

3 Hochtemperaturuntersuchungen

Um den Einfluss der Temperatur auf lokale und makroskopische Strukturverzerrungen, hervorgerufen durch das zweiwertige Kupfer, zu untersuchen, wurden Hochtemperaturstrukturverfeinerungen an ausgewählten Verbindungen durchgeführt.

Für Cu^{2+} in tetraedrischer Koordination sind das

- $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ aus der Familie der Åkermanite (Kap. 2) sowie
- CuCr_2O_4 und CuRh_2O_4 , beides Verbindungen des Spinelltyps (Kap. 2),

und für die oktaedrische Koordination

- $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$, eine Verbindung mit verzerrter Pyroxenstruktur (BEHRUZI et al., 1986).

Die Verbindungen haben die folgenden Eigenschaften:

- Sie sind bis 1000°C thermisch stabil.
- Sie zeigen bis zur vorgesehenen maximalen Untersuchungstemperatur von 900°C keine Reaktionen mit dem Platinheizband.
- Die Verbindungen lassen sich mit der für die Rietveldanalyse benötigten Phasenreinheit synthetisieren (CuRh_2O_4 und $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ waren phasenrein synthetisierbar, CuCr_2O_4 und $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ wiesen nach der Synthese nur sehr kleine Verunreinigungen auf, welche die Rietveldanalyse nicht beeinträchtigten).
- Die Raumtemperatur-Rietveldverfeinerungen liefern gute Resultate (Kap. 2).
- Nur $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ zeigte durch die Präparation eine Kristalliteinregelung. Die Textur konnte in den Rietveldanalysen verfeinert werden.
- Die meisten der beteiligten Atome besitzen ein hohes Röntgen-Absorptionsvermögen bzw. eine hohe Streukraft; dadurch sind kurze Messzeiten sowie eine dünne Probenpräparation möglich (Kap. 1).
- Die Streukraft der Atome ist sehr unterschiedlich; dies ermöglicht eine mittels Röntgenbeugung eindeutige Lokalisierung.
- Alle Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur eine geordnete Verteilung der Atome auf die kristallographischen Lagen.
- Die Symmetrie der Verbindungen bedingt eine für Rietveldverfeinerungen hinreichend kleine Anzahl zu verfeinernder Parameter.

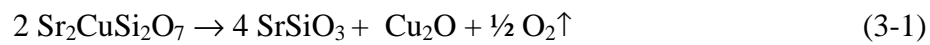
Allen Resultaten dieses Kapitels liegen Röntgenbeugungsmessungen des Hochtemperatur-Diffraktometers (Siemens D500, Bühler-HDK 2.3, s. Kap. 1) zu Grunde. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden sowohl bei Raumtemperatur (20°C) als auch in unterschiedlichen Temperaturintervallen zwischen 100°C und 900°C durchgeführt. Alle aufgenommenen Röntgendiagramme wurden mittels der Rietveldmethode ausgewertet. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen werden jeweils beginnend mit den Gitterparametern vorgestellt und diskutiert. Ergebnisse anderer Untersuchungen werden an den gegebenen Stellen angeführt.

Ergänzend zu den Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden bei den Spinellen auch thermische Analysemethoden eingesetzt. Die Resultate werden im Anschluss behandelt.

3.1 $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ (Åkermanit-Typ)

3.1.1 Überblick

Die Verbindung $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ gehört zur Familie der Åkermanite (ITO und PEISER, 1969, Kap. 2). Sie kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}_2m$. Die Gitterparameter sind bei Raumtemperatur $a = 8,096 \text{ \AA}$ und $c = 5,076 \text{ \AA}$. $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ ist stabil bis etwa 1020°C , bei höheren Temperaturen zerfällt es durch die Reduktion des Cu^{2+} zu Cu^{1+} entsprechend der Reaktion



3.1.2 Gitterparameter

$\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ weist zwischen Raumtemperatur und 900°C eine annähernd lineare thermische Ausdehnung auf. Während die c-Achse streng linear mit der Temperatur ansteigt, zeigt die a-Achse einen leicht gekrümmten Verlauf (Bild 3.1).

Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c , berechnet nach

$$\alpha_x = \frac{\Delta x}{x_0} \times \frac{1}{\Delta T} [\text{K}^{-1}] \quad \text{mit } x = a, c \quad (3-2)$$

zeigen ein deutlich anisotropes thermisches Verhalten von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ (Tabelle 3-1). Die c-Achse wächst mit der Temperatur relativ zu ihrer Größe gesehen mehr als doppelt so stark, als die a-Achse.

Tabelle 3-1 Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ zwischen 20° und 900°C

Verbindung	Temperaturbereich [$^\circ\text{C}$]	$\alpha_a * 10^6 [\text{K}^{-1}]$	$\alpha_c * 10^6 [\text{K}^{-1}]$
$\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$	20-900	6,10	14,19

Die lineare thermische Ausdehnung der Gitterparameter hat ihre Ursache in den atomaren Abständen und Winkeln. Dies wird auch durch die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen deutlich, die für alle Bindungslängen und –winkel in den verschiedenen Koordinationspolyedern von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ ein streng lineares Verhalten ergaben.

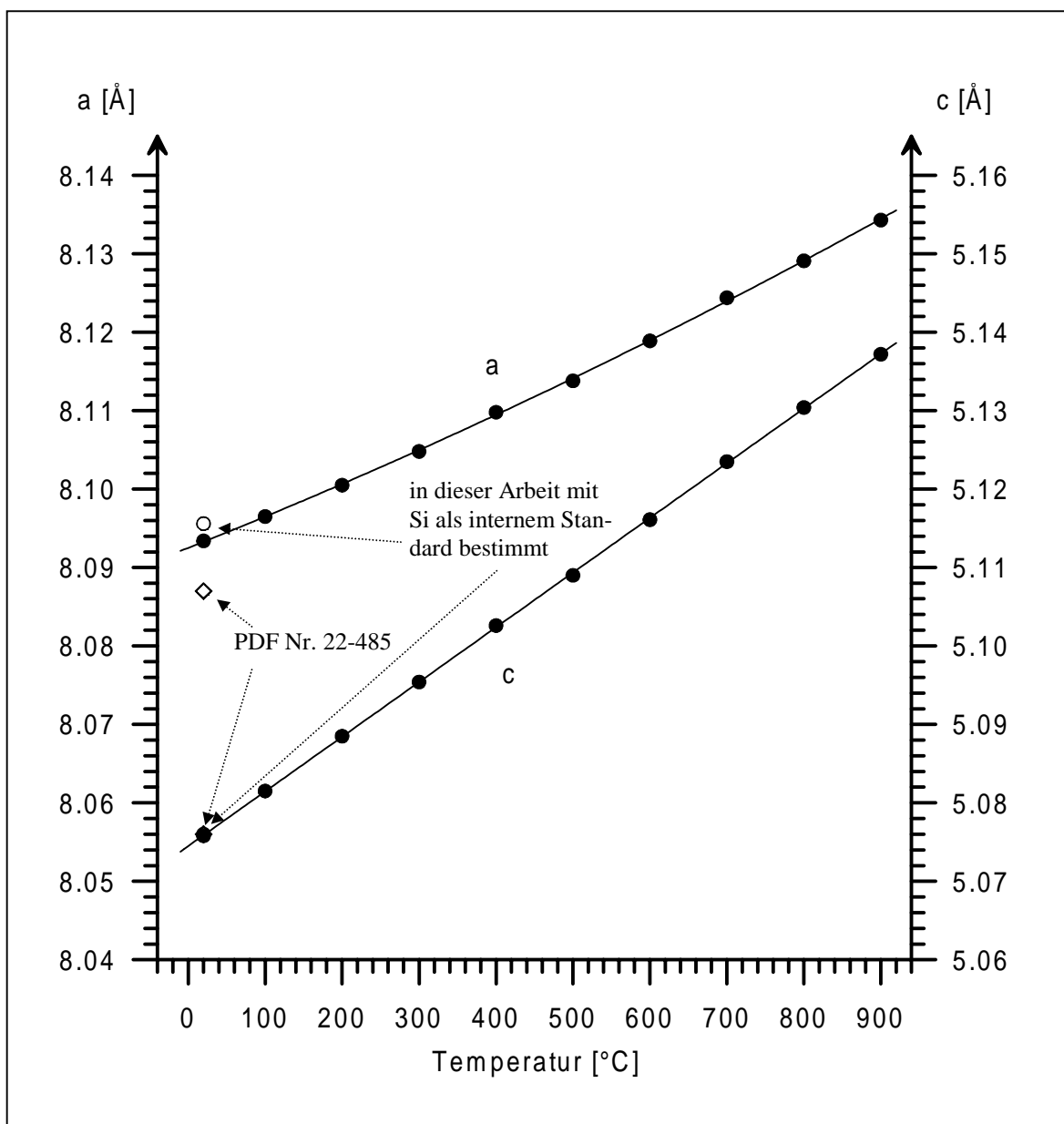


Bild 3.1 Gitterkonstanten von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ von 20° bis 900°C. Wie dem Bild zu entnehmen ist, bestehen Abweichungen zwischen dem mit der Rietveldmethode bestimmten a-Gitterparameter und den konventionell bestimmten (PDF-Karte Nr. 22-485 von ITO und PEISER, 1969). Dem PDF-Eintrag liegen aber vergleichsweise wenig Reflexe zu Grunde, die Standardabweichung der Reflexlagen ist relativ hoch. Daher wurden die Gitterparameter in dieser Arbeit erneut mit Silizium als internem Standard mit erhöhter Genauigkeit und mehr Reflexen und letztlich besserer Übereinstimmung bestimmt.

3.1.3 Das CuO_4 -Tetraeder

Aufgrund der Symmetrie des CuO_4 -Tetraeders in $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ sind alle Abstände Cu-O gleich groß, sie tragen daher zu keiner möglichen Polyederverzerrung bei. Von den sechs Tetraederwinkeln sind kristallographisch zwei zu unterscheiden. Sie bestimmen das Maß der Verzerrung des Tetraeders (s. a. Anhang).

Wie Bild 3.2 zu entnehmen ist, steigt im CuO_4 -Tetraeder der Abstand Cu-O von 1,94 Å bei Raumtemperatur auf 1,98 Å bei 900°C linear an. Dies entspricht einem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{Cu-O}}$ von $19,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, welcher somit über den makroskopischen Ausdehnungskoeffizienten liegt.

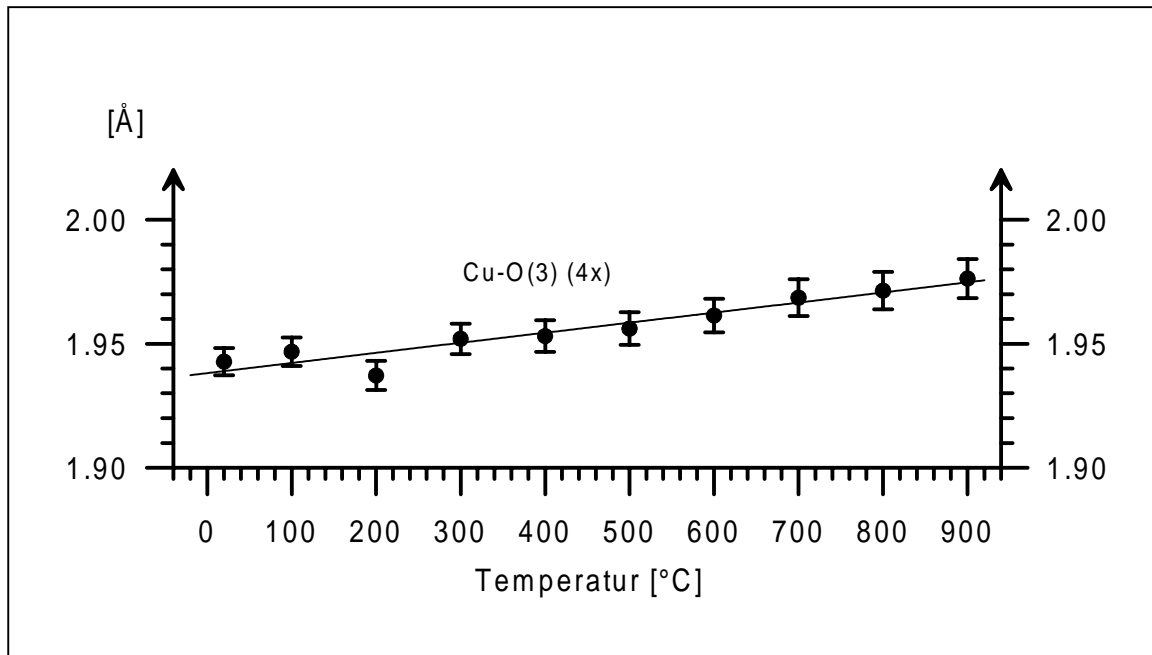


Bild 3.2 Abstand Cu-O in $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ von 20° bis 900°C

Wie in Kapitel 2 dargestellt, ist das CuO_4 -Tetraeder bei Raumtemperatur deutlich abgeflacht, der Verzerrungsgrad beträgt etwa 26%. Diese Verzerrung ändert sich mit der Temperatur nur unwesentlich. Wie in Bild 3.3 zu sehen, nimmt der Verzerrungsgrad bis 900° nur sehr wenig zu; man kann von einer nahezu temperaturunabhängigen Tetraederverzerrung sprechen.

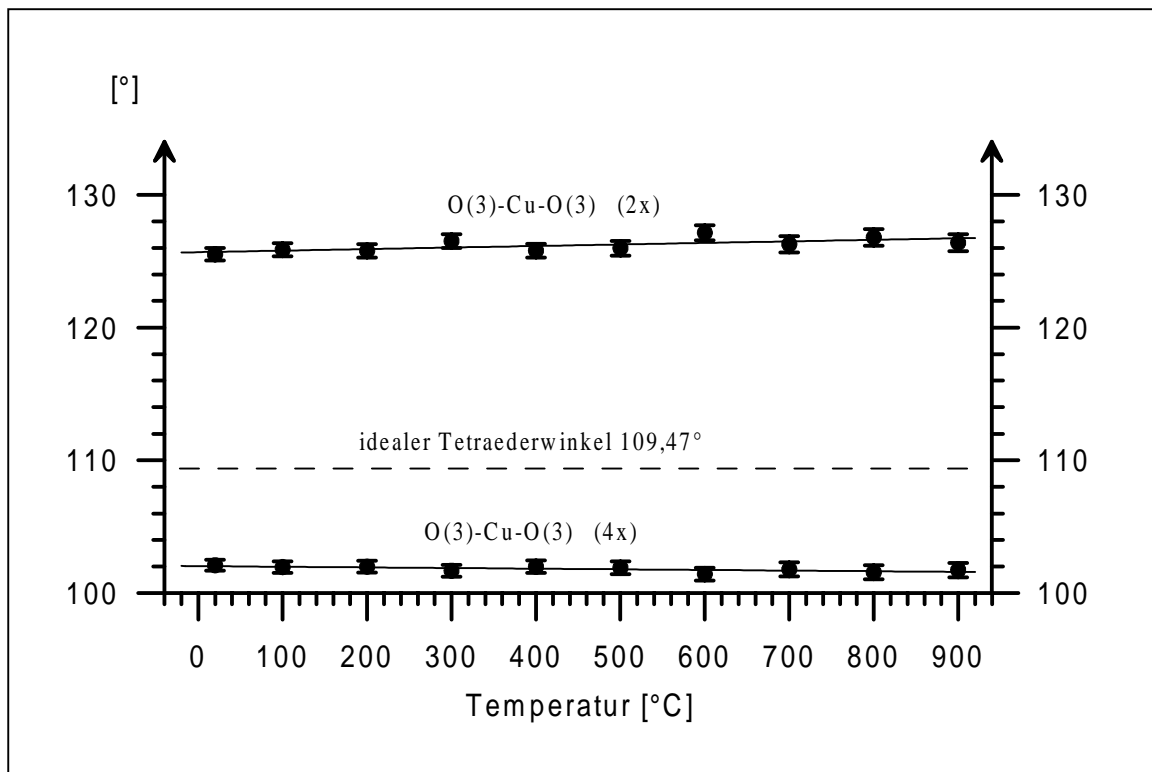


Bild 3.3 Winkel O-Cu-O in $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ von 20° bis 900°C

3.1.4 Das SiO₄-Tetraeder und die Si₂O₇-Gruppe

Das SiO₄-Tetraeder in der Åkermanitstruktur weist drei kristallographisch unterscheidbare Sauerstoffe auf: O(1) bildet den Brückensauerstoff zu einem zweiten SiO₄-Tetraeder, beide Tetraeder bilden zusammen das Doppeltetraeder [Si₂O₇] (Bild 3.4). Die Bindung des Si zum endständigen O(2) zeigt in Richtung der Schichten des großen zweiwertigen Kations (in Sr₂CuSi₂O₇ also Sr²⁺). O(3) tritt zweimal auf und ist jeweils der Brückensauerstoff zu den CuO₄-Tetraedern, die zusammen mit den SiO₄-Tetraedern die Tetraederschicht [CuSi₂O₇] bilden. Es lassen sich also drei verschiedene Abstände Si-O und vier verschiedene Winkel O-Si-O, sowie ein Winkel Si-O-Si und ein Winkel Cu-O-Si unterscheiden.

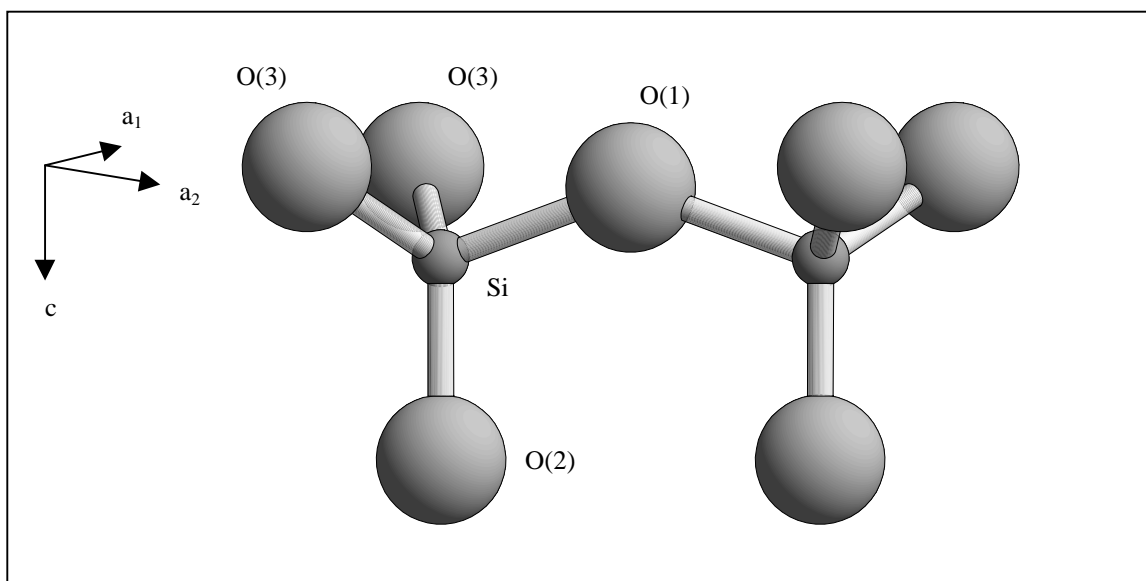
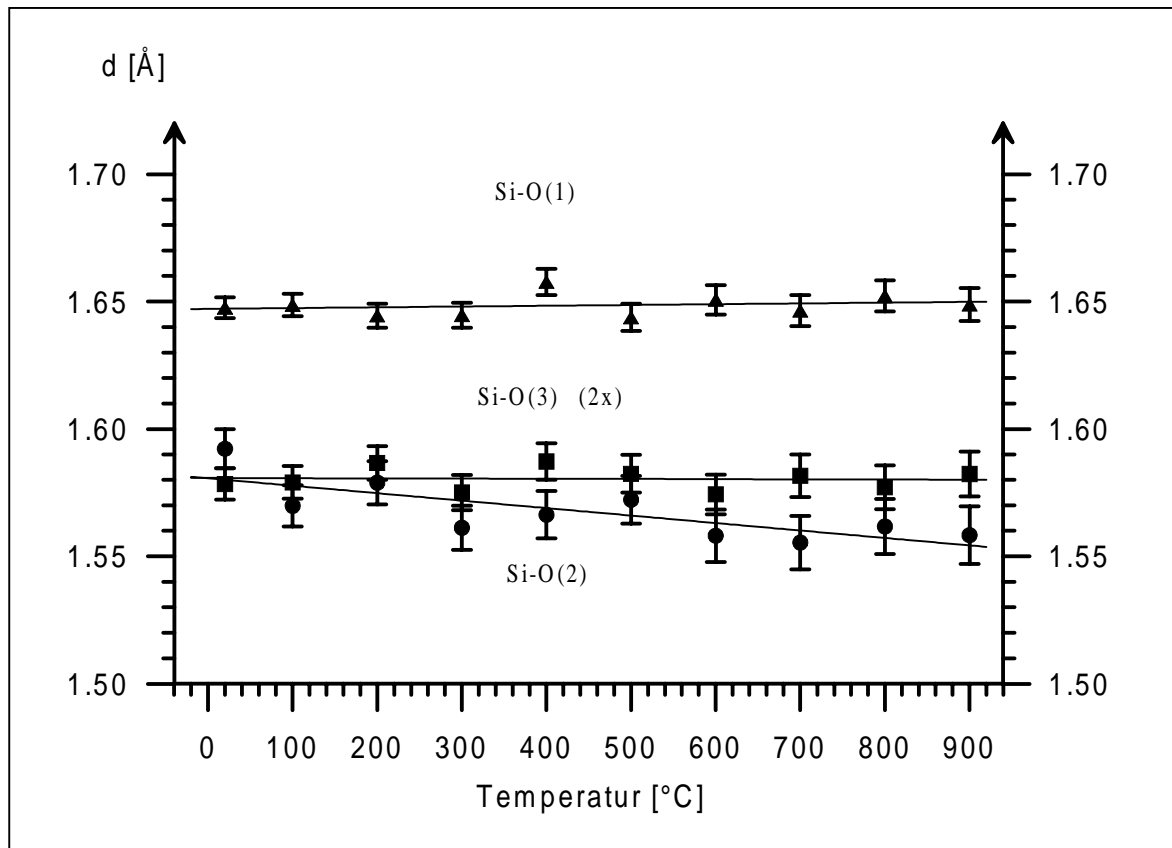
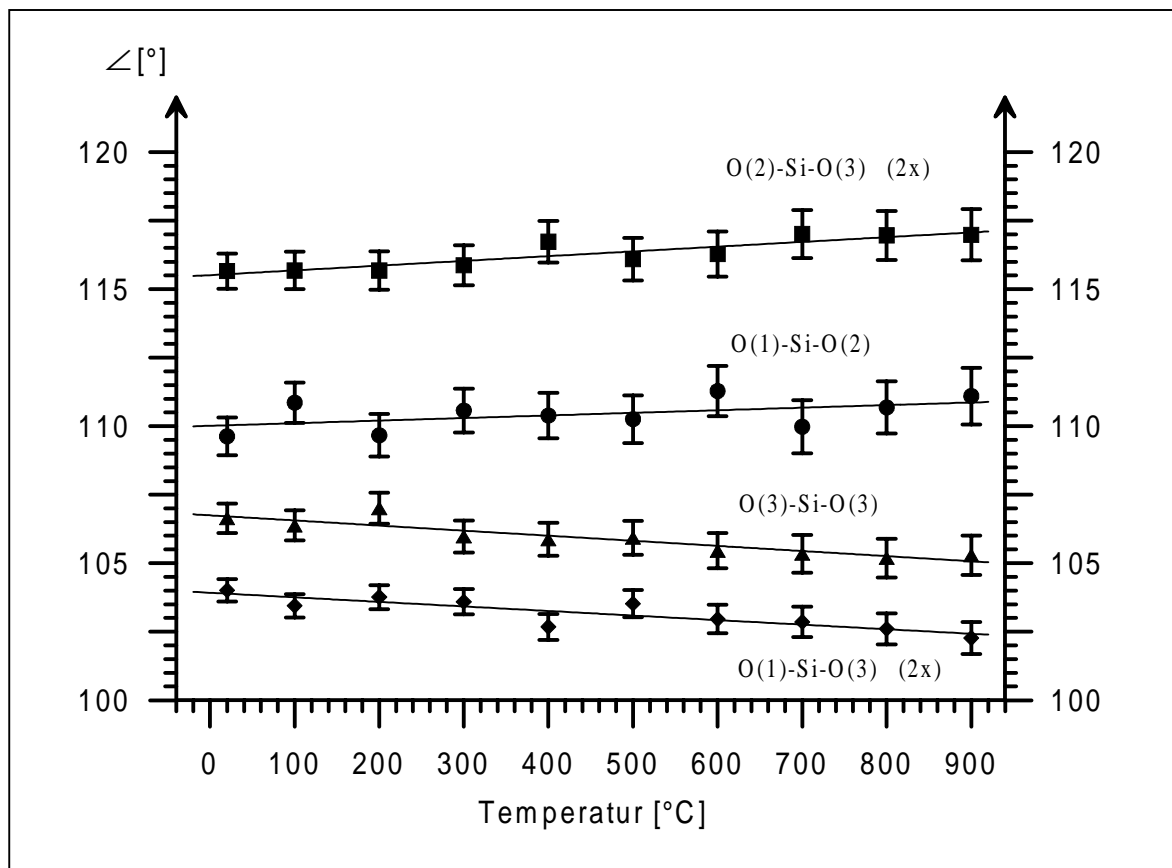


Bild 3.4 Das Si₂O₇-Doppeltetraeder in Sr₂CuSi₂O₇

Wie in Kapitel 2 dargelegt, ist die Länge der Si-O(1)-Bindung mit 1,65 Å deutlich größer als die der beiden Bindungen Si-O(2) und Si-O(3) mit durchschnittlich etwa 1,60 Å. Dies ist auf die Funktion des O(1) als Brückensauerstoff zwischen den beiden SiO₄-Tetraedern zurückzuführen. Die Anziehung zwischen Si⁴⁺ und O²⁻ wird von der Abstoßung zwischen den beiden Si⁴⁺-Ionen überlagert, so dass ein höherer Si-O-Abstand resultiert.

Bis zur maximalen Untersuchungstemperatur von 900°C bleiben diese Unterschiede in den Bindungslängen im Wesentlichen erhalten (Bild 3.5, S. 66). Der Einfluss der Temperatur auf die einzelnen Bindungslängen ist eher gering. Während die Abstände Si-O(1) und Si-O(3) nahezu konstant bleiben, nimmt der Abstand Si-O(2) sogar etwas ab (bis auf 1,56 Å).

Die vier kristallographisch unterscheidbaren Winkel O-Si-O im SiO₄-Tetraeder liegen mit Werten zwischen 104° und 116° um einige Grad vom idealen Tetraederwinkel von 109,47° entfernt. Sie zeigen ein unterschiedliches thermischen Verhalten: während die Winkel O(2)-Si-O(3) und O(1)-Si-O(2) mit der Temperatur ansteigen, werden die Winkel O(3)-Si-O(3) und O(1)-Si-O(3) kleiner (Bild 3.6, S. 66). Dies bedeutet, dass die schon bei Raumtemperatur existierende Verzerrung der Tetraeder mit der Temperatur noch etwas zunimmt. Bei 900°C bewegen sich die O-Si-O-Winkel im Bereich von 102° bis 117°.

Bild 3.5 Abstände Si-O in $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ von 20° bis 900°CBild 3.6 Winkel O-Si-O in $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ von 20° bis 900°C

Der aus den einzelnen Si-O-Bindungen gemittelte thermischen Ausdehnungskoeffizient ist *negativ*: es ist $\alpha_{\text{Si-O}} = -4,45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Das SiO₄-Tetraeder wird also im Mittel mit steigender Temperatur etwas kleiner.

Die CuO₄- und SiO₄-Tetraeder sind miteinander zu einer Tetraederschicht verknüpft. Trägt man die Winkel Si-O-Si und Cu-O-Si gegen die Temperatur auf (Bild 3.7), so erkennt man, dass sich die Stellung der CuO₄-Tetraeder zu den SiO₄-Tetraeder kaum ändert (Cu-O-Si-Winkel), die SiO₄-Tetraeder werden aber mit der Temperatur etwas zueinander gekippt. So nimmt der Si-O-Si-Winkel von etwa 142° bei Raumtemperatur auf 139° bei 900°C ab. Allerdings ist dieser Effekt sehr gering und die Daten möglicherweise überinterpretiert, wenn man die Absolutgenauigkeit der Rietveldanalyse sowie die Schwankung der Werte um die Regressionsgerade berücksichtigt.

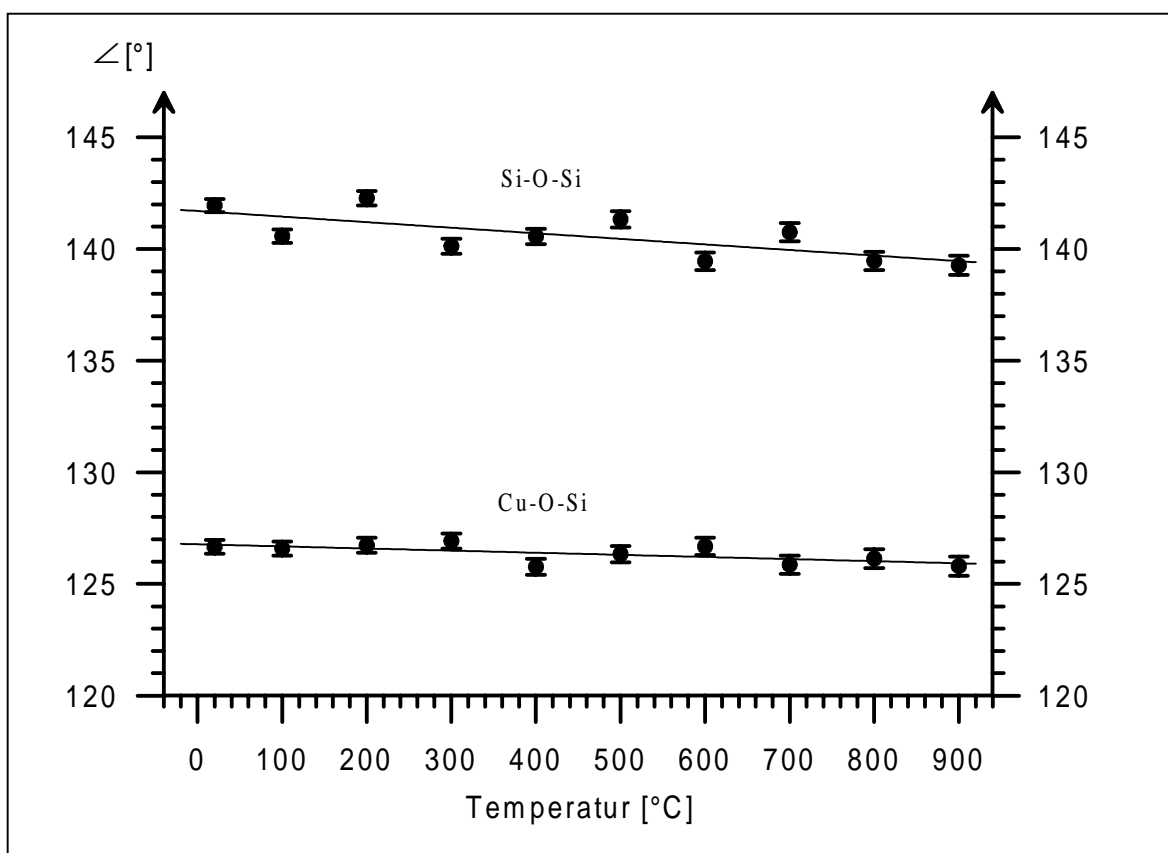


Bild 3.7 Der Si-O-Si- und der Cu-O-Si-Winkel in Sr₂CuSi₂O₇ von 20° bis 900°C

3.1.5 Das SrO₈-Polyeder

Das SrO₈-Polyeder (Bild 3.8, S. 68) ist ein verzerrtes tetragonales Antiprisma. Die Abstände Sr-O, insgesamt fünf zu unterscheidende, von denen je drei zweimal auftreten, bewegen sich zwischen 2,54 Å und 2,85 Å. Sie weisen eine mehr oder weniger starke thermische Ausdehnung auf (Bild 3.9, S. 68) und liegen bei 900°C zwischen 2,57 Å und 2,85 Å. Aus den einzelnen Sr-O-Abständen ergibt sich ein mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{\text{Sr-O}} = 10,12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Verglichen mit den Ausdehnungskoeffizienten der Gitterparameter (α_a und α_c , Tabelle 3-1, S. 62) liegt dieser Wert etwa in der Mitte.

Auf eine Diskussion der Winkel O-Sr-O wird hier verzichtet. Die Darstellung würde wegen der großen Zahl unverhältnismäßig viel Platz benötigen, dabei aber eher einen geringen Diskussionsbeitrag liefern.

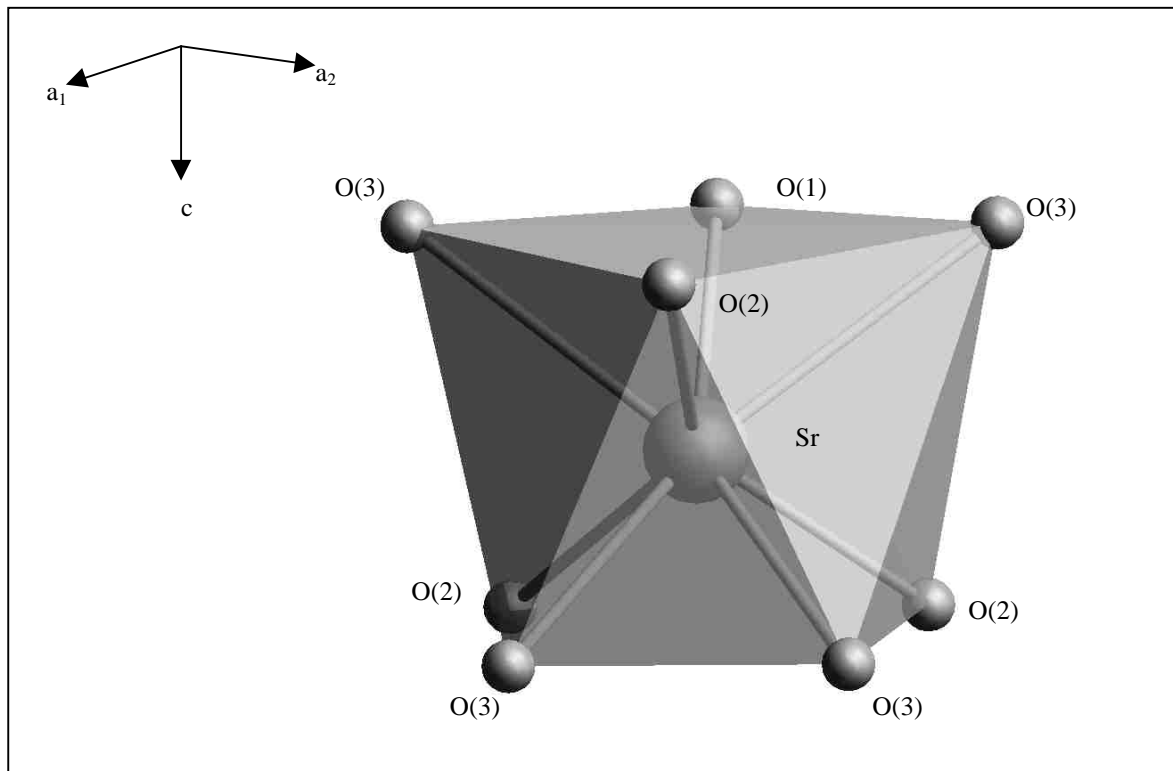


Bild 3.8 Das SrO_8 -Polyeder in $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$

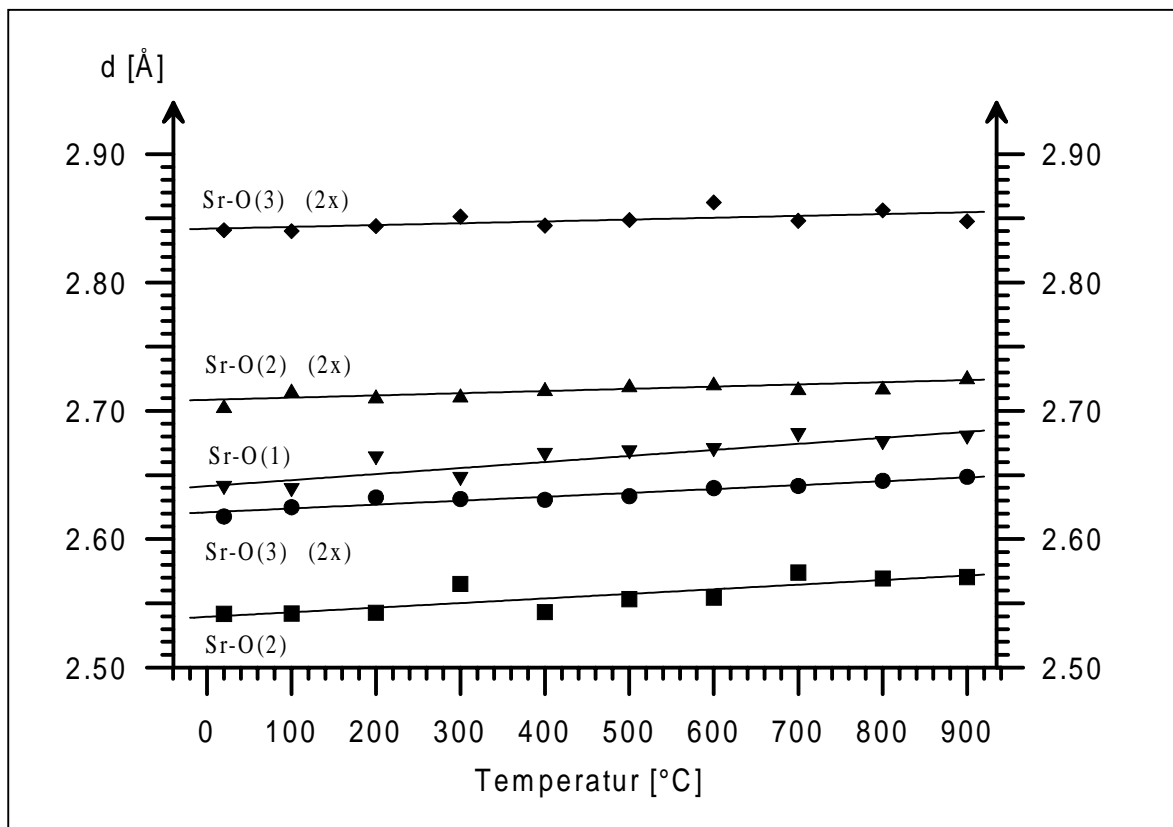


Bild 3.9 Abstände Sr-O in $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ von 20° bis 900°C

3.1.6 Die thermischen Parameter

Die isotropen thermischen Parameter der Kationen (Sr²⁺, Cu²⁺, Si⁴⁺) liegen bei Raumtemperatur zwischen 0,6 Å² und 0,8 Å², die der Sauerstoffe zwischen 0,8 Å² und 1,2 Å². Sie steigen mit der Temperatur auf Werte zwischen 2,0 Å² und 2,6 Å², bzw. zwischen 3,0 Å² und 4,6 Å² (Bild 3.10). Diese Änderungen entsprechen in der Tendenz einem normalen thermischen Verhalten, da mit der Temperatur auch die Schwingungsamplitude der Atome um ihre Ruhelage anwächst.

Je geringer die Masse eines Atome ist, desto größer ist seine Beweglichkeit. Die Sauerstoffe weisen daher insbesondere bei hoher Temperatur deutlich höhere isotrope Temperaturfaktoren und damit einen größeren Bewegungsradius auf, als die Kationen. Auf Grund der höheren Streukraft und der daraus folgenden besseren Lokalisierbarkeit der Kationen schwanken die isotropen Temperaturfaktoren von Sr²⁺, Cu²⁺ und Si⁴⁺ im Vergleich zu denen der Sauerstoffe deutlich geringer um die jeweilige Regressionsgerade.

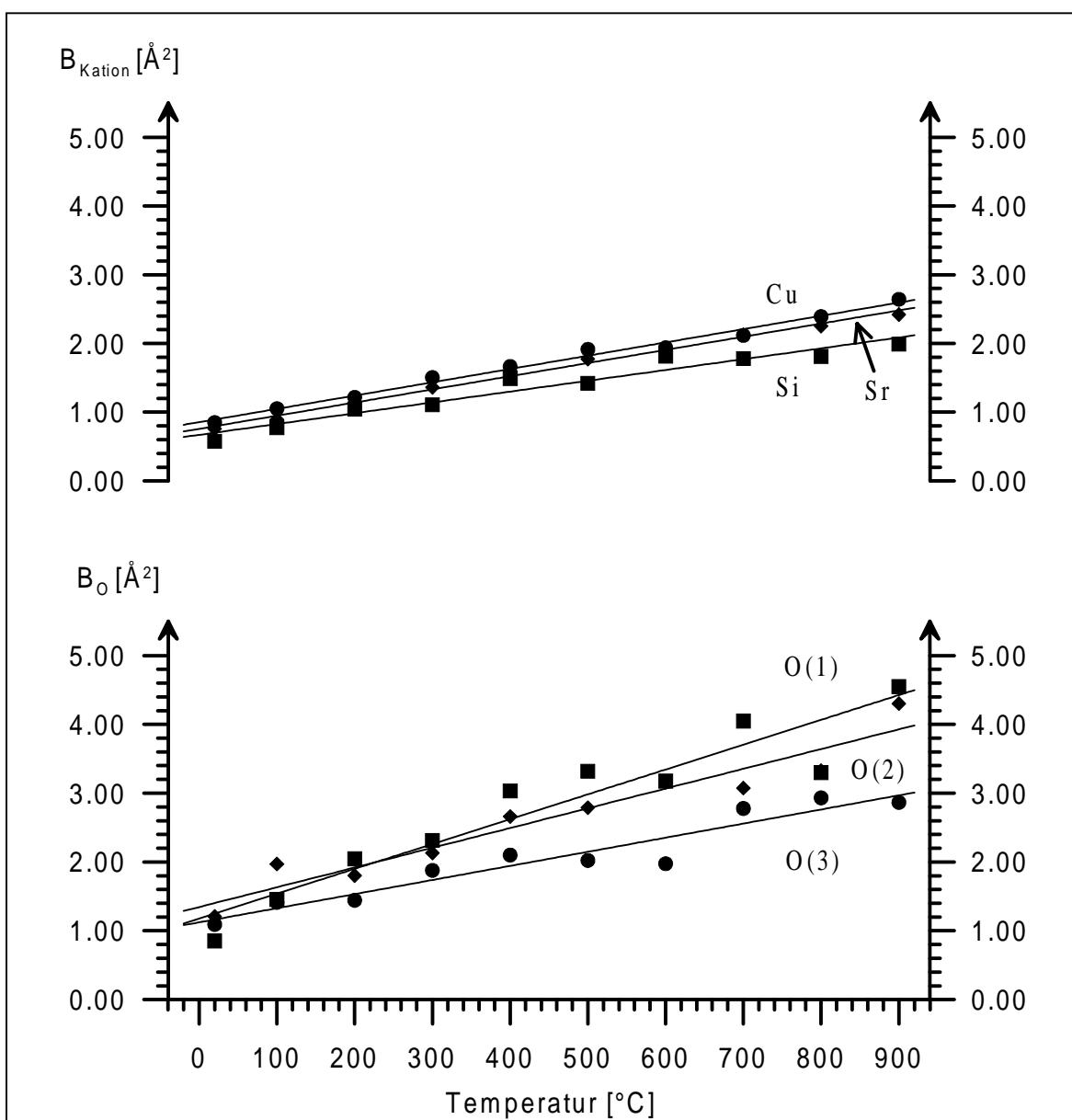


Bild 3.10 Isotrope Temperaturfaktoren a) der Kationen und b) der Sauerstoffe in Sr₂CuSi₂O₇ von 20° bis 900°C

3.1.7 Qualität der Verfeinerungen

Wie in Kapitel 1 dargelegt müssen bei der Hochtemperatur-Röntgenbeugung Qualitäts-einbußen in Kauf genommen werden. Die Fehlereinflüsse sind dabei um so größer, je höher die Temperatur ist. Dieser Umstand macht sich am Anstieg der Verfeinerungs-Gütekriterien mit der Temperatur bemerkbar (Bild 3.11): R_{Bragg} beträgt bei Raumtemperatur 4,0% und wächst bis 900°C linear auf einen Wert von 6,4% an, R_{wp} beginnt bei 15% und wächst auf 18%; da nicht nur der R_{wp} , sondern auch der R_{exp} mit der Temperatur ansteigt, bleibt aber der GoF nahezu konstant bei etwa 1,2. Alle Gütekriterien spiegeln eine sehr gute Verfeinerungsqualität wider. Diese kommt auch in den Rietveldplots zum Ausdruck. Beispielhaft für alle Hochtemperatur-Strukturverfeinerungen ist auf den folgenden Seiten jeweils der Rietveldplot für die Rietveldverfeinerung der Raumtemperaturmessung (Bild 3.12) sowie der für die Verfeinerung der Messung bei 900°C (Bild 3.13) abgebildet.

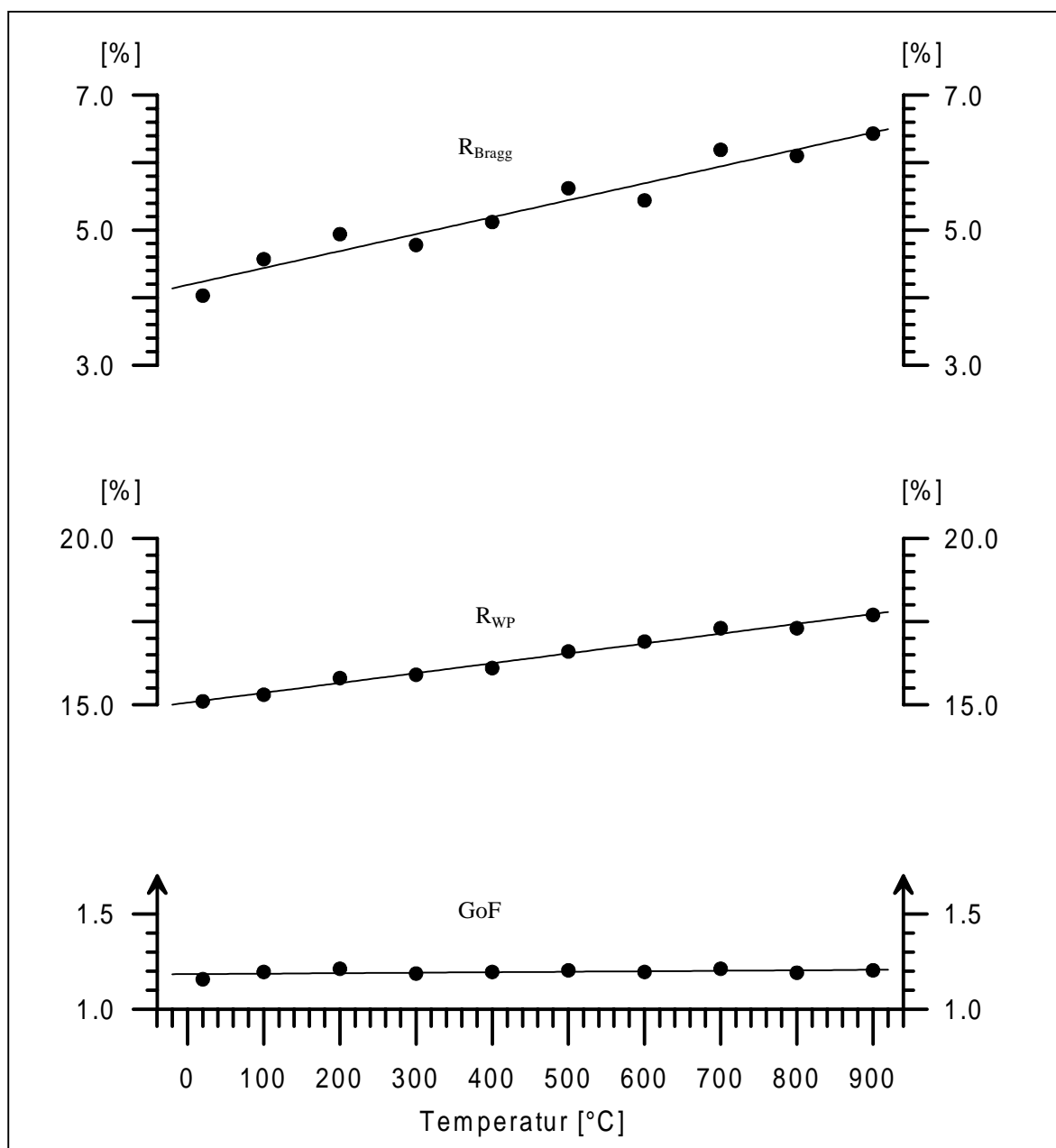


Bild 3.11 Gütekriterien für die Rietveldverfeinerungen von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ von 20° bis 900°C

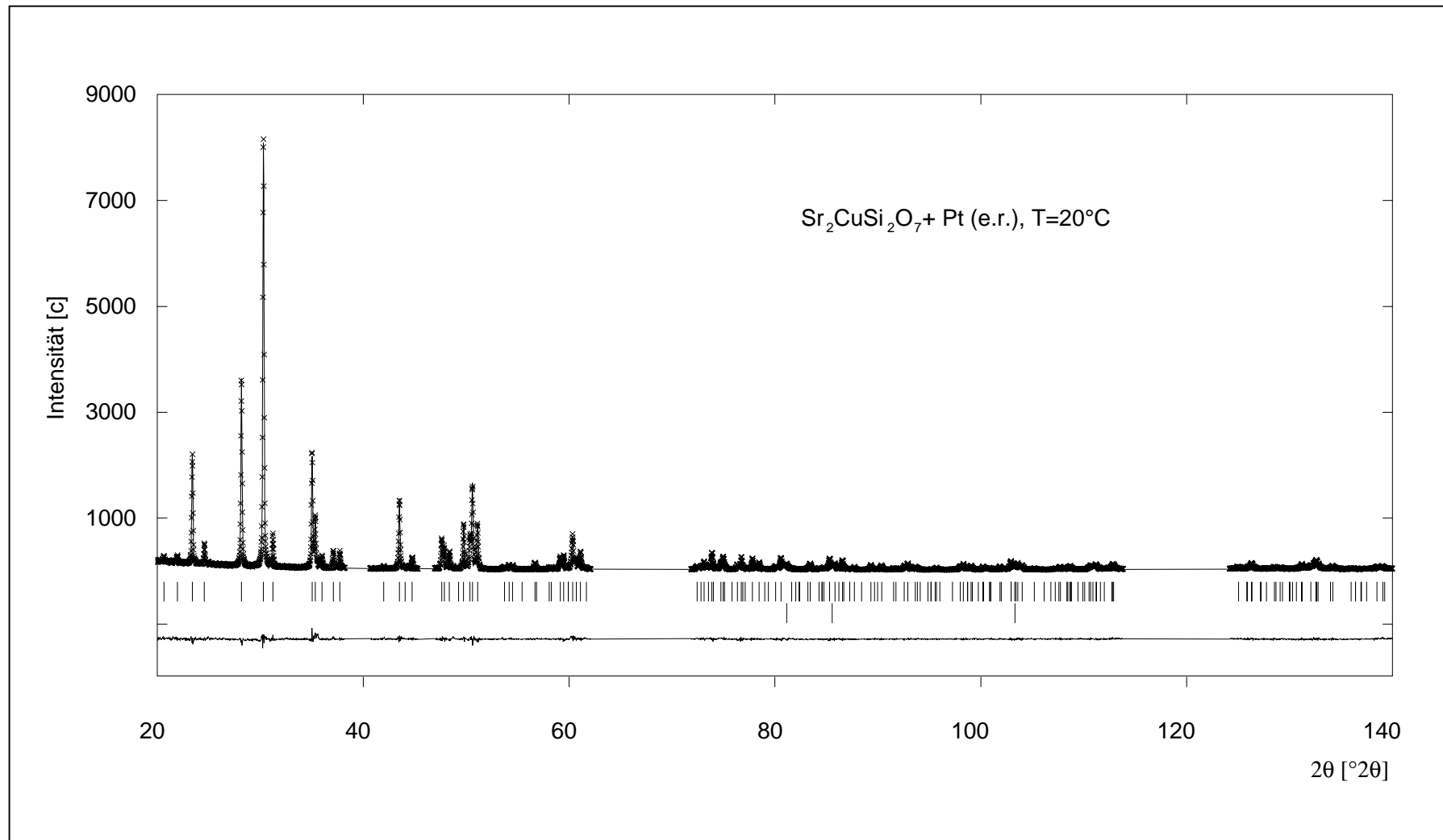


Bild 3.12 Rietveldplot von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ bei Raumtemperatur, Platinlinien teilweise als “excluded regions“

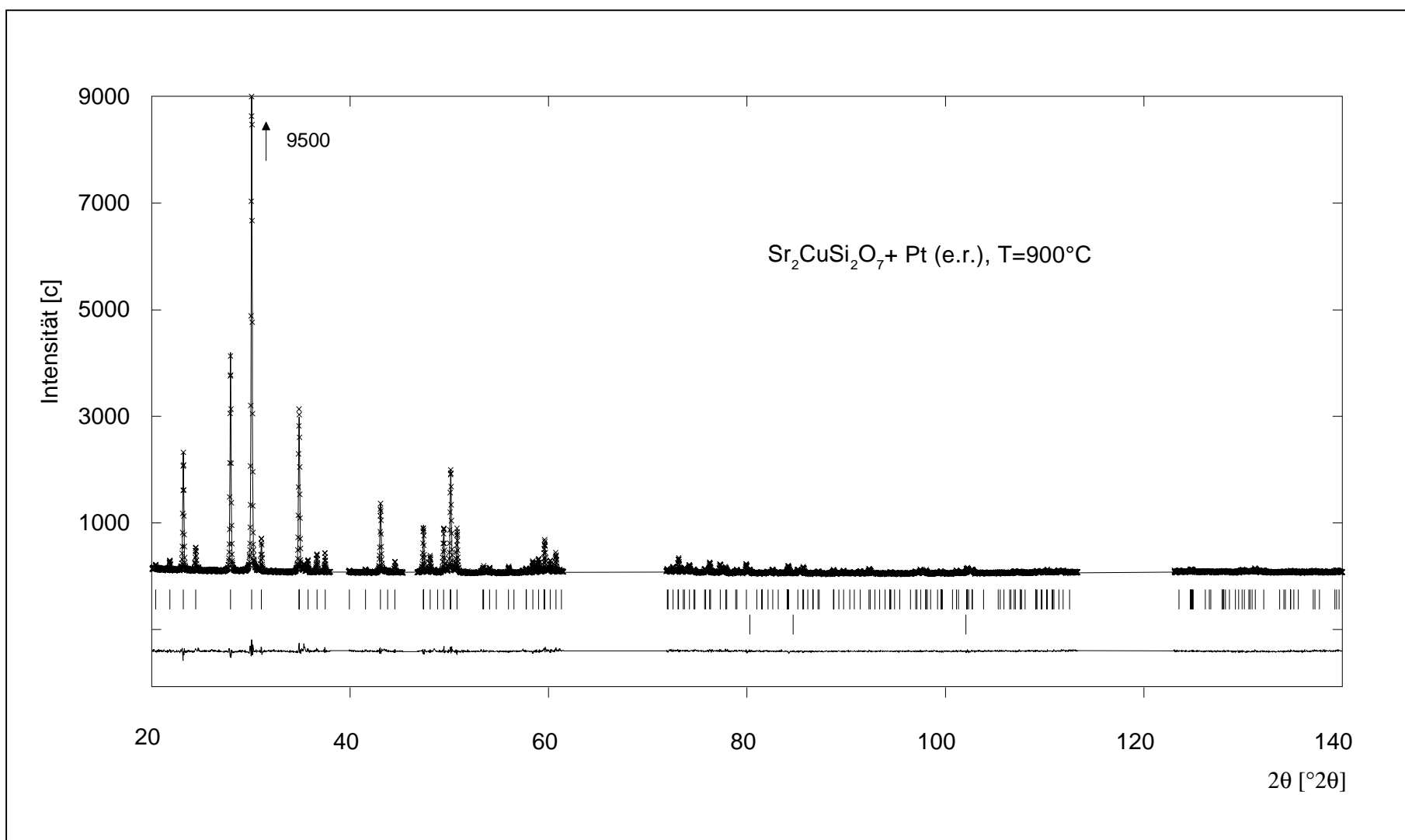


Bild 3.13 Rietveldplot von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ bei 900°C , Platinlinien teilweise als “excluded regions”

3.1.8 Diskussion

Alle strukturellen Daten von Sr₂CuSi₂O₇ zeigen ein sehr lineares thermisches Verhalten. Die kristallographischen Achsen weisen eine nicht geringe anisotrope thermische Ausdehnung auf. Das bei Raumtemperatur stark abgeflachte CuO₄-Tetraeder behält seine Verzerrung bis 900°C nahezu unverändert bei, d.h. die Temperatur hat auf die Jahn-Teller-bedingte Abflachung praktisch keinen Einfluss. Die Bindungen Cu-O zeigen eine relativ starke Abhängigkeit von der Temperatur, während die Si-O-Bindungen nahezu temperaturunabhängig sind. Dieses unterschiedliche Verhalten kann auf die unterschiedliche Stärke der beiden Bindungen zurückgeführt werden.

Die topologischen und elektronischen Kräfte innerhalb der Struktur von Sr₂CuSi₂O₇ befinden sich offensichtlich in einem stabilen Kräftegleichgewicht, auf das die Temperatur keinen größeren Einfluss mehr hat. Weder verursacht ein Temperaturanstieg eine weitere Jahn-Teller-bedingte Annäherung des CuO₄-Tetraeders an die quadratisch-planare Koordination, noch die topologisch eher begünstigte Annäherung an die reguläre Form.

3.2 CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ (Spinell-Typ)

3.2.1 Überblick

Die beiden Spinelle CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ kristallisieren bei Raumtemperatur tetragonal verzerrt in der Raumgruppe I 4₁/amd (Kap. 2). Die Gitterparameter sind $a = 6,175$ bzw. $6,033$ Å und $c = 7,902$ bzw. $7,782$ Å, das c/a -Verhältnis ist $0,905$ bzw. $0,912$. Die Kationen sind normal verteilt, d.h. Cu besetzt die Tetraederplätze und Rh bzw. Cr die Oktaederplätze. Bei etwa 600°C durchlaufen beide Verbindungen eine polymorphe Phasenumwandlung. Die Verzerrung der Spinellstruktur wird dabei aufgehoben, so dass CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ oberhalb von 600°C in der kubischen Spinellstruktur kristallisieren.

In der tetragonalen Tiefform basieren die Strukturen von CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ auf einem I-Gitter, in der kubischen Hochform auf einem F-Gitter. Die Verzerrung der kubischen Spinellstruktur geht im Wesentlichen auf eine Stauchung der tetragonalen c -Achse zurück, welche während des Phasenübergangs aufgehoben wird (Bild 3.14).

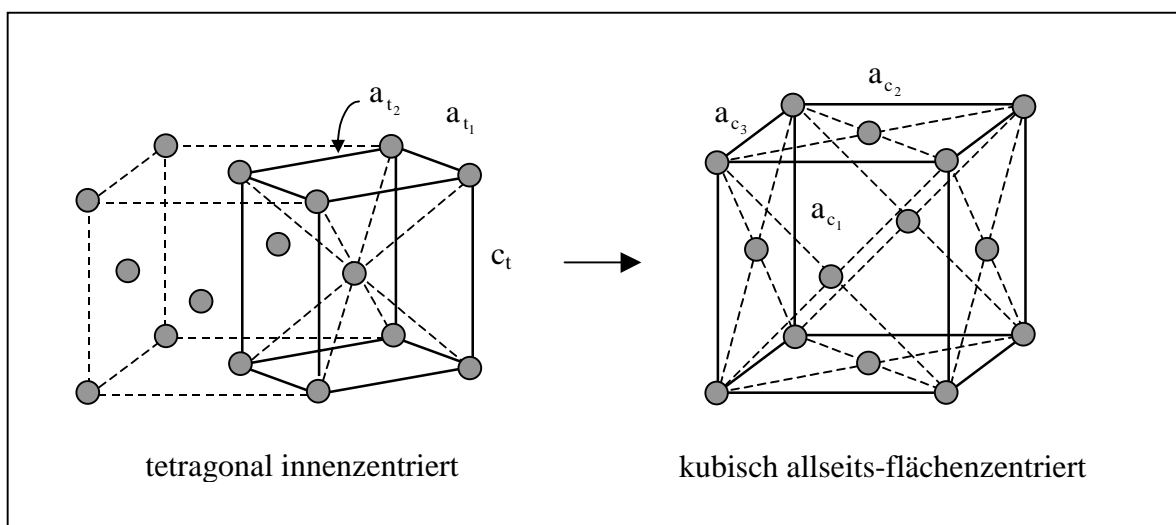


Bild 3.14 Transformation einer tetragonalen innenzentrierten Zelle in eine kubische allseits-flächenzentrierte Zelle durch Streckung der tetragonalen c -Achse

Für die Gitterparameter, die Basisvektoren und die Reflexaufspaltungen im Pulverdiagramm (Tabelle 3-2) ergeben sich die Zusammenhänge:

$$a_t = \frac{a_c}{\sqrt{2}} \quad (3-1)$$

$$\vec{a}_{t_{1,2}} = \frac{1}{2}(\vec{a}_{c_1} \pm \vec{a}_{c_2}), \quad \vec{c}_t = \vec{a}_{c_3} \quad (3-2), (3-3)$$

$$\begin{pmatrix} a_{t_1} \\ a_{t_2} \\ c_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{c_1} \\ a_{c_2} \\ a_{c_3} \end{pmatrix} \quad (3-4)$$

mit a_{t_i} = tetragonale $a_{1,2}$ -Achse, c_t = tetragonale c-Achse
 a_{c_i} = kubische $a_{1,2,3}$ -Achse

Durch die Permutation aller kubischen Indizes hkl in Gleichung (3-4) erhält man die vollständige tetragonale Indizierung. Je nach den Werten für hkl ergibt sich dabei eine unterschiedliche Aufspaltung der Reflexe: so spalten *ausschließlich* Reflexe hkl mit $h \neq k \neq l$ *dreifach* auf, andere Reflexe (z.B. mit $h=k \neq l$) *zweifach* und solche mit $h=k=l$ nur *einfach* auf. Die Tabelle (Tabelle 3-2) zeigt die entsprechenden Möglichkeiten.

Tabelle 3-2 Die möglichen Reflexaufspaltungen für die tetragonal-kubische Phasenumwandlung der Spinelle CuCr_2O_4 und CuRh_2O_4

hkl (kubisch)	Polyder	Aufspaltung	Beispiel (Multiplizität)	
			kubisch	tetragonal
hkl	Hexakisoktaeder	3-fach	642 (24)	512 (8) 424 (8) 316 (8)
hhl	Deltoiddodekaeder	2-fach	511 (12)	321 (8) 105 (4)
hh0	Deltoiddodekaeder		220 (12)	112 (8) 200 (4)
h00	Hexaeder		400 (6)	220 (4) 004 (2)
111	Oktaeder	1-fach	111 (8)	101 (8)

3.2.1.1 CuRh₂O₄

In einer Arbeit über die magnetischen Eigenschaften von CuRh₂O₄ wies BLASSE (1963) mit röntgenographischen Methoden erstmals die kubische Hochform des bei Raumtemperatur tetragonalen Spinells nach. MURTHY und GHOSE (1987) untersuchten den spezifischen Widerstand von CuRh₂O₄ als Funktion der Temperatur. Dabei stellten sie fest, dass der tetragonal-kubische Phasenübergang das elektrische Verhalten von CuRh₂O nicht beeinflusst.

TOVAR (1994) führte eine ausführliche strukturelle Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens von CuRh₂O₄ mittels der Hochtemperatur-Guinier-Technik durch (s.a. TOVAR et al., 1996). Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst:

Eine erste Übersicht über die Phasenumwandlung von CuRh₂O₄ gibt ein unter heizenden Bedingungen angefertigter Hochtemperatur-Guinierfilm (Bild 3.15 a). In dem Ausschnitt in digitalisierter Form (Bild 3.15 b) sind die Reflexaufspaltungen, basierend auf der oben abgeleiteten Transformationsgleichung (3-4), gut zu erkennen.

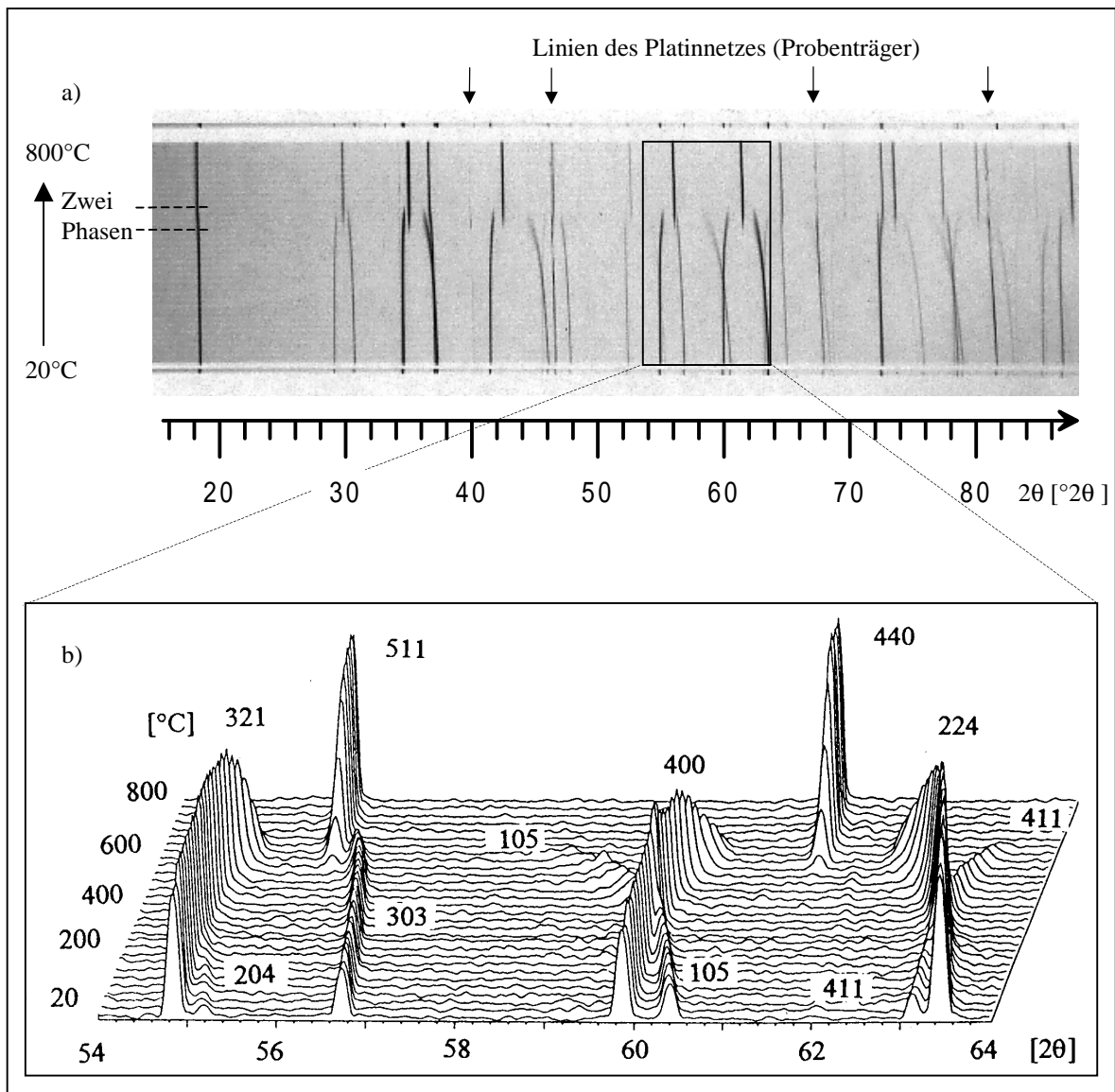


Bild 3.15 Phasenumwandlung von CuRh₂O₄, Heizrate: 20K/h, a) Hochtemperatur-Guinierfilm, b) digitalisierter Ausschnitt (aus TOVAR, 1994)

Der Verlauf der Röntgenreflexe auf dem Guinierfilm zeigt eine stark anisotrope thermische Ausdehnung von CuRh_2O_4 an: Linien mit hohen ($h+k$) verschieben sich zu großen, Linien mit hohen l zu kleinen Werten 2θ , d.h. während die a -Achse schrumpft, wächst die c -Achse (wobei das Ausmaß dieser Expansion im Vergleich zur Kontraktion der a -Achse wesentlich ausgeprägter ist). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Linien der Tiefform mit Annäherung an den Umwandlungspunkt eine Verbreiterung bzw. Verschmierung erfahren. Diese hängt von dem Verlauf der Reflexe auf dem Guinierfilm ab und resultiert aus der Faltung über die Schlitzblende der Kamera. Auf der Filmaufnahme vollzieht sich die Phasenumwandlung von der tetragonalen Tiefform zur kubischen Hochform über einen größeren Temperaturbereich (ca. $560^\circ\text{--}640^\circ\text{C}$). In diesem Zweiphasenbereich liegen beide Modifikationen nebeneinander vor und ändern weiter ihre Gitterparameter. Es läßt sich aber nicht sagen, ob dieser Bereich rein messtechnisch bedingt ist, oder auch substanziell (s.a. S. 78). Die Phasenumwandlung erfolgt am Umwandlungspunkt diskontinuierlich. Oberhalb von 640°C ist nur noch die kubische Hochtemperaturmodifikation zu erkennen. Sie weist eine positive thermische Ausdehnung auf.

Wie ein weiterer Guinierfilm, aufgenommen zwischen 300° und 800°C jeweils heizend und kühlend (Bild 3.16) zeigt, ist die Phasenumwandlung reversibel. Weiter ist zu erkennen, dass die Linien der kubischen Hochform unter kühlenden Bedingungen länger ausgezogen sind, als die unter heizenden. Offensichtlich findet die Hin- und Rückumwandlung bei verschiedener Temperatur statt, die Phasenumwandlung weist also eine Hysterese auf.

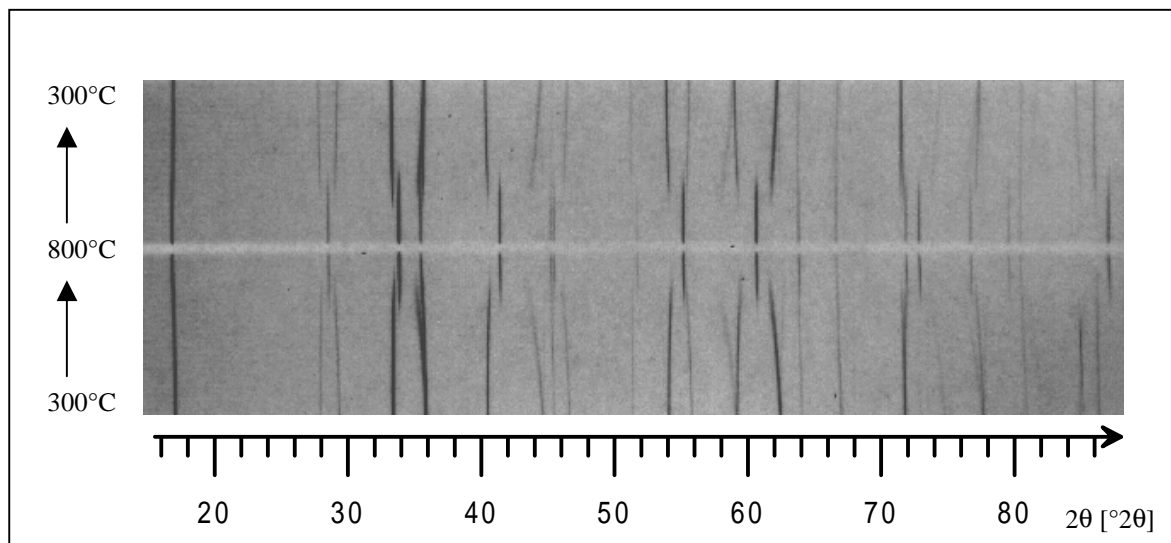


Bild 3.16 Phasenumwandlung von CuRh_2O_4 , beobachtet mit einer Hochtemperatur-Guinierkamera zwischen 300° und 800°C , heizend und kühlend, Heiz- bzw. Kühlrate: 20 K/h (aus TOVAR, 1994)

Die Probe wurde für die Hochtemperatur-Guiniermessungen auf ein Platinnetz präpariert, welches gleichzeitig als Widerstandsheizung dient. Die Proben temperatur wurde über die elektrische Heizleistung bestimmt. Diese Methode der Temperaturbestimmung gilt nur für elektrisch nicht-leitende Substanzen, da eine elektrisch leitende Verbindung den Gesamtwiderstand von Probe und Platinnetz (im Vergleich zum Widerstand des reinen Netzes) herabsetzt, wodurch zur Einstellung einer bestimmten Proben temperatur eine höhere Leistung benötigt wird. Dies trat im Falle des CuRh_2O_4 ein, das eine für ein Oxid sehr hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist (MURTHY und GHOSE, 1987). Die Temperaturangaben in Bild 3.15 und Bild 3.16 sind auf der Grundlage von DTA-Messungen korrigierte Werte.

3.2.1.2 CuCr₂O₄

Die tetragonal-kubische Phasenumwandlung von CuCr₂O₄ wurde erstmals von OHNISHI und TERANISHI (1961), später auch von UST'YANTSEV und MAR'EVITCH (1973) sowie ARSÈNE et al. (1978) röntgenographisch untersucht. Alle Autoren bestimmten in unterschiedlichen Temperaturbereichen und in verschiedenen Temperaturintervallen die Gitterparameter als Funktion der Temperatur. OHNISHI und TERANISHI beobachteten die Phasenumwandlung von CuCr₂O₄ bei etwa 600°C, UST'YANTSEV und MAR'EVITCH in einem Umwandlungsintervall von etwa 560° bis 585°C. Sie schlossen aus ihren Untersuchungen auf eine Umwandlung erster Ordnung. ARSÈNE et al. geben eine Umwandlungstemperatur von etwa 550°C an. Darüber hinaus stellten sie eine Teilbesetzung der Tetraederplätze in der kubischen Hochform mit Cr³⁺ fest (bis zu 15%). KINO und MIYAHARA (1966) bestimmten das Phasendiagramm Cu_{1-x}Ni_xCr₂O₄ und legten den Umwandlungspunkt tetragonal-kubisch auf etwa 575°C. DE et al. (1981) demonstrierten die Reversibilität der Phasenumwandlung von CuCr₂O₄ durch Abschreckversuche: sie heizten CuCr₂O₄ in Pulverform auf verschiedene Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlung und schreckten die Probe anschließend auf Raumtemperatur ab. Dabei erhielten sie stets die tetragonale Tiefform des Spinells mit jeweils gleichem Achsenverhältnis c/a. Mit DTA-Messungen ermittelten sie eine Umwandlungsintervall von 585° bis 595°C. Sie geben die Phasenumwandlung als Typ erster Ordnung an und charakterisieren sie als diffusionslos, reversibel und sehr schnell.

DE et al. (1982, 1983) sowie BASAK und GHOSE (1994) konnten die Phasenumwandlung an Hand des Abknickens und einer Hysterese des spezifischen Widerstandes am Umwandlungspunkt nachweisen. INABA et al. (1986) beobachteten die Phasenumwandlung von CuCr₂O₄ mit thermischen Analysemethoden bei 587°C (peak-Maximum) und bestimmten eine Umwandlungsenthalpie von 6,38 kJ/mol.

In einer Arbeit über die optischen, strukturellen und magnetoelastischen Eigenschaften von CuCr₂O₄ bestimmten YÉ et al. (1994) die Temperatur für den tetragonal-kubischen Phasenübergang von CuCr₂O₄ mittels optischer Methoden mit 580°C. Ferner stellten sie eine thermische Hysterese von 5K fest. Die Umwandlungstemperatur konnte in DTA-Messungen bestätigt werden. Die Autoren bezeichnen den Übergang als ferroelastisch und vom Typ erster Ordnung. CROTTAZ et al. (1997) beobachteten ein *Springen* der CuCr₂O₄-Kristallite beim Phasenübergang. Sie führen dieses Verhalten auf plötzliche Bindungslängenänderungen parallel zu den (111)-Flächen im Kristall zurück.

Im Folgenden werden Hochtemperatur-Rietveldverfeinerungen an den beiden Spinellen CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄, sowohl heizend, als auch kühlend beschrieben. Sie basieren ausschließlich auf Hochtemperatur-Diffraktometermessungen. Für die beiden Spinelle werden die ermittelten Parameter wie Gitterkonstanten, Atomlagen, Bindungslängen und –winkel etc. jeweils gemeinsam dargestellt.

Parallel zur vorliegenden Arbeit führten ISMUNANDAR et al. (1999) Hochtemperatur-Strukturverfeinerungen an CuRh₂O₄ mit Neutronenbeugung durch. Die Resultate sind zum Vergleich jeweils gemeinsam mit den Ergebnissen dieser Arbeit abgebildet.

3.2.2 Gitterparameter

Der Verlauf der Gitterparameter für CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 ist in Bild 3.17 bzw. Bild 3.18 dargestellt (die tetragonale a-Achse ist pseudokubisch aufgetragen: $a_{\text{pc}} = a_t \times \sqrt{2}$). Zum Vergleich mit der kubischen a-Achse der Hochform (a_c) ist die dritte Wurzel aus dem pseudokubischen Volumen der Tiefform ebenfalls angegeben.

Während die c-Achse beider Verbindungen ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten zeigen, ist der Verlauf der a-Achsen etwas unterschiedlich: in CuRh_2O_4 zeigt die a-Achse zunächst eine (sehr schwache) lineare thermische Ausdehnung (vgl. Tabelle 3-3, S. 80), um ab etwa 400°C zunehmend kleiner zu werden; in CuCr_2O_4 findet diese Kontraktion bereits ab Raumtemperatur statt. Die c-Achse der jeweiligen Verbindung wächst

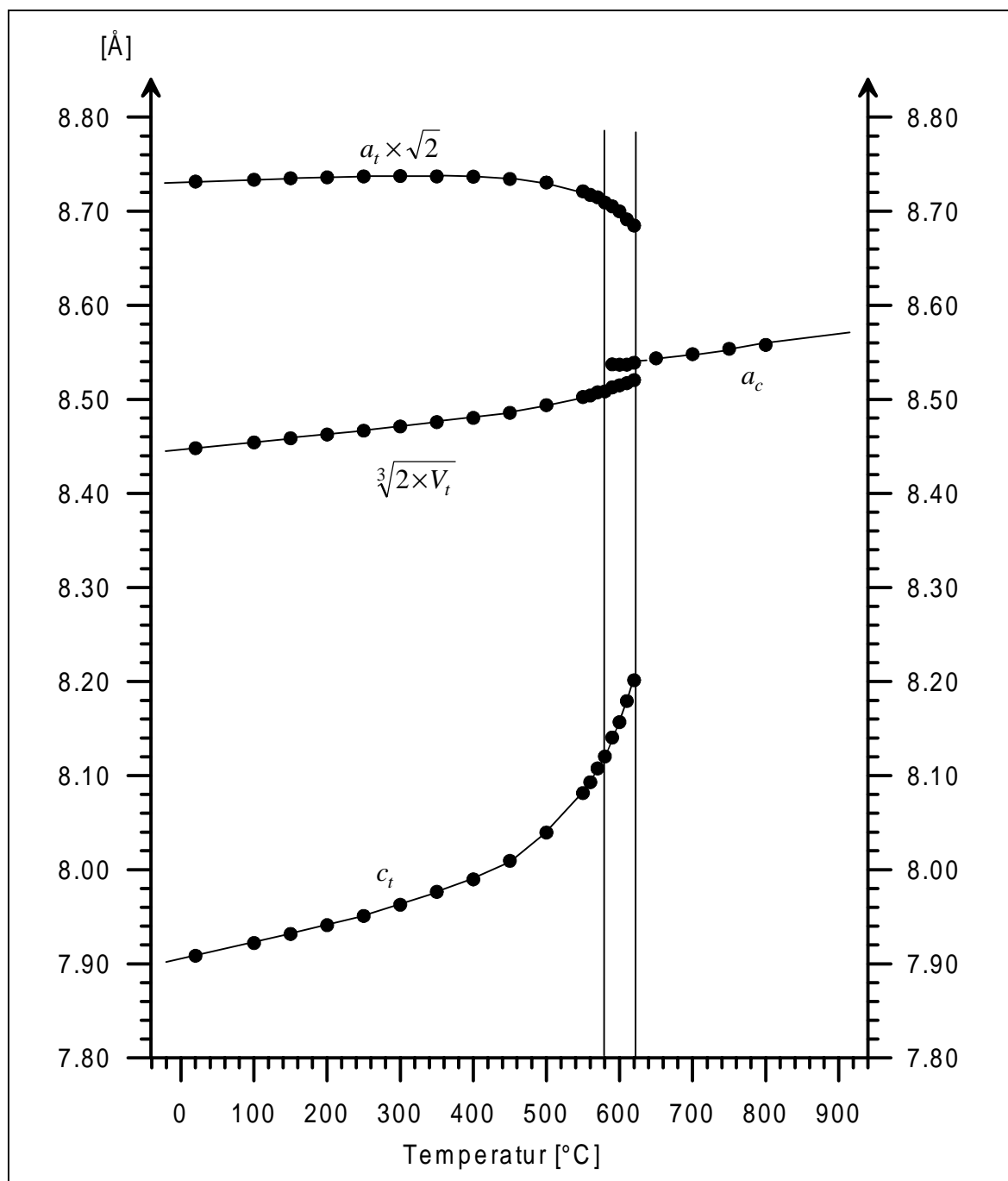


Bild 3.17 Gitterparameter von CuRh_2O_4 zwischen 20° und 800°C .

erst linear mit der Temperatur an, über 400°C wird der kubische Zustand dann quasi-exponentiell angenähert. Die Umwandlung in die kubische Hochform erfolgt für beide Verbindungen sprunghaft bei etwa 600°C. Bei der Umwandlung vergrößert sich das Volumen von CuRh₂O₄ um 0,64%, das von CuCr₂O₄ um 0,5%. In einem Temperaturbereich von jeweils etwa 40° (585° - 625°C bzw. 580° - 620°C) liegen die Tief- und Hochtemperaturphasen nebeneinander vor. Die Gitterparameter, sowohl der Tief- als auch der Hochform, ändern sich in diesem Zweiphasenbereich weiter.

Die a-Achse der kubischen Hochform der beiden Spinelle zeigt eine normale, d. h. lineare thermische Ausdehnung (s.a. Tabelle 3-3).

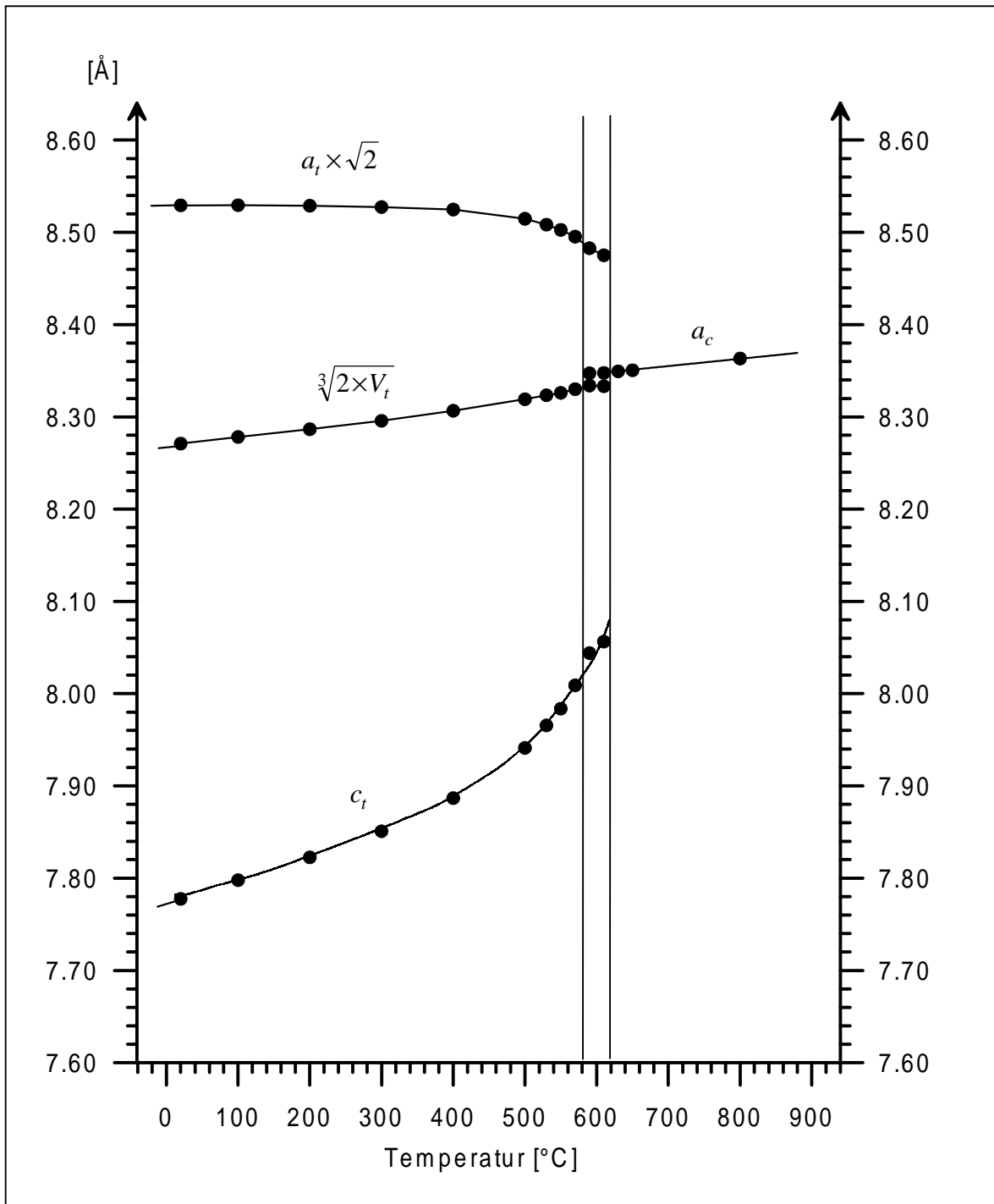
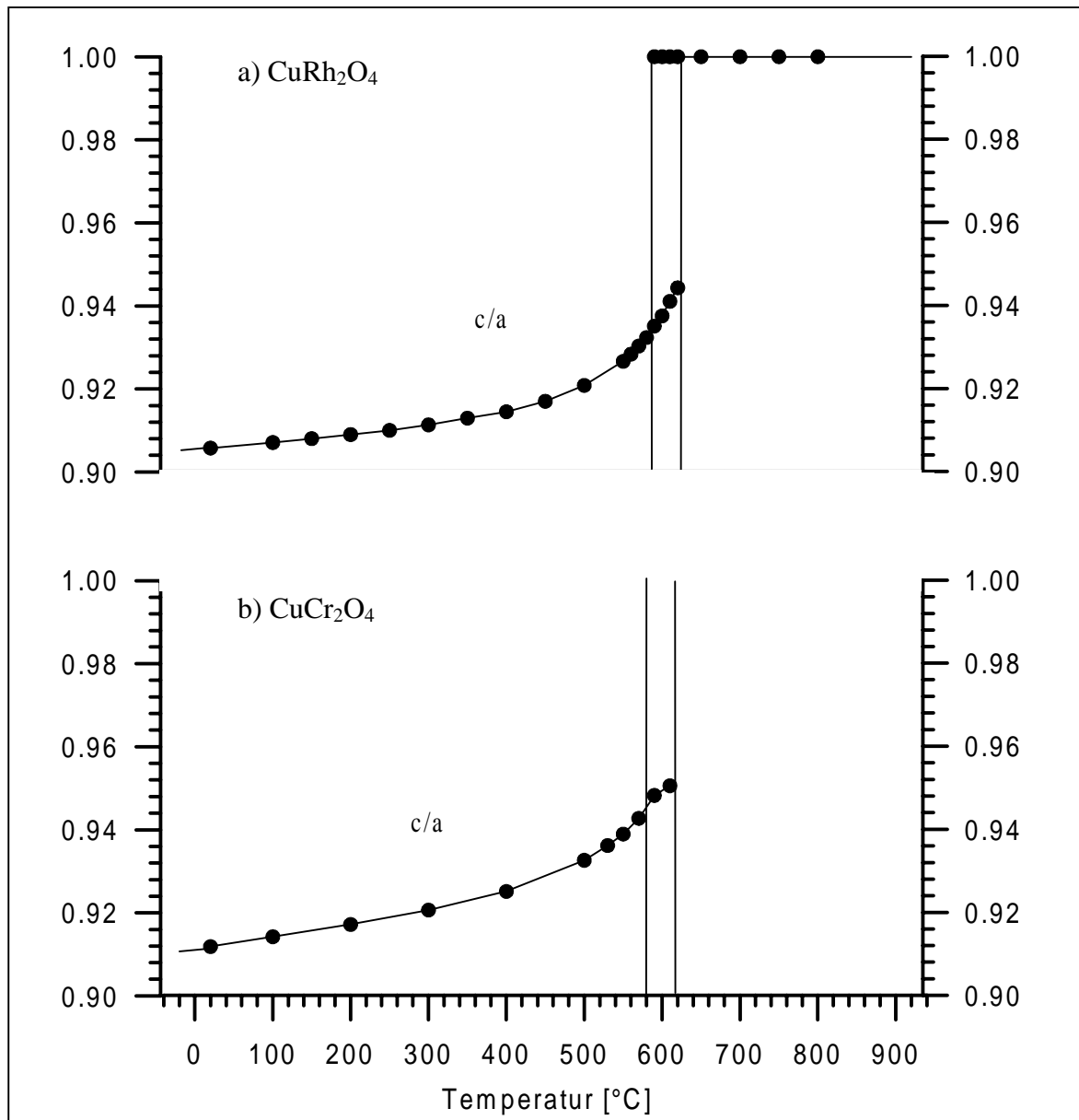


Bild 3.18 Gitterparameter von CuCr₂O₄ zwischen 20° und 800°C

Tabelle 3-3 Thermische Ausdehnungskoeffizienten von CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4

Verbindung	α_{at}	α_{ct}	400°-620°	α_{c}
	20° - 400°C [10^{-6}K^{-1}]			580° - 800°C [10^{-6}K^{-1}]
CuRh ₂ O ₄	1,58	27,0	quasi- exponentiell	11,6
CuCr ₂ O ₄	-1,40	37,0		9,8

Auch das c/a-Verhältnis (Bild 3.19) zeigt deutlich den sprunghaften Charakter der Umwandlung an. Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis der beiden Achsen zunächst linear zunimmt, was gleichbedeutend mit einer linearen Annäherung an die kubische Form ist. Ab etwa 400°C wird das Achsenverhältnis zunehmend größer und springt bei der Phasenumwandlung von etwa 0,94 bzw. 0,95 auf den Wert 1, dem Achsenverhältnis im kubischen System.

Bild 3.19 Das c/a-Verhältnis von CuRh_2O_4 (a) und CuCr_2O_4 (b) zwischen 20° und 800°C

Die beiden Spinelle wurden auch von anderen Autoren mit unterschiedlicher Zielsetzung und Ausführlichkeit röntgenographisch als Funktion der Temperatur untersucht (Kap. 3.2.1, S. 73). Die von den jeweiligen Autoren angegebenen Gitterparameter für CuRh₂O₄ sind in Bild 3.20, für CuCr₂O₄ in Bild 3.21 (S. 82) zusammen mit den eigenen Resultaten wiedergegeben. Während bei Raumtemperatur noch eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Daten zu erkennen ist, divergieren die Ergebnisse mit steigender Temperatur teilweise recht stark. Die Ursache hierfür ist im Wesentlichen in der Temperaturbestimmung zu suchen. Das wird z.B. dadurch deutlich, dass dort, wo der Einfluss der Temperatur auf die Gitterparameter eher klein ist (kubische Hochphase), die Abweichungen voneinander relativ klein sind.

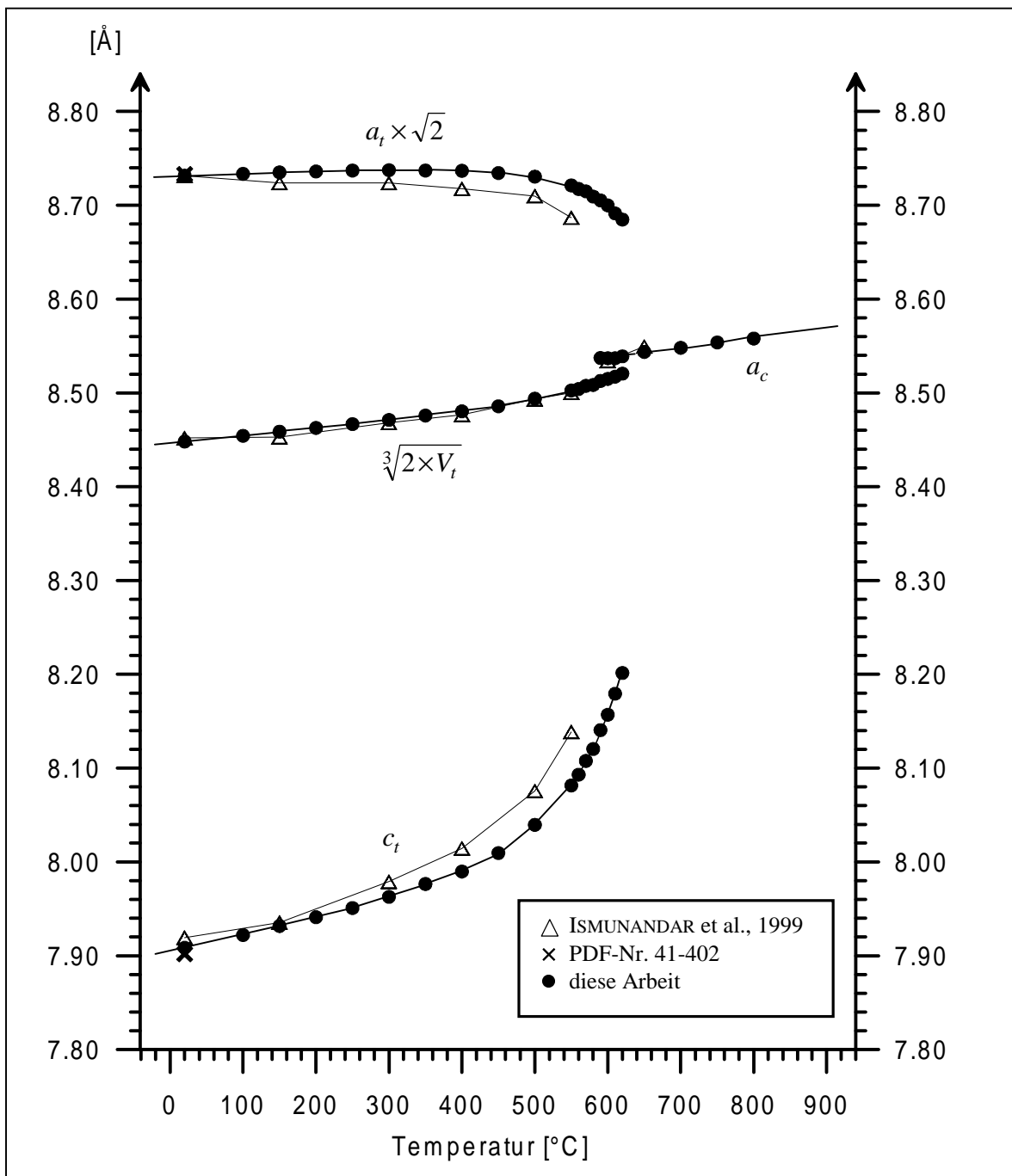


Bild 3.20 Gitterparameter von CuRh₂O₄ zwischen 20° und 800°C

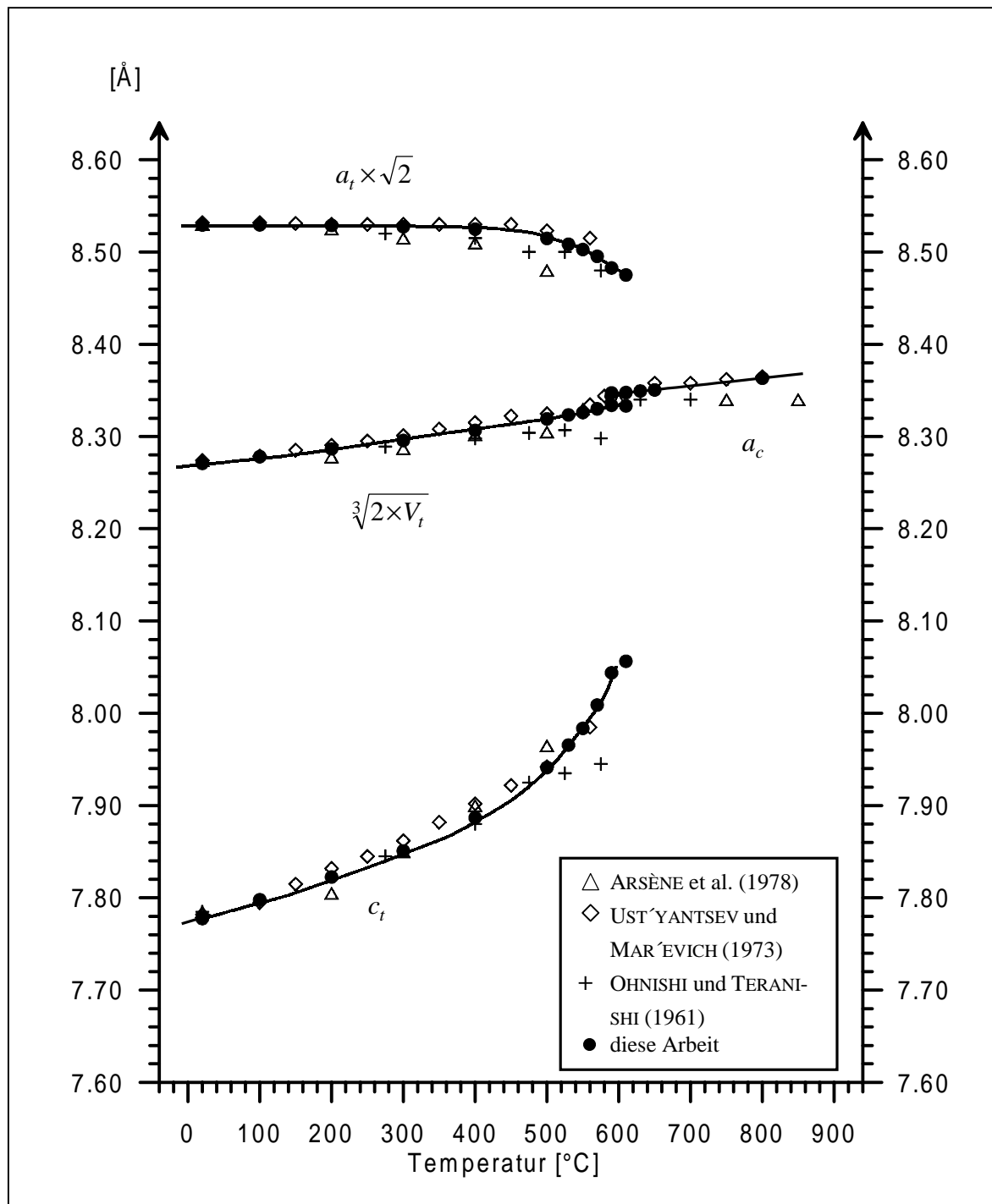


Bild 3.21 Gitterparameter von CuCr_2O_4 zwischen 20° und 800°C.

Der Zweiphasenbereich in den Messungen des Hochtemperaturdiffraktometers ist im Vergleich zum Zweiphasenbereich auf den Hochtemperatur-Guinierfilmen (Bild 3.15, S.75 und Bild 3.16, S.76) wesentlich kleiner. Damit ist zunächst erwiesen, dass der sehr große Zweiphasenbereich in den Guinierfilmen im Wesentlichen auf die Temperaturinhomogenität des Platinnetzes zurückzuführen ist. Da aber auch das Platinband des Hochtemperaturdiffraktometers einen Temperaturgradienten aufweist (Kap. 1), kann letztlich auf Grund des messtechnisch bedingten Zweiphasengebietes ein „echtes“ Zweiphasengebiet *nicht* nachgewiesen werden.

3.2.3 Die Hochtemperaturstrukturen von CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄

Strukturverfeinerungen der kubischen Hochtemperatur-Modifikationen von CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ zeigten, dass die bei Raumtemperatur tetragonal verzerrten Spinelle durch die Phasenumwandlung die reguläre Spinellstruktur, Raumgruppe Fd3m (Tabelle 3-4), annehmen. Die Struktur von CuRh₂O₄ wurde dabei zeitgleich mit ISMUNANDAR et al. (1999) bestimmt. In Tabelle 3-5 sind die in dieser Arbeit bzw. die von Ismunandar et al. ermittelten Strukturdaten von CuRh₂O₄ sowie die von CuCr₂O₄ gegenübergestellt.

Tabelle 3-4 Die Raumgruppe Fd3m (Nr. 227), 2. Aufstellung

Element	Wyckoff	Lagesymmetrie	x	y	z
Cu	8a	$\bar{4}3m$	1/8	1/8	1/8
Cr / Rh	16d	$\bar{3}m$	1/2	1/2	1/2
O	32e	.3m	x	x	x

Tabelle 3-5 Strukturverfeinerungen von CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄, T=650°C

Strukturdaten	CuRh ₂ O ₄		CuCr ₂ O ₄
	diese Arbeit	ISMUNANDAR et al., 1999	
a	8,5436(1)	8,5487(2)	8,3632(1)
x	0,2591(8)	0,2601(4)	0,2615(3)
B Cu [Å ²]	3,05(15)	anisotrop verfeinert	2,97(6)
Rh/Cr [Å ²]	1,24(7)		1,75(4)
O [Å ²]	2,39(23)		2,35(10)
Cu-O [Å] (4x)	1,984(7)	2,000(3)	1,976(3)
O-Cu-O [°] (6x)	109,47	109,47	109,47
Rh/Cr-O [Å] (6x)	2,061(7)	2,054(3)	1,996(3)
O-Rh/Cr-O [°] (6x)	85,6(4)	85,1	84,3(2)
	94,4(5)	94,9	95,7(2)

Nach HILL et al. (1979) zeigen kubische Spinelle einen Zusammenhang zwischen dem Radius des tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordinierten Kations, dem Gitterparameter a und dem x-Parameter (auch u-Parameter) des Anions (O²⁻ oder S²⁻). Die Autoren stellten ein entsprechendes Diagramm auf, in dem Anionen und Kationenradien gegeneinander aufgetragen sind. Durch das Verhältnis der Radien sind der Gitterparameter a und der Anionenparameter x auf ein enges Feld begrenzt. Mit Hilfe dieses Diagramms kann man daher die Richtigkeit einer Spinell-Strukturbestimmung überprüfen, wenn die Radien der beteiligten Ionen bekannt sind (s. SHANNON und PREWITT, 1969).

Unter der Annahme eines Sauerstoff-Ionenradius von $1,38 \text{ \AA}$ ergeben sich die folgenden Ionenradien für die oktaedrisch koordinierten Kationen: $r(\text{Cr}^{3+}) = 0,64 \text{ \AA}$ und $r(\text{Rh}^{3+}) = 0,69 \text{ \AA}$. Mit dem aus den Strukturverfeinerungen der kubischen Spinelle hervorgegangenen Abstand Cu-O ($1,98 \text{ \AA}$) ergibt sich für das tetraedrisch koordinierte Cu^{2+} ein Radius von $0,60 \text{ \AA}$. Trägt man diese Werte in dem von HILL et al. aufgestellten Diagramm ein, so werden Schnittpunkte erzeugt, die nahe bei dem Gitterparameter a und dem Anionenparameter x des jeweiligen Spinells liegen sollten (Bild 3.22).

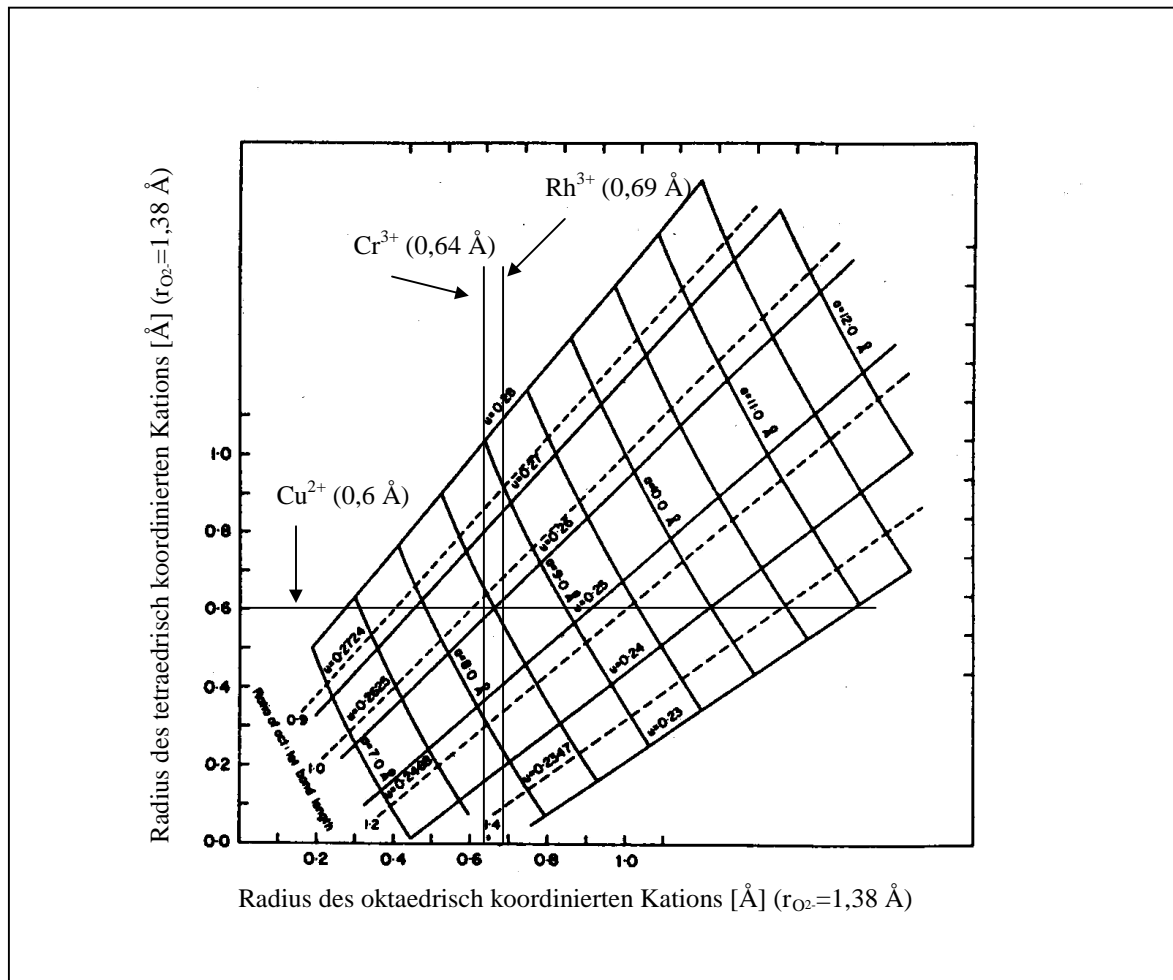


Bild 3.22 Zweidimensionale Oberfläche, die den Zusammenhang zwischen den Radien des oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordinierten Kations, dem Gitterparameter a sowie dem Anionenparameter x (hier u) bekannter Spinellstrukturen darstellt (aus HILL et al., 1979). Eingetragen sind die Ionenradien des tetraedrisch koordinierten Cu^{2+} sowie des oktaedrisch koordinierten Rh^{3+} bzw. Cr^{3+} .

Wie sich aus Bild 3.22 ergibt, ist für die Sauerstofflage in CuRh_2O_4 ein x -Parameter von etwas kleiner als 0,260 zu erwarten. Der x -Parameter für die Sauerstofflage in CuCr_2O_4 sollte etwas darüber liegen. Ebenso ist für CuRh_2O_4 ein Gitterparameter a von etwas über $8,50 \text{ \AA}$ zu erwarten, für CuCr_2O_4 ein Wert, der in einem ähnlichen Abstand darunter liegt. Der Vergleich mit Tabelle 3-5 (S. 83) zeigt die gute Übereinstimmung dieser Werte und den experimentell bestimmten.

3.2.4 Die Atomlagen

In der Raumgruppe $I4_1/amd$ liegen Cu und Rh bzw. Cr sowie der x-Parameter des Sauerstoffs fest, nur die y- und z-Parameter der Sauerstoffposition sind variabel, die Sauerstoffe sind also nur in der yz-Ebene beweglich. Die Bestimmung dieser y- und z-Parameter ist somit die Grundlage der strukturellen Analyse der beiden Spinelle in der tetragonalen Tiefform; allein diese beiden Parameter bestimmen die Variation der in der Struktur auftretenden Bindungslängen und -winkel.

In Bild 3.23 und Bild 3.24 (S. 86) sind diese Parameter für die beiden untersuchten Spinelle gegen die Temperatur aufgetragen. An ihrem Verlauf lassen sich bereits deutlich strukturelle Änderungen erkennen. Ähnlich wie bei den Gitterparameter ändern sich die Werte zunächst nur wenig. Zur Phasenumwandlung hin nähern sich die Werte den kubischen x-Parameter an, wobei am Umwandlungspunkt selbst ein Sprung stattfindet. Dieser ist bei den Sauerstofflagen in CuCr₂O₄ stärker ausgeprägt als bei CuRh₂O₄. In der kubischen Hochform sind dann wiederum nur noch kleine Änderungen zu verzeichnen.

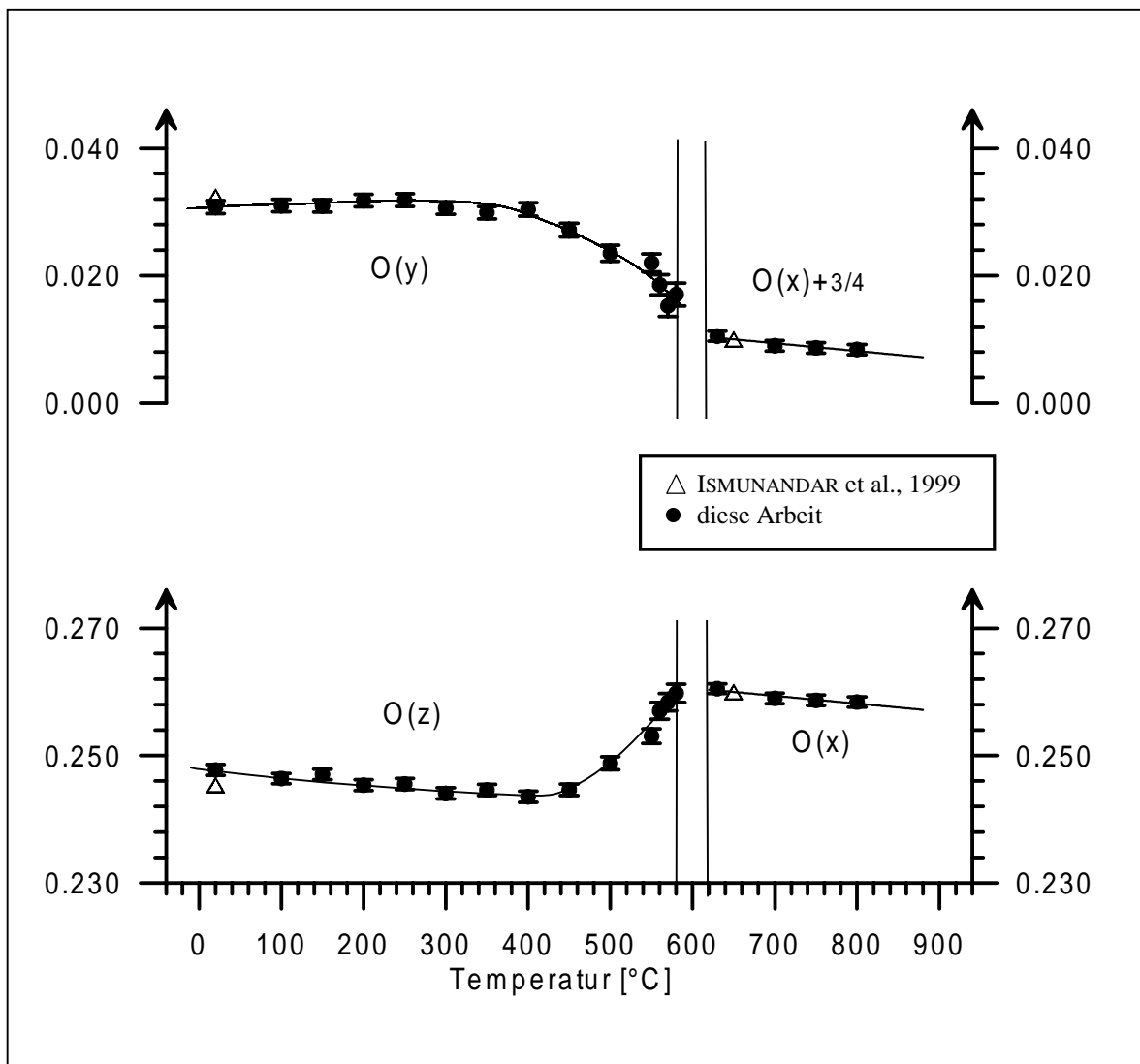


Bild 3.23 Der y- und z-Parameter des Sauerstoffs in CuRh₂O₄ zwischen 20° und 800°C. Um den y-Parameter des Sauerstoffs in der tetragonalen Phase mit dem x-Parameter in der kubischen Phase vergleichen zu können, wurden in die entsprechenden Abbildungen die symmetrieäquivalenten Positionen ($x + 3/4$) eingetragen.

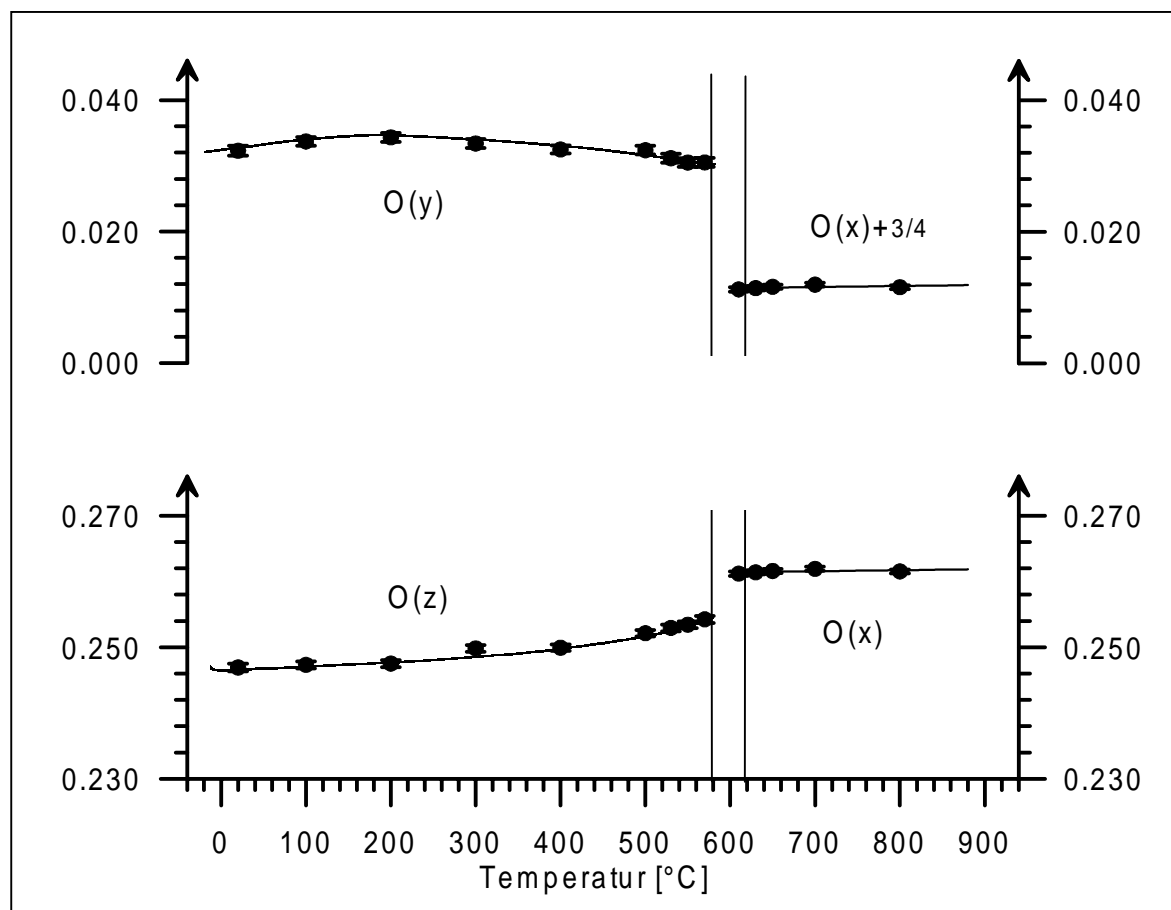


Bild 3.24 Der y- und z-Parameter des Sauerstoffs in CuCr_2O_4 zwischen 20° und 800°C

3.2.5 Das CuO_4 -Tetraeder

Die Eigensymmetrie des zweiwertigen Kupfers in der tetragonal verzerrten Tiefform von CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 ist $\bar{4}m2$. Es geht daher, wie auch das Cu^{2+} in der Åkermanitstruktur vier gleichlange Bindungen Cu-O zu den umgebenden Sauerstoffen ein und bildet mit diesen sechs Winkel, von denen je zwei und vier Winkel gleich groß sind.

Die Bindungslängen Cu-O in CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 als Funktion der Temperatur sind in Bild 3.25 und Bild 3.26 dargestellt. Sie zeigen ein unterschiedliches Verhalten: während der Abstand Cu-O in CuRh_2O_4 mit der Temperatur im Mittel abnimmt, steigt er in CuCr_2O_4 annähernd linear an. Diese Linearität wird im Gegensatz zum Abstand Cu-O in CuRh_2O_4 durch die Phasenumwandlung nur wenig unterbrochen. Wie ebenfalls aus Bild 3.25 hervorgeht, weichen die CuRh_2O_4 hier ermittelten Werte von denen bei ISMUNANDAR et al. angegebenen ab ca. 350°C z.T. deutlich ab. Auf die Ursache und die Konsequenzen wird später bei der Diskussion der Qualitätskriterien (Kap. 3.2.8, S. 96) eingegangen.

Der Abstand Cu-O gibt Auskunft über die Größe des CuO_4 -Tetraeders, die Form wird durch das Verhältnis der auftretenden Winkel bestimmt. Wie in Bild 3.27 (S. 88) zu sehen, starten die zwei großen Winkel in CuRh_2O_4 bei etwa 121,5° und die vier kleinen bei 104°. Mit steigender Temperatur nimmt die Abflachung des CuO_4 -Tetraeders sogar noch zu, bis sie bei 400°C ein Maximum von etwa 23% erreicht. Die weitere Erhöhung der Temperatur verursacht eine Entzerrung des Tetraeders, es nähert sich bei 580°C dem kubischen Idealtetraeder bis auf etwa 6% an. Die Änderung des Verzerrungsgrades korreliert mit dem Verlauf der a-Gitterkonstanten (Bild 3.17, S.78), der auch bei etwa 400°C ein Maximum aufweist.

In CuCr₂O₄ beginnt das CuO₄-Tetraeder mit einer ähnlich starken Verzerrung. Diese nimmt kontinuierlich mit der Temperatur ab (Bild 3.28, S. 88). Kurz vor dem Phasenübergang beträgt die Verzerrung immer noch 13%; durch die weitere Temperaturerhöhung springt das CuO₄-Tetraeder schließlich in die kubische Idealform.

Das Verhältnis n/m zeigt den genauen Verzerrungsgrad an. Wie bereits anhand der Winkel O-Cu-O gesehen, nimmt dieser bei CuRh₂O₄ bis 400°C noch zu, um sich dann kontinuierlich dem Idealwert 1 zu nähern (Bild 3.29, S. 89). In CuCr₂O₄ zeigt das n/m -Verhältnis einen gleichmäßigen Anstieg, bis es beim Phasenübergang sprunghaft den Wert 1 annimmt (Bild 3.30, S. 89).

Die Winkel O-Cu-O zeigen also bis 400°C ein Verhalten ähnlich dem der jeweiligen a-Achsen: während in CuRh₂O₄ sowohl die a-Achse, als auch der Verzerrungsgrad der individuellen CuO₄-Tetraeder zunächst leicht wachsen um ab etwa 400°C deutlich abzunehmen, zeigen beide Parameter in CuCr₂O₄ diese Abnahme bereits von Raumtemperatur. Die Annäherung an die kubische Metrik verläuft ab 400°C zunehmend stärker.

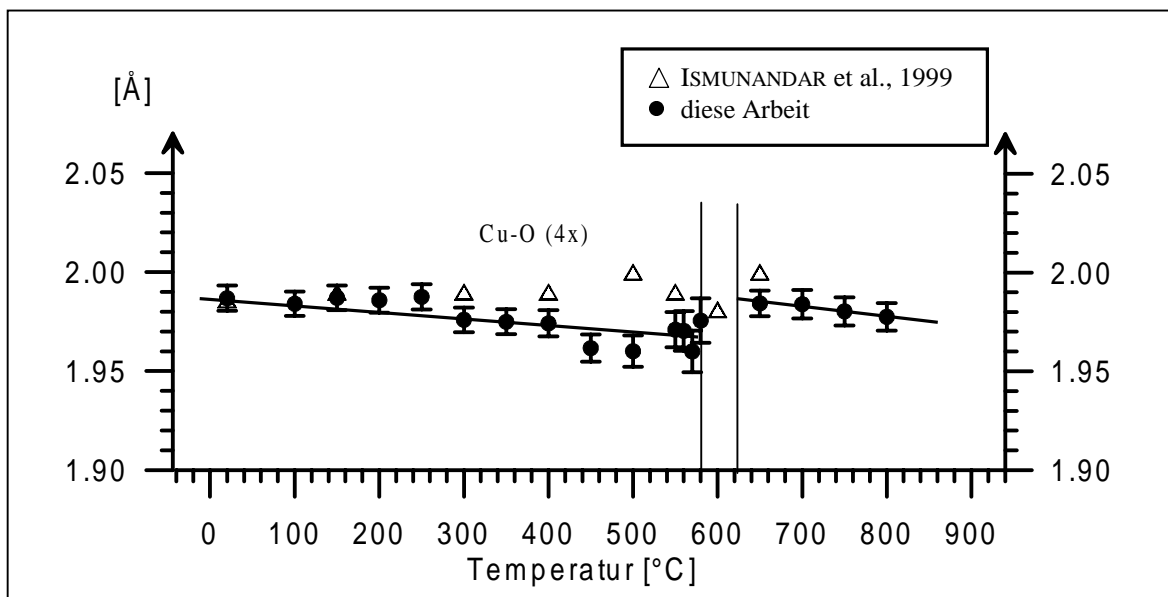


Bild 3.25 Abstand Cu-O in CuRh₂O₄ zwischen 20° und 800°C

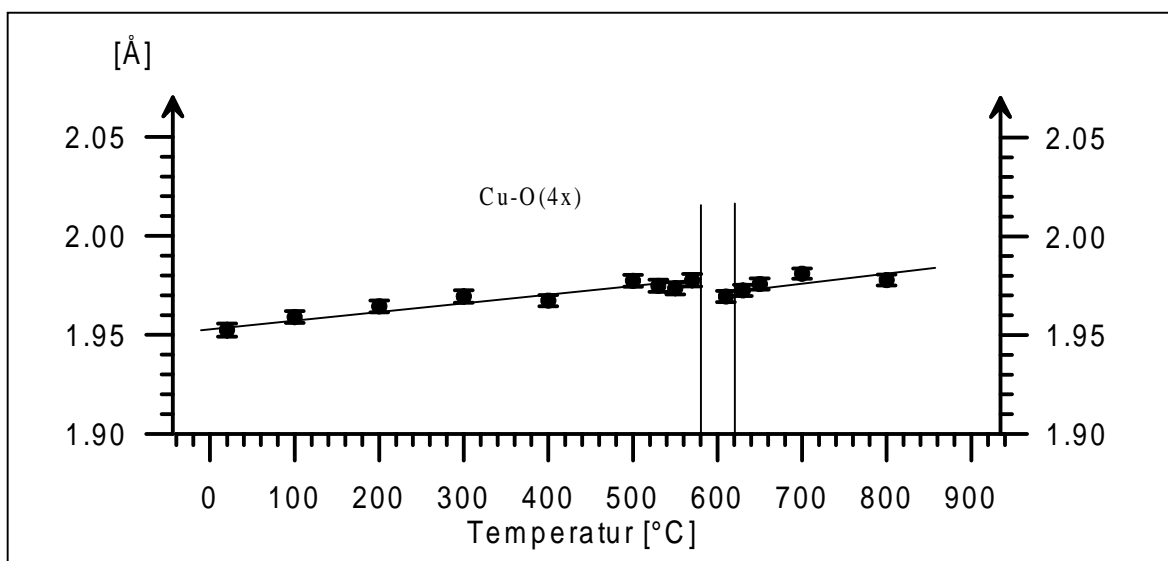
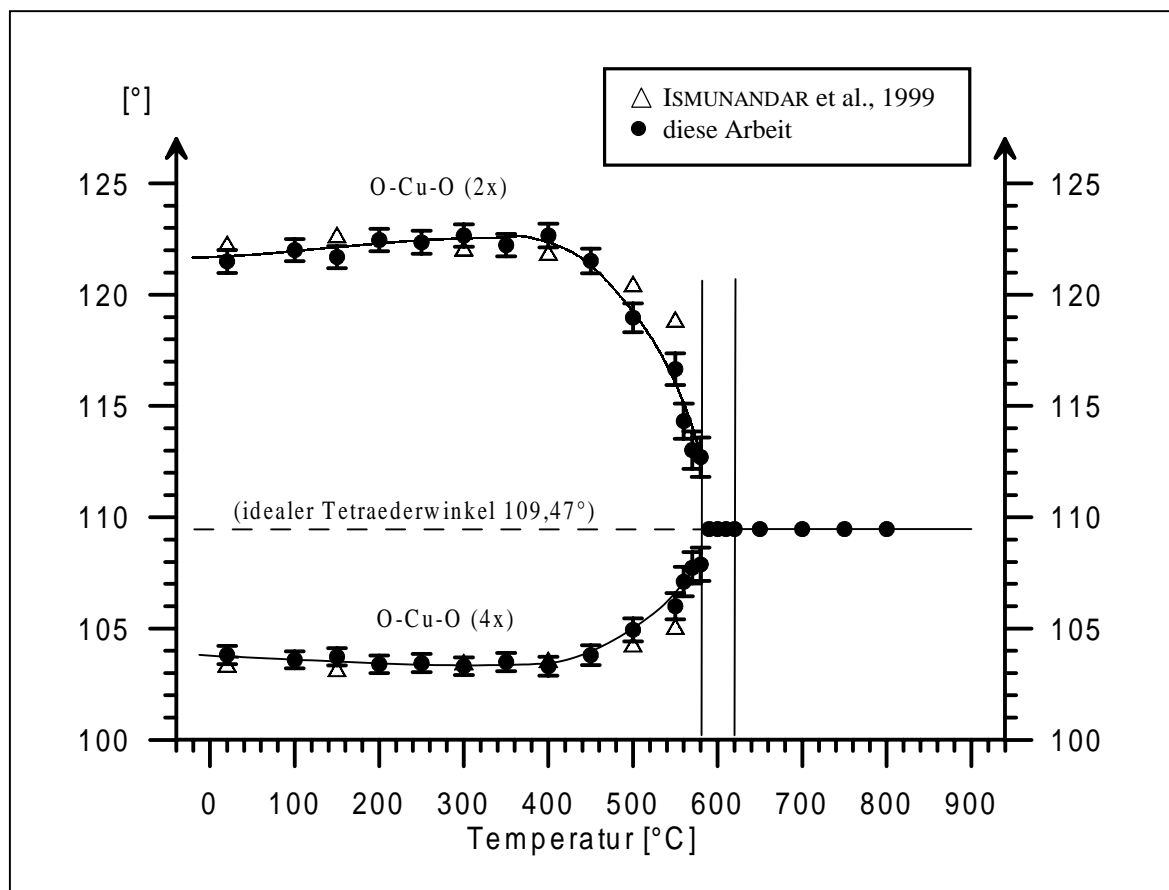
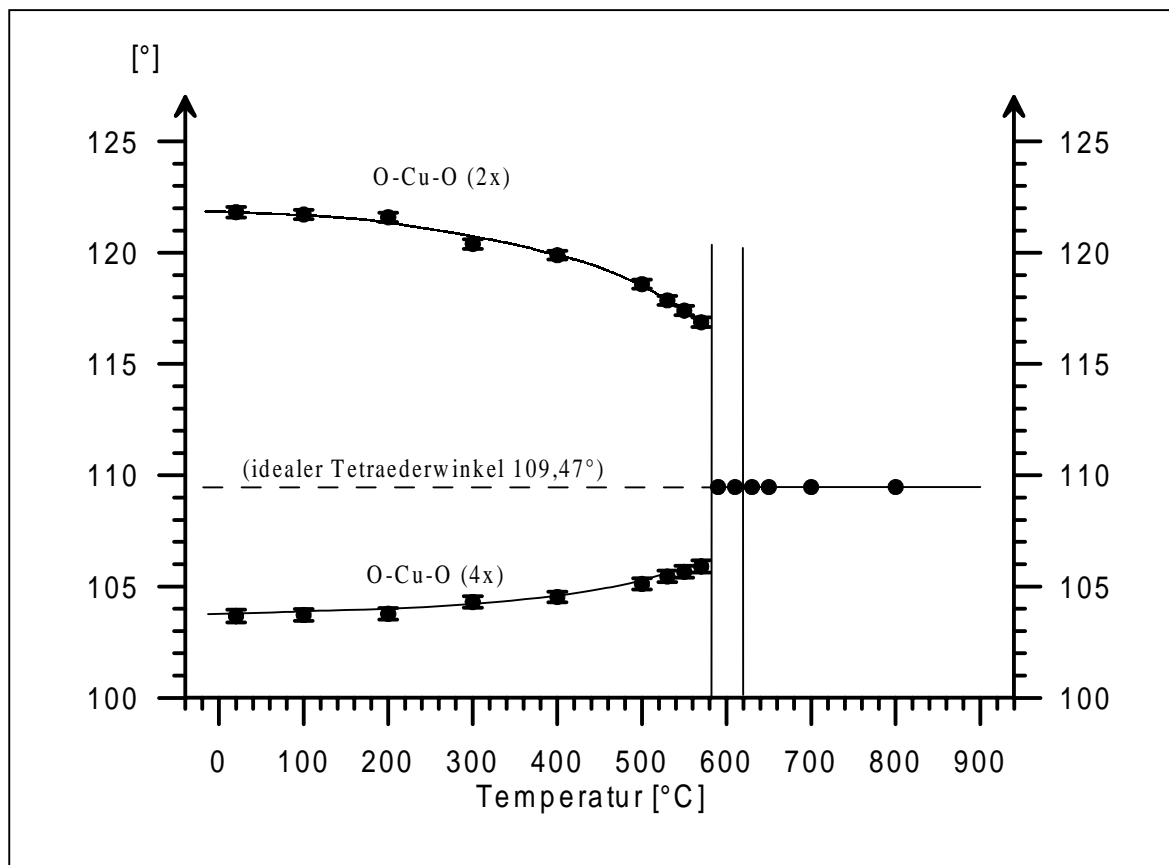
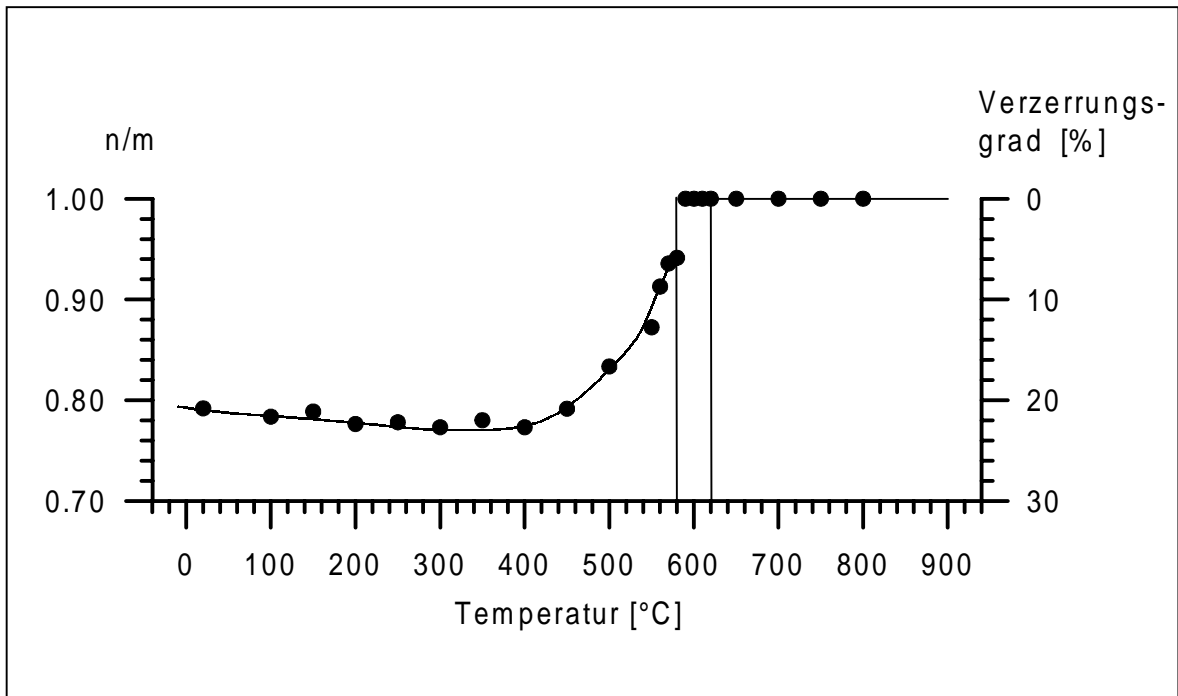
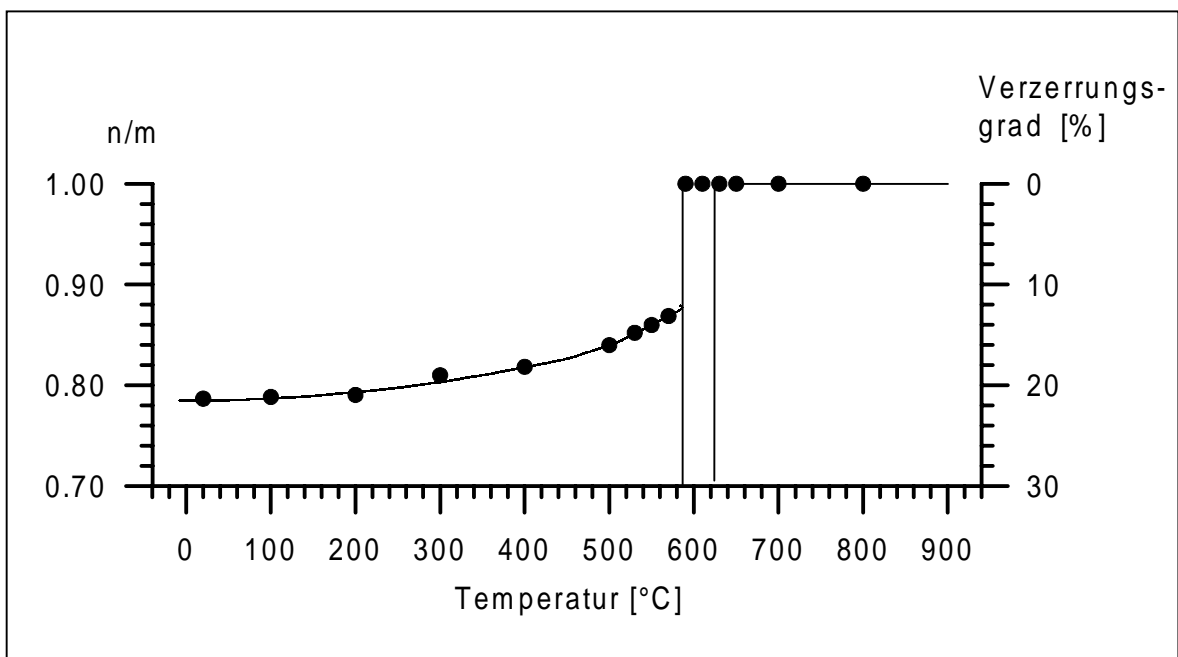


Bild 3.26 Abstand Cu-O in CuCr₂O₄ zwischen 20° und 800°C

Bild 3.27 Winkel O-Cu-O in CuRh_2O_4 zwischen 20° und 800°CBild 3.28 Winkel O-Cu-O in CuCr_2O_4 zwischen 20° und 800°C

Bild 3.29 Das Verhältnis n/m im CuO₄-Tetraeder in CuRh₂O₄ zwischen 20° und 800°CBild 3.30 Das Verhältnis n/m im CuO₄-Tetraeder in CuCr₂O₄ zwischen 20° und 800°C

3.2.6 Das Rh/CrO₆-Oktaeder

Das Rhodium- bzw. Chrom-Ion hat in der tetragonalen Tiefform des jeweiligen Spinells die Eigensymmetrie $2/m$. Das Oktaeder Rh/CrO₆ weist daher zwei verschiedene Bindungslängen Rh/Cr-O und vier verschiedene Winkel O-Rh/Cr-O auf (Bild 3.31). In der kubischen Hochform ist die Eigensymmetrie $2/m\bar{3}$, somit sind alle Abstände zu den Sauerstoff- ften gleich groß, es gibt nur noch zwei verschiedene Winkel.

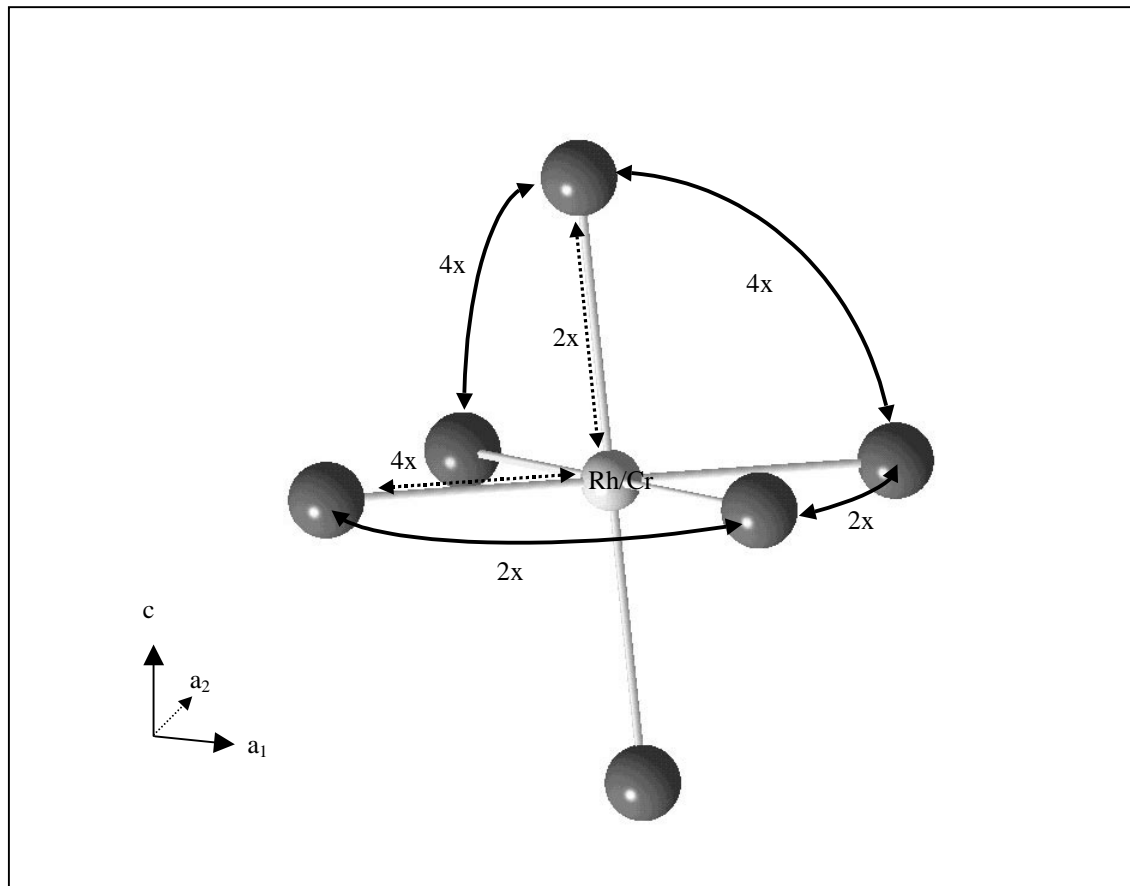
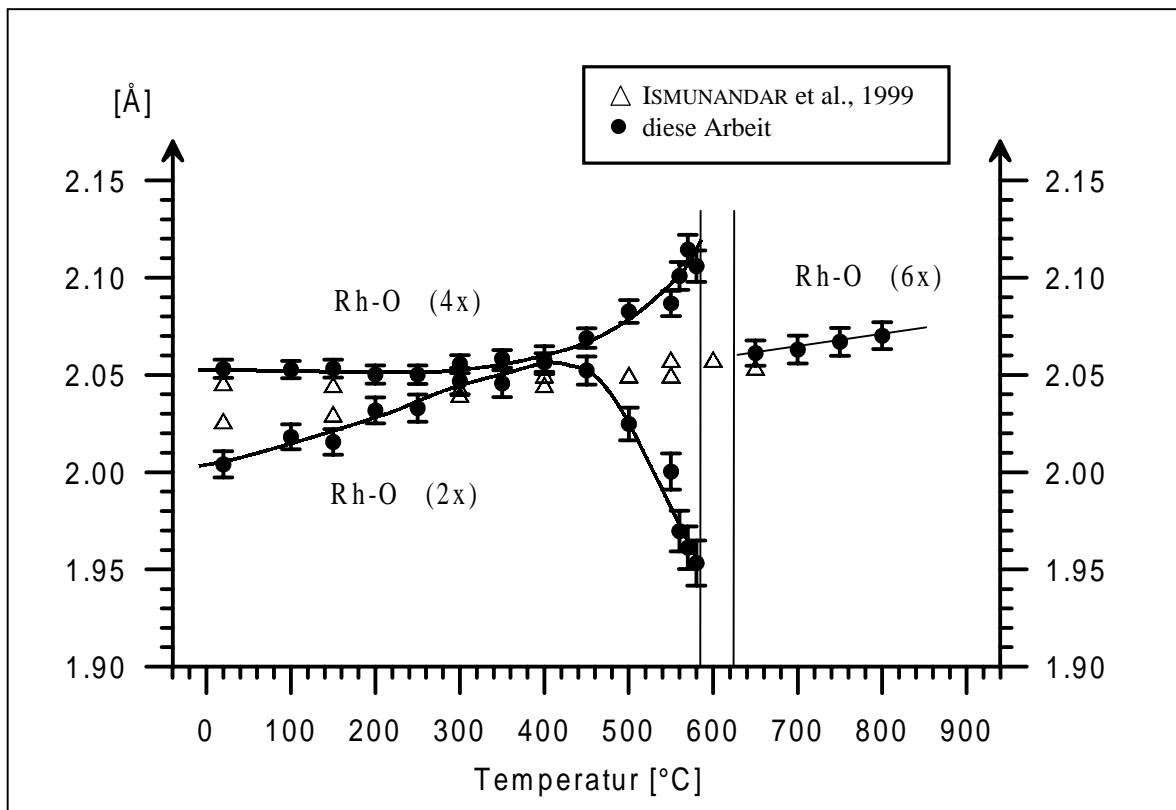
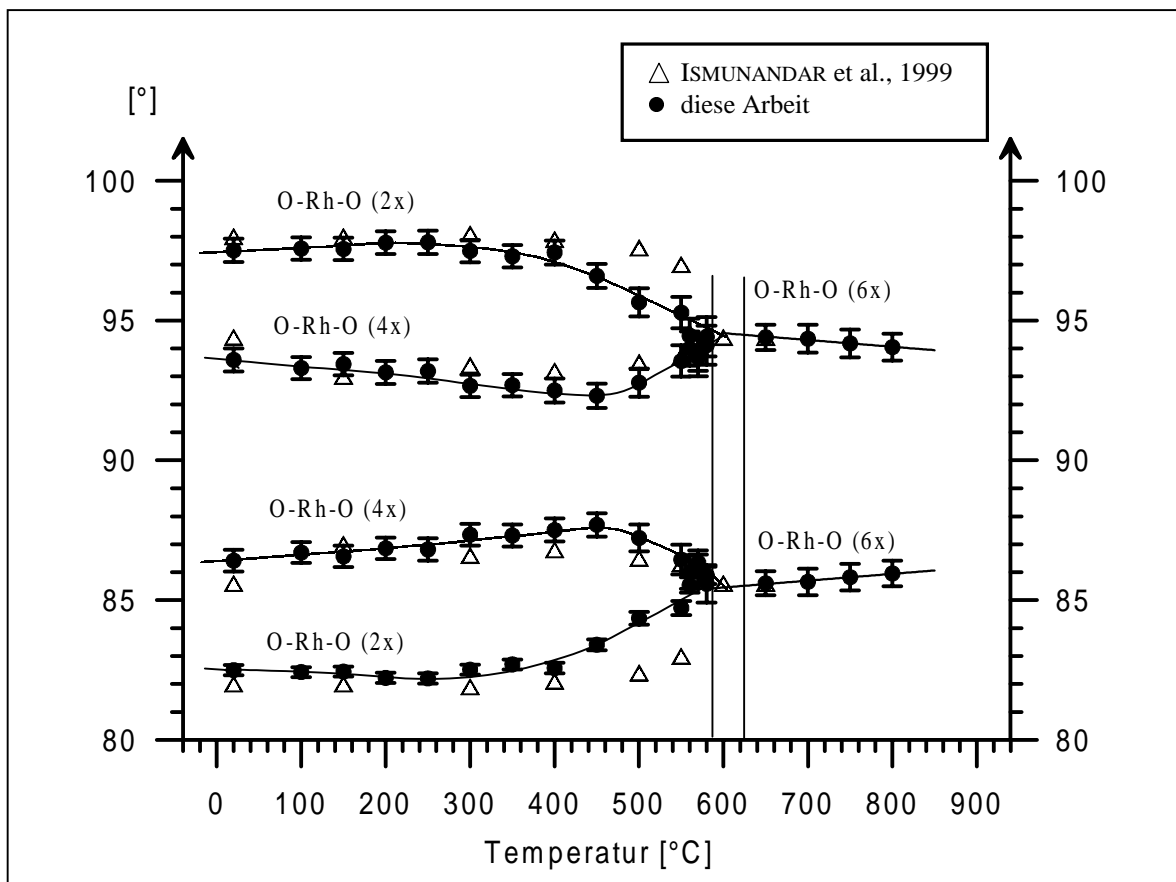
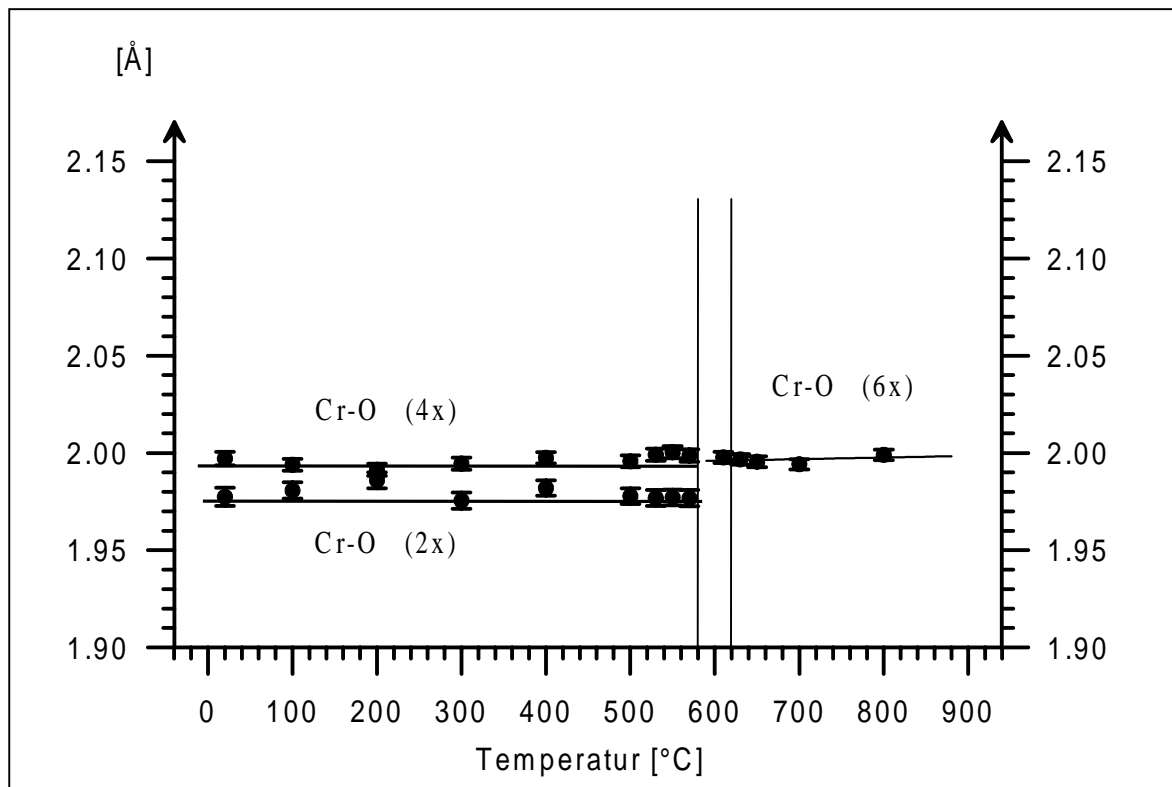
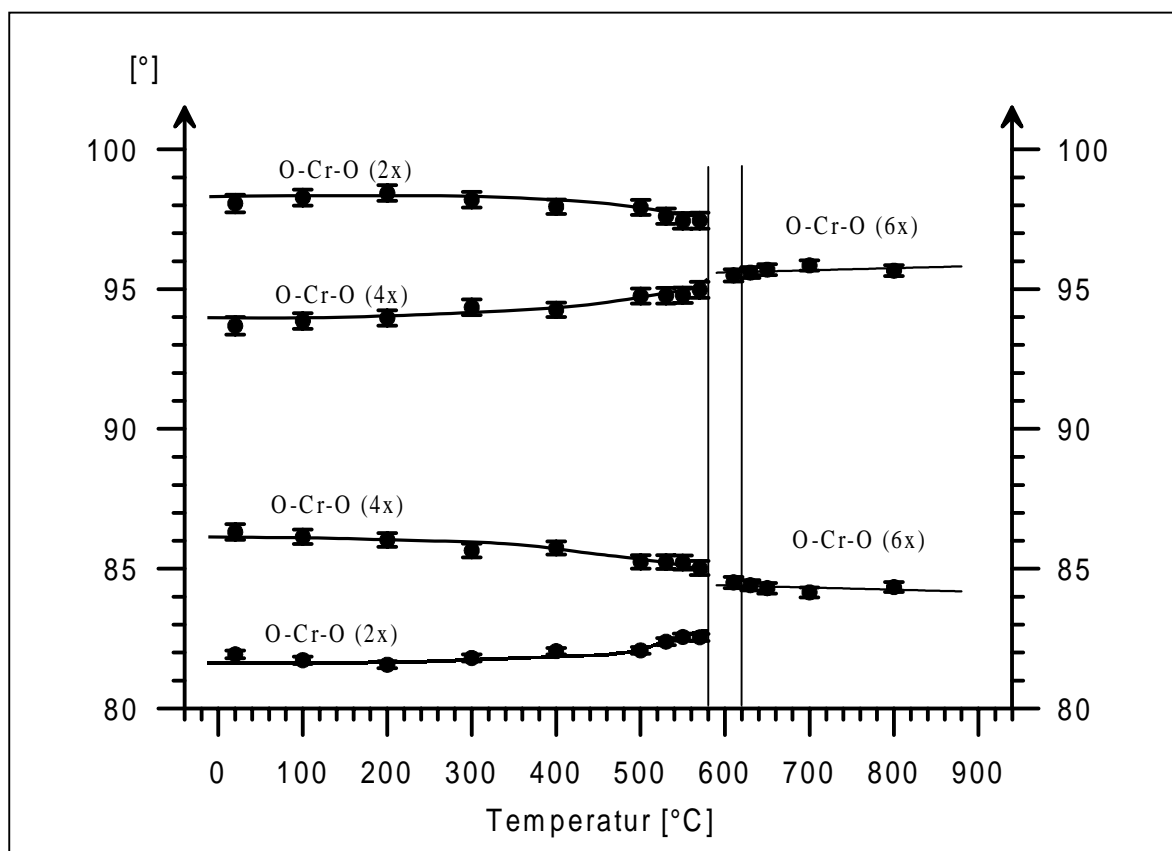


Bild 3.31 Das Rh/CrO₆-Oktaeder in der tetragonalen Tiefform von CuRh₂O₄ bzw. CuCr₂O₄

Die Abstände Rh-O in CuRh₂O₄ bzw. Cr-O in CuCr₂O₄ sind in Bild 3.32 und Bild 3.34 als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Bei beiden Spinellen sind die zwei jeweils gleich großen Abstände, in Richtung der c -Achse verlaufend, kleiner als die vier gleich großen zu den Sauerstoffen, welche leicht versetzt in der a_1, a_2 -Ebene liegen. Das Verhalten als Funktion der Temperatur ist unterschiedlich. Während sich die beiden Abstände in CuCr₂O₄ nur wenig mit der Temperatur ändern, laufen sie in CuRh₂O₄ mit steigender Temperatur bis etwa 400°C zusammen, um dann wieder auseinander zu driften. Letzteres ungewöhnliche Verhalten wurde von ISMUNANDAR et al. (1999) nicht beobachtet. Die von den Autoren angegebenen Werte sind aber vergleichbar mit den hier ermittelten Bindungslängen Cr-O in CuCr₂O₄. In beiden Spinellen stellt sich in der jeweiligen kubischen Hochform ein Abstand Rh/Cr-O ein, der in etwa so groß ist, wie der größere der beiden Abstände Rh/Cr-O in der Tiefform bei Raumtemperatur (2,05 Å bei CuRh₂O₄ bzw. 2,00 Å bei CuCr₂O₄).

Die Winkel O-Rh-O (Bild 3.33) bzw. O-Cr-O (Bild 3.35) zeigen ein mit den O-Cu-O-Winkeln im CuO₄-Tetraeder vergleichbares Verhalten: von den bei Raumtemperatur vier verschiedenen Winkeln im Rh/CrO₆-Oktaeder nähern sich mit steigender Temperatur zwei Winkel (jeweils $4x$) und $(2x)$ einander an, um in der kubischen Hochform je einen Winkel $(6x)$ zu bilden. Wie die Bilder zeigen, liegen auch in der kubischen Hochform keine idealen Oktaeder vor, die beiden auftretenden Oktaederwinkel von jeweils etwa 85° bzw. 95° weichen noch deutlich von dem Idealwinkel 90° ab.

Bild 3.32 Die Abstände Rh-O in CuRh_2O_4 von 20° bis 800°CBild 3.33 Winkel O-Rh-O in CuRh_2O_4 zwischen 20° und 800°C

Bild 3.34 Abstände Cr-O in CuCr_2O_4 zwischen 20° und 800°CBild 3.35 Winkel O-Cr-O in CuCr_2O_4 zwischen 20° und 800°C

3.2.7 Die thermischen Parameter

Die isotropen Temperaturfaktoren geben weitere Aufschlüsse bezüglich des thermischen Verhaltens der Spinelle.

In CuRh₂O₄ wurde für Rhodium mit $0,4 \text{ \AA}^2$ der niedrigste isotrope Temperaturfaktor gemessen, der für Kupfer ermittelte Wert beträgt $1,1 \text{ \AA}^2$, der für Sauerstoff $1,4 \text{ \AA}^2$ (Bild 3.36, S. 94). Die thermische Schwingung des Rhodium zeigt nur ein sehr schwaches Ansteigen mit der Temperatur. Bis zur Umwandlung steigt der Wert etwa auf $0,7 \text{ \AA}^2$. Erst nach der Umwandlung in die kubische Struktur zeigt die thermische Schwingung des Rhodium mit $B_{\text{iso}} = 1,2 \text{ \AA}^2$ eine deutlich größere Amplitude. Diese bleibt mit weiter steigender Temperatur annähernd konstant.

Die Temperaturfaktoren des Kupfers und des Sauerstoffs hingegen nehmen mit der Temperatur deutlich zu, vor allem die Sauerstoffe zeigen kurz vor der Phasenumwandlung einen starken Anstieg der Schwingungsparameter. Während der Verlauf der B-Faktoren von Cu und O bis etwa 400° linear ist, werden bei weiter steigender Temperatur die B-Faktoren um so größer, je näher die Tiefform an die Phasengrenze kommt.

Im Gegensatz zum Rhodium sind die isotropen thermischen Parameter von Cu und O in der Tiefform kurz vor der Umwandlung höher als in der kubischen Hochform. Auffällig ist, dass in der Hochform der Temperaturfaktor des Kupfers ($3,0 \text{ \AA}^2$) noch über dem des Sauerstoffs ($2,5 \text{ \AA}^2$) liegt.

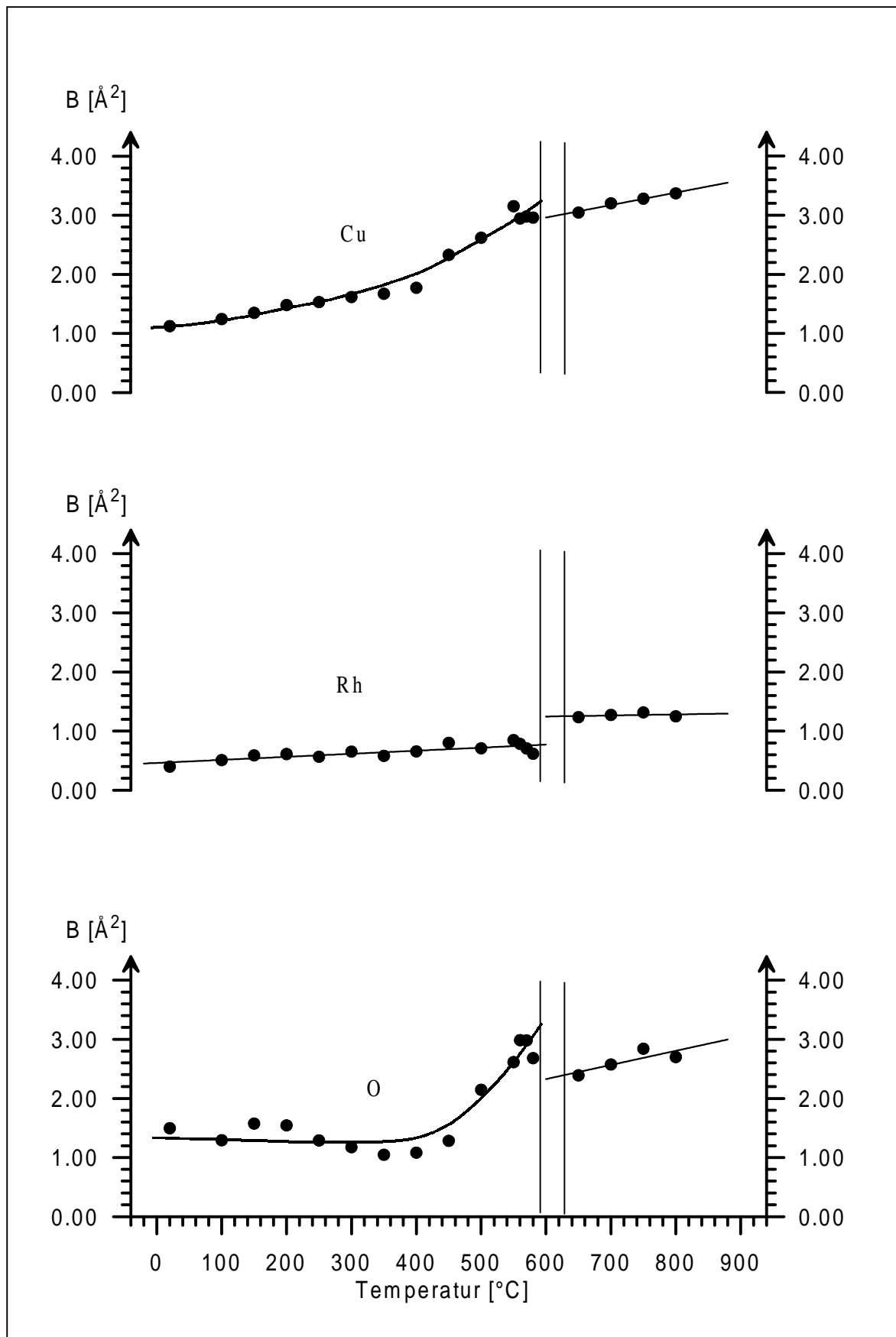
In CuCr₂O₄ ist der Anstieg der B-Faktoren mit der Temperatur annähernd linear (Bild 3.37, S. 95). Chrom startet mit B_{iso} bei etwa $0,6 \text{ \AA}^2$, um kurz vor der Phasenumwandlung einen Wert von $1,6 \text{ \AA}^2$ zu erreichen. In der Hochform liegt der Wert mit einem mittleren Wert von $2,0 \text{ \AA}^2$ deutlich darüber.

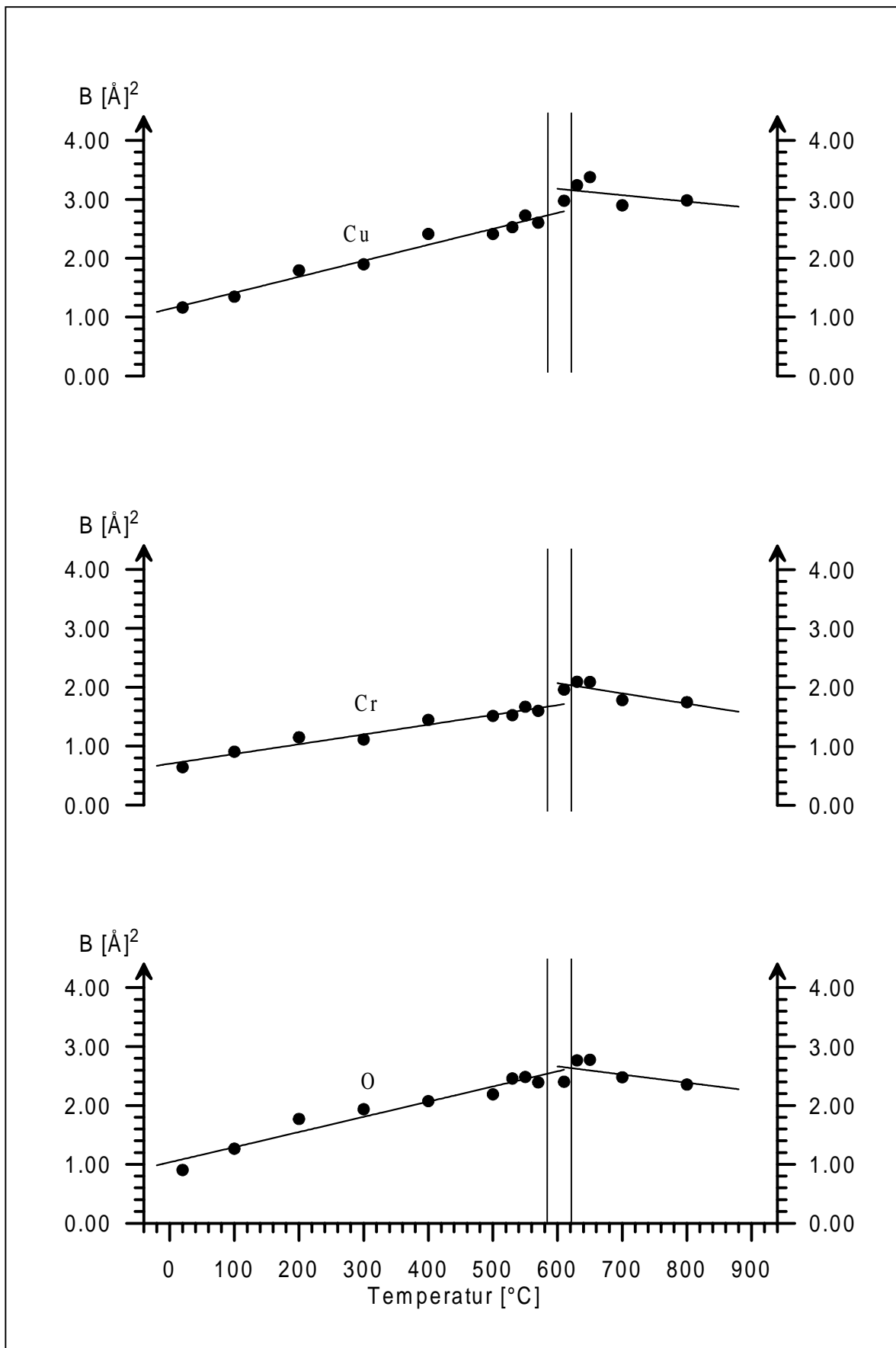
Der thermische Parameter des Kupfer beträgt bei Raumtemperatur etwa $1,2 \text{ \AA}^2$, steigt bis kurz vor der Phasenumwandlung auf $2,7 \text{ \AA}^2$ und liegt im Mittel in der Hochform bei etwa $3,2 \text{ \AA}^2$. B_{iso} für Sauerstoff ist bei Raumtemperatur etwa $0,9 \text{ \AA}^2$, steigt zur Phasenumwandlung auf $2,4 \text{ \AA}^2$ an und beträgt in der Hochform im Mittel etwa $2,6 \text{ \AA}^2$.

Alle Schwingungsparameter nehmen in der Hochform mit steigender Temperatur etwas ab. Dies ist ein ungewöhnliches Verhalten, da man mit dem Anstieg der Temperatur auch eine stärkere Schwingung der Atome erwarten kann.

Im Unterschied zu CuRh₂O₄ sind in CuCr₂O₄ für alle beteiligten Elemente die isotropen Temperaturfaktoren in der Hochform größer als in der Tiefform, insbesondere kurz vor der Umwandlung. Die thermische Bewegung der Atome in CuCr₂O₄ ist demnach in der Hochform stärker als in der Tiefform. Wie schon bei CuRh₂O₄ weist Kupfer in der Hochform einen größeren thermischen Parameter auf als der Sauerstoff.

Beiden Spinelle ist gemeinsam, dass die isotropen thermischen Schwingungsparameter der Tiefform *keinen* kontinuierlichen Übergang zu den korrespondierenden Werten in der Hochform zeigen. Dabei ist der jeweilige Sprung bei CuRh₂O₄ größer als bei CuCr₂O₄. Es kann außerdem festgestellt werden, dass sich die thermischen Parameter in der Hochform relativ wenig mit der Temperatur ändern, während sie in der jeweiligen Tiefform eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigen.

Bild 3.36 Isotrope Temperaturfaktoren für Cu, Rh und O in CuRh_2O_4 zwischen 20° und 800°C

Bild 3.37 Isotrope Temperaturfaktoren für Cu, Cr und O in CuCr_2O_4 zwischen 20° und 800°C

3.2.8 Qualität der Verfeinerungen

Hinsichtlich der Gütekriterien der Strukturverfeinerungen zeigen die beiden Spinelle CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Insbesondere fällt bei CuRh_2O_4 der starke Anstieg der Gütekriterien R_{Bragg} , R_{wp} und GoF zur Phasenumwandlung hin auf (Bild 3.38). Bei Raumtemperatur beträgt R_{Bragg} 5,2%, R_{wp} 22% und GoF 1,6. Bis zur Phasenumwandlung steigen diese Werte auf $R_{\text{Bragg}}=12,6\%$, $R_{\text{wp}}=34,6\%$ und $\text{GoF} = 2,6$ um nach der Transformation zum Teil noch unter die Kriterien der Raumtemperatur-Strukturverfeinerungen zu fallen (bei 650°C : R_{Bragg} : 3,8%, R_{wp} : 21,6%, GoF: 1.6).

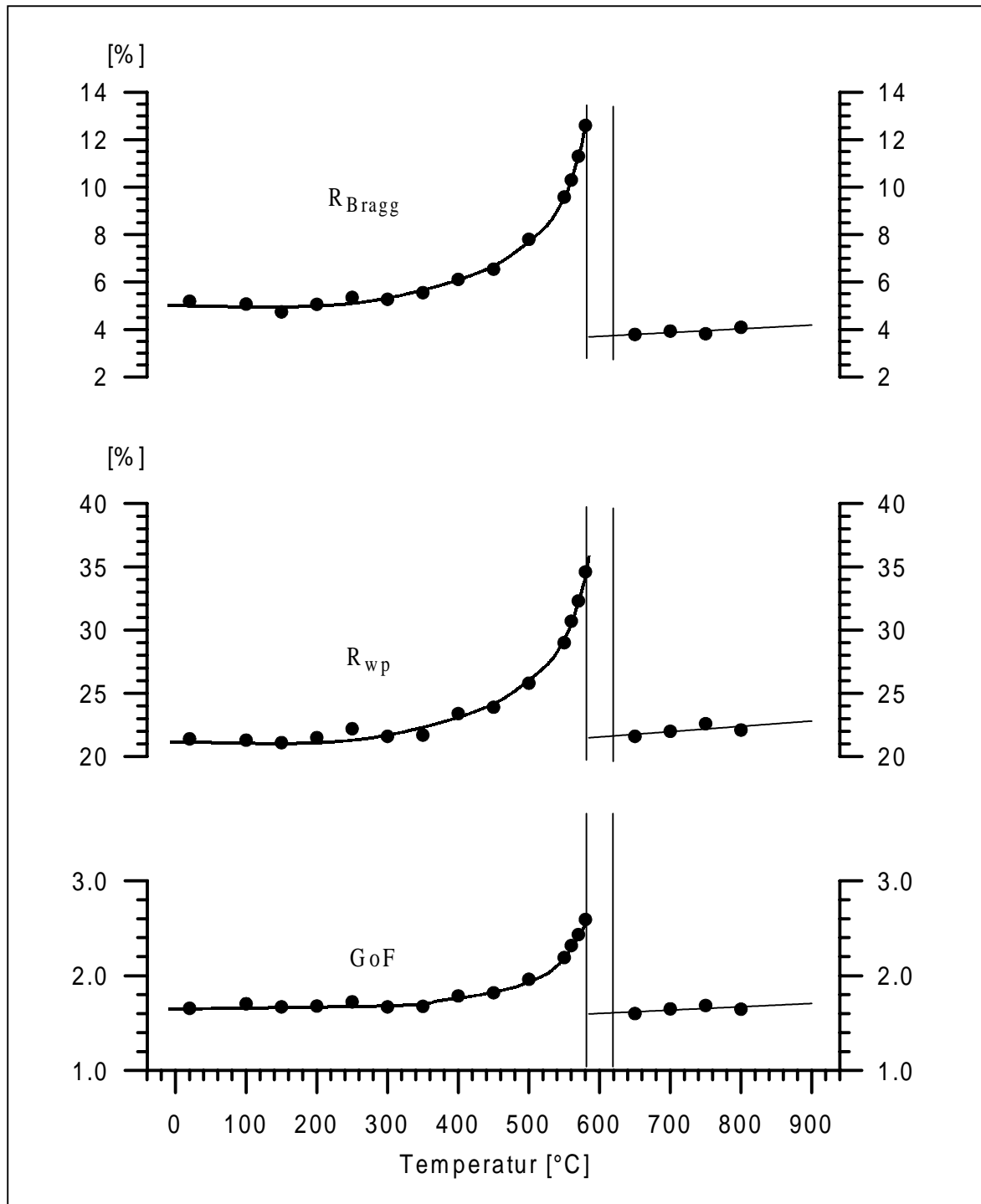


Bild 3.38 Gütekriterien für die Rietveldverfeinerungen von CuRh_2O_4

Die Gütekriterien für die Rietveldverfeinerungen von CuCr₂O₄ zeigen eine über den gesamten Temperaturbereich gute Verfeinerungsqualität (Bild 3.39): bei Raumtemperatur beträgt R_{Bragg} 3,1%, R_{wp} 23,9% und GoF bei 1,2. Zwar steigen diese Werte wie bei CuRh₂O₄ mit der Temperatur an, jedoch bei weitem nicht so drastisch. Kurz vor der Phasenumwandlung beträgt R_{Bragg} 6%, R_{wp} bei 25,3% und GoF bei 1,4. Nach der Phasenumwandlung fallen alle Werte teilweise stark ab und liegen in etwa in der Größenordnung der bei Raumtemperatur erzielten Qualitätskriterien. Mit weiter steigender Temperatur ändern sich die Werte kaum noch.

Auf den folgenden Seiten sind für die beiden Spinelle die Rietveldplots der jeweiligen Raumtemperatur-Strukturverfeinerung, sowie die einer Verfeinerung jeweils kurz vor und nach der Phasenumwandlung abgebildet (Bild 3.40, S. 98 bis Bild 3.45, S. 100).

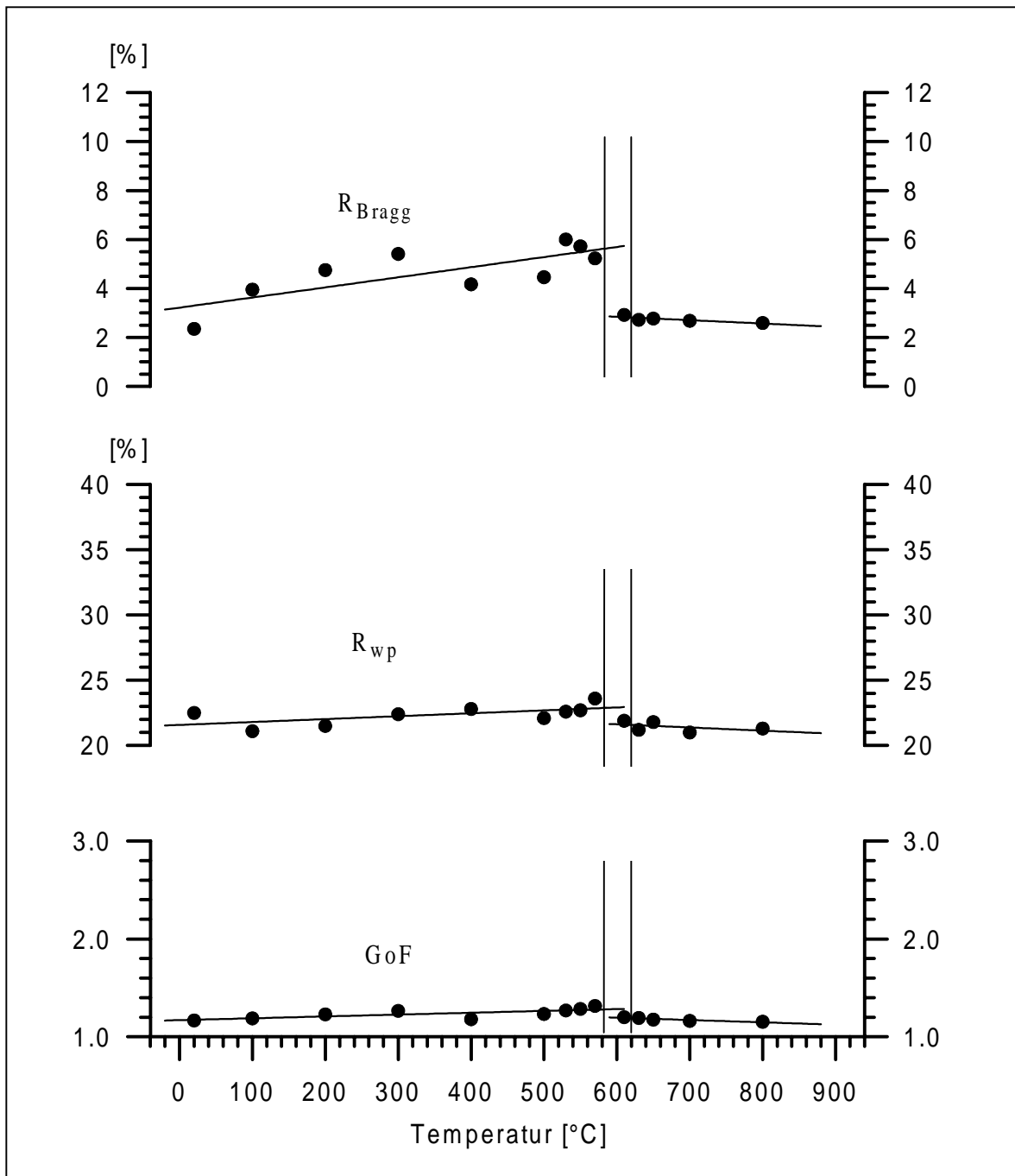


Bild 3.39 Gütekriterien für die Rietveldverfeinerungen von CuCr₂O₄

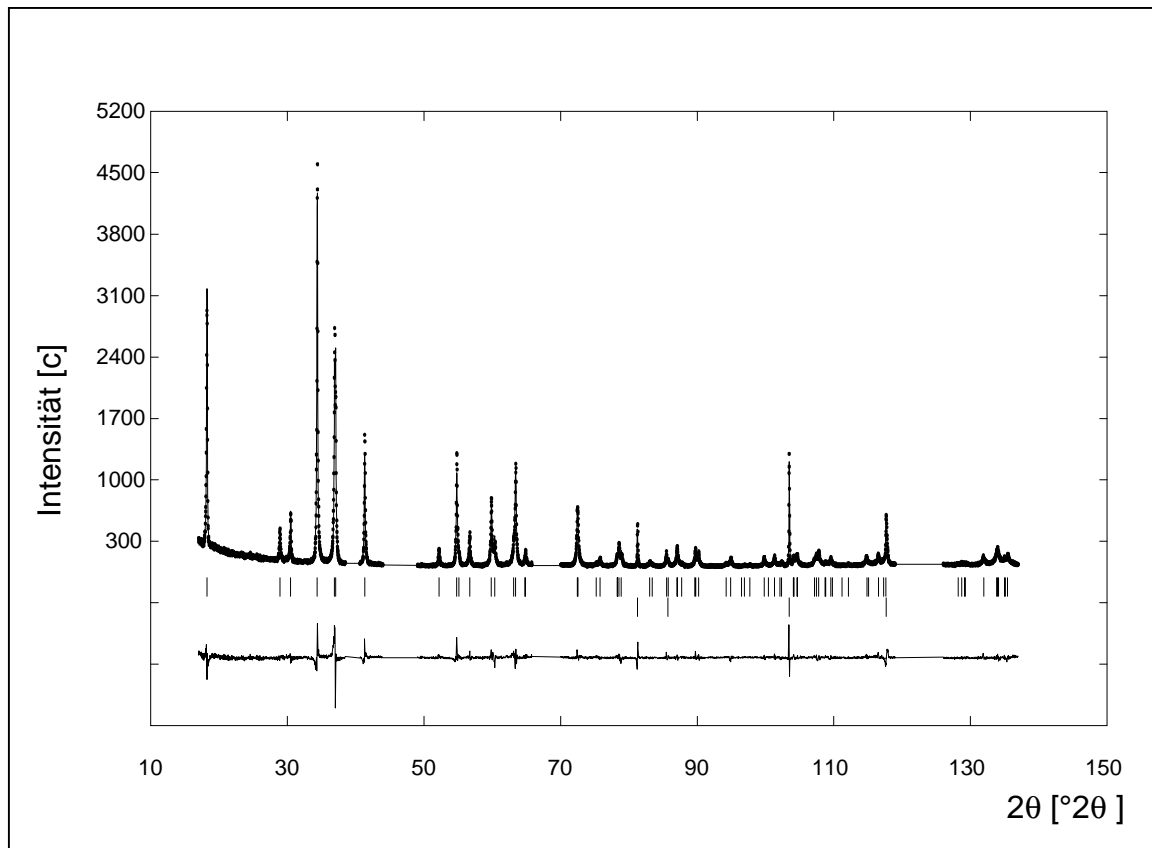


Bild 3.40 Rietveldplot CuRh_2O_4 bei 20°C , Platinlinien teilweise als “excluded regions”

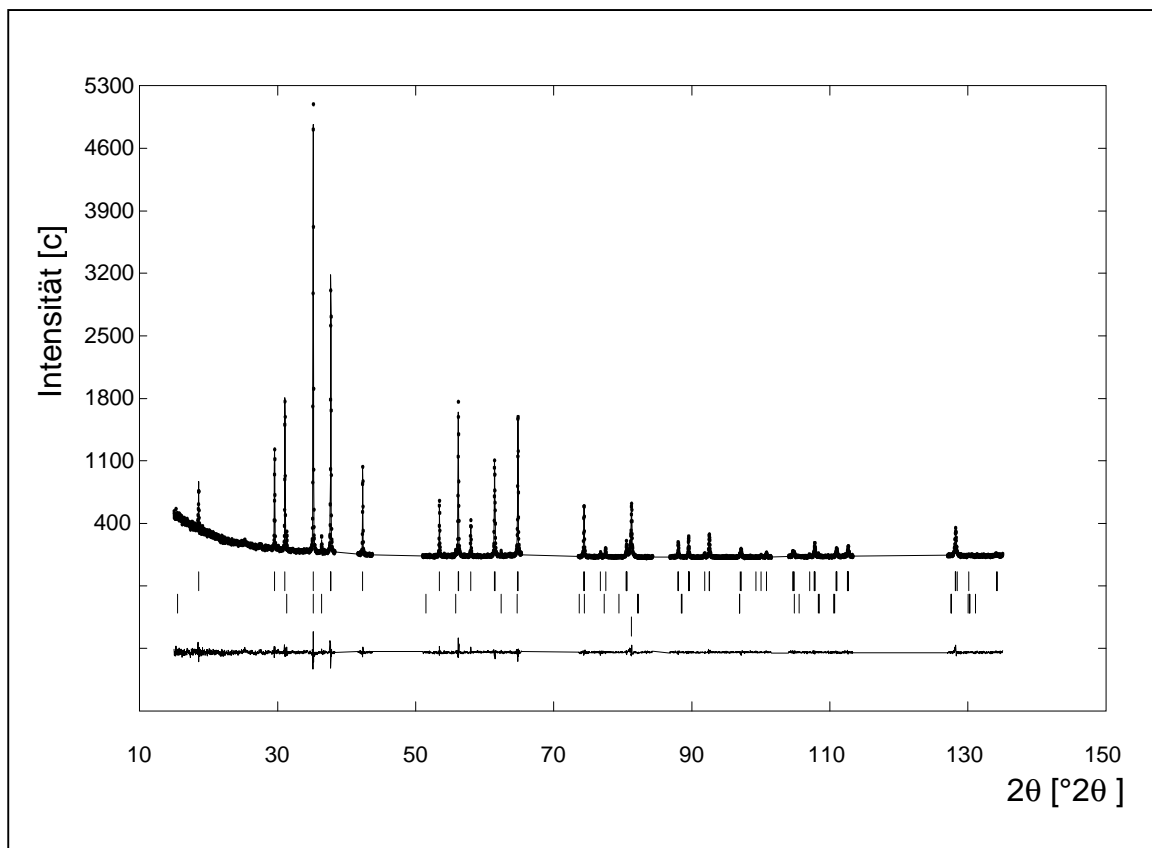
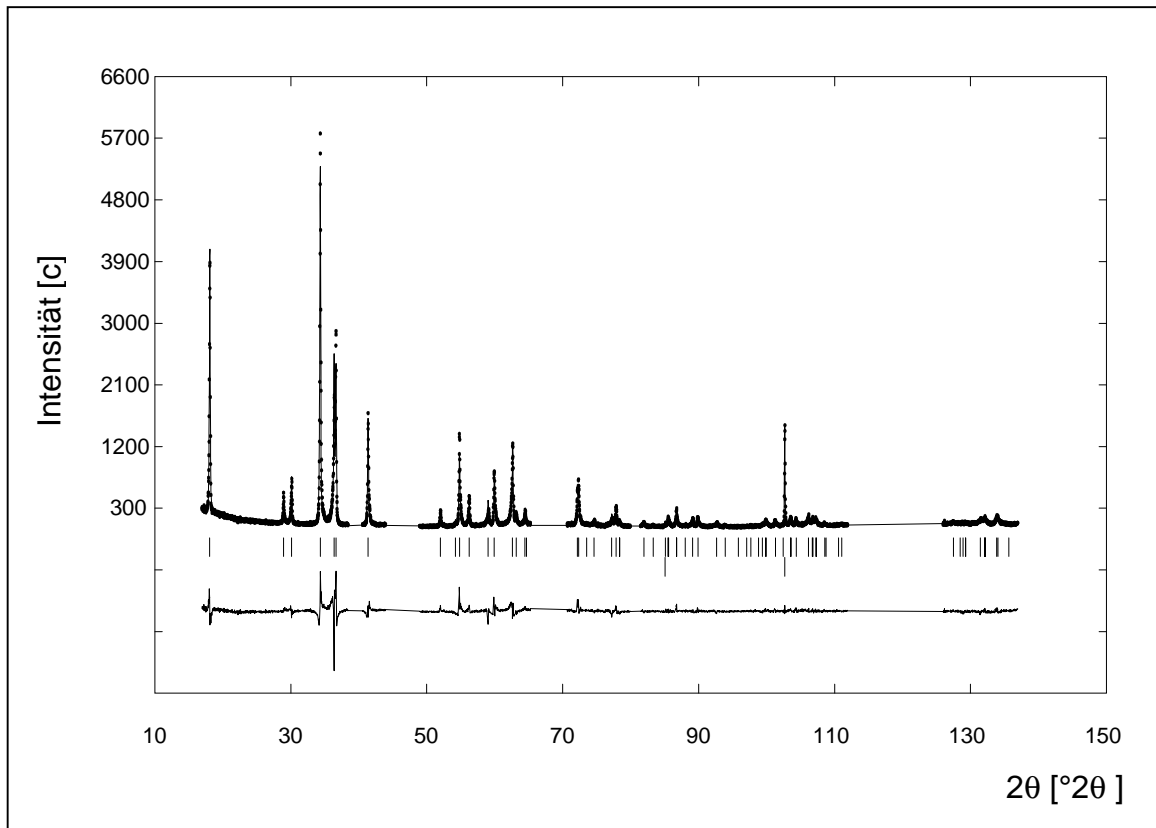
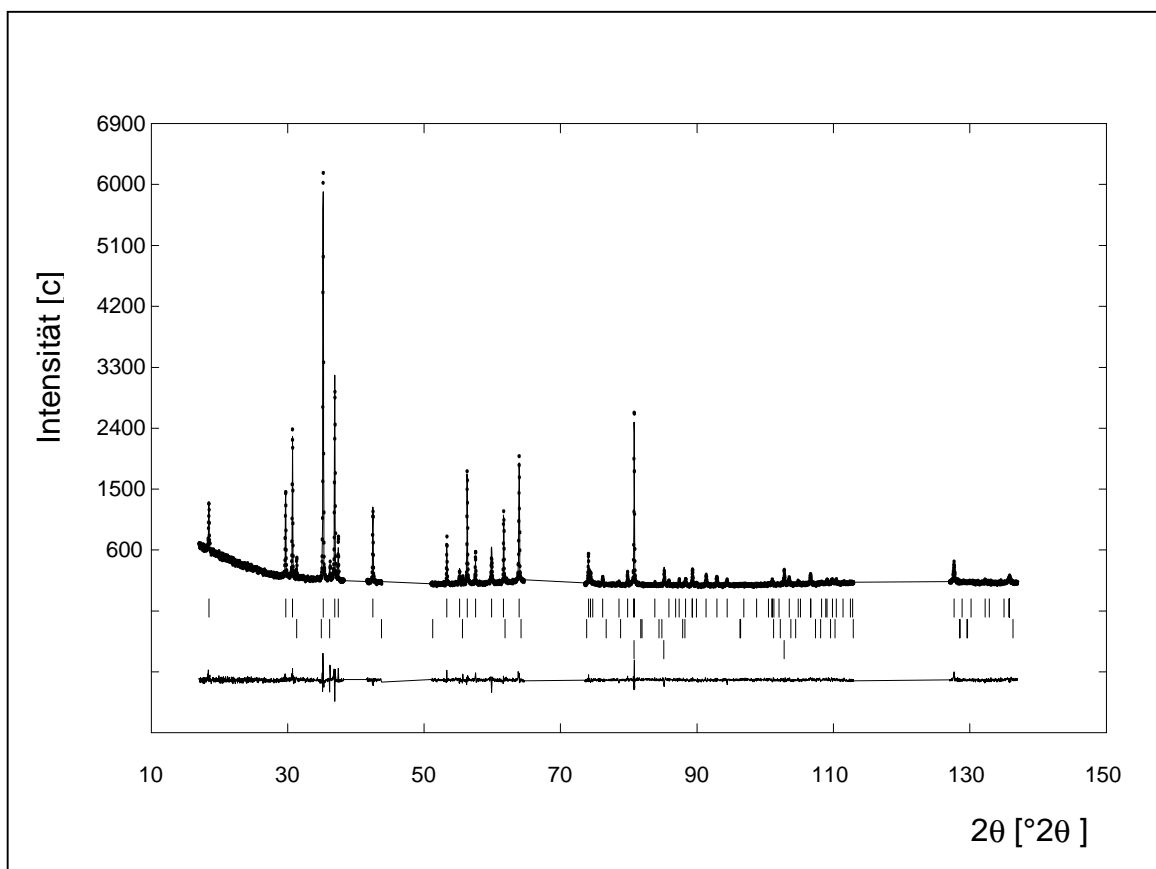


Bild 3.41 Rietveldplot CuCr_2O_4 bei 20°C , Platinlinien teilweise als “excluded regions”, Profil der zusätzlich auftretenden Phase CuCrO_2 mitverfeinert (s.a. Kap. 2)

Bild 3.42 Rietveldplot CuRh₂O₄ bei 550°C, Platinlinien teilweise als “excluded regions”Bild 3.43 Rietveldplot CuCr₂O₄ bei 550°C, Platinlinien teilweise als “excluded regions”, Profil der zusätzlich auftretenden Phase CuCrO₂ mitverfeinert (s.a. Kap. 2)

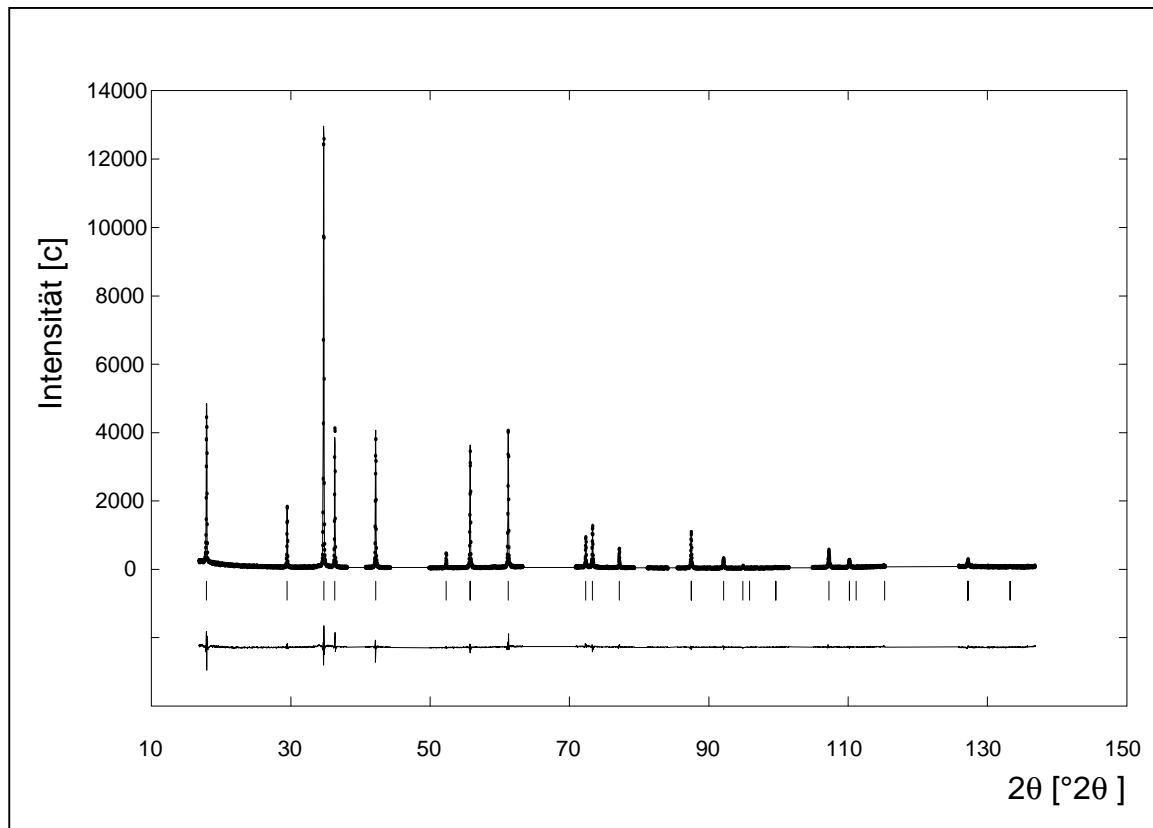


Bild 3.44 Rietveldplot CuRh_2O_4 bei 800°C , Platinlinien teilweise als “excluded regions”

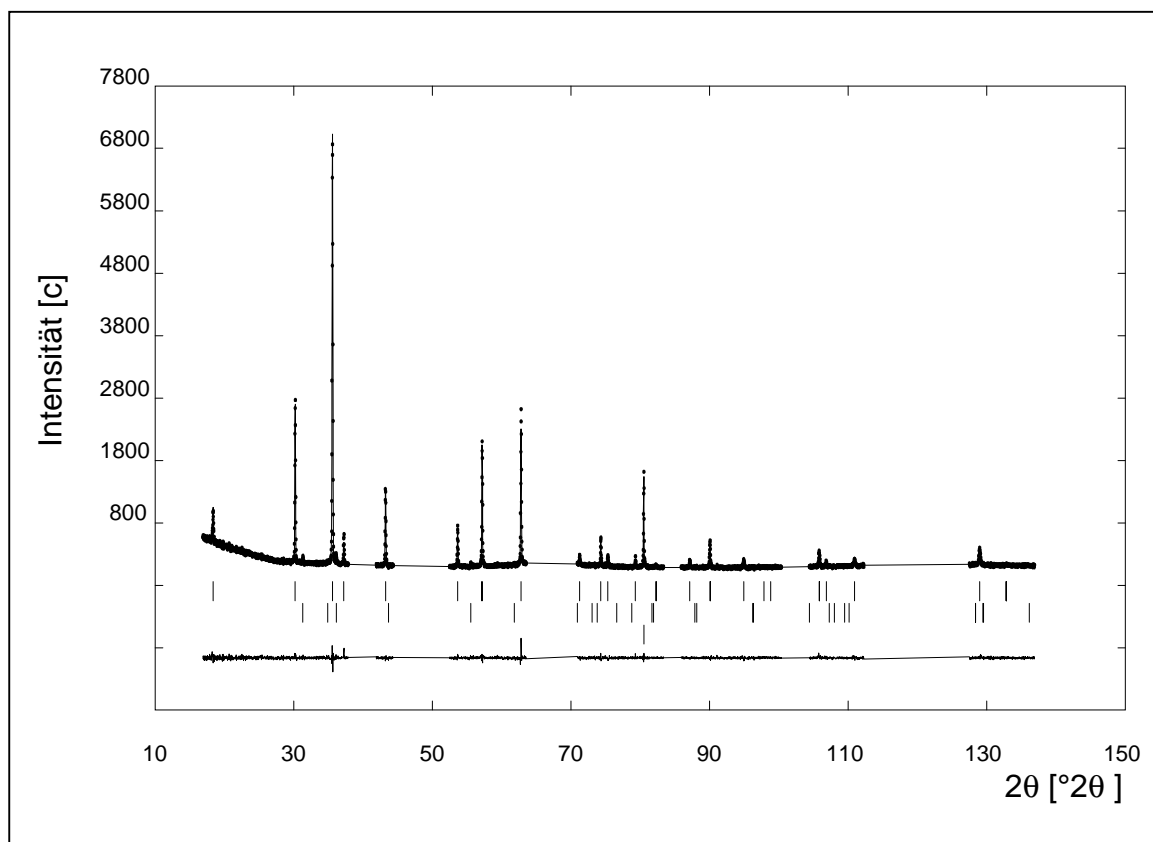


Bild 3.45 Rietveldplot CuCr_2O_4 bei 800°C , Platinlinien teilweise als “excluded regions”, Profil der zusätzlich auftretenden Phase CuCrO_2 mitverfeinert (s.a. Kap. 2)

Wie der Verlauf der Gütekriterien zeigt, sind die Hochtemperatur-Strukturdaten von CuCr₂O₄ vergleichsweise gut abgesichert, während für CuRh₂O₄ zwischen etwa 350° und der Umwandlungstemperatur die Ergebnisse immer unsicherer werden. Ursache hierfür ist das völlig andere Profil der CuRh₂O₄-Röntgenreflexe im Vergleich zu denen von CuCr₂O₄. Während CuCr₂O₄ relativ symmetrische Reflexe mit kurzem Auslauf erzeugt, sind die von CuRh₂O₄ stark asymmetrisch und mit langem Auslauf (Bild 3.46). Die Richtung und Stärke der Asymmetrie ist dabei abhängig von der Indizierung, d.h. es handelt sich bei CuRh₂O₄ um eine anisotrope Reflexasymmetrie. Diese kann derzeit in Rietveldprogrammen noch nicht angepasst werden. Da diese anisotrope Reflexasymmetrie von CuRh₂O₄ mit der Temperatur zunimmt, wird auch die Anpassung immer schwieriger. Erst nach der Phasenumwandlung zeigen die Röntgenreflexe von CuRh₂O₄ eine „normale“ Form und können deutlich besser angepasst werden. Daher sind auch die Gütekriterien der Verfeinerung der kubischen Modifikation bei hoher Temperatur besser als die der Verfeinerung der tetragonalen Modifikation bei Raumtemperatur.

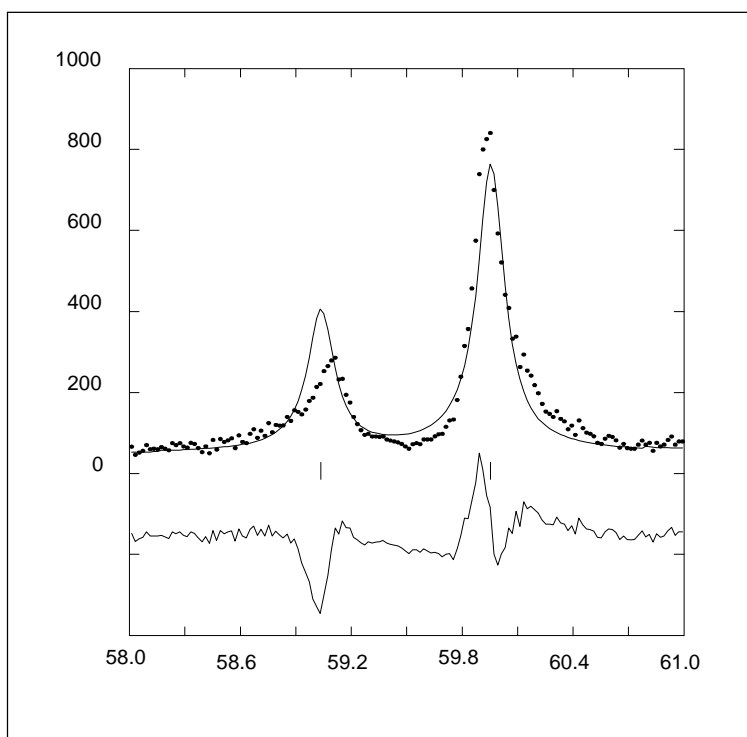


Bild 3.46 Ausschnitt aus dem Rietveldplot von CuRh₂O₄ bei 550°C

Wie der Vergleich der Ergebnisse von ISMUNANDAR et al. für CuRh₂O₄ mit denen dieser Arbeit zeigt, ist die Übereinstimmung solange gut, wie die Gütekriterien noch klein sind. Sobald sie ab etwa 350°C ansteigen, driften auch die Strukturdaten auseinander. ISMUNANDAR et al. setzten für ihre Untersuchungen Neutronenstrahlung ein. Offensichtlich tritt dort das Anpassungsproblem nicht auf, da die Autoren durchgängig kleine Gütekriterien erzielen konnten. Es ist daher nicht auszuschließen, dass das zum Teil starke Auseinanderdriften der Strukturdaten (besonders das der Rh-O-Bindungslängen) auf die mangelhafte Anpassung der Röntgenpulverdaten zurückzuführen ist. Dafür spricht auch, dass aus den Röntgenpulverdaten von CuCr₂O₄ eine ähnliche Temperaturabhängigkeit gefunden wurde, wie von Ismunandar et al. für CuRh₂O₄.

Die Ursache für die anisotrope Reflexasymmetrie von CuRh₂O₄ konnte in dieser Arbeit nicht mehr aufgedeckt werden. Eine mögliche Ursache könnten Spannungen sein, die durch das im Vergleich zu Cr³⁺ deutlich größere Rh³⁺ verursacht werden.

3.2.9 CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 : Abkühlverhalten

Wie die Verläufe der Gitterparameter von CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 unter abkühlenden Bedingungen zeigen, ist die jeweilige Phasenumwandlung vollständig reversibel (Bild 3.47 und Bild 3.48). Die Umwandlung von der Tief- in die Hochform wird bei fallender Temperatur nahezu spiegelbildlich durchlaufen. Am Umwandlungspunkt selbst findet ein Sprung in den Gitterparametern statt, entsprechend auch im Volumen. Nach der Umwandlung wächst die tetragonale a-Achse zunächst deutlich an, ändert sich unterhalb von 400°C aber

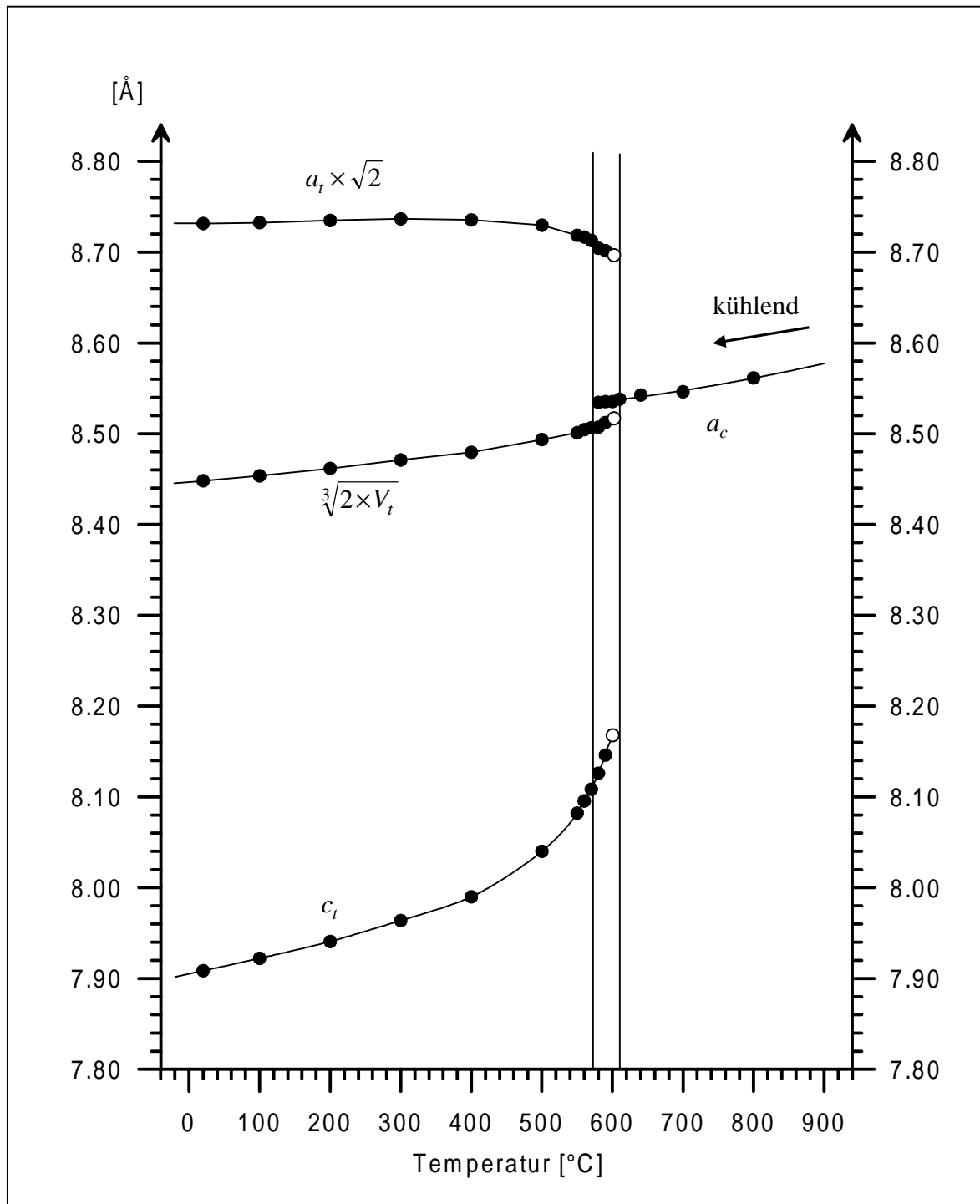


Bild 3.47 Gitterparameter von CuRh_2O_4 zwischen 800° und 20°C , kühlend. Die offenen Kreise repräsentieren Werte, die auf Grund des geringen Phasenanteils bei der entsprechenden Temperatur aus nur jeweils einem Reflex berechnet wurden.

kaum noch (im Falle des CuRh₂O₄ wird die a-Achse in Analogie zum Heizlauf nur unwesentlich kleiner). Die c-Achse zieht sich erst sehr stark zusammen, dann unter 400° deutlich schwächer. Der Vergleich der Umwandlungstemperaturen unter heizenden und kühlenden Bedingungen liefert jeweils eine Hysterese von etwa 25° für CuRh₂O₄ und 35° für CuCr₂O₄. Der Bereich, in dem zwei Phasen nebeneinander vorkommen, ist vergleichbar mit dem aus den Heizläufen (jeweils ca. 40°).

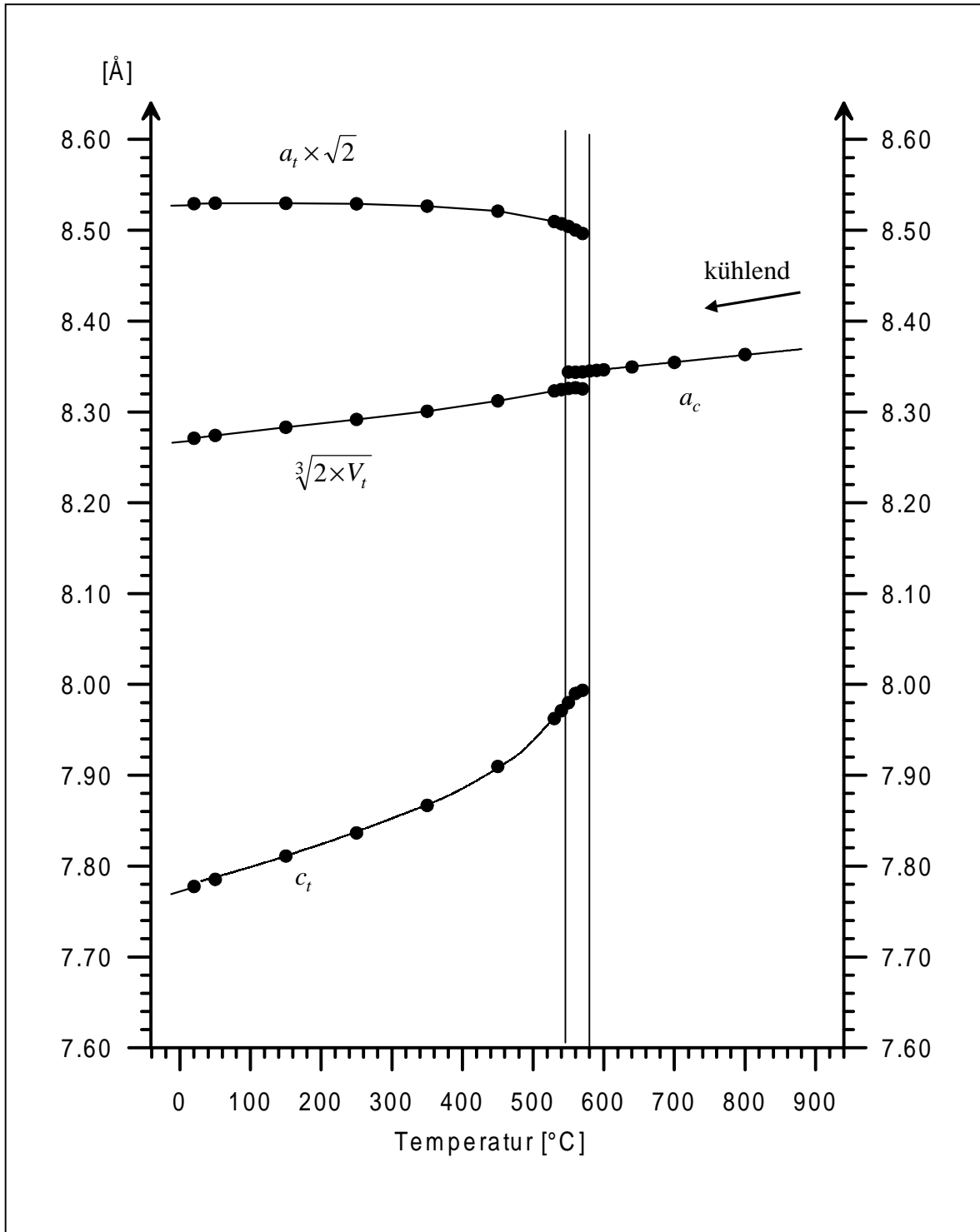


Bild 3.48 Gitterparameter von CuCr₂O₄ zwischen 800° und 20°C, kühlend

Legt man die Gitterparameter der Heiz- und Kühlläufe jeweils in einem Diagramm übereinander, so ist zu erkennen, dass die Verbindungen bei gleicher Temperatur stets die gleichen Gitterparameter aufweisen (Bild 3.49 und Bild 3.50). Die Gitterparameter der Heiz- und der Kühlläufe, jeweils bei der gleichen Temperatur bestimmt, fallen *exakt* zusammen. Die Hysterese der Phasenumwandlung wirkt sich in der Weise aus, dass ein bestimmter Zustandsbereich der Verbindungen durch die Phasenumwandlung, je nach dem ob heizend oder kühlend durchlaufen, übersprungen wird. Dies ist daran zu erkennen, dass sich die aus Heiz- und Kühlläufen bestimmten Gitterparameter im Bereich der Phasenumwandlung gegenseitig ergänzen, d.h. dort wo die Gitterparameter der kubischen Form aus

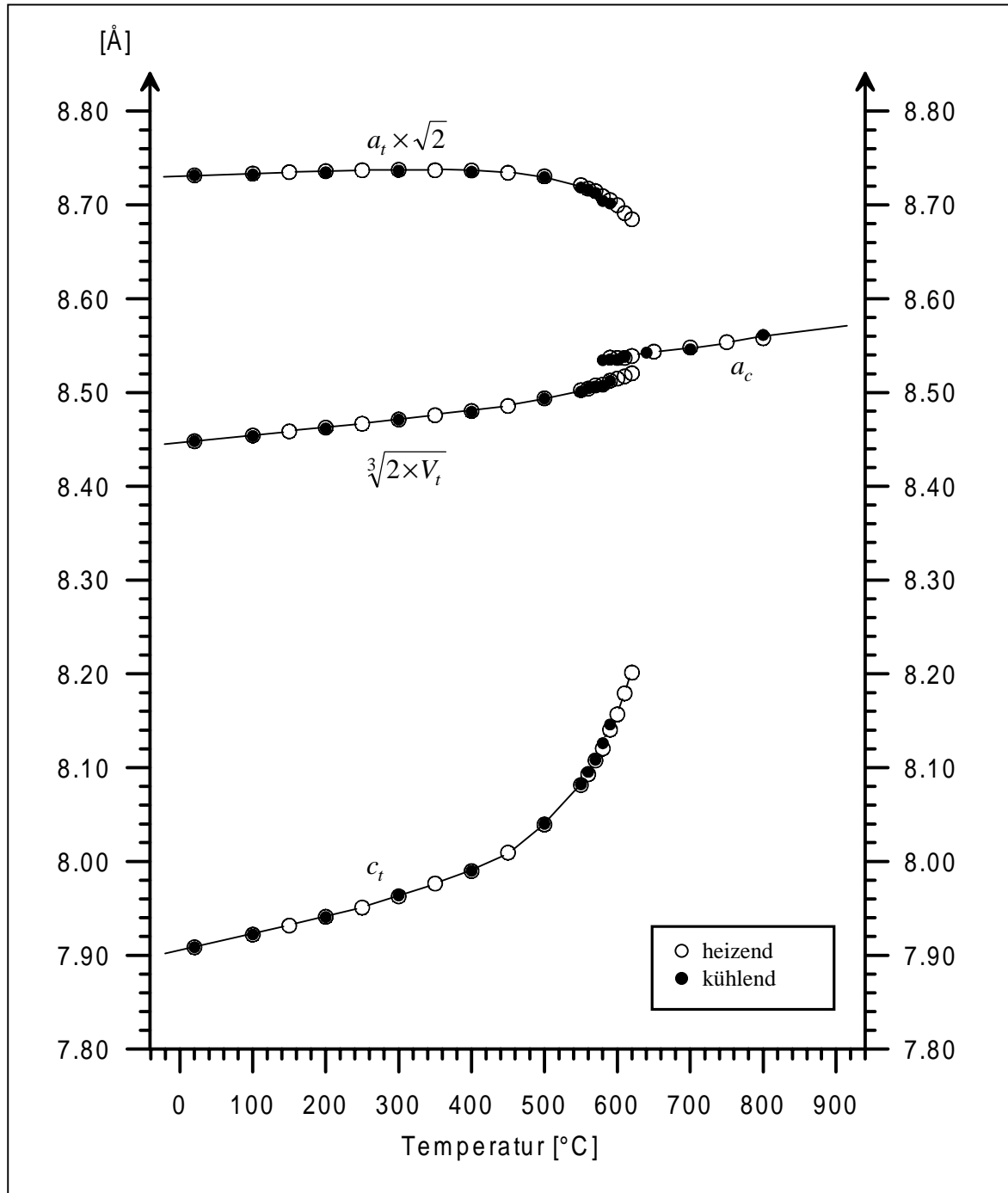


Bild 3.49 Gitterkonstanten von CuRh_2O_4 als Funktion der Temperatur unter heizenden und unter kühlenden Bedingungen im Vergleich

dem Heizlauf beginnen, werden sie durch den Kühllauf zu niedriger Temperatur fortgesetzt und dort, wo die Gitterparameter der tetragonalen Form aus dem Kühllauf beginnen, werden sie durch den Heizlauf zu höheren Temperatur fortgesetzt.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass beide Spinelle ein spontanes und reversibles thermisches Verhalten zeigen. Für eine gegebene Temperatur liegt unabhängig von der thermischen Vorgeschichte jeweils genau *ein einziger* Zustand vor. Dieser Zustand stellt sich jeweils unmittelbar mit der Temperaturänderung ein. Die Hysterese der Phasenumwandlung bedingt aber, dass ein bestimmter Zustand im Bereich der Phasenumwandlung entweder *nur* heizend oder *nur* kühlend erhalten werden kann.

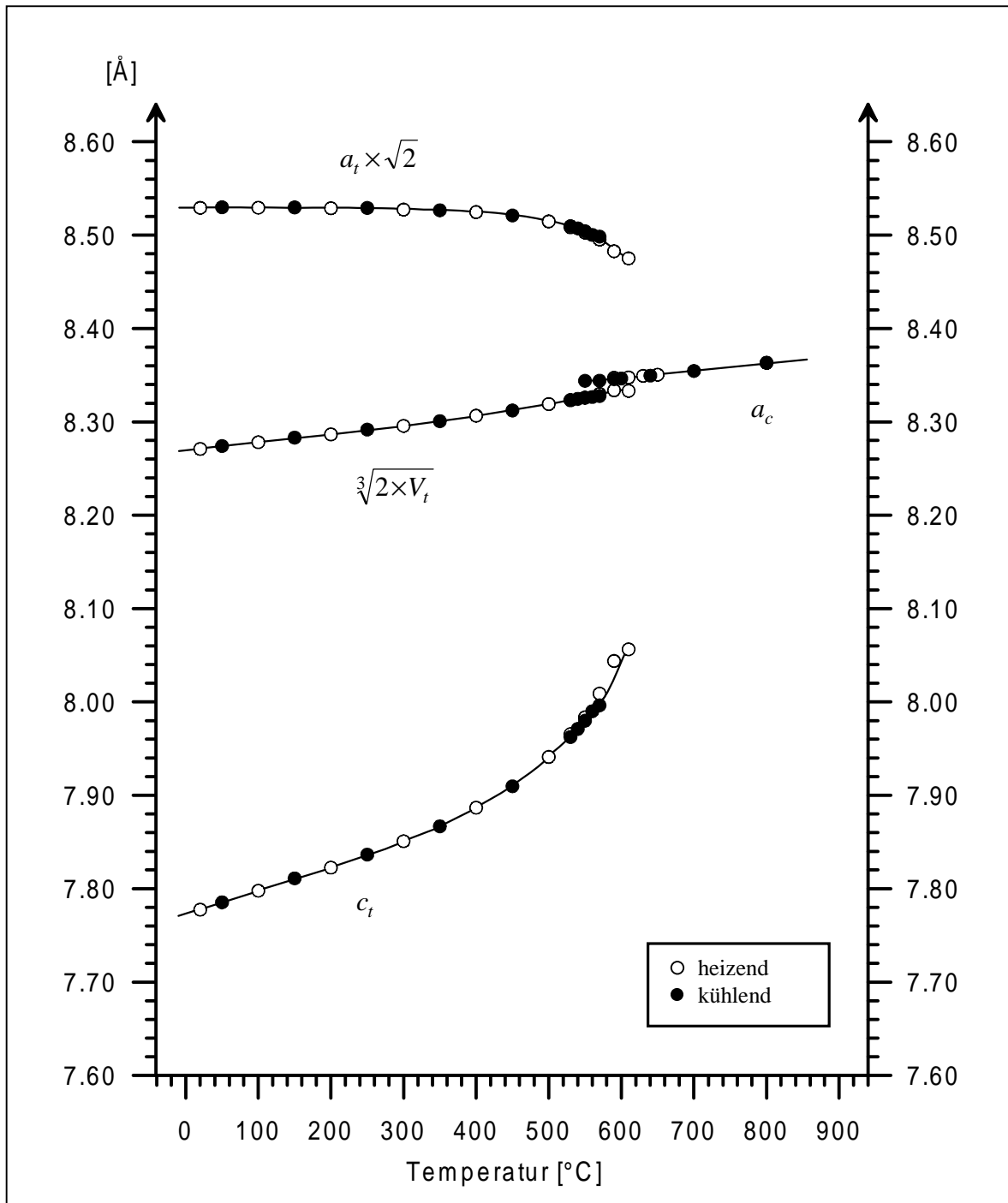


Bild 3.50 Gitterkonstanten von CuCr₂O₄ als Funktion der Temperatur unter heizenden und unter kühlenden Bedingungen im Vergleich

Entsprechend den kristallographischen Achsen ist auch das c/a -Verhältnis bei der gleichen Temperatur immer das gleiche (Bild 3.51), oder es existiert *nur* unter heizenden oder *nur* unter kühlenden Bedingungen. Das spontane und reversible thermische Verhalten der beiden Spinelle zeigt sich auch dadurch, dass es in Abschreckversuchen von CuRh_2O_4 , sowohl in Wasser als auch in flüssigem Stickstoff, nicht möglich war, die kubische Hochform abzuschrecken. In beiden Fällen lag nach dem Versuch die tetragonale Phase vor.

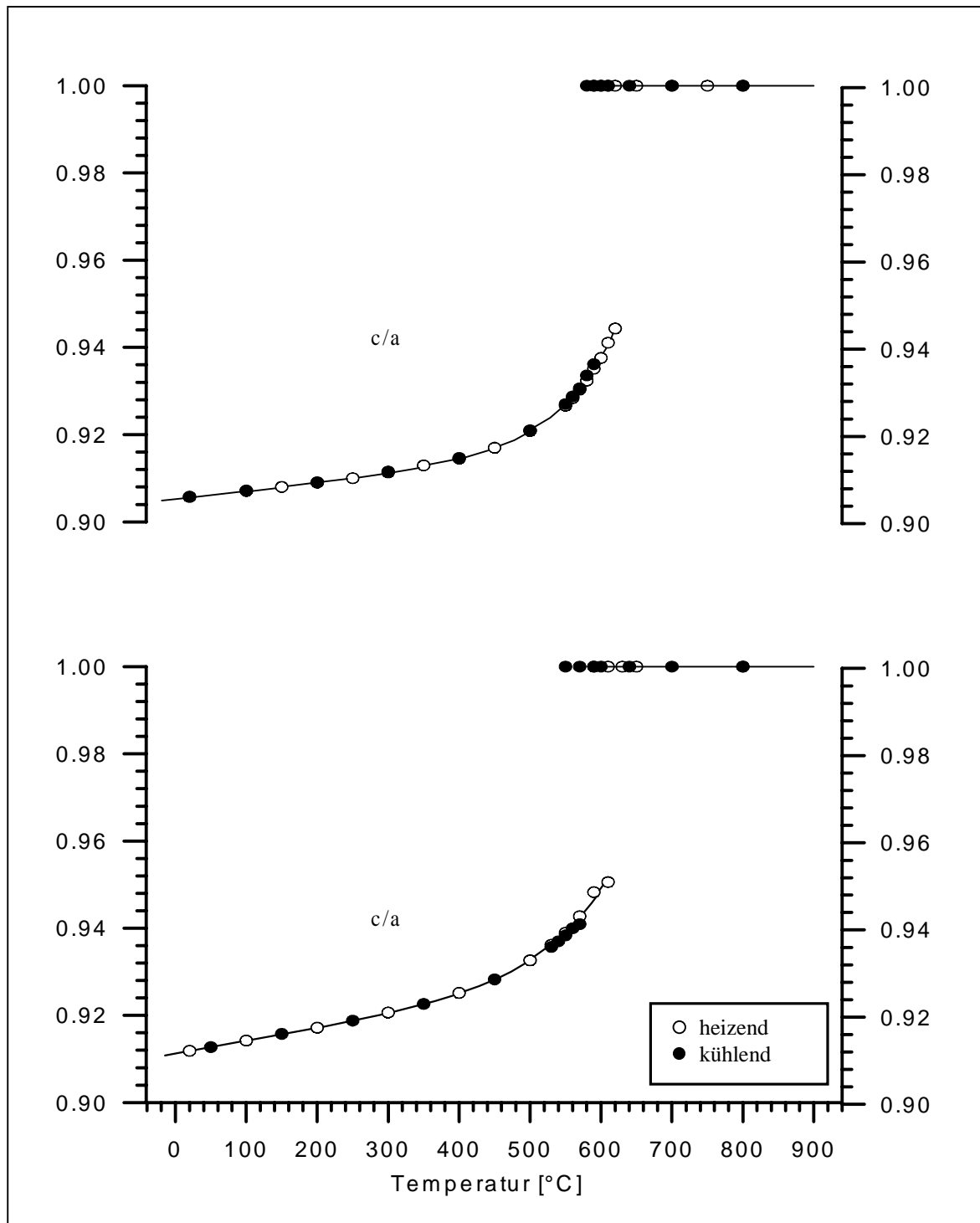


Bild 3.51 c/a -Verhältnis von CuRh_2O_4 (a) und CuCr_2O_4 (b) als Funktion der Temperatur unter heizenden und unter kühlenden Bedingungen im Vergleich

Die strukturelle Analyse der Kühlläufe ergab, dass sich die Cu- und Rh-O-Polyeder in den Spinellen in analoger Weise wie die Gitterparameter verhalten. Beispielhaft ist das am Abkühlverhalten des CuO_4 -Tetraeders in CuCr_2O_4 in Bild 3.52 dargestellt. Auch hier ist zu erkennen, dass man erst durch die Kombination von Heiz- und Kühllauf einen vollständigen Überblick über das thermische Verhalten erhält.

Auf die Darstellung der anderen Polyeder wird verzichtet, sie bringt prinzipiell nichts Neues. Alle zu Grunde liegenden Daten sind im Anhang aufgelistet.

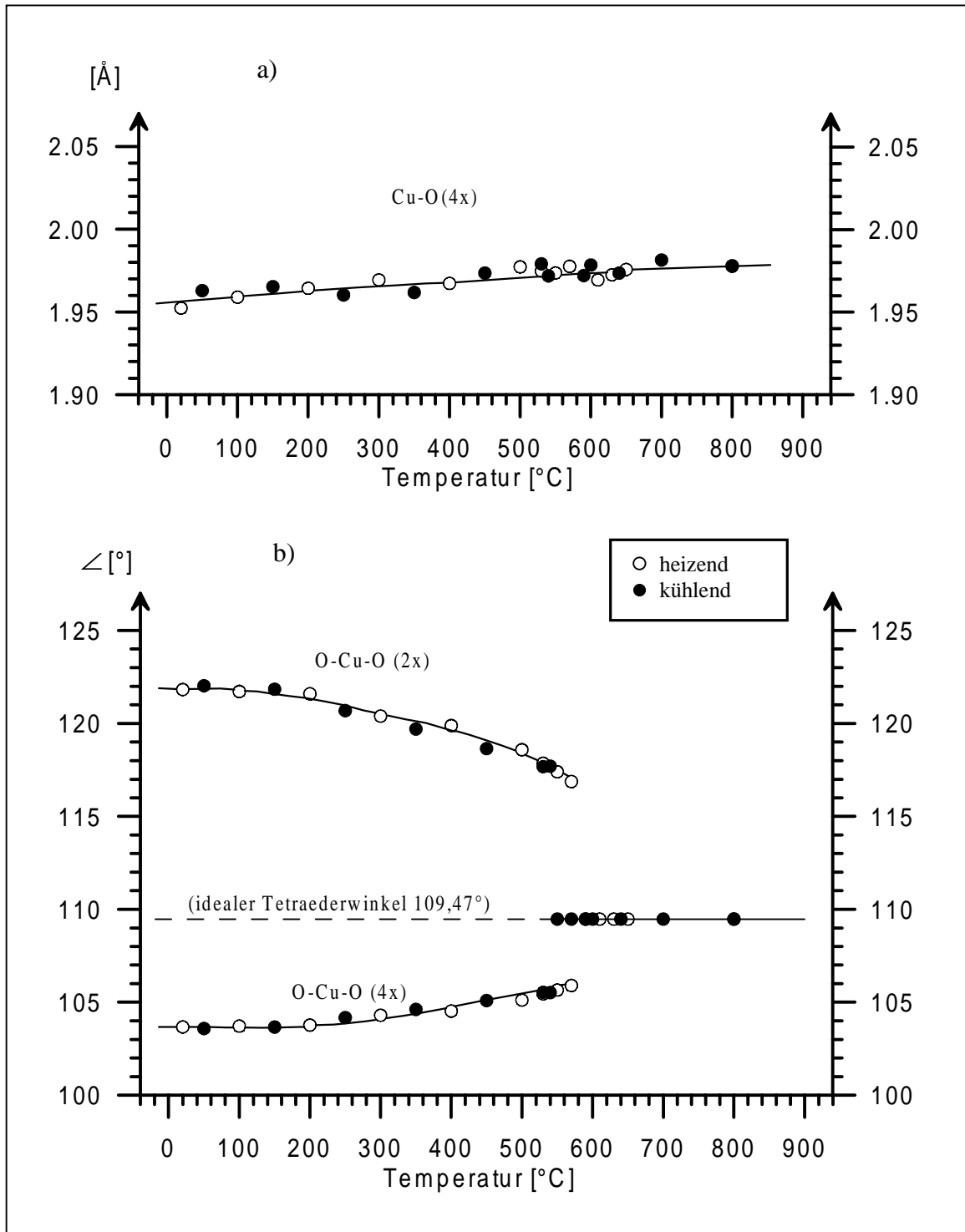


Bild 3.52 Abstand Cu-O (a) und Winkel O-Cu-O (b) in CuCr_2O_4 zwischen 20° und 800°C unter heizenden und unter kühlenden Bedingungen im Vergleich

3.2.10 Strukturelle Diskussion des Phasenübergangs

Während die CuO_4 -Tetraeder in beiden Modifikationen (Tief- und Hochform) eine feste Orientierung im Raum annehmen (die komprimierte Tetraederachse verläuft stets parallel zur tetragonalen c -Achse und senkrecht zu den beiden a -Achsen), kann sich die Orientierung der Rh/CrO_6 -Oktaeder im Raum in beiden Modifikationen ändern, ohne dass die Gesamtsymmetrie verletzt wird. Es können sich daher nicht nur die Winkel *innerhalb* eines Rh/CrO_6 -Oktaeders ändern, sondern auch seine *Ausrichtung im Raum*. Interessant ist hier besonders die Orientierung zur tetragonalen c -Achse: vergleicht man die Stellung eines Oktaeders in der Tiefform mit derjenigen in der jeweiligen Hochform (Bild 3.53) so ist erkennbar, dass seine bei Raumtemperatur stark gegen die tetragonale c -Achse verkippte Längsachse die Tendenz hat, sich mit steigender Temperatur aufrecht zu stellen. Dabei bewegen sich die bei Raumtemperatur noch annähernd in der tetragonalen a_1, a_2 -Ebene liegenden Sauerstoffe aus dieser Ebene heraus.

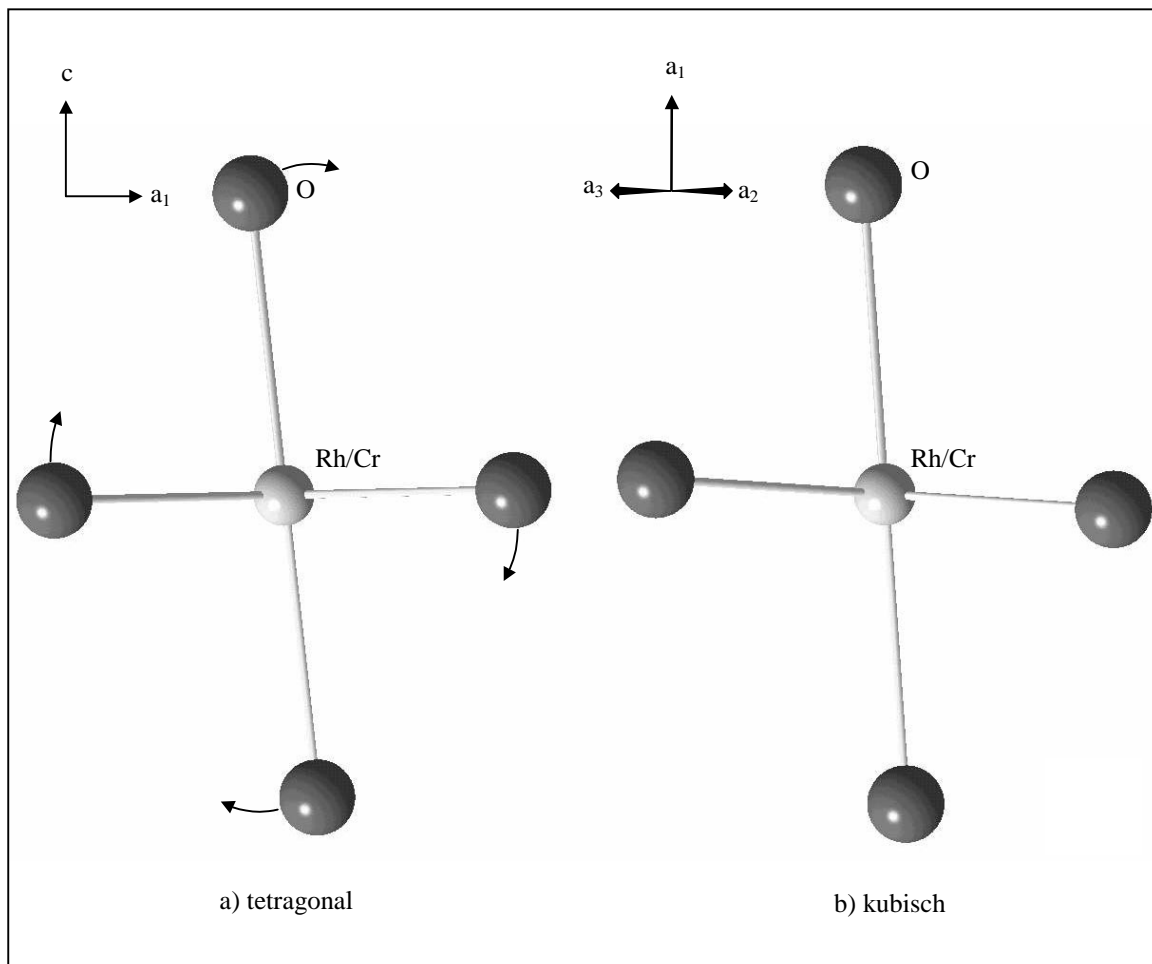


Bild 3.53 Orientierung des Rh/CrO_6 -Oktaeder a) in der tetragonalen Tiefform und b) in der kubischen Hochform der Spinelle CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4

Dreht man den Blickwinkel um 90° , so sieht man, dass die Oktaederachse nur gegen die c, a_2 -Ebene, nicht aber gegen die c, a_1 -Ebene verkippt ist (Bild 3.54)¹. Die Rotation erfolgt also in der c, a_1 -Ebene (bzw. in der c, a_2 -Ebene).

¹ Aus Symmetriegründen existieren genauso Oktaeder, die gegen die c, a_1 -Ebene, nicht aber gegen die c, a_2 -Ebene verkippt sind. Da aber alle Oktaeder sowohl in der Tief-, als auch in der Hochform symmetrieäquivalent sind, genügt hier die Betrachtung eines einzigen.

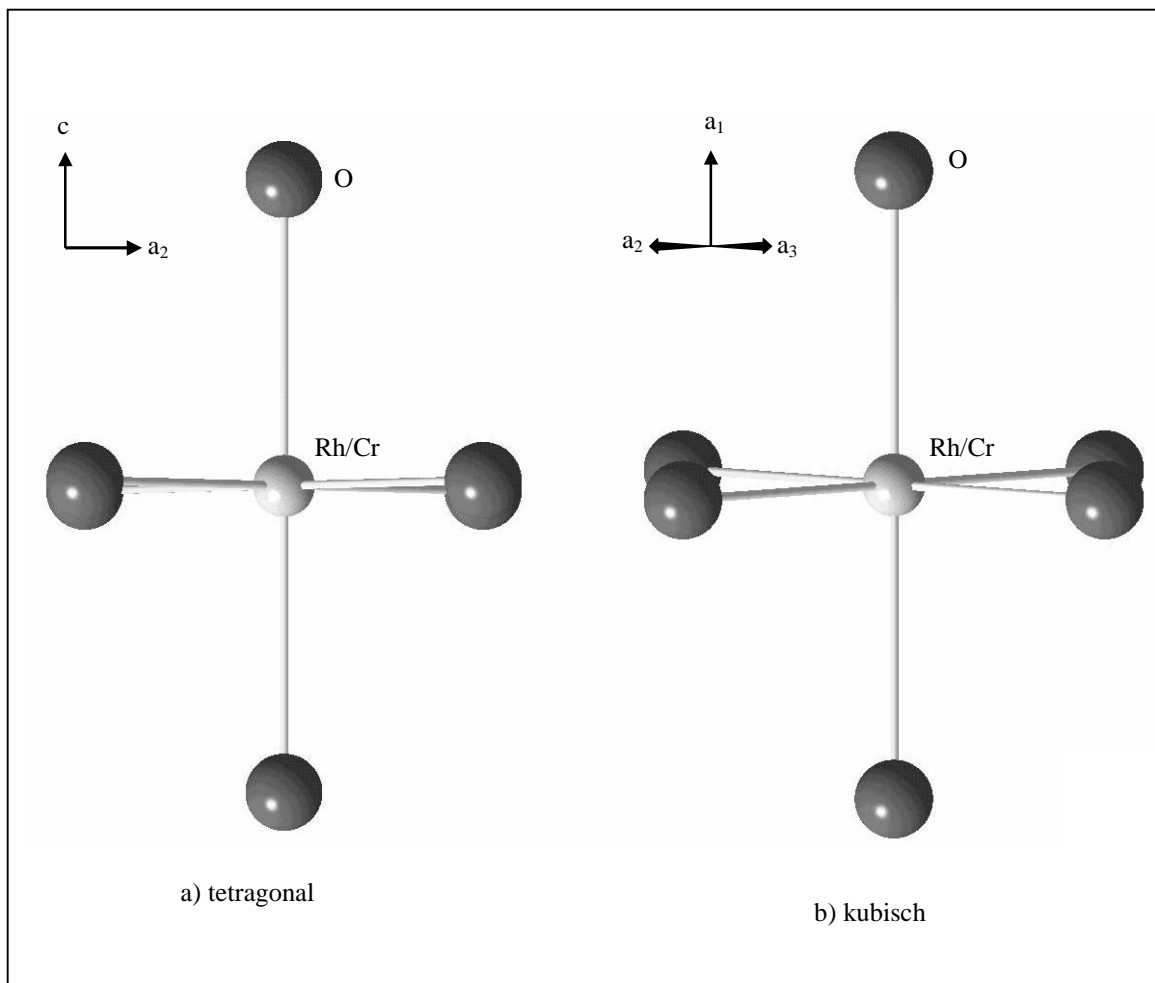


Bild 3.54 Orientierung des Rh/CrO_6 -Oktaeders a) in der tetragonalen Tiefform und b) in der kubischen Hochform der Spinelle CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4

Das Verhalten der einzelnen Rh/CrO_6 -Oktaeder wird verständlich, wenn man die Auswirkung des Jahn-Teller-Effekts des tetraedrisch koordinierten Cu^{2+} auf die Spinellstruktur betrachtet (Bild 3.55 und Bild 3.56). Dazu sind drei Typen der Spinellstruktur zu unterscheiden: a) tetragonaler Spinell (CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 in der Tiefform), b) kubischer Spinell mit dem Sauerstoffparameter $x > 0,25$ (CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 in der Hochform) und c) ideal-kubischer Spinell mit $x = 0,25$ (=ideale Spinellstruktur, nicht verwirklicht). Im Idealspinell bilden die Sauerstoffe eine kubisch-dichteste Sauerstoffpackung, alle Oktaederwinkel sind 90° , alle Tetraederwinkel $109,47^\circ$. In der Projektion entlang der Flächendiagonalen zweier kubischer a-Achsen entspricht die Länge einer Tetraederkante exakt dem Abstand der Oktaederzentren zueinander. Durch die Tendenz des Cu^{2+} die umgebenden Sauerstoffe nicht tetraedrisch, sondern quadratisch-planar anzuordnen, bewegen sich die umgebenden Sauerstoffe auf einer gekrümmten Bahn auf die tetragonale $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ -Ebene zu. Als Konsequenz aus dieser Bewegung werden die Oktaederachsen gegen die tetragonale c-Achse verkippt, wobei die Verkipfung aufeinander folgender und benachbarter Oktaederachsen jeweils gegensätzlich sind. Diese verkippten Oktaederachsen bilden in der Aneinanderreihung einen Zickzackkurs durch die gesamte Struktur. Betrachtet man zwei nebeneinander verlaufende Oktaederketten, so ist an den Stellen, wo das CuO_4 -Tetraeder sitzt, jeweils eine Aufwölbung zu sehen, welche gefolgt wird von einer Verengung an den nicht besetzten Tetraederplätzen der Spinellstruktur.

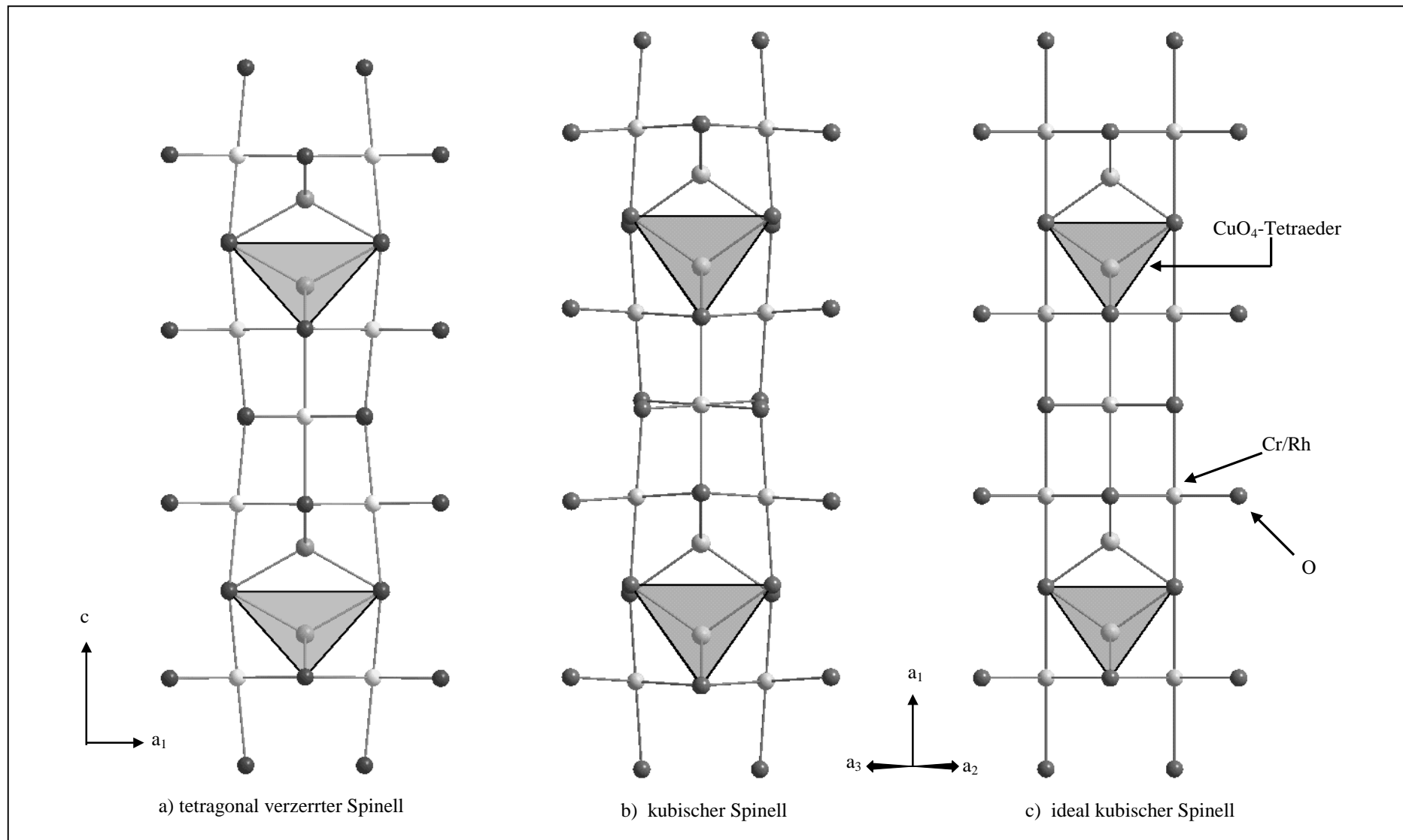


Bild 3.55 Vergleich der tetragonalen Tiefform (a) und der kubischen Hochform (b) mit der ideal-kubischen (c) Spinellstruktur an Hand der Umgebung der Tetraederplätze

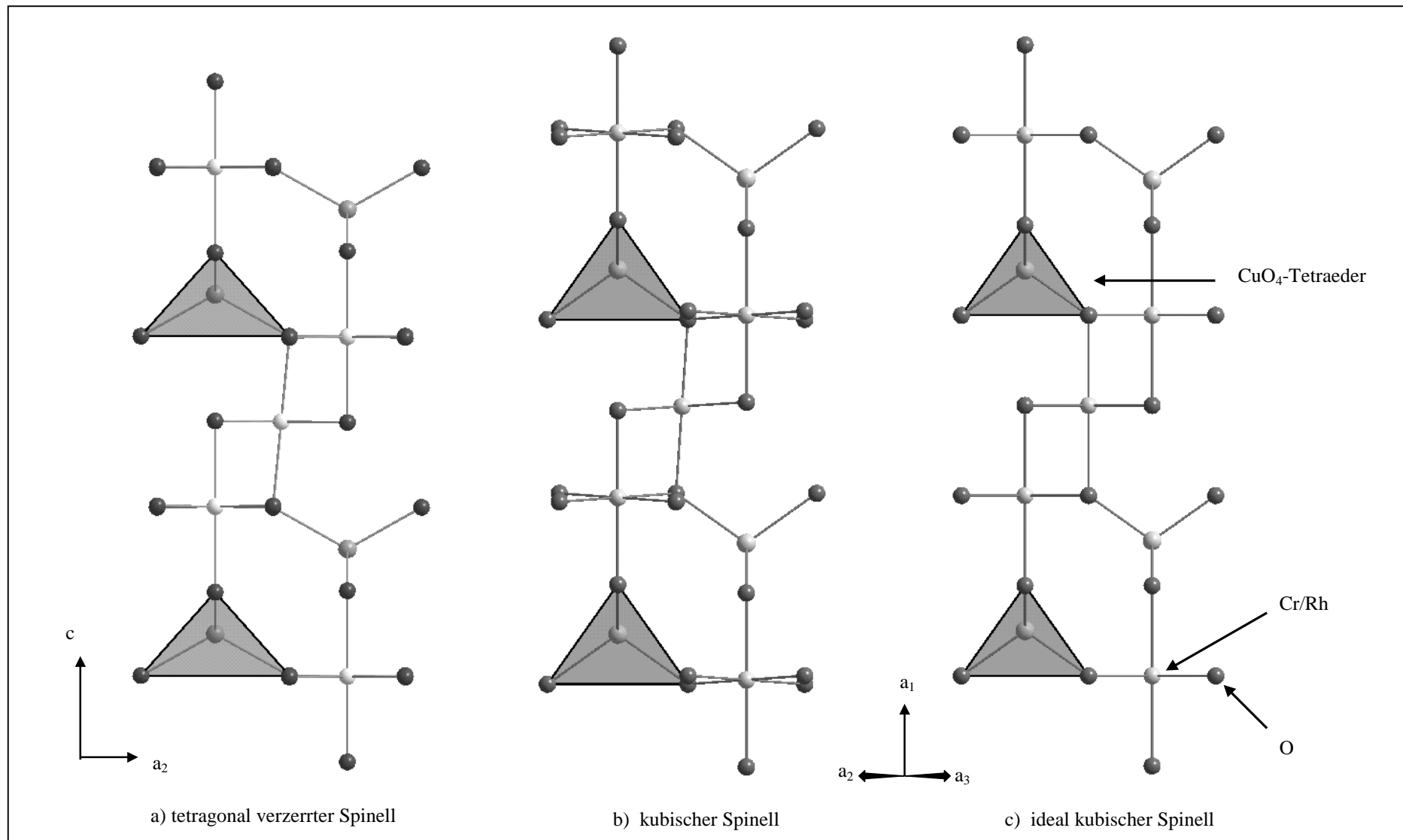


Bild 3.56 Vergleich der tetragonalen Tiefform (a) und der kubischen Hochform (b) mit der ideal-kubischen (c) Spinellstruktur an Hand der Umgebung der Tetraederplätze

3.2.11 Thermoanalytische Untersuchungen der Spinelle

Um das Hochtemperaturverhalten der Spinelle CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 insbesondere im Hinblick auf die tetragonal-kubische Phasenumwandlung näher charakterisieren zu können, wurden beide Verbindungen neben der Hochtemperatur-Röntgenbeugung auch thermoanalytisch untersucht. Dazu wurde sowohl die Differenz-Thermoanalyse (DTA), als auch die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) eingesetzt. Letztere Methode liefert neben der Temperatur einer Phasenreaktion auch deren Wärmeumsatz (s. Kap. 1).

3.2.11.1 DTA-Untersuchungen

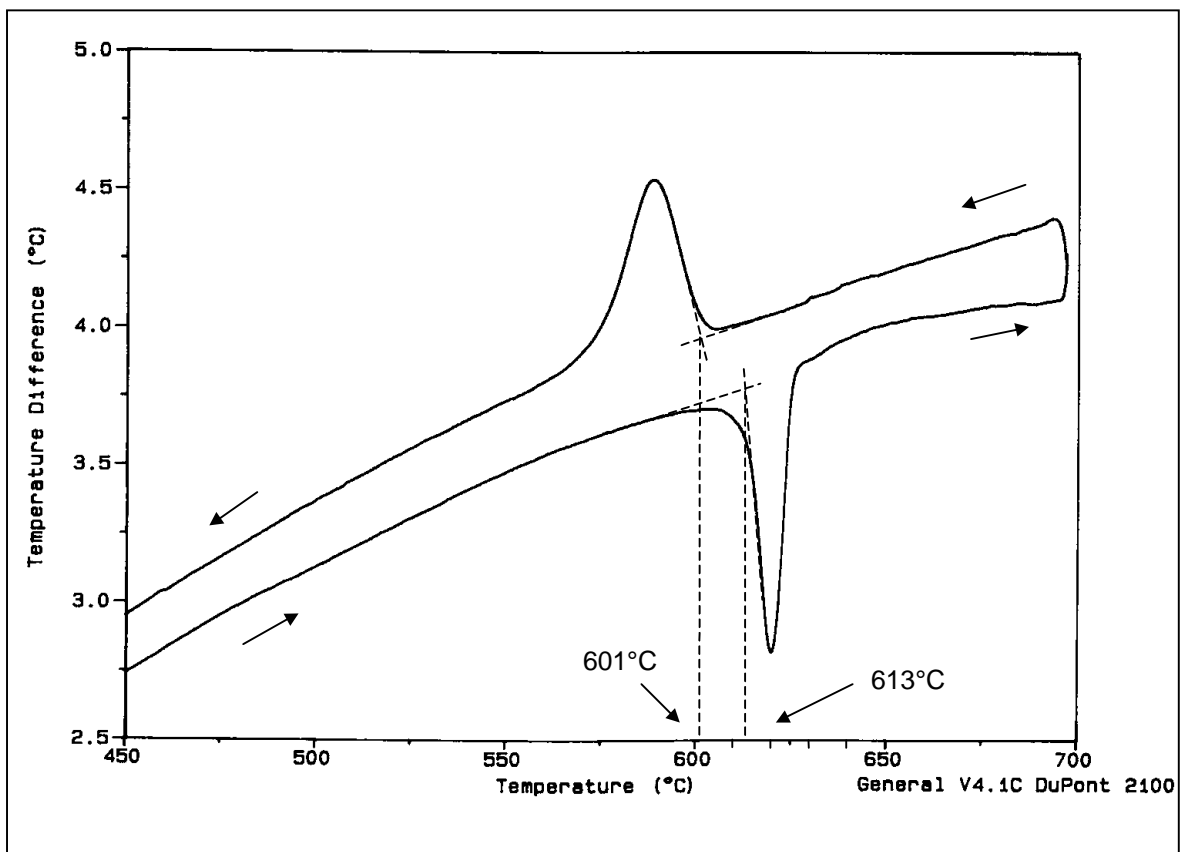
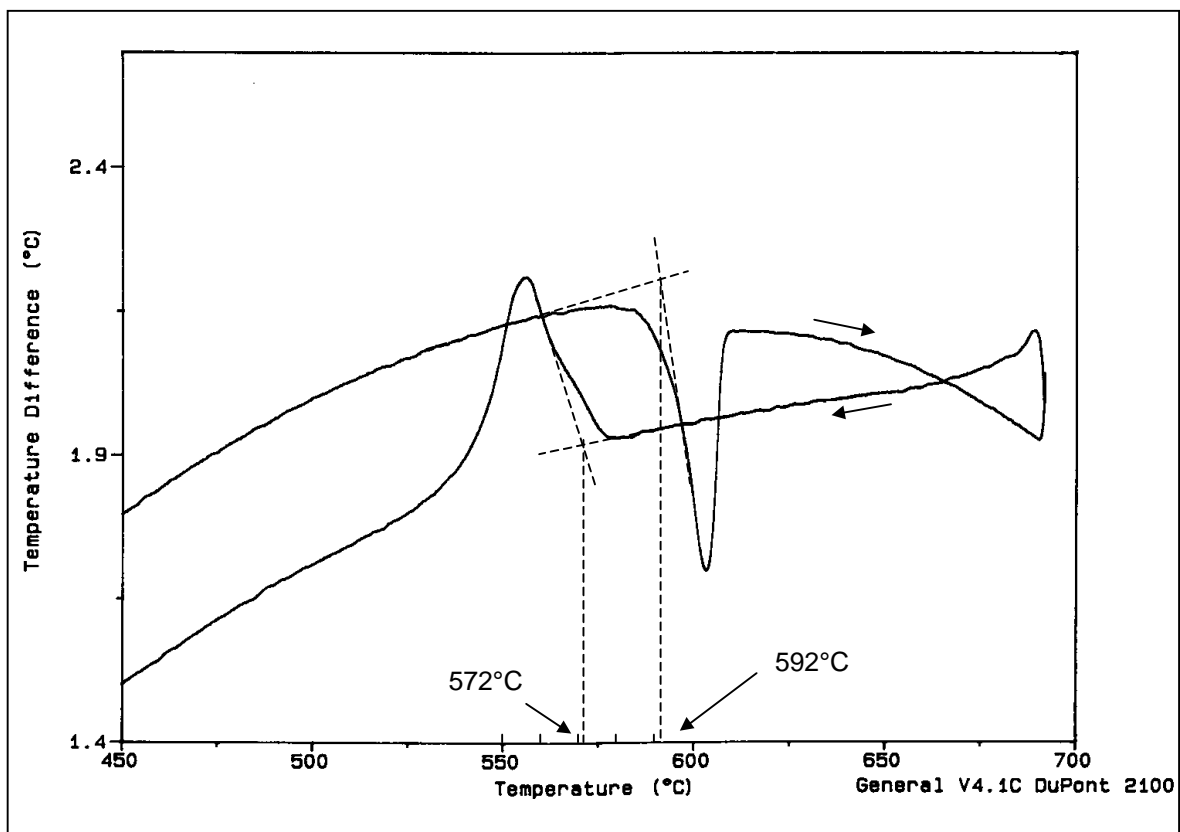
Die DTA-Messung von CuRh_2O_4 in Bild 3.57 (S. 113 oben) zeigt jeweils bei etwa 600°C eine endotherme Reaktion im Heizlauf und eine exotherme Reaktion im Kühllauf. Diese Reaktionen lassen sich eindeutig der tetragonal-kubischen, bzw. kubisch-tetragonalen Phasenumwandlung von CuRh_2O_4 zuordnen. Aus dem extrapolierten Onset der Signale im Heiz- und Kühllauf (Tabelle 3-6) ergibt sich eine Temperatur für die Umwandlung des tetragonalen in den kubischen Spinell von 613°C und für die Rückumwandlung von 601°C . Die Phasenumwandlung besitzt im DTA-Lauf somit eine Hysterese von 12 K.

Wie aus der DTA-Messung von CuCr_2O_4 in Bild 3.58 (S. 113 unten) hervorgeht, finden die jeweilige Hin- und Rücktransformation im Vergleich zu CuRh_2O_4 bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Temperatur für die Umwandlung tetragonal-kubisch liegt bei 592°C , die der Rücktransformation bei 572°C (Tabelle 3-6). Die Phasenumwandlung von CuCr_2O_4 weist somit im DTA-Lauf mit 20 K eine größere Hysterese auf, als die von CuRh_2O_4 .

Tabelle 3-6 Ergebnisse der DTA-Messungen der Spinelle CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4

Verbindung	Heiz- / Kühlrate	Extrapolated Onset [C]		Peak Maximum [C]		Hysterese im Onset [K]
		heizend	kühlend	heizend	kühlend	
CuRh_2O_4	10 K/min	613°	601°	620°	587°	12
CuCr_2O_4		592°	572°	604°	557°	20

In weiteren DTA-Läufen von CuRh_2O_4 zeigte diese Verbindung ein ungewöhnliches Verhalten. Insbesondere im Heizlauf wurde mehrmals an Stelle eines Peaks ein Doppelpak registriert. Die Ursache hierfür ist unklar. In den Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessungen konnte kein dazu passender Effekt (wie z.B. eine Übergangsphase zwischen der Tief- und Hochform) gefunden werden. Eine gerätetechnische Ursache kann nahezu ausgeschlossen werden, da die Messung eines Doppelpaks reproduziert werden konnte und ein direkt im Anschluß aufgenommener Lauf des ICTA-Standards K_2SO_4 einen scharfen Peak bei der entsprechenden Phasenumwandlung zeigte (Bild 3.60). Für CuCr_2O_4 wurde im Gegensatz zu CuRh_2O_4 stets ein einfacher Peak bei der Phasenumwandlung registriert.

Bild 3.57 DTA-Lauf von CuRh_2O_4 : Ausschnitt von 450° bis 700°CBild 3.58 DTA-Lauf von CuCr_2O_4 : Ausschnitt von 450° bis 700°C

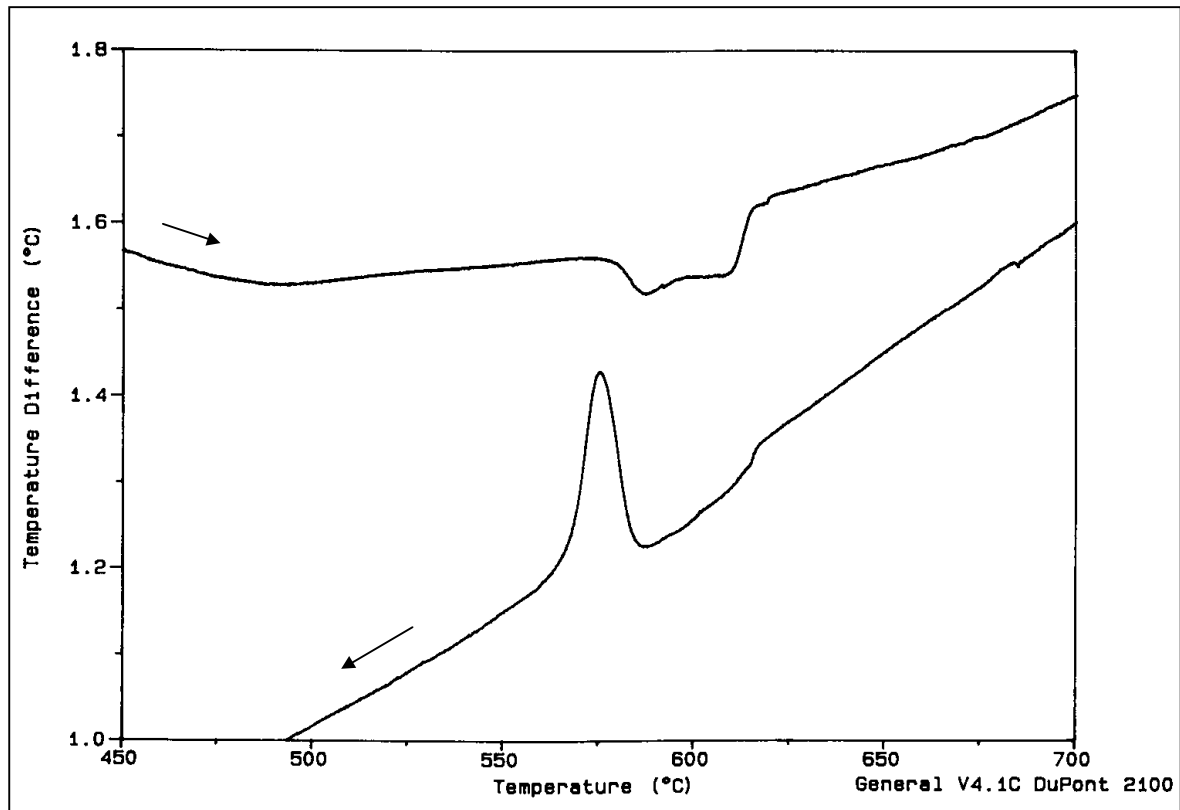


Bild 3.59 DTA-Lauf von CuRh_2O_4 : im Heizlauf wurde an Stelle eines einfachen Peaks ein Doppelpeak registriert, während im Kühllauf nur ein Peak zu sehen ist.

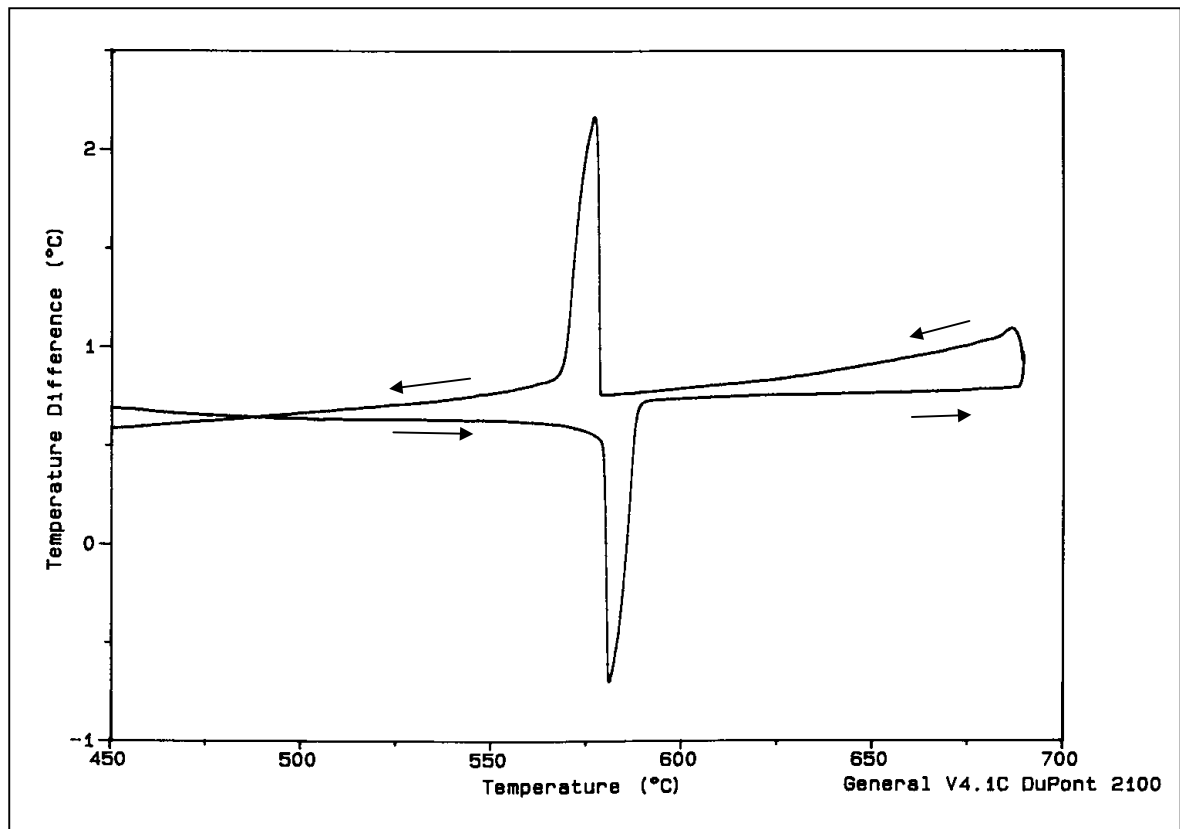


Bild 3.60 DTA-Lauf des ICTA-Standards K_2SO_4 (genaue Auswertung s. Kap. 1)

Die Spinelle CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ bilden eine lückenlose Mischkristallreihe (s. Kap. 2). NEININGER (1991), TOVAR (1994) und diese Arbeit zeigen mittels thermischer Analyse und röntgenographisch, dass auch die Mitglieder dieser Mischkristallreihe eine tetragonal-kubische Phasenumwandlung durchlaufen. Dabei steigt die Umwandlungstemperatur mit dem Mischungsverhältnis. Das Maximum liegt etwa bei 700°C (Bild 3.61).

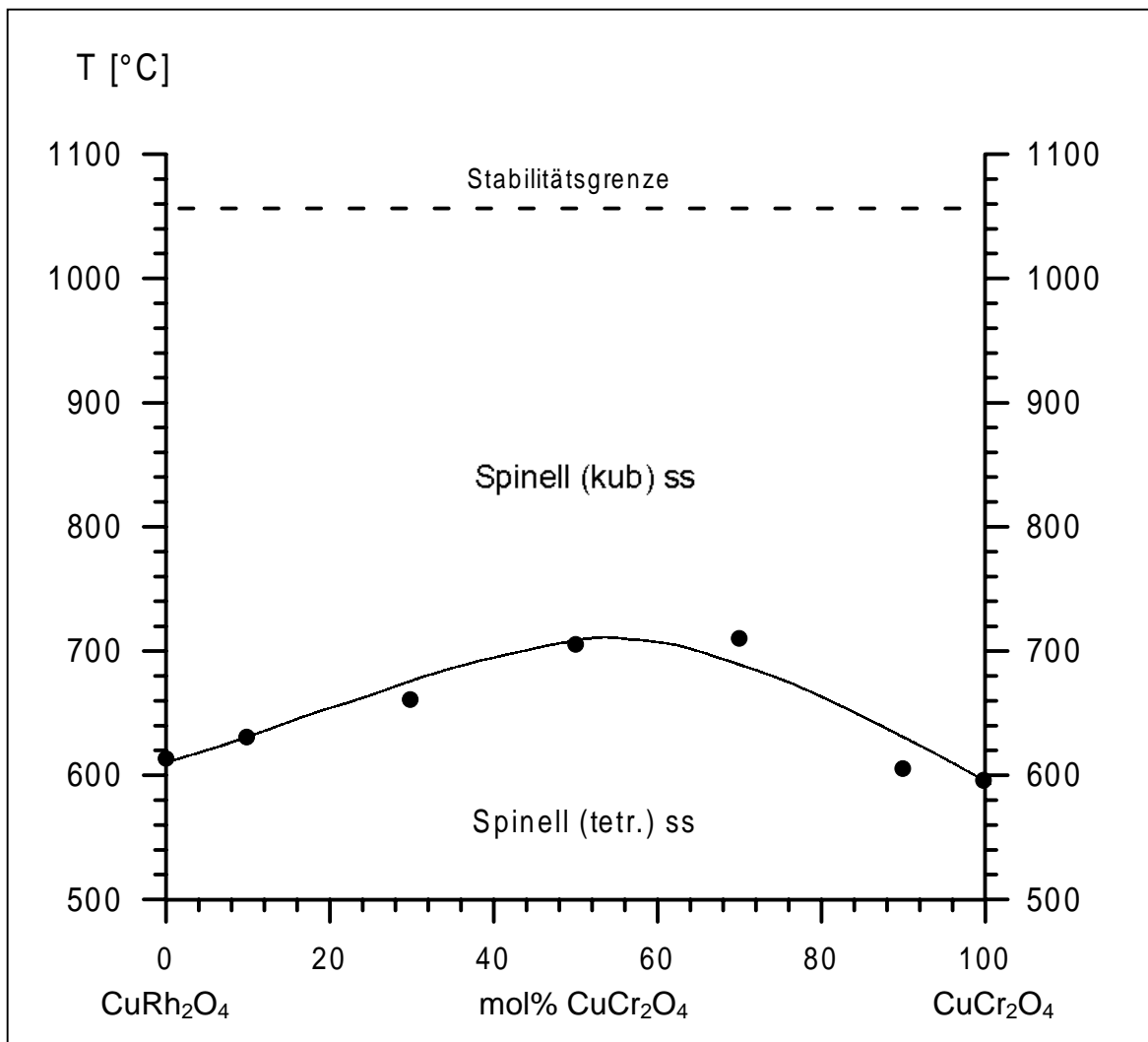


Bild 3.61 DTA-Untersuchungen an Proben der Mischkristallreihe CuRh₂O₄-CuCr₂O₄ (NEININGER (1991) und diese Arbeit)

3.2.11.2 DSC-Untersuchungen

Um die bei der Phasenumwandlung umgesetzte Reaktionswärme bestimmen zu können, wurden DSC-Messungen für die beiden Spinelle CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ angefertigt (Bild 3.62 und Bild 3.63). Aus den Signalen der jeweiligen Heizläufe ergibt sich für CuRh₂O₄ eine Reaktionswärme von etwa 10,4 J/g, was 3,5 kJ/mol entspricht; für CuCr₂O₄ wurden 11,0 J/g ermittelt, entsprechend 2,5 kJ/mol (Tabelle 3-7, S. 117). Auf ein Mol bezogen, liefert somit die tetragonal-kubische Phasenumwandlung in CuRh₂O₄ eine um den Faktor 1,4 größere Reaktionswärme als CuCr₂O₄. Die aus den extrapolierten Onsets ermittelten Temperaturen für den tetragonal-kubischen Phasenübergang liegen mit 607°C für CuRh₂O₄ bzw. 589°C für CuCr₂O₄ sehr nahe bei den aus den DTA-Messungen ermittelten Umwandlungstemperaturen.

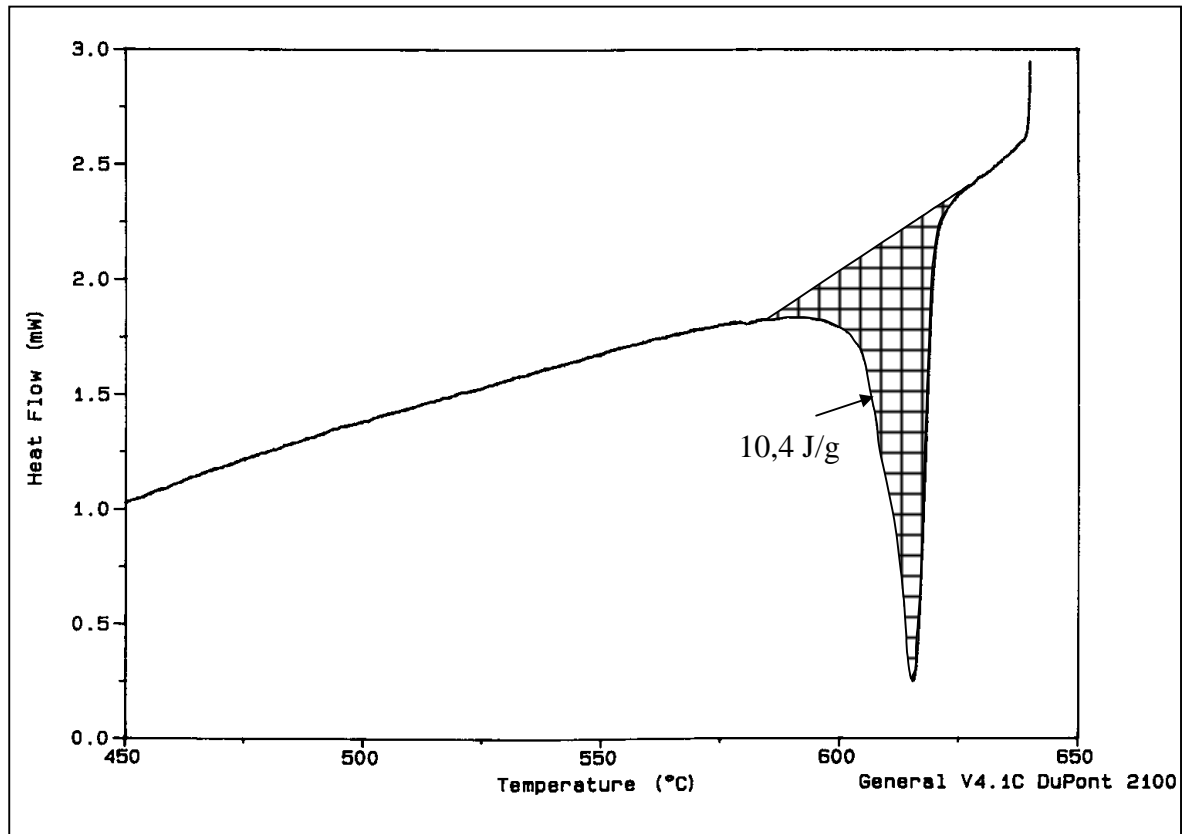
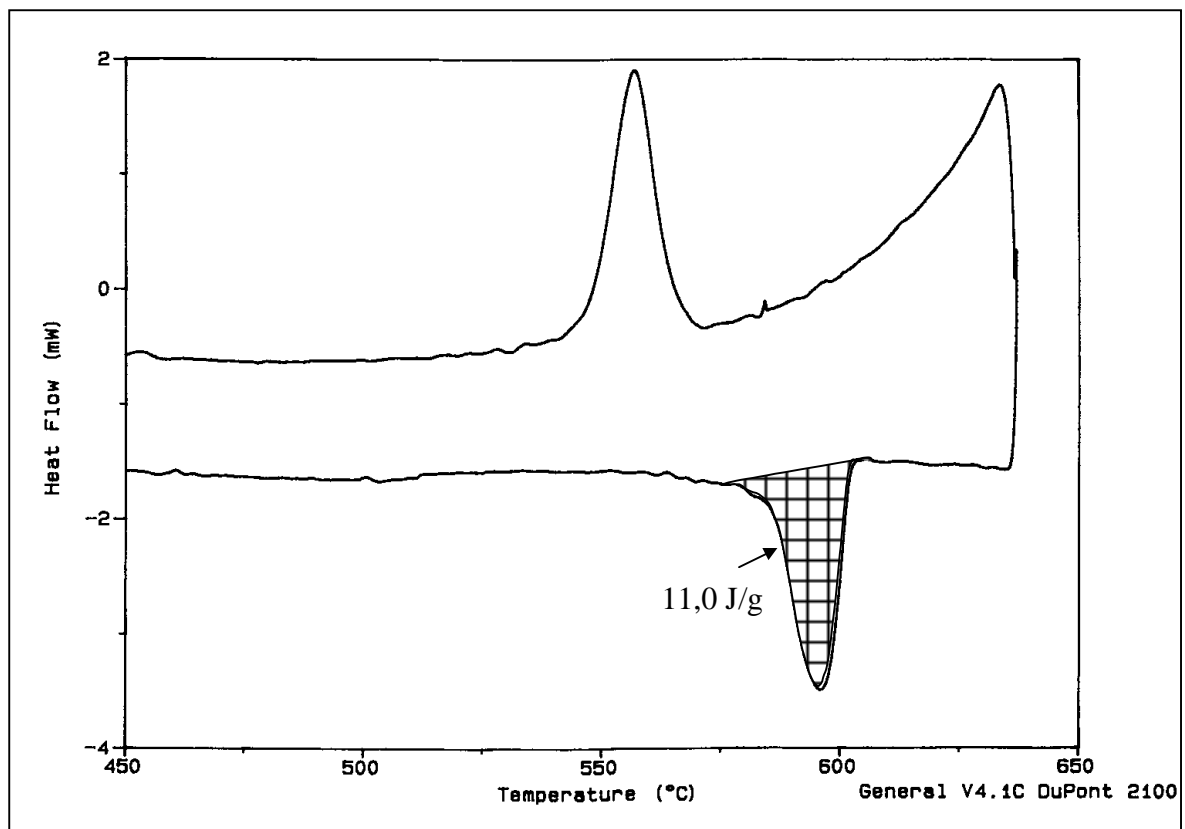
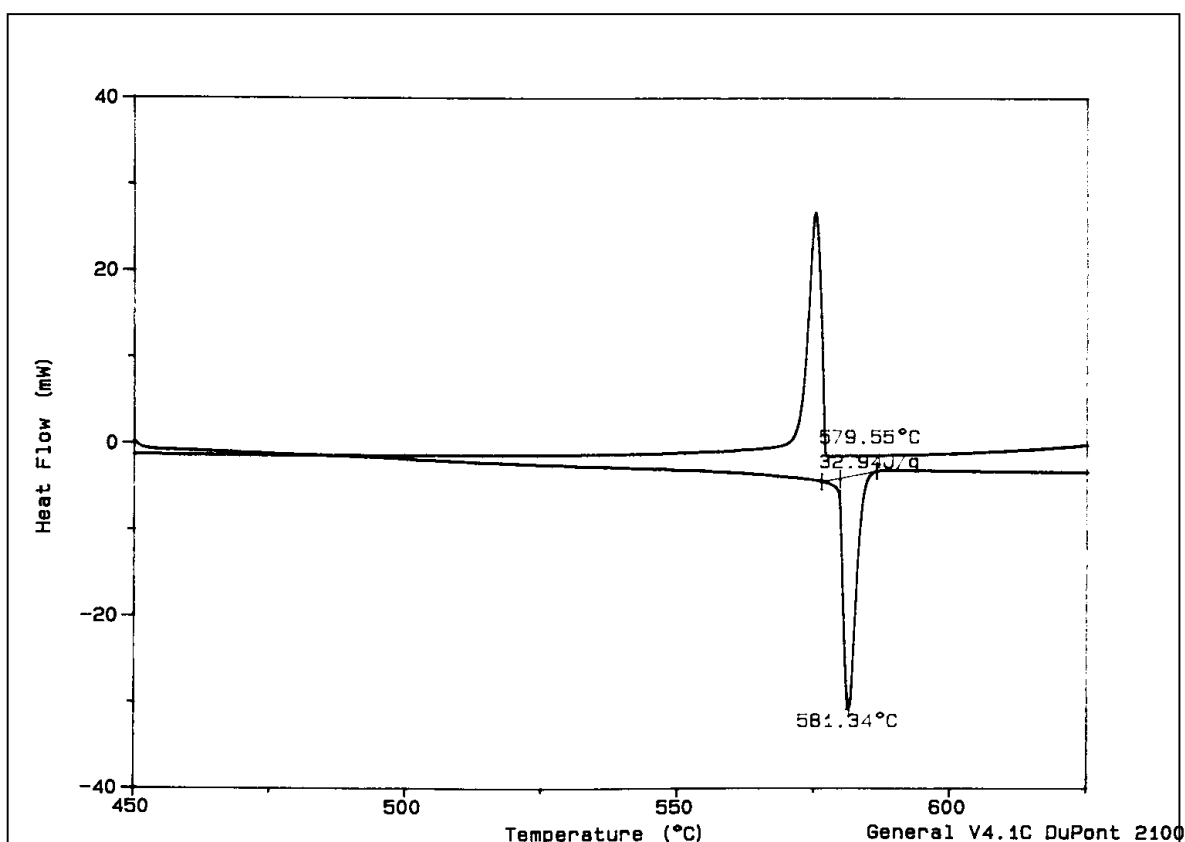
Bild 3.62 DSC-Heizlauf von CuRh_2O_4 : Ausschnitt von 450° bis 650°CBild 3.63 DSC-Heizlauf von CuCr_2O_4 : Ausschnitt von 450° bis 650°C

Tabelle 3-7 Mit der DSC ermittelte Umwandlungstemperaturen und Reaktionsenthalpien

Verbindung	Heizrate	e.o. [°C]	ΔH [kJ/mol]	Fehlerabschätzung
CuRh ₂ O ₄	10 K/min	607°	3,5	± 0,2
CuCr ₂ O ₄		589°	2,5	± 0,2

Zur Abschätzung der Genauigkeit wurde ein DSC-Lauf von K₂SO₄ aufgenommen (Bild 3.64). Für K₂SO₄ sind sowohl die Umwandlungstemperatur (s. Kap. 1), als auch die Enthalpie des Phasenübergangs gut bekannt (BREUER und EYSEL, 1982). Die ermittelte Umwandlungstemperatur von 580°C stimmt gut mit dem Referenzwert der ICTA von 582°C überein. Die Reaktionsenthalpie von K₂SO₄ wurde mit 5,7 kJ/mol ermittelt und stimmt praktisch mit dem von Breuer und Eysel angegebenen Wert von 5,76 kJ/mol überein.

Bild 3.64 DSC-Lauf von K₂SO₄: Ausschnitt von 450° und 625°C

Im Vergleich mit den Phasenumwandlungen anderer Verbindungen (Tabelle 3-8) wird beim Modifikationswechsel von CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ nur eine geringe Energie frei bzw. verbraucht. Hier zeigt sich der dilatative Charakter der Umwandlung, bei der keine Neukonstruktion der Struktur stattfindet, sondern nur eine kleine Verschiebung der Atome.

Tabelle 3-8 Umwandlungsenthalpien von Phasenumwandlungen (BREUER & EYSEL, 1982)

Verbindung	KNO ₃	KClO ₄	Ag ₂ SO ₄	CsCl	K ₂ CrO ₄
Temperatur [°C]	128,7	299,4	426,4	476	668
ΔH [kJ/mol]	5,1	14,5	15,9	2,9	6,8

3.3 CaCuGe₂O₆ (Pyroxen-Typ)

3.3.1 Übersicht

Die Verbindung CaCuGe₂O₆ (PDF-Nr. 34-274) kristallisiert bei Raumtemperatur in einer stark verzerrten Pyroxenstruktur, Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterparameter sind $a = 10,198 \text{ \AA}$, $b = 9,209 \text{ \AA}$, $c = 5,213 \text{ \AA}$ und $\beta = 105,73^\circ$ (BEHRUZI et al., 1986).

Ca²⁺ nimmt eine unregelmäßige 7+1-Koordination ein, Cu²⁺ ist von einem gestreckten Jahn-Teller-Oktaeder umgeben. Ge⁴⁺ ist zur Hälfte tetraedrisch, zur Hälfte trigonal-bipyramidal (3+2) koordiniert. Die GeO₄-Tetraeder bilden Tetraederketten Ge₂O₆, die GeO₅-Bipyramiden bilden Schichten Ge₄O₁₂. Beide Schichten wechseln sich entlang der monoklinen a-Achse ab (Bild 3.65).

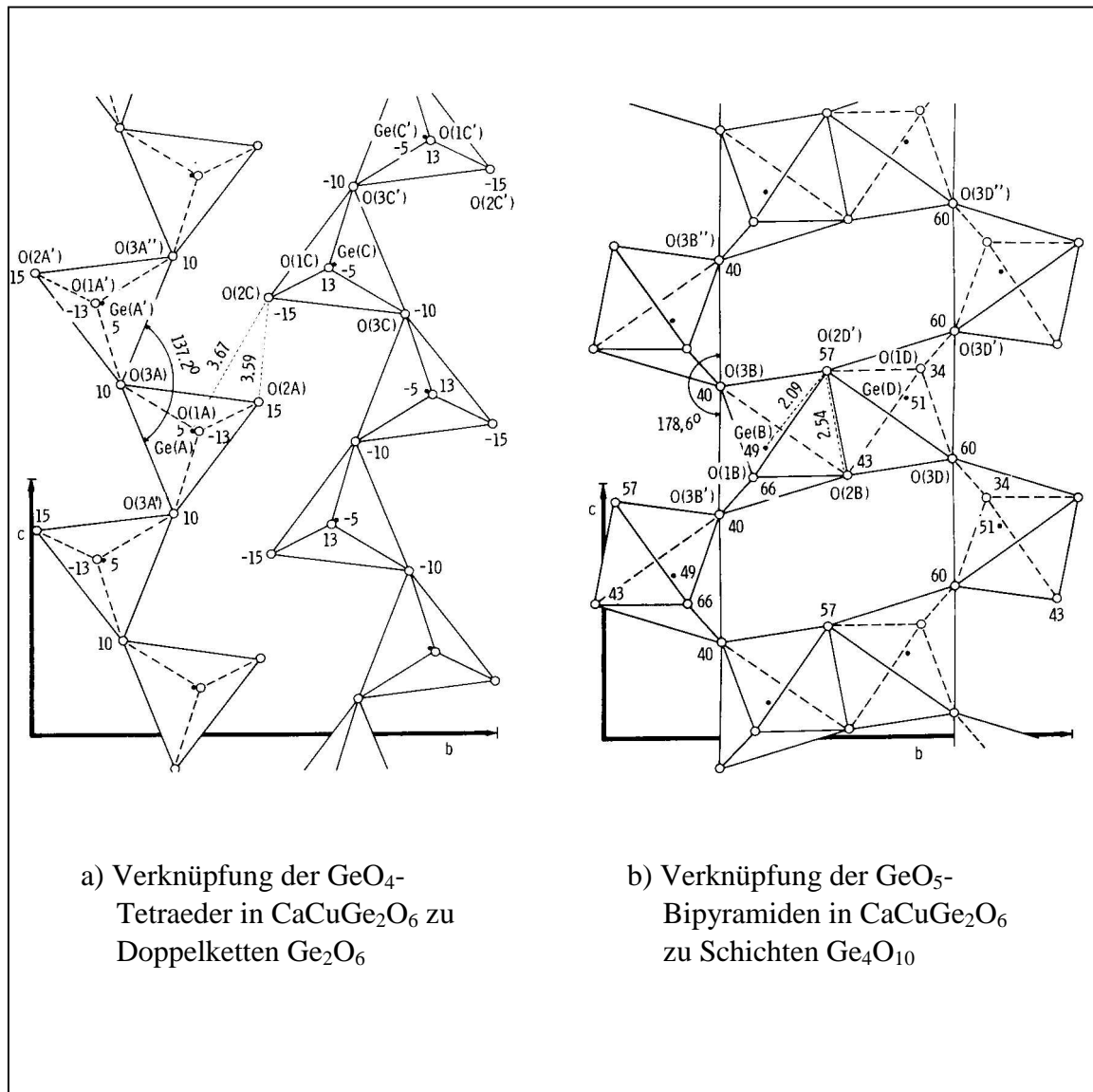


Bild 3.65 Verknüpfung der GeO_n-Polyeder in CaCuGe₂O₆ (aus BEHRUZI et al., 1986).

Oberhalb von 300°C findet eine Phasenumwandlung statt (BREUER et al., 1986). Nach Autorenangabe kristallisiert die Hochtemperaturmodifikation, im Folgenden als β -CaCuGe₂O₆ bezeichnet (PDF-Nr. 34-275), in der Raumgruppe $P2_1/n$.

3.3.2 Gitterparameter

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenbeugungsexperimenten als Funktion der Temperatur wurde der Phasenübergang bei etwa 400°C gefunden (Bild 3.66). Die Linienverschiebung in den Hochtemperatur-Diffraktogrammen lassen bereits auf deutliche Änderungen der Gitterparameter beim Phasenübergang schließen. Trägt man die Gitterparameter gegen die Temperatur auf (Bild 3.67, S. 121), so ist zu erkennen, dass die monokline a-Achse fast unverändert die Phasenumwandlung durchläuft, während die b- und c-Achse sowie der monokline Winkel β einen deutlichen Sprung machen. Mit etwa +3% macht die c-Achse dabei den größten Sprung.

3.3.3 Die Struktur von β -CaCuGe₂O₆

Die Hochtemperaturstruktur von CaCuGe₂O₆ (Bild 3.68, S. 122) konnte in dieser Arbeit aufgeklärt werden. Da bereits α -CaCuGe₂O₆ eine starke Verwandtschaft zur Diopsidstruktur aufzeigt, lag die Vermutung nahe, dass durch die Phasenumwandlung β -CaCuGe₂O₆ die Diopsid-Struktur annimmt. Als Startmodell für die Strukturverfeinerung von β -CaCuGe₂O₆ wurde daher die Struktur des Diopsids, Raumgruppe C 2/c gewählt (CLARK et al., 1973).

Die Verfeinerung des bei 500°C aufgenommenen Röntgendiffraktogramms von β -CaCuGe₂O₆ resultierte in einem finalen Bragg-R-Wert von 6,6 %, R_{wp} von 19,7% und einem GoF von 1,6. Insbesondere unter der Berücksichtigung der bereits vorgestellten Resultate verschiedener Strukturverfeinerungen zeigen die Gütekriterien die Richtigkeit des Modells an. Die Strukturdaten von β -CaCuGe₂O₆ sind in Tabelle 3-9 aufgeführt. Das Verhalten der Bindungslängen und -winkel als Funktion der Temperatur wird auf den folgenden Seiten diskutiert.

Tabelle 3-9 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von β -CaCuGe₂O₆ bei 500°C

Strukturtyp	Raumgruppe	Gitterparameter			
		a	b	c	β
Diopsidstruktur	C 2/c (Nr. 15)	10.2460 (2)	9.1923 (2)	5.4042 (1)	107.122 (1)

Atom	Wyck.	ES	x	y	z	B _{iso}
Ca	4e	2	0	0.2995 (5)	0.25	3.10 (14)
Cu	4e	2	0	0.9058 (4)	0.25	2.59 (8)
Ge	8f	$\bar{1}$	0.2838 (2)	0.0975 (2)	0.2142 (4)	1.91 (5)
O1	8f	$\bar{1}$	0.1027 (7)	0.0902 (9)	0.1125 (15)	2.45 (20)
O2	8f	$\bar{1}$	0.3580 (10)	0.2565 (10)	0.3395 (19)	4.68 (30)
O3	8f	$\bar{1}$	0.3521 (8)	0.0321 (8)	-0.0343 (19)	2.33 (22)

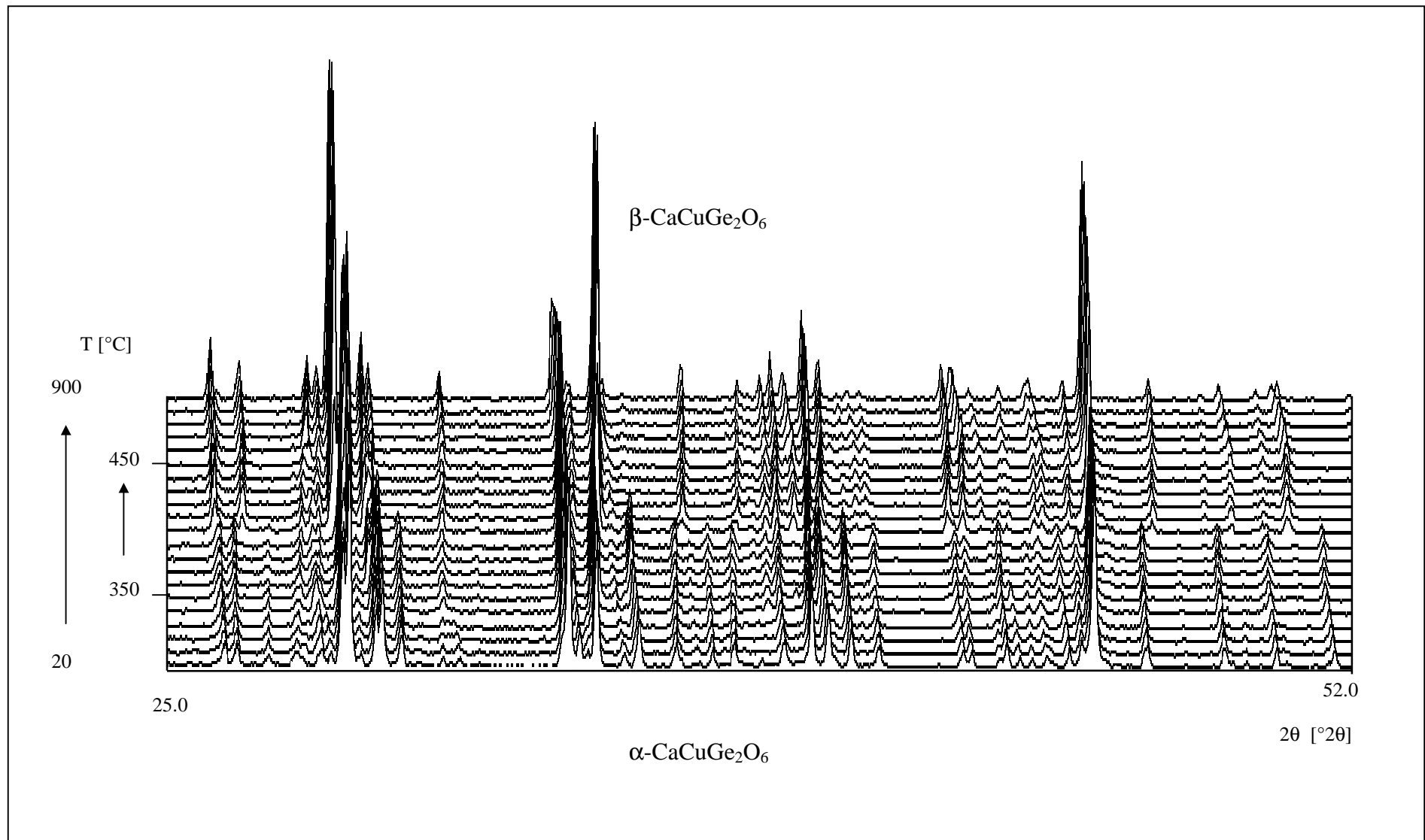
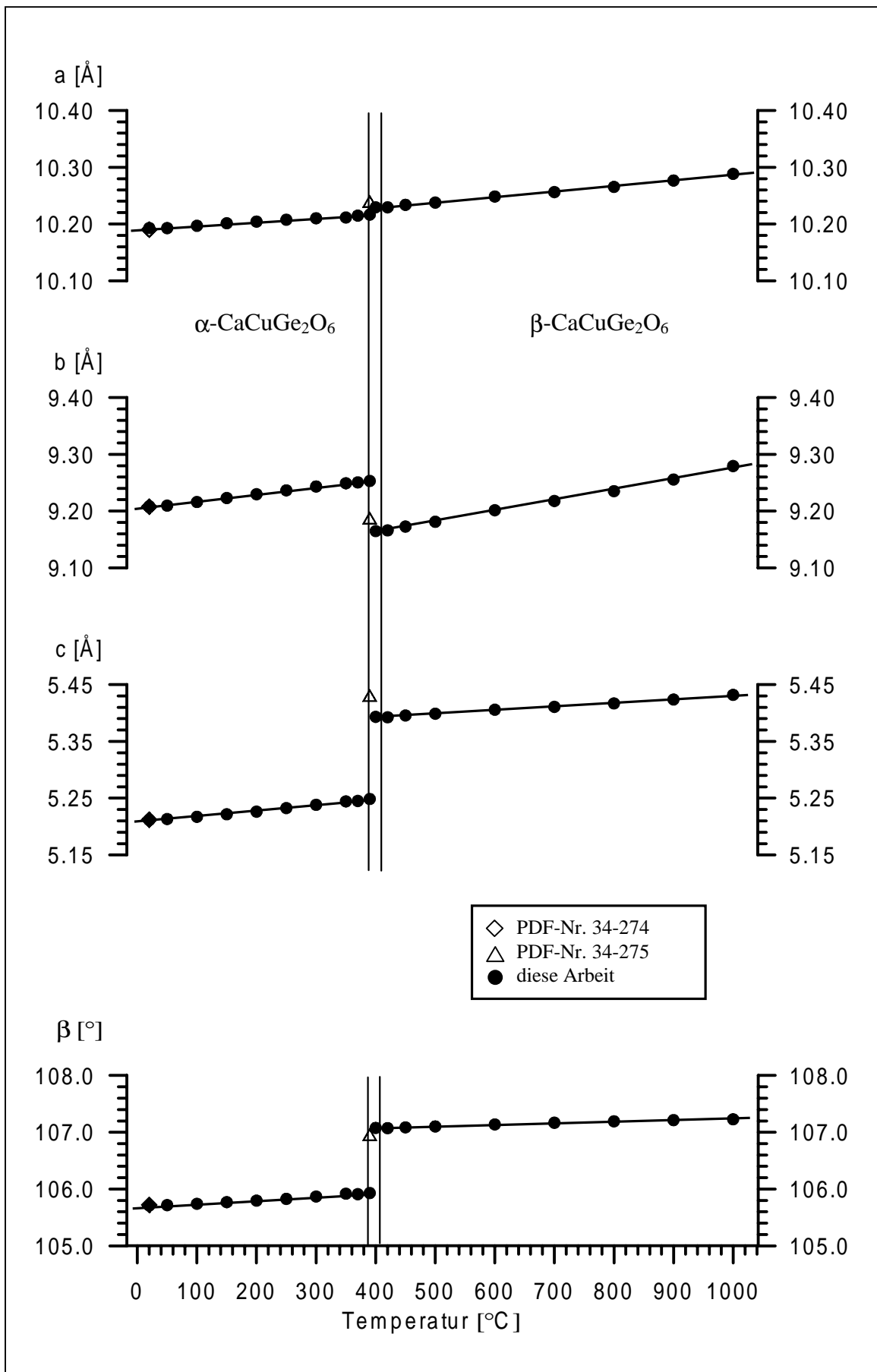


Bild 3.66 Röntgenbeugungsdiagramme als Funktion der Temperatur zwischen 20°C und 900°C, ab 100°C in 100°-Schritten, zwischen 350° und 450°C in 10°-Schritten

Bild 3.67 Gitterparameter von $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ von 20° bis 1000°C.

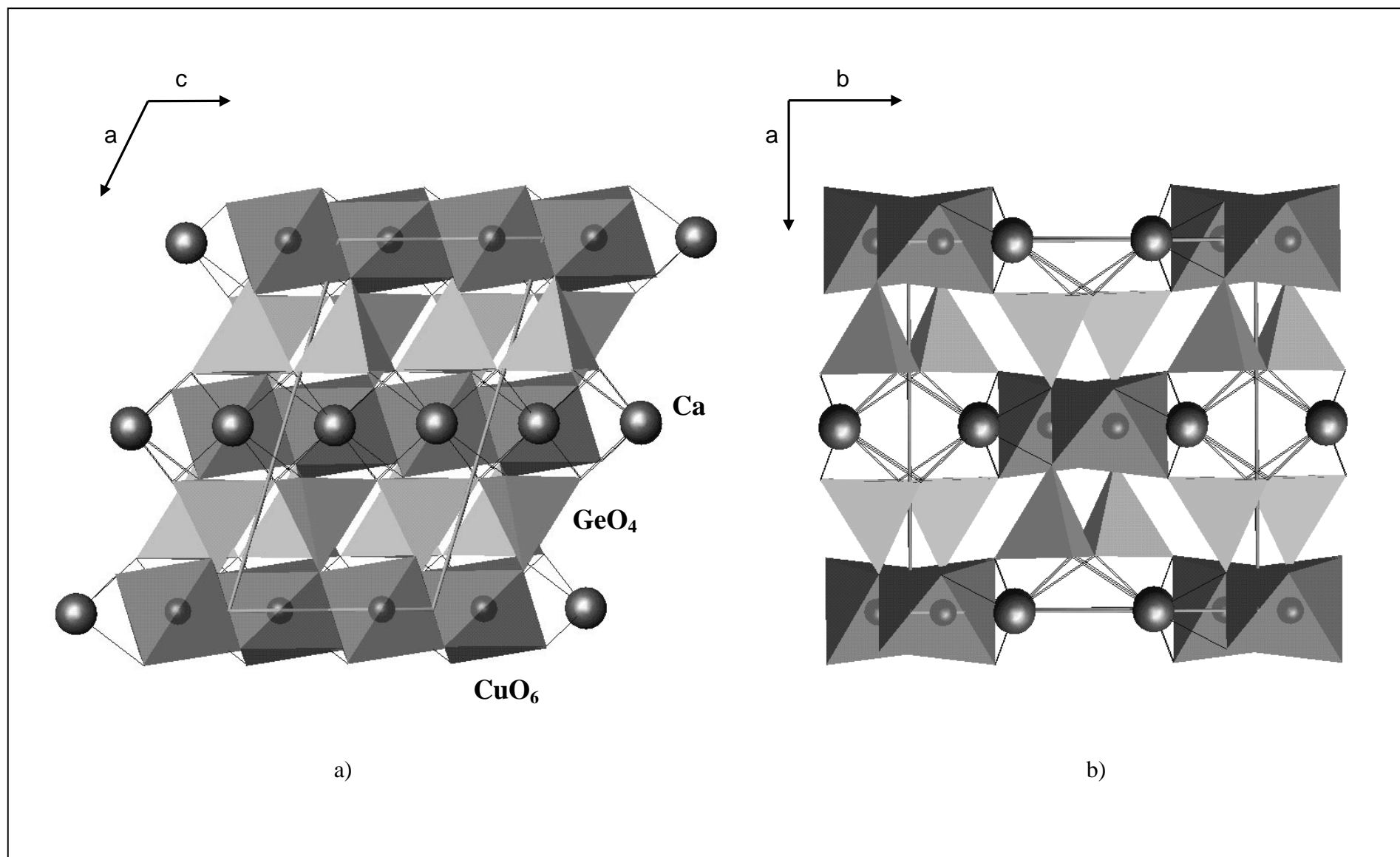


Bild 3.68 Die Struktur von $\beta\text{-CaCuGe}_2\text{O}_6$ in einer Projektion auf die a,c -Ebene (a) bzw. auf die a,b -Ebene (b)

3.3.4 Das CuO₆-Oktaeder

Das zweiwertige Kupfer in α -CaCuGe₂O₆ ist von einem gestreckten Oktaeder umgeben, d.h. es weist vier kurze und zwei lange Cu-O-Bindungen auf. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Alle Bindungen sind symmetrisch unabhängig. Die kurzen Bindungen liegen zwischen etwa 1,90 und 2,12 Å, die langen zwischen 2,25 und 2,46 Å. Das Verhalten der Bindungen gegen die Temperatur ist in Bild 3.69 wiedergegeben. Die markanteste Änderung zeigt sich in der längsten Cu-O-Bindung: diese schrumpft bis zum Phasenübergang von etwa 2,46 auf 2,37 Å. Die Temperaturabhängigkeit der anderen Bindungen ist deutlich weniger ausgeprägt.

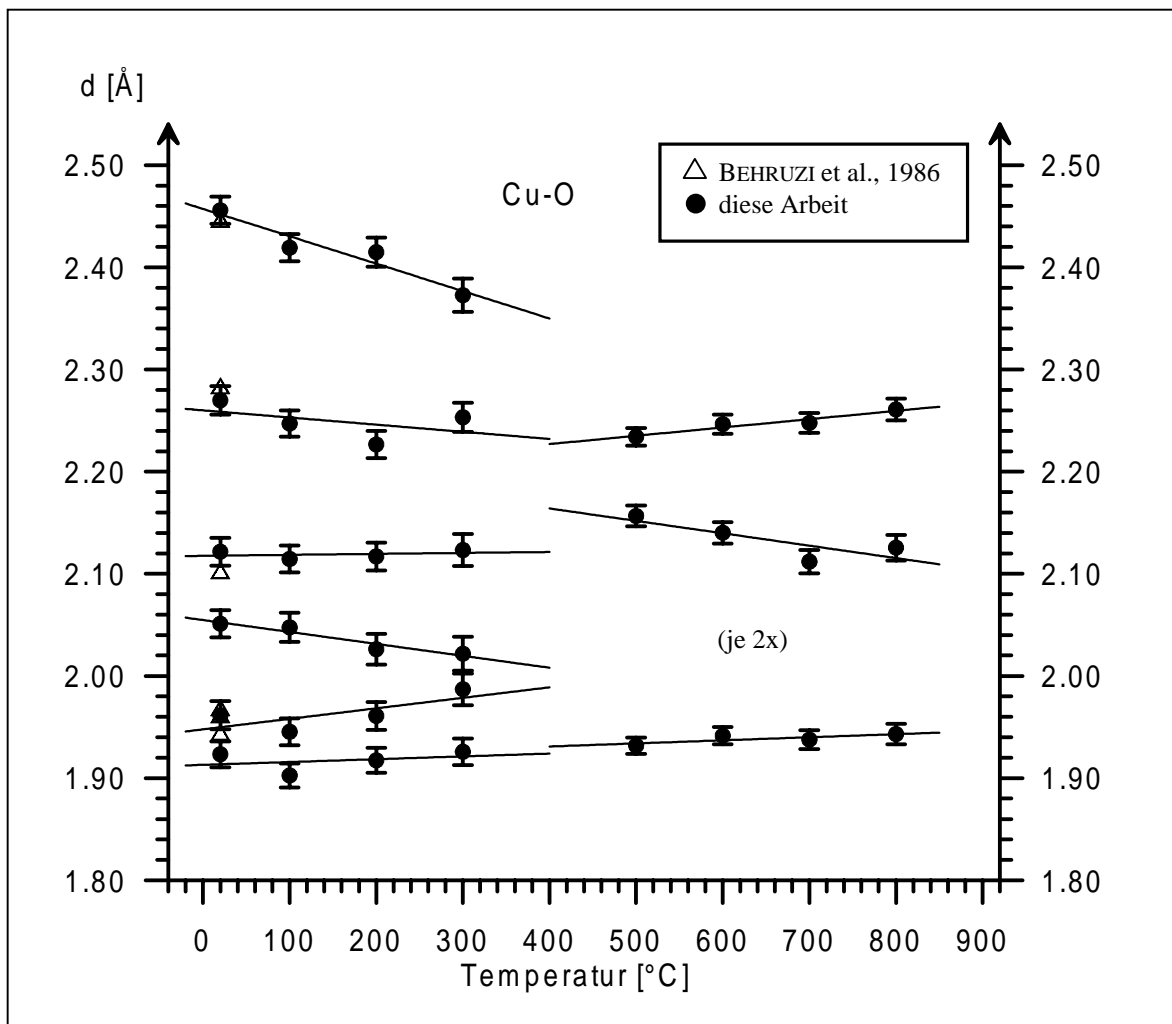


Bild 3.69 Das CuO₆-Oktaeder in CaCuGe₂O₆ zwischen 20° und 800°C

Im höhersymmetrischen β -CaCuGe₂O₆ sind kristallographisch nur noch drei Cu-O-Abstände zu unterscheiden. Aus Bild 3.69 geht hervor, dass es sich (bei noch tiefer Temperatur) um vier größere und zwei kleinere Abstände handelt, d.h., Cu²⁺ ist in β -CaCuGe₂O₆ von einem *abgeflachten* Sauerstoffoktaeder umgeben. Wie in Kap. 2 beschrieben, ist dies eine sehr ungewöhnliche Koordination für das zweiwertige Kupfer, das in der Regel eine Streckung des ihn umgebenden Oktaeders verursacht.

Das weitere Verhalten des CuO₆-Oktaeders in β -CaCuGe₂O₆ kann als ein Wechselspiel zwischen topologischen und elektronischen Einflüssen interpretiert werden: mit steigender Temperatur wird die Stauchung des Oktaeders mehr und mehr verringert. Ab 800°C lassen

sich die Cu-O-Abstände nur noch in zwei große, zwei mittlere und zwei kleine Abstände einteilen. Mit weiter steigender Temperatur könnte sich die Stauchung möglicherweise sogar in eine Streckung, die bevorzugte Verzerrungsart eines CuO_6 -Oktaeders, umwandeln. Da $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ in diesem Temperaturbereich (bei Atmosphärendruck) nicht stabil ist, war ein Nachweis mit den in dieser Arbeit eingesetzten Methoden jedoch nicht möglich.

3.3.5 Die GeO_{2+3} -Bipyramide

Die Hälfte der Ge-Atome in $\alpha\text{-CaCuGe}_2\text{O}_6$ ist tetraedrisch koordiniert, die andere trigonal-bipyramidal (2+3). Da in der Hochform nur noch GeO_4 -Tetraeder vorliegen, muss die eine Bindung in den GeO_5 -Bipyramiden wegfallen. Dieser Vorgang ist sehr gut am Verhalten der Bipyramiden gegen die Temperatur zu beobachten (Bild 3.70).

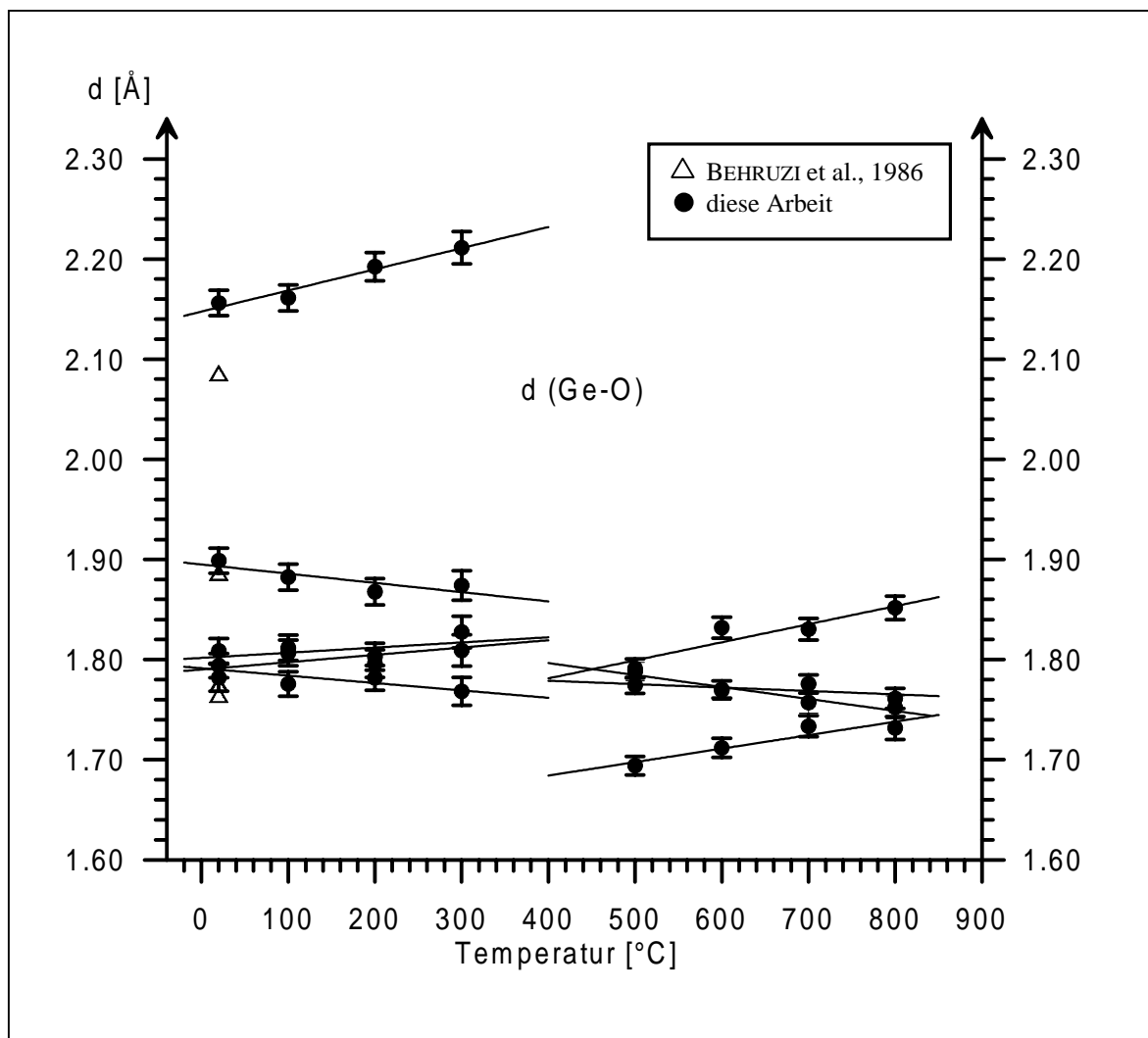


Bild 3.70 Die Transformation der trigonalen GeO_5 -Bipyramiden in $\alpha\text{-CaCuGe}_2\text{O}_6$ zu GeO_4 -Tetraedern in $\beta\text{-CaCuGe}_2\text{O}_6$

Schon in $\alpha\text{-CaCuGe}_2\text{O}_6$ hebt sich eine Ge-O-Bindung durch ihre große Länge (etwa 2,15 Å) von den anderen vier Ge-O-Bindungen (zwischen 1,76 und 1,90 Å) ab. Diese Bindung wird im Verlaufe der Phasenumwandlung unter Bildung von GeO_4 -Tetraedern vollständig gelöst. Wie aus Bild 3.70 hervorgeht, liegt der mittlere Ge-O-Abstand in der Hochform unter demjenigen in der Tiefform, auch wenn man die Bindung zum entferntesten Sauerstoff nicht in die Mittelung einbezieht.

3.3.6 Die thermischen Parameter

Die isotropen Temperaturfaktoren zeigen den Einfluss der Phasenumwandlung von CaCuGe₂O₆ auf das Schwingungsverhalten der Atome (Bild 3.71): beginnend zwischen 1,3 und 1,8 für die Kationen bzw. zwischen 1,5 und 3,3 Å² für die Sauerstoffe steigen die Schwingungsamplituden mit der Temperatur zur Phasenumwandlung hin an. Durch die Phasenumwandlung wird die thermische Bewegung insbesondere der Kationen zunächst reduziert, um dann wiederum mit der Temperatur zuzunehmen.²

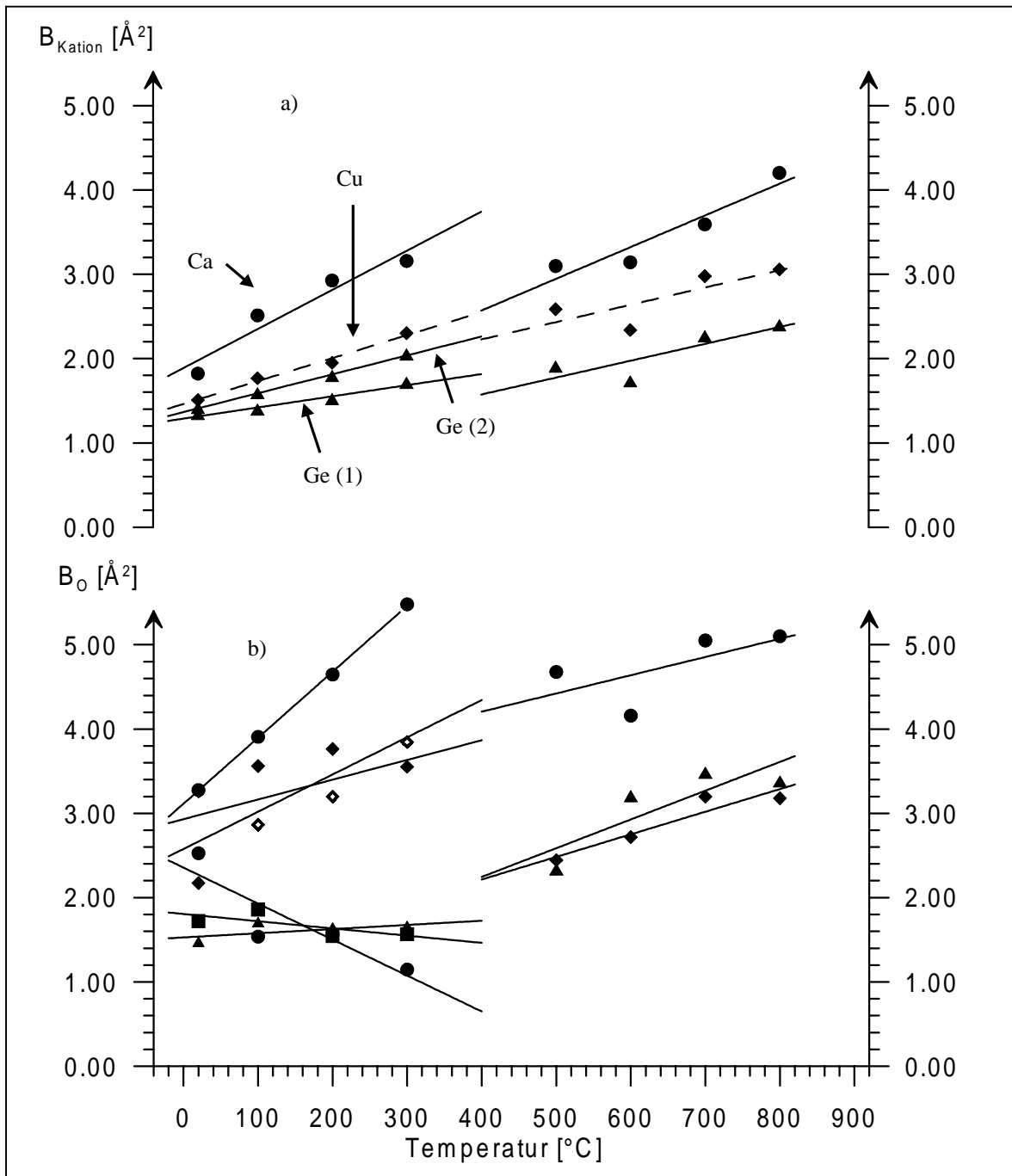


Bild 3.71 Isotrope Temperaturfaktoren a) der Kationen und b) der Sauerstoffe in CaCuGe₂O₆ von 20° bis 800°C

² Da hier die Bestimmung von B_{iso} der Sauerstoffe an die Grenzen der Rietveldmethode mit Laborröntgenstrahlung stößt, können aus den beiden Abbildungen allerdings nur grob Schlüsse gezogen werden.

3.3.7 Qualität der Verfeinerungen

Der Verlauf der Qualitätskriterien der Hochtemperatur-Rietveldverfeinerungen von $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ (Bild 3.72, Rietveldplots in Bild 3.73 und Bild 3.74) zeigt Ähnlichkeiten mit dem der Spinell-Analysen (Bild 3.38, S. 96 und Bild 3.39, S. 97), was auf den Phasenübergang $\alpha\text{-CaCuGe}_2\text{O}_6$ nach $\beta\text{-CaCuGe}_2\text{O}_6$ zurückzuführen ist. Bis zum Phasenübergang steigen die Qualitätskriterien an, fallen dann merklich ab, um dann wiederum mit der Temperatur anzusteigen. Der Sprung im R_{Bragg} ist jeweils am stärksten ausgeprägt.

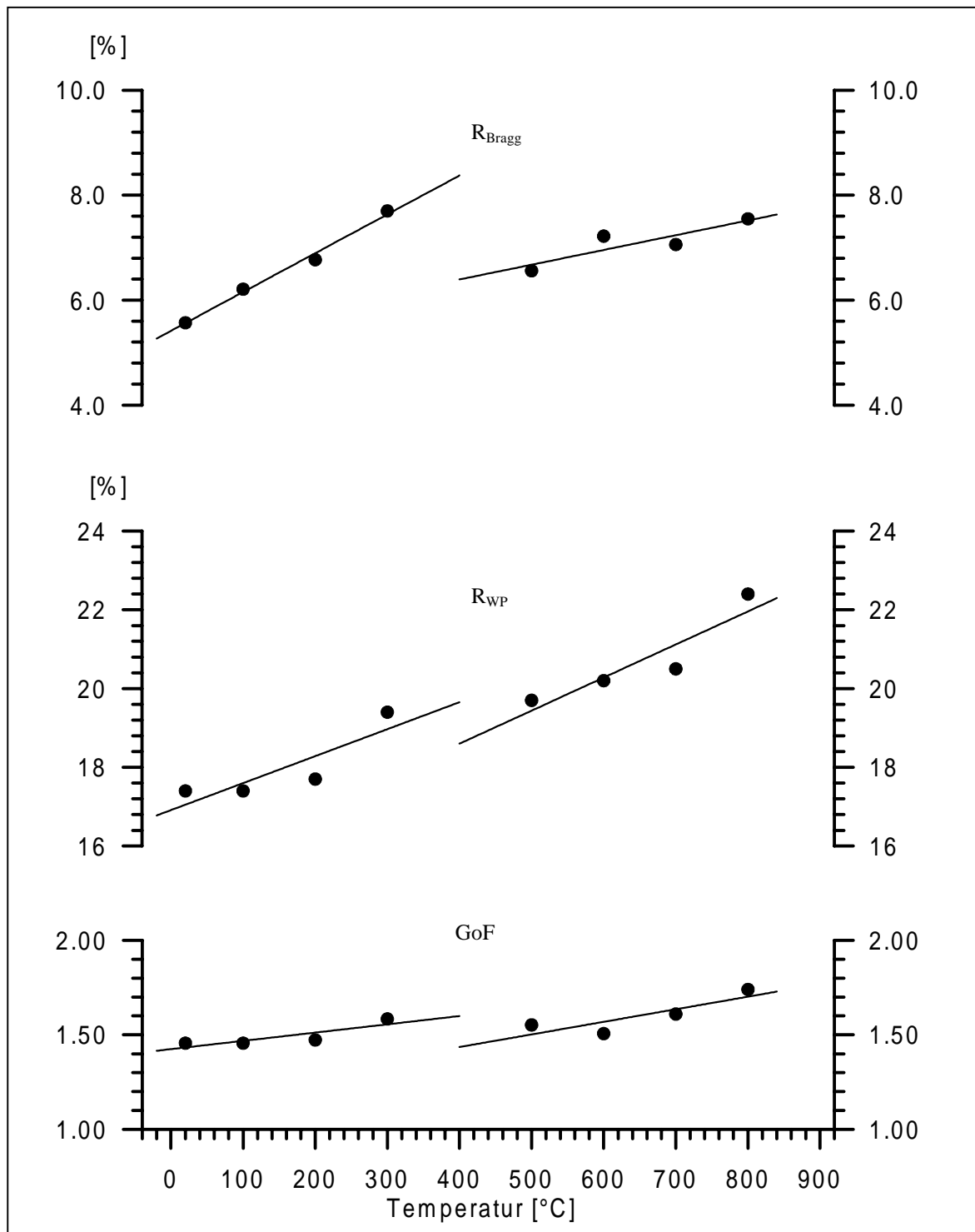


Bild 3.72 Gütekriterien für die Rietveldverfeinerungen von $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ von 20° bis 800°C

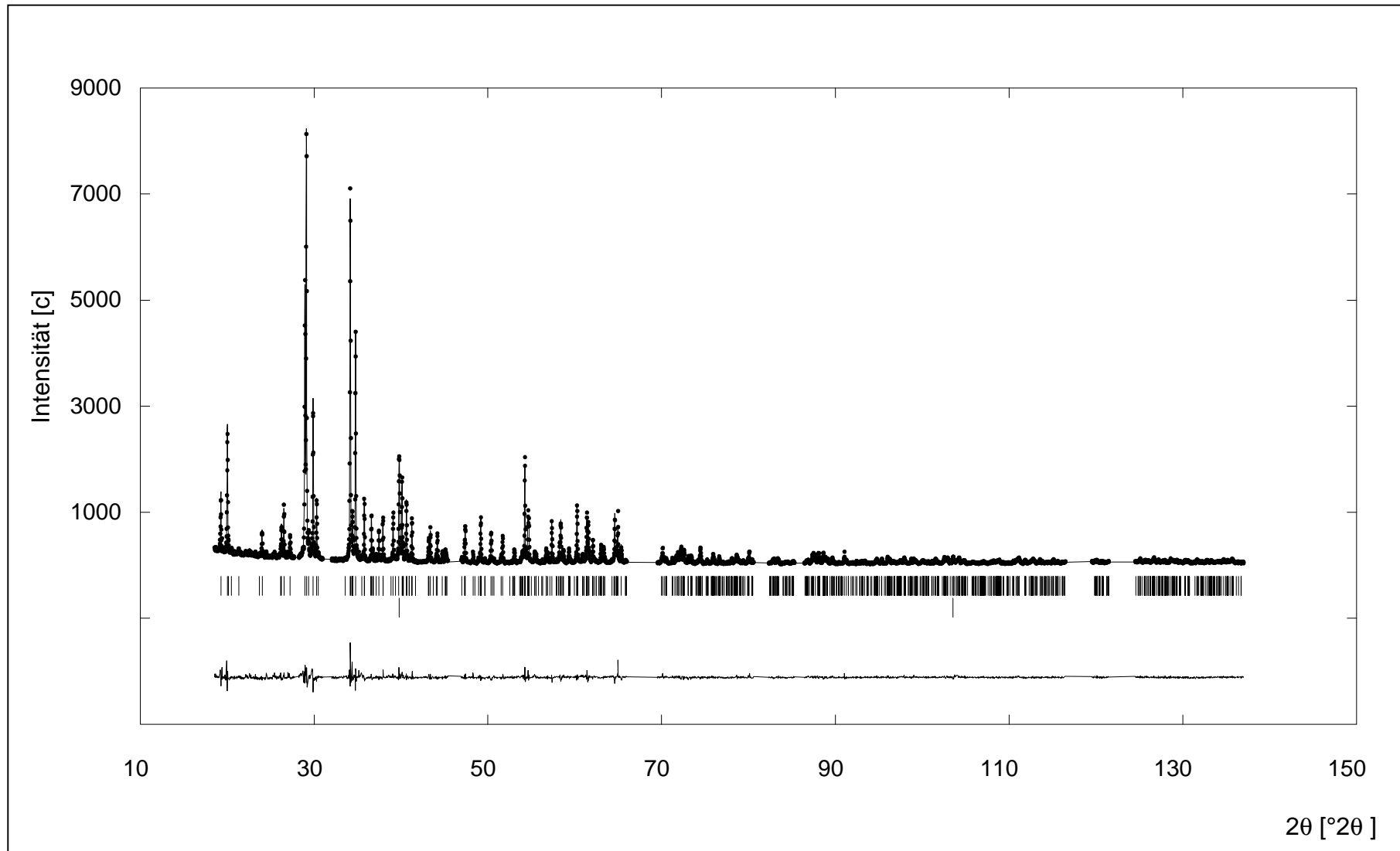


Bild 3.73 Rietveldplot von CaCuGe₂O₆ bei Raumtemperatur, Platinlinien des Probenträgers teilweise als „excluded regions“

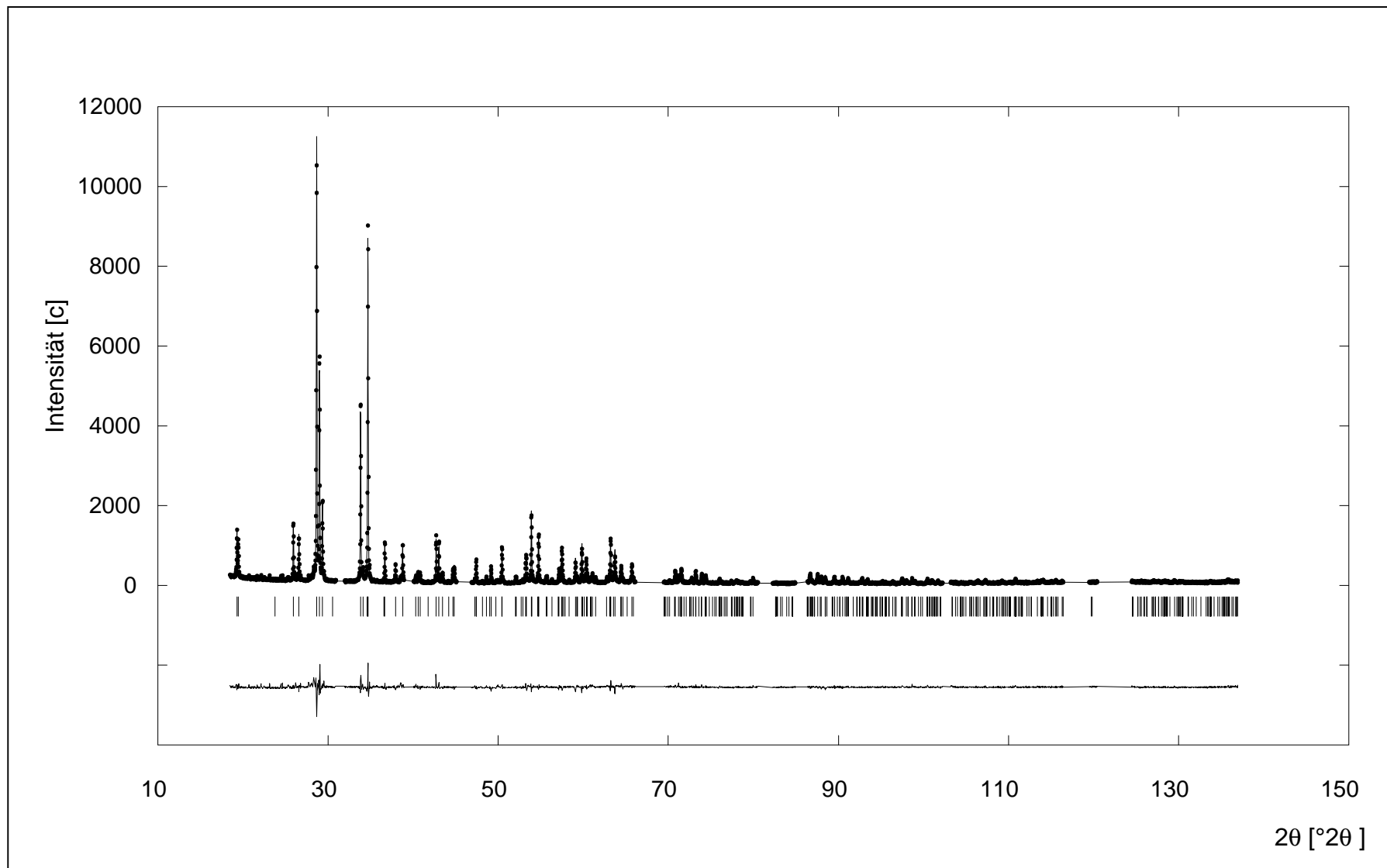


Bild 3.74 Rietveldplot von $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ bei 500° , Platinlinien des Probenträgers teilweise als „excluded regions“