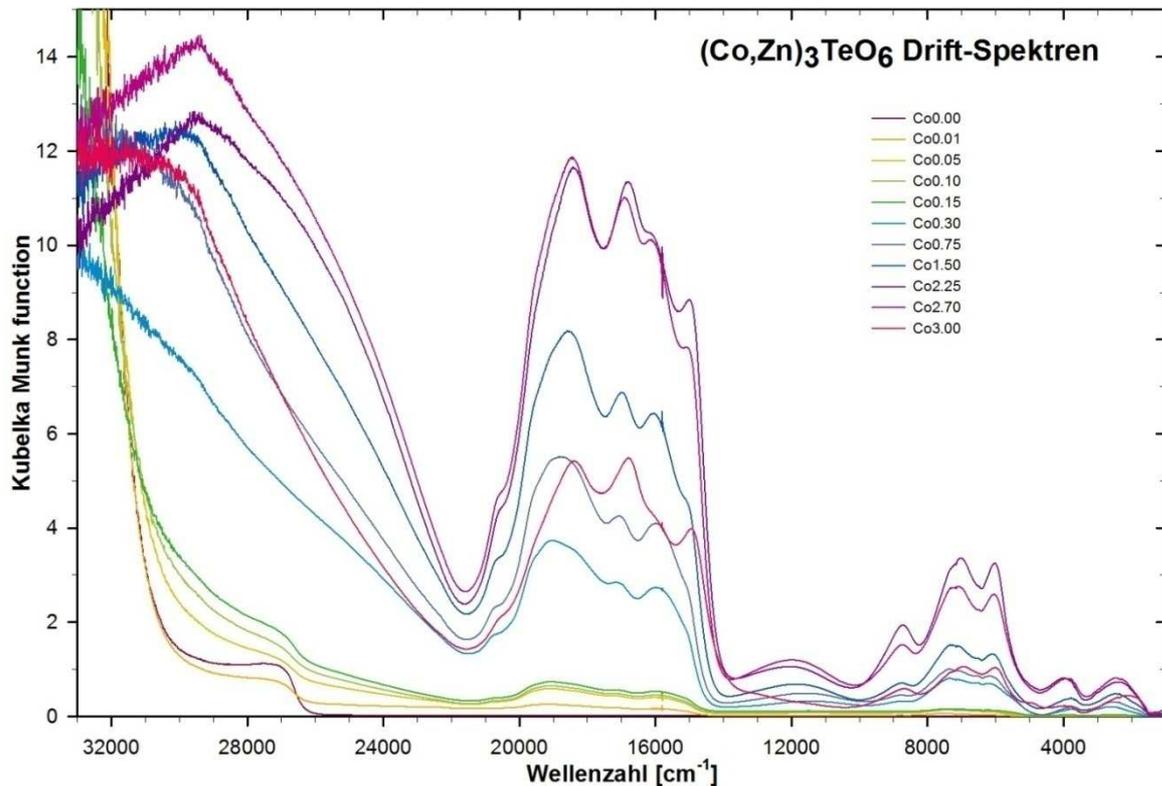


Abbildung 41, DRIFT-Spektren einzelner Glieder $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit unterschiedlichen Co-Gehalten (x) von 33000 bis 1000 cm^{-1} .

Abbildung 41 zeigt die DRIFT-Spektren der einzelnen Glieder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe. Hierbei zeigt sich ein gravierender Unterschied zu den polarisierten Absorptionsspektren im Bereich der Wellenzahlen $\sim 27000\text{ cm}^{-1}$. Zeigen die polarisierten Absorptionsspektren in diesem Bereich ein spitzes Absorptionsmaximum und ein anschließendes Absorptionsfenster, so fehlen in den DRIFT-Spektren für Co-Gehalte $x > 0.15$ diese Beobachtungen. Die Absorption steigt bei diesen Proben ab $\sim 21700\text{ cm}^{-1}$ stetig bis zur Überschreitung der Messsensibilität an. Proben mit Co-Gehalten $x \leq 0.15$ weisen eine Absorptionsstufe bei 27000 cm^{-1} auf, verlaufen danach je nach Co-Gehalt relativ flach, je mehr Co desto steiler, bis zu $\sim 30000\text{ cm}^{-1}$. Ab $\sim 30500\text{ cm}^{-1}$ steigen die Kurven sehr steil an.

5.2.2.1 Bereich I

Abbildung 42 zeigt die Spektren der einzelnen Proben im Bereich I. Beginnend mit steigendem Co-Gehalt bei $\text{Co}_{0,01}$ verändern sich die Spektren bis zu $\text{Co}_{0,30}$ kaum. Eine

schwache kontinuierliche Abnahme der relativen Intensität bei 19200 cm^{-1} ist festzustellen. Bei $x = 0.75$ tritt diese Bande nicht mehr als einzelne hervor sondern bildet gemeinsam mit der Bande bei 18400 cm^{-1} einen breiten Absorptionsbereich. Dieser Trend setzt sich bis zu $x = 2.70$ fort, sodass diese Bande ab $x = 1.50$ die stärkste Absorption zeigt. Eine weitere Entwicklung ist das Herausheben bzw. eine Verschmälerung der Banden bei 17000 , 16000 und 15000 cm^{-1} . Die Bande bei 20700 cm^{-1} bleibt über die gesamte Mischungsreihe hinweg sehr stabil in Lage und relativer Intensität. Die Banden werden also im Allgemeinen schärfer (größeres Verhältnis Intensität/Bandenbreite). Die relative Intensität der Banden bei 18400 , 17000 , 16000 und 15000 cm^{-1} nimmt zu, jene der Banden bei 19200 cm^{-1} ab.

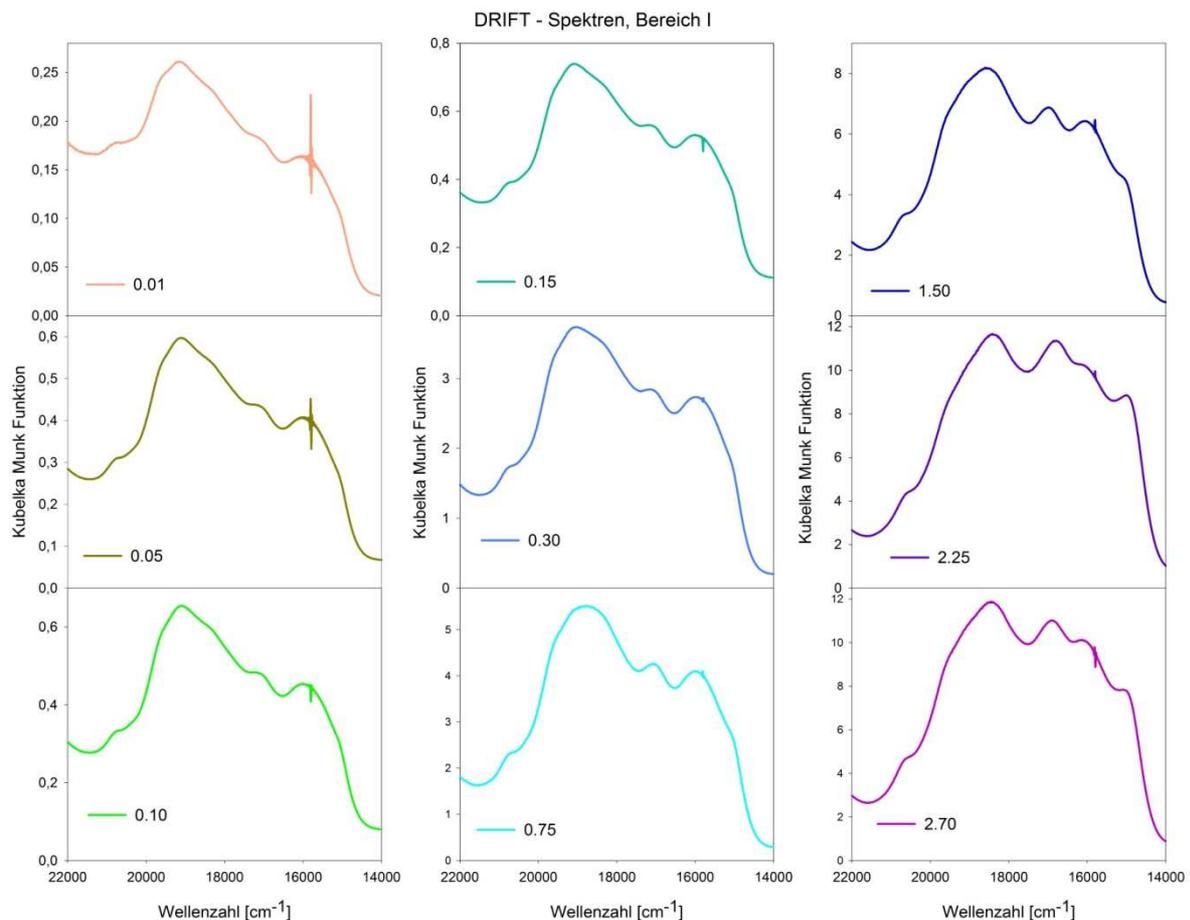


Abbildung 42, DRIFT-Spektren der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit unterschiedlichen Co-Gehalten (x) im Bereich I von 22000 bis 14000 cm^{-1} .

5.2.2.2 Bereich II

Im Bereich II treten in allen Spektren mehr oder weniger klar sechs Absorptionsbanden auf (Abbildung 43). Mit steigendem Co-Gehalt verändern sich die Banden wie folgt: i) Der breite Absorptionshügel bei ungefähr 12000 cm^{-1} wird stetig schmaler. ii) Die Bande bei 8800 cm^{-1} nimmt ab einem Co/Zn Verhältnis von 1:1 deutlich an Intensität zu. iii) die Bande bei 7400 cm^{-1} markiert in allen Spektren das Absorptionsmaximum in diesem Bereich. Jedoch ist

die Bande an der Spitze etwas schräg Richtung niedrigeren Wellenzahlen abgeschnitten. iv) Die Bande bei 6000 cm^{-1} nimmt kontinuierlich zu und hebt sich bei $x = 1.50$ erstmals deutlich ab. v) Die Banden bei 4000 und 2500 cm^{-1} nehmen ebenfalls kontinuierlich zu. Bei $\text{Co}_{0.30}$, 0.75 und $\text{Co}_{1.50}$ überlagern sich diese anscheinend, danach sind sie wieder klar getrennt voneinander. Die Spektren 0.05 , 0.10 und 0.15 zeigen einen erhöhten Hintergrund im Bereich größerer Wellenzahlen, wodurch sich die relative Intensitätszunahme der Banden bei 12000 und 8800 cm^{-1} erklärt. Die markantesten Änderungen sind die starke Zunahme der relativen Intensitäten der Banden bei 6000 und 8800 cm^{-1} .

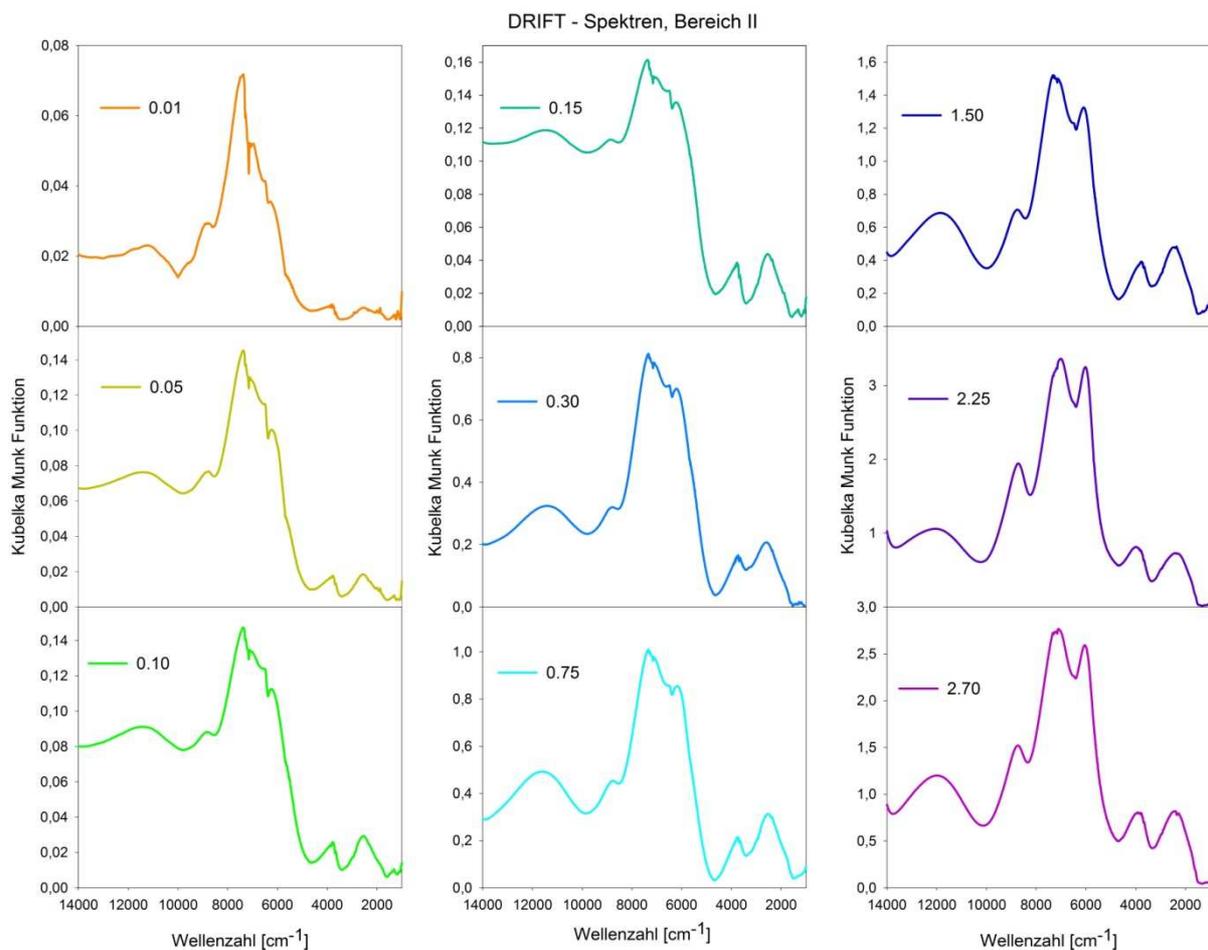


Abbildung 43, DRIFT-Spektren der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit unterschiedlichen Co-Gehalten (x) im Bereich I von $14\ 000$ bis 1000 cm^{-1} .

5.2.3 Fittings der Absorptionsbanden

Die DRIFT-Spektren wurden mit dem Softwarepaket Peakfit v 4.12 analysiert mit dem Ziel die Intensitätsentwicklung und deren Lage zu verstehen und eine Zuteilung der Banden zu einzelnen Polyeder(typen) zu treffen. In der Analyse wurde das Spektrum des Zn_3TeO_6 weggelassen da dies keine Absorption in den Bereichen I und II zeigt. Eine vorhergehende Hintergrundkorrektur wurde mit der Bruker Software Opus, wie oben beschrieben, durchgeführt. Für die Form der Banden wurde eine Gaußglockenverteilung der Intensität gewählt.

5.2.3.1 Bereich II

Im Bereich II sind die Ergebnisse der einzelnen Proben eindeutig und in Abbildung 44 dargestellt. In allen Proben wird das Absorptionsspektrum durch sechs Banden erzeugt. Diese Banden nehmen mit steigendem Co-Gehalt klarerweise an Intensität zu, somit ist jeweils innerhalb einer Bandenlage die nächst intensivere auch reicher an Co.

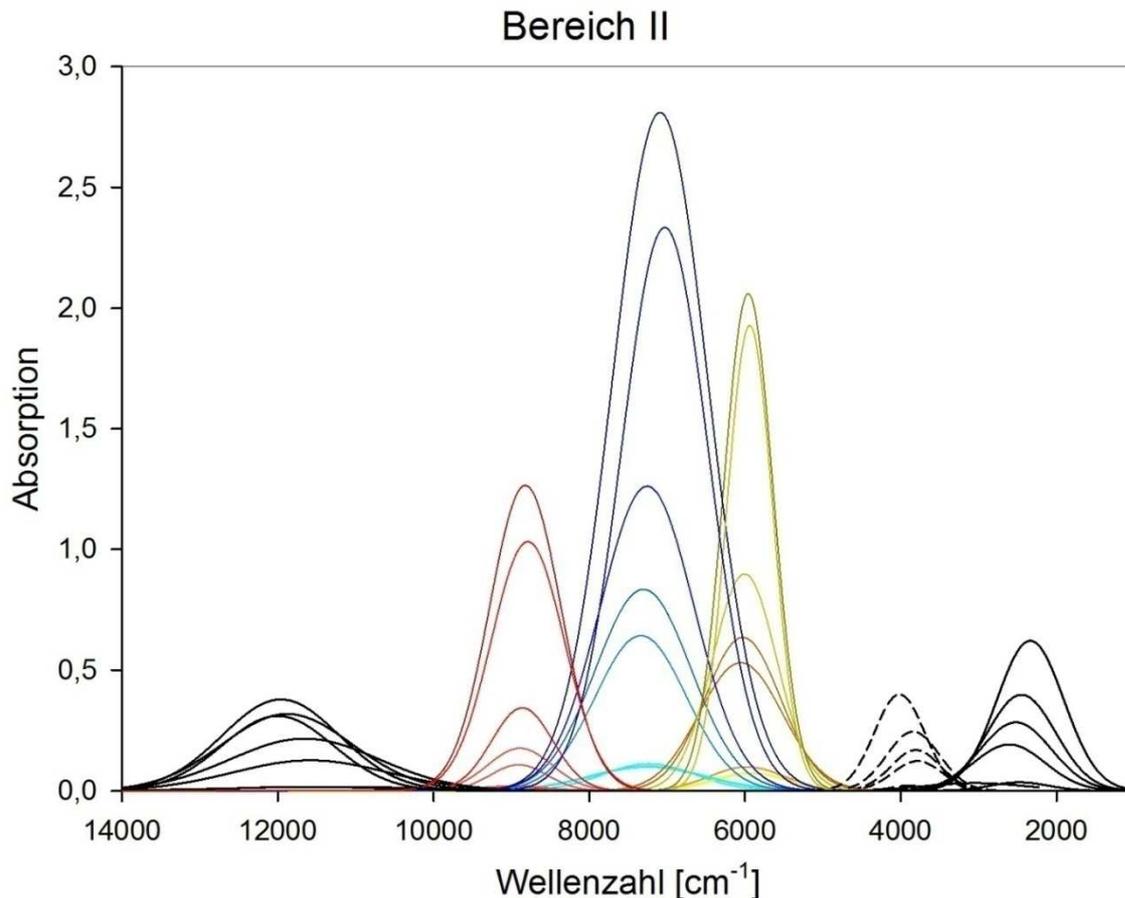


Abbildung 44, Entwicklung der sechs gefitteten Banden im Bereich II von 14 000 bis 1000 cm^{-1} aller DRIFT-Spektren, in Abhängigkeit des Co-Gehalts. Da die Intensitäten der Banden mit dem Co-Gehalt zunehmen ist bei jeder Bandenlage die jeweils darüber liegende Bande reicher an Co.

Mit steigender Intensität steigt auch das Verhältnis Intensität (I) / Halbwertsbreite (FWHM) an. Es ergibt sich eine sehr starke Korrelation zwischen der Intensität I und dem I/FWHM Verhältnis (ein Maß für die Schmalheit einer Bande), im Gegensatz dazu zeigen FWHM und I oft nur eine schwache Korrelation (Tabelle 9). Diese Beobachtungen gelten ebenfalls für den Bereich II. Die Banden werden also mit zunehmendem Co-Gehalt nicht nur intensiver sondern auch schmaler relativ zur Intensität. Die Bande bei 7000 cm^{-1} ist in allen Proben im Bereich II die Intensivste gefolgt von jener bei 6000 cm^{-1} , die anderen drei Banden liegen bis zu einem Co-Gehalt von 1.50 bei ähnlichen Intensitätswerten. Ab einem Co-Gehalt von 2.25 hebt sich die Bande bei 8800 cm^{-1} deutlich von den vorher genannten ab.

Tabelle 9, Korrelationskoeffizienten zwischen der Änderung der Intensität $I_{(Co)}$ der gefitteten Banden und der $FWHM_{(Co)}$ in Abhängigkeit des Co Gehalts, bzw. zwischen $I_{(Co)}$ und $I_{(Co)}/FWHM_{(Co)}$. Eine negative Korrelation bedeutet dass die FWHM abnimmt mit steigender Intensität

Banden [cm^{-1}]	Kor [$I_{(Co)}$, $FWHM_{(Co)}$]	Kor [$I_{(Co)}$, $I_{(Co)}/FWHM_{(Co)}$]
2300	0.3459	0.9992
3800	0.7198	0.9989
6000	-0.9189	0.9906
7000	-0.4124	0.9977
8800	0.7866	0.9989
12000	-0.8262	0.9895
15000	0.9040	0.9989
15500	-0.2504	0.9530
17000	0.9429	0.9952
18300	-0.6997	0.9722
19500	-0.5471	0.9948
20700	0.845	0.9708

Die Banden verschieben sich mit der Änderung des Chemismus allesamt, wobei die Verschiebung bei den meisten Banden unter 300 cm^{-1} liegt und zu niedrigeren Wellenzahlen verläuft. Außer jene bei 12000 cm^{-1} , diese zeigt eine maximale Verschiebung von 650 cm^{-1} (Tabelle 10), es ist diese auch die einzige mit einem negativen Wert für Δ (Lage der Bande in der $Co_{0,05}$ Probe minus Lage in der $Co_{3,00}$ Probe). Es ist zu erwähnen dass die maximale Verschiebung im Bereich II bei allen Proben größer ist als Δ , die Verschiebung der Bandenlage in $Co_{3,00}$ minus der Bandenlage in $Co_{0,05}$.

Tabelle 10, Verschiebung der Bandenmaxima im Bereich II von $14000-1000\text{ cm}^{-1}$. Δ entspricht der Differenz der Bandenlage in der $Co_{0,05}$ -Probe minus der Lage im $Co_{3,00}$ Endglied.

Verschiebung	2300 [cm^{-1}]	3800 [cm^{-1}]	6000 [cm^{-1}]	7000 [cm^{-1}]	8800 [cm^{-1}]	12000 [cm^{-1}]
Max	277	224	130	307	191	653
Δ	0	0	44	212	107	-373

5.2.3.2 Bereich I

Im Bereich waren die Ergebnisse für die Proben mit Co-Gehalten $< Co_{1,50}$ nicht eindeutig. Bei höheren Co-Gehalten ergibt sich ein eindeutiges Ergebnis mit sechs banden in diesem Bereich. Es werden hier zwei Modelle, aus vielen Möglichen Anordnungen vorgestellt. Im ersten wurde einfach weiter mit den sechs Banden aus den Spektren höherer Co-Gehalte gefittet, hierbei ergeben sich zwar auch sehr gute R-Werte (Tabelle 11) jedoch sind ein bis zwei schwache optisch erfassbare Alterationen des Spektrums damit nicht erklärbar. Der Vorteil liegt jedoch in der Verwendung einer fixen Anzahl von Banden über die gesamte Mischungsreihe. Im zweiten Modell wurden zwei weitere Banden eingeführt, damit kann das Spektrum gänzlich erklärt werden.

Tabelle 11, R-Werte, der gefitteten DRIFT Spektren, der zwei Modelle: Modell I (6Banden), Modell II (8Banden) und die Differenz der zwei mal 10000.

	R-Wert		Differenz x 10000
	6 Banden	8 Banden	
Co _{3.00}	0.999648	0.999648	0.00
Co _{2.25}	0.999816	0.999816	0.00
Co _{1.50}	0.999914	0.999914	0.00
Co _{0.75}	0.999874	0.999950	0.76
Co _{0.30}	0.999846	0.999944	0.98
Co _{0.15}	0.999800	0.999868	0.67
Co _{0.05}	0.999807	0.999919	1.12

5.2.3.2.1 Ergebnisse Modell I

Abbildung 45 zeigt die Entwicklung der Banden welche die optischen Absorptionsspektren der (Zn, Co)₃TeO₆-Mischkristalle aufbauen. Diese Abbildung ergibt sich aus dem ersten Modell I mit sechs Banden bei allen Proben. Diese Banden liegen bei ca. 15000, 16000, 17000, 18500, 19500 und 20700 cm⁻¹. Die Verschiebungen liegen im gleichen Bereich wie im Bereich II. Die Bande bei 16000 cm⁻¹ ist die einzige, bei welcher der Maximalwert gleich Δ ist, jene bei 19500 cm⁻¹ ist die einzige mit negativem Δ (Tabelle 12). Die restlichen Banden rücken also alle zu niedrigeren Wellenzahlen.

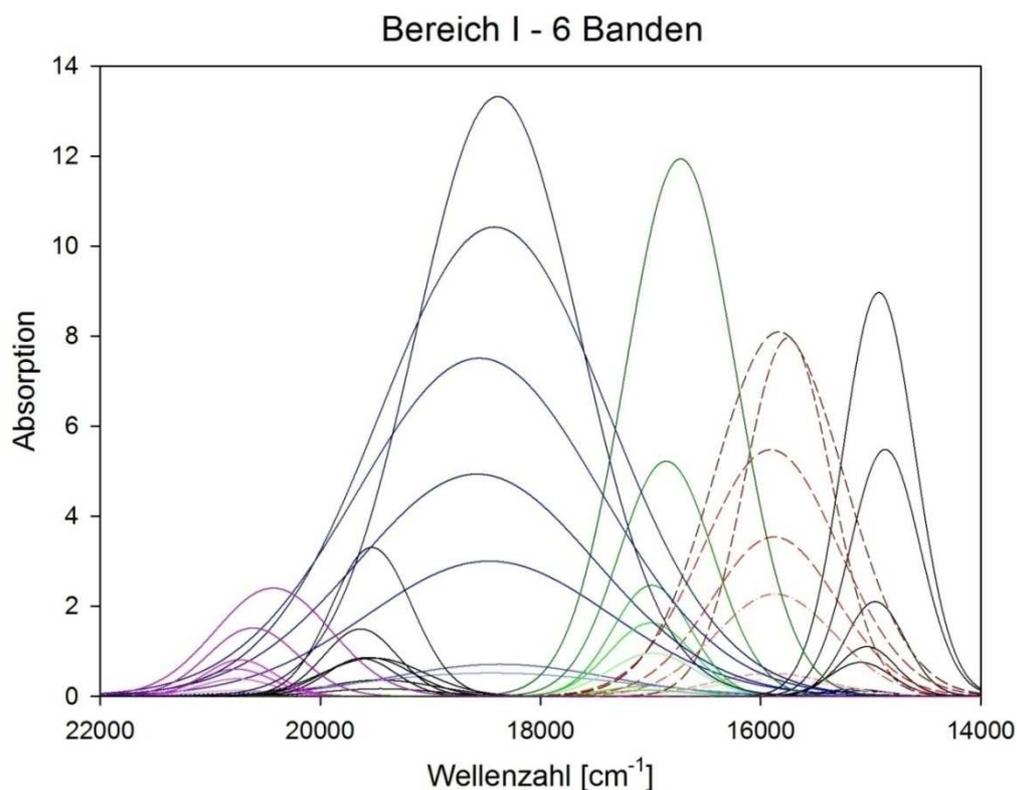


Abbildung 45, Entwicklung der sechs gefitteten Banden (Modell I) im Bereich I von 22000 bis 14000 cm⁻¹, aller DRIFT-Spektren, in Abhängigkeit des Chemismus. Da die Intensitäten der Banden mit dem Co-Gehalt zunehmen ist bei jeder Bandenlage die jeweils darüber liegende Bande reicher an Co.

Tabelle 12, Verschiebung der Bandenmaxima im Bereich I von 22000-14000 cm^{-1} . Δ entspricht der Differenz der Bandenlage der $\text{Co}_{0,05}$ -Probe minus der Lage im $\text{Co}_{3,00}$ Endglied.

Verschiebung	15000 [cm^{-1}]	16000 [cm^{-1}]	17000 [cm^{-1}]	18500 [cm^{-1}]	19500 [cm^{-1}]	20700 [cm^{-1}]
Max	276	156	186	193	178	337
Δ	219	156	273	5	-79	317

Die aus diesem Modell abgeleitete Entwicklung der Banden Intensitäten ist in Abbildung 46 dargestellt. Hier sieht man, dass vier Banden, alle aus dem Bereich I, eine deutlich höhere Intensität aufweisen als die Restlichen. Die Kurven zeigen unterschiedliche Intensitätsverläufe, klar ersichtlich ist bei allen der Abfall der Intensität mit sinkendem Co-Gehalt.

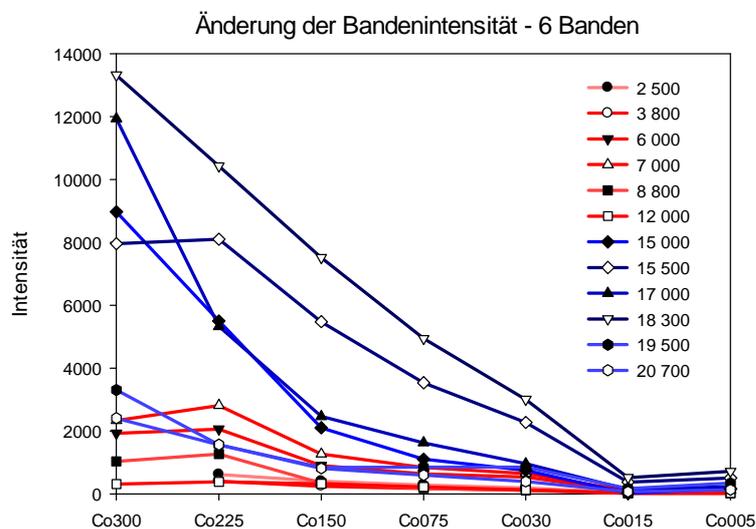


Abbildung 46, Änderung der Intensität der gefitteten Banden aus dem Modell I, mit sinkendem Co-Gehalt_{SYN} (aus der Synthese). Blaue Linien sind aus dem Bereich I (22000 bis 14000 cm^{-1}) rote aus dem Bereich II (14000 bis 1000 cm^{-1}).

Die einzelnen Intensitätskurven lassen sich in 2 Gruppen unterteilen (Abbildung 47): jene die mehr oder weniger linear fallen (grüne Kurven) und jene die bei höheren Co-Gehalten stärker fallen und dann ab $\text{Co}_{1,50}$ flach weiterlaufen (violette Kurven). Dies lässt vermuten, dass diese Kurven durch den Tetraeder erzeugt werden da dieser im gleichen Bereich übermäßig an Co verliert. Die Intensität der Banden des Bereichs II steigt von $\text{Co}_{3,00}$ auf $\text{Co}_{2,25}$ markant an. Ähnlich verhält sich die Bande 15700 cm^{-1} , jedoch fällt der Anstieg deutlich geringer aus. Die Intensitäten aller Banden steigen von $\text{Co}_{0,15}$ auf $\text{Co}_{0,05}$ etwas an, dies ist sehr fragwürdig da dies durch die gemessenen Daten widerlegt wird. Dies liegt daran, dass das für die Fits verwendete Spektrum von $\text{Co}_{0,05}$ ein aus den Daten des polarisierten Spektrums Errechnetes ist. Die Intensität der Bande bei 18300 cm^{-1} nimmt als einzige durchgehend linear ab, es ist dies auch die Bande mit der maximalen Absorption bei allen Proben.

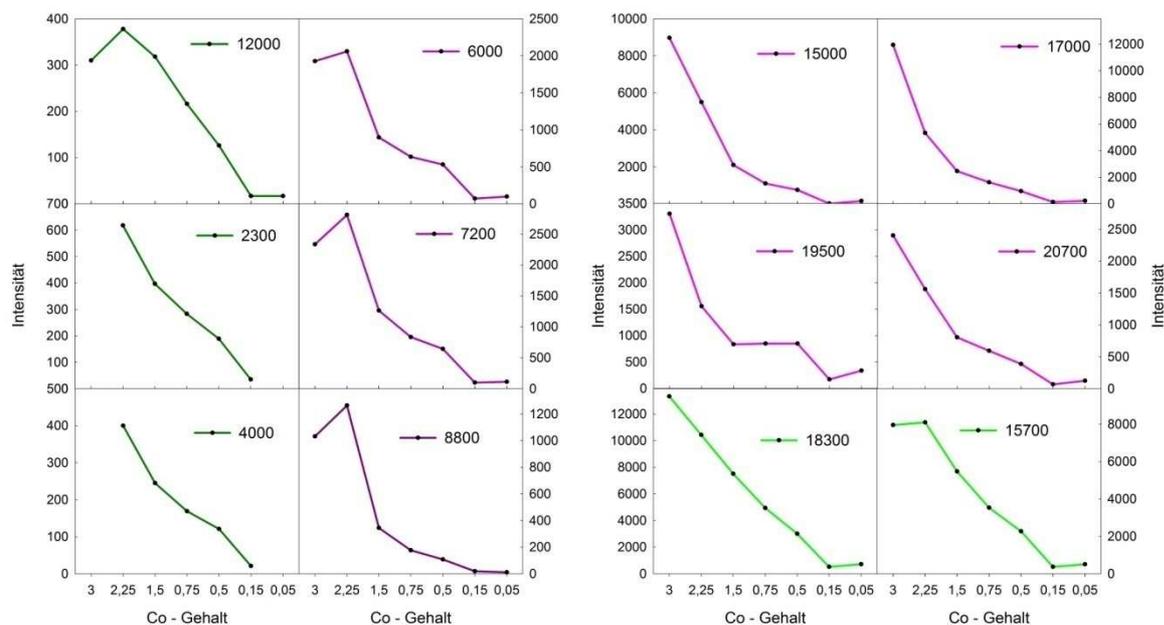


Abbildung 47, Abnahme der Intensitäten der zwölf Banden des Modell I mit sinkendem Co-Gehalt_{SYN} (aus der Synthese). Die zwei linken Spalten zeigen die Banden des Bereichs II, die zwei rechten die Banden des Bereichs I.

5.2.3.2.2 Ergebnisse Modell II

Beim Fitten des Bereichs I mit 8 Banden bleiben die sechs Banden aus dem Modell I erhalten, die zusätzlichen Banden liegen bei ca. 19200 und 16200 cm^{-1} (Abbildung 48). Diese Banden überlappen im Spektrum der $\text{Co}_{0,75}$ Probe schon sehr stark mit jenen bei 19500 und 17000 cm^{-1} . In der $\text{Co}_{0,05}$ Probe im Modell II liegen die zwei Maxima bei 19550 und 19150 cm^{-1} deutlich separiert vor (Abbildung 49), bei der Probe $\text{Co}_{0,75}$ liegen die beiden Maxima bei 19600 und 19500 cm^{-1} und die relative Intensität des Peaks bei höheren Wellenzahlen hat deutlich abgenommen. Die zwei Banden vereinigen sich also, bzw. die Intensität einer Bande nimmt so stark zu, sodass die Intensität der anderen nicht mehr detektierbar ist. Im Modell I liegt in diesem Energiebereich eine Bande bei 19550 cm^{-1} . Das Maximum der zusätzlichen Bande bei 16200 cm^{-1} im Modell II liegt sowohl im Modell für $\text{Co}_{0,05}$ als auch in jenem für $\text{Co}_{0,75}$ deutlich abgegrenzt von den Maxima ihrer zwei benachbarten Banden. Jedoch sinkt die relative Intensität der Bande wodurch sie bei höheren Co-Gehalten nicht mehr detektiert werden kann.

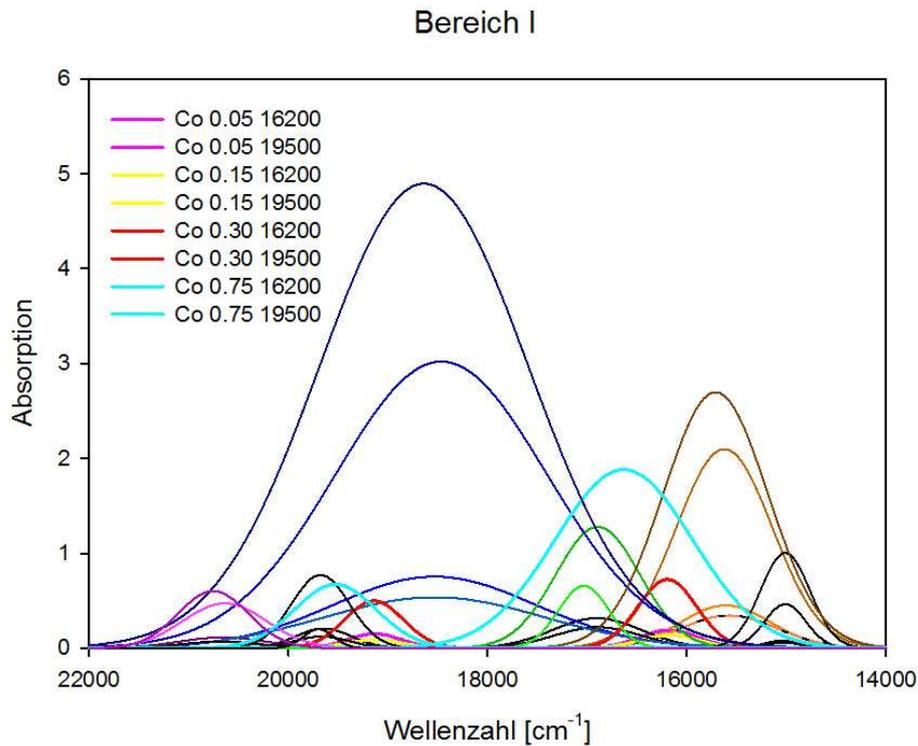


Abbildung 48, Entwicklung der acht gefitteten Banden (Modell II) im Bereich I von 2000 bis 14000 cm^{-1} , aller DRIFT-Spektren, in Abhängigkeit des Chemismus. Da die Intensitäten der Banden mit dem Co-Gehalt zunehmen ist bei jeder Bandenlage die jeweils darüber liegende Bande reicher an Co. Die zwei zusätzlichen Banden liegen bei ca. 19500 und 16200 cm^{-1} und sind wie in der Legende angegeben farblich markiert.

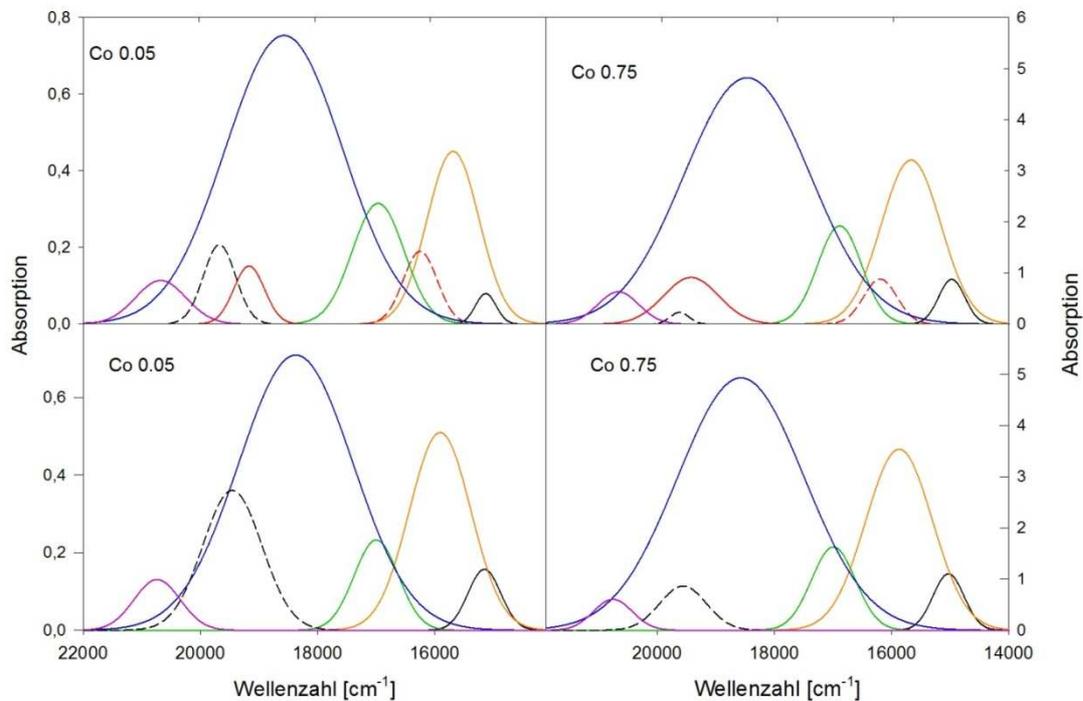


Abbildung 49, gefittete Banden im Bereich I der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{2.95})\text{TeO}_6$ (linke Spalte) und $(\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{2.25})\text{TeO}_6$. In der ersten Reihe sind die acht Banden aus dem Modell II dargestellt in der zweiten Reihe sind jene sechs aus dem Modell I. Die rot markierten Banden sind jene die nur im Modell II erscheinen.

6. Diskussion

6.1 Kristallchemie der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe

6.1.1 Besetzungswahrscheinlichkeiten, Gitterparameter und Polyederverzerrungen

Alle gemessenen Proben der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $C2/c$. Die Me^{2+} Ionen (Co^{2+} , Zn^{2+}) sitzen auf einer 4e und vier 8f Positionen und formieren stark verzerrte Polyeder mit Koordinationszahlen 4, 5 und 6. Mit steigendem Zn-Gehalt steigen die Gitterparameter a und c an b sinkt, dies führt zu einer Zunahme des Volumens. Die Änderungen der Gitterparameter a , b und c verlaufen nicht linear. Das Volumen und der Winkel β zeigen eine lineare Abhängigkeit vom Zn-Gehalt. Mit Zunahme des Zn-Gehalts sinkt die Besetzungswahrscheinlichkeit von Co auf den Me Positionen 1 (Wyckoff Position 8f, Koordinationszahl [6]), 3 (8f, [6]), 4 (8f, [5]) linear, jene für Me2 (8f, [4]) ist bei allen Proben deutlich die geringste, jene für Me5 (4e, [6]) die deutlich höchste. Zn^{2+} bevorzugt also sehr stark die Me2 Position, Co^{2+} die Me5 Position, welche auf der zweizähligen Achse liegt. Diese zwei Polyeder sind auch die, über die gesamte Mischungsreihe am geringsten verzerrten. Die anderen drei Polyeder sind extrem verzerrt und erreichen Werte für den Verzerrungsparameter Δ_{oct} (Brown & Shannon 1973), multipliziert mit 10000, im Co_3TeO_6 von: Me1 (4.51), Me3 (10.4), Me4 (1.87); Me2 (0.18) und Me5 (0.43) liegen deutlich darunter. Der Wert des Me3 Polyeders im Co_3TeO_6 übersteigt damit sogar den, nach Wildner (1992), bisher beobachteten Maximalwert für CoO_6 Oktaeder. Die Verteilung der Me Ionen auf die einzelnen Polyeder wird also durch die Symmetrie, den Verzerrungsgrad und durch die Koordinationszahl beeinflusst.

6.1.2 Koordinationswechsel der Me1 und der Me3 Position

Me1 und Me3 sind im Co_3TeO_6 , oktaedrisch koordiniert, wobei in beiden Oktaedern jeweils zwei gestreckte Bindungen vorliegen (Me1-O5 2.282 Å, Me1-O8 2.389 Å; Me3-O6 2.419 Å, Me3-O4 2.538 Å). Mit steigendem Zn-Gehalt nehmen diese Bindungen linear zu (bis auf Me3-O4, diese nimmt leicht ab) und ergeben im Zn_3TeO_6 folgende Bindungslängen: Me1-O5 2.635, Me1-O8 2.747; Me3-O4 2.525, Me3-O6 2.652 Å. Zusätzlich verkürzt sich die Bindung Me1-O1 von 3.089 in Co_3TeO_6 auf 2.779 Å im Zn_3TeO_6 und ist damit nur um 0.032 Å länger als Me1-O8 im Zn_3TeO_6 . Der Me1 Polyeder muss dem entsprechend entweder als Tetraeder oder als [4+3]-Koordinationsfigur betrachtet werden. Legt man sich auf eine tetraedrische Koordination fest, so muss auch Me3 als vierfach koordiniert betrachtet werden, da die Bindung Me3-O6 um 0.017 Å länger ist als Me1-O5.

6.2 Absorptionsspektren

6.2.1 Co₃TeO₆

Das Absorptionsspektrum des Co₃TeO₆ erreicht extrem hohe Werte für den linearen Absorptionskoeffizienten α . Der Maximalwert $\alpha_{\max} = 8683 \text{ cm}^{-1}$ liegt bei 16772 cm^{-1} und wird erreicht bei einer Orientierung der Probe in der Art dass die Polarisation der einfallenden Strahlung parallel (//) a^* liegt. Nach Laporte's Auswahlregeln wird die starke Absorption vom Co²⁺ im verzerrten Tetraeder erzeugt. Das Spektrum kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Den stark absorbierenden Bereich I zwischen 22000 und 14000 cm^{-1} , einen schwächer absorbierenden Bereich II ($\alpha_{\max} = 2050 \text{ cm}^{-1}$) zwischen 14000 und 1000 cm^{-1} und eine atypisch geformte Absorptionsbande bei 27000 cm^{-1} , auf welche ein Transmissionsfenster zwischen 27000 und 33000 cm^{-1} folgt. Diese Absorption ist mit der Kristallfeldtheorie nicht erklärbar. In den Bereichen I und II treten jeweils sechs deutlich erkennbare Absorptionsbanden auf. Das anisotrope Absorptionsverhalten beeinflusst nicht nur die Intensität der Absorptionsbanden sondern auch die Lage einiger Banden. Der Quotient $\alpha_{\min}/\alpha_{\max}$ (α_{\max} : α -Wert jener Orientierung der höchsten Absorption für die einzelne Bande, α_{\min} : analoger Minimalwert) liegt für die Banden 2, 3, 4, 5, 8, 9, 11, 12 und 13 unter 0.66 (Tabelle 13). Die Lage der Banden 4, 5, 6, 9 und 10 ist stark orientierungsabhängig, die Unterschiede dieser Bandenlagen zwischen den einzelnen Orientierungen sind $> 190 \text{ cm}^{-1}$. Das Material ist also stark pleochroistisch und alle Banden zeigen ein, teilweise stark anisotropes, Absorptionsverhalten.

Tabelle 13, Lage [cm^{-1}] und Werte des linearen Absorptionskoeffizienten [cm^{-1}] der Absorptionsbanden des Co₃TeO₆. Differenz des Maximalwertes und des Minimalwertes der jeweiligen Banden, sowie der Quotient $\alpha_{\min}/\alpha_{\max}$. Nummerierung steigt mit Wellenzahl der Lage der Bande.

Absorptionsbanden im Bereich II														
	1		2		3		4		5		6			
	Lage	α	Lage	α	Lage	α	Lage	α	Lage	α	Lage	α		
//a	2276	672	4112	669	6071	1021	7012	2099	8748	1192	11947	770		
//b			4025	1014	5963	2050	6842	1534	8717	1422	11999	938		
//c			3980	692	5986	1977	7035	1360	8555	846	12317	793		
max-min			131	345	108	1029	193	739	193	576	370	169		
min / max			0.968	0.660	0.982	0.4979	0.973	0.648	0.978	0.595	0.970	0.820		
Absorptionsbanden der Bereiche I & III														
	7		8		9		10		11		12		13	
	Lage	α	Lage	α	Lage	α	Lage	α	Lage	α	Lage	α	Lage	α
//a	15071	4884	16113	6462	16772	8683	18108	6770	19520	3186	20562	1578	27133	8131
//b	14921	4360	16043	4291	16946	4918	18438	7194	19439	5629	20515	2486	27145	14484
//c	14967	5018	16055	4966	16639	5529	18456	5502	19433	3812	20608	2045	27007	9805
max-min	150	658	69	2171	307	3765	347	1692	87	2442	93	908	139	6353
min / max	0.990	0.869	0.9957	0.664	0.982	0.566	0.981	0.765	0.996	0.566	0.996	0.635	0.995	0.561

6.2.2 Änderungen des Absorptionsverhaltens in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe

Die Änderung des Absorptionsverhaltens in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe wurde mit polarisierter Absorptionsspektrometrie an Einkristallen und durch die Aufnahme von DRIFT-Spektren an Pulverproben untersucht. Ein großer Unterschied zwischen diesen zwei Messtechniken ergibt sich bei 27000 cm^{-1} . In den DRIFT-Spektren der Proben mit $x < 0.15$ tritt an dieser Stelle keine scharfe Absorptionsspitze wie in den Spektren der Einkristallmessungen auf, in diesen Spektren steigt die Absorption kontinuierlich ab ca. 22000 cm^{-1} Richtung höherer Wellenzahlen an. Das Transmissionsfenster zwischen 27000 und 33000 cm^{-1} fehlt gänzlich. In den DRIFT-Spektren der Proben $x \geq 0.15$ tritt bei 27000 cm^{-1} eine kleine Absorptionsstufe auf, ein Transmissionsfenster zwischen 27000 und 33000 cm^{-1} fehlt jedoch ebenfalls. Diese Absorptionsspitze und das darauf folgende Transmissionsfenster treten nur in den Einkristallmessungen auf, es ist dies also ein Phänomen welches entweder von der Probenpräparation (ebene Flächen, ‚runde‘ Körner), der Korngröße (Einkristalle $1500 \times 700 \times 3\text{ }\mu\text{m}$, Korngröße der Pulverproben unbekannt) oder der Messanordnung (Transmission oder Reflexion) abhängig ist.

Wie man in Abbildung 50 sieht führt die Substitution des Co^{2+} durch das Zn^{2+} Ion zu einer sehr starken Intensitätsabnahme, welche bei einigen Banden ab der $\text{Co}_{1.50}$ -Probe abflacht. In Bereich zwischen $\text{Co}_{3.00}$ und $\text{Co}_{1.50}$ tritt gleichfalls eine sehr starke Separierung der Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Co Positionen mit Co^{2+} auf. Nämlich besetzt Zn^{2+} bevorzugt die Tetraederposition, welche die stärkste Absorption erzeugt. Jene Banden welche diese Intensitätskurven zeigen können also mit großer Wahrscheinlichkeit dem Tetraeder zugeordnet werden. Es sind dies jene Banden bei ca. $6000, 7000, 8800, 15000, 17000, 19500$ und 20700 cm^{-1} . Die Intensität der restlichen Banden nimmt linear mit dem Co-Gehalt ab, es kann daher angenommen werden, dass diese durch die Oktaeder erzeugt werden. Die Anstiege der Intensitäten von $\text{Co}_{3.00}$ auf $\text{Co}_{2.25}$ bzw. von $\text{Co}_{0.15}$ auf $\text{Co}_{0.05}$ sind mit höchster Wahrscheinlichkeit Artefakte aus dem Fitting, da für diese Spektren die Daten der Einkristallmessung verwendet wurden, für die restlichen Fittings wurden die Daten der DRIFT-Spektren verwendet.

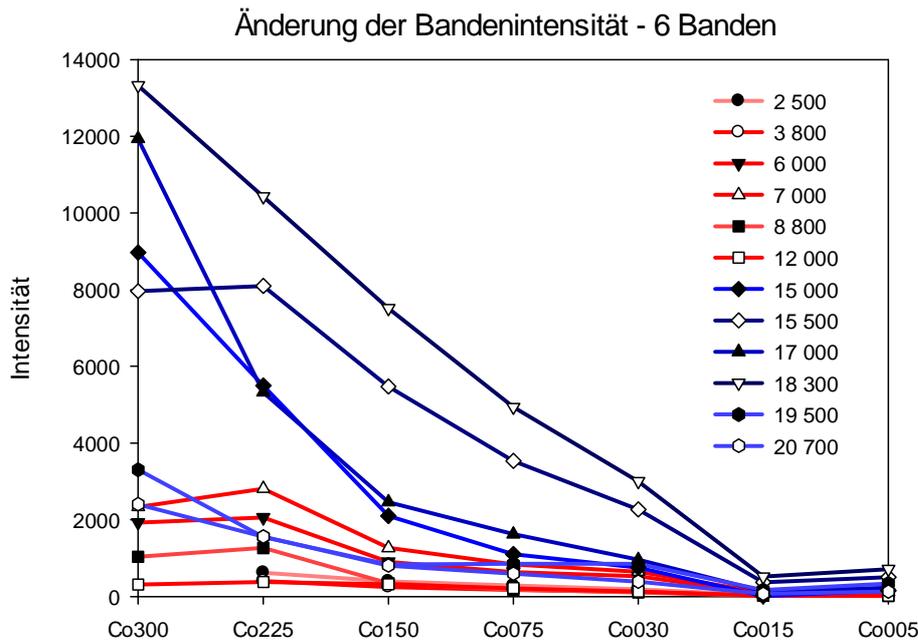


Abbildung 50, Abnahme der Intensität der gefitteten Banden aus dem Modell I mit steigendem Zn-Gehalt innerhalb der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe

Neben der Intensitätszunahme mit steigendem Co-Gehalt ist auch eine deutliche Änderung der Form der Spektren beobachtbar (Abbildung 51). Allgemein gilt, dass die Banden der Spektren mit hohem Co-Gehalt deutlicher hervortreten, d.h. sie sind deutlicher von einander abgegrenzt und schmaler. Dies ergibt sich dadurch, dass bei hohen Co-Gehalten das Absorptionsverhalten vom Tetraeder dominiert wird, d.h. die Absorptionsbanden dieses Polyeders heben sich deutlich in der Intensität von den restlichen Polyedern ab. Bei abnehmenden Co-Gehalt wird diese Position bevorzugt mit Zn^{2+} besetzt, auf den restlichen vier Co-Positionen sitzt also im Vergleich zum Tetraeder mehr Co^{2+} , deshalb wird das Absorptionsverhalten fortschreitend von diesen Polyedern beeinflusst. Da diese Positionen Me1[6], Me3 [6], Me4[5], und Me5[6], nicht nur unterschiedlich koordiniert sind sondern auch allesamt unterschiedlich verzerrt sind, Me1 und Me3 sind sehr stark verzerrt, ergibt sich ein Spektrum mit selten klar definierten Banden. Durch die fortschreitende relative Intensitätszunahme der Absorptionsbanden der Oktaeder im Vergleich zum Tetraeder ergibt sich eine Änderung der Bandenintensitäten zueinander. Im Bereich I ist die Bande bei ca. 17000 cm^{-1} im Spektrum der $\text{Co}_{0,01}$ Probe nur eine kleine Schulter, im Spektrum der $\text{Co}_{2,70}$ Probe ist diese die zweitintensivste Bande, ähnlich verhält sich die Bande bei 6000 cm^{-1} . Das Absorptionsverhalten wird also bei hohen Co-Gehalten von der Tetraederposition dominiert und zeigt scharfe Banden, bei niedrigen Co-Gehalten wird die Absorption durch die restlichen vier Me-Positionen dominiert, was zu einem diffusen Spektrum führt. Durch die fünf Me-Positionen ist es sehr schwierig einzelne Absorptionsbanden elektronischen Übergängen eines Polyeders zu zuordnen.

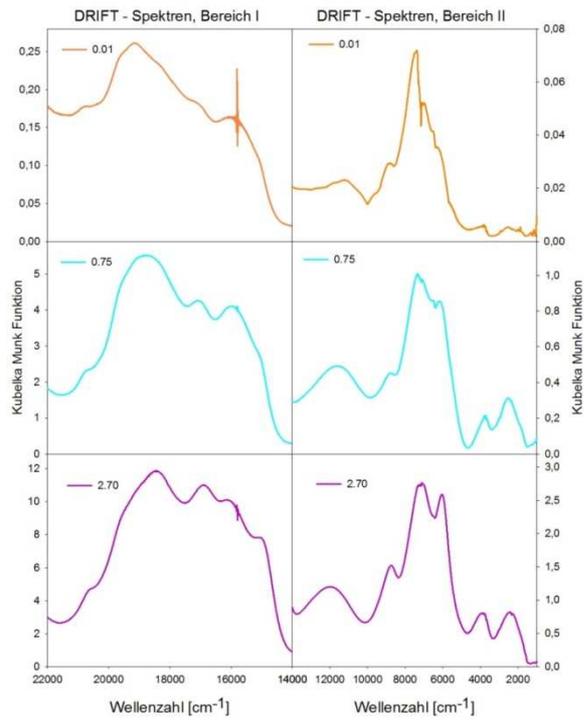


Abbildung 51, Ausgewählte Spektren der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit $x = 2.99, 2.25$ und 0.30

7. Danksagung

Diese Masterarbeit stellt den letzten Schritt der Graduierung dar, und solch entscheidende Schritte sind stets begleitet von Freude aufgrund des Erreichten, Vorfriede in Erwartung Neuen und großer Dankbarkeit gegenüber Wegbereitern, Wegbegleitern und Wegweisern. Diese Dankbarkeit, an Folgende Personen attestiert, möchte Ich hier nun in Form gemeiner Prosa kund tun.

In der gesellschaftlichen und biologischen Funktion als meine Eltern waren sie mir jeher dreierlei und ohne Ihre physische, psychische und monetäre Unterstützung wäre mir dieses füllende Studentenleben unmöglich gewesen.

Besonderer Dank gilt dem Betreuer dieser Arbeit, Manfred Wildner, welcher mir stets etwas seiner Zeit zu opfern willig war und geduldig half wo es nur möglich war. Er war mir ein ebenso bereichernder wie auch wegweisender Mentor.

Als Wegbegleiter seien Studienkollegen, im Besonderen Martina Salomon, Romana Gritzmann, Heitzner Franz, Gregor Ortner, Gregor Dober Florian Rupert Marko, und David Neugebauer genannt. Mein Dank geht auch an den Betreuer meiner Bachelor Arbeit Ronald Miletich, welcher mir auch danach stets mit einem offenen Ohr und motivierender Mimik begegnete.

Matthias Weil möchte Ich für die Versorgung mit Probenmaterial und Röntgenbeugungsdaten danken. Andreas Wagner für die aufwendige Probenpräparation.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1, Co_3TeO_6 Kristall im Auflichtmikroskop.....	8
Abbildung 2, Aufnahme eines Co_3TeO_6 Schliffes im Durchlichtmikroskop mit polarisiertem Licht, Dicke ca. 4 μm . Deutlich erkennbarer Pleochroismus.....	8
Abbildung 3, Strukturmodell von Co_3TeO_6 in einer Projektion entlang der c-Achse. Das rote Rechteck markiert die Elementarzelle.....	10
Abbildung 4, Strukturmodell von Co_3TeO_6 in der (100)-Ebene, Blickrichtung entlang der a-Achse. pseudo-hexagonale Lagerung der Sauerstoffatome.....	10
Abbildung 5, Blick entlang der [201]-Richtung. Die pseudo-hexagonale Anordnung der Co^{2+} Polyeder mit den Te^{6+} Oktaedern im Zentrum ist mit roten Linien nachgezogen. Te Oktaeder sind grau, die Co Oktaeder sind gleich farblich kodiert wie in Abbildung 3.....	11
Abbildung 6, Kantenverknüpfung zweier Co_2 Tetraeder über zwei O8 Sauerstoffe, Blickrichtung entlang der c-Achse.....	11
Abbildung 7, Koordinationspolyeder des Co^{2+} im Co_3TeO_6 mit Co-O Abständen in \AA ; a) stark verzerrter Co1 Oktaeder, b) Co2-Tetraeder c) stark verzerrter Co3 Oktaeder, d) 5-fach Koordination des Co4, e) Co5 Oktaeder, zweizählige Symmetrie.....	13
Abbildung 8, Lage der d Orbitale in einer tetraedrischen Koordination. (a) Geometrie eines tetraedrisch koordinierten Zentralatoms. (b, c) Die e_g Orbitale liegen auf den kartesischen Achsen und damit im Tetraeder ‚weiter entfernt‘ von den Liganden als die (d-f) t_{2g} Orbitale. Abbildung aus Haller (2014).....	15
Abbildung 9, Lage der d Orbitale in einer oktaedrischen Koordination. (a) Geometrie eines oktaedrisch koordinierten Zentralatoms. (b, c) Die e_g Orbitale liegen auf den kartesischen Achsen und damit im Oktaeder ‚näher‘ an den Liganden als die (d-f) t_{2g} Orbitale. Abbildung aus Haller (2014).....	16
Abbildung 10, Orientierung der d Orbitale bezogen auf die Ligandenpositionen und deren Kristallfeldaufspaltungen gemessen in Δ_i für kubisch oktaedrische ($i = o$), tetraedrische ($i = t$) und würfelförmige ($i = c$) Kristallfelder. Im Oktaeder liegen die e_g Orbitale energetisch günstiger, in Bezug auf die Liganden, als die t_{2g} Orbitale. Im Tetraeder und im Kubus verhalten sich die Orbitale genau umgekehrt. Man bemerke auch dass die absolute Aufspaltung im Tetraeder deutlich geringer ist als im Oktaeder oder Hexaeder. Abbildung aus Wildner et al (2004).....	16
Abbildung 11, Kristallfeldaufspaltungen der d Orbitale für verschiedene reguläre Koordinationspolyeder in Dq Einheiten, basierend auf konstanten Metall-Ligand Distanzen und gleichen Liganden. Die orbitale Dublette (d_{xz} , d_{yz}) bleibt, aufgrund hoher axialer Symmetrien, in allen Fällen degeneriert. Punktsymmetrien (SYM) enthalten auch nicht-kristallographische Punktgruppen. Koordinationszahlen sind in eckigen Klammern angegeben. Abbildung aus Wildner et al. (2004).....	18
Abbildung 12, optische Absorptionsspektren von (a) Kobalt in H_2O gelöst und (b) in einer 1-Propanol Lösung. Abbildung aus Carmona et al. (2010).....	20
Abbildung 13, optisches Absorptionsspektrum eines Co-Kainits. Abbildung aus Rao et al. (1994).....	20
Abbildung 14, Optisches Absorptionsspektrum des tetraedrischen Co^{2+} in Si^{4+} kompensiertem Yttrium Aluminium Granat. Abbildung aus Wood & Remeika (1967).....	21
Abbildung 15, Polarisiertes Absorptionsspektrum von $\text{Co}(\text{OH})_2$ bei 90K. Eingefügte dicke Linien repräsentieren beobachtete und kalkulierte Übergangsenergien. Abbildung aus Andrut & Wildner (2001).....	22
Abbildung 16, Polarisiertes Absorptionsspektrum von $\text{Ca}_3\text{Co}(\text{SeO}_3)_4$. Insert: expandierte Region zwischen 19000 und 34000 cm^{-1} . Abbildung aus Wildner (1996).....	22
Abbildung 17, Strukturmodell Zn_3TeO_6 in der ab-Ebene, Polyederdarstellung, die Sauerstoffe sind als rote Sphären dargestellt; Die Einheitszelle ist durch schwarze Linien gekennzeichnet. In dieser Darstellung sind die Zn_1/Zn_3 Polyeder wie von Weil (2006) beschrieben als verzerrte Oktaeder dargestellt.....	26
Abbildung 18, Änderung des Zellvolumens mit steigendem Zn-Gehalt in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe, linkes Bild: Zellvolumen versus vorgegebenen Chemismus aus der Synthese. Rechtes Bild: Zellvolumen versus errechnetem Chemismus aus der Einkristallverfeinerung.....	27

Abbildung 19, Änderung der Zellparameter a, b, c, β innerhalb der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit steigendem Zn-Gehalt. Die Skalierung ist für jeden Gitterparameter unterschiedlich, so sind die Änderungen von b nur in der dritten Nachkommastelle, jene für a, c und β deutlich größer.....	28
Abbildung 20, Änderung der verfeinerten Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Co Positionen versus a) Chemismus aus der Synthese (SYN) und b) Chemismus errechnet aus der Einkristallverfeinerung (REF).....	29
Abbildung 21, Änderung statistischer Kennzahlen der Co-O Bindungslängen in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.....	30
Abbildung 22, Änderung der Bindungslängen im Me1-Koordinationspolyeder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.....	31
Abbildung 23, Änderung der Bindungslängen im Me3-Koordinationspolyeder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.....	32
Abbildung 24, Änderung der Bindungslängen im Me5-Koordinationspolyeder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.....	32
Abbildung 25, Änderung der Bindungslängen im Me_2O_4 Tetraeder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.....	33
Abbildung 26, Änderung der Bindungslängen im Co_2O_5 Pentaeder der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.....	33
Abbildung 27, Änderung statistischer Kennzahlen der oktaedrischen O-Me-O Bindungswinkel in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe mit sinkendem Co-Gehalt.....	35
Abbildung 28, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me1 Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis.....	35
Abbildung 29, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me3 Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis.....	36
Abbildung 30, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me5 Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis.....	36
Abbildung 31, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me2 Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis.....	37
Abbildung 32, Änderungen der O-Me-O Bindungswinkel im Me4 Koordinationspolyeder mit steigendem Zn/Co Verhältnis.....	37
Abbildung 33, Verzerrungsparameter der Koordinationspolyeder um Me1 (hellblau), Me2 (pink), Me3 (orange), Me4 (dunkelblau) und Me5 (grün) in Abhängigkeit des Zn/Co Verhältnisses. (a) und (b) werden aus den Bindungslängen berechnet, (c) und (d) aus den Bindungswinkeln.....	39
Abbildung 34, polarisierte Absorptionsspektren des Co_3TeO_6 von 600 bis 32500 cm^{-1}	41
Abbildung 35, Polarisierte Absorptionsspektren von Co_3TeO_6 zwischen 22000 und 14000 cm^{-1}	42
Abbildung 36, polarisierte Absorptionsspektren von Co_3TeO_6 zwischen 14000 und 1000 cm^{-1}	43
Abbildung 37, Zusammenstellung der polarisierten Absorptionsspektren von Co_3TeO_6 , $(\text{Co}_{0,05}\text{Zn}_{2,95})\text{TeO}_6$ und $(\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{2,99})\text{TeO}_6$ im Bereich zwischen 200 und 31000 cm^{-1} . Grüne Linien zeigen die Spektren aufgenommen mit einer Polarisation der einfallenden elektromagnetischen Strahlung //a*, rosafarbene //b und bläuliche //c. Der lineare Absorptionskoeffizient α des Spektrums für $\text{Co}_{0,05}$ wurde mit 20 jener der $\text{Co}_{0,01}$ -Probe mit 100 multipliziert.....	43
Abbildung 38, polarisierte Absorptionsspektren von $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Kristallen für unterschiedliche x im Bereich von 32500 bis 22000 cm^{-1} ; a) Polarisation //a*, b) Polarisation //b und c) Polarisation //c. Der lineare Absorptionskoeffizient α des Spektrums für $\text{Co}_{0,05}$ wurde mit 20 jener der $\text{Co}_{0,01}$ -Probe mit 100 multipliziert.....	44
Abbildung 39, polarisierte Absorptionsspektren von $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Kristallen für unterschiedliche x im Bereich I von 22000 bis 14000 cm^{-1} ; linke Spalte: Polarisation //a*, mittlere Spalte: Polarisation //b und rechte Spalte: Polarisation //c. Der Wert für x ist in den einzelnen Diagrammen angeführt. Die schwarzen Linien markieren Banden welche nicht in allen Proben auftreten. Die Werte des Absorptionskoeffizienten von $\text{Co}_{0,05}$ wurden mit 20 und von $\text{Co}_{0,01}$ mit 100 multipliziert.....	45
Abbildung 40, polarisierte Absorptionsspektren von $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Kristallen für unterschiedliche x im Bereich II von 14000 bis 2000 cm^{-1} ; linke Spalte: Polarisation //a*, mittlere Spalte: Polarisation //b und	

<i>rechte Spalte: Polarisation //c. Der Wert für x ist in den einzelnen Diagrammen angeführt. Die schwarzen Linien markieren Banden welche nicht in allen Proben auftreten. Die Werte des Absorptionskoeffizienten von $\text{Co}_{0,05}$ wurden mit 20 und von $\text{Co}_{0,01}$ mit 100 multipliziert.....</i>	<i>46</i>
<i>Abbildung 41, DRIFT-Spektren einzelner Glieder $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$-Mischungsreihe mit unterschiedlichen Co-Gehalten (x) von 33000 bis 1000 cm^{-1}</i>	<i>47</i>
<i>Abbildung 42, DRIFT-Spektren der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$-Mischungsreihe mit unterschiedlichen Co-Gehalten (x) im Bereich I von 22000 bis 14000 cm^{-1}</i>	<i>48</i>
<i>Abbildung 43, DRIFT-Spektren der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$-Mischungsreihe mit unterschiedlichen Co-Gehalten (x) im Bereich I von 14 000 bis 1000 cm^{-1}</i>	<i>49</i>
<i>Abbildung 44, Entwicklung der sechs gefitteten Banden im Bereich II von 14 000 bis 1000 cm^{-1} aller DRIFT-Spektren, in Abhängigkeit des Chemismus. Da die Intensitäten der Banden mit dem Co-Gehalt zunehmen ist bei jeder Bandenlage die jeweils darüber liegende Bande reicher an Co.</i>	<i>50</i>
<i>Abbildung 45, Entwicklung der sechs gefitteten Banden (Modell I) im Bereich I von 22000 bis 14000 cm^{-1}, aller DRIFT-Spektren, in Abhängigkeit des Chemismus. Da die Intensitäten der Banden mit dem Co-Gehalt zunehmen ist bei jeder Bandenlage die jeweils darüber liegende Bande reicher an Co.</i>	<i>52</i>
<i>Abbildung 46, Änderung der Intensität der gefitteten Banden aus dem Modell I, mit sinkendem Co-Gehalt SYN (aus der Synthese). Blaue Linien sind aus dem Bereich I ($22000\text{ bis }14000\text{ cm}^{-1}$) rote aus dem Bereich II ($14000\text{ bis }1000\text{ cm}^{-1}$).</i>	<i>53</i>
<i>Abbildung 47, Abnahme der Intensitäten der zwölf Banden des Modell I mit sinkendem Co-Gehalt SYN (aus der Synthese). Die zwei linken Spalten zeigen die Banden des Bereichs II, die zwei rechten die Banden des Bereichs I.</i>	<i>54</i>
<i>Abbildung 48, Entwicklung der acht gefitteten Banden (Modell II) im Bereich I von 2000 bis 14000 cm^{-1}, aller DRIFT-Spektren, in Abhängigkeit des Chemismus. Da die Intensitäten der Banden mit dem Co-Gehalt zunehmen ist bei jeder Bandenlage die jeweils darüber liegende Bande reicher an Co. Die zwei zusätzlichen Banden liegen bei ca. 19500 und 16200 cm^{-1} und sind wie in der Legende angegeben farblich markiert.</i>	<i>55</i>
<i>Abbildung 49, gefittete Banden im Bereich I der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Co}_{0,05}\text{Zn}_{2,95})\text{TeO}_6$ (linke Spalte) und $(\text{Co}_{0,75}\text{Zn}_{2,25})\text{TeO}_6$. In der ersten Reihe sind die acht Banden aus dem Modell II dargestellt in der zweiten Reihe sind jene sechs aus dem Modell I. Die rot markierten Banden sind jene die nur im Modell II erscheinen.....</i>	<i>55</i>
<i>Abbildung 50, Abnahme der Intensität der gefitteten Banden aus dem Modell I mit steigendem Zn-Gehalt innerhalb der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$-Mischungsreihe.....</i>	<i>59</i>
<i>Abbildung 51, Ausgewählte Spektren der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$-Mischungsreihe mit $x = 2.99, 2.25$ und 0.30</i>	<i>60</i>

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1, Kristalldaten (Becker et al. 2006)	9
Tabelle 2, Lage der Absorptionsbanden [cm^{-1}] des Co^{2+} Ions im Oktaeder in verschiedenen Umgebungen.....	23
Tabelle 3, Lage der Absorptionsbanden [cm^{-1}] des Co^{2+} Ions im Tetraeder in verschiedenen Umgebungen.....	23
Tabelle 4, Ionenradien in verschiedenen Koordinationen für Co^{2+} und Zn^{2+} (Shannon 1976).....	28
Tabelle 5, Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten des Co^{2+} Ions der einzelnen Me Positionen in der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ Mischungsreihe in Abhängigkeit des Chemismus aus der Verfeinerung der Einkristallmessungen. Besetzung = 1, bedeutet diese Position ist nur mit Co besetzt.	29
Tabelle 6, Bindungswinkel ($^\circ$) der Koordinationspolyeder der Kationen Me1, Me3, Me5 in Co_3TeO_6 , Zn_3TeO_6 und vergleichenden Literaturwerten für Co-Polyeder aus Wildner 1992.....	34
Tabelle 7, Vergleich der Verzerrungsparameter der Oktaeder im Co_3TeO_6 mit Literaturwerten für Verzerrungsparameter von CoO_6 Oktaeder aus Wildner (1992).	40
Tabelle 8, Vergleich der Verzerrungsparameter der Koordinationspolyeder der Co2 und Co4 Kationen mit Werten aus der Literatur.	40
Tabelle 9, Korrelationskoeffizienten zwischen der Änderung der Intensität $I_{(\text{Co})}$ der gefitteten Banden und der $\text{FWHM}_{(\text{Co})}$ in Abhängigkeit des Co Gehalts, bzw. zwischen $I_{(\text{Co})}$ und $I_{(\text{Co})}/\text{FWHM}_{(\text{Co})}$. Eine negative Korrelation bedeutet dass die FWHM abnimmt mit steigender Intensität.....	51
Tabelle 10, Verschiebung der Bandenmaxima im Bereich II von $14000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Δ entspricht der Differenz der Bandenlage in der $\text{Co}_{0,05}$ -Probe minus der Lage im $\text{Co}_{3,00}$ Endglied.....	51
Tabelle 11, R-Werte, der gefitteten DRIFT Spektren, der zwei Modelle: Modell I (6Banden), Modell II (8Banden) und die Differenz der zwei mal 10000.	52
Tabelle 12, Verschiebung der Bandenmaxima im Bereich I von $22000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$. Δ entspricht der Differenz der Bandenlage der $\text{Co}_{0,05}$ -Probe minus der Lage im $\text{Co}_{3,00}$ Endglied.....	53
Tabelle 13, Lage [cm^{-1}] und Werte des linearen Absorptionskoeffizienten [cm^{-1}] der Absorptionsbanden des Co_3TeO_6 . Differenz des Maximalwertes und des Minimalwertes der jeweiligen Banden, sowie der Quotient $\alpha_{\text{min}}/\alpha_{\text{max}}$. Nummerierung steigt mit Wellenzahl der Lage der Bande.	57
Tabelle 14, Zellparameter, aus den Röntgenbeugungsexperimenten der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe, geordnet nach x (Co-Gehalt).....	70
Tabelle 15, Symmetrieeoperatoren für die Sauerstoffatome.....	70
Tabelle 16, Me-O Bindungsabstände in den Proben der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe, geordnet nach x (Co-Gehalt). Alle Werte in Å	71
Tabelle 17, O-Me-O cis-Bindungswinkel in den Proben der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe, geordnet nach x (Co-Gehalt). Alle Werte in $^\circ$	72
Tabelle 18, Literaturwerte für Bindungslängen von CoO_4 -bzw. CoO_5 Polyedern.....	73
Tabelle 19, Literaturwerte für Bindungswinkel von CoO_4 -bzw. CoO_5 Polyedern.....	73

Literaturverzeichnis

- Anderson, J. B., Kostiner, E. & Ruzsala, F. (1976). Crystal Structure of Cobalt(II) Orthophosphate Monohydrate, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*, **15**: 2744-2748.
- Andrut, M. & Wildner, M. (2001). Superposition model analysis from polarized electronic absorption spectra of Co^{2+} in trigonally distorted octahedra in brucite-type $\text{Co}(\text{OH})_2$. *J. of Phys., Condens. Matter*, **13**: 7353–7361.
- Assaoudi H., Fang, Z., Ryan, D.H., Butler, I.S. and Kozinski, J. A. (2006). Hydrothermal synthesis, crystal structure, and vibrational and Mössbauer spectra of a new tricationic orthophosphate — $\text{KCo}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. *Can. J. Chem.*, **84**: 124-133.
- Atkins, P. W. (2006). *Shriver & Atkins inorganic chemistry*. 4th ed. Oxford: Oxford University Press., 461 p.
- Bagautdinov, B., Hagiya, K., Kusaka, K., Ohmasaa, M. & Iishi, K. (2000). Two-dimensional incommensurately modulated structure of $(\text{Sr}_{0.13}\text{Ca}_{0.87})_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ crystals. *Acta Cryst. B*, **56**: 811-821.
- Baies, R., Perez, O., Caignaert, V., Pralong V. and Raveau, B. (2006). A new sodium cobaltophosphate with a tunnel structure, ionic conductor. *Journal of Materials Chemistry*, **16**: 2434–2438.
- Baur, W. H. (1973). The Geometry of Polyhedral Distortions. Predictive Relationships for the Phosphate Group. *Acta Cryst. B*, **30**: 1195.
- Becker, R., Johnson, M. & Berger, H. (2006). A new synthetic cobalt tellurate: Co_3TeO_6 . *Acta Cryst. C*, **62**: 67-69.
- Bethe, H. (1929). *Termaufspaltung in Kristallen*. *Ann. Phys.*, **3**: 133-206.
- Brown, I. D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*. Oxford: University Press., 43 p.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst. B*, **41**: 244-257.
- Brown, I. D. & Shannon, R.D (1973). Empirical Bond-Strength-Bond-Length Curves for Oxides. *Acta Cryst. A*, **29**: 266.
- Carmona, N., Bouzas, V., Jiménez, F., Plaza, M., Pérez, L., García, M. A., Villegas, M. A. & Llopis, J. (2010). Cobalt (II) environment characterization in sol-gel thermochromic sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **145**(1): 139-145.
- Crystal, and Magnetic Structures of $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$. *Chem. Mater.*, **22**: 6008-6020.
- de Pedro, I., Rojo, J. M., Pizarro, J.L., Rodríguez Fernández, J., Arriotura, M.I. & Rojo, T. (2011). Magnetostructural correlations in the antiferromagnetic $\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{OH})\text{AsO}_4$ ($x=0$ and 0.3) phases. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**: 2075–2082.
- Dondi, M., Ardit, M., Cruciani, G. & Zanelli, C. (2014). Tetrahedrally coordinated Co^{2+} in oxides and silicates: Effect of local environment on optical properties. *American Mineralogist*, **99**: 1736–1745.
- Ehora, G., Daviero-Minaud, S., Colmont, M., André, G. & Mentré, O. (2007). $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$: New Inorganic Building Blocks with Magnetic Ordering through Super-Super Exchanges Only. *Chem. Mater.*, **19**: 2180-2188.
- Endo T., Doi, Y., Hinatsu, Y. & Ohoyama, K. (2012). Magnetic and Neutron Diffraction Study on Melilite-Type Oxides $\text{Sr}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$). *Inorg. Chem.*, **51**: 3572–3578.
- Gillen, R. D. & Salomon, R.E. (1970). Optical Spectra of Chromium(III), Cobalt (II), and Nickel(II) Ions in Mixed Spinels. *The Journal of Physical Chemistry*, **74**(24): 4252-4256.

Gillie, L.J., Hadermann, J., Hervieu, M., Maignan, A. & Martin, C. (2008). Oxygen Vacancy Ordering in the Double-layered Ruddlesden-Popper Cobaltite $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_{7.5}$. *Chem. Mater.*, **20**: 6231–6237.

Haller, S. (2014). Stand 16.10.2014, 2014, von http://www.ddesignmedia.de/Komplex_Chemie/HTML/GMS/Ligandenfeldtheorie/TLF.htm.

Hansteen, O.H., Fjellvasg, H. & Hauback, B.C. (1998). Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. *Journal of Solid State Chemistry*, **141**: 411-417.

Her, J. L., Chou, C.C., Matsuda, Y.H., Kindo, K., Berger, H., Tseng, K.F., Wang, C.W., Li, W.H., Yang, H.D. (2011). Magnetic phase diagram of the antiferromagnetic cobalt tellurate Co_3TeO_6 . *Physical Review B*, **84**: 235123.

Hudl, M., Mathieu, R., Ivanov, S. A., Weil, M., Carolus, V., Lottermoser, Th., Fiebig, M., Tokunaga, Y., Taguchi, Y., Nordblad, P. (2011). Complex magnetism and magnetic-field-driven electrical polarization of Co_3TeO_6 . *Physical Review B*, **84**: 180404.

Ivanov, S. A., Tellgren, R., Ritter, C., Nordblad, P., Mathieu, R., Andre, G., Golubko, N.V., Politova, E.D., Weil, M. (2012). Temperature-dependent multi-k magnetic structure in multiferroic Co_3TeO_6 . *Materials Research Bulletin*, **47**: 63-72.

Kauffmann M., Tancret, N., Abraham, F. & Roussel, P. (2007). New cobaltite materials containing CdI_2 -type layers: Synthesis and structures of $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$ and $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$. *Solid State Sciences*, **9**: 885-894.

Khomskii, D. (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics* **2**: 20.

Knop, O. & Reid, K.I.G. (1968). Chalkogenides of the transition elements. VI. X-Ray, neutron, and magnetic investigation of the spinels Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , Co_3S_4 , and NiCo_2S . *Canadian Journal of Chemistry*, **46**: 3463-3476.

Kolesnik, S., Dabrowski, B., Chmaissem, O., Avci, S., Hodges, J.P., Avdeev, M. & Swierczek, K. (2012). Enhancement of the Curie temperature in $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ by A-site Ca substitution. *Physical Review B*, **86**: 064434.

Lee, Y.H., Clegg, J.K., Lindoy, L.F., Lu, G.Q.M., Parka, Y. and Kim, Y. (2008a). A second polymorph with composition $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica E*, **64**: i69–i70.
Lee, Y.H., Clegg, J.K., Lindoy, L.F., Lu, G.Q.M., Parka, Y. and Kim, Y. (2008b). $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica E*, **64**: i67–i68.

Liu B., Barbier, J. (1993). Structures of the Stuffed Tridymite Derivates, BaMSiO_4 ($M=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$). *Journal of Solid State Chemistry*, **102**: 115-125.

Massa, W. & Rüdorff, W. (1971). Über alpha- und beta- Li_3MeF_6 - Verbindungen. *Z. Naturforsch. B*, **26**: 1216-1218.

Mathieu, R., Ivanov, S.A, Nordblad, P., Weil, M. (2013). Enhancement of antiferromagnetic interaction and transition temperature in M_3TeO_6 systems ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). *Eur. Phys. J. B*, **86**(8): 1-4.

Mehvs, H. & Müller-Buschbaum, H. (1989). Neue Oxometallate vom $\text{BaCuSm}_2\text{O}_5$ -Typ : $\text{BaCoHo}_2\text{O}_5$, $\text{BaCoYb}_2\text{O}_5$ und vom $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ : $\text{BaCoEr}_2\text{O}_5$. *Z. anorg. allg. Chem.*, **574**: 172-176.

Muñoz, A., de la Calle, C., Alonso, J.A., Botta, P.M., Pardo, V., Baldomir, D. & Rivas, J. (2008). Crystallographic and magnetic structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$ brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations. *Physical Review B*, **78**: 054404.

Nassau, K. (1983): *The physics and chemistry of color*. New York (N.Y.): Wiley, 454 p.

Neumair S. C., Kaindl, R. & Huppertz, H. (2012). The new high-pressure borate $\text{Co}_7\text{B}_{24}\text{O}_{42}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —Formation of edge-sharing BO_4 tetrahedra in a hydrated borate. *Journal of Solid State Chemistry*, **185**: 1-9.

Pelloquin, D., Pérez, O., Martinet, G., Hébert, S., & Maignan, A. (2007). The Oxide $Ba_6Ga_2Co_{11}O_{26}$: A New Close-Packed Stacking Derived from the Hexagonal Perovskite. *Chem. Mater.*, **19**: 2658-2662.

Ramezanipour, F., Greedan, J.E, Grosvenor, A.P., Britten, J.F, Cranswick, L.M.D., & Garlea, V. O. (2010). Intralayer Cation Ordering in a Brownmillerite Superstructure: Synthesis,

Rao, N. S., Vedanand, S., Ravikumar, R., Ravikumar, R.V.S.S.N. & Reddy, Y.P. (1994). Optical absorption spectra of cobalt and nickel doped kainite. *Solid State Communications*, **92**(10): 815-819.

Schläfer, H. L. & Gliemann, G. (1967). *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*. Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft: 549 p.

Seddon J., Suard, E. & Hayward, M.A. (2010). Topotactic Reduction of $YBaCo_2O_5$ and $LaBaCo_2O_5$: Square-Planar Co(I) in an Extended Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 2802–2810.

Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A*, **32**: 751-767.

Sheldrick, G.M. (2008). *Acta Cryst. A*, **64**: 112-122

Sikac, J., Jensovsky, L. (1979). The Preparation and properties of Cobalt(II) Tellurates. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **45**: 2489-2498.

Tolédano, P., Carolus, V., Hudl, M., Lottermoser, T., Khalyavin, D. D., Ivanov, S. A. and Fiebig M. (2012). First-order multi-k phase transitions and magnetoelectric effects in multiferroic Co_3TeO_6 . *Physical Review B*, **85**: 214439.

Troyanchuk, I.O., Karpinsky, D.V. & Yokaichiya, F. (2008). Effect of iron doping on the magnetic structure of $TbBaCo_2O_{5.5}$ layered perovskite. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**: 335228.

Tyagi, A. K. & J. Köhler (1997). Preparation and Rietveld Refinement of the Structure of β - Li_3AlF_6 . *Mater. Res. Bull.*, **32**: 1683-1689.

Tyagi, A. K. & J. Köhler (1999). Crystal structure of β -lithium hexafluorogallate, Li_3GaF_6 . *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, **214**: 25-26.

Tyagi, A. K. & J. Köhler (2000). Preparation, Magnetic Properties and Structure of β - Li_3CrF_6 . *Mater. Res. Bull.*, **35**: 135-141.

van Vleck, J. H. (1932). *Theory of electric and magnetic susceptibilities*. Oxford: Oxford Univ. Press: 384.

Vazquez, B., Torres-Martinez, L. M., Alvarez, N., Vente, J. F. & Quintana, P. (2002). Subsolidus Phase Equilibria in the System $CaO-Al_2O_3-CoO$ and the Crystal Structure of Novel $Ca_3CoAl_4O_{10}$. *Journal of Solid State Chemistry*, **166**: 191-196

Weil, M. (2006). Zn_3TeO_6 . *Acta Cryst. E*, **62**: i246-i247.

Wildner, M. & Andrut, A. (1999). Crystal structure, electronic absorption spectra, and crystal field superposition model analysis of $Li_2Co_3(SeO_3)_4$. *Z. Kristallogr.*, **214**: 216-222.

Wildner, M. (1992). On the geometry of $Co(II)O_6$ polyhedra in inorganic compounds. *Z. Kristallogr.*, **202**: 51-70.

Wildner, M. (1996). Polarized electronic absorption spectra of Co^{2+} ions in the kieselrite-type compounds $CoSO_4 \cdot H_2O$ and $CoSeO_4 \cdot H_2O$. *Phys. Chem. Minerals*, **23**: 489-496.

Wildner, M. (1996). Polarized Electronic Absorption Spectra of Tetrahedrally Coordinated Co^{2+} Ions in the New Compound $Ca_3Co(SeO_3)_4$ and Its Structural Characterization. *J. of Solid State Chem.*, **124**: 143–150.

Wildner, M., Andrut, A. & Rudowicz, C. Z. (2004). *Optical absorption spectroscopy in geosciences. Part I: Basic concepts of crystal field theory. EMU Notes in Mineralogy.*, **6**: 93-143.

Wood, D. L. & Remeika, J. P. (1967). *Optical Absorption of Tetrahedral Co^{3+} and Co^{2+} in Garnets. The Journal of Chemical Physics*, **46**(9): 3595-3602.

Yamaguchi, H., Akatsuka, K. (1979). *Structure of Cobalt Dilithium Silicate $\text{fln-Li}_2\text{CoSiO}_4$. Acta Cryst. B*, **35**: 2680-2682.

Anhang 1, Gitterparameter der Proben der (Co_xZn_{3-x})TeO₆-Mischungsreihe

In Tabelle 14 sind die gemessenen Zellparameter der Pulverproben und das Zellvolumen aus den Einkristallmessungen der (Co_xZn_{3-x})TeO₆-Mischungsreihe aufgelistet. Die Werte in der Tabelle 15 für Co₃TeO₆ wurden aus Becker et al. (2006) und jene für Zn₃TeO₆ aus Weil (2006) entnommen. Die Zellvolumina aus den Einkristallmessungen sind keine Literaturwerte sondern für diese Arbeit gemessene.

Tabelle 14, Zellparameter, aus den Röntgenbeugungsexperimenten der (Co_xZn_{3-x})TeO₆-Mischungsreihe, geordnet nach x (Co-Gehalt).

x (Co-Gehalt)	Zellparameter der Pulverproben					Einkristallmessung Volumen [Å ³]
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Volumen [Å ³]	
3.00	14.804(2)	8.830(1)	10.332(1)	94.709(6)	1346.14(3)	1354.10
2.70	14.798(4)	8.832(2)	10.340(3)	94.616(1)	1347.11(7)	1348.66
2.25	14.801(6)	8.828(3)	10.343(4)	94.369(2)	1347.53(9)	1346.19
1.50	14.822(4)	8.826(2)	10.349(3)	93.943(1)	1350.64(7)	1348.16
0.75	14.854(3)	8.826(2)	10.351(2)	93.444(1)	1354.64(5)	1354.18
0.30	14.875(5)	8.825(3)	10.352(4)	93.123(2)	1356.97(8)	1358.64
0.00	14.889(2)	8.829(1)	10.353(2)	92.963(9)	1359.32(4)	1359.00

Anhang 2, Bindungslängen/-winkel der Co-Polyeder der (Co_xZn_{3-x})TeO₆-Mischungsreihe

Aus Tabelle 15 können die Symmetrieeoperatoren und die zugehörigen Indices \$n (n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 13) der Sauerstoffatome, welche in den Tabellen 17 und 18 zu finden sind, ablesen. Tabelle 17 listet die Werte der gemessenen Me-O Bindungsabstände für die fünf unterschiedlichen Me-Positionen, welche die Grundlage für die Ergebnisse aus dem Kapitel 5.1 sind. Die Werte in den Tabellen 16 und 17 für Co₃TeO₆ wurden aus Becker et al. (2006) und jene für Zn₃TeO₆ aus Weil (2006) entnommen.

Tabelle 15, Symmetrieeoperatoren für die Sauerstoffatome

\$n	Symmetrieeoperation
\$2	-x, y, -z+1/2
\$3	-x+1/2, y-1/2, -z+1/2
\$4	-x+1/2, -y+1/2, -z
\$5	-x+1/2, -y+1/2, -z+1
\$6	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2
\$7	-x+1, -y, -z
\$8	-x+1, y, -z+1/2
\$9	x-1/2, -y+1/2, z+1/2
\$13	x+1/2, -y+1/2, z-1/2

Tabelle 16, Me-O Bindungsabstände in den Proben der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe, geordnet nach x (Co-Gehalt). Alle Werte in Å

	x	O1	O3	O5	O6	O6 _{s4}	O8 _{s4}	O9 _{s4}	
Me1	3,00	3.089(3)	1.982(3)	2.282(3)	2.030(3)	2.065(3)	2.389(3)	2.131(3)	
	2,70	3.082(3)	1.979(3)	2.298(3)	2.034(3)	2.052(3)	2.395(4)	2.125(3)	
	2,25	3.055(2)	1.978(2)	2.318(2)	2.020(2)	2.051(2)	2.416(2)	2.121(2)	
	1,50	3.024(2)	1.970(2)	2.360(2)	2.015(2)	2.044(2)	2.457(2)	2.112(2)	
	0,75	2.861(2)	1.950(2)	2.540(2)	1.979(2)	2.038(2)	2.647(2)	2.088(2)	
	0,30	2.845(2)	1.950(2)	2.570(2)	1.979(2)	2.034(3)	2.680(2)	2.086(2)	
	0,00	2.779(4)	1.938(4)	2.635(5)	1.972(4)	2.034(4)	2.747(5)	2.081(4)	
	x	O2	O4	O4 _{s5}	O5 _{s3}				
Me2	3,00	1.966(4)	1.988(4)	1.998(3)	1.929(3)				
	2,70	1.959(3)	1.989(3)	1.981(3)	1.922(3)				
	2,25	1.962(2)	1.982(2)	1.987(2)	1.915(1)				
	1,50	1.966(2)	1.979(2)	1.983(2)	1.909(2)				
	0,75	1.966(1)	1.966(2)	1.986(2)	1.895(2)				
	0,30	1.974(2)	1.970(2)	1.984(2)	1.896(2)				
	0,00	1.967(4)	1.963(4)	1.982(4)	1.886(4)				
	x	O1 _{s6}	O4	O5	O6	O7	O9		
Me3	3,00	2.023(4)	2.538(4)	2.008(3)	2.419(3)	1.963	2.087(4)		
	2,70	2.016(3)	2.526(3)	2.002(3)	2.430(3)	1.955(3)	2.078(3)		
	2,25	2.013(2)	2.521(2)	2.000(2)	2.449(2)	1.952(2)	2.082(2)		
	1,50	2.006(2)	2.514(2)	1.999(2)	2.486(2)	1.950(2)	2.082(2)		
	0,75	1.991(2)	2.516(2)	1.980(2)	2.603(2)	1.938(2)	2.086(2)		
	0,30	1.989(2)	2.522(2)	1.979(2)	2.613(2)	1.945(2)	2.087(3)		
	0,00	1.986(5)	2.525(5)	1.976(4)	2.652(5)	1.935(4)	2.087(4)		
	x	O2 _{s13}	O3	O7 _{s9}	O8	O8 _{s8}	O9		
Me4	3,00	2.078(3)	2.925(3)	1.936(3)	2.050(3)	2.032(4)	2.212(3)		
	2,70	2.085(3)	2.941(3)	1.941(3)	2.026(3)	2.043(3)	2.209(3)		
	2,25	2.090(2)	2.980(2)	1.931(2)	2.021(2)	2.040(2)	2.208(2)		
	1,50	2.105(2)	3.016(2)	1.921(2)	2.022(2)	2.035(2)	2.217(2)		
	0,75	2.141(2)	3.139(2)	1.926(2)	2.005(2)	2.014(2)	2.233(2)		
	0,30	2.149(2)	3.148(2)	1.925(2)	2.007(2)	2.018(2)	2.239(3)		
	0,00	2.165(4)	3.178(4)	1.922(4)	2.003(4)	2.014(4)	2.243(5)		
	x	O1	O1 _{s2}	O2	O2 _{s2}	O3	O3 _{s2}		
Me5	3,00	2.107(3)	2.107(3)	2.161(3)	2.161(3)	2.054(3)	2.054(3)		
	2,70	2.105(3)	2.105(3)	2.157(3)	2.157(3)	2.050(3)	2.050(3)		
	2,25	2.103(2)	2.103(2)	2.165(2)	2.165(2)	2.046(2)	2.046(1)		
	1,50	2.112(2)	2.112(2)	2.170(2)	2.170(2)	2.048(2)	2.048(2)		
	0,75	2.135(2)	2.135(2)	2.206(2)	2.206(2)	2.037(1)	2.037(1)		
	0,30	2.143(2)	2.143(2)	2.205(2)	2.205(2)	2.041(2)	2.041(2)		
	0,00	2.162(5)	2.1620(5)	2.210(4)	2.210(4)	2.036(4)	2.036(4)		

Tabelle 17 listet die Werte der gemessenen O-Me-O cis-Bindungswinkel für die fünf unterschiedlichen Me-Positionen, welche die Grundlage für die Ergebnisse aus dem Kapitel 5.1 sind.

Tabelle 17, O-Me-O cis-Bindungswinkel in den Proben der $(\text{Co}_x\text{Zn}_{3-x})\text{TeO}_6$ -Mischungsreihe, geordnet nach x (Co-Gehalt). Alle Werte in °.

	x	O6-O3	O6_{s4}-O6	O9_{s4}-O3	O9_{s4}-O6	O9_{s4}-O6_{s4}	O5-O3	O5-O6	O5-O6_{s4}	O8-O9	O3-O8	O8-O6	O8-O5
Me 1	3.00	111.70	87.31	103.20	107.12	85.70	75.12	82.70	91.86	80.16	86.66	71.48	89.57
	2.70	111.71(14)	87.35(13)	103.66(13)	107.03(13)	85.84(13)	74.90(13)	82.69(13)	91.49(12)	80.06(12)	86.61(14)	71.42(12)	89.71(12)
	2.25	111.72(6)	87.25(6)	104.40(6)	107.83(6)	85.84(6)	74.23(6)	82.43(6)	91.10(6)	79.62(6)	86.74(6)	71.01(6)	89.49(6)
	1.50	112.65(7)	86.94(6)	105.03(6)	108.59(7)	86.54(6)	73.72(6)	82.42(6)	89.60(6)	79.25(6)	86.08(7)	70.43(6)	88.84(6)
	0.75	115.31(7)	86.29(6)	108.54(6)	113.33(7)	87.09(6)	70.28(7)	81.12(7)	85.19(7)	76.39(7)	84.23(7)	66.79(7)	86.79(7)
	0.30	115.81(10)	86.11(10)	108.87(10)	114.06(10)	87.05(9)	69.72(10)	80.90(10)	84.76(12)	75.98(10)	83.39(10)	66.17(10)	86.47(9)
	0.00	116.73	85.84	109.78	115.70	87.30	68.60	80.50	82.90	74.91	83.03	64.77	82.62
		O4-O5_{s3}	O2-O5_{s3}	O2-O4	O4_{s5}-O5_{s3}	O4_{s5}-O4	O4_{s5}-O2						
Me 2	3.00	120.30	122.50	99.10	111.90	90.70	107.10						
	2.70	120.44(13)	121.88(14)	99.64(13)	112.35(14)	90.40(13)	107.09(14)						
	2.25	120.58(6)	121.61(6)	99.67(6)	112.58(6)	90.40(6)	107.02(6)						
	1.50	120.62(7)	121.07(6)	99.93(6)	113.08(7)	90.13(6)	107.08(7)						
	0.75	120.99(6)	118.79(6)	99.60(6)	115.00(6)	89.53(6)	108.44(6)						
	0.30	121.11(10)	118.33(10)	99.47(10)	115.27(10)	89.47(10)	108.78(10)						
	0.00	121.70	117.50	99.20	115.70	89.10	109.40						
		O1_{s6}-O7	O1_{s6}-O5	O9-O7	O9-O5	O9-O1_{s6}	O9-O6	O5-O4	O7-O6	O6-O5	O7-O4	O6-O4	O4-O1
Me 3	3.00	108.26	100.35	95.88	100.93	102.39	78.22	68.21	71.38	79.75	87.31	88.04	91.40
	2.70	108.78(14)	100.06(13)	95.73(13)	100.74(13)	102.51(13)	77.82(14)	68.50(13)	70.99(14)	80.04(13)	87.21(13)	88.25(12)	91.45(13)
	2.25	109.03(6)	100.34(6)	95.54(6)	100.41(6)	102.85(6)	77.27(6)	68.59(6)	70.96(6)	79.62(6)	87.20(6)	88.23(6)	91.66(6)
	1.50	109.96(7)	100.37(6)	94.92(6)	100.33(6)	103.22(7)	76.62(7)	68.49(7)	70.18(7)	79.56(7)	87.21(7)	87.92(7)	92.22(7)
	0.75	112.71(6)	100.12(6)	94.10(6)	99.74(6)	104.47(6)	73.71(6)	68.48(6)	68.43(6)	79.51(6)	86.42(6)	88.33(6)	93.35(6)
	0.30	113.28(10)	99.65(10)	93.90(10)	99.96(9)	104.52(10)	73.32(10)	68.23(9)	68.09(10)	79.90(9)	86.43(10)	88.46(10)	93.54(10)
	0.00	114.00	99.30	93.80	99.80	105.00	72.54	68.32	67.68	80.02	86.09	88.61	93.64
		O8-O7_{s8}	O8_{s7}-O7_{s8}	O8_{s7}-O8	O2_{s13}-O7_{s8}	O2_{s13}-O8_{s7}	O9-O7_{s8}	O9-O8	O9-O2_{s13}				
Me 4	3.00	108.95	100.61	88.54	101.93	96.16	104.33	86.73	75.37				
	2.70	109.19(14)	100.85(14)	88.00(13)	102.13(13)	96.02(13)	104.70(13)	86.86(13)	75.41(12)				
	2.25	109.81(6)	101.63(6)	87.81(6)	102.41(6)	95.54(6)	105.12(6)	86.98(6)	74.89(5)				
	1.50	110.86(7)	102.51(7)	87.41(6)	102.31(6)	94.96(6)	105.80(6)	87.16(6)	74.33(6)				
	0.75	112.77(7)	105.97(6)	86.09(6)	101.83(6)	92.76(6)	106.94(6)	88.46(6)	72.95(5)				
	0.30	112.60(10)	106.36(10)	86.08(10)	101.90(10)	92.60(10)	107.09(7)	88.63(9)	72.67(9)				
	0.00	113.20	107.60	86.70	101.40	91.80	107.10	89.10	72.50				
		O3_{s2}-O3	O1-O3	O1_{s2}-O3_{s2}	O1_{s2}-O1	O2_{s2}-O3	O2_{s2}-O3_{s2}	O2_{s2}-O1	O2_{s2}-O1_{s2}	O2-O3	O2-O3_{s2}	O2-O1	O2-O1_{s2}
Me 5	3.00	94.70	91.10	91.10	86.50	98	89.30	76.6	95.50	98.00	89.30	95.50	76.6
	2.70	94.80(19)	91.23(13)	91.23(13)	86.23(18)	98.58(13)	89.04(13)	76.69(12)	95.02(12)	98.58(13)	89.04(13)	95.02(12)	76.68(12)
	2.25	95.45(8)	91.07(6)	91.07(6)	86.23(8)	99.00(6)	88.83(6)	76.21(6)	95.21(6)	99.00(6)	88.83(6)	95.21(6)	76.21(6)
	1.50	96.39(9)	90.84(6)	90.84(6)	85.98(9)	99.73(6)	88.56(6)	75.96(6)	94.86(6)	99.73(6)	88.56(6)	94.86(6)	75.97(6)
	0.75	100.67(9)	89.34(6)	89.34(6)	85.50(8)	101.70(6)	88.15(6)	74.64(6)	93.95(6)	101.70(6)	88.15(6)	93.95(6)	74.64(6)
	0.30	101.13(14)	89.20(10)	89.20(10)	85.34(13)	101.94	88.25(9)	74.47(9)	93.65(9)	101.94(9)	88.24(9)	93.65(9)	74.47(9)
	0.00	103.30	88.30	88.30	85.30	102.80	88.10	74.10	92.90	102.80	88.10	92.90	74.10

Anhang 3, Literaturwerte für Bindungslängen/-winkel von CoO₄- bzw. CoO₅ Polyedern

Tabelle 18 zeigt jene Werte für die Bindungslängen von CoO₄ Tetraedern bzw.

CoO₅ Polyedern aus der Literatur welche als Vergleichswerte für die Tabelle 8 herangezogen wurden. Tabelle 19 die entsprechenden Werte der Bindungswinkel, diese konnten nicht für alle Strukturen ermittelt werden.

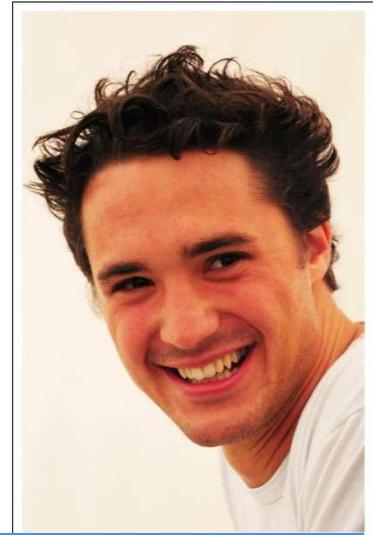
Tabelle 18, Literaturwerte für Bindungslängen von CoO₄-bzw. CoO₅ Polyedern

Struktur	Bindungslängen der CoO ₄ Tetraeder				Quelle	
Co ₇ B ₂₄ O ₄₂ (OH) ₂ *2H ₂ O	1.969	1.999	1.999	1.999	Neumair et al. 2012	
Sr ₂ CoGe ₂ O ₇	1.957	1.957	1.957	1.957	Endo et al. 2012	
Ca ₂ CoSi ₂ O ₇	1.940	1.940	1.940	1.940	Bagautdinov et al. 2000	
Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀	1.960	1.990	2.010	2.050	Vazquez et al. 2002	
LaBaCo ₂ O _{4,25}	1.965	2.005	1.980	2.040	Seddon et al. 2010	
BaCoSiO ₄	1.956	1.952	1.951	1.971	Liu & Barbier 1993	
LaBaCo ₂ O _{4,25}	2.030	2.010	1.980	1.966	Seddon et al. 2010	
YBaCo ₂ O _{4,5}	1.960	2.051	1.990	1.970	Seddon et al. 2010	
Ca ₂ FeCoO ₅	1.927	1.917	1.816	1.816	Ramezanipour et al. 2010	
Co ₃ (PO ₄) ₂ *H ₂ O, Co1	1.897	1.941	1.992	2.002	Lee et al. 2008a	
Co ₃ (PO ₄) ₂ *H ₂ O, Co2	1.887	1.949	1.986	2.054	Lee et al. 2008a	
Co ₃ (PO ₄) ₂ *4H ₂ O	1.901	1.918	1.983	1.986	Lee et al. 2008b	
SrCoO _{2,5}	1.801	1.801	2.25	1.815	Muñoz et al. 2008	
Ba ₂ Co ₄ ClO ₇	1.940	1.823	1.823	1.823	Kauffmann 2007	
Ba ₂ Co ₄ BrO ₇	1.960	1.814	1.814	1.814	Kauffmann 2007	
Ba ₂ Co ₉ O ₁₄	1.920	1.934	1.934	1.934	Ghislaine Ehora et al 2007	
β-Li ₂ CoSiO ₄	1.966	1.983	1.976	1.973	Yamaguchi&Akatsuka 1979	
La ₂ Co ₂ O ₅	1.880	1.880	1.950	2.050	Hansteen et al. 1998	
Co ₃ O ₄	1.946	1.946	1.946	1.946	Knop & Reid 1968	
Ba ₆ Ga ₂ Co ₁₁ O ₂	1.878	1.853	1.853	1.853	Pelloquin et al. 2007	
Struktur	Bindungslängen der CoO ₅ Polyeder				Quelle	
BaCoHo ₂ O ₅	1.974	1.995	1.995	2.132	2.132	Mevs& Müller-Buschbaum 1989
BaCoYb ₂ O ₅	1.982	1.998	1.998	2.098	2.098	Mevs& Müller-Buschbaum 1989
NdBaCo ₂ O _{5,5}	1.914	1.914	1.924	1.995	1.995	Kolesnik et al. 2012
Co ₂ (OH)AsO ₄	1.977	2.023	2.023	2.044	2.09	de Pedro et al. 2011
YBaCo ₂ O _{4,5}	1.94	1.94	1.95	2.19	2.27	Seddon et al. 2010
TbBaCo ₂ O _{5,5}	1.904	1.904	1.949	1.976	1.976	Troyanchuk et al. 2008
Sm ₂ BaCo ₂ O _{7,5}	1.91	1.95	1.96	1.98	2.18	Gillie et al. 2008
KCo ₃ Fe(PO ₄) ₃ , Co1	1.98	1.98	2.029	2.113	2.176	Assaaoudi et al. 2006
KCo ₃ Fe(PO ₄) ₃ , Co2	2.042	2.053	2.068	2.09	2.166	Assaaoudi et al. 2006
Co ₃ (PO ₄) ₂ *H ₂ O	1.976	1.993	2.008	2.049	2.079	Anderson et al. 1976
Na ₂ Co ₈ (PO ₄) ₆	1.987	2.06	2.067	2.102	2.137	Baies et al. 2006

Tabelle 19, Literaturwerte für Bindungswinkel von CoO₄-bzw. CoO₅ Polyedern

Struktur	Bindungswinkel der CoO ₄ Tetraeder							Quelle		
Ca ₂ CoSi ₂ O ₇	108.6	108.6	108.6	108.6	109.5	111.3	111.3	117.3	Bagautdinov et al. 2000	
Ca ₂ FeCoO ₅	104.6	104.6	105.2	106.3	106.3	127.9			Ramezanipour et al. 2010	
Co ₃ (PO ₄) ₂ *H ₂ O, Co1	99.3	105.1	107.4	108.7	112.8	121.2			Lee et al. 2008a	
Co ₃ (PO ₄) ₂ *H ₂ O, Co2	91.5	103.1	112.4	114.1	114.6	118.6			Lee et al. 2008a	
Co ₃ (PO ₄) ₂ *4H ₂ O	102.8	105.6	106.6	109.0	110.2	121.2			Lee et al. 2008b	
β-Li ₂ CoSiO ₄	106.9	107.4	110.9	109.1	114.6	107.7			Yamaguchi&Akatsuka 1979	
La ₂ Co ₂ O ₅	98.1	102.4	110.2	131.6	131.6				Hansteen et al. 1998	
Struktur	Bindungswinkel der CoO ₅ Polyeder							Quelle		
Co ₂ (OH)AsO ₄	75.9	92.5	92.5	92.5	94.8	94.8	123.9	123.9	166.9	de Pedro et al. 2011
Co ₃ (PO ₄) ₂ *H ₂ O	79.3	84.3	90.5	93.3	97.4	97.1				Anderson et al. 1976

Dominik Reichartzeder



Bildungsweg

- | | |
|--------------|--|
| seit 10/2013 | Masterstudium Materialwissenschaften, Technische Universität Wien |
| seit 10/2012 | Masterstudium Erdwissenschaften, Universität Wien
Spezialisierung: Mineralogie/Kristallographie
Abschlussarbeit: „Optische Spektroskopie und kristallchemische Untersuchungen an $(\text{Co,Zn})_3\text{TeO}_6$ Mischkristallen“ |
| 2009-2012 | Bachelor Erdwissenschaften, Universität Wien
Abschlussarbeit: „Bestimmung der statischen Gitterelastizität von Petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) mittels in-situ Einkristallbeugung in der Diamantstempelzelle“ |
| 2004-2009 | Höhere Technische Bundes- Lehr- und Versuchsanstalt Waidhofen/Ybbs: Abteilung Wirtschaftsingenieurwesen
Abschlussarbeit: „Nitinol-Die bionische Hand“ |

Berufliche Erfahrungen

- | | |
|-------------------------|--|
| 10/2013-01/2014 | Tutor an der TU Wien, „Geologie für Bauingenieure“ |
| 03/ 2013-06/2013 | Tutor an der UNI Wien, „Mineralogie und Rohstoffkunde“ |
| 2006-2008;
2011-2013 | Ferialpraktika im Warmwalzwerk der Böhler Ybbstal Profil GmbH, August: Rüsten der Walzstrecke, Instandhaltungsarbeiten |
| 10/2010 | Ferialarbeit im Produktionsbereich der MBA-Polymers Austria
Prozessüberwachung eines Produktionsbereiches |
| 2010-2014 | Erntehelfer bei der Firma Obsthof Reisinger, Juli |

Sprachkenntnisse

Deutsch	Muttersprache
Englisch	Fließend in Wort und Schrift
Spanisch	Fortgeschritten in Wort und Schrift (Erasmus Semester 01-06/2014 in Oviedo, Spanien)
Französisch	Grundkenntnisse

Softwarekenntnisse

MS Office, Auto CAD, MATLAB, ATOMS, VESTA, Peakfit, SigmaPlot

Persönliche Fähigkeiten

Teamgeist, Zielstrebigkeit, Belastbar, Kommunikationsfähigkeit, fokussierter Arbeitsstil, Termintreue, Lebensfroh

Interessen

Natur-Wissenschaften, Technologie, Reisen, Literatur, Theater, Familie

Bergsteigen, Vereinsfußball, Klettern, Laufen (Wien Marathon)