

Hochauflösende Röntgenabsorptionsspektroskopie an vierwertigen Seltene-Erdsystemen

Dem Fachbereich Physik
der Universität-GH-Paderborn
zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegte

Dissertation

von

Jens Dumschat

Paderborn, im Dezember 1999

Gutachter: Prof. Dr. G. Wortmann
Prof. Dr. W.B. Holzapfel

Tag der Einreichung: 10. Dezember 1999
Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Struktur der L-Röntgenabsorptionsspektren von Seltene Erden	5
2.1	Unterschiede zwischen L_{III} - und L_{II} -Kantenspektren	8
2.2	Entstehung der EXAFS-Oszillationen	11
3	Experimentelle Details der Röntgenabsorptionsspektroskopie	14
3.1	Nutzung der Synchrotronstrahlung zur Durchführung von Röntgenabsorptionmessungen in Transmission	15
3.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie unter hohen Drücken	20
4	Datenauswertung	23
4.1	Rohdatenreduktion	25
4.2	EXAFS-Auswertung	28
4.3	Derivative Edge Fit (DEF)	30
4.4	Entfaltung	38
5	$L_{III,II}$ -Kanten von dreiwertigen Referenzverbindungen	39
5.1	Ce- $L_{III,II}$ Kanten von CeF_3	40
5.2	$L_{III,II}$ -Kanten von (La, Ce, Pr, Tb) F_3	48
5.3	Zusammenfassung	52
6	$L_{III,II}$ – Kantenspektren von vierwertigen Seltene Erdverbindungen	54
6.1	Ce- $L_{III,II}$ Kanten von CeF_4	55
6.2	Tb- $L_{III,II}$ Kanten von TbF_4	63
6.3	Ce- $L_{III,II}$ Kanten von CeO_2	66
6.4	Pr- $L_{III,II}$ Kanten von $BaPrO_3$	69

6.5	(Ce,Tb)-L _{III,II} Kanten von (Sr,Ba)CeO ₃ und BaTbO ₃	73
6.6	L _{III} -Kantenspektren unter hohen Drücken	74
6.6.1	Tb-L _{III} Kanten von TbF ₄ unter hohen Drücken	75
6.6.2	Tb-L _{III} Kanten von BaTbO ₃ unter hohen Drücken	77
6.6.3	Ce-L _{III} Kanten von SrCeO ₃ unter hohen Drücken	78
6.7	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	80
7	L _{III} -EXAFS an vierwertigen Seltene Erdverbindungen	88
7.1	Ce-L _{III} EXAFS von CeF ₄	89
7.2	Ce-L _{III} EXAFS von CeO ₂	95
7.3	Tb-L _{III} EXAFS von TbF ₄ unter hohen Drücken	99
7.4	(Ce,Tb)-L _{III} EXAFS von SrCeO ₃ und BaTbO ₃ unter hohen Drücken	102
8	Zusammenfassung	105
	Publikationen	108
	Literaturliste	111

1 Einleitung und Motivation

Im Periodensystem der Elemente nehmen die Seltene Erden (*SE*) eine Sonderstellung ein, die durch das sukzessive Auffüllen der inneren 4f-Schale und ihre ähnlichen chemischen Eigenschaften bestimmt wird. Die äußere Konfiguration der Valenzelektronen der *SE* entspricht in ihrer elementaren metallischen Form, in metallischen Systemen bzw. in Verbindungen meist dem dreiwertigen Lanthan mit $[\text{Xe}] 5d6s^2$, d.h. alle *SE* können in der dreiwertigen Form auftreten. Daher werden die Seltene Erden auch Lanthanide¹ genannt. Im atomaren bzw. gasförmigen Zustand treten dagegen die meisten Lanthanide in zweiwertiger Form auf, die dem zweiwertigen Barium $[\text{Xe}]6s^2$ entspricht. Dieser zweiwertige Zustand kann auch bei Elementen vor der halbgefüllten 4f⁷-Schale (Sm, Eu) bzw. für solche vor der ganz gefüllten 4f¹⁴-Schale (Tm, Yb) in metallischer Form oder in Verbindungen beobachtet werden. Eine besondere Stellung nehmen dabei Systeme ein, in denen sich die Valenz durch äußere Parameter wie Temperatur, Druck oder chemische Substitution vom zweiwertigen zum dreiwertigen Zustand ändert. Solche Systeme wurden aufgrund der mit dem Valenzwechsel bzw. dem besonderen Zustand einer „gemischten Valenz“ verknüpften vielfältigen elektrischen und magnetischen Eigenschaften [Var76] häufig untersucht.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen dagegen vierwertige *SE*-Verbindungen. Dies ist ein für Seltene Erden äußerst ungewöhnlicher Valenzzustand, der nur für Verbindungen (Oxide und Fluoride) des Ce, Pr, Nd, Tb und Dy bekannt ist; diese Elemente stehen jetzt am Anfang der leeren bzw. halbgefüllten 4f-Schale (s. Tabelle 1).

<i>SE</i> 4+:		Ce-f⁰	Pr-f¹	Nd-f ²				
<i>SE</i> 3+:	La-f ⁰	Ce-f ¹	Pr-f ²	Nd-f ³	Pm-f ⁴	Sm-f ⁵	Eu-f ⁶	
<i>SE</i> 2+:						Sm-f ⁶	Eu-f ⁷	
<i>SE</i> 4+:		Tb-f⁷	Dy-f ⁸					
<i>SE</i> 3+:	Gd-f ⁷	Tb-f ⁸	Dy-f ⁹	Ho-f ¹⁰	Er-f ¹¹	Tm-f ¹²	Yb-f ¹³	Lu-f ¹⁴
<i>SE</i> 2+:						Tm-f ¹³	Yb-f ¹⁴	

Tabelle 1: Mögliche Valenzzustände und entsprechende 4f-Elektronenkonfigurationen der Seltene Erden im kondensierten Zustand. Die in dieser Arbeit behandelten vierwertigen *SE*-Systeme, die sowohl als Oxide und als Fluoride auftreten können, sind fett gekennzeichnet. Die Wertigkeit wird bei allen *SE*-Systemen durch die 4f-Konfiguration definiert.

¹ Lanthanide = La bis Lu / Lathanoide = Ce bis Lu.

Bemerkenswert ist hier die Tatsache, daß es keine *metallischen SE*-Systemen im vierwertigen Zustand gibt. Bei Ce sind jedoch metallische Systeme mit einer „gemischten Valenz“ zwischen einem drei- und vierwertigen Zustand bekannt und wegen der vielfältigen Eigenschaften der „delokalisierten“ 4f-Elektronen von aktuellem Interesse (Heavy Fermions). Der vierwertige Zustand kann nur durch sehr starke chemische Bindungen eingestellt werden und wird durch kovalente Beimischungen der 4f- und 5d-Elektronen in die Bindungen mit den Fluorid- oder Sauerstoffliganden stabilisiert [KBW 83].

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS) liefert als elementspezifische und lokale Methode über den Nahkantenbereich (X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES) Erkenntnisse über die Valenz und die Natur der chemischen Bindung, während über den kantenfernen Bereich (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS) strukturelle Informationen über die Umgebung der *SE*-Ionen gewonnen werden. Erstere Information erhält man bei den *SE*-Systemen hauptsächlich aus den L-Absorptionskanten. Dabei zeichnen sich die $L_{III,II}$ -Kantenspektren der *SE*-Systeme durch dominante Strukturen, den sog. „White Lines“ (WL) aus, die dipolerlaubte Übergänge von der 2p-Schale in die an der bzw. oberhalb der Fermikante liegenden unbesetzten 5d-Zustände mit hoher Zustandsdichte anzeigen. In Abb. 1 sind als „klassische“ Beispiele die L_{III} -Kantenspektren von zwei- und dreiwertigen *SE*-Atomen im gasförmigen und festen Zustand [MST83], sowie die von Ce im drei- und vierwertigen Zustand [Sch87] gezeigt.

Der zweiwertige Valenzzustand ist gegenüber dem dreiwertigen um ca. 8 eV zu geringeren Energien verschoben, die Kantenstruktur (5d-Zustandsdichte) ist im gasförmigen Zustand scharf und im kondensierten Zustand durch „Festkörpereffekte“ verbreitert. Dagegen weisen die $L_{III,II}$ -Kanten von vierwertigen *SE*-Verbindungen, wie für CeF_4 gezeigt, eine typische „Doppelstruktur“ auf, die gegenüber dem dreiwertigen Endzustand um 8–12 eV zu höheren Energien verschoben ist. Aufgrund dieser „Doppelstruktur“ mit den dominanten Komponenten A und B, wurden diese vierwertigen *SE*-Verbindungen anfangs (irrtümlich) als gemischt-valent bezeichnet [BBH81]. Inzwischen hat man erkannt, daß diese Doppelstrukturen aus Endzustandseffekten resultieren, wichtige Informationen über den Grad der Kovalenz der Bindungen bzw. über die Lokalisierung der 4f-Elektronen enthalten und auch qualitativ in einem Modell [Anderson impurity model [And61]) beschrieben werden können. Indes fehlte bisher eine einheitliche Analyseverfahren für die in diesen Kantenspektren enthaltenen vielfältigen Strukturen, die sowohl für Ce, Pr und Tb als auch für vierwertige *SE*-Fluoride und vierwertige *SE*-Oxide große Unterschiede aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit werden $L_{III,II}$ -Röntgenabsorptionsspektren von den vierwertigen *SE*-Verbindungen CeF_4 , TbF_4 , CeO_2 , $BaCeO_3$, $BaPrO_3$, $BaTbO_3$ und $SrCeO_3$,

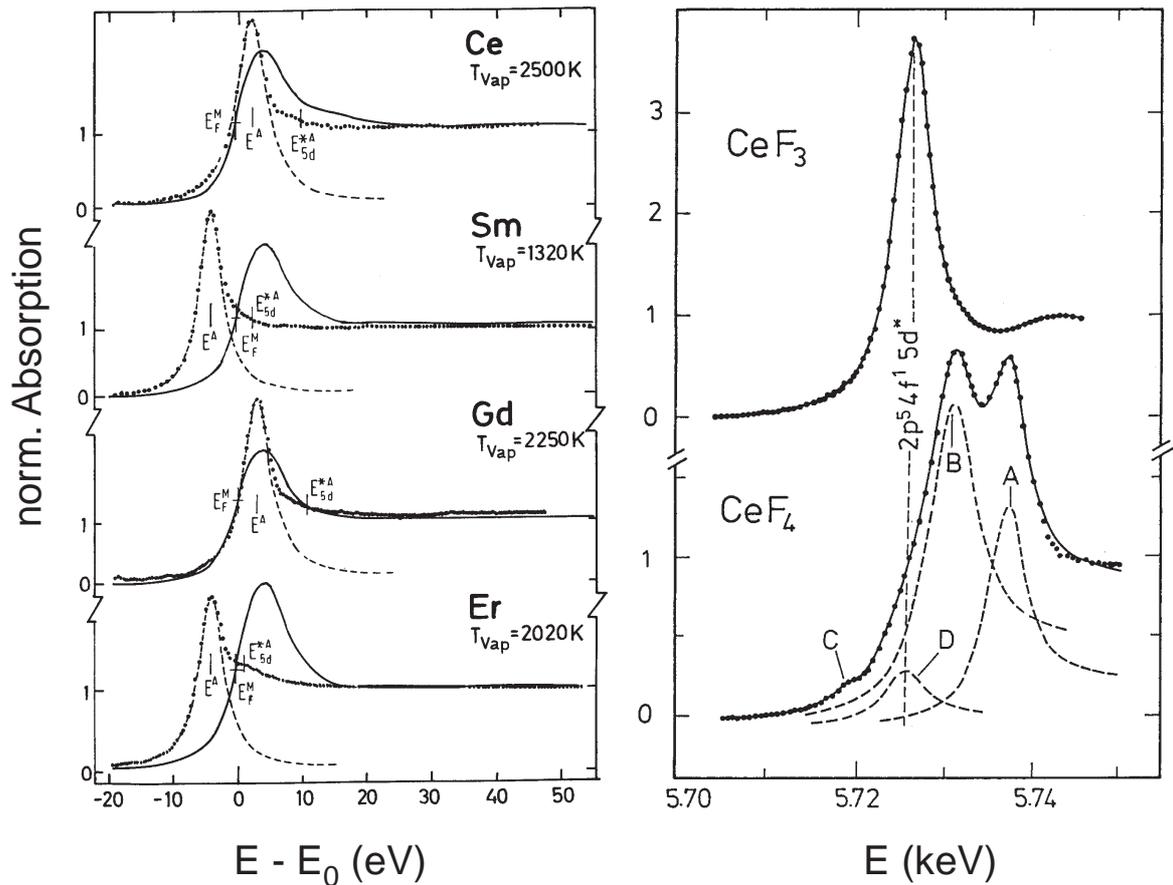


Abb. 1: (links) L_{III} -Kantenspektren von SE -Atomen im gasförmigen (gepunktete Linie) und im metallischen (durchgezogene Linie) Zustand [MST83]. Die dominanten Kantenstrukturen (WL) repräsentieren die Übergänge in die unbesetzten $5d$ -Zustände. Gegenüber dem festen Zustand sind die scharfen zweiwertigen Endzustände von Sm und Er in der Gasphase um ca. 8 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Ce und Gd liegen dagegen in beiden Phasen in dreiwertiger Konfiguration vor. (rechts) $Ce-L_{III}$ Kantenspektren von dreiwertigem CeF_3 und vierwertigem CeF_4 mit der typischen „Doppelstruktur“ (A, B). Für Details wird hier auf Kap. 5.1 und 6.1 verwiesen.

z.T. auch unter hohen Drücken, untersucht. Ziel ist es, die komplexen Kantenstrukturen dieser Systeme einheitlich zu beschreiben und Unterschiede zwischen L_{III} - und L_{II} -Kanten zu zeigen. Im Rahmen dieser Arbeit habe ich zwei neue Methoden entwickelt, die es ermöglichen die Informationstiefe der Kantenspektren deutlich erhöhen. Zum einen handelt es sich um ein Auswertungsprogramm, das eine geeignete Theoriefunktion nicht nur an das Kantenspektrum, sondern auch an dessen erste und zweite Ableitung anpaßt. Damit wird es möglich, die Parameter der Kanten- und WL-Funktionen separat zu bestimmen und die Eindeutigkeit bzw. Interpretation der Kantenauswertung zu steigern. Zur weiteren Steigerung der Informationstiefe, habe ich zusätzlich eine Entfaltungsmethode entwickelt, die die Spektrometerraufösung und die Lochlebens-

dauerverbreiterungen aus den Kantenspektren entfernt. Diese so erzeugten „hochaufgelösten“ Kantenspektren bilden die vorhandenen Strukturen wesentlich schärfer aus und lassen weniger intensive bzw. weniger aufgelöste Strukturen erstmals deutlich hervortreten. Hieraus ergab sich ein neuer Ansatz, sowohl die $L_{III,II}$ -Kantenspektren der vierwertigen SE -Fluoride, als auch die der wesentlich mehr strukturierten vierwertigen SE -Oxide einheitlich zu beschreiben. Sehr wichtig waren hierzu auch die Untersuchungen der L_{III} -Kantenspektren von TbF_4 , $BaTbO_3$ und $SrCeO_3$ unter hohen Drücken, da diese die Interpretationen der Nahkantenstrukturen und ihre Aufspaltungen im Kristallfeld wesentlich unterstützen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im Kapitel 2 wird kurz die Theorie der Röntgenabsorption abgehandelt, im Kapitel 3 werden experimentelle Grundlagen, so die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung am HASYLAB sowie Funktion und Aufbau des Meßplatzes EXAFS II, dargestellt. Kapitel 4 beschreibt zunächst die Datenauswertung („Rohdatenreduktion“) der gemessenen Röntgenabsorptionsspektren und stellt anschließend ausführlich die neu entwickelten Auswertungsmethoden vor.

Die erheblich erweiterte Informationstiefe für „hochaufgelöste“ Kantenspektren wird in Kapitel 5 an den $L_{III,II}$ -Kantenspektren von dreiwertigen SE -Fluoriden (La, Ce, Pr, Tb) F_3 vorgeführt, bei denen erstmals „dipolverbotenen“ Quadrupolübergänge beobachtet wurden.

Kapitel 6 bildet den zentralen Teil der Arbeit. Es werden die $L_{III,II}$ -Kantenspektren der hier untersuchten vierwertigen SE -Systeme gezeigt, wobei die neuen hochauflösenden Auswertungsmethoden eine Vielzahl neuer Strukturen sichtbar machen. Diese Analysen werden durch entsprechende Hochdruckexperimente ergänzt.

Schließlich wird in Kapitel 7 der Frage nachgegangen, inwieweit die bei der Analyse der Kantenauswertung gewonnenen Erkenntnisse auch für die EXAFS-Analyse dieser Systeme relevant sind. So werden hier die L_{III} -EXAFS Spektren von CeF_4 , TbF_4 und CeO_2 erstmals mit speziellen Auswertetechniken analysiert, die die „Doppelstruktur“ der L_{III} -Kanten bzw. die Endzustandseffekte berücksichtigen. Weiterhin lassen sich aus den Fourier-Transformierten von TbF_4 , $BaTbO_3$ und $SrCeO_3$ unter hohen Drücken strukturelle Änderungen der lokalen Symmetrie erkennen, die mit den entsprechenden Ergebnissen der Kantenauswertungen dieser vierwertigen Systeme übereinstimmen.

Am Ende folgt eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit neu gefundenen Erkenntnisse zur Röntgenabsorptionsspektroskopie an vierwertigen SE -Verbindungen.

2 Struktur der L-Röntgenabsorptionsspektren von Seltene Erden

Der Röntgenabsorptionsprozeß an den L-Kanten der Seltene Erden beruht auf der Anregung eines 2s- bzw. 2p-Rumpfelektrons in unbesetzte elektronische Zustände. Dabei wird gemäß der Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge ($\Delta l = \pm 1$) ein Röntgenphoton absorbiert. Der experimentell bestimmbare Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ ist ein Maß für die Absorptionswahrscheinlichkeit und wird durch „Fermi's Goldene Regel“ wie folgt ausgedrückt [MJA78, MJW82]:

$$\mu(E) \propto \left| \langle \psi_f | e \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \cdot \rho_l(E_f) = \left| M_{fi}(E) \right|^2 \cdot \rho_l(E_f) \quad (2.1)$$

mit $|\psi_i\rangle$ Anfangszustand des Photoelektrons
 $|\psi_f\rangle$ Endzustand des Photoelektrons
 $\boldsymbol{\varepsilon}$ Polarisationsvektor der Dipolstrahlung
 \mathbf{r} Ortsvektor des Photoelektrons
 $\rho_l(E)$ Endzustandsdichte ($l = s, p, d, \dots$ Zustände)
 M_{fi} Matrixelement des Übergangs $i \rightarrow f$

Erreicht die Energie des eingestrahlten Photons $E_{\text{ph}} = h \cdot \nu$ die Bindungsenergie E_B eines Elektrons in der L-Schale, treten im Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ „Sprünge“ auf (*Absorptionskanten*). Bei den L_{I} -, L_{II} - und L_{III} -Kanten werden $2s_{1/2}$ -, $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Elektronen, durch Abgabe der gesamten Energie des Photons, aus dem Atomrumpf in unbesetzte Zustände bzw. ins Kontinuum gehoben. In Abb. 2.1 sind am Beispiel von Pt-Metall die L_{III} -, L_{II} - und L_{I} -Röntgenabsorptionsspektren dargestellt und zeigen ausgeprägte Strukturen bzw. periodische Oszillationen. Der Bereich bis ca. 40 eV oberhalb der Absorptionskante wird als Kantenspektrum (XANES) und im kantenfernen Bereich als EXAFS bezeichnet. Die ersten theoretischen Deutungen dieser Feinstrukturen wurden von Kossel und Kronig ausgearbeitet. Nach [Kos20] werden die Kantenstrukturen durch Anregungen in unbesetzte elektronische Zustände mit einer hohen Endzustandsdichte $\rho_l(E)$ erklärt. Die EXAFS-Oszillationen sind nach [Kro31, Kro32] auf Modulationen des Matrixelements M_{fi} durch Interferenzeffekte bei der Streuung der ausgehenden Photoelektronenwelle an den Nachbaratomen zurückzuführen. Diese historischen Ansätze besitzen im Grundsatz heute noch Gültigkeit; so haben Bandstrukturechnungen ([MJW82, LeZ84]) von Kantenstrukturen gezeigt, daß das Matrixelement $M_{fi}(E)$ nur schwach energieabhängig ist, d.h. die Strukturen der Nahkanten hängen fast ausschließlich von der Endzustandsdichte $\rho_l(E)$ ab.

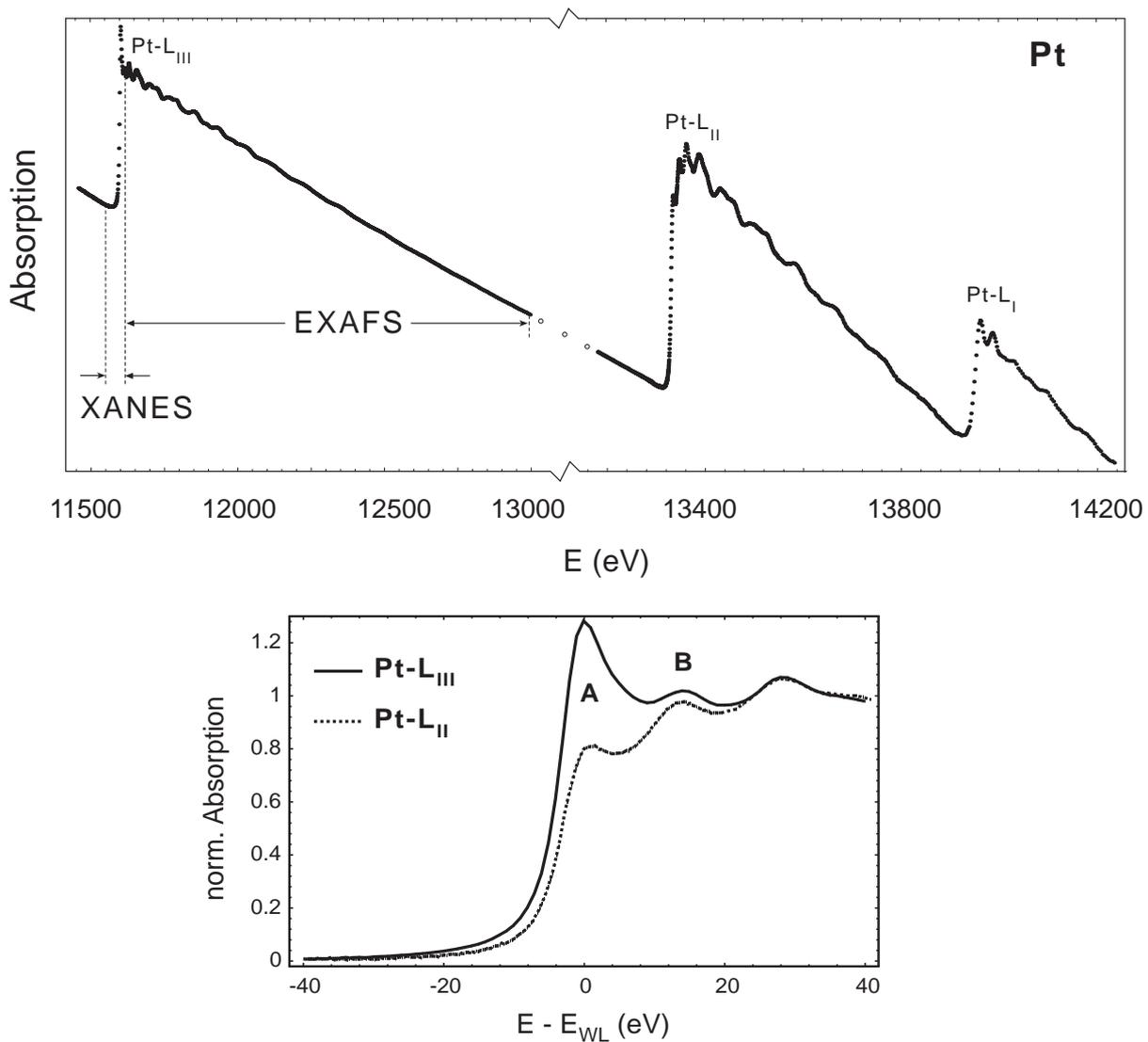


Abb. 2.1: (oben) L_{III-I} -Röntgenabsorptionsspektren von Pt-Metall. An der Pt- L_{III} Kante sind die Bereiche XANES und EXAFS entsprechend gekennzeichnet. (unten) Normierte und auf das Maximum der WL(A) energiegeeichte Pt- $L_{III,II}$ Kantenspektren. Deren deutliche Unterschiede werden im folgenden Abschnitt 2.1 erläutert.

Die nahe der Absorptionskante zu beobachtenden Prozesse sind zum einen Anregung eines gebundenen Elektrons aus einer Schale in freie, d.h. ungebundene Zustände und zum anderen Anregung in einen gebundenen, unbesetzten Zustand an der Fermikante. Mit Hilfe der Ein-Teilchen-Theorie können beide Phänomene in Kantenspektren als Lorentzlinien identifiziert werden, deren Breite von der Lebensdauer der beteiligten Anfangs- und Endzustände abhängt. Die Anregung in gebundene, unbesetzte Zustände kann als diskret angesehen werden, während die Anregung in freie, ungebundene Zustände kontinuierlich verläuft. Letzteres entsteht durch Faltung einer Rechteckfunktion mit dem Lorentzprofil und wird mit einer Arcustangensfunktion beschrieben. Der Wendepunkt dieser Funktion wird als energetische Position der Ab-

sorptionskante interpretiert. Dabei wird angenommen, daß die prinzipielle Kantenstruktur der unbesetzten bzw. besetzten Zustände durch den Meßprozeß nicht gestört wird (Einteilchennäherung), d.h. daß die Relaxation der Elektronen des absorbierenden Atoms infolge des beim Absorptionsprozeß entstandenen Loches im Atomrumpf unberücksichtigt bleibt.

Die $L_{III,II}$ -Kantenspektren der Seltene Erden besitzen ausgeprägte „White Line“-Strukturen (WL)², die von der Dipolanregung des $2p_{(3/2,1/2)}$ -Rumpfelektrons in unbesetzte $5d^*$ -Zustände mit einer relativ hohen Zustandsdichte hervorgerufen werden. Beispielsweise wird der Ce- L_{III} Absorptionsprozeß von CeF_3 aus Abb. 1 als ein $2p^6 4f^1 \rightarrow 2p^5 4f^1 5d^*$ Übergang beschrieben, wobei $2p^5$ das Loch in der L-Schale im Endzustand bezeichnet.

Anknüpfend an Kap. 1 wird die energetische Lage des $2p^5 4f^n 5d^*$ -Endzustandes in $SE-L_{III}$ Kantenspektren durch die Coulomb-Abschirmung des Kernpotentials und durch die $4f^n$ -Konfiguration bestimmt, d.h. je größer n ist, desto stärker ist die Coulomb-Abschirmung, und desto niedriger die Übergangsenergie des Endzustandes. Die Valenz von SE -Verbindungen wird durch die Anzahl n der $4f^n$ -Elektronen bestimmt, wobei SE^{2+} und SE^{3+} (Sm, Eu, Tm, Yb) und SE^{3+} und SE^{4+} (Ce, Pr, Tb, Dy) möglich sind (s. Tabelle 1). Also lassen sich die SE -Valenzen eindeutig aus der energetischen Lage der WL bzw. Kante bestimmen (s. Abb. 1).

Bevor die Entstehung der EXAFS-Oszillationen in Kap. 2.2 beschrieben wird, werden noch im folgenden Abschnitt Unterschiede zwischen L_{III} - und L_{II} -Kantenstrukturen von Seltene Erden näher erläutert. Die daraus resultierenden Interpretationen spielen für die Kantenauswertungen in dieser Arbeit eine wichtige Rolle.

² Die Bezeichnung „White Line“ ist historisch zu verstehen. Sie zeigte sich auf Röntgenfilmen wegen der starken Absorption als eine *weiße Linie*.

2.1 Unterschiede zwischen L_{III} - und L_{II} -Kantenspektren

Bei den in dieser Arbeit untersuchten SE -Systemen können aus der Form der WL Informationen über die Kristallfeldaufspaltung der $5d$ -Zustände gewonnen werden. Interessant sind dabei Unterschiede, die im Vergleich von L_{III} - und L_{II} -Kantenspektren beobachtet werden. Zur Erklärung dieser Unterschiede ist in Abb. 2.2 der einfachste Fall eines leeren $5d$ -Bandes dargestellt, das im kubischen Kristallfeld in t_{2g} - und e_g -Zustände aufspaltet. Unter der (vereinfachten) Annahme eines durch das Kristallfeld ausgelöschten Bahndrehimpulses [kit88] der $5d$ -Zustände würde sich für die L_{III} - und L_{II} -Kante identische Spektren mit einer relativen Intensität von 3:2 für die t_{2g} und e_g Komponenten ergeben. Darüber hinaus gibt es für die $5d$ -Zustände zusätzlich noch eine (schwache) Spin-Bahn-Kopplung, d.h. der Drehimpuls ($l=2$) mischt in die t_{2g} - und e_g -Zustände. Diese Wechselwirkung führt zu dem in Abb. 2.1 gezeigten Unterschied

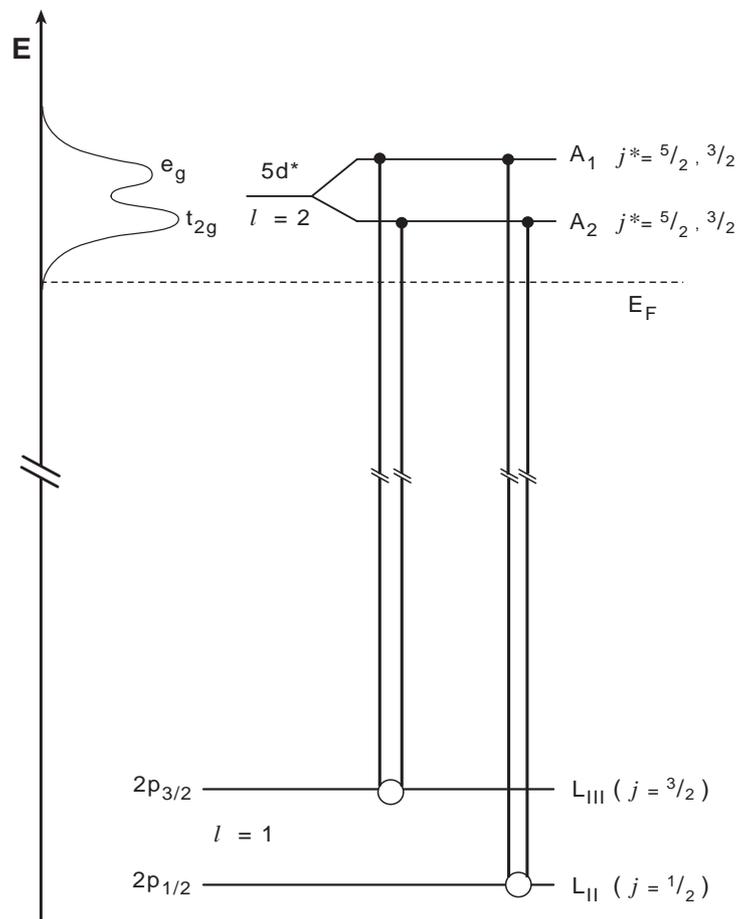


Abb. 2.2 : Einfaches Schema eines L_{III} - bzw. L_{II} - Röntgenabsorptions-prozesses mit kristallfeldaufgespaltenem $5d^*$ Endzustand für kubische Symmetrie. Neben der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ muß hier noch die $\Delta j = 0, \pm 1$ Auswahlregel berücksichtigt werden.

der L_{III} - und L_{II} -Nahkantenstrukturen von Pt-Metall. Dabei ist der unbesetzte Endzustand des fast aufgefüllten 5d-Bandes ein $j=5/2$ Zustand, der nur von der L_{III} -Kante ($j=3/2$) erreicht werden kann. Für die L_{II} -Kante ist dieser Übergang, obwohl nach der strengen $\Delta l=\pm 1$ Auswahlregel erlaubt, verboten. Diese Erklärung wurde auch in der Veröffentlichung [BPS76], in der diese Unterschiede der Pt $L_{III,II}$ -Kanten erstmals beobachtet wurden, durch Bandstrukturrechnungen bestätigt. Es gibt also neben der strengen $\Delta l=\pm 1$ noch eine zusätzliche (weniger strenge) Auswahlregel $\Delta j=0,\pm 1$. Damit wird jetzt die Endzustandsdichte, also $\rho_{l,j}(E)$, von L_{III} -Kante ($2p_{3/2}\rightarrow 5d_{3/2,5/2}$) und L_{II} -Kante ($2p_{1/2}\rightarrow 5d_{3/2}$) unterschiedlich abgebildet.

Dies ist immer noch im Einteilchenbild dargestellt, d.h. das 2p-Loch wurde noch nicht berücksichtigt. Dieses Loch führt durch ein verstärktes Kernpotential zu einer Modifikation der Endzustände und durch eine Kopplung der Gesamtdrehimpulse von 2p-Loch und 5d-Endzustand zu einer starken Modifikation der Übergangsmöglichkeiten. Die verstärkte Coulombwechselwirkung wird im einfachsten Fall mit der $Z+1$ Näherung

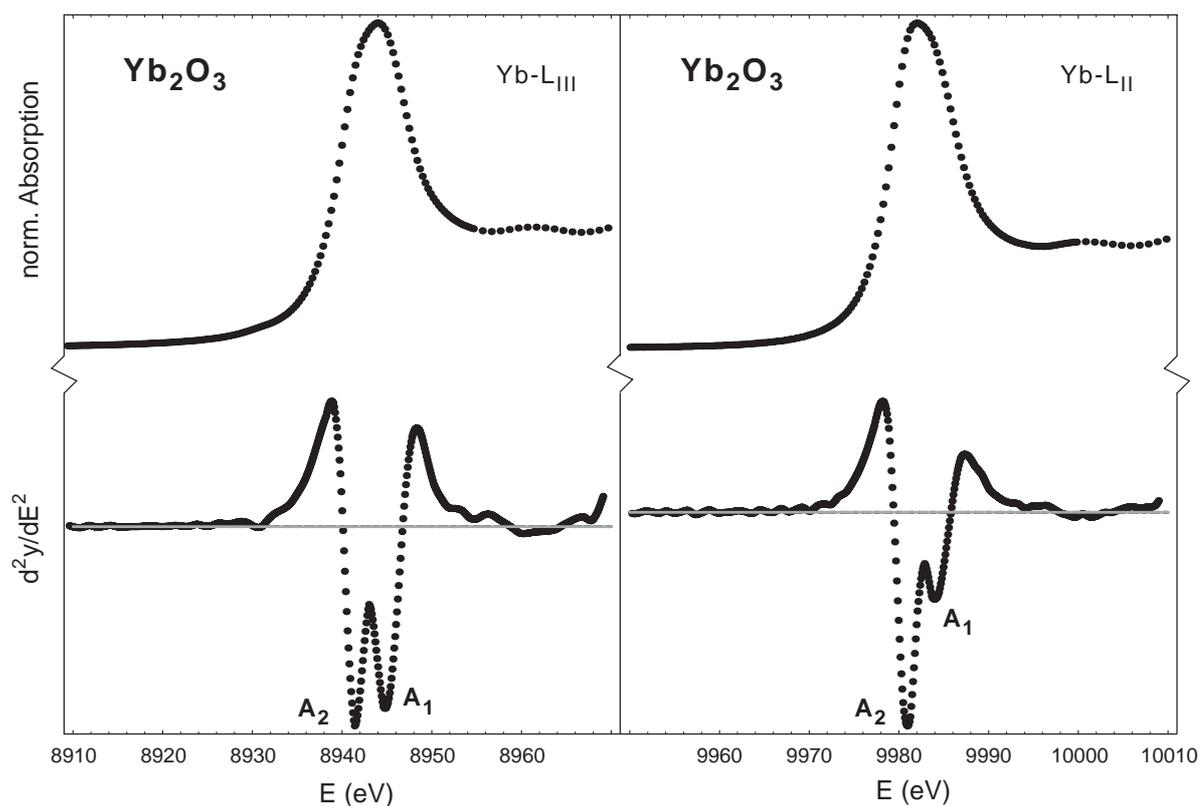


Abb. 2.3: Vergleich der Yb- $L_{III,II}$ Kantenspektren von Yb_2O_3 . Im Kurvenverlauf der zweiten Ableitung bilden sich deutlich zwei Minima aus, die mit A_1 und A_2 gekennzeichnet sind. Diese Aufspaltung wird als Kristallfeldaufspaltung der unbesetzten 5d-Zustände interpretiert.

berücksichtigt [MJW82]. Die Stärke der Drehimpulskopplung zwischen 2p Loch und 5d Endzustand wird durch ein Slater-Integral beschrieben. Für 4d- und 5d-Systeme ist diese Wechselwirkung wesentlich geringer als für 3d-Systeme [GHL94, Hu94]. Sie führt, wie für die $t_{2g} - e_g$ Aufspaltung eines $4d^1$ -Systems gezeigt, zu einer weiteren, für die L_{III} -Kante besonders ausgeprägten Modifikation der 2p-5d Übergänge [GHL94].

In Abb. 2.3 sind als Beispiel für *SE*-Systeme die unterschiedlichen L_{III} - und L_{II} -Kantenstrukturen eines $5d^*$ -Endzustandes die entsprechenden Spektren von Yb_2O_3 dargestellt. Um die Nahkantenstrukturen besser aufzulösen, werden zusätzlich die zweiten Ableitungen gezeigt. Die WL spaltet deutlich in zwei Subkomponenten, A_1 und A_2 , auf, die als Kristallfeldaufspaltung interpretiert werden. Die deutlichen Unterschiede zwischen den L_{III} - und L_{II} -Kanten reflektieren die unterschiedlichen $j=3/2$ bzw. $j=5/2$ Beimischung zu den durch das Kristallfeld aufgespaltenen 5d-Zustände.

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß es bis heute keine einheitliche und umfassende Theorie zur Beschreibung der Nahkantenstrukturen gibt. Dies hängt damit zusammen, daß diese Strukturen von der chemischen Bindung (z.B. ionisch, kovalent oder metallisch), der Stärke dieser Bindungen und der (elementspezifischen) Lage der unbesetzten Zustände abhängen. Zwar gibt es theoretische Rechnungen, die aber alle nur wenige Spezialfälle beschreiben. Ein vielversprechender Ansatz für gemischt-valente oder vierwertige Seltene Erdsysteme, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, ist das sog. „Anderson impurity model“ [And61, GuS83, GuS85]. Dieses Modell ist zuerst für XPS (X-ray Photoelektron Spectroscopy) an diesen Systemen angewandt worden und kann auf die L_{III} -Kanten übertragen werden, wobei die Lagen und Intensitäten der WL-Strukturen befriedigend beschrieben werden, jedoch Kristallfeldaufspaltungen und die Parameter der Absorptionskanten unberücksichtigt bleiben.

Mit Hilfe der neu entwickelten Methoden (Kap. 4.3 und Kap. 4.4), ist es gelungen, wesentlich mehr Informationen aus den Strukturen der Nahkantenspektren von drei- und vierwertigen Seltene Erdsystemen herauszufiltern und systematische Zusammenhänge aufzudecken.

2.2 Entstehung der EXAFS-Oszillationen

Im Gegensatz zur Nahkantenstruktur ist der EXAFS-Bereich gut verstanden und wird im folgenden kurz theoretisch beschrieben. Bei genügend hoher kinetischer Energie des Elektrons, d.h. ca. 40 eV oberhalb der Absorptionskante, kann das Elektron als auslaufende Kugelwelle betrachtet werden. Die Wellenlänge $\lambda=2\pi/k$ kann dann mit dem Wellenvektor

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(h \cdot \nu - E_0)} \quad (2.2)$$

beschrieben werden, wobei m_e die Masse des Elektrons, $h \cdot \nu$ die einfallende Energie der Röntgenstrahlung und E_0 die Bindungsenergie des Elektrons im Atom bedeuten.

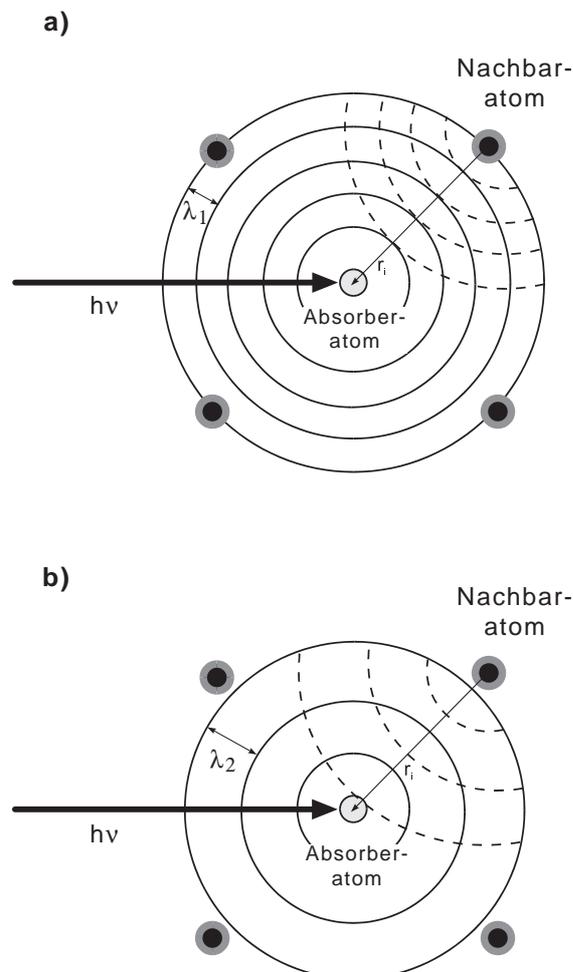


Abb. 2.4 : Schematische Darstellung der prinzipiellen Entstehung der EXAFS-Oszillationen im Fall **a)** einer konstruktiven Interferenz bzw. **b)** destruktiver Interferenz von auslaufender und rückgestreuter Elektronen-Kugelwelle im Festkörper.

Die EXAFS-Oszillationen, d.h. die Variationen des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ aus Gl. (2.1), werden dadurch hervorgerufen, daß die auslaufende Elektronenwelle an den Nachbaratomen gestreut wird und mit der entgegenkommenden Welle konstruktiv bzw. destruktiv interferiert. Diese Interferenzeffekte sind in Abb. 2.4 für vier Nachbaratome schematisch dargestellt. Die interferierenden Wellen bilden den Endzustand $|\Psi_f\rangle$ und modulieren das Matrixelement M_{fi} in Gl. (2.1). Die EXAFS-Oszillationen hängen somit nach Gl. (2.2) von k bzw. E sowie von der Anzahl N und dem Abstand R der Nachbaratome innerhalb einer Schale i ab. Damit gekoppelt geht auch das Rückstreuvermögen der Nachbaratome mit ein.

Der k -abhängige EXAFS Absorptionskoeffizient $\chi(k)$ läßt sich für einen K - bzw. L_1 -Absorptionsprozeß unter Vernachlässigung von Mehrfachstreuungen und nach Integration über alle Streupfade wie folgt ausdrücken [Ste78, LCE81, TeJ81, HaB82]:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} = \sum_i \frac{N_i}{k r_i} \cdot F_i(k) \cdot D_i(k) \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \cdot \sin(2k r_i + \Psi_i(k)) \quad (2.3)$$

mit	k	Wellenvektor
	$\mu(k)$	Absorptionskoeffizient
	$\mu_0(k)$	Absorptionskoeffizient ohne Nachbaratome
	N_i	Koordinationszahl der i -ten Schale
	r_i	Abstand der Nachbarn in der i -ten Schale
	$F_i(k)$	charakteristisches Rückstreuvermögen
	σ_i^2	mittleres Auslenkungsquadrat
	$D_i(k)$	Verlustfaktor
	$\Psi_i(k)$	totale Phasenfunktion

Dabei erstreckt sich die Summe über alle möglichen Nachbarschalen i . Im Fall der konstruktiven Interferenz gilt $\mu(k) > \mu_0(k)$, bei destruktiver Interferenz gilt entsprechend $\mu(k) < \mu_0(k)$, d.h. $\chi(k)$ wird entsprechend positiv bzw. negativ (EXAFS-Oszillationen).

Im Folgenden werden die einzelnen Faktoren in Gl. (2.3) qualitativ beschrieben, wobei weitere Beziehungen zusätzlich aufgeführt werden.

Ändert sich das Verhältnis aus doppeltem Abstand $2r_i$ zur Wellenlänge des Photoelektrons um eine ganze Zahl, erwartet man eine Periodizität von χ zu k , was sich in $\sin(2kr_i)$ ausdrückt, wobei angenommen wird, daß die chemische Identität des Nachbaratoms (ausgedrückt durch Z) bekannt ist. Zusätzlich erfährt das Photoelektron eine k -abhängige Phasenverschiebung im Absorberatom $\phi_i(k)$ und bei der Rückstreuung des Nachbaratoms $\Theta_i(k)$. Dieser Streuphasenanteil $\Psi_i(k) = 2\phi_i(k) + \Theta_i(k)$ kann theoretisch berechnet werden und fließt somit als Vorgabe in Gl. (2.3) ein. Dies läßt sich in der k -abhängigen Darstellung von $\chi(k)$ bei einfacher Nachbarkoordination auch beobachten. Es wird angenommen, daß die Rückstreuatome auf einer Koordinationsschale i um den mittleren Abstand r_i gaußförmig verteilt sind (aufgrund der thermischen Bewegung und/oder statistischer Unordnung). Die bei der Gaußverteilung einfließende Standard-

abweichung σ_i findet sich im Faktor $\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ wieder und wird als sog. *EXAFS Debye-Waller-Faktor* bezeichnet, der die Amplitude dämpft. Die verteilten Nachbaratome in den Koordinationsschalen besitzen ein charakteristisches Rückstreuvermögen $F_i(k)$. Andererseits gibt es auch inelastische Stöße der Photoelektronen, die die Interferenzfähigkeit zerstören. Dieser Beitrag findet sich in Gl. (2.3) im Ausdruck $D_i(k) = \exp(-2r_i/\lambda_i(k))$, dem sog. *Verlustfaktor*, wieder. Auch dieser Amplitudenterm $F_i(k) D_i(k)$ kann theoretisch bestimmt werden und ist daher auch wie $\psi_i(k)$ kein Fitparameter. Eine Ableitung der EXAFS-Formel und eine ausführliche Diskussion finden sich in den Referenzen [SSL71, SSL75, LeB77].

3 Experimentelle Details der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Für die Durchführung von Röntgenabsorptionsexperimenten wird Röntgenstrahlung benötigt, die ursprünglich im Labor von einer Röntgenröhre erzeugt wurde. Dabei erforderten solche Laborexperimente zum einen wegen der geringen Strahlungsintensität sehr lange Meßzeiten und zum anderen war der Energiebereich stark eingeschränkt, d.h. die Auswahl der zu untersuchenden Substanzen bzw. der Problemstellung war relativ klein. Als Beispiel erfolgreicher Röntgenabsorptionsexperimente im Labor verweise ich hier auf die Dissertation von J. Feldhaus [Fel82], der ein „Labor-EXAFS-Spektrometer“ mit fokussierender Optik erfolgreich eingesetzt hat³. Die früheren Einschränkungen konnten durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung als Röntgenquelle überwunden werden. Aufgrund ihrer hohen Intensität und des breiten „weißen“ Spektralbereichs ist die Synchrotronstrahlung heute der Standard für Röntgenabsorptionsexperimente.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden ausschließlich am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Daher beziehen sich die folgenden Beschreibungen der experimentellen Details auf die Bedingungen im HASYLAB.

Der erste Teil dieses Kapitels handelt kurz die Entstehung und die charakteristischen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung ab und stellt den Meßplatz EXAFS II vor. Danach wird in einem eigenen Abschnitt die Hochdruckapparatur beschrieben, mit der die in dieser Arbeit gezeigten L_{III} -Röntgenabsorptionsspektren unter hohen Drücken gemessen wurden (s. Kap. 6.6, Kap. 7.3 und Kap. 7.4).

³ Mit diesem Laborspektrometer wurden die ersten Röntgenabsorptionsexperimente unter Hochdruck mit einer Diamantstempelzelle durchgeführt. (Valenzübergang in Yb-Metall [SWF82])

3.1 Nutzung der Synchrotronstrahlung zur Durchführung von Röntgenabsorptionsmessungen in Transmission

Synchrotronstrahlung entsteht, wenn relativistisch bewegte geladene Teilchen, z. B. Elektronen oder Positronen, durch ein Magnetfeld auf gekrümmte Bahnen gezwungen werden. Die Theorie der Synchrotronstrahlung ist sehr gut verstanden und wurde vor über 50 Jahren entwickelt [Sch46]. Diese „klassische“ Herleitung der Synchrotronstrahlung ist z.B. in [jac82] gezeigt und wird daher hier nicht im einzelnen dargestellt.

Die Erzeugung und kontinuierliche Nutzung von Synchrotronstrahlung wird heute in sog. Speicherringen realisiert. In Hamburg werden dazu, wie in Abb. 3.1 gezeigt, Positronen in dem Linearbeschleuniger LINAC und dem Synchrotron DESY vorbeschleunigt, bevor sie dann in den Speicherring DORIS III in Form von Paketen injiziert werden. Die auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigte Positronenpakete durchlaufen im Ultrahoch-Vakuum den Speicherring. Sie werden dabei mit Hilfe von Ablenkmagneten bzw. speziellen Magnetstrukturen auf eine Kreisbahn mit Radius R gezwungen (radiale Beschleunigung), wodurch sie die Synchrotronstrahlung, wie in Abb. 3.2 dargestellt, keulenförmig in Vorwärtsrichtung abstrahlen. Im Speicherring verlieren die Positronenpakete beim jedem Umlauf durch Abstrahlung kontinuierlich Energie. Dieser Energieverlust wird ausgeglichen, in dem sie nach jedem Durchlauf nachbeschleunigt werden, was mit Hilfe von Hochfrequenzresonatoren in entsprechenden Beschleunigungstrecken erreicht wird.

Die Synchrotronstrahlung umfaßt den elektromagnetischen Spektralbereich vom Infraroten ($E < 1$ eV) bis zur harten Röntgenstrahlung ($E > 100$ keV). Abb. 3.3 zeigt den Spektralbereich (Brilliance) von DORIS und PETRA in Hamburg an verschiedenen Magnetstrukturen [HAS95]. Das Maximum in der Spektralverteilung wird als die *kritische Energie* E_c bezeichnet und gibt den Spektralbereich an, für den eine Synchrotronstrahlungsquelle am besten geeignet ist. Die kritische Größe E_c läßt sich mit folgender vereinfachter Formel berechnen [Sai92]:

$$E_c [\text{eV}] = 2218 \cdot \frac{E[\text{GeV}]^3}{R[\text{m}]} = 665 \cdot B[\text{T}] \cdot E^2[\text{GeV}] \quad (3.1)$$

mit E = Energie
 R = Bahnradius
 B = Magnetfeld

Oberhalb der kritischen Energie E_c fällt die Strahlungsintensität drastisch ab.

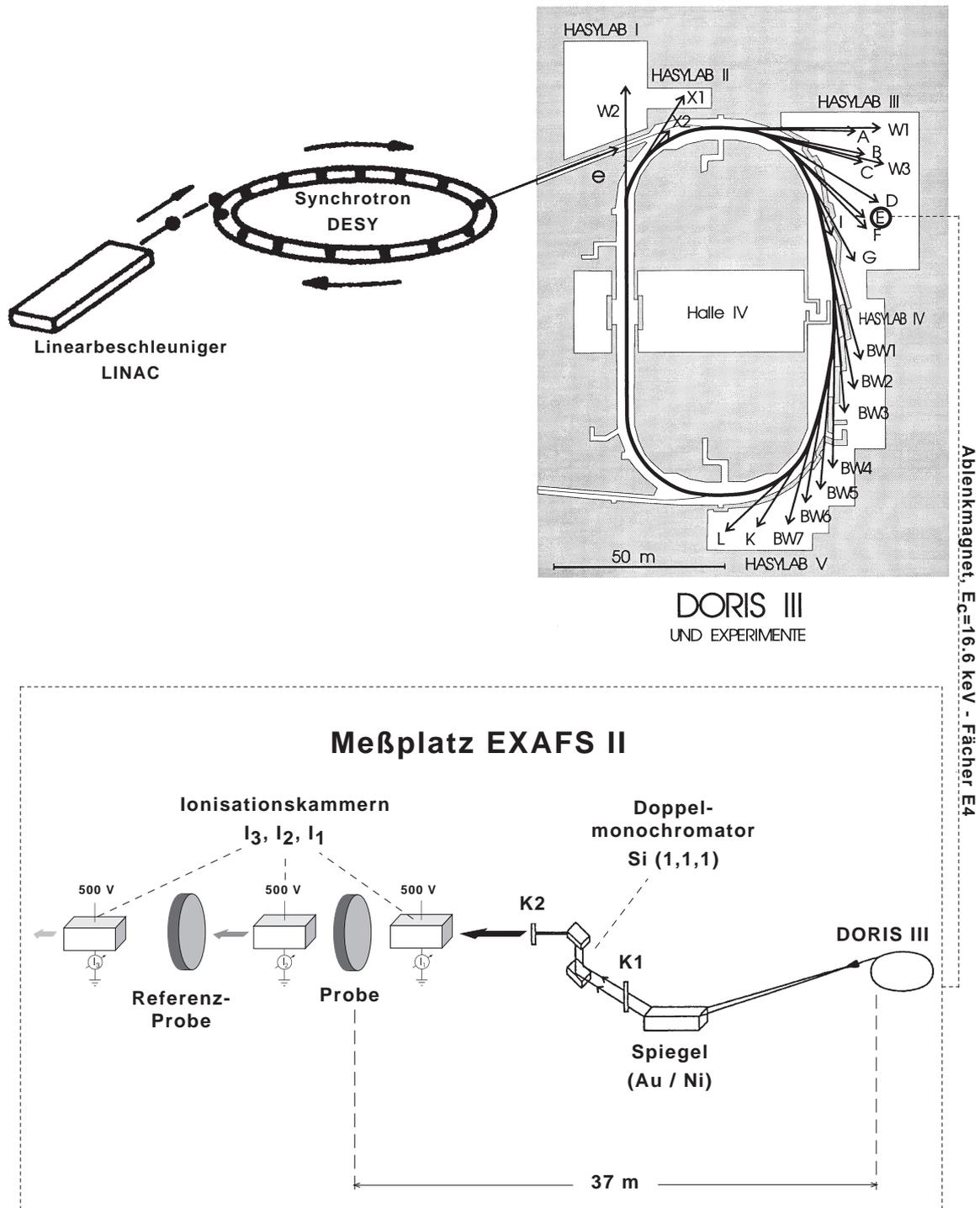


Abb. 3.1 : Vorbeschleunigerstufen, Synchrotronspeicherring DORIS und Darstellung des Meßplatzes im HASYLAB am DESY. Mit Hilfe von LINAC und DESY werden die Positronenpakete auf fast 5 GeV vorbeschleunigt und in den Speicherring DORIS III injiziert, wo sie für mehrere Stunden Synchrotronstrahlung liefern. Am Fächer E4 im Gebäudeteil HASYLAB III befindet sich der Meßplatz EXAFS II, dessen prinzipieller Aufbau mit Transmissionsgeometrie unten gezeigt ist (Stand 1995).

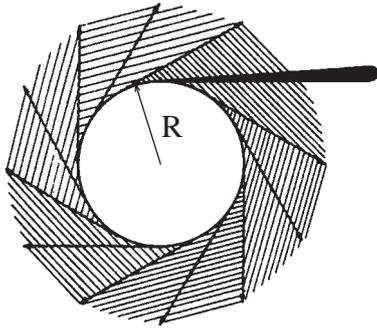


Abb. 3.2 :
Ausleuchtungscharakteristik der Orbitebene mit Synchrotronstrahlung in der Orbitebene, wobei R der Bahnradius der Elektronen ist. Gezeigt ist die vorwärtsgerichtete, keulenförmige Abstrahlung eines Elektrons [Sai92].

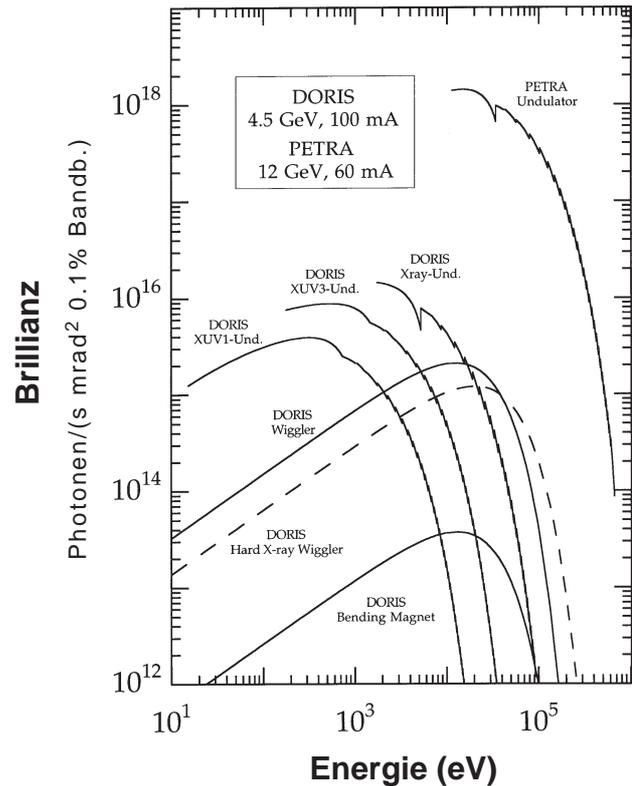


Abb. 3.3: Darstellung der Spektralbereiche von DORIS und PETRA an verschiedenen Magnetstrukturen.

Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung kann also eine Vielzahl von spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden, indem, je nach Bedarf, der verlangte Wellenlängen- bzw. Energiebereich herausgefiltert wird. Weiterführende und vertiefende Literatur über die Synchrotronstrahlung sowie zur Erzeugung und intensitätssteigernden Einbauten ist im Sammelwerk „Handbook on Synchrotron Radiation“ zusammengefaßt [hsr83].

In Abb. 3.1 ist der im Gebäudeteil HASYLAB III befindliche Meßplatz EXAFS II [MNH83 Mal85 Nie85], an dem alle in dieser Arbeit gezeigten Röntgenabsorptionsmessungen durchgeführt wurden, dargestellt. In jüngster Vergangenheit wurden an diesem Meßplatz einige wichtige Veränderungen vorgenommen. Da aber die hier dargestellten Messungen noch vor dem Umbau durchgeführten wurden, wird nur der damalige Aufbau beschrieben.

Der Meßplatz EXAFS II verfügt über zwei fokussierende Toroid-Vorspiegel (mit Au- oder Ni-Beschichtung), die wahlweise in den Strahlengang gefahren werden können. Durch die Fokussierung wird eine Erhöhung der Strahlungsdichte um einen Faktor von ca. 15 am Probenort erreicht, was diesen Meßplatz speziell für Hochdruck-Experimente auszeichnet. Der Ni-Spiegel befindet sich im Abstand von 18.34 m vom Probenort.

Unter dem Glanzwinkel von $\Theta_G = 7$ mrad beträgt die obere Abschneideenergie etwa 8 keV, d.h. die Reflexion nimmt stark ab, so daß höhere Harmonische ab dieser Energie herausgefiltert werden (Tiefpaßverhalten). Der Ni-Spiegel ist für Messungen im niederenergetischen Bereich von 2.4 keV bis 4 keV des EXAFS II Spektrometers unerlässlich, da er die sehr intensive dritte Harmonische unterdrückt. Der Au-Spiegel befindet sich 1.34 m vor dem Ni-Spiegel. Seine Abschneideenergie (Abfall der Reflexionskurve) liegt bei etwa 12 keV (für $\Theta_G = 7$ mrad). Dieser Spiegel wurde für die meisten Messungen benutzt. Insbesondere bei Hochdruckexperimenten war er für die Unterdrückung der höheren Harmonischen unerlässlich. Der Kollimator K_1 definiert den Eintrittsspalt des Doppelkristallmonochromators (Si(111) Kristalle mit $d_{111}=3.13560$ Å) und damit seine Auflösung. Bei laufendem Meßbetrieb befinden sich Spiegel und Doppelmonochromator im Ringvakuum. Die dahinter befindliche Meßanordnung zeigt den typischen Aufbau eines Röntgenabsorptionsexperiments in Transmissionsgeometrie. Der monochromatische Röntgenstrahl trifft in die erste Ionisationskammer, durchstrahlt die Probe und erfährt dabei die charakteristische Schwächung. Die Primärintensität wird mit der ersten Ionisationskammer gemessen und der transmittierte Photonenfluß wird in der zweiten registriert. Die Kammern sind mit Zählgasen (N_2, Ar) gefüllt, wobei sich der Gasdruck partiell variieren läßt, um unterschiedliche Nachweisempfindlichkeiten zu erzielen. Sie liefern jeweils einen zur Intensität der Röntgenstrahlung proportionalen Strom I_1 und I_2 . Damit wird der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ aus Gl. (2.1) experimentell aus dem de Beerschen Absorptionsgesetz

$$\ln\left(\frac{I_1(E)}{I_2(E)}\right) = \mu(E) \cdot d \quad (3.2)$$

mit $I_1(E)$ Intensität vor der Absorption (Primärintensität)
 $I_2(E)$ Intensität nach der Absorption (Sekundärintensität)
 $\mu(E)$ Absorptionskoeffizient
 d Dicke der Probe

bestimmt.

Der Kollimator K_2 dient zur dimensionsmäßigen Anpassung des Strahls an die Probengröße (z.B. auf die sehr kleine Probengröße in der Hochdruckzelle, s. Kap. 3.2). Dieser Teil des Spektrometers befindet sich in einem Vakuumsystem, das durch ein Be-Fenster vom Ringvakuum getrennt ist. Damit kann die weitere Strahlführung, wenn notwendig, im Vakuum erfolgen. Zwischen zweiter und dritter Ionisationskammer befindet sich eine Referenzprobe, die simultan mitgemessen wird.

Die Qualität des Spektrums wird durch die Photonenstatistik, die Probenhomogenität und durch systematische Fehler bestimmt. Auftretende Fehlerquellen sind:

- Nichtlineare Schwankungen im Nachweissystem, die sich im Verhältnis I_1/I_2 nicht wegheben.
- Höhere Harmonische, die in der Probe unterschiedlich absorbiert werden und das I_1/I_2 Verhältnis verändern. Sie verursachen zum einen eine Dämpfung der gesamten WL–Strukturen im Nahkantenbereich und zum anderen eine Reduzierung der EXAFS–Oszillationen.
- Ähnlich führen Inhomogenitäten der Probe, d.h. wenn die Korngröße zu groß ist oder größere „Löcher“ vorhanden sind, zu einer Dämpfung der Kanten– und EXAFS–Strukturen.

Die im dritten Punkt beschriebene Fehlerquelle kann durch eine sorgfältige Probenpräparation weitgehend vermieden werden. Nur bei Gasen, Filmen oder metallischen Folien ist eine nahezu perfekt homogene Probe realisierbar. Eine detaillierte Beschreibung zur Probenpräparation und Berechnung der Probendicke ist unter [Dum93] zu finden.

Es soll noch angemerkt werden, daß die in dieser Arbeit untersuchten Seltene Erdverbindungen als Pulverproben vorlagen bzw. unter Schutzgas sehr fein gemörsert wurden. Bis auf die Röntgenabsorptionsmessungen unter hohen Drücken sind alle Proben in Paraffin eingeschmolzen worden. Hieraus konnten homogene Absorber mit optimaler Dicke hergestellt werden. Die Präparation der Proben für Experimente unter hohen Drücken wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

3.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie unter hohen Drücken

Röntgenabsorptionsexperimente unter hohen Drücken verlangen sorgfältige Probenpräparation und genaueste Justage des kollimierten monochromatischen Röntgenstrahls (s. Kap. 3.1). Hohe Drücke können nur erreicht werden, wenn die Probe auf einer möglichst kleinen Fläche konzentriert und zwischen zwei Stempel aus Sinterdiamanten platziert wird. Um ein „Herausfließen“ mit steigendem Druck zu verhindern, muß sich die zu untersuchende Verbindung zusätzlich in einer Dichtung (Gasket) befinden. Da die Hochdruckexperimente in Transmissionsgeometrie⁴ durchgeführt worden sind, sollte das Dichtungsmaterial für Röntgenstrahlung möglichst „durchsichtig“ sein. Weiterhin war es das Ziel, die Hochdruck-Apparatur während des Experimentes im Vakuum zu halten und den Druck von außen steuern zu können. Die in dieser Arbeit verwendete Hochdruck-Apparatur⁵, besteht aus Krafterzeugungszelle und Druckzange und ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die von außen angelegte Kraft (Motor oberhalb der Gewindestange am Sechskant) drückt den Keil nach unten, wodurch die Kniegelenke gespreizt werden und die darunter befindliche Platte abgesenkt wird. Diese Abwärtsbewegung registriert eine Last/Druck-Meßdose mit Dehnungsmeßstreifen (DMS), die eine zur Last proportionale Spannung liefert. Unterhalb der Meßdose befindet sich ein Zwischenstempel, der die oben angelegte Last direkt in die Hochdruckzelle leitet und den oberen Sinterdiamanten auf den unteren drückt. Zwischen den Stempeln befindet sich in einer Be-Scheibe (= Dichtungsring) die zu untersuchende Probe in einem „Probenraum“.

Oberhalb der zwei Gewindestangen befinden sich noch ein Zahnradkranz, der durch einen Keilriemen mit einem Elektromotor verbunden ist und, der die gesamte Hochdruckzange um die eigene Achse drehen kann.

Um die Hochdruckzange in der Höhe verstellen zu können, wurde ein sog. „3-Bein“ konstruiert (nicht in Abb. 3.4 gezeigt). Dieses „3-Bein“ besteht aus drei in einem Winkel von je 120° angeordnete Gewindestangen, die über Elektromotoren sowohl synchron, als auch einzeln angesteuert werden können, so daß neben Höhenverstellungen auch „Verkippen“ möglich sind. Beides ist Voraussetzung dafür, ein optimales Durchstrahlen der Probe zu erreichen.

Aufgrund der Transmissionsmessung durch das Gasket wird Beryllium als Dichtungsmaterial verwendet, da es ($Z=4$) für Röntgenstrahlen genügend transparent ist. Allerdings ist Be relativ „weich“, so daß bei kleineren Drücken (ab ca. 1 GPa) schon plastische Verformungen eintreten. Das Be-Gasket besitzt einen Durchmesser von 1,8 mm und eine Dicke von 150 μm . Der Schlitz (Probenraum) wurde vom Hersteller (Firma Heraeus, Hanau) mit Elektroerodierung erzeugt und ist in Abb. 3.4 dargestellt.

⁴ Die Druckzange befindet sich zwischen erster und zweiter Ionisationskammer (s. Abb. 3.1)

⁵ Das Prinzip dieser Zange wurde am Physik-Departement an der TU-München für HD-Mössbauerexperimente entwickelt (Holzapfel & Mitarbeiter).

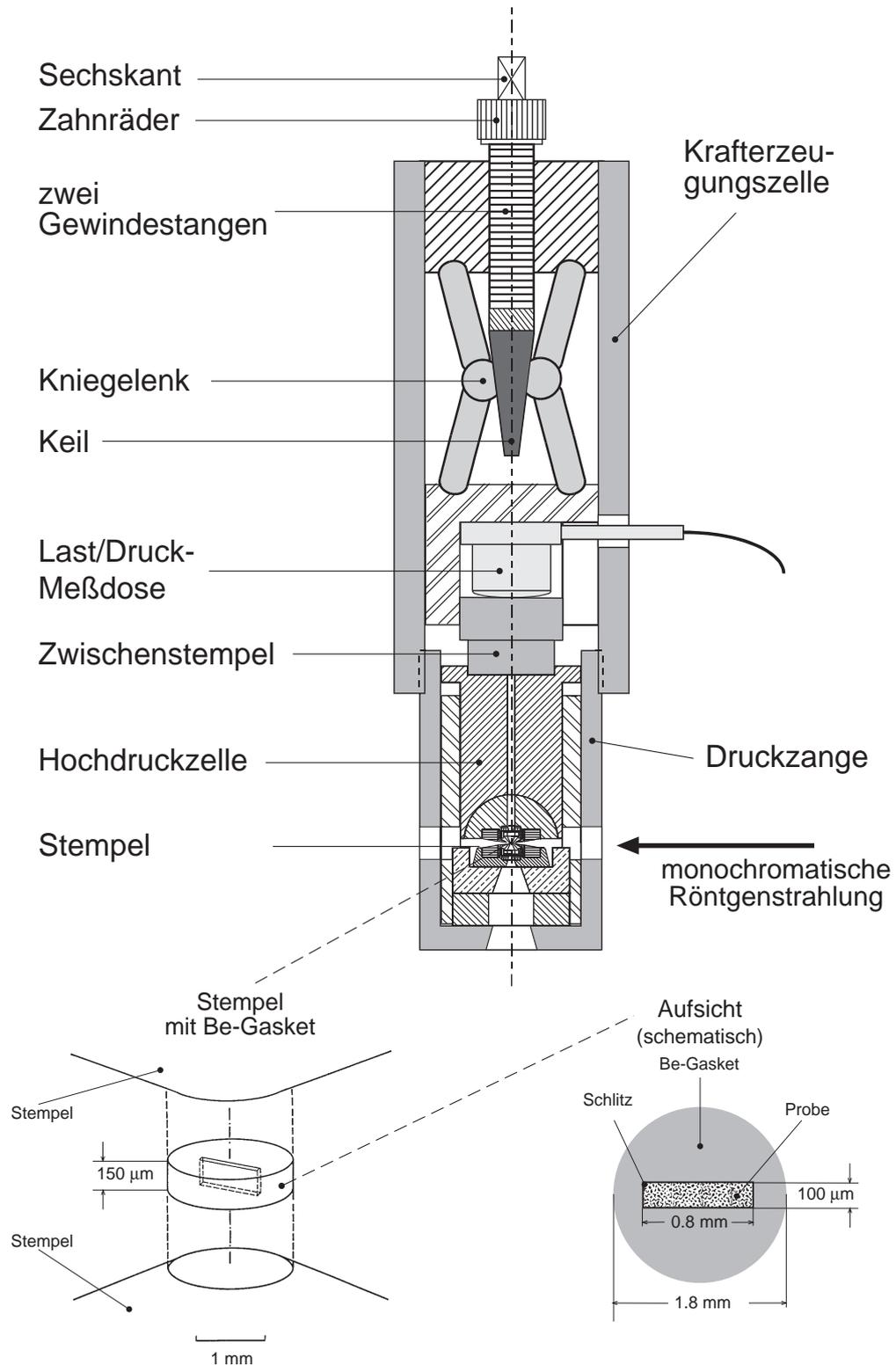


Abb. 3.4: Apparatur für Röntgenabsorptionsexperimente unter hohen Drücken in Transmissionsgeometrie mit schematischer Darstellung des Probenraums innerhalb der Hochdruckzelle. Das Be-Gasket besitzt einen Durchmesser von 1,8 mm und eine Dicke von 150 µm.

Die in dieser Arbeit erreichten Drücke p sind mit Hilfe der folgenden Eichgleichung bestimmt worden [Sch87]:

$$p [\text{GPa}] = 0.892 \left[\frac{\text{GPa}}{\text{kN}} \right] \cdot (F [\text{kN}] - 3.1 [\text{kN}]) \quad (3.3)$$

Dabei ist F die aus der Last/Druck-Meßdose ermittelte Kraft in kN. Der Korrekturterm '- 3.1 kN' in Gl. (3.3) folgt aus der Beobachtung, daß bis zu dieser angelegten Last kein Druck auf die Probe übertragen wird. Die Kraft von 3.1(1) kN wird lediglich dazu „verbraucht“, die Be-Dichtung zu verformen und die Probe zu verdichten. Dies wird auch im Absorptionsspektrum durch eine etwa 10%-ige Erhöhung des Kantenhubs beobachtet.

Dieser Methode der Druckbestimmung ist folglich mit einem größeren Fehler behaftet (ca. 10% bis 20%), als eine Druckmessung mit der Rubinfluoreszenz (ca. 5%) [Lüb94]. Bei den Röntgenabsorptionsuntersuchungen unter hohen Drücken im Rahmen dieser Arbeit war eine Bestimmung des angelegten Druckes mit dieser Genauigkeit genügend (s. Kap. 6.6).

4 Datenauswertung

Neben den Einstellungen der Kollimatoren (Strahldimension, Auflösung), machen sich verschiedene Gasdrücke bzw. Zählgase (N_2 , Ar) in den Ionisationskammern im Absorptionsspektrum durch unterschiedliche Untergrundfunktionen bemerkbar. Die Dicke einer Probe verändert den Hub des Spektrums, d.h. die Höhe des Absorptionssprungs. Liegt beispielsweise eine verdünnte Substanz vor, die zusätzlich noch stark absorbierende Elemente beinhaltet, muß die Probenkonzentration (Absorberdicke) möglichst hoch gewählt werden, um einen ausreichenden Hub zu erhalten, was aber gleichzeitig das Transmissionssignal verkleinert. Solch geringe Intensitäten werden dann durch Erhöhung des Zählgasdruckes in den Ionisationskammern oder im Extremfall, durch

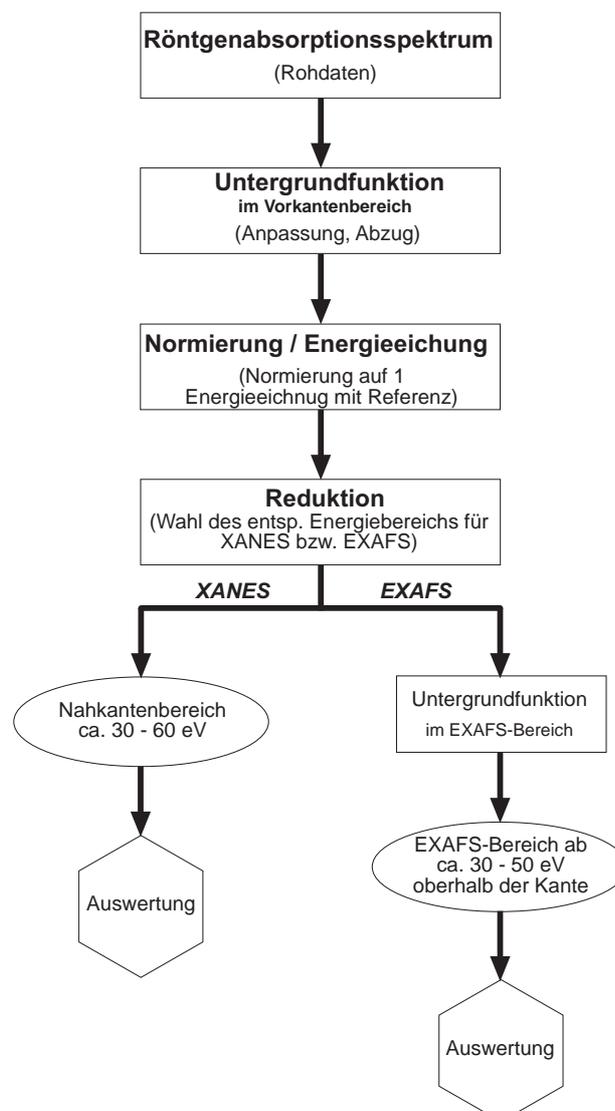


Abb. 4.1 : Schaubild zur Beschreibung der Rohdatenreduktion bis zur Nahkanten– bzw. EXAFS–Auswertung.

ein Gas stärkerer Absorption, d.h. höherer Nachweisempfindlichkeit im entsprechenden Energiebereich, nachgewiesen. Ähnliches gilt für die Transmission durch eine Hochdruckzelle (Kap. 3.2). Diese Spezialfälle sind je nach Problemstellung und Probe grundsätzlich verschieden und machen sich im Absorptionsspektrum unterschiedlich bemerkbar.

Für die Auswertung von Röntgenabsorptionsspektren bedeutet dies, daß die Rohdaten zunächst auf eine „einheitliche Form“ gebracht werden müssen. Die prinzipielle Vorgehensweise ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt und wird hier als *Rohdatenreduktion* bezeichnet, da dabei die Anzahl der gemessenen Datenpunkte (Rohdaten) verringert wird (Reduktion). Die *Rohdatenreduktion* ist mit anderen Worten die „Vorbereitung“ auf die Kanten- bzw. EXAFS-Auswertung, deren Bedeutung nicht zu unterschätzt ist. Aus diesem Grund wird die Datenreduktion in einem eigenen Kapitel behandelt und dabei an einem Beispiel vorgeführt.

Unter 4.3 ist die von mir neu entwickelte Methode zur Auswertung von Kantenspektren wiedergegeben. Weiterhin wird im Abschnitt 4.4 kurz ein neuer Entfaltungsalgorithmus beschrieben, der auf die in dieser Arbeit untersuchten Nahkantenspektren angewendet wird.

4.1 Rohdatenreduktion

Am Beispiel einer Temperaturserie (8K–300K) der Tb–L_{III} Röntgenabsorptionsspektren von BaTbO₃ soll die Rohdatenreduktion beschrieben werden (Abb. 4.2). Im Vorkantenbereich (7400–7480 eV) wird eine Untergrundfunktion angepaßt und diese vom Spektrum abgezogen. In dem hier gezeigten Tb–L_{III} Absorptionsspektrum von BaTbO₃ liefert eine lineare Funktion die beste Anpassung. Im nächsten Schritt wird von „hinten“, d.h. im Energieintervall von 7700 eV bis 8200 eV eine „Normierungsfunktion“ angepaßt, die einen sog. „Durchstoßpunkt“ (*DSP*) im Bereich des Absorptionssprunges des Tb–L_{III} Spektrums erzeugt. Mit Hilfe dieses *DSP*, der numerisch bestimmt wird, lassen sich zwei Größen auf der Energie- bzw. Absorptionsskala festlegen: Ein Energiewert E_0^* und ein Wert auf der Absorptionsskala, der den experimentellen Hub darstellt und durch eine reziproke Multiplikation das Spektrum auf Hub 1 normiert (Abb. 4.2d).

Die bisherigen Schritte liefern als (Zwischen-)Ergebnisse normierte Röntgenabsorptionsspektren, die noch energiegeeicht werden müssen. Dazu wurde hier eine stabile dreiwertige TbF₃ Referenzverbindung verwendet, die sich, wie alle SE-Fluoride, durch eine scharfe und intensive WL auszeichnet. Die Tb–L_{III} Röntgenabsorptionsspektren⁶ von TbF₃ „durchlaufen“ nun ebenfalls die oben beschriebenen numerischen Schritte. Danach werden die Positionen der scharfen WL's berechnet und auf den Literaturwert $E_{Lit}=7514$ eV verschoben⁷. Die ermittelten Differenzen (Lage der WL und Literaturwert) werden auf die entsprechenden BaTbO₃ Spektren der Meßserie übertragen. Damit ist die Energieeichung abgeschlossen und es kann durch Separation des Kantenbereiches (typischerweise 30 bis 60 eV) eine Kantenauswertung durchgeführt werden, die in Kap. 4.3 ausführlich beschrieben wird.

Für eine EXAFS-Auswertung werden an die normierten Röntgenabsorptionsspektren von BaTbO₃ Untergrundfunktionen im EXAFS-Bereich angepaßt und abgezogen, wobei der *DSP* als Energie-Nullpunkt verwendet wird (es hat sich in vielen EXAFS Auswertungen von SE–L_{III} Spektren gezeigt, daß der *DSP* einen guten Wert E_0^* liefert). In Abb. 4.4 sind die Tb–L_{III} $\chi(E)$ -Spektren von BaTbO₃ im Temperaturbereich von 8 K bis 300 K leicht versetzt dargestellt und darunter überlagert abgebildet. (Es soll hier keine Diskussion der Spektren durchgeführt werden; die gewählte Darstellung dient lediglich zur Verdeutlichung der gleichen „Behandlung“ der Daten.)

⁶ Es handelt sich hier um insgesamt sechs Referenzspektren der Temperaturserie von BaTbO₃

⁷ Der Literaturwert bezieht sich auf die Position der Kante. Da aber die Kantenlage hier nicht eindeutig zu bestimmen ist, wird das Maximum der WL als Eichpunkt verwendet.

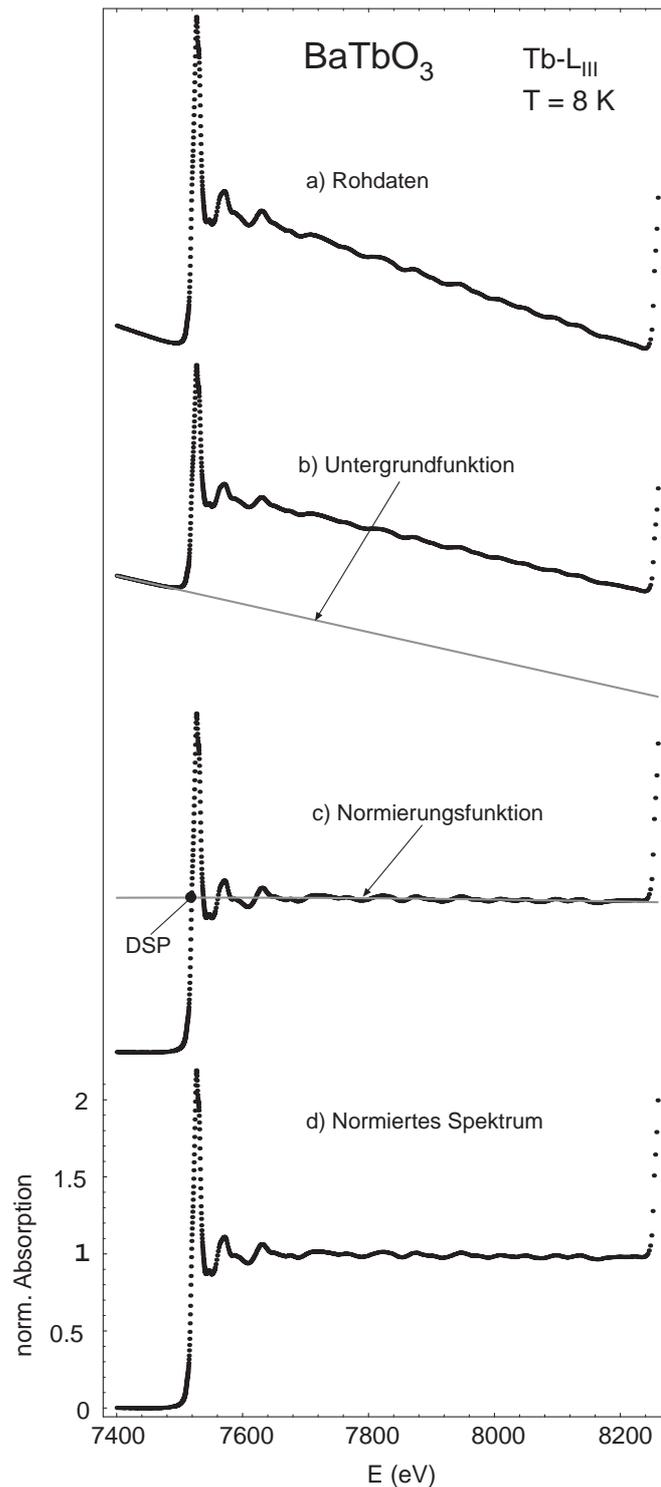


Abb. 4.2 : Einzelschritte zu einem normierten Röntgenabsorptionsspektrum am Beispiel von BaTbO_3 (Tb-L_{III}). Nach Abzug einer geeigneten Untergrundfunktion wird in einem möglichst großen EXAFS-Bereich eine Normierungsfunktion angepaßt. Im Bereich des Absorptionssprungs wird das Spektrum numerisch interpoliert und mit der Normierungsfunktion der sog. „Durchstoßpunkt“ (DSP) berechnet, mit dessen Hilfe das Absorptionsspektrum normiert werden kann.

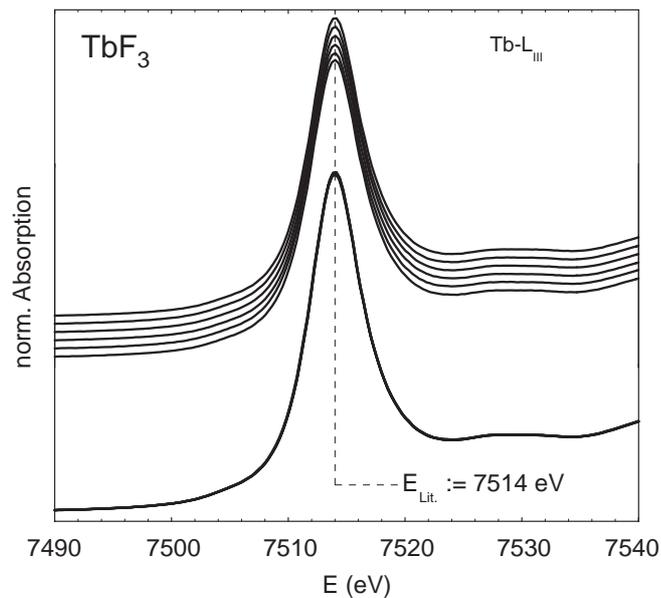


Abb. 4.3 : Auf $E_{\text{Lit}}=7514$ eV energiegeichtete Tb-L_{III} Nahkantenspektren von TbF₃ (Referenz der BaTbO₃ Temperaturserie). Die Energieeichung bezieht sich hier auf die Position des Maximums der WL's. Eine Überlagerung aller sechs Referenzspektren (unten) dient als Nachweis für gleichbleibende Meßqualität.

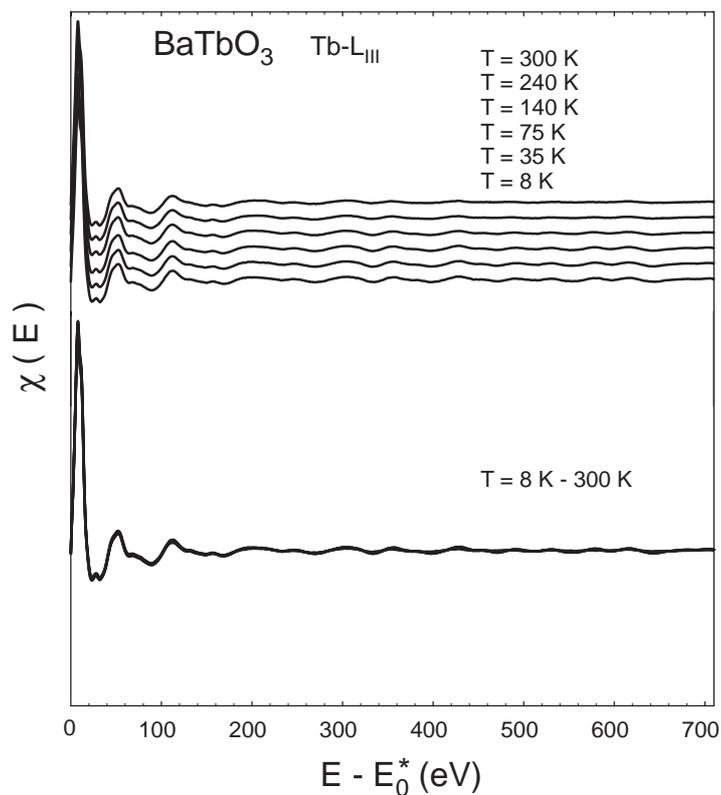


Abb. 4.4 : Ergebnis der Rohdatenreduktion als „Vorstufe“ zur EXAFS-Auswertung. Die Tb-L_{III} $\chi(E)$ -Spektren von BaTbO₃ sind als Temperaturserie von 8 K bis 300 K *oben* leicht versetzt und *unten* überlagert dargestellt. Der Energiewert E_0^* wird mit Hilfe des DSP (s. Abb. 4.2) bestimmt.

4.2 EXAFS–Auswertung

Dies Teilkapitel handelt in den Grundzügen die sog. „Standard“ EXAFS–Auswertung von L_{III} –Röntgenabsorptionsspektren. Es handelt sich hier um eine „Standard–Analyse“, da mit Hilfe der Fourier–Rücktransformation nur die Informationen der ersten Nachbarschale herausgefiltert und ausgewertet werden. Daneben gibt es auch die Möglichkeit einer „kompletten“ Auswertung, die ohne Filterung durchgeführt wird [Now94]. Das Interesse bzw. die Problemstellung dieser Arbeit in Bezug auf die EXAFS–Analyse beschränkt sich allerdings nur auf die Informationen der ersten Nachbarschale.

Grundlage der EXAFS–Auswertung sind die im vorherigen Abschnitt ermittelten $\chi(E)$ –Spektren, die mit Hilfe von Gl. (2.2) in $\chi(k)$ –Spektren transformiert werden. Um die Oszillationen bei höheren k –Werten zu verstärken, können die Spektren mit k^n ($1 \leq n \leq 3$) gewichtet werden. Mit Hilfe der Fourier–Transformation (FT) werden die $\chi(k)$ –Spektren aus dem k –Raum in den R –Raum transformiert [SSL71]. Zu bemerken ist, daß die Fourier–Transformierte auch als „Fingerabdruck“ benutzt werden kann, um erste Aussagen über (mögliche) Strukturänderungen zu machen. Die FT liefert deutliche Maxima, die die „Nachbarschalen“ um das Aufatom widerspiegeln und Informationen über die Anzahl und Abstände der Nachbaratome beinhalten. In Abb. 4.5 sind die Fourier–

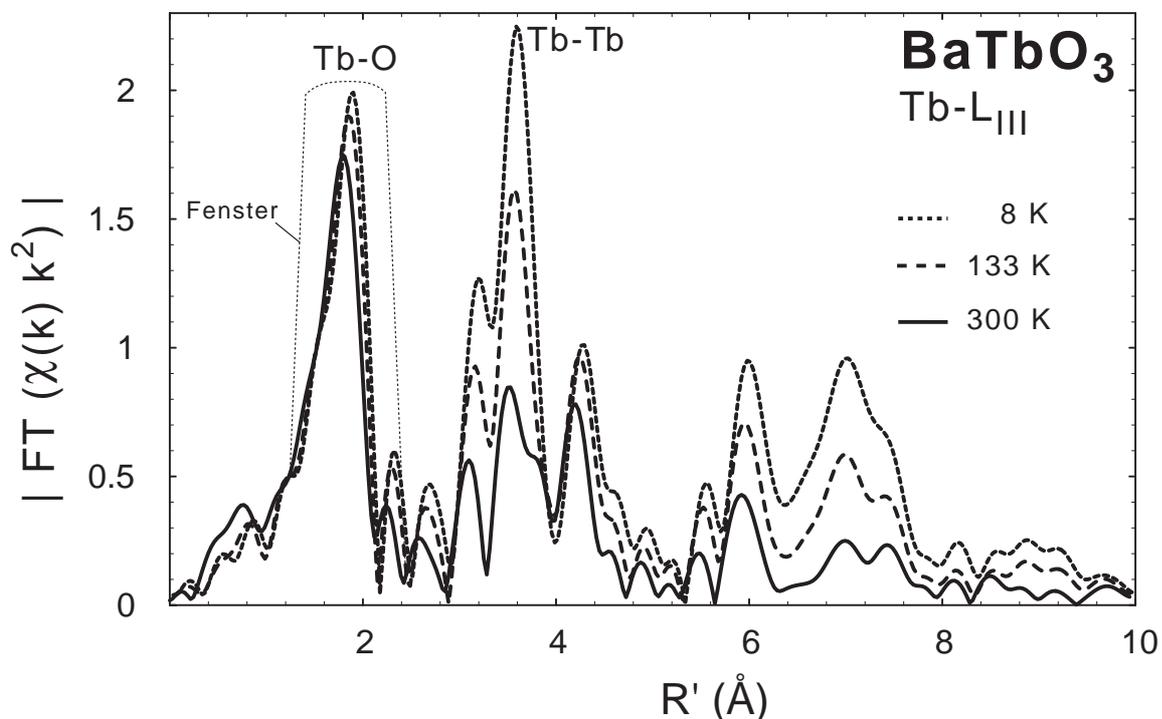


Abb. 4.5 : Fourier–Transformierte der $Tb-L_{III}$ EXAFS–Spektren von $BaTbO_3$ bei $T = (8, 133, 300)$ K. Es bilden sich zwei dominante Schalen aus, die bei ca. 2 Å die $Tb-O$ bzw. bei ca. 3.6 Å die $Tb-Tb$ Umgebung wiedergeben und mit abnehmender Temperatur an Amplitude zunehmen.

Transformierten des Tb–L_{III} EXAFS–Spektrums von BaTbO₃ in Temperaturabhängigkeit gezeigt.

Zur Auswertung der Spektren wurde in dieser Arbeit die *sogenannte Fourier–Filterung* verwendet. Dazu wird mit Hilfe einer geeigneten „Fensterfunktion“ (Gauß, Hanning, Rechteck) ein bestimmter Teil des Spektrums herausgefiltert, wie es in Abb. 4.5 für erste Tb–O skizziert ist. Die so gefilterten Daten werden anschließend zu einem $BT(k^n \cdot \chi(k))$ –Spektrum rücktransformiert und ausgewertet.

Diese Methode vereinfacht die EXAFS–Auswertung erheblich, da nur die Abstände bzw. Anzahl der Nachbaratome, ein E_0 und der sog. EXAFS–Debye–Waller Faktor für die erste Nachbarschale bestimmt wird [Now94].

Die beschriebene EXAFS–Auswertung mit Fourier–Filterung ist in Kap. 7 an den vierwertigen Verbindungen CeF₄, TbF₄, BaTbO₃ und SrCeO₃ gezeigt.

4.3 Derivative Edge Fit (DEF)

Hier wird eine neue Methode vorgestellt, Kantenspektren auszuwerten. Sie ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit und wird daher hier ausführlich dargestellt. Um die Neuerungen besser verständlich zu machen, gehe ich zunächst auf die „herkömmliche“ Kantenauswertung ein.

Bisher wurden die normierten und energiegeeeichten Spektren (s. Kap. 4.1) direkt angepaßt, d.h. dem Nahkantenspektrum wurde eine Theoriefunktion, bestehend aus einer Kombination von Lorentzlinien (WL) und Arcustangensfunktionen (Kante) angepaßt. Die größte Schwierigkeit bei dieser Methode machten die Bestimmungen der Kantenparameter (Position, Höhe, Breite). Um „vernünftige“, d.h. physikalisch vertretbare Parameter für die Kantenfunktion zu erhalten, war es oft zweckmäßig, bestimmte Werte während einer Anpassung festzuhalten bzw. Parameter wie z.B. die der Kantenhöhe mit der Intensität der zugehörigen WL zu koppeln. Es hat sich aber gezeigt, daß die $L_{III,II}$ -Kantenstrukturen der hier untersuchten vierwertigen SE-Verbindungen durch diese Kopplungen nicht angepaßt werden können. Daraus ist die Notwendigkeit erwachsen, mehr Informationen aus einem Kantenspektrum zu erhalten.

Einen ersten erfolgreichen Schritt machte Lytle [LLG90]. In seiner Arbeit zeigt er neben den Nahkantenspektren auch die Kurvenverläufe der zweiten Ableitungen und diskutiert die Ergebnisse ohne eine Anpassung. Dazu stellte er fest:

- Die zweite Ableitung einer (positiven) Lorentzfunktion zeigt ein deutliches Minimum, das in relativer Intensität und Position mit der Lorentzlinie übereinstimmt.
- Der Beitrag des Arcustangens (Kante) in der zweiten Ableitung ist im Vergleich zum Lorentzlinie vernachlässigbar gering.

Die Bildung der zweiten Ableitung eines Kantenspektrums führt demnach dazu, daß sie im Vorfeld der Auswertung als „finger-print“ benutzt werden kann, um erste Informationen über Positionen, Intensitätsverhältnisse und Breiten der WL's zu erhalten. Diese Grundidee wird nun weiterentwickelt: *Eine Anpassung soll nicht nur ein Nahkantenspektrum beschreiben, sondern auch dessen erste und zweite Ableitung.* Dieses neue Anpassungsprogramm wird nachfolgend als „Derivative Edge Fit“ (DEF) bezeichnet. Die genaue Durchführung der DEF-Anpassung stellt sich wie folgt dar:

Die Theoriefunktion zur Auswertung von $L_{II,III}$ -Kantenspektren setzt sich aus einer Kombination von WL- und Kantenfunktionen⁸ additiv zusammen. Die grundlegende Fragestellung lautet zunächst: „Wie sieht der jeweilige Kurvenverlauf in der ersten und zweiten Ableitung einer WL und einer Kante aus?“. Dazu wird zunächst die WL-Funktion

⁸ Die Formeln in Gl. (4.1) und Gl. (4.2) stammt aus dem analytischen Auswertungsprogramm DEF. Die Funktionen Log, Exp, ArcTan und Erf sind die interne Definitionen.

wie folgt definiert (Voigt–Profil) [WBW74]:

$$WL := \sum_{w=1}^n I_w \left(\eta_w \frac{2}{\Gamma_w \pi} \frac{\left(\frac{\Gamma_w}{2}\right)^2}{\left(\frac{\Gamma_w}{2}\right)^2 + (\epsilon - P_w)^2} + (1 - \eta_w) \frac{2\sqrt{\text{Log}[4]}}{\Gamma_w \sqrt{2\pi}} \text{Exp}\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon - P_w}{\frac{\Gamma_w}{2\sqrt{\text{Log}[4]}}}\right)^2\right] \right) \quad (4.1)$$

mit:	I_w	\equiv	Intensität (Flächeninhalt) der WL
	Γ_w	\equiv	Breite der WL (eV)
	P_w	\equiv	Position der WL (eV)
	ϵ	\equiv	Energie (eV)
	η_w	\equiv	Kopplungsparameter im Intervall [0,1]
	Log	\equiv	Logarithmus zur Basis e (ln)

Die WL–Funktion setzt sich aus einem Lorentz– und einem Gaußanteil zusammen, die durch den Parameter η_w gekoppelt werden, d.h. η_w darf die Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Wird $\eta_w=1$ gewählt, so ist die WL eine reine Lorentzfunktion; wird für den anderen Grenzfall $\eta_w=0$ gesetzt, so handelt es sich um eine reine Gaußfunktion. Diese Definition der WL aus einer Mischung beider Funktionen hat sich in einer Reihe von vielen Anpassungen als sinnvoll erwiesen. Dabei berücksichtigt die Lorentzfunktion bei SE– $L_{II,III}$ Kantenspektren vor allem die Lebensdauererweiterung (Lochlebensdauer), die ca. 3.5 eV bis 4.5 eV beträgt. Die Gaußfunktion dagegen berücksichtigt in erster Linie die Spektrometerauflösung. Jede WL w hängt nach Gl. (4.1) von vier Parametern (I_w , Γ_w , ϵ_w und η_w) ab. Weiterhin beinhaltet die WL–Funktion je einen Normierungsfaktor für den Lorentz– bzw. Gaußanteil. Dies hat den Vorteil, daß keine absoluten Höhen der WL's in der Anpassung vorkommen, sondern ausschließlich nur relative Intensitäten.

Als nächstes wird die Kanten–Funktion wie folgt definiert:

$$\text{Kante} := \sum_{e=1}^m H_e \left(\zeta_e \left(\frac{\text{ArcTan}\left[\frac{\epsilon - p_e}{\frac{B_e}{2}}\right]}{\pi} + \frac{1}{2} \right) + (1 - \zeta_e) \left(\frac{1}{2} \text{Erf}\left[\frac{\epsilon - p_e}{\frac{B_e}{2\sqrt{\text{Log}[2]}}}\right] + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (4.2)$$

mit:	H_e	\equiv	Höhe der Kante
	B_e	\equiv	Breite der Kante (eV)
	p_e	\equiv	Position der Kante (eV)
	ϵ	\equiv	Energie (eV)
	ζ_e	\equiv	Kopplungsparameter im Intervall [0,1]
	erf	\equiv	Errorfunktion bzw. Fehlerfunktion

Die Kantenfunktion setzt sich aus einer Arcustangens– und einer Fehlerfunktion (Errorfunktion) zusammen, die durch einen Parameter ζ_e gekoppelt sind. Analog zu Gl. (4.1) gelten die Grenzfälle von ζ im Intervall zwischen 0 und 1. Auch die Kantenfunktion hängt von insgesamt vier Parametern (H_e , B_e , p_e und ζ_e) ab.

Aus Gl. (4.1) und Gl. (4.2) können mathematisch exakt die ersten und zweiten Ableitungen bestimmt werden. Für jede Funktion werden drei Beispiele gezeigt, die sich nur in der Wahl von η bzw. ζ unterscheiden. In Abb. 4.6 sind die Kurvenverläufe

der WL- und der Kantenfunktion mit den entsprechenden Ableitungen dargestellt.

WL-Funktion Abb. 4.6 (links): Gezeigt sind oben die Formen der drei gewählten WL-Funktionen im Energiebereich von -10 eV bis 10 eV, die aus Gl. (4.1) mit der Breite $\Gamma = 4$ eV, der Position $P = 0$ eV und der Intensität $I = 1$ berechnet wurden. Der Kopplungsparameter η wurde wie folgt gewählt:

$\eta = 1 \Rightarrow$ Lorentzfunktion (durchgezogene Linie)

$\eta = 0.5 \Rightarrow$ Voigt-WL (gestrichelte Linie)

$\eta = 0 \Rightarrow$ Gaußfunktion (Strich-Punkt Linie)

Deutlich zeigt sich die Änderung der WL-Form mit abnehmendem η . Die WL's werden

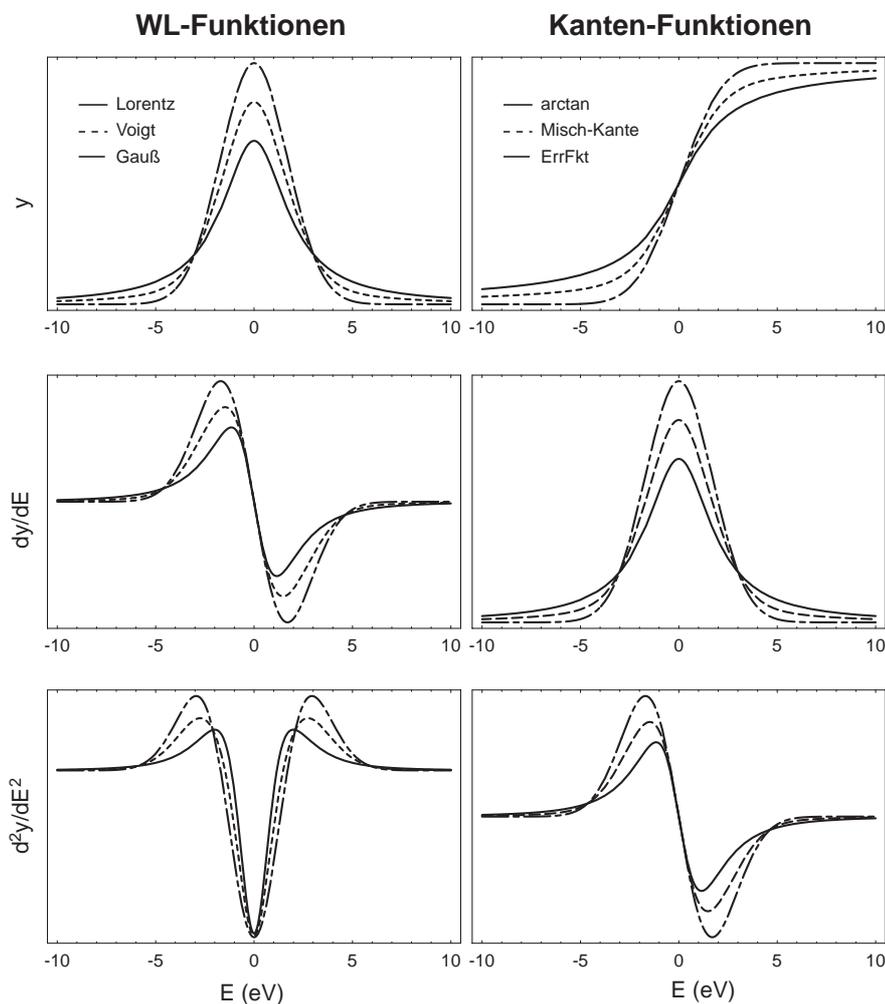


Abb. 4.6 : Kurvenverläufe der WL-Funktionen aus Gl. (4.1) bzw. Kantenfunktion aus Gl. (4.2) mit den entsprechenden ersten und zweiten Ableitungen. Die einzelnen Funktionen hängen von den entsprechenden Kopplungsparametern ab (s. Text). Für die Bestimmung einer WL-Funktion ist die entsprechende zweite Ableitung von Bedeutung, wobei die Parameter einer Kantenfunktion durch ihre erste Ableitung am besten bestimmt werden können.

schmäler und nehmen gleichzeitig an Höhe zu, wobei die Intensitäten, wie gefordert, gleichbleiben.

Die Kurvenverläufe der ersten Ableitungen (Mitte) zeigen typische symmetrische „Über-“ und „Unterschwinger“ und werden an dieser Stelle noch nicht diskutiert.

Dagegen liefern die zweiten Ableitungen der WL-Funktionen mehr Informationen. Deutlich bilden sich dominante Minima aus, die exakt mit der Positionen der hier gewählten WL's übereinstimmen. Weiterhin stimmen die Flächenwerte der negativen Höhen überein, was die identischen Werte der Intensitäten widerspiegeln.

Kantenfunktion Abb. 4.6 (rechts): Gezeigt sind oben die Formen der drei gewählten Kantenfunktionen im Energiebereich von -10 eV bis 10 eV, die aus Gl. (4.2) mit der Breite $B=4$ eV, der Position $p=0$ eV und der Höhe $H=1$ berechnet wurden. Der Kopplungsparameter ζ wurde, analog zu den WL's, wie folgt gewählt:

$$\begin{aligned}\zeta = 1 &\Rightarrow \text{Arcustangens} && (\text{durchgezogene Linie}) \\ \zeta = 0.5 &\Rightarrow \text{Misch-Kante} && (\text{gestrichelte Linie}) \\ \zeta = 0 &\Rightarrow \text{Fehlerfunktion} && (\text{Strich-Punkt Linie})\end{aligned}$$

Die so berechneten Kantenfunktionen zeigen die Eigenschaften eines (Absorptions-) Sprungs, wobei der Arcustangens einen sehr „weichen“ Anstieg liefert. Erst mit abnehmendem Kopplungsparameter ζ werden die Kanten „schärfer“. Ein Vergleich des Arcustangens mit der Fehlerfunktion verdeutlicht diesen Zusammenhang. Die Fehlerfunktion bleibt relativ lange auf ihrem Minimalwert (in diesem Fall 0) und steigt dann sehr rasch auf den Maximalwert (hier $H = 1$). Der Anstieg des Arcustangens hingegen beginnt schon sehr früh (außerhalb des Darstellungsbereiches) und erreicht seine geforderte Höhe dementsprechend relativ spät.

Sehr informativ und relevant für die weiteren Anwendungen sind die ersten Ableitungen der Kantenfunktionen. Die Maxima entsprechen den Positionen der Kanten und liegen hier alle bei $E=0$ eV. Für Kanten ist also die erste Ableitung von großer Bedeutung, da sie die gleiche Form wie die WL zeigen und sich so Breite, Position und Höhe gut bestimmen lassen. Die zweiten Ableitungen der hier betrachteten Kantenfunktionen sind mit der Kurvenform der ersten Ableitung der WL-Funktionen identisch und werden auch hier nicht genauer diskutiert.

Es ist zu bemerken, daß die in Abb. 4.6 gezeigten Ableitungen analytisch berechnet wurden, da sie als eindeutige, stetige mathematische Funktion aus Gl. (4.1) bzw. Gl. (4.2) vorliegen. Bei Kantenspektren hingegen, liegen ausschließlich Datenpunkte vor und keine Funktionen, was die Bestimmung der Kantenableitungen zwangsläufig zu einem numerischen Problem macht.

Es existieren für diese Problematik eine Vielzahl von numerischen Verfahren, die aber

in den meisten Fällen „verrauschte“ Kurvenverläufe der Ableitungen erzeugen (je nach Qualität der Meßpunkte des Kantenspektrums). Um das Rauschen zu minimieren wird allgemein mathematisch geglättet. Eine Glättung verursacht allerdings immer eine Dämpfung der Strukturen und führt oft zu einer leichten Verschiebung der Maxima bzw. Minima. Da aber in den Ableitungen der Kantenspektren sehr viele Informationen enthalten sind, die nicht verfälscht werden dürfen (sollten), wird in dieser Arbeit keine Glättungsmethode verwendet. Ich habe ein anderes numerisches Verfahren entwickelt, das kurz beschrieben wird: Durch die Datenpunkte eines Kantenspektrums werden Polynome n -ten Grades gelegt, die als Splinefunktionen bezeichnet werden und bestimmte Rand-

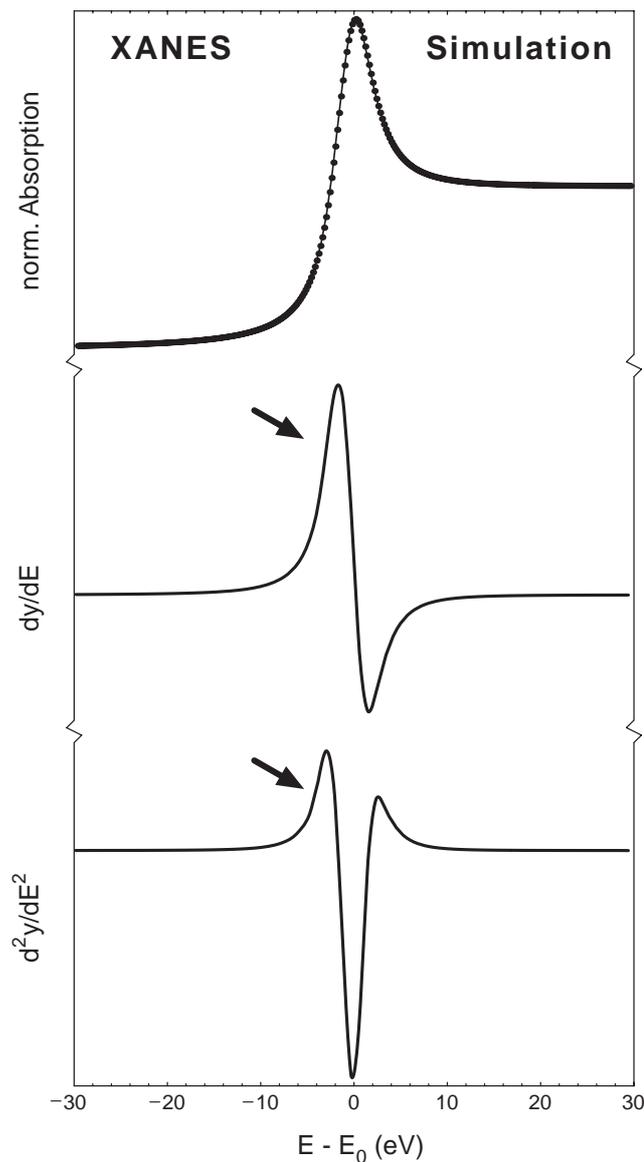


Abb. 4.7 : Spektrum einer Nahkanten-Simulation, erzeugt aus einer Lorentz- und Arctanfunktion mit der ersten bzw. zweiten Ableitung. Die Pfeile markieren Asymmetrien, die durch den Arctan (Kante) hervorgerufen werden.

werte erfüllen müssen [tdm79]. Damit liegt ein Satz von Funktionen vor, die das Spektrum vollständig beschreiben, und die analytisch abgeleitet werden können. Beschreibt z.B. ein Polynom vierter Ordnung einen Teilbereich (von fünf Datenpunkten), so liefert die erste Ableitung ein Polynom dritter bzw. die zweite Ableitung ein Polynom zweiter Ordnung. Angepaßt werden also immer mathematisch exakt ableitbare Funktionen in den entsprechenden Teilbereichen.

Im folgenden wird anhand einer Nahkanten–Simulation das DEF–Programm vorgeführt. Die dabei gewählte Darstellung wird im Verlauf dieser Arbeit bei den Kantenauswertungen beibehalten. In Abb. 4.7 ist eine Nahkanten–Simulation, gebildet aus einer Lorentzfunktion (WL) und einer Arcustangensfunktion (Kante) mit der ersten und zweiten Ableitung dargestellt. Die Kante liegt bei -2 eV, hat eine Breite von 3 eV und eine Höhe von 1. Die Position der WL liegt bei 0 eV, hat eine Breite von 5 eV und eine Höhe von 2 (Flächeninhalt von 9.43). Bei genauerer Betrachtung der Ableitungen, ist eine deutliche Asymmetrie zu erkennen (s. Markierungen in Abb. 4.7). Aufgrund der Kurvenverläufe in Abb. 4.6 liegt die Vermutung nahe, daß diese Asymmetrien durch die Kantenfunktion verursacht werden. Um dies zu prüfen, wird im folgendem eine Anpassung sowohl an das (simulierte) Spektrum, als auch an die erste und zweite Ableitung durchgeführt.

Wie oben erwähnt, beinhaltet die zweite Ableitung die wesentlichen Informationen der WL (Intensität, Position), jedoch mit verbesserter Auflösung. Daher wird zunächst an den Kurvenverlauf der zweiten Ableitung des Spektrums (im Bereich von -2 bis 10 eV) die zweite Ableitung einer WL nach Gl. (4.1) angepaßt. Anzumerken ist, daß die Kante zunächst nicht berücksichtigt wird! Das Resultat dieser Anpassung ist in Abb. 4.8a) dargestellt. Die Anpassung liefert hier die Position $-0.04(5)$ eV, die Breite $4.97(12)$ eV und die Intensität von $9.98(75)$. Die zweite Ableitung des simulierten Spektrums wird fast vollständig von der Lorentzfunktion dargestellt, lediglich im Bereich um -3 eV wird die Anpassung schlecht. Die so bestimmten Parameter der WL werden jetzt festgehalten und die erste Ableitung einer Arcustangensfunktion aus Gl. (4.2) im zweiten Schritt an die erste Ableitung des simulierten Spektrums angepaßt (Abb. 4.8b). Die Anpassung liefert die Kantenposition $-2.08(14)$ eV, die Breite $3.39(44)$ eV und die Höhe von $0.99(9)$. Letztlich werden alle Parameter frei an des simulierte Spektrum angepaßt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.9 gezeigt.

Es wurden die folgenden Werte ermittelt:

$$\text{WL: } P = 0 \text{ eV} \quad I = 9.43 \quad \Gamma = 5 \text{ eV} \quad \eta = 1$$

$$\text{Kante: } p = -2 \text{ eV} \quad H = 1 \quad B = 3 \text{ eV} \quad \xi = 1$$

Dieses Ergebnis stimmt mit den Eingabeparametern der Simulation überein (die numerischen Fehler sind vernachlässigbar klein und hier nicht aufgeführt).

Die im Vorfeld gemachten Anmerkungen über die Asymmetrie der Ableitungskurven und die Lage der Kante hat sich nach der DEF–Auswertung bestätigt. Interessant ist auch ein Vergleich der Ergebnisse aus der WL–Anpassung (erster Schritt) und der Kantenanpassung (zweiter Schritt) mit den exakten Werten. Es zeigte sich, daß im Rahmen der Fehler alle Werte richtig bestimmt werden konnten.

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß die neu entwickelte Kantenauswertung (DEF) *die Möglichkeit der Separation von WL– und Kantenfunktion durch die Einbeziehung der ersten bzw. zweiten Ableitung des Kantenspektrums bei der Anpassung* bietet.

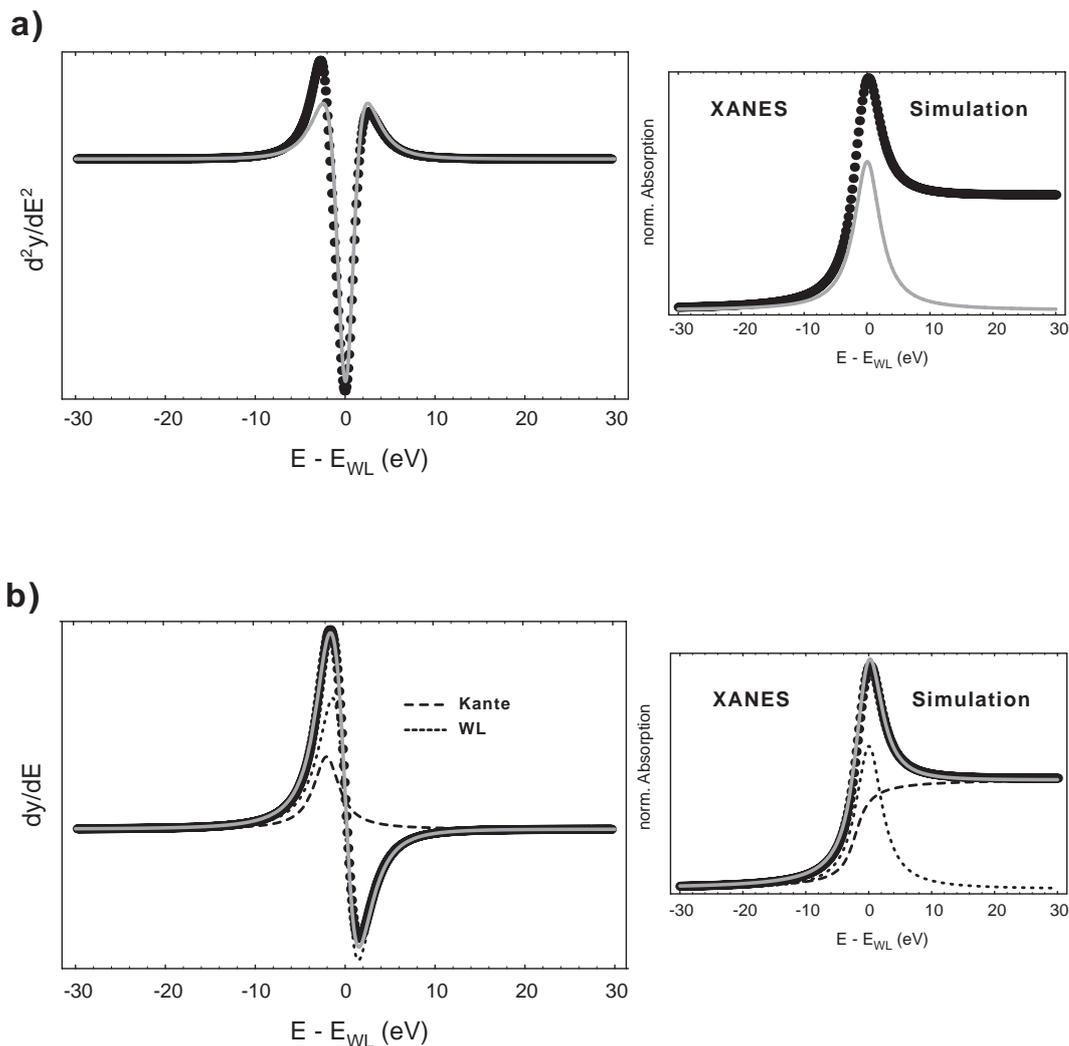


Abb. 4.8 : Einzelschritte der DEF–Analyse des simulierten Kantenspektrums aus Abb. 4.7. In **a)** wird die zweite Ableitung einer WL an den Kurvenverlauf der entsprechenden Ableitung des simulierten Spektrums angepaßt. Das Ergebnis ist rechts daneben gezeigt. Die so bestimmten Parameter der WL werden festgehalten und in **b)** nur die erste Ableitung einer Arctanfunktion an die erste Ableitung des Spektrums angepaßt. Das Resultat dieser beiden getrennt durchgeführten Anpassungen ist rechts dargestellt.

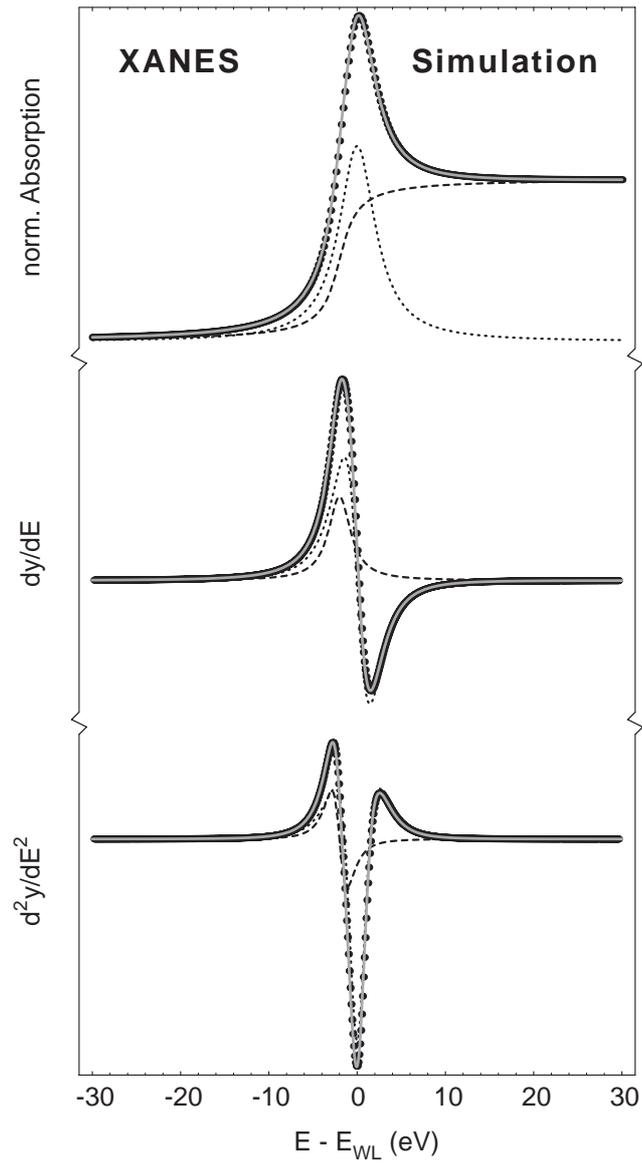


Abb. 4.9 : Im letzten Schritt der DEF-Analyse werden hier die grob bestimmten Parameter der WL- und Arctanfunktion aus Abb. 4.8 frei an das simulierte Spektrum und an die erste bzw. zweite Ableitung angepaßt.

4.4 Entfaltung

Die in dieser Arbeit gezeigten $L_{III,II}$ -Röntgenabsorptionsspektren beinhalten zum einen eine endliche Spektrometerauflösung, zum anderen hat das erzeugte $2p$ -Loch im Atomrumpf eine bestimmte Lochlebensdauer. Beide Eigenschaften verbreitern die Strukturen in den Kantenspektren. Diese Verbreiterungen lassen sich durch eine mathematische Entfaltungsroutine nachträglich entfernen, die im folgenden kurz beschrieben wird:

Gesucht wird eine mathematische Lösung der Integralgleichung

$$S(e) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(e) \Gamma(e - \varepsilon) d\varepsilon \quad (4.3)$$

$S(e)$ sei ein (gemessenes) Kantenspektrum, $\mu(e)$ der „wahre“ Absorptionskoeffizient und $\Gamma(e-\varepsilon)$ die Spektrometerauflösung. Ziel ist es, $\mu(e)$ aus Gl. (4.3) zu bestimmen, d.h. dem gemessenen Spektrum die Auflösung des Spektrometers (Gaußfunktion bestimmter Breite) zu entziehen. Eine Lösung dieses Problems (mathematisch *Entfaltung*) lautet nach [BuC32]:

$$\mu_n = n \cdot S - \frac{n(n-1)}{2!} S_1 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} S_2 - \dots \pm S_{n-1} \quad (4.4)$$

$$\text{mit } S_2(e) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_1(e) \Gamma(e - \varepsilon) d\varepsilon \quad (n = 2, 3, \dots)$$

Es handelt sich hierbei um einen numerischen Algorithmus, der die Funktion $\mu(e)$ mit wachsender Ordnung n beliebig genau annähert⁹. Vorausgesetzt wird dabei allerdings, daß die Funktion $\Gamma(e-\varepsilon)$ eine nicht zu große Breite besitzt (< 10). Da das benutzte Spektrometer EXAFS II (Kap. 3.1) je nach Energiebereich zwischen 1.5 eV und 3.5 eV auflöst, liefert Gl. (4.4) gute Annäherungen. (Für den Fall der Lochlebensdauer wird für $\Gamma(e-\varepsilon)$ eine Lorentzlinie verwendet.)

Diesen „Entfaltungsalgorithmus“ habe ich in einem Programm weiter modifiziert und auf die Kantenspektren in den folgenden Kapiteln angewendet, um die Kantenstrukturen besser aufzulösen.

⁹ Ordnung n bedeutet auch die Lösung von n Integralen in Gl. (4.4).

5 $L_{III,II}$ -Kanten von dreiwertigen Referenzverbindungen

Um genaue Aussagen über energetische Positionsänderungen bzw. eine möglichst exakte Energieeichung machen zu können, ist es bei Kantenmessungen unverzichtbar, Referenzverbindungen simultan mitzumessen. Diese Referenzen müssen chemisch stabil sein und keine großen Absorptionseffekte besitzen. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich formal vierwertige SE -Verbindungen untersucht werden, sind nur rein dreiwertige $SE F_3$ Referenzen ($SE = Ce, Pr, Tb$) verwendet worden. Diese dreiwertigen Fluoride sind chemisch stabil und eignen sich aufgrund ihrer dominanten und wenig verbreiterten WL hervorragend zur Energieeichung.

Die hier untersuchten $SE F_3$ Verbindungen wurden in der hinteren Referenzkammer gemessen (s. Versuchsaufbau in Kap. 3.1), d.h. sie wurden hinter dem eigentlichen Absorber mit stark vermindertem Photonenfluß spektroskopiert und liegen daher nicht als „hochwertige“ Daten vor. Dennoch können sie zu einer vollständigen DEF-Auswertung herangezogen werden und sind für die spätere Interpretation der Ergebnisse über vierwertige SE -Systeme in Kap. 6 sehr wichtig. Dabei wird die Entfaltungsroutine (s. Kap. 4.4) eine wesentliche Rolle spielen. Es wird sich zeigen, daß im Vorkantenbereich, d.h. vor der L_{III} - und L_{II} -Absorptionskante, zusätzliche Strukturen identifiziert werden können. Es handelt sich dabei um sog. „dipolverbotene“ Übergänge von $2p \rightarrow 4f$, die auch an den vierwertigen SE -Verbindungen beobachtet werden. Daher erhalten die dreiwertigen Referenzen ein eigenes Kapitel.

Im ersten Teil dieses Abschnitts wird der L_{III} - bzw. L_{II} - Röntgenabsorptionsprozeß an CeF_3 ausführlich beschrieben und erläutert. Die dort erhaltenen Ergebnisse und Interpretationen werden im zweiten Teil verwendet, um L_{III} - und L_{II} -Kanten anderer $SE F_3$ Referenzverbindungen ($SE = La, Pr, Tb$) zu analysieren. Zum Schluß des Kapitels werden diese „neuen“ Ergebnisse über Quadrupolübergänge und Kristallfeldaufspaltungen zusammengefaßt.

5.1 Ce- $L_{III,II}$ Kanten von CeF_3

Als freies Atom besitzt Cer die Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$ und ist damit dreiwertig (s. Abb. 1). In der CeF_3 Verbindung gibt das Ce seine drei Valenzelektronen ($5d^1 6s^2$) an die Fluoratome ab und füllt damit deren 2p Band vollständig auf. Da sich damit die $4f^1$ -Konfiguration nicht ändert, ist CeF_3 dreiwertig.

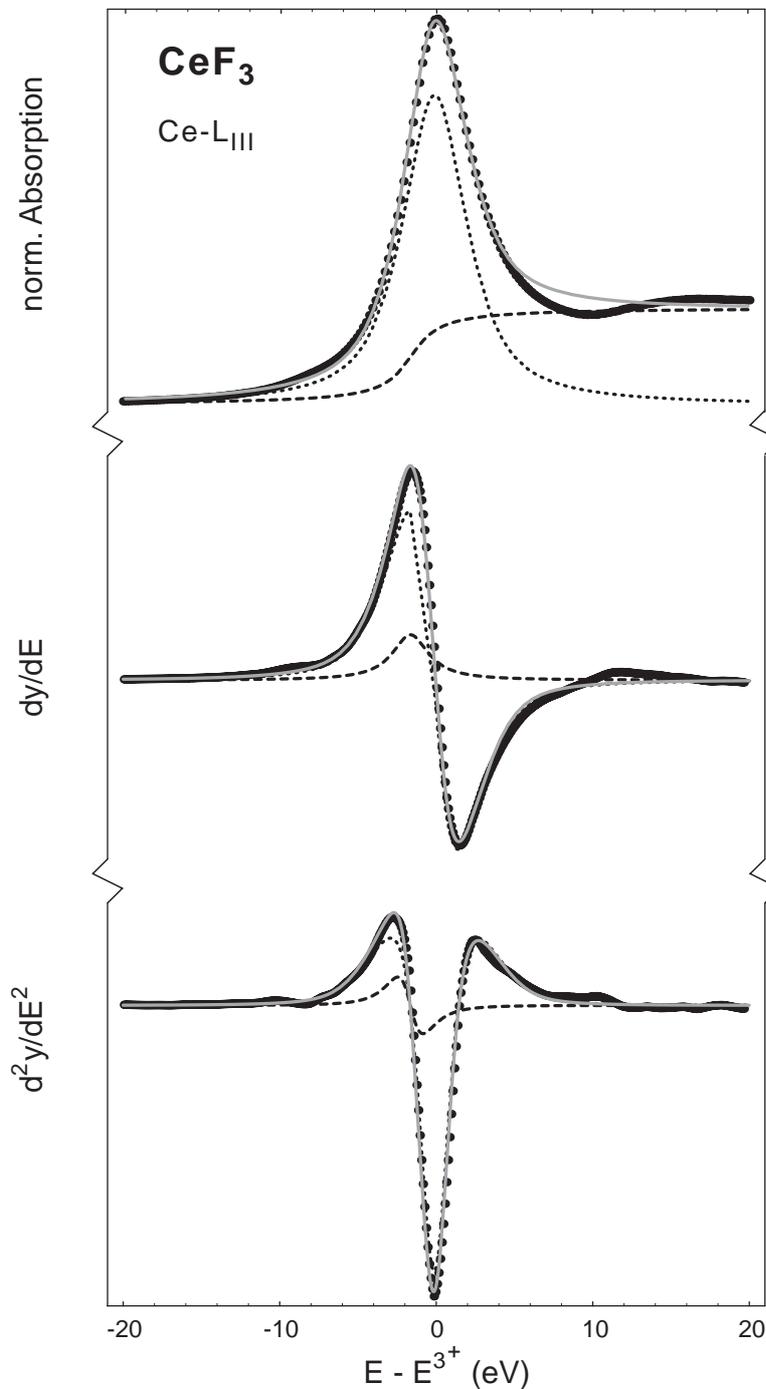


Abb. 5.1: Ce- L_{III} Kantenspektrum von CeF_3 , dargestellt mit Anpassung von Lorentzlinie und Arctan an das gemessene Spektrum, sowie an die erste und zweite Ableitung (DEF-Auswertung). Die beiden Asymmetrien in den Ableitungen werden durch die Lage der Kante hervorgerufen (s. Abb. 4.7), die 1.7 eV vor WL liegt.

Ce- L_{III} Kantenspektrum von CeF_3 : Durch den Ce- L_{III} Absorptionsprozeß wird ein Elektron aus der $2p_{3/2}$ Schale herausgelöst und hinterläßt dort ein „Loch“, das durch die Schreibweise $2p^5$ gekennzeichnet wird. Aufgrund der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ findet das Elektron den erlaubten Endzustand in der weitgehend unbesetzten $5d$ Schale, die mit $5d^*$ gekennzeichnet wird. Im Nahkantenbereich des Ce- L_{III} Röntgenabsorptionsspektrums von CeF_3 wird dieser Endzustand durch eine einzige WL beobachtet und mit der Schreibweise $2p^5 4f^1 5d^*$ bezeichnet. Er ist also wie der Grundzustand ($2p^6 4f^1$) dreiwertig, da sich die $4f$ -Elektronenzahl nicht geändert hat.

In Abb. 5.1 (oben) ist das normierte und energiegeechte Ce- L_{III} Nahkantenspektrum von CeF_3 gezeigt. Da die $5d$ Konfiguration aufgrund der Dreiwertigkeit des ionischen CeF_3 unbesetzt ist, wird eine dominante WL mit der Endzustandskonfiguration $2p^5 4f^1 5d^*$ beobachtet und ist aufgrund der *ionischen* Bindung weniger verbreitert. Die DEF-Auswertung des Ce- L_{III} Nahkantenspektrums (Abb. 5.1) zeigt die Anpassung einer Lorentzlinie (WL) und einer Kantenfunktion sowohl an das Spektrum als auch an die erste bzw. zweite Ableitung. Die Form und Lage der Kante wird aufgrund der typischen Asymmetrien in den Ableitungen (s. Kap. 4.3) bestimmt. Ihre energetische Position liegt bei $-1.7(2)$ eV, d.h. die Kante liegt vor der WL.

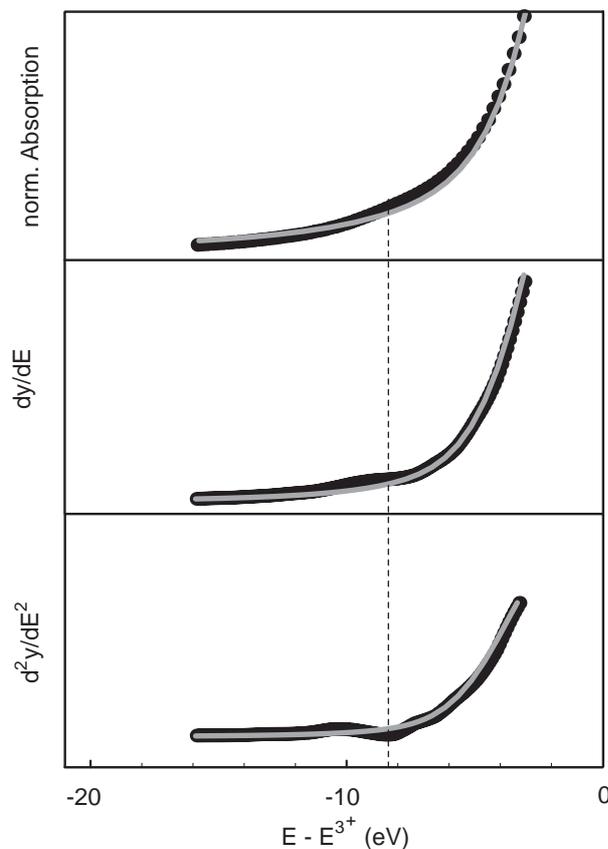


Abb. 5.2: Ausschnittsvergrößerungen des Vorkantenbereichs des Ce- L_{III} Spektrums aus in Abb. 5.1. Bei -8 eV wird eine zusätzliche Struktur beobachtet, wobei der Nullpunkt durch das Maximum der WL bestimmt ist.

Bei genauerer Betrachtung wird das Spektrum bei ca. -8 eV unzureichend angepaßt. Zur besseren Darstellung ist dieser Bereich in Abb. 5.2 vergrößert gezeigt. Deutlich ist in den Ausschnittsvergrößerungen des Spektrums und insbesondere in den Ableitungen eine sehr kleine Substruktur bei -8.2 eV zu erkennen. Es scheint demnach im Vorkantenbereich des Ce- L_{III} Kantenspektrums von CeF_3 noch ein weiterer Übergang zu existieren, der aufgrund der dominanten WL des dreiwertigen Endzustands schwer aufzulösen ist. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen beinhaltet das Spektrum die endliche Spektrometerrauflösung, zum anderen hat das erzeugte 2p-Loch im Atomrumpf eine genau definierte Lochlebensdauer. Für $L_{III,II}$ -Absorptionen der Seltene Erden sind aufgrund der Heisenberg'schen Unschärferelation Werte von 3.5 eV bis 4.5 eV ermittelt worden [KrO79]. In diesem Fall für CeF_3 sind es 3.5 eV.

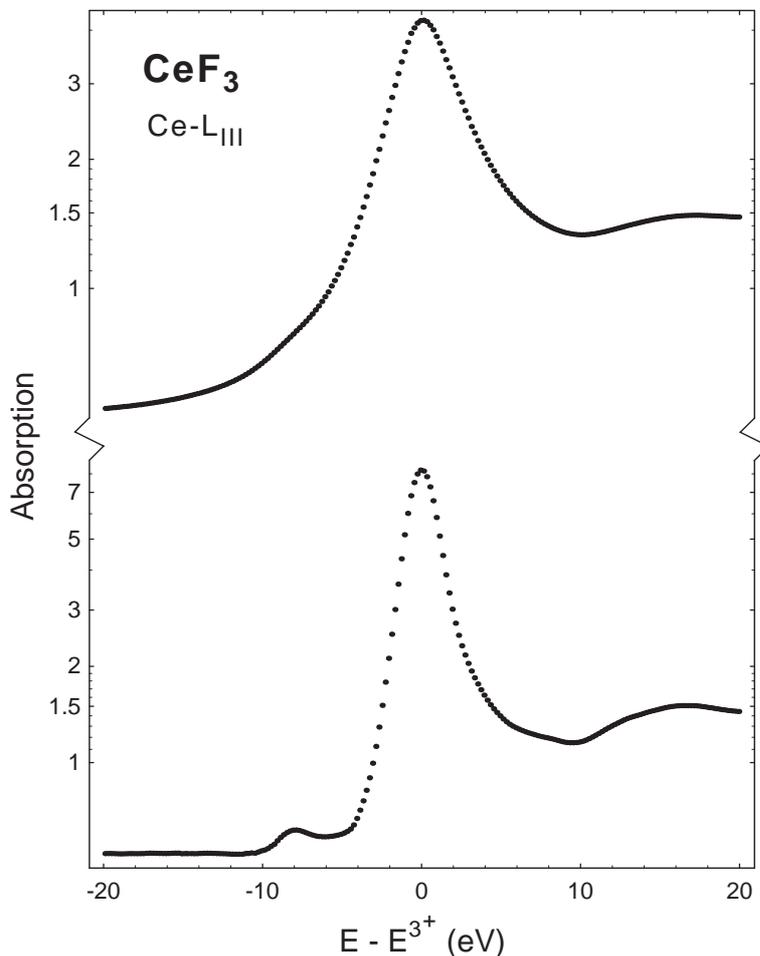


Abb. 5.3: Ce- L_{III} Kantenspektrum von CeF_3 in logarithmischer Darstellung. (oben) die gemessene CeF_3 Kantenstruktur und (unten) Ergebnis der „Zwei-Schritt-Entfaltung“ (Erläuterungen s. Text).

Es ist nun möglich, beide Einflüsse mathematisch durch entsprechende Entfaltungsroutinen (s. Kap. 4.4) aus dem gemessenen Absorptionsspektrum zu entfernen. Eine solche Entfaltung verläuft in zwei Schritten („Zwei-Schritt-Entfaltung“). Im ersten Schritt wird dem Ce- L_{III} Nahkantenspektrum von CeF_3 die Spektrometerrauflösung in Form

einer Gaußfunktion entzogen. Die Breite, FWHM von 1.8(2) eV, wurde mit Hilfe der „Rockingkurve“ des Doppelmonochromators bei dieser Energie bestimmt. Im zweiten Schritt wird eine Entfaltung mit einer Lorentzfunktion der Breite 3.5 eV durchgeführt, die der Lochlebensdauer des Cers entspricht und dem Ce-L_{III} Kantenspektrum die Heisenberg'sche Unschärfeverbreiterung „entzieht“. Diese Werte werden für alle in dieser Arbeit dargestellten Ce-L_{III,II} Verbindungen verwendet.

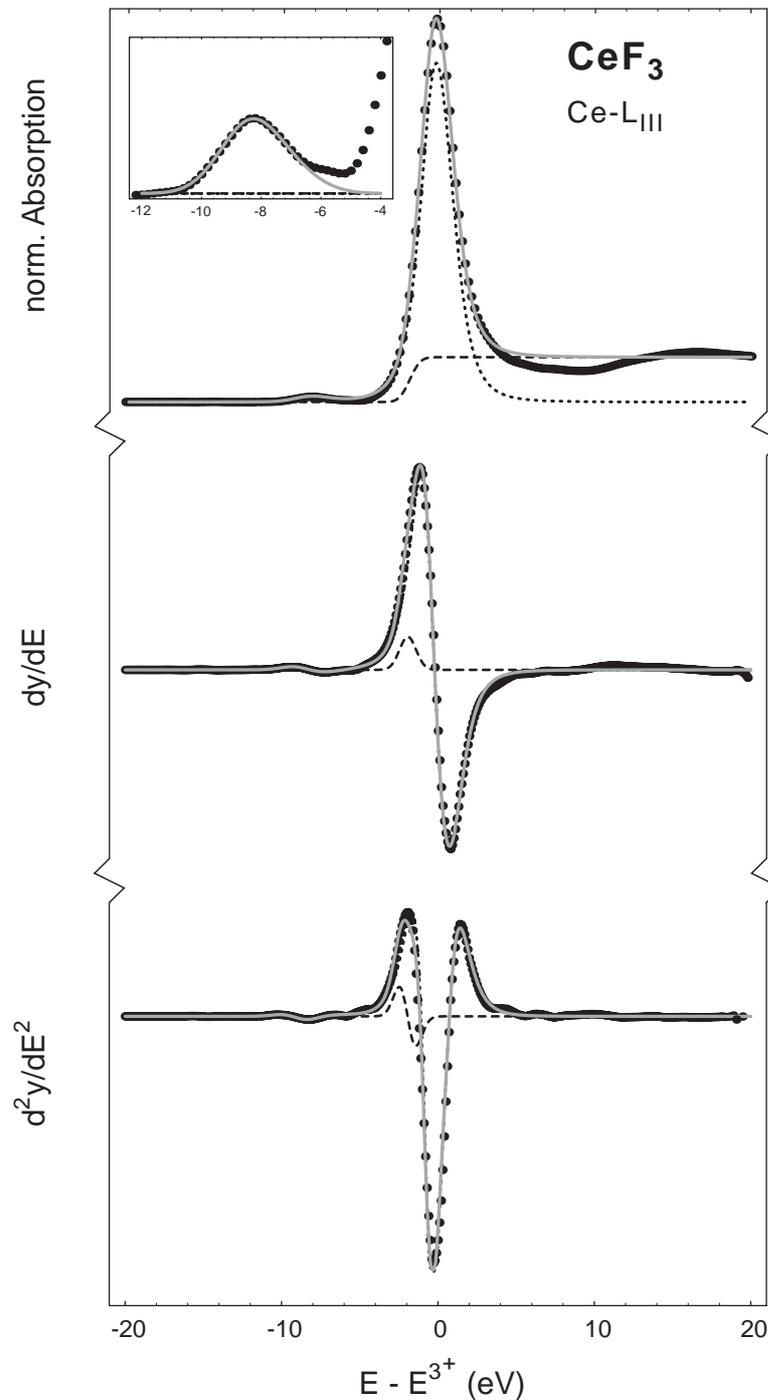


Abb. 5.4 : DEF-Auswertung des entfalteten („Zwei-Schritt-Entfaltung“) Ce-L_{III} Nahkantenspektrums von CeF₃ mit Ausschnittsvergrößerung der Vorkantenstruktur ($2p_{3/2} \rightarrow 4f^2$ Übergang).

Nach der „Zwei-Schritt-Entfaltung“ wird die beobachtete dominante WL sehr viel schärfer, d.h. sie nimmt an Höhe zu, bei gleichzeitiger Abnahme der Breite. Die Intensität (Flächeninhalt) muß dabei gleich bleiben. Um das entfaltete Ce- L_{III} Kantenspektrum von CeF_3 mit dem „Original“ besser vergleichen zu können, sind beide im halb-logarithmischem Maßstab (Absorptionsachse) in Abb. 5.3 dargestellt. Die in Abb. 5.2 beobachtete Substruktur im Vorkantenbereich ist im entfalteten Spektrum in Abb. 5.3 (unten) deutlich zu erkennen.

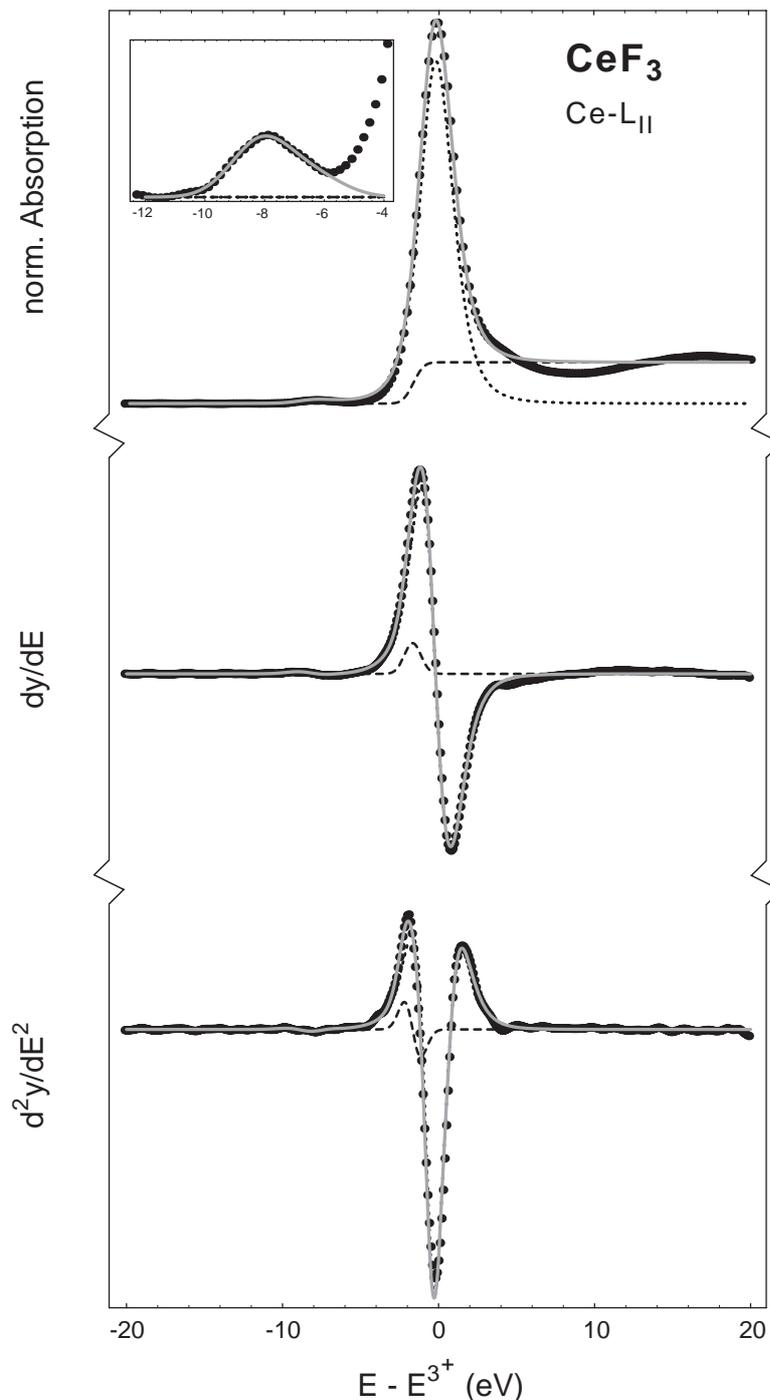


Abb. 5.5 : DEF-Auswertung des entfalteten („Zwei-Schritt-Entfaltung“) Ce- L_{II} Nahkantenspektrums von CeF_3 mit Ausschnittsvergrößerung der Vorkantenstruktur ($2p_{1/2} \rightarrow 4f^2$ Übergang).

Das mit der „Zwei-Schritt-Entfaltung“ erzeugte „hochaufgelöste“ Ce- L_{III} Kantenspektrum von CeF_3 wird ebenfalls einer DEF-Auswertung unterzogen, wobei jetzt die Struktur im Vorkantenbereich auch ausgewertet werden kann. Das Ergebnis ist in Abb. 5.4 gezeigt, wobei hier die WL des $2p^54f^15d^*$ Endzustands deutlich schärfer strukturiert ist (vgl. Abb. 5.1 oben). Die Kurvenverläufe der Anpassungen in der ersten bzw. zweiten Ableitung sind mit denen in Abb. 5.1 identisch, entsprechen jedoch der verbesserten Auflösung. Da für die Anpassung die normale (nicht-logarithmische) Darstellung verwendet wurde, ist die Anpassung der Vorkantenstruktur des Ce- L_{III} Kantenspektrums von CeF_3 in einer Ausschnittsvergrößerung dargestellt (Abb. 5.4 oben). Die dort gezeigte Struktur läßt sich durch zwei Substrukturen (Linien) anpassen, die im Detail später gezeigt und diskutiert werden.

Die entsprechenden Ergebnisse der DEF-Auswertung aus Abb. 5.1 und aus Abb. 5.4 sind in Abb. 5.8 bzw. in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Im Vergleich haben sich die energetische Position und Intensität der WL bzw. der Kanten erwartungsgemäß nicht geändert. Zusätzlich ergibt sich für die Vorkantenstruktur im entfalteten Ce- L_{III} Kantenspektrum ein Anteil von rund 2 %.

Ce- L_{II} Kantenspektrum von CeF_3 : Die eben beschriebenen Untersuchungsmethoden sollen nun auch an der Ce- L_{II} Nahkantenstruktur von CeF_3 angewandt werden. Zur Auswertung wird sogleich das mit der „Zwei-Schritt-Entfaltung“ entfaltete Spektrum verwendet (Abb. 5.5), wobei analog zu Abb. 5.4 die Struktur des Vorkantenbereichs in einer Ausschnittsvergrößerung dargestellt ist. Der Kurvenverlauf der zweiten Ableitung der L_{II} -Nahkantenstruktur von CeF_3 in Abb. 5.5 (unten) zeigt deutlich mehr Asymmetrie im Hinblick auf den „Überschwinger“.

Die Struktur im Vorkantenbereich (Ausschnittsvergrößerung Abb. 5.5 oben) beinhaltet ebenfalls eine Doppelstruktur, d.h. sie wurde mit zwei Linien angepaßt und ist hier additiv dargestellt.

Die aus der Ce- L_{II} Nahkantenstruktur ermittelten Parameter sind ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgeführt. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Ce- L_{III} Kantenauswertung zeigt im Rahmen der Fehler keine Unterschiede in Bezug auf den dreiwertigen $2p^54f^15d^*$ Endzustand. Die relative Intensität des Übergangs im Vorkantenbereich des Ce- L_{II} Spektrums liegt bei rund 1% und ist damit um 50% kleiner als die entsprechende Struktur im Ce- L_{III} Spektrum.

Ce- L_{III} und Ce- L_{II} von CeF_3 im Vergleich: Bei Betrachtung der Ce- $L_{III,II}$ Nahkantenstrukturen aus Abb. 5.4 (Ce- L_{III}) und Abb. 5.5 (Ce- L_{II}) sind auf den ersten Blick keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Dennoch sind Unterschiede vorhanden, die

oben schon angesprochen und in den bis jetzt gezeigten Abbildungen nicht explizit dargestellt wurden. Die in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 beobachtete dominante WL des dreiwertigen $2p^54f^15d^*$ Endzustands wurde in der Anpassung durch zwei (aufgesplante) WL's erzeugt. Diese Aufspaltung der jeweiligen WL in der Ce- L_{III} bzw. Ce- L_{II} Nahkantenstruktur von CeF_3 ist in Abb. 5.6 gezeigt. Ebenso sind darin die zur Beschreibung der jeweiligen Vorkantenstrukturen benutzten zwei Linien in den entsprechenden Ausschnittsvergrößerungen dargestellt.

Abb. 5.6 (oben) zeigt die Ce- L_{III} Nahkantenstruktur von CeF_3 , wobei nun die in Abb. 5.4 dargestellte dominante WL in zwei Linien (C_1 , C_2) gleicher Breite um 0.7(1) eV aufgespalten ist. Analog ist die Ce- L_{II} Nahkantenstruktur in Abb. 5.6 (unten) gezeigt. Es ist

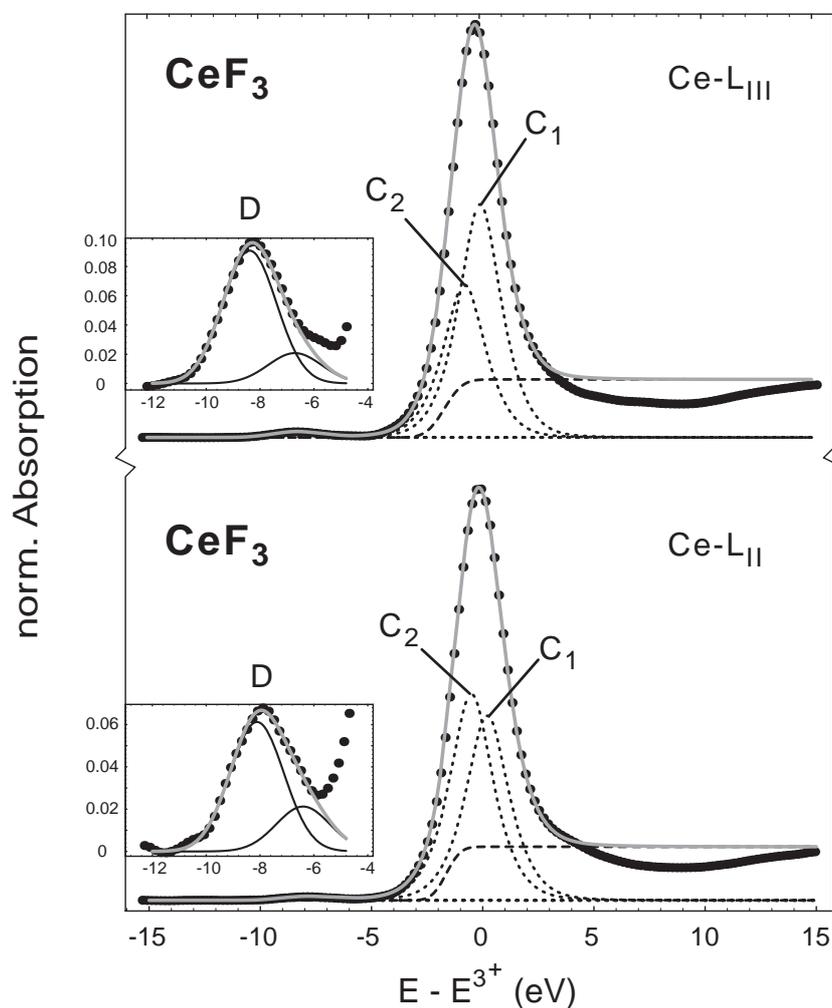


Abb. 5.6 : (oben) Ce- L_{III} bzw. (unten) Ce- L_{II} Nahkantenstruktur von CeF_3 mit Ausschnittsvergrößerung des „dipolverbotenen“ $2p_{3/2} \rightarrow 4f^2$ bzw. $2p_{1/2} \rightarrow 4f^2$ Übergangs im entsprechenden Vorkantenbereich und aufgespaltenem dreiwertigen $2p^54f^15d^*$ Endzustand (C_1 , C_2).

eine „Umverteilung“ der Intensitäten zu beobachten. Die Ce-L_{III} Nahkantenstruktur liefert ein Intensitätsverhältnis C_1 / C_2 von 1.5(2), die Ce-L_{II} Kante ein Verhältnis von 0.9(2). Diese Beobachtung läßt sich durch eine Kristallfeldaufspaltung der 5d*-Zustände von CeF₃ von 0.7(1) eV erklären.

Um die Beobachtungen aus den Untersuchungen an den Ce-L_{III,II} Kantenspektren von CeF₃ zu untermauern, ist es notwendig, weitere SE-Fluoride analog zu untersuchen. Insbesondere muß der Ursprung der Vorkantenstruktur, die mit Hilfe der „Zwei-Schritt-Entfaltung“ deutlich hervortritt, geklärt werden.

Parameter der Anpassung an die Ce-L_{III,II} Kantenspektren von CeF₃				
Bezeichnung	Parameter	Ce-L_{III}	Ce-L_{III}^(#)	Ce-L_{II}^(#)
Kante	Position (eV)	-1.6(2)	-1.6(2)	-1.6(2)
	Höhe (w.E)	0.8(2)	1.0(1)	1.0(1)
	Breite (eV)	2.8(2)	1.5(2)	1.2(2)
WL^(*)	Position (eV)	-0.1(1)	-0.1(1)	-0.2(1)
	Intensität	18(3)	18(3)	19(3)
	Breite (eV)	4.9(3)	3.3(3)	3.2(3)
Vorkantenstruktur^(*)	Position (eV)	-	-8.2(2)	-8.1(2)
	Intensität	-	0.28(5)	0.20(5)
	Breite (eV)	-	2.9(2)	2.9(2)
		<i>s. Abb. 5.1</i>	<i>s. Abb. 5.4</i>	<i>s. Abb. 5.5</i>

Tabelle 5.1 : Vergleich der Anpassungsergebnisse der Ce-L_{III,II} Nahkantenstrukturen von CeF₃ aus Abb. 5.1, Abb. 5.4. und Abb. 5.5 .

^(#) Spektrenform berechnet aus der „Zwei-Schritt-Entfaltung“

^(*) es handelt sich hier um Doppelstrukturen; die angegebenen Werte sind entsprechend gemittelt

5.2 $L_{III,II}$ -Kanten von (La, Ce, Pr, Tb) F_3

Die in Kap. 5.1 durchgeführte $L_{III,II}$ -Nahkantenauswertung wird nun analog an den dreiwertigen (La, Pr, Tb) F_3 Referenzverbindungen vorgenommen und mit den CeF_3 Ergebnissen verglichen.

Die $L_{III,II}$ -Kantenstrukturen von LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 und TbF_3 sind in Abb. 5.7 dargestellt. Gezeigt sind die $SE-L_{III}$ Kantenspektren nach der „Zwei-Schritt-Entfaltung“ (Abb. 5.7 links) mit den jeweiligen Ausschnittsvergrößerungen des Vorkantenbereichs. In Abb. 5.7 (rechts) sind analog die entsprechenden $SE-L_{II}$ Kantenspektren dargestellt. Die Ausschnittsvergrößerungen der Vorkantenstrukturen wurden zusätzlich mit den jeweiligen Absorptionswerten beschriftet, um Höhenänderungen sichtbar zu machen. Die bei CeF_3 beobachtete Kristallfeldaufspaltung (s. Kap. 5.1) ist ebenfalls bei den (La, Pr, Tb)-Fluoriden zu beobachten. Die Aufspaltung beträgt im Mittel 0.8(2) eV. Es sollen nun im folgenden die Vorkantenstrukturen, die aus „dipolverbotenen“ $2p \rightarrow 4f$ Quadrupolübergängen resultieren, dieser Fluoride genauer betrachtet werden:

- Im Fall von LaF_3 wird die intensitätsstärkste Struktur im Vorkantenbereich beobachtet. Bei La ist die 4f-Schale im Grundzustand leer, so daß beim $L_{III,II}$ - Röntgenabsorptionsprozeß hier ein Übergang von $2p \rightarrow 4f^1$ stattfindet. (Aufgrund dieser Eigenschaft wurde LaF_3 mit in diese Untersuchungen aufgenommen.)
- Die schon diskutierte Vorkantenstruktur von CeF_3 wird einem $2p \rightarrow 4f^2$ Übergang zugeschrieben. Sie ist deutlich kleiner als bei LaF_3 und zeigt eine Doppelstruktur. Diese Aufspaltung resultiert aus den verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten der beiden 4f-Elektronen. Diese verschiedenen $4f^n$ -Kopplungsmöglichkeiten in den $2p \rightarrow 4f^n$ Übergang haben große Ähnlichkeit mit Strukturen in der Photoelektronen- (PES) und Bremsstrahl-Isochromat-Spektroskopie (BIS). Weiter unten werden BIS-Spektren von La, Ce, Pr und Tb gezeigt und mit den Vorkantenstrukturen der entsprechenden SE -Fluoride verglichen.
- Bei den PrF_3 $L_{III,II}$ - Kantenspektren nimmt die Intensität des $2p \rightarrow 4f^3$ Übergangs weiter ab. Zusätzlich ist eine noch komplexere Aufspaltung zu beobachten, die durch drei Linien angepaßt werden kann. Die Abnahme der Intensität der $2p \rightarrow 4f^n$ -Übergänge von La nach Pr läßt den Schluß zu, daß mit weiter aufgefüllter 4f Schale diese Übergänge immer schwächer werden, d.h. sich entsprechend der Anzahl n der unbesetzten $4f^n$ -Zustände skaliert, bis die 4f Schale halb aufgefüllt ist. Danach müßte der Übergang wieder stärker werden und wieder langsam bis zur endgültig aufgefüllten 4f Schale abnehmen.

- Im Fall von TbF_3 wird tatsächlich ein Anstieg der Intensität des $2p \rightarrow 4f^9$ Übergangs, sowie eine komplexe Aufspaltung, beobachtet. Weiterhin ist bei allen hier dargestellten SEF_3 Spektren eine energetische Verschiebung der $2p \rightarrow 4f^n$ Übergänge zu niedrigeren Energien zu beobachten. Das Maximum der Vorkantenstruktur von LaF_3 liegt bei etwa -6.8 eV und fällt bis auf etwa -9 eV bei PrF_3 und TbF_3 ab.

Die Ergebnisse der $SE-L_{III,II}$ Auswertung ($SE = La, Ce, Pr, Tb$) der $2p \rightarrow 4f^n$ Übergänge von SEF_3 in Bezug auf Intensität und Position sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Es zeigt sich, daß bei allen SE -Fluoriden der $2p \rightarrow 4f^n$ Übergang an der L_{II} -Vorkantenstruktur geringere Intensität hat (ca. 50% bis 70%), im Vergleich zur entsprechenden L_{III} -Vorkantenstruktur. Innerhalb des $L_{III,II}$ -Röntgenabsorptionsprozesses ist der $2p_{1/2} \rightarrow 4f$ Übergang einmal mehr verboten als der $2p_{3/2} \rightarrow 4f$ Übergang, da jetzt neben $\Delta l = 2$ auch noch $\Delta j = 2$ ist. Die Wahrscheinlichkeit des $2p_{1/2} \rightarrow 4f$ Übergangs kann deshalb ca. 50% kleiner sein, was auch innerhalb der hier erzielten Genauigkeit der Fall ist.

Zum Schluß werden noch BIS-Spektren von Ln, Ce, Pr und Tb in Abb. 5.8 gezeigt [LBC81]. Die hier gezeigten Kopplungen bzw. Strukturen der BIS-Spektren können direkt mit den entsprechenden Vorkantenstrukturen in den Ausschnittsvergrößerungen in Abb. 5.7 verglichen werden. So zeigen La eine Einfach-, Ce eine Doppel- und Pr bzw. Tb jeweils eine Dreifachstruktur. Ebenfalls stimmen die energetischen Abstände recht gut überein.

Während der Auswertung der hier gezeigten Vorkantenstrukturen von SE -Fluoriden wurden ähnliche Messungen und Analysen der $2p \rightarrow 4f$ Strukturen für Oxide des Gd, Dy, Ho und Er , also SE^{3+} Ionen der zweiten Hälfte der $4f$ -Reihe, im ESRF durchgeführt [LPM96]. Dabei wurde ein Monochromator mit einer Auflösung von 0.5 eV verwendet und aus den Spektren wurden ebenfalls die Lochlebensdauererweiterung entfernt (ähnlicher Entfaltungsalgorithmus). Es ergaben sich mit dieser Arbeit vergleichbare Ergebnisse. Das $Gd-L_{III}$ Spektrum zeigt einen nicht aufgespaltenen $2p \rightarrow 4f$ Übergang, wie hier die $La-L_{III,II}$ Spektren. Aufspaltungen der Quadrupolübergänge in den L_{III} -Kantenspektren von Dy, Ho und Er wurden mit der Theorie von R.D. Crown [Cow81] angepaßt, die auch für die hier in Abb. 5.8 gezeigten BIS-Spektren verwendet wurde. Interessant ist dabei, daß die Intensitäten der $E2$ -Übergänge, wenn mit den $E1$ -Übergängen in die $5d^*$ -Endzustände verglichen, sehr ähnlich sind: Für Gd, Dy, Ho und Er wurden relative Intensitäten von 2.6%, 2.0%, 1.6% und 1.4% für die L_{III} -Kanten beobachtet. Der Wert für Tb (s. Tabelle 5.2) mit 2.4% paßt gut in die Serie zwischen Gd und Ho . Auch wird für die zweite Hälfte der $4f$ -Reihe eine ähnliche Verschiebung der Positionen der aufgespaltenen Quadrupolübergänge zu negativen Energien beobachtet.

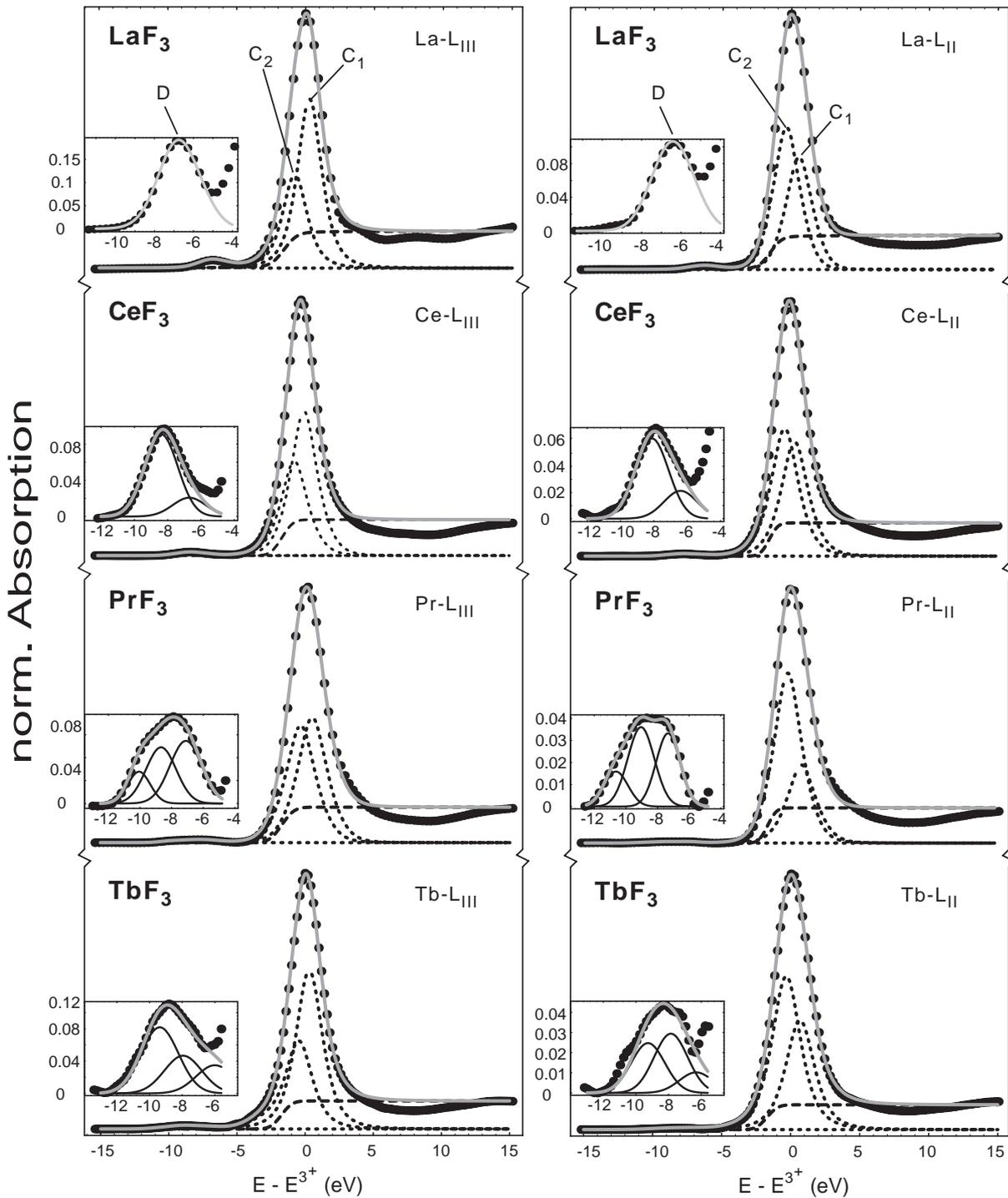


Abb. 5.7: (links) $SE-L_{III}$ bzw. (rechts) $SE-L_{II}$ Nahkantenstrukturen von $SE F_3$ ($SE = La, Ce, Pr, Tb$) mit Ausschnittsvergrößerung der „dipolverbotenen“ $2p_{(3/2,1/2)} \rightarrow 4f^{n+1}$ Übergänge im entsprechenden Vorkantenbereich und aufgespaltenem dreiwertigen $2p^5 4f^n 5d^*$ Endzustände (C_1, C_2). (Einzelheiten s. Text)

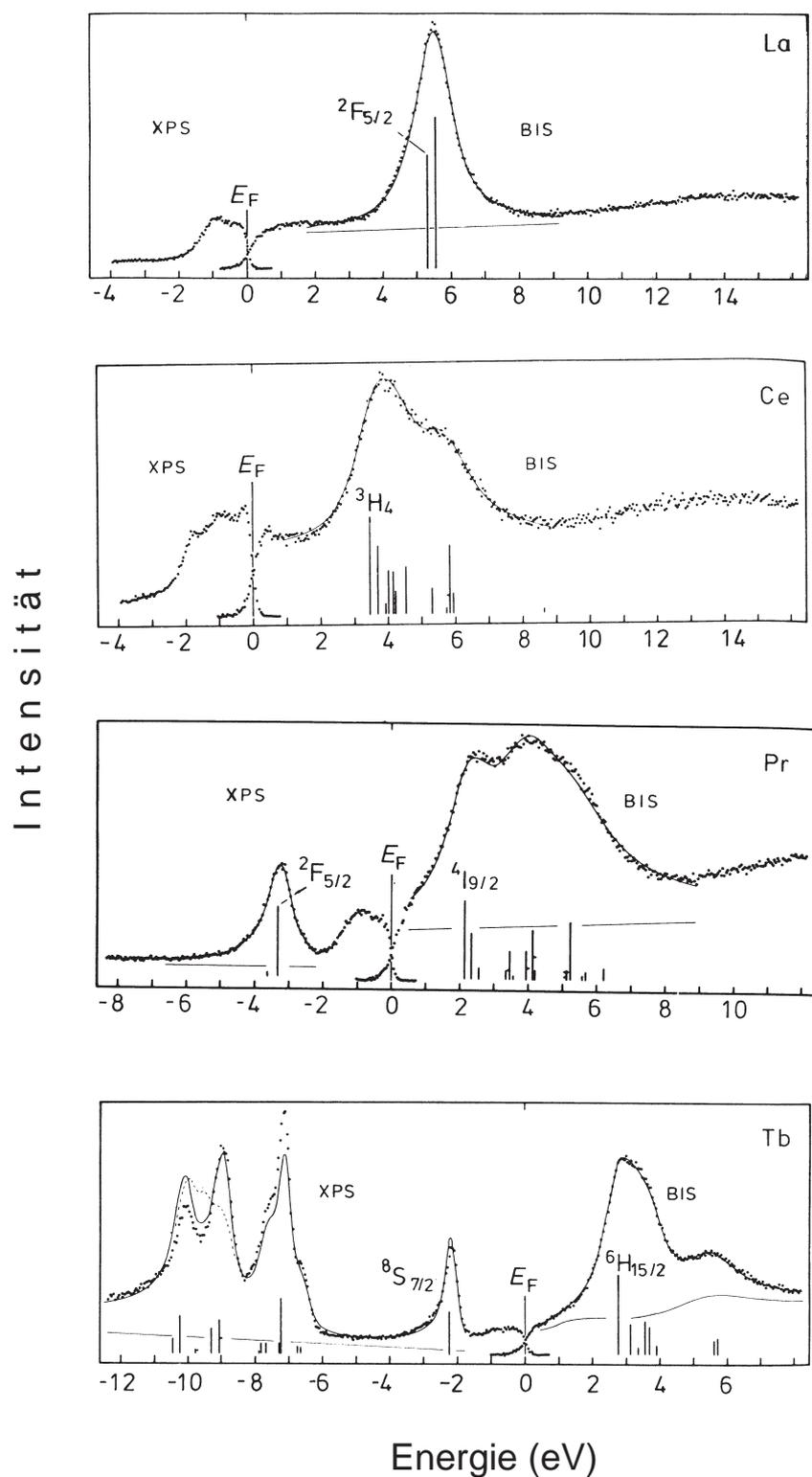


Abb. 5.8 : XPS- und BIS-Spektren von La, Ce, Pr und Tb. Die verschiedenen Kopplungen unterhalb der BIS-Strukturen können direkt mit den Vorkantenstrukturen der $SE F_3$ Verbindungen aus Abb. 5.7 verglichen werden.

Parameter	LaF₃		CeF₃		PrF₃		TbF₃	
	La-L _{III}	La-L _{II}	Ce-L _{III}	Ce-L _{II}	Pr-L _{III}	Pr-L _{II}	Tb-L _{III}	Tb-L _{II}
Position D (eV)	-6.7(3)	-6.4(3)	-8.3(3)	-8.1(3)	-10.1(3)	-10.4(4)	-9.4(3)	-9.3(3)
	-	-	-6.7(3)	-6.4(3)	-8.7(3)	-9.0(3)	-8.2(3)	-8.1(3)
	-	-	-	-	-7.1(3)	-7.3(3)	-6.0(3)	-6.3(3)
rel. Intensität D (%)	3.1(3)	1.6(3)	1.3(2)	0.8(2)	0.2(1)	0.1(1)	1.0(2)	0.3(1)
	-	-	0.3(1)	0.3(1)	0.6(2)	0.4(1)	0.6(2)	0.3(1)
	-	-	-	-	0.7(2)	0.3(1)	0.4(1)	0.1(1)

Tabelle 5.2 : Ergebnisse der $SE-L_{III,II}$ Auswertung der $2p_{(3/2,1/2)} \rightarrow 4f^n$ Übergänge von $SE F_3$ bzgl. Intensitäten und Positionen ($SE = La, Ce, Pr, Tb$).

Schließlich erschienen kürzlich noch theoretische Berechnungen [VeB98] zu den $2p \rightarrow 4f$ Übergängen der $L_{III,II}$ -Kanten der gesamten SE -Reihe von Ce bis Yb (leider wurde La nicht berücksichtigt). Wieder ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Formen und relativen Intensitäten der $L_{III,II}$ -Vorkantenstrukturen, sowie ein Verhältnis von ca. 50% für den Beginn der 4f-Serie und von ca. 25% für den Beginn der zweiten Hälfte (hier Tb).

5.3 Zusammenfassung

- Es konnte ausgehend von einem Ce- L_{III} Kantenspektrum von CeF_3 und durch Anwendung der „Zwei-Schritt-Entfaltung“ eine Vorkantenstruktur D deutlich von der dominanten WL des $2p \rightarrow 5d^*$ Endzustands separiert und ausgewertet werden.
- Die Auswertung der durch die Entfaltung erzeugten hochaufgelösten $L_{III,II}$ -Nahkantenspektren liefert eine KF-Aufspaltung von etwa 0.8(2) eV der SE -Fluoride.
- Durch Vergleich der hier dargestellten dreiwertigen SE -Fluoride, konnte die Vorkantenstruktur eindeutig als „dipolverbotener“ $2p \rightarrow 4f^{n+1}$ Übergang mit E2-Charakter interpretiert werden, wobei n die Anzahl der 4f-Elektronen im Grundzustand des jeweiligen SE^{3+} -Fluorids entspricht. Die bei (La, Ce, Pr, Tb) F_3 beobachteten Aufspaltungen resultieren aus den möglichen Kopplungen des zusätzlichen 4f-Elektrons mit den $4f^n$ -Elektronen (La F_3 zeigt wegen des $4f^0$ -Grundzustandes deshalb keine Aufspaltung).

- Diese Beobachtungen werden durch andere Messungen an den L_{III} -Kanten von SE -Oxiden aus der zweiten 4f-Reihe, aus BIS-Untersuchungen und durch theoretische Berechnungen bestätigt.
- Die Intensitäten der $2p \rightarrow 4f$ Übergänge an den $SE-L_{II}$ Kantenspektren sind deutlich kleiner als die entsprechenden der $SE-L_{III}$ Kantenspektren, was durch die geringere Übergangswahrscheinlichkeit von $2p_{1/2} \rightarrow 4f$ im L_{II} -Röntgenabsorptionsprozeß erklärt werden kann, wiederum in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen.

6 $L_{III,II}$ – Kantenspektren von vierwertigen Seltene Erdverbindungen

Die $L_{III,II}$ -Kantenspektren von vierwertigen Seltene Erdverbindungen zeigen im Nahkantenbereich eine „Doppelstruktur“. Nach den Untersuchungen an dreiwertigen $SE F_3$ im vorherigen Kapitel ist diese „Doppelstruktur“ nicht ohne weiteres verständlich und wurde anfangs heftig diskutiert, besonders als sie analog zu metallischen SE -Systemen ($SE = Ce, Sm, Eu, Tm, Yb$) als *gemischt-valent* bezeichnet wurde [BBH81]. Oberflächlich betrachtet sollte ein $L_{III,II}$ -Kantenspektrum einer vierwertigen SE -Verbindung, in Analogie zur dreiwertigen, nur eine dominante WL -Struktur zeigen (evtl. verbreitert durch Kristallfeldaufspaltung), die gegenüber einer SE^{3+} -Referenz zu höheren Energien (7–12 eV) verschoben ist. In der Vergangenheit wurden daraufhin viele Untersuchungen an vierwertigen, nichtmetallischen SE -Verbindungen durchgeführt [KBW83, KWS87, KKW88, LLG90, DWF95], die zusammen mit anderen spektroskopischen Methoden wie XPS und UPS zu einer besseren theoretischen Beschreibung und zur Klärung der Eigenschaften des formal vierwertigen Grundzustandes führten. Dabei ist zu beachten, daß während des Röntgenabsorptionsprozesses ein „Loch“ ($2p^5$) in der L -Schale produziert wird und diese Störung zu Mehrelektronenübergängen führen kann, hier verknüpft mit einer Änderung der $4f$ -Besetzungszahl.

Dieses Kapitel folgt der Entwicklung des Verständnisses von vierwertigen SE -Verbindungen im Verlauf dieser Arbeit. Entscheidend für die Fortschritte war zum einen das für die dreiwertigen Referenzverbindungen vorgestellte Entfaltungsverfahren, das auch hier eine verbesserte Auflösung und damit wesentlich detailliertere Informationen über die Kantenstrukturen liefert. Zum anderen sollte eine einheitliche Theoriefunktion gefunden werden, die alle in dieser Arbeit gezeigten vierwertigen SE -Verbindungen beschreiben kann. Dabei wird sich zeigen, daß sich die „Doppelstruktur“ in ihrer Gesamtheit nicht mit nur zwei WL -Funktionen anpassen läßt, sondern zusätzliche Substrukturen aufweist, die die Bindungsstärke und lokale Symmetrie widerspiegelt. Weiterhin werden neue Strukturen sichtbar, die bewußt nicht innerhalb der Teilkapitel interpretiert werden, sondern erst nach Vorstellung und Beschreibung der $L_{III,II}$ -Kantenspektren aller in diesem Kapitel untersuchten vierwertigen SE -Fluoride und Oxide. Daher werden in Kap. 6.1 bis Kap. 6.6 die Spektren der einzelnen Systeme vorgestellt und signifikante Unterschiede zwischen den L_{III} - und L_{II} -Kanten erläutert. Dabei „baut“ jedes Teilkapitel auf das vorherige auf. Am Ende dieses Kapitels werden dann die erhaltenen Resultate zusammengefaßt und vergleichend diskutiert.

6.1 Ce-L_{III,II} Kanten von CeF₄

Als freies Atom besitzt das Cer die Elektronenkonfiguration {Xe} 4f¹5d¹6s². In der CeF₄ Verbindung gibt das Ce seine drei Valenzelektronen (5d¹6s²) und das 4f¹ Elektron an die Fluoratome ab und füllt damit deren 2p Band vollständig auf. Daher ist das Cer in CeF₄ vierwertig (Ce⁴⁺) und nimmt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration {Xe} 4f⁰ an. Das nun leere 4f¹ Niveau liegt dann zwischen dem aufgefüllten 2p-Valenzband des Fluors und dem leeren 5d6s-Leitungsband des Cers.

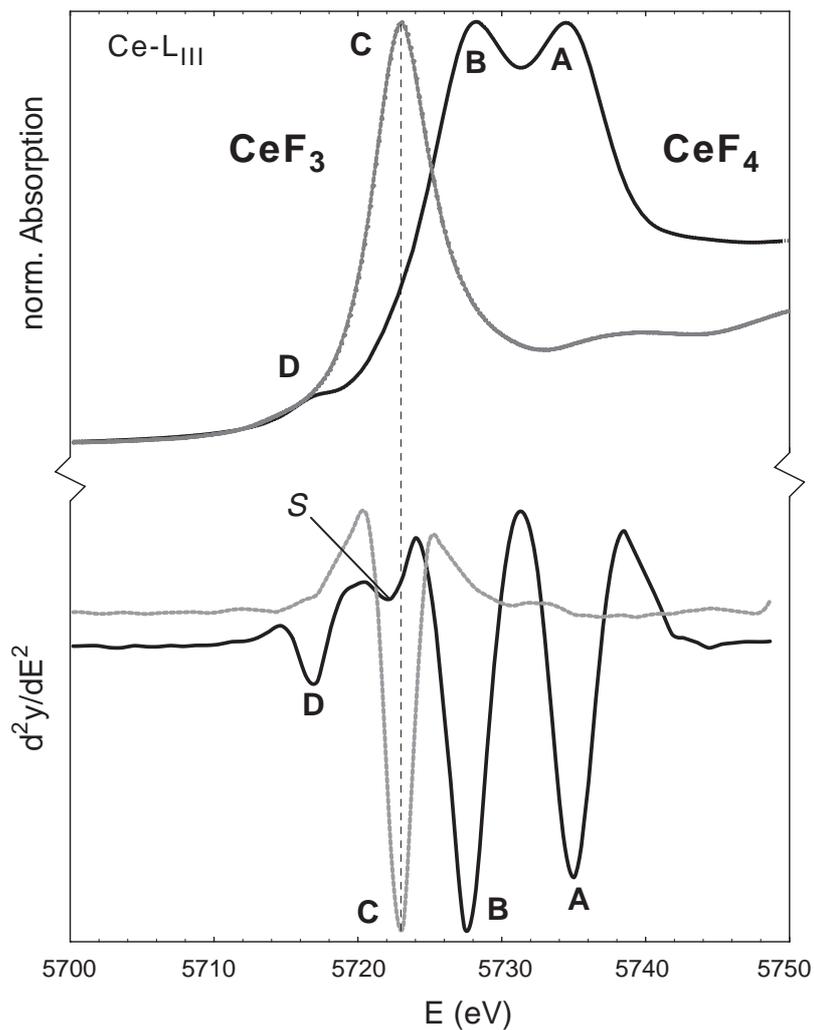


Abb. 6.1 : Vergleich der Ce-L_{III} Kantenstruktur von CeF₄ mit der dreiwertigen Referenzverbindung CeF₃ (oben) und den entsprechenden zweiten Ableitungen (unten). Das CeF₃ Spektrum wurde zur Hervorhebung der CeF₄ Kantenstruktur im Maßstab angepaßt. CeF₄ bildet deutliche Minima A und B in der zweiten Ableitung aus. Zusätzlich wird eine Struktur D und S beobachtet, wobei S etwas vor dem dreiwertigen Endzustand C liegt.

Zunächst soll das Ce- L_{III} Kantenspektrum der formal vierwertigen CeF_4 Verbindung mit der dreiwertigen Referenz CeF_3 verglichen werden. Dazu sind die beiden normierten und energiegeeeichten Spektren in Abb. 6.1 (oben) und die entsprechenden zweiten Ableitungen (unten) dargestellt.

CeF₃: Die rein dreiwertige CeF_3 Verbindung (s. Kap. 5.1) zeigt eine dominante WL, die einem $2p^54f^15d^*$ Endzustand zugeschrieben wird (die Amplitude der dreiwertigen WL ist deutlich höher, als hier dargestellt; sie wurde zur Hervorhebung der CeF_4 Struktur im Maßstab angepaßt). Im Kurvenverlauf der zweiten Ableitung wird ein dominantes Minimum C bei 5723 eV beobachtet, was dem Literaturwert für die Absorption von Ce- L_{III} entspricht. Eine detaillierte Beschreibung der Ce- L_{III} Nahkantenstruktur wurde bereits in Kap. 5.1 gegeben.

CeF₄: Das Ce- L_{III} Nahkantenspektrum von CeF_4 zeigt die bekannte „Doppelstruktur“ von vierwertigen Cer-Verbindungen, die mit A bzw. B gekennzeichnet ist und eine Struktur D im Vorkantenbereich. Der Kurvenverlauf der zweiten Ableitung unterstreicht diese Beobachtung durch die Ausbildung zweier dominanter Minima A und B sowie eines deutlichen Minimums D. Darüber hinaus wird noch eine weitere Substruktur sichtbar, die mit S bezeichnet wird. Die Strukturen A und B sind eindeutig verbreitert gegenüber der „scharfen“ WL C von CeF_3 .

Es können an dieser Stelle in Anlehnung an frühere Ce- L_{III} Untersuchungen von CeF_4 [KSS88] Endzustandskonfigurationen angegeben werden.

Die Komponente A liegt ca. 12 eV oberhalb der dreiwertigen WL Position C von CeF_3 und wird dem $Ce^{4+} 2p^54f^05d^*$ Endzustand zugeschrieben, d.h. ein 2p-Elektron wird in einen unbesetzten 5d-Endzustand gehoben. Struktur B liegt energetisch zwischen dem drei- und vierwertigen Cer und wird als Mehrelektronenübergang, mit der Endzustandskonfiguration $2p^54f^15d^*\underline{L}$, beschrieben. Dabei wird, wie bei Komponente A, ein 2p-Elektron in den 5d* Endzustand gehoben; gleichzeitig wird jetzt ein Ligandenelektron (L) durch das zusätzliche Potential des 2p-Lochs in einen energetisch abgesenkten $4f^1$ -Zustand gezogen. Es wird also ein Loch in einem Ligandenorbital erzeugt (\underline{L}) und die Anzahl n der $4f^n$ -Elektronen um 1 erhöht.

Die Struktur S läßt sich an dieser Stelle nicht eindeutig zuordnen. Ihre energetische Position liegt nahe bei C und könnte als geringe dreiwertige Verunreinigung interpretiert werden. Bei genauerer Betrachtung hingegen liegt die Struktur S etwa 1 eV vor C (gestrichelte Linie in Abb. 6.1). Aufgrund dieser Abweichung wird ein rein dreiwertiger Anteil ausgeschlossen. XPS Untersuchungen an der hier untersuchten CeF_4 Probe zeigten ebenfalls keine dreiwertige Verunreinigung [Hu96]. Die Ursache dieser Struktur S wird weiter unten in einer DEF-Anpassung geklärt.

Die Komponente D im Vorkantenbereich zeigt sich als Minimum in der zweiten Ableitung und ist scheinbar wesentlich intensiver und besser „sichtbar“ als im Ce-L_{III} Nahkantenspektrum von CeF₃ in Abb. 5.6. Im CeF₄ Spektrum ist die Struktur D insofern besser aufgelöst, da sie nicht, wie bei CeF₃, von einer sehr intensiven, nur 8 eV entfernten, WL überlagert wird.

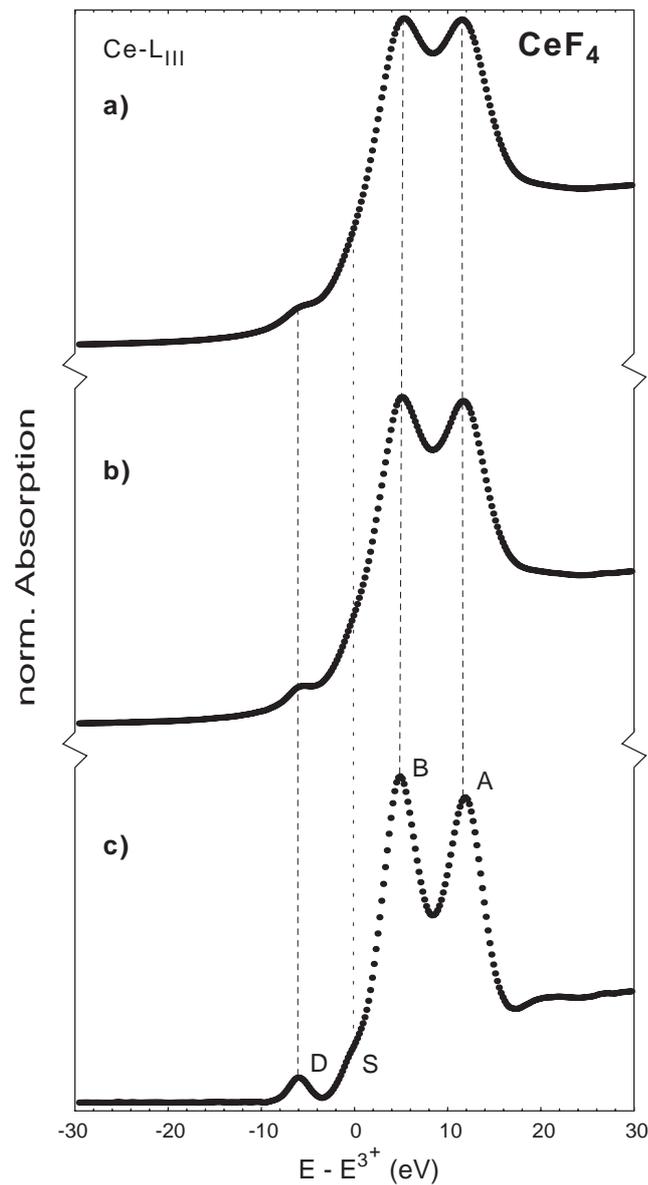


Abb. 6.2 : a) Normiertes und energiegeechtes Ce-L_{III} Kantenspektrum von CeF₄. b) Mit der Spektrometerfunktion (FWHM von 1.8 eV) entfaltetes Spektrum und c) nach Entfaltung mit einer Lorentzfunktion (Lochlebensdauer mit FWHM von 3.5 eV).

Um die vorhandenen Strukturen A, B, D und S noch deutlicher hervorzuheben, durchläuft das Ce- L_{III} Kantenspektrum von CeF_4 jetzt die in Kap. 5 vorgestellte „Zwei-Schritt-Entfaltung“. Die einzelnen Zwischenergebnisse sind in Abb. 6.2b (Eliminierung der Spektrometerauflösung mit FWHM = 1.8 eV) und Abb. 6.2c (Eliminierung der Lochlebensdauer mit FWHM = 3.5 eV) gezeigt. Der Energienullpunkt entspricht der energetischen Lage des dreiwertigen Endzustands C des Referenzsystems CeF_3 .

Die Strukturen A, B, D und S werden nach jeder Entfaltung deutlicher. Die zu beobachtenden WL's werden schärfer, d.h. die Höhen nehmen zu und die Breiten gleichzeitig ab, so daß die jeweiligen Intensitäten (Flächeninhalte) unter der Nahkantenstruktur gleich bleiben. Entscheidend bei der Entfaltung ist, daß keine neuen Strukturen entstehen; vorhandene Strukturen sollten sich schärfer ausprägen. Besonders eindrucksvoll ist der Vergleich des „Originals“ mit dem Resultat nach der „Zwei-Schritt-Entfaltung“. Aus der Substruktur D wird in Abb. 6.2c ein scharfer „Vorkantenpeak“ der in Abb. 6.2a nur andeutungsweise zu beobachten ist. Die „Doppelstruktur“ (A, B) wird entsprechend schärfer. Lediglich die Struktur S zeigt nur geringe Änderungen.

Um die Substrukturen weiter aufzulösen und eine geeignete Theoriefunktion für ihre Beschreibung zu finden, wird im folgenden eine DEF-Auswertung des auf diese Weise „hochaufgelösten“ Kantenspektrums von CeF_4 vorgenommen.

In Abb. 6.3 ist das Ergebnis dieser Auswertung dargestellt. Aufgrund der Eliminierung der Lochlebensdauer durch die „Zwei-Schritt-Entfaltung“ haben die verwendeten Absorptionslinien ihren aus der Lebensdauererweiterung resultierenden „Lorentzcharakter“ verloren, sie sind jetzt ausschließlich Gaußlinien. Der vierwertige Endzustand A, mit einem Anteil von rund 40 %, spaltet in zwei Komponenten A_1 und A_2 auf, was wie in Kap. 2 sowie in Kap. 5.1 als Kristallfeldaufspaltung interpretiert wird. Diese Zuordnung wird durch das Ce- L_{II} Kantenspektrum von CeF_4 bestätigt, das in Abb. 6.4 gezeigt wird. Die Aufspaltung der Komponente A beträgt 1.6(2) eV.

Der Mehrelektronenübergang B in Abb. 6.3 wird mit drei Komponenten B_1 , B_2 und B_3 beschrieben, die insgesamt eine relative Intensität von 50.5% besitzen. Die Verwendung von drei Substrukturen für B liefert die beste Anpassung. Sie können auch als eine einzelne aufsummierte Linie dargestellt werden, die dann an der linken bzw. rechten Flanke leichte Asymmetrien aufweisen würde. Die Zweckmäßigkeit dieser „Dreifachaufspaltung“ wird sich weiter unten erweisen, insbesondere bei den Hochdruck-Auswertungen in Kap. 6.6.

Neu und aussagekräftig sind die Positionen bzw. Höhen der hier identifizierten Kanten. Analog zu den WL's wirkt sich die Entfaltung auch auf die Form der Kanten-Funktion aus. So wurden hier reine Fehlerfunktionen Gl. (4.2) verwendet. Die Anpassung des entfalteten Ce- L_{III} Kantenspektrums von CeF_4 benötigt insgesamt zwei Kanten, die mit

S₁ bei -1.6(2) eV bzw. S₂ bei 10.5(3) eV bezeichnet werden (s. Abb. 6.3 Mitte) und eine relative Intensität von 41% bzw. 59% besitzen. Die dadurch ermittelte Position der Kante S₁ in der ersten Ableitung und dem daraus resultierenden Verlauf in der zweiten Ableitung begründet hauptsächlich die in Abb. 6.1 (unten) beobachtete Struktur S. Diese wird durch den „Unterschwinger“ der Kante S₁ in der zweiten Ableitung hervorgerufen.

Die ebenfalls in Abb. 6.1 identifizierte Struktur D im Vorkantenbereich konnte in der Anpassung (Abb. 6.3) durch eine Gaußlinie beschrieben werden und ist jetzt mit D₁ gekennzeichnet. Die Komponente D₁ besitzt einen Anteil von 2.6% der Gesamtintensität der Ce-L_{III} Nahkantenstruktur von CeF₄ und ist damit nur etwas größer als die entsprechende Komponente von CeF₃ mit 2.0% in Abb. 5.6 (oben). Die Anpassung der gesamten Ce-L_{III} Nahkantenstruktur von CeF₄ benötigt eine weitere Linie, die in Abb. 6.3 mit D₂ bezeichnet wird und eine relative Intensität von 5% besitzt.

Um weitere Zuordnungen bzw. Zusammenhänge der Komponenten zu finden, wurde die Ce-L_{II} Nahkantenstruktur von CeF₄ in gleicher Weise ausgewertet und ist in Abb. 6.4 dargestellt. Wie bei der Ce-L_{III} Kante ist der vierwertige 2p⁵4f⁰5d* Endzustand A in die Subkomponenten A₁ und A₂ aufgespalten; diese Aufspaltung von 1.6(2) eV kann, im Vergleich zur L_{III} Kante, aufgrund der typischen Änderung der relativen Intensität von A₁ und A₂ als Kristallfeldaufspaltung interpretiert werden (s. Kap. 2, Kap. 5.1 und Abb. 6.3). Die Komponente A hat mit einem Anteil von rund 40% die gleiche Intensität, wie bei der Ce-L_{III} Kante. Weiterhin kann der Mehrelektronenübergang B auch hier durch drei Sublinien B_{1,2,3} beschrieben werden, wobei ein leichter Unterschied der Intensitäten der Subkomponente B₁ und B₂ zu beobachten ist. Die relative Gesamtintensität der Struktur B beträgt wie bei der Ce-L_{III} Kante 50 %.

Im Kurvenverlauf der zweiten Ableitungen in Abb. 6.4 sind wieder die Minima D₁ und S zu beobachten. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, daß die Komponente D₁ und die Struktur S des Ce-L_{II} Spektrums (Abb. 6.4 unten) weniger stark ausgeprägt sind, als die entsprechenden Kurvenverläufe des Ce-L_{III} Spektrums von CeF₄ (Abb. 6.3). Die Abnahme der Intensität der Struktur D₁ ist in Kap. 5 schon für die L_{II}-Kante von CeF₃ beobachtet worden. Aus der Abnahme der Struktur S folgt, daß die Höhe der Kante S₁ im Ce-L_{II} Spektrum kleiner sein muß. Dies bestätigt sich auch in der Anpassung der Kantenfunktion an die ersten Ableitung in Abb. 6.4. Das dort durch die Kante S₁ hervorgerufene Maximum bei etwa -1.6 eV ist deutlich kleiner als das entsprechende in Abb. 6.3.

Wie in der Ce-L_{III} Nahkantenstruktur von CeF₄ (s. Abb. 6.3) ist in der Ce-L_{II} Struktur auch die Komponente D₂ und die Kante S₂ zu beobachten, die beide auf Kosten von D₁ bzw. S₂ etwas an Intensität zunehmen.

Schließlich soll noch auf die Komponente E in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 hingewiesen werden, die eine mögliche dreiwertige Verunreinigung mit maximal 2.1% darstellen könnte. Diese Komponente wird in Kap. 6.7 näher diskutiert, worauf verwiesen wird.

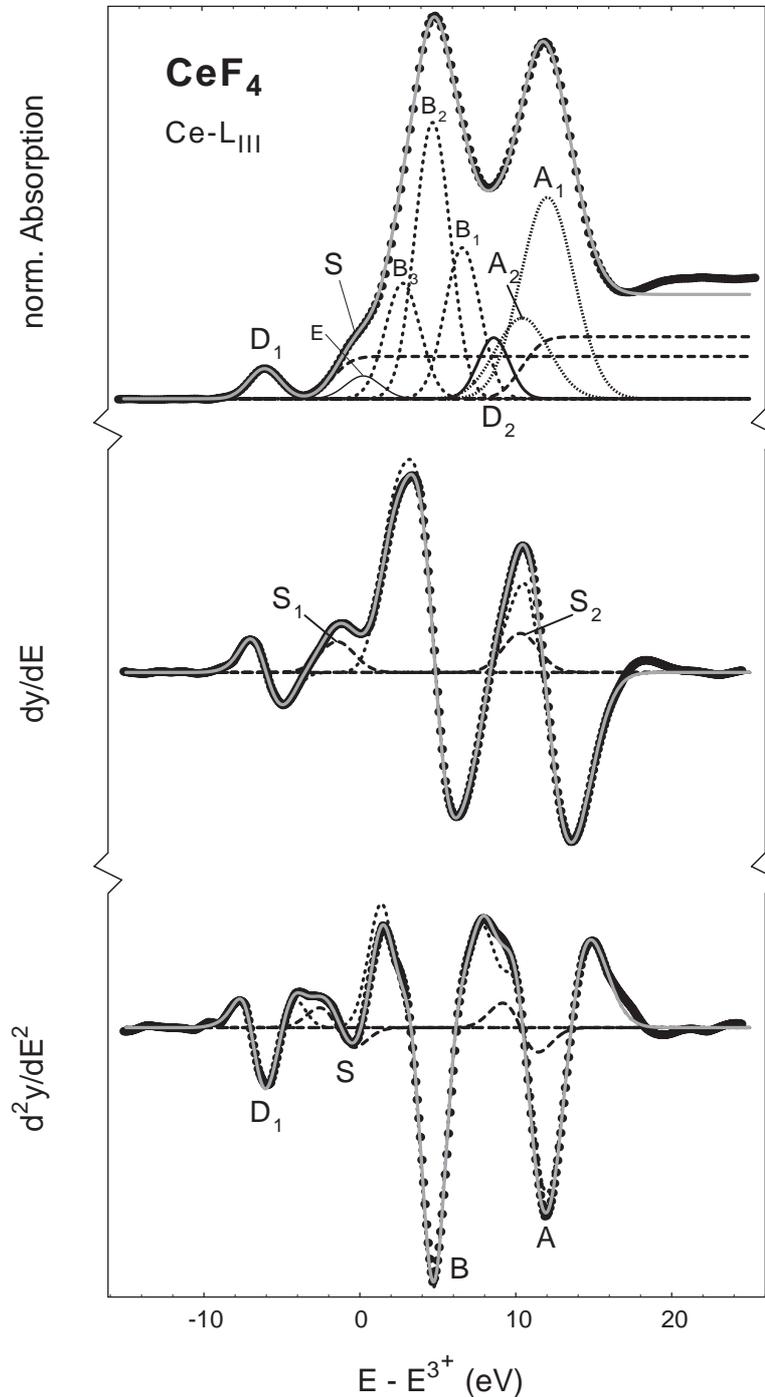


Abb. 6.3 : DEF-Analyse des „hochaufgelösten“ Ce- L_{III} Kantenspektrums von CeF_4 . Die Auswertung liefert aufgesplante A- und B-Komponenten und zwei Kanten $S_{1,2}$ mit entsprechenden Vorkantenstrukturen D_1 bzw. D_2 . (Einzelheiten s. Text)

Zum Schluß soll die oben gefundene Theoriefunktion an das „Originalspektrum“, d.h. an das nichtentfaltete Ce-L_{III} Kantenspektrum, angepaßt werden. Dabei wurden die Positionen, Breiten und Intensitäten der WL's und Kanten identisch angesetzt, d.h. die Anzahl der festgehaltenen bzw. freigelassenen Parameter wurde nicht verändert.

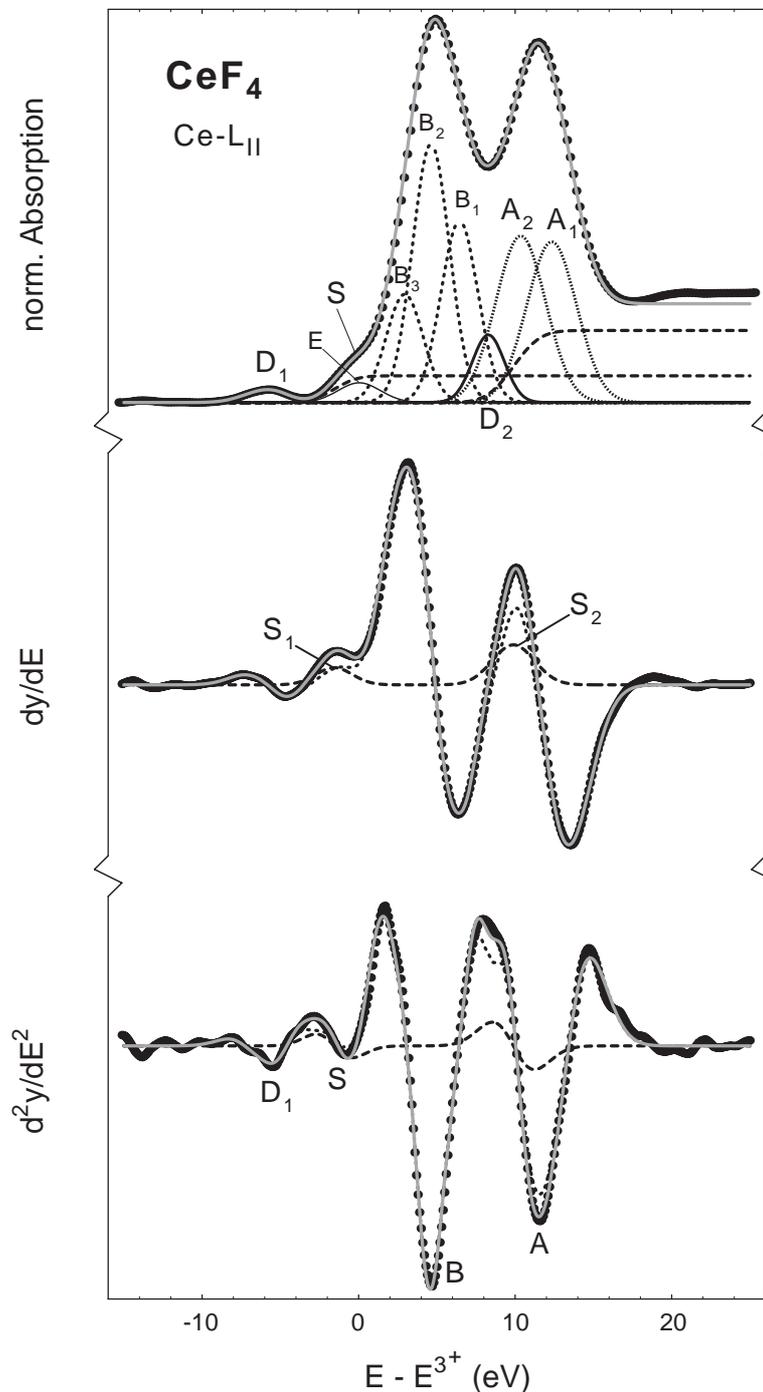


Abb. 6.4 : DEF-Analyse des „hochaufgelösten“ Ce-L_{II} Kantenspektrums von CeF₄. Die Auswertung ist mit der von Abb. 6.3 nahezu gleich. Intensitätsunterschiede sind aber in den Komponenten A_{1,2} und B_{1,2} zu beobachten. Weiterhin liefert die DEF-Analyse eine Variation der Kanten S_{1,2} mit den Vorkantenstrukturen D_{1,2} (Einzelheiten s. Text)

Die entsprechende DEF-Anpassung von CeF_4 ist in Abb. 6.5 gezeigt. Da jetzt die gesamte Nahkantenstruktur sehr viel breiter ist, wurde ein Energiebereich von 65 eV (-30 bis 35 eV) gewählt. Die verwendeten WL's haben nun die Form von Lorentz-Linien, und die Kanten sind Arcustangensfunktionen (s. Kap. 4.3). Abb. 6.5 zeigt eine gleich gute Anpassung wie in Abb. 6.3. Diese Demonstration zeigt, daß durch die „Zwei-Schritt-Entfaltung“ keine zusätzlichen Strukturen entstehen, die zu Fehlinterpretationen führen könnten.

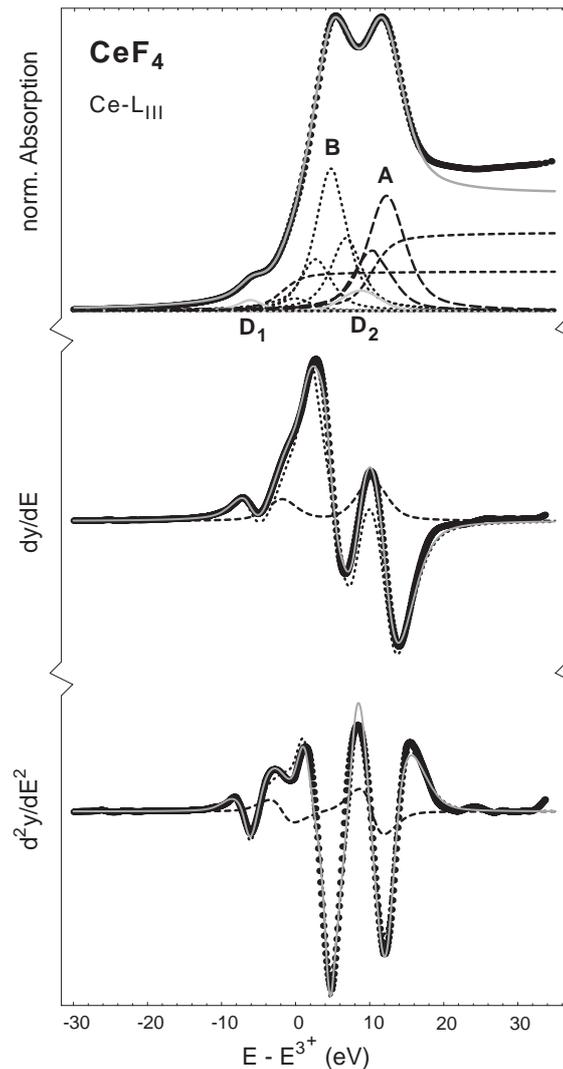


Abb. 6.5 : DEF-Analyse des (nichtentfalteten) $Ce-L_{III}$ Kantenspektrums von CeF_4 . Das Ergebnis läßt sich direkt mit der Anpassung aus Abb. 6.3 vergleichen.

6.2 Tb-L_{III,II} Kanten von TbF₄

Die Tb-L_{III,II} Kantenspektren werden mit den gleichen Annahmen ausgewertet, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Bevor die Ergebnisse der DEF-Auswertung nach der „Zwei-Schritt-Entfaltung“ gezeigt werden, sollen wieder zunächst die Tb-L_{III} Nahkantenstrukturen der vierwertigen TbF₄ Verbindung dargestellt und mit dem dreiwertigen Referenzsystem TbF₃ verglichen werden.

In Abb. 6.6 sind die normierten und energiegeeeichten Tb-L_{III} Kantenspektren von TbF₄ und TbF₃ gezeigt. Analog zu Kap. 6.1 werden die zu beobachteten Strukturen beschrieben und Endzustandskonfigurationen angegeben.

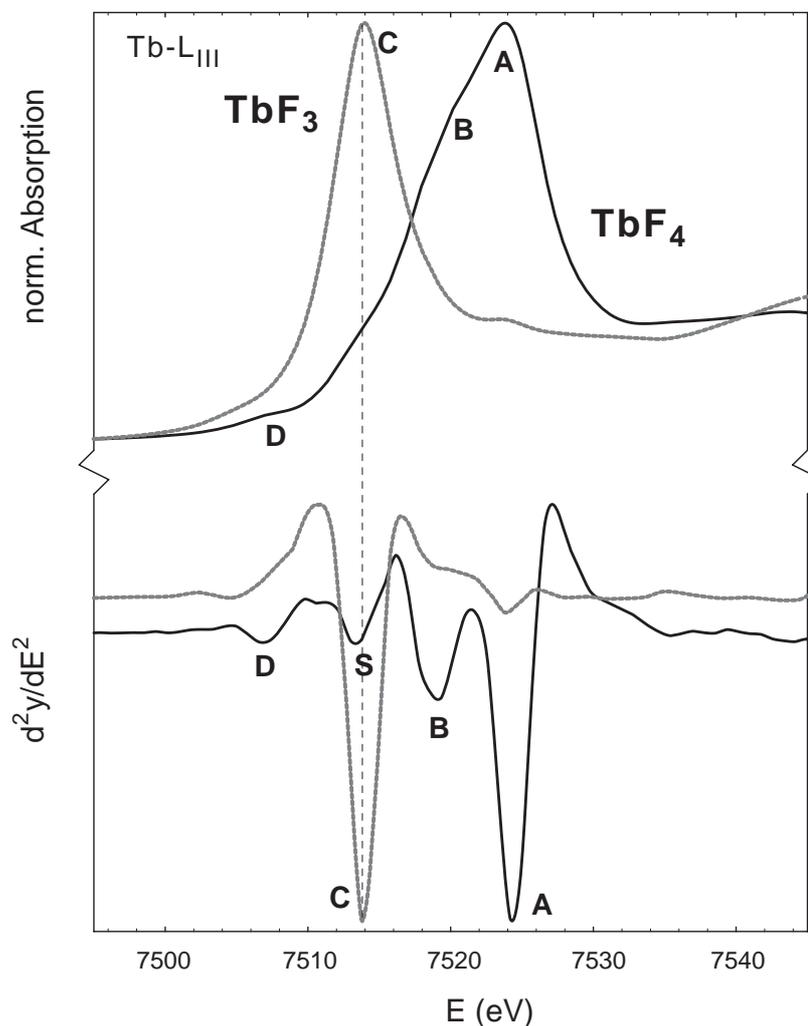


Abb. 6.6 : Vergleich der Tb-L_{III} Nahkantenstruktur von TbF₄ mit der dreiwertigen Referenzverbindung TbF₃ (oben) und den entsprechenden zweiten Ableitungen (unten). Das TbF₃ Spektrum wurde zur Hervorhebung der TbF₄ Kantenstruktur im Maßstab angepaßt. TbF₄ bildet Minima A und B in der zweiten Ableitung aus. Zusätzlich wird eine Struktur D und S beobachtet, wobei S etwas vor dem dreiwertigen Endzustand C liegt.

TbF₃: Das Spektrum von TbF₃ wird durch eine intensive WL geprägt, die einem dreiwertigen $2p^5 4f^8 5d^*$ Endzustand zugeschrieben wird. In der zweiten Ableitung bildet sich daher bei 7514 eV ein scharfes Minimum C aus. Die weiteren Strukturen des Tb–L_{III} Kantenspektrums von TbF₃ wurden schon in Kap. 5.2 gezeigt und diskutiert.

TbF₄: Die Nahkantenstruktur der vierwertigen TbF₄ Verbindung in Abb. 6.6 zeigt wieder eine „Doppelstruktur“ (A, B), die allerdings erst in der zweiten Ableitung deutlich aufgelöst wird (Minima A und B). Die Komponente A, die dem vierwertigen Endzustand $2p^5 4f^7 5d^*$ zugeschrieben wird, ist deutlich größer als der Mehrelektronenübergang B mit der Endzustandskonfiguration $2p^5 4f^8 5d^* \underline{L}$. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion sind die 4f-Elektronen bei TbF₄ mit der $4f^7$ Konfiguration (halbvollene Schale) lokalisiert und dadurch weniger hybridisiert, als am Anfang der SE-Reihe. Das spiegelt sich in dem drastisch veränderten Intensitätsverhältnis der Komponenten A und B im Vergleich zu CeF₄ wider. Auch ist die Breite der Struktur A geringer als bei CeF₄ [KSS88, KKW88].

Im Kurvenverlauf der zweiten Ableitung von TbF₄ zeigen sich zwei weitere Minima, die mit D bzw. S gekennzeichnet sind. Die Komponente D ist im Vergleich zu der entsprechenden Kantenstruktur von CeF₄ kleiner, dagegen ist die Struktur S bei TbF₄ aber etwas stärker ausgeprägt. Die Komponente B zeigt in der zweiten Ableitung eine leichte asymmetrische Verbreiterung.

Genauere Aussagen speziell zu D und S lassen sich erst nach einer vergleichenden DEF-Auswertung der L_{III,II} Kanten machen. Dazu werden die Tb–L_{III,II} Nahkantenstrukturen von TbF₄ entfaltet und mit derselben Theoriefunktion wie für CeF₄ aus Kap. 6.1 ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.7 dargestellt bzw. in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Der vierwertige Endzustand A, mit einer relativen Intensität von rund 51% (Tb–L_{III}) bzw. 53% (Tb–L_{II}), spaltet in zwei Subkomponenten A₁ und A₂ auf. Aufgrund der bereits bei CeF₄ beobachteten Intensitätsänderung A_1/A_2 wird dies auch im Tb–L_{III} und Tb–L_{II} Spektrum durch eine Kristallfeldaufspaltung von 1.6(2) eV erklärt. Der Mehrelektronenübergang B besitzt in beiden Spektren einen Anteil von rund 35% und ist wie bei CeF₄ in drei Subkomponenten B_{1,2,3} aufgespalten. Die relativen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Sublinien entsprechen in etwa denen von CeF₄ (vgl. Abb. 6.3 und Abb. 6.4). Die anfangs in Abb. 6.6 beobachtete Struktur S wird hier nicht, wie bei CeF₄ gezeigt, durch die Kante S₁ sondern hauptsächlich durch eine Überlagerung aus Struktur E und einer 3%-tigen dreiwertigen Verunreinigung hervorgerufen. Die Auswertung der Tb–L_{III,II} Spektren liefert wie bei CeF₄ zwei Kanten S₁ und S₂ bei -2.5(4) eV bzw. 7.1(4) eV.

Die Struktur D₁ im Vorkantenbereich und die Komponente D₂ sind hier durch eine Gaußlinie bestimmt worden. Die relative Intensität bzw. Höhe von D₁ und S₁ nimmt von der L_{III}- zur L_{II}-Kante auf Kosten der Intensität von D₂ und S₂ ab. Es ist hervorzuheben,

daß die Kante S₂ bei TbF₄ größer als bei CeF₄ ist, da TbF₄ eine größere vierwertige Komponente A besitzt als CeF₄. Auffallend ist auch, daß sich die Intensitäten der Strukturen D_{1,2} von (Ce,Tb)F₄ ähnlich wie die Komponenten D der dreiwertigen Fluoride in Kap. 5.2 verhalten.

Die im Kap. 6.1 für CeF₄ abgeleitete Theoriefunktion konnte die Tb-L_{III,II} Kantenstrukturen von TbF₄ vollständig beschreiben. Sie wird auch zur Beschreibung der nun folgenden L_{III,II}-Kantenspektren vierwertiger Oxidverbindungen verwendet.

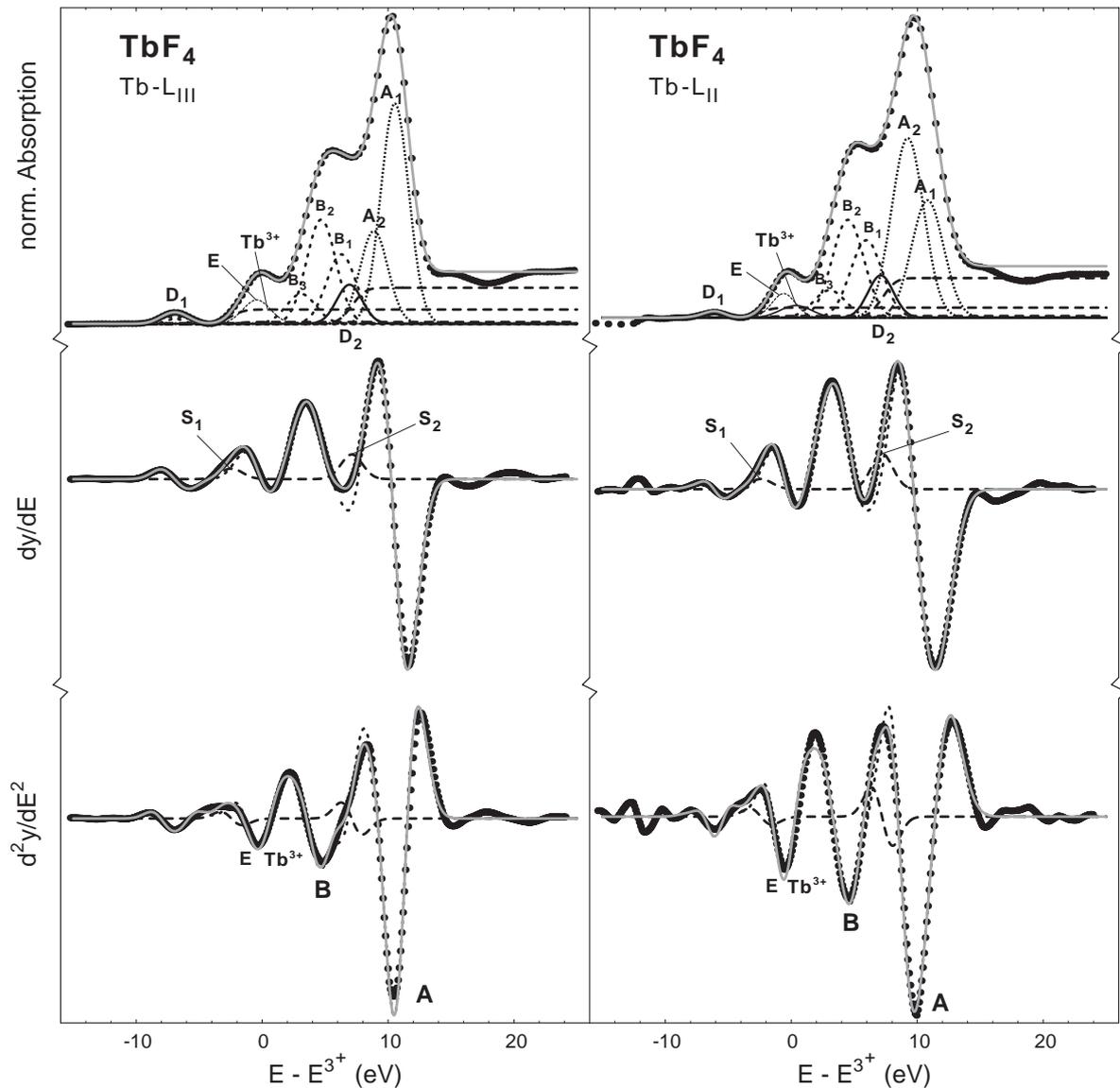


Abb. 6.7 : DEF-Auswertung der „hochaufgelösten“ Tb-L_{III,II} Kantenspektren von TbF₄. Mit dem bei CeF₄ gefundenen Ansatz werden auch hier die gesamten Nahkantenstrukturen angepaßt. Lediglich eine zusätzliche, ca. 6 %-ige dreiwertige Verunreinigung konnte identifiziert werden. Die höhere Kante S₂, im Vergleich zu der entsprechenden von CeF₄, beschreibt den stärkeren, vierwertigen Anteil bei TbF₄.

6.3 Ce- $L_{III,II}$ Kanten von CeO_2

Das vierwertige CeO_2 diente in der Vergangenheit häufig als „Paradebeispiel“ für die Erklärung der typischen „Doppelstruktur“ (A, B) der $L_{III,II}$ -Kantenstrukturen der vierwertigen SE -Verbindungen, da es u.a. relativ einfach herzustellen und an Luft stabil ist. Neben der „Doppelstruktur“ wird zusätzlich eine weitere Struktur beobachtet, die energetisch vor der Komponente B liegt und oft, aufgrund der Position, als dreiwertige Verunreinigung interpretiert wurde. Gleichzeitig ist aber immer wieder darauf hingewiesen worden, daß mit anderen spektroskopischen Untersuchungen an der gleichen CeO_2 Probe keine (oder eine nur wesentlich geringere) dreiwertige Komponente beobachtet wurde.

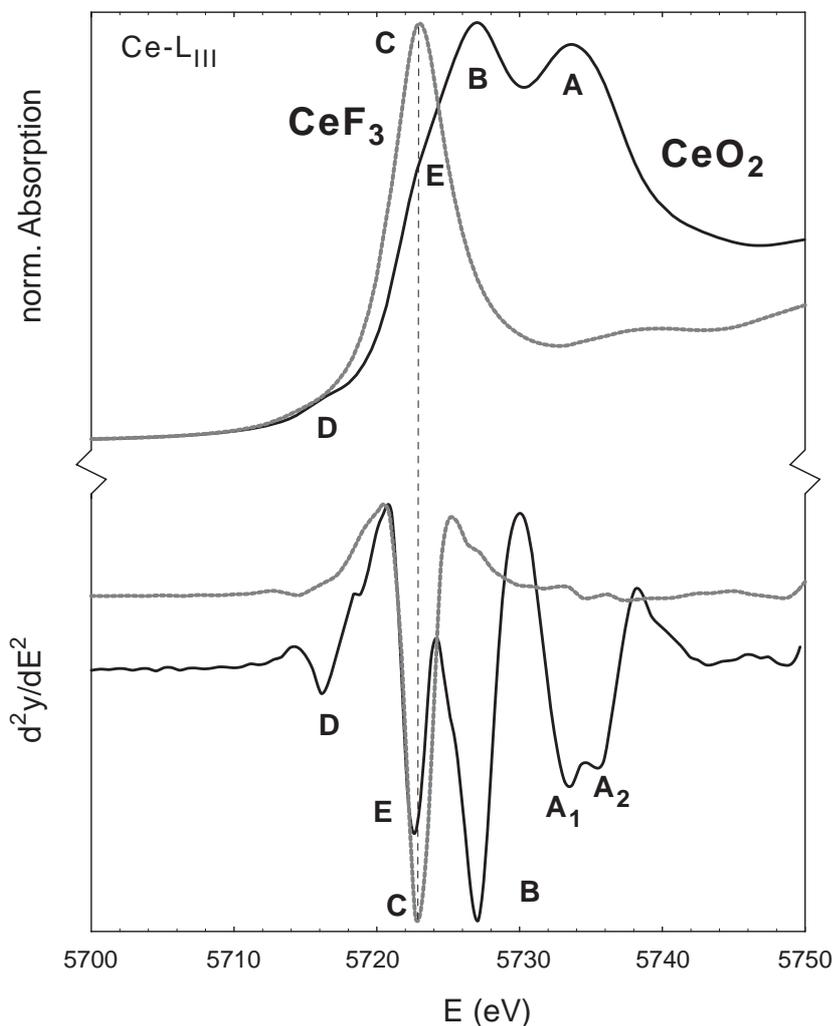


Abb. 6.8 : Vergleich der Ce- L_{III} Nahkantenstruktur von CeO_2 mit der dreiwertigen Referenzverbindung CeF_3 und den entsprechenden zweiten Ableitungen. Das CeF_3 Spektrum wurde zur Hervorhebung der CeO_2 Kantenstruktur im Maßstab angepaßt. Neben der „Doppelstruktur“ (A, B) ist eine typische „Schulter“ zu beobachten, die durch die Struktur E hervorgerufen wird. In der zweiten Ableitung spaltet die vierwertige Komponente A zusätzlich in A_1 bzw. A_2 auf und die Vorkantenstruktur D zeigt ein deutliches Minimum.

Analog zu den beiden vorangegangenen Teilkapiteln soll das Ce-L_{III} Kantenspektrum des vierwertigen CeO₂ mit der dreiwertigen Referenz CeF₃ verglichen werden. Dazu sind die beiden normierten und energiegeeeichten Spektren in Abb. 6.8 mit den entsprechenden zweiten Ableitungen dargestellt. Die Kantenstruktur von CeF₃ wird nicht beschrieben, da sie im Kap. 6.1 erläutert wurde.

CeO₂: Das Ce-L_{III} Kantenspektrum von CeO₂ zeigt wieder die deutliche „Doppelstruktur“ (A, B). Die Struktur A liegt wie beim CeF₄ etwa 12 eV oberhalb der WL von CeF₃ und wird einem 2p⁵4f⁰5d* Endzustand zugeschrieben. Die zweite Ableitung zeigt bereits ohne Entfaltung eine Aufspaltung in A_{1,2}. Der Mehrelektronenübergang B wird analog zum vierwertigen CeF₄ einer 2p⁵4f¹5d*L Endzustandskonfiguration zugeschrieben. Im Kurvenverlauf der zweiten Ableitung findet sich ein weiteres scharfes Minimum, das mit E gekennzeichnet ist. Diese Struktur zeigt sich im Kantenspektrum von CeO₂ in Form einer „Schulter“ vor B. Die energetische Lage ist mit der WL der dreiwertigen CeF₃ Referenz (fast) identisch. Die Struktur D im Vorkantenbereich tritt hier ebenfalls auf.

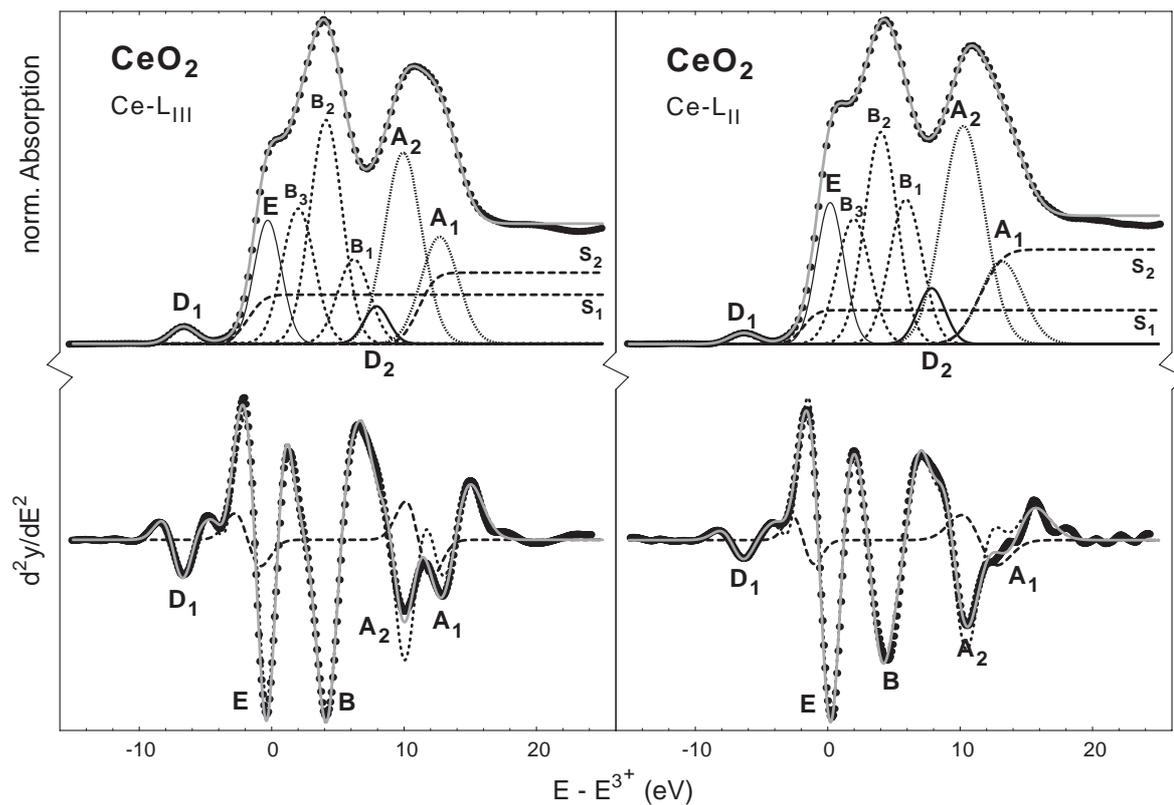


Abb. 6.9 : DEF-Auswertung der „hochaufgelösten“ Ce-L_{III,II} Kantenspektren von CeO₂. Die Kantenstrukturen werden durch insgesamt zwei Kanten S_{1,2} mit den jeweiligen Vorkantenstrukturen D_{1,2}, den aufgespaltenen Komponenten A_(1,2) (2p⁵4f⁰5d*) und B_(1,2,3) (2p⁵4f¹5d*L) und eine scharfe Struktur E beschreiben .

Die $Ce-L_{III,II}$ Kanten werden entfaltet und mit der selben Theoriefunktion wie für CeF_4 und TbF_4 ausgewertet. Dabei wird hier auf die Darstellung der ersten Ableitung verzichtet. In Abb. 6.9 sind die entsprechenden $Ce-L_{III,II}$ Nahkantenstrukturen von CeO_2 gezeigt. Die bekannten Strukturen A, B und $D_{1,2}$ sowie deren Substrukturen $A_{1,2}$, $B_{1,2,3}$ werden hier wesentlich besser aufgelöst, sind aber in ihrer Abfolge mit denen von $(Ce,Tb)F_4$ vergleichbar. Die Ab- bzw. Zunahme der Intensitäten der Strukturen $D_{1,2}$ und der Kanten $S_{1,2}$ in den L_{III} - und L_{II} -Kantenspektren sind ähnlich wie bei $(Ce,Tb)F_4$ zu beobachten. Die Komponente E liegt im $Ce-L_{III}$ Kantenspektrum etwas vor dem dreiwertigen Endzustand des CeF_3 Referenzsystems und besitzt einen Anteil von 11% an der gesamten $Ce-L_{III,II}$ WL-Struktur von CeO_2 . Im $Ce-L_{II}$ Kantenspektrum liegt E dagegen etwas hinter dem WL-Maximum von CeF_3 .

Die $Ce-L_{III,II}$ Nahkantenstrukturen von CeO_2 und CeF_4 sind in ihrer „Doppelstruktur“ (A, B) ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich in der Struktur E. Schließlich ist die Kristallfeldaufspaltung $A_{1,2}$ mit 2,8(2) eV deutlich größer als die von CeF_4 mit 1,6(2) eV, was die unterschiedlichen Bindungstypen widerspiegelt. Die relativen Intensitäten von A_1 und A_2 sind ebenso unterschiedlich, was auf die ungleiche lokale Symmetrie der Cers in CeO_2 und CeF_4 zurückgeführt werden kann (s. Kap. 6.7, Kap. 7.1 und Kap. 7.2)

Aufgrund der Position der Struktur E in den Nahkantenspektren von CeO_2 wäre es möglich, diese als dreiwertige Verunreinigung von 11% zu interpretieren. Dies wird aber schon hier aufgrund der geringen Breite von 2.4(3) eV in Frage gestellt.

Es wird sich bei den $Pr-L_{III,II}$ Kantenstrukturen von $BaPrO_3$ in Kap. 6.4 eindeutig herausstellen, daß die Komponente E tatsächlich keiner dreiwertigen Verunreinigung zugeschrieben werden kann. Sie ist vielmehr charakteristisch für die $L_{III,II}$ -Kantenstrukturen aller hier untersuchten vierwertigen SE -Oxidverbindungen.

6.4 Pr-L_{III,II} Kanten von BaPrO₃

Die früher gemessenen Pr-L_{III,II} Kantenspektren an der vierwertigen Perowskitverbindung BaPrO₃ wurden mit einer „herkömmlichen“ Kantenauswertung (s. Kap. 4.3) ohne Entfaltung durchgeführt und sind in Abb. 6.10 gezeigt [DWF95]. Mit Hilfe einer entsprechenden Theoriefunktion konnte dabei zum einen eine Kristallfeldaufspaltung von 4.2(3) eV nachgewiesen werden und zum anderen wurden zwei Kanten zur Beschreibung der Nahkantenstruktur verwendet. Nicht eindeutig waren die Ergebnisse für den Mehr-elektronenübergang (Komponente B) und eine energetisch davorliegende typische „Schulter“, die in allen SE-L_{III,II} Kantenspektren von vierwertigen SE-Oxiden zu beobachten ist (Struktur E, s. Kap. 6.3). Zusätzlich zeigt Abb. 6.10 das vierwertige Referenzsystem PrO₂. Auch hier bilden vier Lorentzlinien (A_{1,2} und B_{1,2}) mit zwei Kantenfunktionen (Arcustangens) die Theoriefunktion. Die entsprechenden Kantenhöhen wurden hierbei mit den Intensitäten der Komponenten A_{1,2} bzw. B_{1,2} gekoppelt.

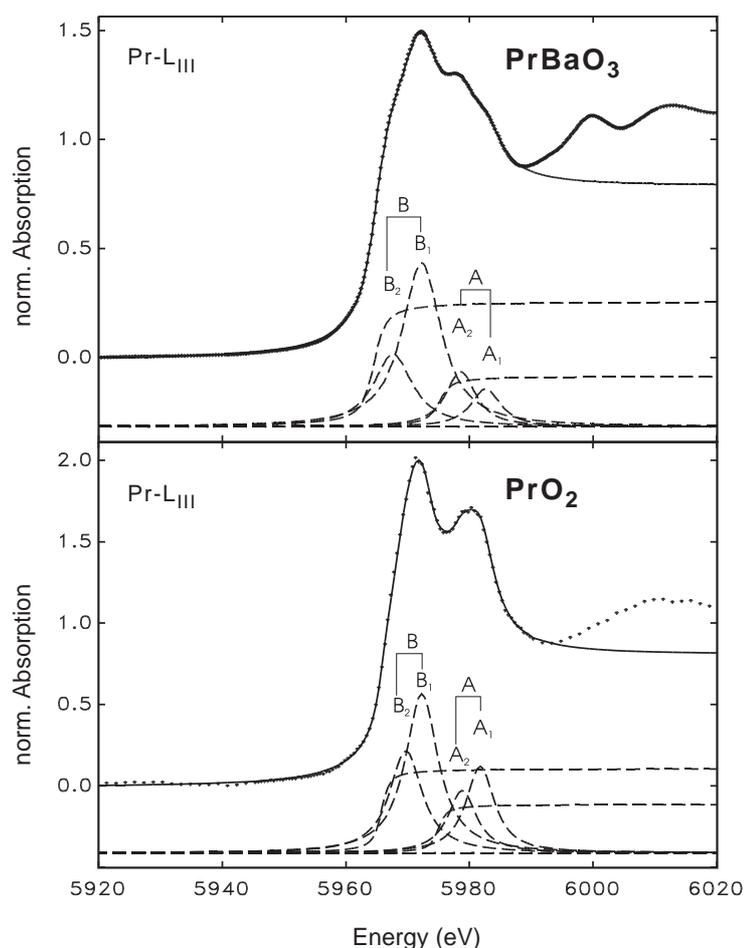


Abb. 6.10 : Frühere Pr-L_{III} Kantenauswertungen von BaPrO₃ und PrO₂ aus [DWF95]. Je zwei Kanten und je zwei aufgespaltene Strukturen A_(1,2) (2p⁵4f¹5d*) bzw. B_(1,2) (2p⁵4f²5d* \bar{L}) wurden zur Beschreibung der Nahkantenstrukturen verwendet, wobei die Kantenhöhen mit den Intensitäten der WL's gekoppelt wurde.

Die nachfolgende Pr- $L_{III,II}$ Kantenauswertung von BaPrO₃ baut auf diesen Ergebnissen auf und wird durch die neuen Methoden (Entfaltung, DEF-Auswertung) erweitert. Als dreiwertiges Referenzsystem wurde hier ein Pr₂BaO₄ verwendet.

In $L_{III,II}$ -Kantenspektren dreiwertiger Fluoride und dreiwertiger Oxide werden, aufgrund der ionischen bzw. kovalenten Bindung, unterschiedliche WL-Positionen beobachtet, wie in Abb. 6.11 für die Pr- L_{III} Nahkantenspektren von Pr₂BaO₄ und PrF₃ (s. Kap. 5.2) gezeigt. Das Maximum der WL von Pr₂BaO₄ liegt 0.65 eV vor der von PrF₃ (s. gestrichelte Linie in Abb. 6.11). Die Energieverschiebung ist wichtig im Hinblick auf die Energieeichung und der Identifizierung eventueller dreiwertiger Verunreinigungen in der $L_{III,II}$ -Nahkantenstruktur von vierwertigen BaPrO₄, das in Abb. 6.12 mit der Pr₂BaO₄ Referenz gezeigt ist. Das Nahkantenspektrum von BaPrO₃ ist wesentlich strukturierter als

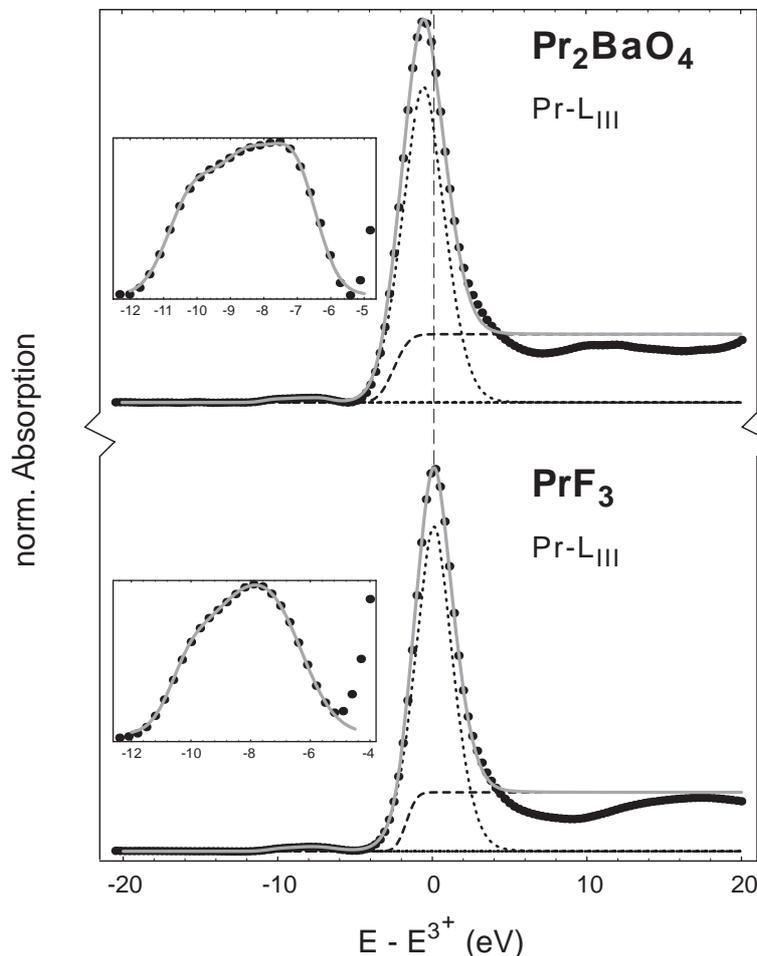


Abb. 6.11 : Vergleich der Pr- L_{III} Kantenspektren von den dreiwertigen Referenzsystemen Pr₂BaO₄ und PrF₃ mit der entsprechenden Ausschnittsvergrößerung des „dipolverbotenen“ $2p \rightarrow 4f^3$ Übergangs (s. Kap. 5). Beide Spektren wurden mit Hilfe einer PrF₃ Verbindung energiegeeicht (s Kap. 4.1). Das Maximum des dreiwertigen Endzustands ($2p^5 4f^2 5d^*$) von Pr₂BaO₄ liegt 0.65 eV vor der entsprechenden WL von PrF₃.

die der vierwertigen Fluoride (Ce,Tb)F₄, dagegen dem von CeO₂ sehr ähnlich. Die „Doppelstruktur“ (A, B) ist wieder zu beobachten, wobei hier der 2p⁵4f¹5d* Endzustand A deutlich in A_{1,2} aufspaltet. Die Subkomponente A₁ ist im Vergleich zu A₂ verbreitert (s. zweite Ableitung). Der Mehrelektronenübergang B, mit der Endzustandskonfiguration 2p⁵4f²5d*L, zeigt auch in der zweiten Ableitung eine Aufspaltung. Die Struktur E ist im Vergleich zur L_{III}-Kantenstruktur von CeO₂ stärker ausgeprägt und liegt etwa 1 eV vor der WL der Pr₂BaO₄ Referenz (Struktur C). Weiterhin ist im Vorkantenbereich die Struktur D zu beobachten, die hier weniger Intensität zeigt, als bei CeF₄, TbF₄ und CeO₂.

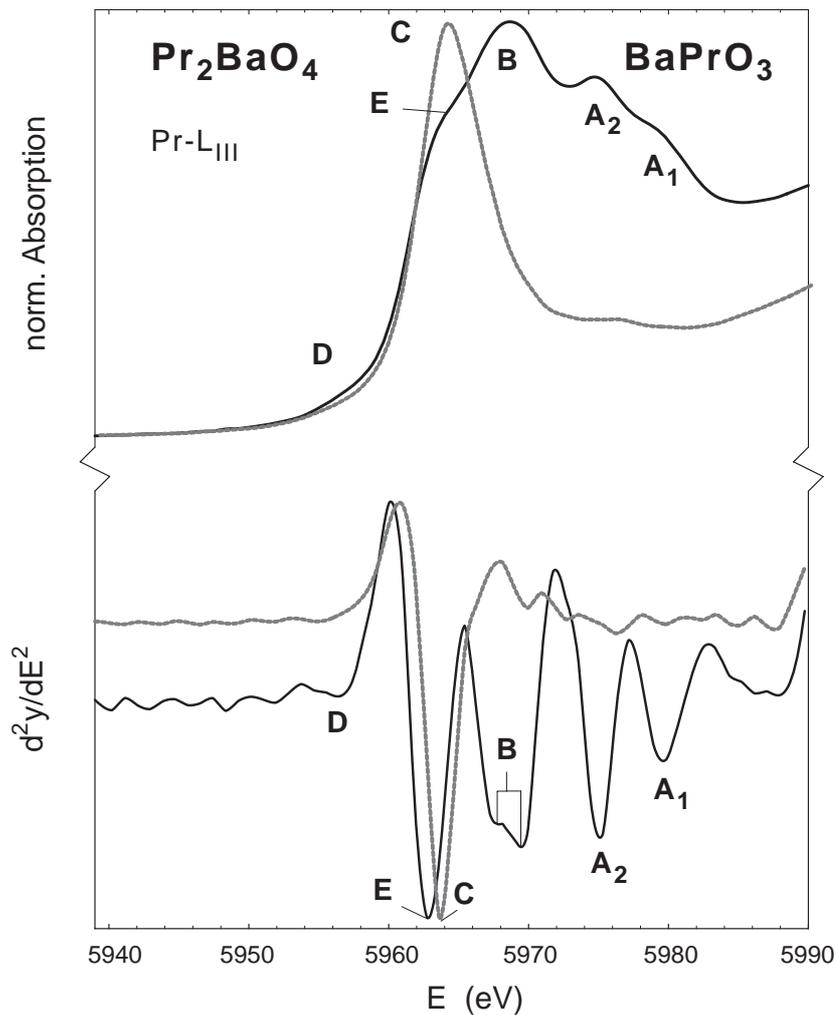


Abb. 6.12 : Vergleich der Pr-L_{III} Kantenstruktur von BaPrO₃ mit der dreiwertigen Referenzverbindung Pr₂BaO₄ und den entsprechenden zweiten Ableitungen. Das Pr₂BaO₄ Spektrum wurde zur Hervorhebung der BaPrO₃ Kante im Maßstab angepaßt. Neben der starken Aufspaltung des vierwertigen Endzustands A (2p⁵4f¹5d*) in A_{1,2} spaltet B (2p⁵4f²5d*L) sichtbar in der zweiten Ableitung auf. Die für die typische „Schulter“ verantwortliche Komponente E liegt hier deutlich vor dem dreiwertigen Endzustand C des oxidischen Referenzsystems.

Im folgenden wird die „Zwei-Schritt-Entfaltung“ an den Pr- $L_{III,II}$ Kantenspektren vorgenommen und die entfalteten Spektren werden ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.13 gezeigt. Die DEF-Auswertung liefert eine sehr gute Anpassung der Pr- $L_{III,II}$ Kantenspektren. Die bisherigen Interpretationen der einzelnen Komponenten und deren Substrukturen können hier wieder angewendet werden. Die Anpassung zeigt eine zusätzliche Aufspaltung der Subkomponente A_1 von 1.8(2) eV. Dies erklärt auch die oben erwähnte verbreiterte Struktur A_1 in der zweiten Ableitung in Abb. 6.12. Diese „Sub“-Aufspaltung der A_1 Komponente findet sich ebenfalls bei den (Ba,Sr)CeO₃ Verbindungen in Kap. 6.5; sie wird mit einer Erniedrigung der lokalen Symmetrie erklärt (s. Kap. 6.7). Die Komponenten $B_{1,2,3}$ des Mehrelektronenübergangs B spalten mit 2.5(3) eV auf. Aufgrund dieser relativ großen Aufspaltung sind die Komponenten B_1 und B_2 in der zweiten Ableitung des „originalen“ Pr- L_{III} Kantenspektrum von BaPrO₃ „direkt“ zu beobachten (Abb. 6.12 unten). Die Struktur E konnte durch eine Gaußlinie angepaßt werden und hat eine relative Intensität von 15 %. Sie liegt 1.2(2) eV vor der WL der dreiwertigen Pr₂BaO₄ Referenz. Aufgrund dieser Position kann E nicht als dreiwertige Verunreinigung interpretiert werden.

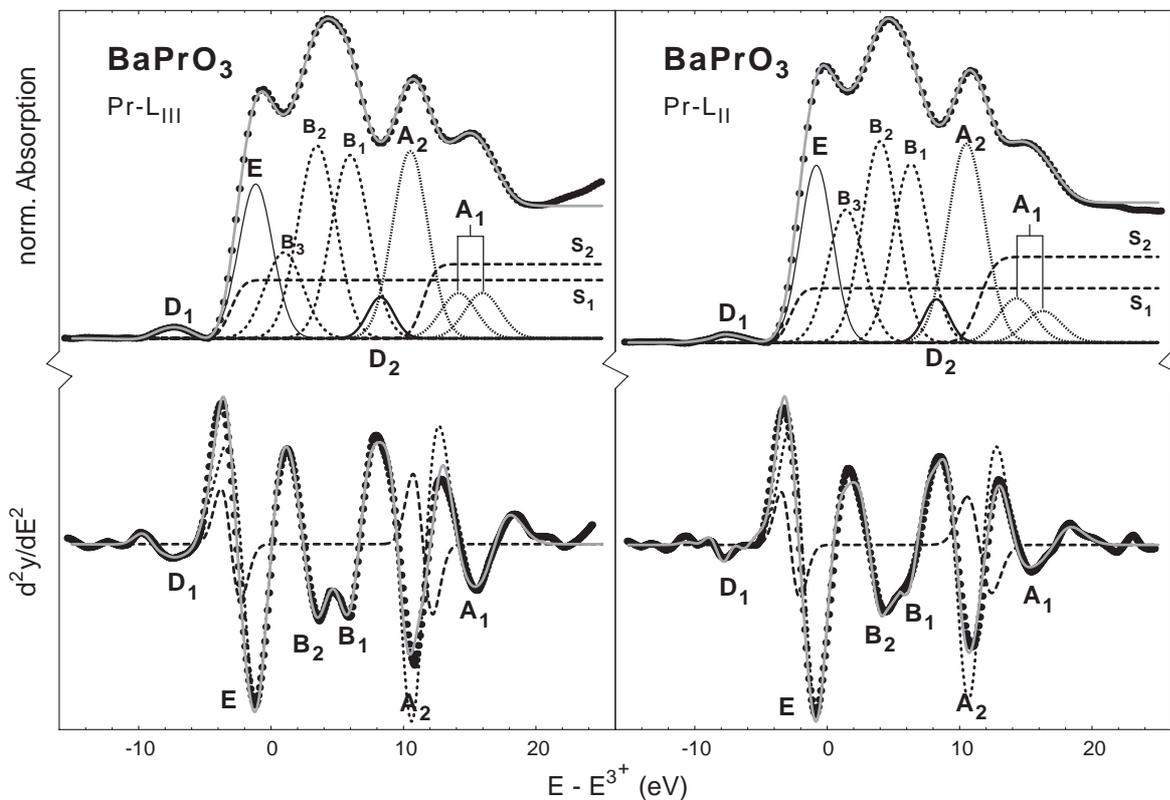


Abb. 6.13 : DEF-Auswertung der „hochaufgelösten“ Pr- $L_{III,II}$ Kantenspektren von BaPrO₃. Die Nahkantenstrukturen können mit dem gleichen Ansatz (CeF₄, TbF₄, CeO₂) angepaßt werden, wobei hier die aufgespaltene Komponente A_1 des vierwertigen Endzustands A ($2p^54f^15d^*$) zusätzlich aufspaltet.

6.5 (Ce,Tb)-L_{III,II} Kanten von (Sr,Ba)CeO₃ und BaTbO₃

Aufbauend auf den obigen Ergebnissen von BaPrO₃ werden nun die Auswertungen an den (Ce,Tb)-L_{III,II} Kantenspektren von (Sr,Ba)CeO₃ und BaTbO₃ zusammenfassend in Abb. 6.14 dargestellt. Die Endzustandskonfigurationen können für Struktur A_(1,2) mit 2p⁵4fⁿ5d* und für Struktur B_(1,2,3) mit 2p⁵4fⁿ⁺¹5d*L angegeben werden (Ce: n=0 und Tb: n=7).

Die in Kap. 6.1 bis Kap. 6.4 erarbeiteten Interpretationen können hier wieder angewendet werden. Anzumerken ist, daß bei den L_{III,II}-Kantenspektren von (Sr,Ba)CeO₃ die Subkomponente A₁, wie beim BaPrO₃, nochmals aufspaltet, wobei diese „Sub“-Aufspaltung von A₁ im SrCeO₃ System etwas größer ist als bei BaCeO₃. Weitere Zusammenhänge werden in Kap. 6.7 diskutiert.

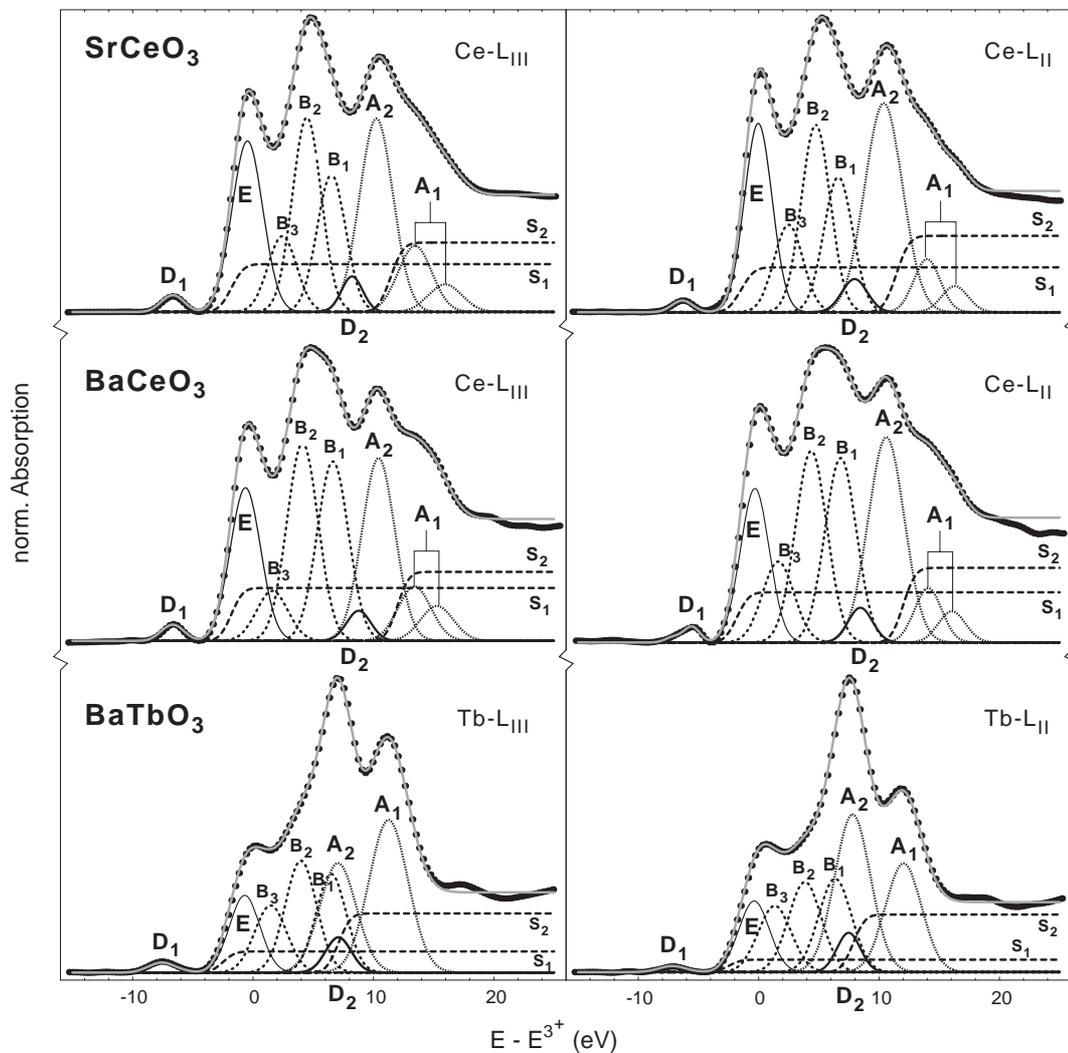


Abb. 6.14 : „Hochaufgelöste“ (Ce,Tb)-L_{III,II} Kantenspektren von (Sr,Ba)CeO₃ und BaTbO₃ mit den Ergebnissen der DEF-Auswertung, wobei die Ableitungen hier nicht gezeigt werden (Übersichtlichkeit). Die Nahkantenstrukturen dieser vierwertigen oxidischen Perowskite wurden mit dem einheitlichen Ansatz angepaßt. Wie bei BaPrO₃ spaltet die Komponente A₁ bei SrCeO₃ und BaCeO₃ zusätzlich auf. In allen Perowskiten ist die Struktur E, wie auch bei CeO₂, deutlich zu erkennen.

6.6 L_{III} -Kantenspektren unter hohen Drücken

Um zusätzliche Informationen über die untersuchten vierwertigen Systeme zu erhalten, wurden an $SrCeO_3$, $BaTbO_3$ [DLF97] und TbF_4 L_{III} -Spektren unter hohen Drücken (bis 24 GPa) aufgenommen, ähnlich wie dies in früheren Hochdruckuntersuchungen von vierwertigen CeF_4 bzw. CeO_2 und PrO_2 Systemen geschah [KSS88, HBK94]. Es wurde eine Zunahme der Komponente B relativ zu A beobachtet, die durch eine stärkere Hybridisierung der $SE(IV)$ -Ionen mit den Fluor- bzw. Sauerstoffnachbarn erklärt wird.

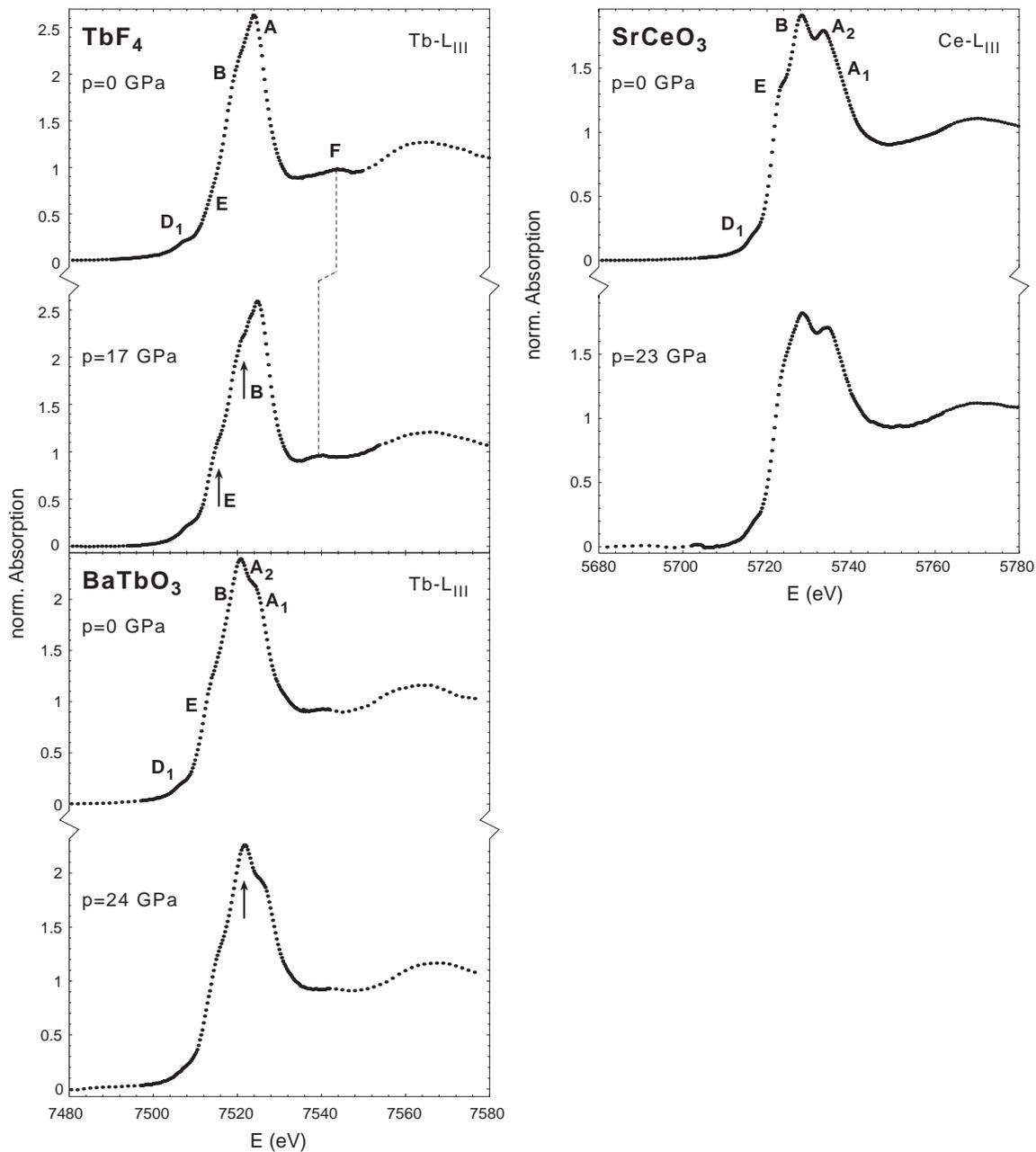


Abb. 6.15 : (Ce,Tb)- L_{III} Hochdruck Kantenspektren von $BaTbO_3$, $SrCeO_3$ und TbF_4 . Die augenscheinlichen Änderungen sind mit Pfeilen angedeutet. (Einzelheiten s. Text)

Zunächst werden die (Ce,Tb)- L_{III} HD-Kantenspektren von $SrCeO_3$, $BaTbO_3$ und TbF_4 nichtentfaltet in Abb. 6.15 gezeigt und die dort zu beobachtenden Änderungen beschrieben.

TbF₄: Das 17 GPa HD-Spektrum von TbF_4 zeigt im Vergleich zu Normaldruck ein Anwachsen der Komponente B, ebenso wie der Struktur E nahe der Kante. Weiterhin ist im Tb - L_{III} Nulldruckspektrum eine Struktur F im Bereich zwischen den Kantenstrukturen und den beginnenden EXAFS Oszillationen bei etwa 7544 eV zu erkennen, die im 17 GPa Spektrum zu niedrigeren Energien verschoben ist (s. gestrichelte Linie). Dies deutet auf eine lokale Strukturumwandlung von TbF_4 unter Druck hin.

BaTbO₃: Das 24 GPa Spektrum von $BaTbO_3$ zeigt im Vergleich zum Nulldruckspektrum (scheinbar) eine Zunahme der Komponente A₂ (s. Pfeil). Die Ursache dieser Zunahme wird erst durch die Auswertung der entfalteten Spektren erkennbar.

SrCeO₃: Das Hochdruckspektrum von $SrCeO_3$ zeigt zum Nulldruckspektrum keine augenscheinlichen Unterschiede. Änderungen werden erst nach der Auswertung deutlich, die unten gezeigt wird.

6.6.1 Tb - L_{III} Kanten von TbF_4 unter hohen Drücken

Die L_{III} -Kantenspektren von TbF_4 aus Abb. 6.15, nun entfaltet und ausgewertet, sind in Abb. 6.16 mit $p = 0, 6, 13, 17$ GPa dargestellt. Es ist ein Intensitätszuwachs der drei Komponenten von B relativ zu den zwei Komponenten von A mit zunehmendem Druck zu beobachten. Das Intensitätsverhältnis $B_{(1,2,3)}/A_{(1,2)}$ beträgt bei Nulldruck 0.65(3) und wächst auf 0.84(7) bei 17 GPa. Dieses Ergebnis bestätigt die früheren HD-Experimente an vierwertigen SE -Verbindungen (s.o.). Bei genauer Betrachtung ist mit zunehmendem Druck ein deutliches Anwachsen der Subkomponente B_1 zu beobachten. Gleichzeitig nimmt die Kristallfeldaufspaltung $A_{1,2}$ von 1.6(2) eV bei Nulldruck auf 2.0(3) eV zu. Ebenfalls spalten die Subkomponenten $B_{1,2,3}$ mit zunehmendem Druck stärker auf. Bei Nulldruck beträgt die Aufspaltung 1.6(2) eV und steigt auf 1.8(3) eV bei 17 GPa (s. horizontale Pfeile in Abb. 6.15 unten). Außerdem wird eine Zunahme der Intensität von Struktur E mit steigendem Druck beobachtet. Dies könnte nach der Auswertung in Kap. 6.2 als Zunahme der dreiwertigen Verunreinigung erklärt werden.

Die Komponenten $D_{1,2}$ bzw. $S_{1,2}$ zeigen im Verlauf der Druckserie keine Änderungen.

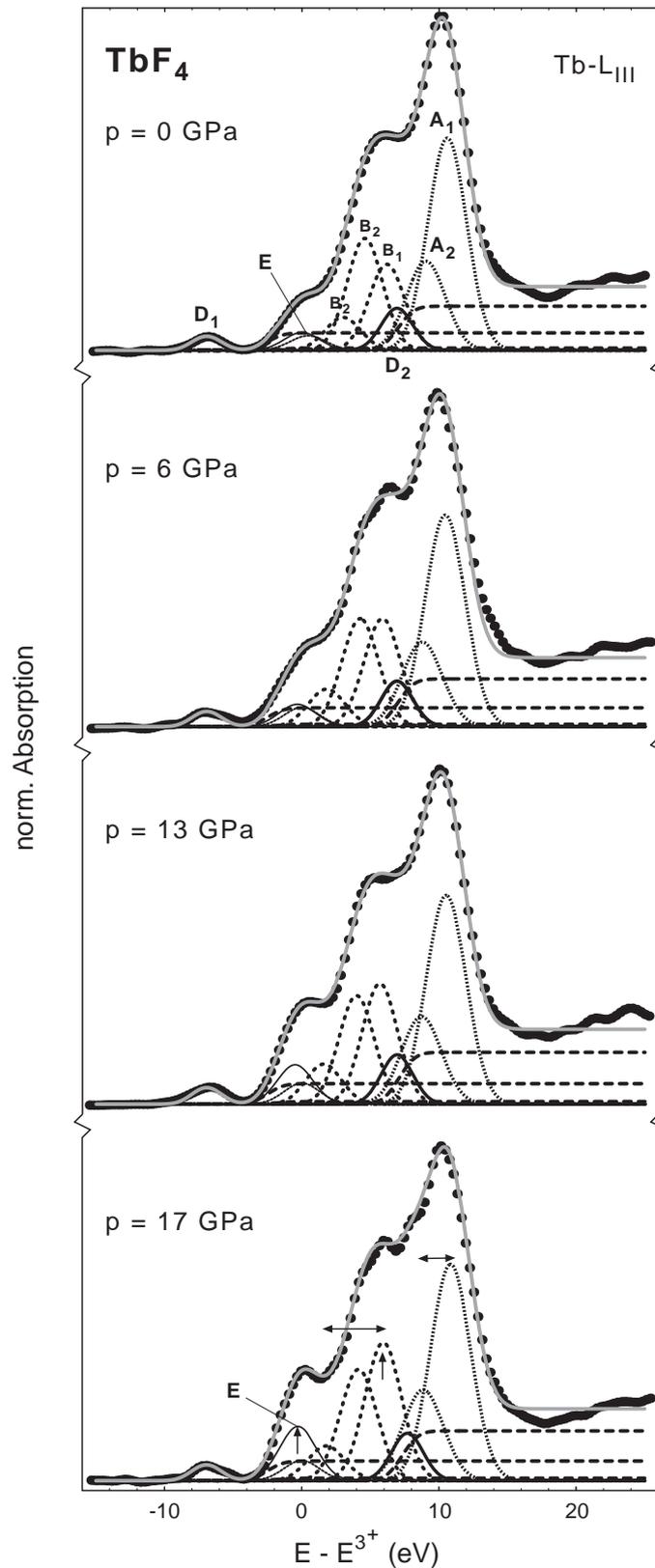


Abb. 6.16 : „Hochaufgelöste“ Tb-L_{III} Kantenspektren von TbF₄ bei $p = 0, 6, 13$ und 17 GPa. Mit steigendem Druck nimmt die Aufspaltung des vierwertigen Endzustands $A_{(1,2)}$ ($2p^54f^75d^*$) und die des Mehrelektronenübergangs $B_{(1,2,3)}$ ($2p^54f^85d^*L$) zu. Die Intensität der Komponente B_1 und die der Struktur E steigt mit wachsendem äußeren Druck. Die identifizierte dreiwertige Verunreinigung (s. Kap. 6.2) erfährt keine Änderung.

6.6.2 Tb- L_{III} Kanten von BaTbO₃ unter hohen Drücken

In Abb. 6.17 sind die entfalteten L_{III} -Kantenspektren von BaTbO₃ bei Nulldruck und 24 GPa dargestellt. Unter Druck werden, bis auf die Struktur E, die selben Änderungen von $B_{1,2,3}$ und $A_{1,2}$ wie bei TbF₄ beobachtet:

- Das Intensitätsverhältnis $B_{(1,2,3)}/A_{(1,2)}$ wächst von 0.89(3) auf 1.05(6) an.
- Die Subkomponente B_1 zeigt unter Druck einen relativen Zuwachs im Vergleich zu $B_{2,3}$ und verursacht die Zunahme der mit A_2 in Abb. 6.15 gekennzeichneten Struktur im Kantenspektrum.
- Die Aufspaltung des vierwertigen Endzustands $A_{1,2}$ nimmt unter Druck von 4.3(2) eV auf 4.8(3) eV zu. Die Aufspaltung der Komponenten $B_{1,2,3}$ wächst von 2.5(2) eV auf 2.8(3) eV.

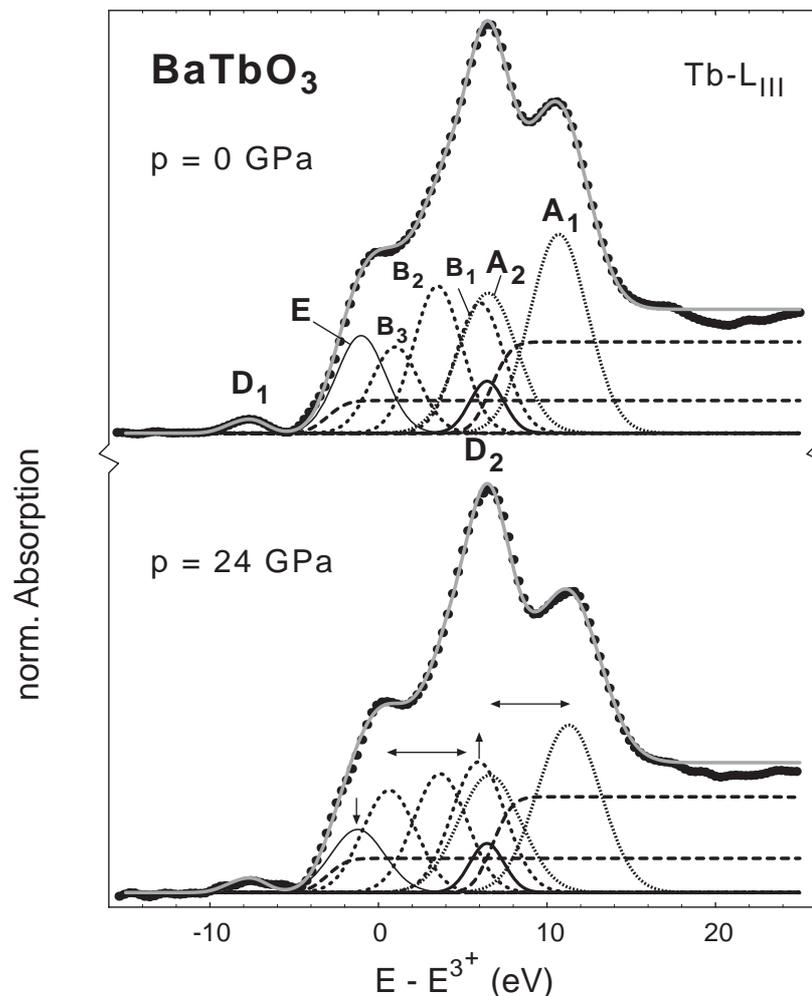


Abb. 6.17: „Hochaufgelöste“ Tb- L_{III} Kantenspektren von BaTbO₃ bei Normaldruck und bei $p=22$ GPa. Wie bei TbF₄ unter hohen Drücken nimmt die Aufspaltung von $A_{(1,2)}$ ($2p^54f^75d^*$) und $B_{(1,2,3)}$ ($2p^54f^85d^*L$) zu und die Intensität der Komponente B_1 wächst. Dagegen vermindert sich die Intensität der Struktur E.

Die Struktur E wird geringfügig zu niedrigeren Energien verschoben und ihre relative Intensität nimmt von 10% auf 8% ab.

Die Komponenten $D_{1,2}$ bzw. $S_{1,2}$ zeigen, wie bei TbF_4 , keine druckabhängigen Änderungen.

Es soll betont werden, daß bei der Anpassung mit sich überlappenden Komponenten, besonders signifikant für die mittlere Struktur, die sich aus B_1 , A_2 und D_2 zusammensetzt, von den entsprechenden Anpassungen der vorherigen Abschnitte ausgegangen wurde.

6.6.3 Ce- L_{III} Kanten von $SrCeO_3$ unter hohen Drücken

In Abb. 6.18 sind die entfalteten L_{III} Kantenspektren von $SrCeO_3$ bei Nulldruck und 22 GPa dargestellt. Sie zeigen unter Druck ähnliche Änderungen wie bei $BaTbO_3$. Die Gesamtintensität von $B_{(1,2,3)}$ wächst relativ zu $A_{(1,2)}$, wobei wiederum die Komponente B_1 die größte Intensitätszunahme zeigt. Bei Nulldruck beträgt das Intensitätsverhältnis $B_{(1,2,3)}/A_{(1,2)}$ 1.21(3) und wächst auf 1.37(6) bei 23 GPa. Gleichzeitig spalten die Komponenten $B_{1,2,3}$ stärker auf.

Hervorzuheben sind die Positionsänderungen der Subkomponenten von A unter Druck. Der Abstand zwischen A_2 und $A_{1,1}$ wächst von 2.0(2) eV auf 2.8(2) eV, während die „Sub“-Aufspaltung $A_{1,1}$, $A_{1,2}$ sich von 2.5(2) eV auf 2.0(2) eV verringert (s. Abb. 6.18).

Bemerkenswert ist ein Vergleich mit den entsprechenden Werten der L_{III} -Spektrum von $BaCeO_3$ aus Abb. 6.14. Dort beträgt der Abstand zwischen A_2 und $A_{1,1}$ 3.0(1) eV und der zwischen $A_{1,1}$ und $A_{1,2}$ 1.8(2) eV, was anzeigt, daß sich die Abstände der einzelnen Subkomponenten $A_2 \rightarrow A_{1,1}$ und $A_{1,1} \rightarrow A_{1,2}$ im 22 GPa Kantenspektrum von $SrCeO_3$ den entsprechenden Subkomponenten von $BaCeO_3$ „näher“. Wird zusätzlich die Aufspaltung der Subkomponenten $B_{1,2,3}$ von 2.5(1) eV bei $BaCeO_3$ in den Vergleich mit einbezogen, so zeigt sich hier ebenfalls eine Annäherung, da unter Druck die entsprechende Aufspaltung bei $SrCeO_3$ von 2.0(1) eV bei Nulldruck auf 2.3(2) eV bei 22 GPa anwächst.

Dieses Verhalten wird durch die stark verzerrte orthorhombische Struktur von $SrCeO_3$ erklärt, die sich unter Druck der weniger verzerrten orthorhombischen Struktur von $BaCeO_3$ „annähert“.

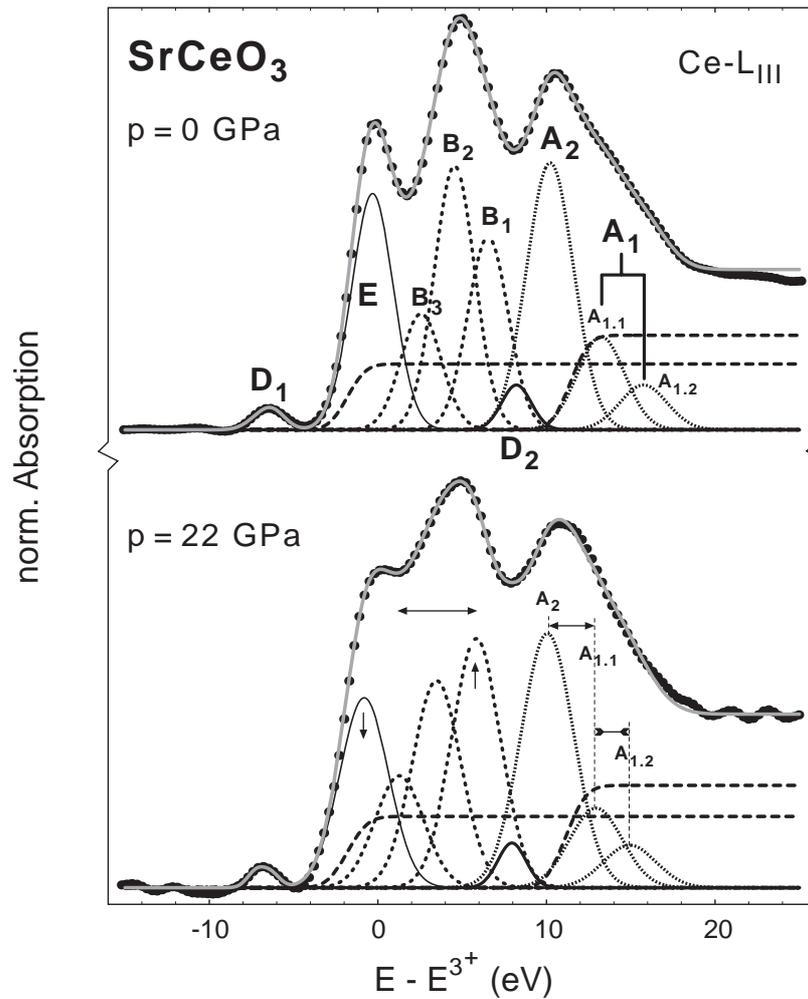


Abb. 6.18 : „Hochaufgelöste“ $Ce-L_{III}$ Kantenspektren von $SrCeO_3$ bei Normaldruck und bei $p=22$ GPa. Wie bei den Auswertungen von TbF_4 und $BaTbO_3$ unter hohen Drücken nimmt die Intensität der Komponente B_1 zu und die Aufspaltung von $A_{(1,2)}$ ($2p^54f^05d^*$) und $B_{(1,2,3)}$ ($2p^54f^15d^*\underline{L}$) wird größer. Die Subkomponenten $A_{1,1}$ bzw. $A_{1,2}$ werden unter Druck leicht zueinander verschoben und die Intensität der Struktur E nimmt wie bei $BaTbO_3$ ab.

6.7 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Fragestellung, die in den vorangegangenen Kapiteln 6.1 bis 6.6 im Vordergrund stand, war die einheitliche Beschreibung von $L_{III,II}$ -Kantenspektren vierwertiger SE -Verbindungen. Die erzielten Ergebnisse werden hier zusammengefaßt und mit Strukturdaten ergänzt. Es wird sich zeigen, daß sich die Intensität und Lage der Komponenten $A_{(1,2)}$, $B_{(1,2,3)}$ bzw. E aus den $L_{III,II}$ Kantenauswertungen mit der Bindungsstärke und lokalen Symmetrie bzw. bei den Perowskiten mit der lokalen Verzerrung der Sauerstoffnachbarn korrelieren lassen. Bei den Perowskitverbindungen wird diese Verzerrung Z_{Per} mit Hilfe von Gl. (6.1) angegeben [JTF72].

$$Z_{Per} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_{Ion}(A) + R_{Ion}(O)}{R_{Ion}(B) + R_{Ion}(O)} \quad (6.1)$$

mit	$R_{Ion}(A)$	≡	Ionenradius Element A
	$R_{Ion}(B)$	≡	Ionenradius Element B
	$R_{Ion}(O)$	≡	Ionenradius des Sauerstoffs

Für einen rein kubischen Kristall (Idealfall) wäre $Z_{Per} = 1$. Verzerrte Perowskitstrukturen treten auf, wenn Z_{Per} zwischen 0.8 und 0.89 liegt. Je kleiner Z_{Per} ist, desto stärker ist auch die Verzerrung. Als Beispiel wird die bekannte Verbindung $SrTiO_3$ mit $Z_{Per} = 0.91$ angegeben. In Tabelle 6.2 sind die entsprechenden Werte der in dieser Arbeit untersuchten Perowskite aufgeführt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Positionen der Subkomponenten $A_{1,2}$, $B_{1,2,3}$ und der Struktur E aus den $Ce-L_{III}$ Kantenauswertungen von CeF_4 , CeO_2 und $(Sr,Ba)CeO_3$ in Abb. 6.19 graphisch dargestellt und diskutiert.

$CeF_4 \Rightarrow CeO_2$: Die beobachtete Kristallfeldaufspaltung (A_1, A_2) von 1.6(2) eV bei CeF_4 ist deutlich kleiner als bei CeO_2 mit 2.8(2) eV. Gleichzeitig werden die Subkomponenten $B_{1,2,3}$ von CeO_2 zu niedrigeren Energien verschoben (s. gestrichelte Linien). Die Aufspaltung der $B_{1,2,3}$ -Substrukturen ist bei CeF_4 mit 1.9(2) eV etwas kleiner als bei CeO_2 mit 2.1(2) eV. Diese Unterschiede können durch die unterschiedliche lokale Symmetrie des Cers in diesen Verbindungen erklärt werden. Beide Systeme sind 8-fach koordiniert, wobei das CeF_4 eine monokline und das CeO_2 die hochsymmetrische kubische CaF_2 Struktur besitzt (s. Tabelle 6.2). Die nur bei CeO_2 auftretende Struktur E liegt 2.3(3) eV vor B_3 .

$CeO_2 \Rightarrow SrCeO_3$: Deutliche Unterschiede sind in der Komponente $A_{(1,2)}$ von $SrCeO_3$ zu beobachten, wobei A_1 zusätzlich aufspaltet. Diese „Sub“-Aufspaltung ΔA_1 kann durch

die Erniedrigung der lokalen Symmetrie der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur von SrCeO_3 erklärt werden (s. Tabelle 6.2). Insgesamt verschiebt sich die Komponente $A_{(1,2)}$ im Vergleich zu der von CeO_2 zu höheren Energien. Durch Berechnung des Schwer-

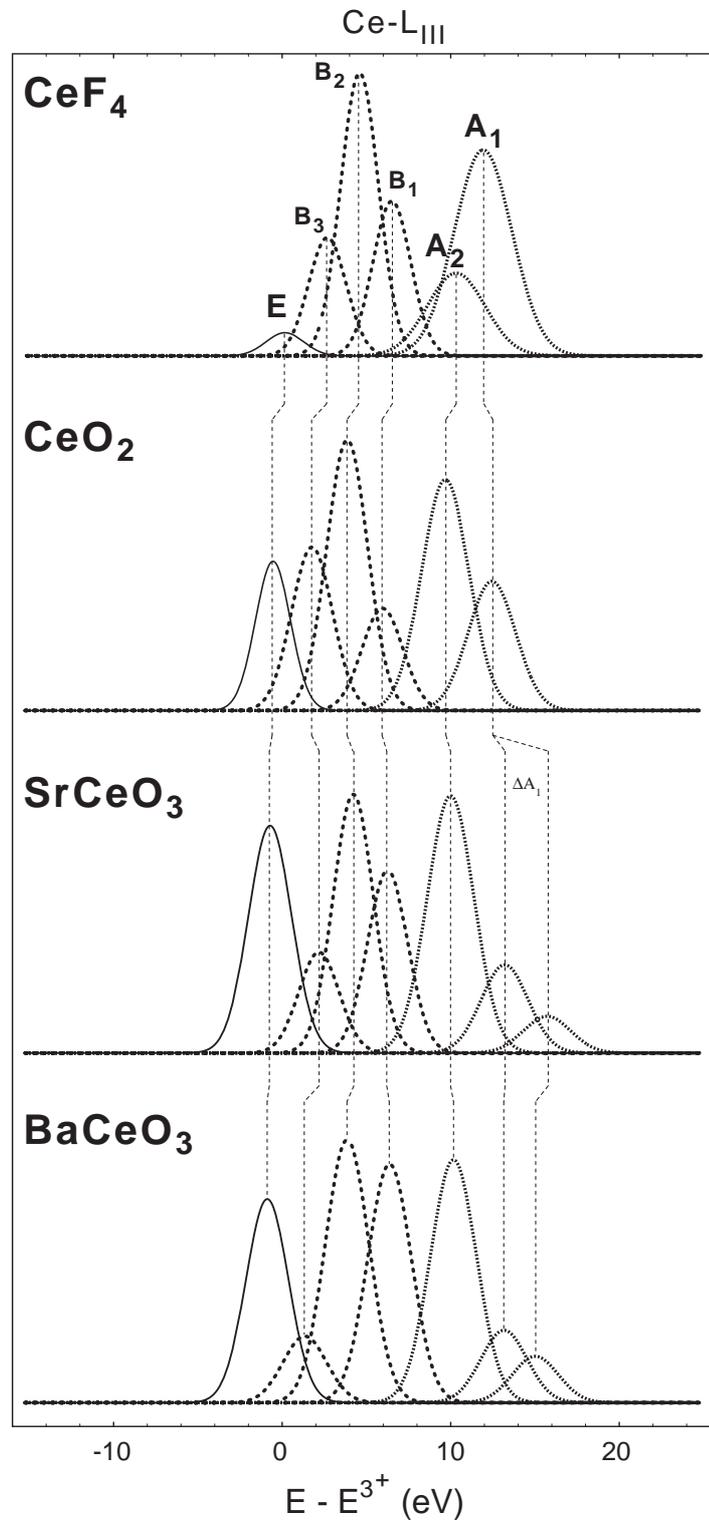


Abb. 6.19 : Vergleich der aufgespaltenen Komponenten $A_{1,2}$ bzw. $B_{1,2,3}$ und der Struktur E aller Ce-L_{III} Kantenauswertung von CeF_4 , CeO_2 und $(\text{Sr,Ba})\text{CeO}_3$. (Einzelheiten s. Text)

punktes der aufgespaltenen Subkomponenten von A_1 wird eine Kristallfeldaufspaltung von 4.0(3) eV der Perowskitverbindung bestimmt. Die Aufspaltung der Subkomponenten $B_{1,2,3}$ von 2.0(2) eV ist etwas kleiner als die entsprechende von CeO_2 . Gleichzeitig verschiebt sich die gesamte $B_{(1,2,3)}$ Komponente zu höheren Energien. Die (deutlich größere) Komponente E von $SrCeO_3$ verschiebt sich dagegen leicht zu niedrigeren Energien.

$SrCeO_3 \Rightarrow BaCeO_3$: Auffällig ist die deutlich kleinere „Sub“-Aufspaltung ΔA_1 von $BaCeO_3$, was durch die weniger stark verzerrte Perowskitstruktur begründet werden kann. Die Kristallfeldaufspaltung von 4.1(2) eV ist im Rahmen der Fehler mit der von $SrCeO_3$ gleich. Die Subkomponenten $B_{1,2,3}$ spalten stärker als bei $SrCeO_3$ auf, wobei sich B_1 und B_2 zu niedrigeren Energien verschieben. Die Position der Struktur E bleibt unverändert.

Die entsprechenden Ergebnisse der (Ce,Pr,Tb)- L_{III} Kantenauswertungen innerhalb der $Ba(Ce,Pr,Tb)O_3$ Reihe werden in gleicher Weise in Abb. 6.20 dargestellt. Dabei fällt auf, daß das (leicht verzerrte) $BaTbO_3$ keine, die (verzerrten) $Ba(Ce,Pr)O_3$ Systeme die zusätzliche „Sub“-Aufspaltung ΔA_1 zeigen. Die Kristallfeldaufspaltung von $BaPrO_3$ mit 4.5(3) eV und die von $BaTbO_3$ mit 4.4(3) eV sind im Rahmen der Fehler gleich. Hervorzuheben ist, daß in allen L_{III} -Kantenspektren von $Ba(Ce,Pr,Tb)O_3$ die Subkomponenten $B_{1,2,3}$ die gleiche Aufspaltung von 2.5(2) eV zeigen. Die Verschiebung der A-Komponenten zu geringeren Energien für $BaTbO_3$ ist eine Eigenschaft des Tb^{4+} -Zustandes, da dies auch für TbF_4 zu beobachten ist.

Um weiter Zusammenhänge der Komponenten $A_{1,2}$, $B_{1,2,3}$ und besonders der von E aufzudecken, sind sie mit den Kristallstrukturen bzw. Strukturparameter in Tabelle 6.2 aufgelistet. Es zeigt sich, daß bei allen orthorhombisch verzerrten Perowskiten $Ba(Ce,Pr)O_3$ und $SrCeO_3$ in den (Ce,Pr)- $L_{III,II}$ Kantenspektren die Komponente A_1 in ΔA_1 aufspaltet. Lediglich bei der $BaTbO_3$ Verbindung tritt diese Aufspaltung nicht auf. Untermauert wird dieser Zusammenhang durch Vergleich der Z_{Per} Werte aus Gl. (6.1). Das $BaTbO_3$ System liefert $Z_{Per}=0.9$ und ist damit als „leicht verzerrt“ einzuordnen. Bei $Ba(Ce,Pr)O_3$ beträgt $Z_{Per}=0.86$ ($\Delta A_1=1.8eV$), was diese Systeme in die Kategorie „verzerrte“ Perowskitstrukturen einordnet. Mit $Z_{Per}=0.8$ ($\Delta A_1=2.5eV$), besitzt das $SrCeO_3$ den kleinsten Z_{Per} Wert und damit die größte Verzerrung. Vergleicht man nun noch die relativen Intensitäten der Komponente E, so zeigt sich, daß mit 19(2)% bei $SrCeO_3$ ($Z_{Per}=0.8$) auch die größte Intensität aller untersuchten SE-Verbindungen zu beobachten ist, während die Komponente E der $Ba(Ce,Pr)O_3$ Perowskite ($Z_{Per}=0.86$) nur 16(2)% bzw. 15(2)% Intensität zeigt.

Das „leicht verzerrte“ $BaTbO_3$ System besitzt einen 11(1)%-igen Anteil der Komponente E. Die Ce- L_{III} Nahkantenstruktur des kubischen CeO_2 (hochsymmetrische CaF_2 Struk-

tur) liefert für die E Komponente eine relative Intensität von 11(1)%, und ist mit dem Wert von BaTbO_3 identisch.

Untermuert wird diese Interpretation durch die Hochdruck-Experimente aus Kap. 6.6.

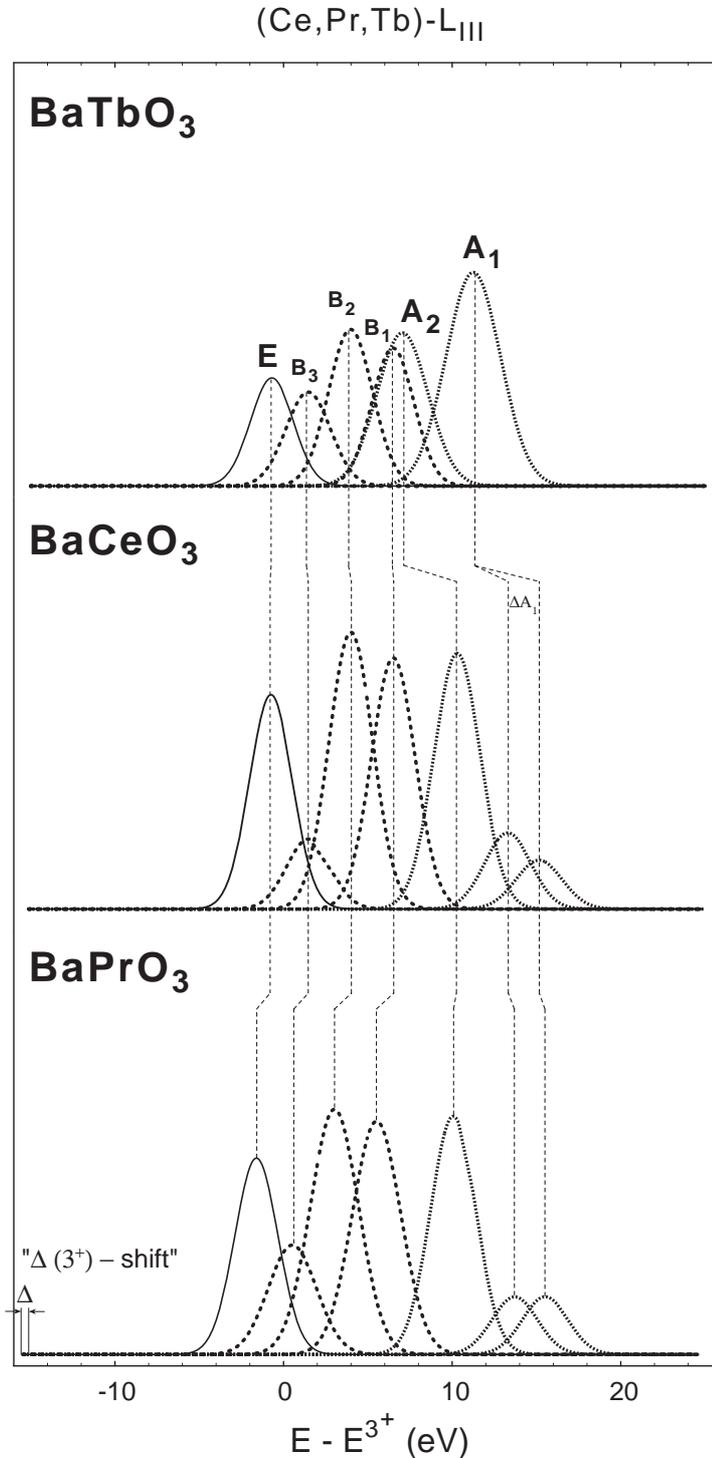


Abb. 6.20 : Vergleich der Subkomponenten $A_{1,2}$ bzw. $B_{1,2,3}$ und der Struktur E aus der (Ce, Pr, Tb)-L_{III} Kantenauswertung von $\text{Ba}(\text{Ce,Pr,Tb})\text{O}_3$. Dabei ist zu beachten, daß die Strukturen von BaPrO_3 um $\Delta = 0.65$ eV versetzt wurden (s. Kap. 6.4). (Einzelheiten s. Text)

Verbindung	Struktur	Gitterparameter	KF ($A_{1,2}$)	Z_{per} nach Gl. (6.1)	A_1 aufgespalten	E rel. Intensität
CeO ₂	CaF ₂	a = 5.411 Å	2.8(2) eV	-	nein	11(1) %
BaTbO ₃	Perowskit trigonal	a = 8.573 Å b = 8.573 Å c = 8.573 Å $\alpha = 90.2^\circ$ $\beta = 90.2^\circ$ $\gamma = 90.2^\circ$	4.4(2) eV	0.9 (leicht verzerrt)	nein	11(1)% (Abnahme unter HD)
BaCeO ₃	Perowskit orthorombisch	a = 6.212 Å b = 6.235 Å c = 8.781 Å	4.6(2) eV	0.86 (verzerrt)	ja $\Delta A_1 = 1.8\text{eV}$	16(2) %
BaPrO ₃	Perowskit orthorombisch	a = 6.181 Å b = 6.214 Å c = 8.722 Å	4.5(2) eV	0.86 (verzerrt)	ja $\Delta A_1 = 1.8\text{eV}$	15(2) %
SrCeO ₃	Perowskit orthorombisch	a = 6.008 Å b = 6.152 Å c = 8.584 Å	4.0(3) eV	0.8 (stark verzerrt)	ja $\Delta A_1 = 2.5\text{eV}$	19(2) % (Abnahme unter HD)
CeF ₄	monoklin	a = 12.587 Å b = 10.473 Å c = 8.041 Å $\beta = 126.15^\circ$	1.6(2) eV	-	nein	2(1) %
TbF ₄	monoklin	a = 12.11 Å b = 10.15 Å c = 7.92 Å $\beta = 126.1^\circ$	1.6(3) eV	-	nein	2(1) % (Zunahme unter HD)

Tabelle 6.2: Strukturdaten der untersuchten vierwertigen SE–Verbindungen. Die Daten wurden aus den folgenden Referenzen entnommen: Ba(Tb,Ce,Pr)O₃ [JTF72], SrCeO₃ [SVA92], CeF₄ [KMS75] und TbF₄ [TeD54]

Bei der BaTbO₃ Perowskitverbindung nimmt die relative Intensität von E ab, d.h. die Struktur wird geordneter. Bei dem „stark verzerrten“ SrCeO₃ Perowskit nimmt die relative Intensität von E ebenfalls ab, was jetzt durch einen (beginnenden) Übergang zu einer geordneten, d.h. weniger verzerrten Struktur gedeutet werden kann. Diese Interpretation bestätigt auch die Beobachtung aus Kap. 6.6, in dem gezeigt wurde, daß die

Verbindung	L_{III}							L_{II}						
	A (%)	B (%)	E (%)	D ₁ (%)	D ₂ (%)	S ₁ (%)	S ₂ (%)	A (%)	B (%)	E (%)	D ₁ (%)	D ₂ (%)	S ₁ (%)	S ₂ (%)
CeF ₄	50.4	39.9	2.1	2.6	5.0	41	59	50.5	40.7	2.1	1.3	5.4	27	73
CeO ₂	36.8	47.3	11.3	1.5	3.1	41	59	36.6	46.9	11.2	0.9	4.4	26	74
SrCeO ₃	34.7	42.2	19.0	1.4	2.7	41	59	35.5	42.1	18.5	0.9	3.0	37	63
BaCeO ₃	32.0	47.6	16.3	1.4	2.7	43	57	32.7	48.3	15	1.2	2.8	40	60
BaPrO ₃	29.3	51.8	15.4	1.7	3.2	44	56	28.8	51.3	16	0.7	3.1	39	61
BaTbO ₃	45	39	10.6	1.3	4.1	26	74	45.6	39.1	10.2	0.7	4.4	18	82
TbF ₄	51.2	35.2	2.3	1.8	5.7	27	69	52.6	35.4	2.2	0.8	5.9	20	77

Tabelle 6.1 : Relative Intensitäten der untersuchten (Ce,Pr,Tb)– $L_{III,II}$ Kantenspektren von (Ce,Tb)F₄, CeO₂, SrCeO₃ und Ba(Ce,Pr,Tb)O₃, (Einzelheiten s. Text)

Ce- L_{III} Nahkantenstruktur von $SrCeO_3$ sich der von $BaCeO_3$ „annähert“, weniger stark verzerrt als das $SrCeO_3$ System ist (Tabelle 6.2). Diese Beobachtung von mehr geordneten Strukturen von $BaCeO_3$ und $SrCeO_3$ unter Druck, wird auch durch die EXAFS-Auswertung in Kap 7.4 gezeigt.

Bisher wurde bei der Anpassung der $L_{III,II}$ -Kantenstrukturen nur die Aufspaltung der vierwertigen Endzustandskomponente $A_{(1,2)}$ mit der Kristallfeldaufspaltung begründet. Die Aufspaltung der B Komponente in drei Subkomponenten folgte aus der DEF-Auswertung und wurde einer durch den Mehrelektronenübergang modifizierten Kristallfeldaufspaltung zugeschrieben. Die Komponente E, charakteristisch für alle Oxid-systeme, wurde aus der DEF-Auswertung als eindeutige scharfe Struktur erkannt, konnte jedoch aufgrund der Lage und der „Schärfe“ nicht einer einfachen dreiwertigen Verunreinigung zugeordnet werden.

Wie schon erwähnt, ist das L_{III} -Kantenspektrum von CeO_2 wie auch das entsprechende XPS-Spektrum oft als Beispiel für ausgeprägte Endzustandseffekte bzw. Mehrelektronenübergänge bei „Hochenergie-Spektroskopien“ wie der Röntgenabsorption bzw. Rumpfelektronen-Photoemission gezeigt worden. Die theoretischen Begründungen für die Endzustandseffekte wurden, ausgehend vom „Anderson impurity model“ von theoretischen Gruppen, so die um A. Kotani [JoK85, KoJ86] gegeben. Auch experimentelle Gruppen trugen, aufbauend auf diese Arbeiten, zum Verständnis dieser Endzustandseffekte bei [WDS84, KWS87, KKW88]. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Komponente B bei L_{III} -Kantenspektren eindeutig dem schon im Anfang dieses Kapitels 6 beschriebenen $2p^6 4f^n \rightarrow 2p^5 4f^{n+1} 5d^* \underline{L}$ Übergang zugeschrieben werden kann. Maßgebliche Parameter bei diesen theoretischen Beschreibungen für CeO_2 sind U_{ff} , U_{fd} , U_{fc} , U_{dc} und V (erklärend im Abbildungstext in Abb. 6.21 und [SID94]). Der Ursprung der Struktur E konnte dabei jedoch nicht erklärt werden oder wurde einfach einer Ce^{3+} Verunreinigung zugeschrieben (in der Tat kann bei CeO_2 leicht ein Sauerstoff-Defizit auftreten, wenn bei der Herstellung nicht mit hohen O_2 -Drücken gearbeitet wird). Dagegen konnten beispielsweise die L_{III} -Kantenspektren wie auch XPS-Spektren von CeF_4 mit dieser Theorie sehr gut erklärt werden.

Im Jahr 1994 hat A.V. Soldatov et al. [SID94], aufbauend auf der Theorie von Kotani et al. [JoK85], eine neue Rechnung zur L_{III} -Kantenstruktur von CeO_2 vorgestellt, die in überzeugender Form die Ursache der Struktur E sowie der Kristallfeldaufspaltungen der Komponenten von $A_{(1,2)}$ und $B_{(1,2,3)}$ lieferte. In dieser Berechnung („full multiple scattering calculation and a many-body treatment in the Anderson impurity model“) wurde jetzt auch die Kristallfeldwechselwirkung einbezogen: Für die $5d^*$ -Zustände wurde eine KF-Aufspaltung der t_{2g} und e_g Zustände von 3.5 eV im Grundzustand und eine von 4.0 eV im Endzustand angenommen (hier wird der Einfluß des 2p-Rumpflochs auf die KF-Wechselwirkung deutlich). Das diesen Berechnungen zugrundeliegende Energie-

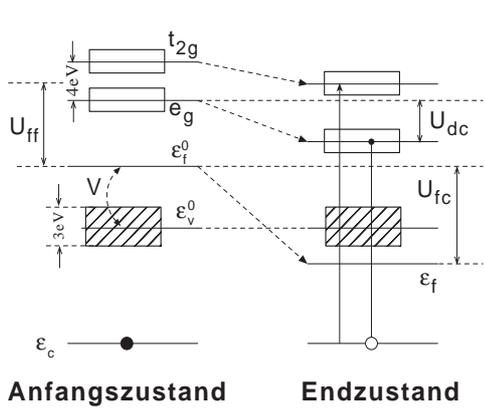


Abb. 6.21 :

Vergleich der Ergebnisse der Ce- L_{III} Kante von CeO_2 mit theoretischen Berechnungen von [SID94]. (oben) Schaubild der Zustände vor bzw. nach der Absorption. Dabei bedeuten U_{ff} die Coulombabstoßung (Energieunterschied von 10.5 eV) zwischen einem $4f^m$ und einem $4f^{m+1}$ Zustand (nur 4f Elektronen ohne andere Abschirmungseffekte, U_{fd} der Abschirmeffekt (ca. 5 eV) eines 5d Elektrons (im Endzustand) auf die 4f-Elektronen, U_{fc} die Coulomb-Wechselwirkung eines 4f-Elektrons (12.5 eV), U_{dc} die Coulomb-Wechselwirkung eines 5d Elektrons (4 eV) mit dem 2p Rumpfloch und V die Hybridisierungsenergie zwischen den 4f-Elektronen und den 2p-Liganden. Das berechnete L_{III} -Spektrum von CeO_2 ist rechts zusammen mit dem gemessenen Spektrum gezeigt, wobei im letzteren nur die Komponenten A, B und E additiv dargestellt sind (durchgezogene Linie). Die Darstellung der zweiten Ableitung des gemessenen Ce- L_{III} Spektrums von CeO_2 ist zum besseren Vergleich mit umgekehrten Vorzeichen abgebildet.

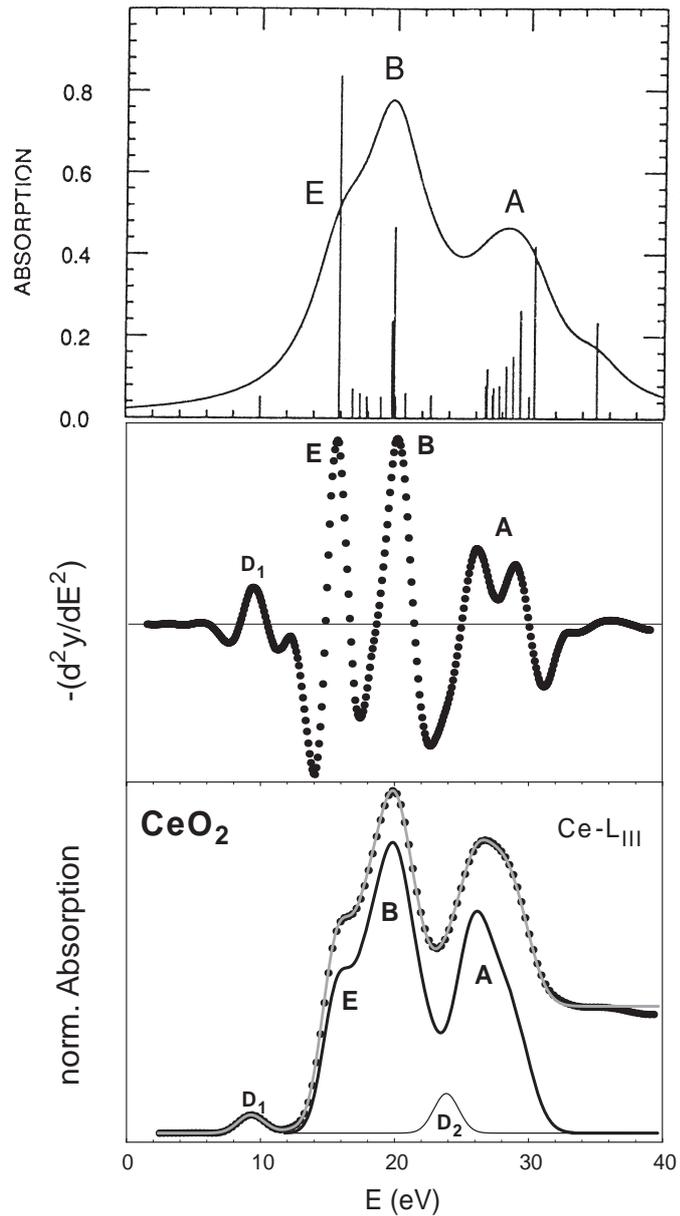


diagramm ist in Abb. 6.21, zusammen mit einem Balkendiagramm für die berechneten Übergänge dargestellt, aus denen mit einer Lebensdauererweiterung von 2.5 eV ein experimentelles Spektrum erzeugt wurde. Vergleichend ist in Abb. 6.21 auch ein aus den Komponenten $A_{1,2}$, $B_{1,2,3}$ und E zusammengesetztes Spektrum mit zweiter Ableitung gezeigt (wie in Kap. 6.3 aus dem CeO_2 Spektrum abgeleitet, jedoch ohne die Kantenstrukturen S_1 und S_2 bzw. ohne die Quadrupolübergänge D_1 und D_2 , die in [SID94] nicht berechnet wurden). Die Übereinstimmung ist sehr gut, wenn auch nicht alle energetischen Positionen übertragbar sind. Dies mag auch dadurch begründet sein, daß für

die Berechnungen eine KF–Aufspaltung von 4.0 eV im Endzustand gewählt wurde, die doch wesentlich größer ist als die von uns abgeleitete $A_{1,2}$ Aufspaltung von 2.8 eV. Die intensive Struktur E korrespondiert eindeutig mit der in dieser Arbeit beobachteten „scharfen“ Struktur E, auch die Aufspaltung der Struktur B in $B_{1,2,3}$ (mit B_2 als intensivster Substruktur) findet sich im Balkendiagramm wieder. Nur bei Struktur A ist das berechnete Diagramm komplexer, als unsere einfache Aufspaltung (die dem Grundzustand entspricht), was aber auch mit der größeren KF–Aufspaltung erklärt werden kann.

Aus diesen Berechnungen von Soldatov geht auch hervor, daß für diese Berechnungen die KF–Aufspaltung dann berücksichtigt werden muß, wenn die $t_{2g}-e_g$ Aufspaltung deutlich größer als die Breite der $5d^*$ Zustände (abgeschätzt ca. 1.5 eV) ist. Dies erklärt jetzt zwanglos die allenfalls geringe Intensität der E Komponente in den L_{III} –Kantenspektren von CeF_4 und TbF_4 (KF–Aufspaltung ca. 1.6 eV). In gleicher Weise kann damit die größere Intensität der E–Komponente in den (Ba, Sr) SEO_3 $L_{III,II}$ –Kantenspektren erklärt werden, da hier die KF–Aufspaltung (4.1 - 4.5 eV) deutlich größer als in CeO_2 ist.

7 L_{III} -EXAFS an vierwertigen Seltene Erdverbindungen

Im folgenden Kapitel werden die (Ce,Tb)- L_{III} EXAFS-Spektren der vierwertigen Fluoride CeF_4 und TbF_4 , des Oxids CeO_2 und der Perowskitsysteme $SrCeO_3$ und $BaTbO_3$ untersucht. Dabei wird sich herausstellen, daß hier eine EXAFS-Auswertung mit einem E_0 die Koordination und die Abstände innerhalb der ersten Schale nicht genau wiedergibt. Ein ähnliches Problem tauchte früher bei den EXAFS-Auswertungen von gemischt-valenten Systemen auf, da analog zu den Doppelstrukturen der L_{III} -Kanten auch ein doppeltes E_0 für die EXAFS-Strukturen erwartet wurde. Entsprechende EXAFS-Analysen von α -Ce [LMM83], TmSe [MBA80] und $Sm_{0.75}Y_{0.25}S$ [LRH80] zeigten jedoch, daß die besten Anpassungen mit nur einem E_0 und nur einem „mittleren“ Abstand erzielt wurden. Diese Problematik des „Doppel- E_0 “ bei gemischt-valentem SmS und $EuPd_3B_x$ wurde etwas später erneut von G. Krill et al. [KKR85] aufgegriffen und mit der selben Bemerkung zusammengefaßt (beste Anpassung mit einem E_0 und einem mittleren Abstand). Damals war jedoch die Qualität der Auswertungen nicht vergleichbar mit dem heutigen Stand, bei dem die entsprechenden Streuamplituden der Nachbaratome exakter ausgerechnet werden (hier FEFF 6) und detaillierte Aussagen über die Anzahl (Koordination) der Nachbarn gemacht werden können.

Eine ähnliche Problematik tritt bei den formal vierwertigen Fluoriden und Oxiden von Cer und Terbium auf, bei denen die $L_{III,II}$ -Kantenspektren eindeutige Doppelstrukturen und zwei Kanten S_1 und S_2 zeigen (Kap. 6). Bei den Ce- L_{III} EXAFS-Analysen von CeF_4 und CeO_2 wird daher im Vorfeld der Auswertungen versucht, mit Hilfe entsprechender Simulationen das „Doppel- E_0 Problem“ zu veranschaulichen. Dabei dienen die Kantenauswertungen aus dem vorherigen Kapitel als wesentlicher Hinweis auf die „Existenz“ von zwei $E_0^{(1,2)}$, da zwei Kantenfunktionen zur Beschreibung der vierwertigen SE-Kantenstrukturen verwendet wurden. Die Tb- L_{III} EXAFS-Auswertung von TbF_4 wird mit den gleichen Ansätzen, wie bei den beiden Ce-Verbindungen durchgeführt und mit den CeF_4 Ergebnissen verglichen.

Die (Ce,Tb)- L_{III} EXAFS-Daten unter hohen Drücken von TbF_4 , $SrCeO_3$ und $BaTbO_3$ werden nicht explizit ausgewertet, sondern nur Änderungen in den Fourier-Transformierten diskutiert.

7.1 Ce–L_{III} EXAFS von CeF₄

CeF₄ Struktur: Die unmittelbare Umgebung des Cer–Atoms in der monoklinen Kristallstruktur von CeF₄ (Tabelle 6.2) ist in Abb. 7.1 gezeigt. Insgesamt acht Fluor–Atome mit fast gleichen Abständen bilden die erste Nachbarschale innerhalb der Einheitszelle (Vorlage: [ACR67]).

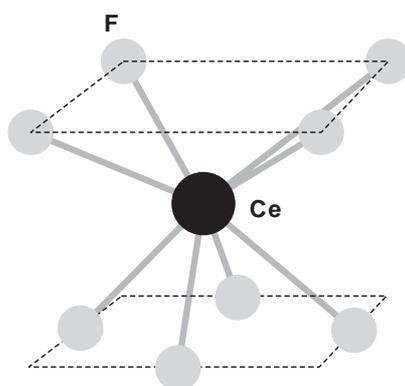


Abb. 7.1 : Lokale Umgebung des Ce–Atoms innerhalb der monoklinen CeF₄ Struktur.

Bevor die EXAFS–Auswertung durchgeführt wird, soll das „Doppel–E₀ Problem“ zunächst auf einfache Weise dargestellt werden. Dazu wird eine Ce–L_{III} $\chi(k)$ Simulation von CeF₄ mit FEFF 6.0 1 [RZA92] berechnet, wobei nur ein Ce–F Abstand mit acht Fluoratomen berücksichtigt wird. In Abb. 7.2 a) ist das simulierte Ce–L_{III} $\chi_{\text{sim}}(k)$ –Spektrum im Bereich von 2.6 Å⁻¹ bis 10 Å⁻¹ dargestellt. Die Simulation weist insgesamt vier symmetrische EXAFS–Schwingungen auf. In Abb. 7.2 b) ist der gemessene $\chi(k)$ –Verlauf von CeF₄ gezeigt und stimmt, bei erster Betrachtung, recht gut mit dem simulierten $\chi_{\text{sim}}(k)$ –Spektrum überein. Bei genauerer Betrachtung sind aber deutliche Unterschiede in den Amplituden und Positionen der EXAFS–Oszillationen zu beobachten. Die Höhe der ersten Amplitude im simulierten Spektrum in a) bei 3.4 Å⁻¹ hat einen Wert von etwa 0.17 und ist damit um ca. 0.4 Einheiten höher als die entsprechende im gemessenen Spektrum in b). Analog verhalten sich die übrigen Amplitudenhöhen. Auffallend sind auch die Unterschiede der Amplitudenpositionen zueinander. So ist das Maximum der ersten Amplitude in a) gegenüber b) um etwa 0.2 Å⁻¹ zu kleinerem k versetzt. Diese Verschiebung wird mit wachsendem k immer kleiner und ist bei etwa 8.8 Å⁻¹ nicht mehr zu beobachten.

Nun wird das simulierte $\chi_{\text{sim}}(k)$ –Spektrum in ein $\chi_{\text{sim}}(E)$ –Spektrum transformiert und mit folgendem Ansatz ein $\chi^{2xE_0}(E)$ –Spektrum berechnet

$$\chi^{2xE_0}(E) = 0.4 \chi_{\text{sim}}(E) + 0.6 \chi_{\text{sim}}(E+12 \text{ eV})$$

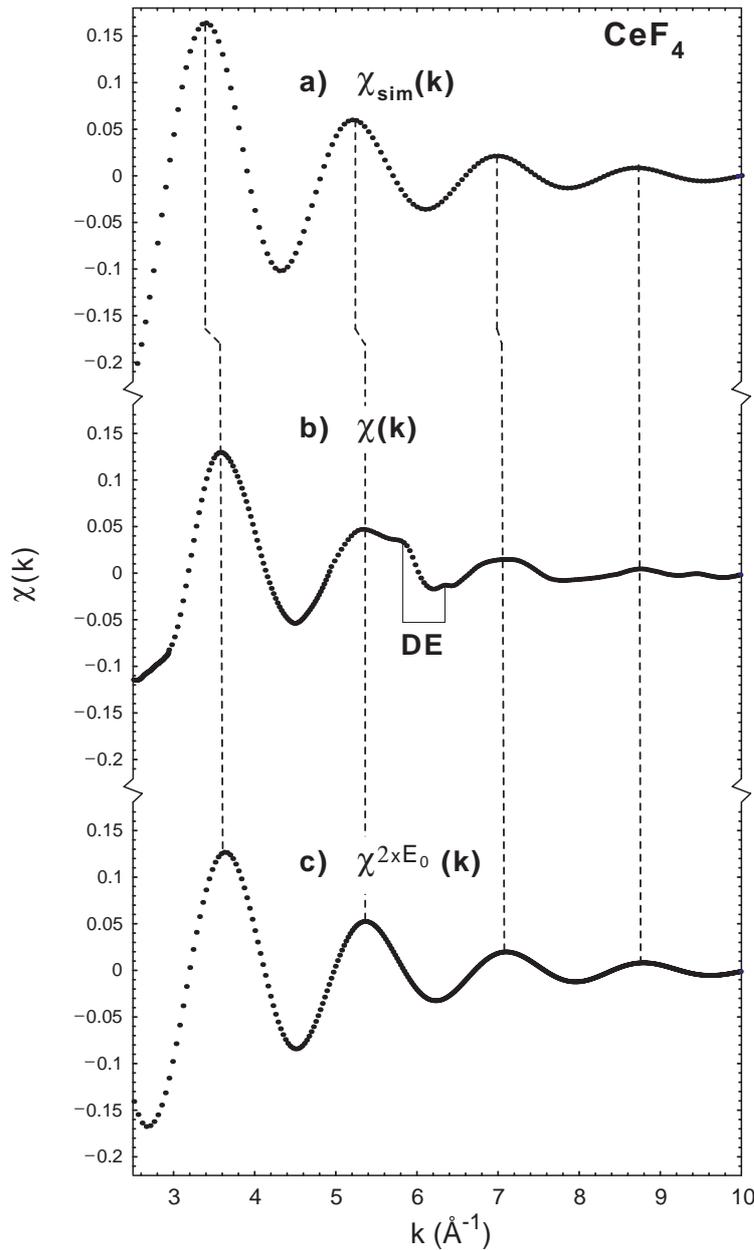


Abb. 7.2 : Vergleich der simulierten Ce- L_{III} $\chi_{sim}(k)$ Spektren von CeF_4 mit dem gemessenen. **a)** Simuliertes $\chi(k)$ Spektrum mit einem E_0 , **b)** gemessenes Ce- L_{III} $\chi(k)$ Spektrum von CeF_4 und **c)** simuliertes $\chi^{2xE_0}(k)$ Spektrum mit zwei E_0 . Die mit DE gekennzeichnete Struktur ist eine Doppelanregung (Einzelheiten s. Text).

wobei die relativen Intensitäten denen der Kante S_1 und S_2 entsprechen (s. Tabelle 6.1) und 12 eV ihren energetischen Abstand (s. Kap. 6.1).

Das so erhaltene $\chi^{2xE_0}(E)$ wird in $\chi^{2xE_0}(k)$ zurücktransformiert und ist in Abb. 7.2 c) gezeigt. Der Vergleich mit dem gemessenen $\chi(k)$ -Spektrum in b) zeigt in den Amplitudenhöhen und -Positionen sehr gute Übereinstimmung. Die zwischen a) und b) beobachteten und diskutierten Unterschiede sind hier nicht mehr zu erkennen.

Die mit DE gekennzeichnete Struktur im $\chi(k)$ -Spektrum bei etwa 6 \AA^{-1} kann eindeutig einer Doppелеlektronenanregung vom Typ $2p4d \rightarrow 5d^2$ zugeschrieben werden, die in Ce-L_{III} Absorptionsspektren etwa 120 eV oberhalb der L_{III}-Kante auftritt [CMT94]. Die um 12 eV getrennte Doppelstruktur reflektiert ebenfalls die beiden $E_0^{(1,2)}$ -Werte und wurde auch in anderen Ce-Systemen ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ce}(\text{SO}_3)_4$ und CeO_2 -s. Kap. 6.3-) beobachtet [CMT94, Gie99]. Weitere Unterschiede zwischen dem gemessenen $\chi(k)$ - und dem $\chi(k)^{2xE_0}$ -Spektrum resultieren von den Beiträgen der weiteren Nachbarschalen (z.B. Ce-Ce), die in der Simulation nicht berücksichtigt wurden.

Mit Hilfe der hier gezeigten Simulation konnte das „Doppel- E_0 Problem“ im Ce-L_{III} EXAFS-Signal von CeF₄ anschaulich demonstriert werden. Um konkrete Werte für die beiden $E_0^{(1,2)}$ zu erhalten, wird im folgenden eine EXAFS-Auswertung in drei Schritten durchgeführt.

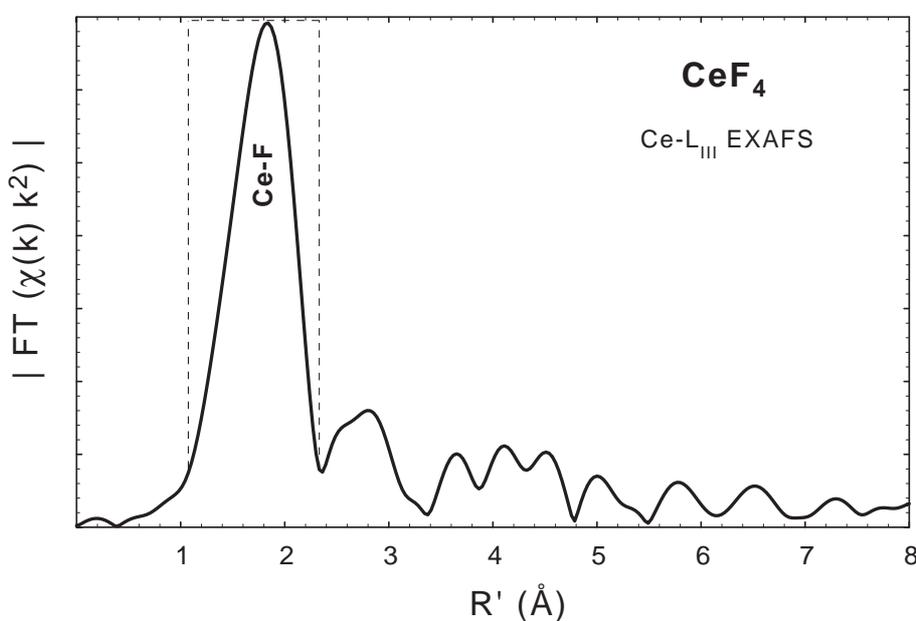


Abb. 7.3 : Fourier-Transformierte des Ce-L_{III} EXAFS-Spektrums von CeF₄. Die erste Schale beinhaltet die Ce-F Umgebung.

In Abb. 7.3 ist die Fourier-Transformierte des Ce-L_{III} EXAFS-Spektrums von CeF₄ dargestellt. Der dominante Peak bei $R' \approx 1.8 \text{ \AA}$ (1. Schale) beinhaltet die strukturellen Informationen der Fluoratome um das Cer. Diese Schale wird herausgefiltert (s. gestrichelte Linie), in den k -Raum zurücktransformiert und ausgewertet (Abb. 7.4).

Im ersten Schritt der EXAFS-Auswertung wird eine Einschalen-Anpassung mit einem E_0 durchgeführt („Ein- E_0 Fit“), wobei die Anzahl der erwarteten acht Fluornachbarn auf $N_F=8$ festgehalten wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 7.4 a gezeigt und liefert eine unbefriedigende Anpassung. Dennoch ist sie im weiteren Verlauf der Auswertung aussage-

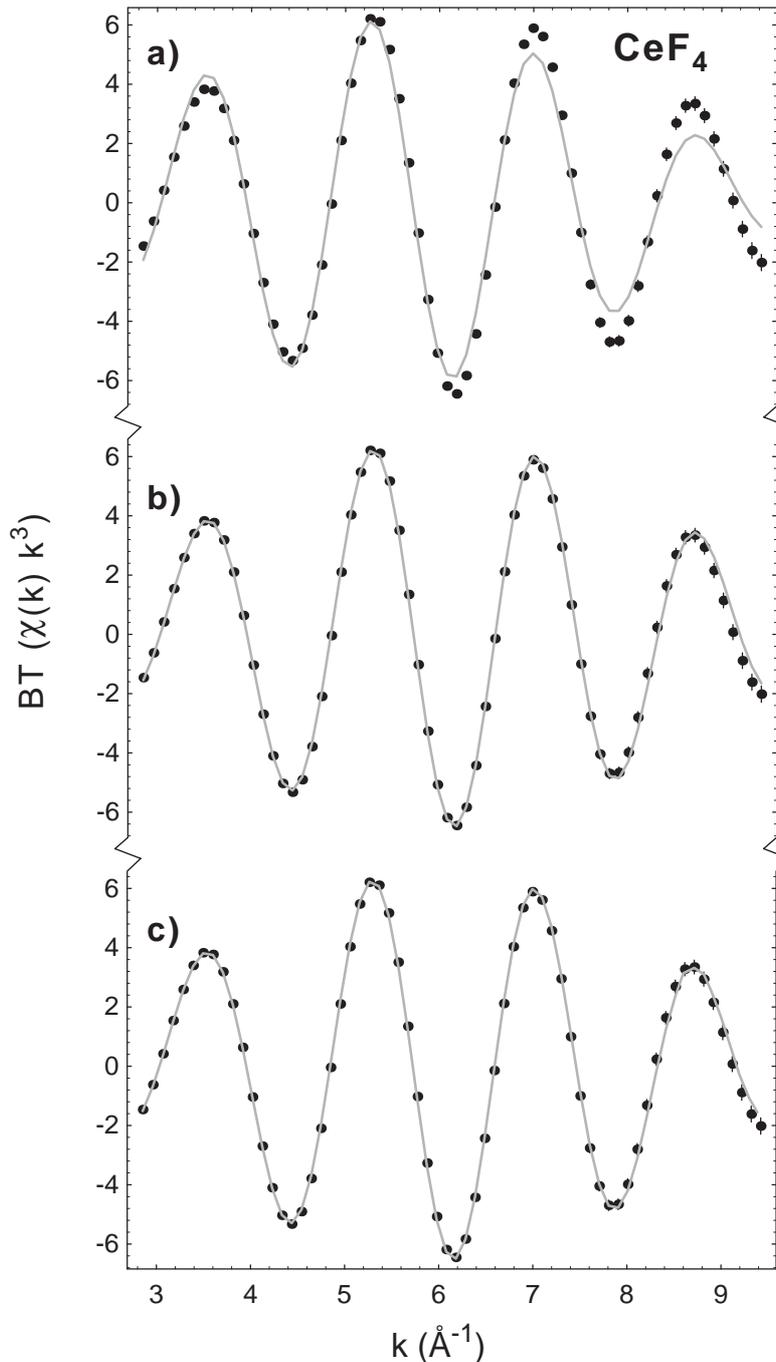


Abb. 7.4 : Gefiltertes $\chi(k)$ -Spektrum der ersten Schale (s. Abb. 7.3). **a)** Anpassung eines „Ein- E_0 Fits“ mit fester Koordination von acht Fluoratomen, **b)** freier „Ein- E_0 Fit“ und **c)** „Doppel- E_0 Fit“ (Einzelheiten s. Text).

kräftig. Die Anpassung liefert einen Ce-F Abstand $R_{\text{Ce-F}}$ von 2.23(2) Å, einen EXAFS Debye-Waller Faktor von $\sigma^2 = 10.0(2) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ und eine E_0 -Position von 5.7(3) eV.

Im nächsten Schritt der Ce- L_{III} EXAFS-Auswertung von CeF_4 wird erneut eine Ein-Schalen-Anpassung durchgeführt, wobei jetzt die Anzahl der nächsten Fluornachbarn (N_F) freigesetzt wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 7.4b dargestellt und zeigt eine sehr gute Anpassung an die Daten. Der Ce-F Abstand $R_{\text{Ce-F}}$ bleibt mit 2.23(2) Å unverän-

dert, der EXAFS Debye–Waller Faktor σ^2 hat sich mehr als halbiert und liegt jetzt bei $4.6(2) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$. Die Position von E_0 bei $5.8(3) \text{ eV}$ bleibt, im Rahmen des Fehlers, unverändert. Die Anzahl der nächsten Fluoratome fällt mit $N_F = 5.8(1)$ gegenüber den erwarteten acht eindeutig zu klein aus. Da die Amplitudenhöhe des simulierten $\chi_{\text{sim}}(k)$ -Spektrums (mit $N_F = 8$) in Abb. 7.2 a) etwa um 24% größer ist als die des gemessenen in b), und die Höhen der Amplituden des EXAFS-Signals direkt proportional zu der Anzahl der nächsten Nachbarn (N_F) sind, ist eine Abnahme des N_F -Parameters in dieser „Ein- E_0 “ Anpassung zu erklären.

Im dritten Schritt der EXAFS-Auswertung wird eine Doppelschalen Anpassung durchgeführt, die zwei verschiedene E_0 -Parameter, $E_0^{(1)}$ und $E_0^{(2)}$, sowie eine gesplittete Koordination ($N_F^{(1)}$, $N_F^{(2)}$) zulässt („Doppel- E_0 Fit“). Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abb. 7.4c gezeigt. Auf den ersten Blick ist kaum ein Unterschied zum (freien) „Ein- E_0 Fit“ in b) zu erkennen, er wird aber durch die erhaltenen Parameterwerte sehr deutlich. Der Abstand $R_{\text{Ce-F}}$ von $2.23(2) \text{ \AA}$ bleibt auch hier unverändert, der EXAFS Debye–Waller Faktor σ^2 liegt dagegen mit $6.2(2) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ etwas höher. Für die (gesplittete) Koordination liefert der „Doppel- E_0 Fit“ $N_F^{(1)}=3.0(2)$ bzw. $N_F^{(2)}=4.5(2)$, was in der Summe eine Koordination von $7.5(4)$ Fluoratome ergibt und den erwarteten $N_F=8$ sehr nahe kommt. Die $E_0^{(1,2)}$ Positionen liegen bei $-1.6(3) \text{ eV}$ und bei $10.2(3) \text{ eV}$. Die einzelnen Ergebnisse der hier durchgeführten EXAFS-Anpassungen sind in Tabelle 7.1 noch einmal zusammengefaßt. Weiterhin sind die Werte eines statistischen X^2 -Tests mit aufgenommen, die einen numerischen Vergleich der drei durchgeführten Anpassungen an die Datenpunkte erlauben. Es zeigt sich dabei, daß der „Doppel- E_0 Fit“ die beste Anpassung liefert.

Parameter	"Ein- E_0 Fit"		"Doppel- E_0 Fit"
N_F	8 (fest)	5.8(2)	3.0(2)
			4.5(2)
$R_{\text{Ce-F}} (\text{\AA})$	2.23(2)	2.23(2)	2.23(2)
$\sigma^2 (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	10.0(3)	4.6(2)	6.2(2)
$E_0^{(1)} (\text{eV})$	5.7(4)	5.8(4)	-1.6(2)
$E_0^{(2)} (\text{eV})$	-	-	10.2(2)
X^2 - Test	4.98	0.39	0.18
	<i>Abb. 7.4 a)</i>	<i>Abb. 7.4 b)</i>	<i>Abb. 7.4 c)</i>

Tabelle 7.1 : Zusammenfassung der Ergebnisse des Ce-L_{III} EXAFS-Auswertung von CeF₄.

Ce-L_{III} von CeF_4			
EXAFS		XANES	
$N_F^{(1)}$	40(2) %	41(3) %	Int. S_1
$N_F^{(2)}$	60(2) %	59(3) %	Int. S_2
$E_0^{(1)}$	-1.6(2) eV	-1.7(2) eV	Pos. S_1
$E_0^{(2)}$	10.2(2) eV	10.4(4) eV	Pos. S_2

Tabelle 7.2 : Vergleich der Kantenpositionen und Intensitäten der Ce- L_{III} Kantenauswertung aus Kap. 6.1 mit den „Doppel- E_0 Fit“ Ergebnissen der zwei $E_0^{(1,2)}$ bzw. relativen Anteilen der gesplitteten nächsten Fluornachbarn von CeF_4 .

Zum Schluß werden die erhaltenen Ergebnisse der beiden $E_0^{(1,2)}$ Positionen und die gesplittete Koordination N_F des „Doppel- E_0 Fits“ mit den energetischen Lagen der Kanten $S_{1,2}$ bzw. deren relativen Intensitäten aus Kap. 6.1 in Tabelle 7.2 gegenüber gestellt. Es zeigt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Interessant ist auch ein Vergleich von E_0 aus der Ce- L_{III} EXAFS Anpassung mit dem Kantenspektrum von CeF_4 in Abb. 6.3. Eine Berechnung des gemeinsamen Schwerpunktes der dort bestimmten Kantenlagen liefert 5.5(4) eV und ist, im Rahmen des Fehlers, mit 5.8(2) eV mit E_0 aus der EXAFS-Auswertung identisch. Die Anpassung mit nur einer Schale und festgehaltener Koordination mittelt die zwei $E_0^{(1,2)}$ des korrekten „Doppel- E_0 Fits.

7.2 Ce-L_{III} EXAFS von CeO₂

Die Ce-L_{III} EXAFS-Auswertung von CeO₂ folgt der im vorherigen Abschnitt durchgeführten EXAFS-Analyse von CeF₄. Die Ergebnisse sind aus den folgenden Gründen für die vorliegende Arbeit besonders wertvoll:

- Zum einen erlaubt die bekannte und hoch symmetrische Struktur von CeO₂ die Simulation eines $\chi(k)$ -Spektrums mit erster Ce-O und zweiter Ce-Ce Nachbarschale durch die EXAFS-Theorie (hier FEFF 6), das mit dem experimentellen Spektrum verglichen werden kann.
- Zum anderen sollte ein „Doppel-E₀ Fit“ die Koordination N_O und den Ce-O Abstand sehr genau bestimmen können und so die Möglichkeit einer 11%-igen dreiwertigen Verunreinigung, die der Struktur E (Kap. 6.3) zugeschrieben werden könnte, endgültig auszuschließen.

Mit ähnlichen Annahmen wie bei CeF₄ aus Kap. 7.1 wurde das Ce-L_{III} Spektrum mit FEFF 6 simuliert und mit den gemessenen Daten verglichen. Abb. 7.5 a) zeigt $\chi_{\text{sim}}(k)$ von CeO₂, wobei hier nicht nur die Ce-O Umgebung, sondern auch die Ce-Ce Abstände berücksichtigt wurden. Diese größere Informationstiefe ist durch die kubische CaF₂-Struktur von CeO₂ möglich. Das gemessene $\chi(k)$ -Spektrum ist in Abb. 7.5 b) dargestellt und zeigt zu $\chi_{\text{sim}}(k)$ einen ähnlichen Verlauf. Wie bei CeF₄ sind jedoch für $\chi(k)$ die Amplitudenhöhen geringer und eine (nicht lineare) Verschiebung der Maxima zu höheren k zu beobachten. Das $\chi^{2xE_0}(k)$ Spektrum zeigt dagegen im Vergleich mit dem gemessenen $\chi(k)$ -Spektrum in Bezug auf die Höhen und Positionen der EXAFS-Oszillationen sehr gute Übereinstimmung. Nur bei etwa 6 Å⁻¹ sind zusätzliche Strukturen im $\chi(k)$ -Spektrum von CeO₂ mit $\chi^{2xE_0}(k)$ zu beobachten, die, wie bei CeF₄, durch Mehrerelektronenübergänge im EXAFS-Spektrum hervorgerufen werden [CMT94].

Die Fourier-Transformierte in Abb. 7.6 wird durch zwei Maxima dominiert. Bei etwa 1.9 Å befindet sich die 1. Schale, die durch die acht O-Atome um das Ce-Atom hervorgerufen wird. Aufgrund der Struktur von CeO₂ wird hier ein Abstand R_{Ce-O} von 2.343 Å erwartet, der 1/4 der Raumdiagonalen der Einheitszelle entspricht (a = 5.411 Å). Der 2. Schale bei etwa 3.6 Å werden Ce-Ce Abstände (R_{Ce-Ce} = 3.826 Å) zugeschrieben.

Im weiteren Verlauf der Ce-L_{III} EXAFS Auswertung von CeO₂ wird sowohl ein „Ein-E₀ Fit“ als auch ein „Doppel-E₀ Fit“ für die Ce-O Schale durchgeführt und in Abb. 7.7 dargestellt. Beide Anpassungen beschreiben das gefilterte $\chi(k)$ Spektrum gut, wobei der Unterschied wieder in den erhaltenen Parametern zu finden ist. Der „Ein-E₀ Fit“ liefert einen Ce-O Abstand R_{Ce-O} von 2.23(2) Å, der deutlich kleiner ausfällt, als der aus der Kristallstruktur ermittelte Wert von 2.343 Å. Die Koordination N_O von 5.8(3) bleibt ebenfalls deutlich unter den erwarteten acht O-Nachbarn. Das E₀ mit 5.8(3) eV

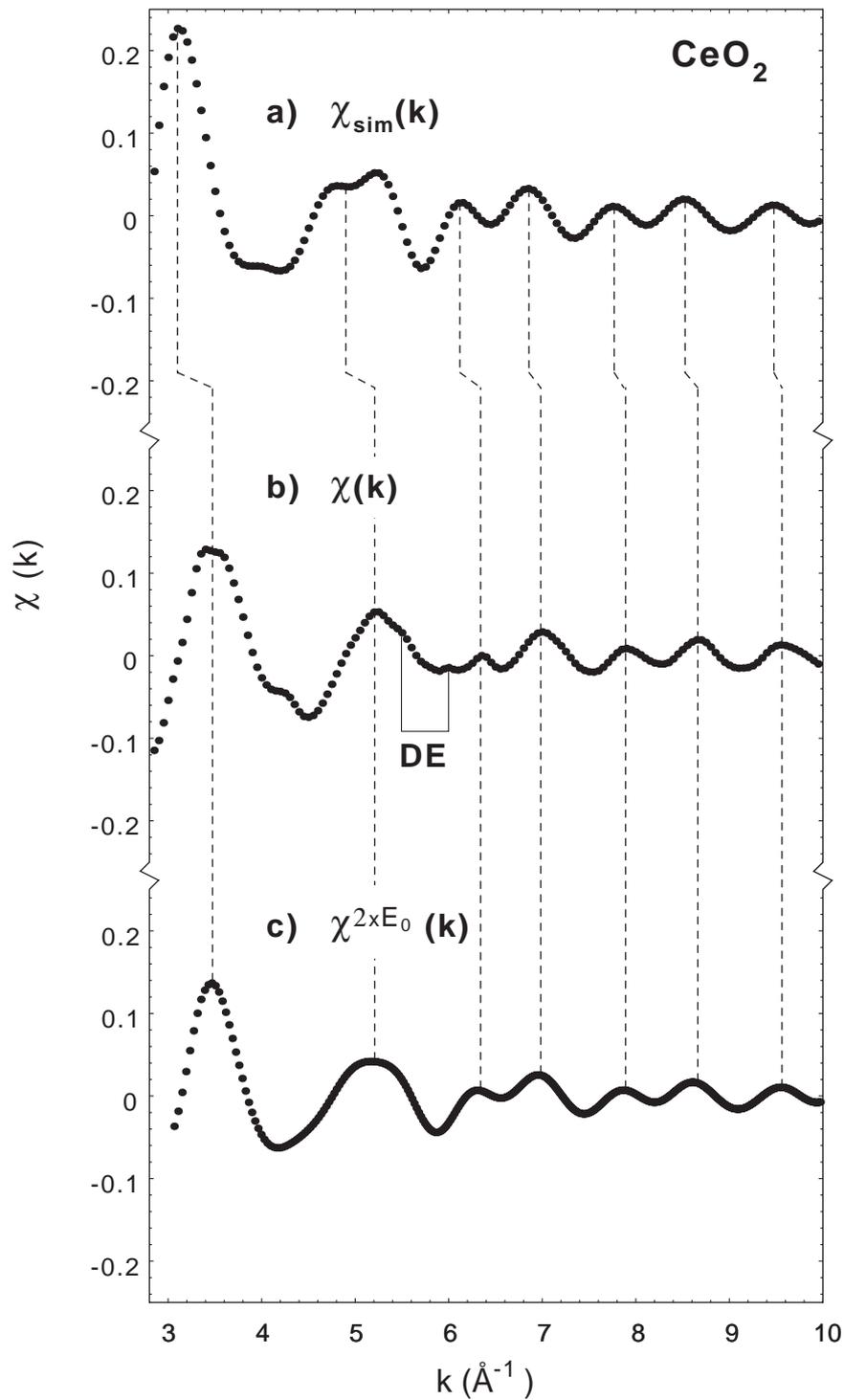


Abb. 7.5 : Vergleich der simulierten Ce- L_{III} $\chi_{sim}(k)$ Spektren von CeO_2 mit dem gemessenen. **a)** Simuliertes $\chi(k)$ Spektrum mit einem E_0 , **b)** gemessenes Ce- L_{III} $\chi(k)$ Spektrum von CeO_2 und **c)** simuliertes $\chi^{2 \times E_0}(k)$ Spektrum mit zwei E_0 (Einzelheiten s. Text).

kann wieder direkt mit dem Ce- L_{III} Kantenspektrum in Kap. 6.3 verglichen werden. Die Berechnung des gemeinsamen Schwerpunktes der dort bestimmten Kantenpositionen $S_{(1,2)}$ ergibt 5.8(4) eV.

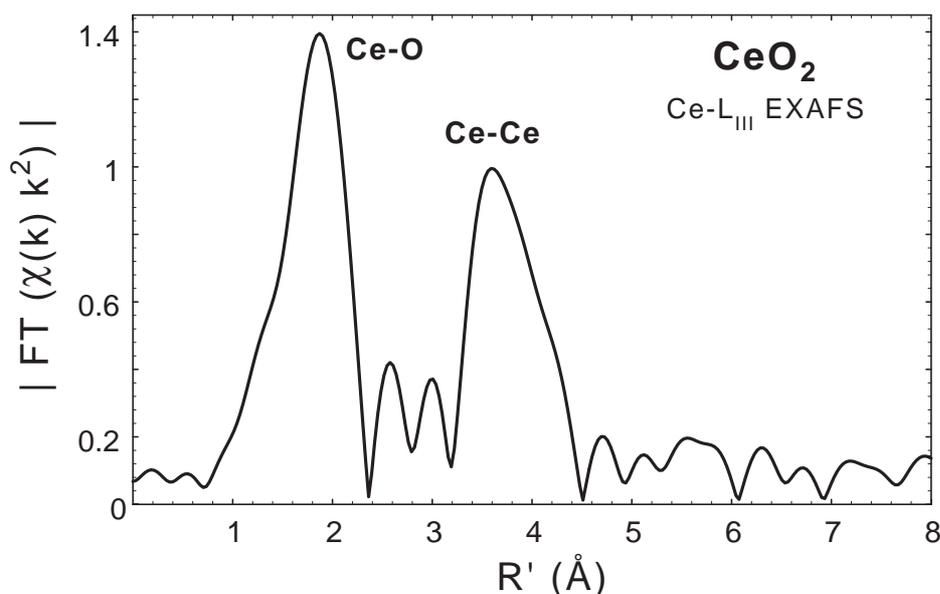


Abb. 7.6 : Fourier Transformierte des Ce-L_{III} EXAFS-Spektrums von CeO₂ mit den Ce-O und Ce-Ce Abständen. Die starke Ausbildung der zweiten Schale spiegelt die hoch symmetrische CaF₂ Struktur wider.

Der „Doppel-E₀ Fit“ liefert eine gesplittete Koordination von 3.4(2) und 4.6(2), was in der Summe genau 8.0(4) O-Atome ergibt, und der Ce-O Abstand $R_{\text{Ce-O}}$ erreicht mit 2.343(2) Å den erwarteten Wert. (Es wurde hier der Abstand bewußt auf die 3. Stelle angegeben, um die Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert zu zeigen.) Die jeweiligen Ergebnisse sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt und zeigen ähnliche Zusammenhänge wie die entsprechenden der Ce-L_{III} EXAFS Auswertung von CeF₄ in Tabelle 7.1.

In Tabelle 7.4 werden wieder die entsprechenden Ergebnisse der Ce-L_{III} Kanten bzw. EXAFS Untersuchungen verglichen. Es zeigt sich, im Rahmen der Fehler, eine gute Übereinstimmung. Zusätzlich kann aufgrund der exakten Bestimmung der Ce-O Abstände ein 11%-ger dreiwertiger Anteil, (mögliche Interpretation der Struktur E) ausgeschlossen werden.

Parameter	"Ein-E ₀ Fit"	"Doppel-E ₀ Fit"
N _O ^(1,2)	5.8(2)	3.6(2)
		4.4(2)
R _{Ce-O} (Å)	2.23(2)	2.343(2)
s ² (10 ⁻³ Å ²)	4.6(2)	7.4(2)
E ₀ ⁽¹⁾	5.8(4)	-1.5(2)
E ₀ ⁽²⁾	-	10.5(2)
X ² - Test	0.33	0.08
	<i>Abb. 7.7 a)</i>	<i>Abb. 7.7 b)</i>

Tabelle 7.3 : Zusammenfassung der Ergebnisse des Ce-L_{III} EXAFS-Auswertung von CeO₂.

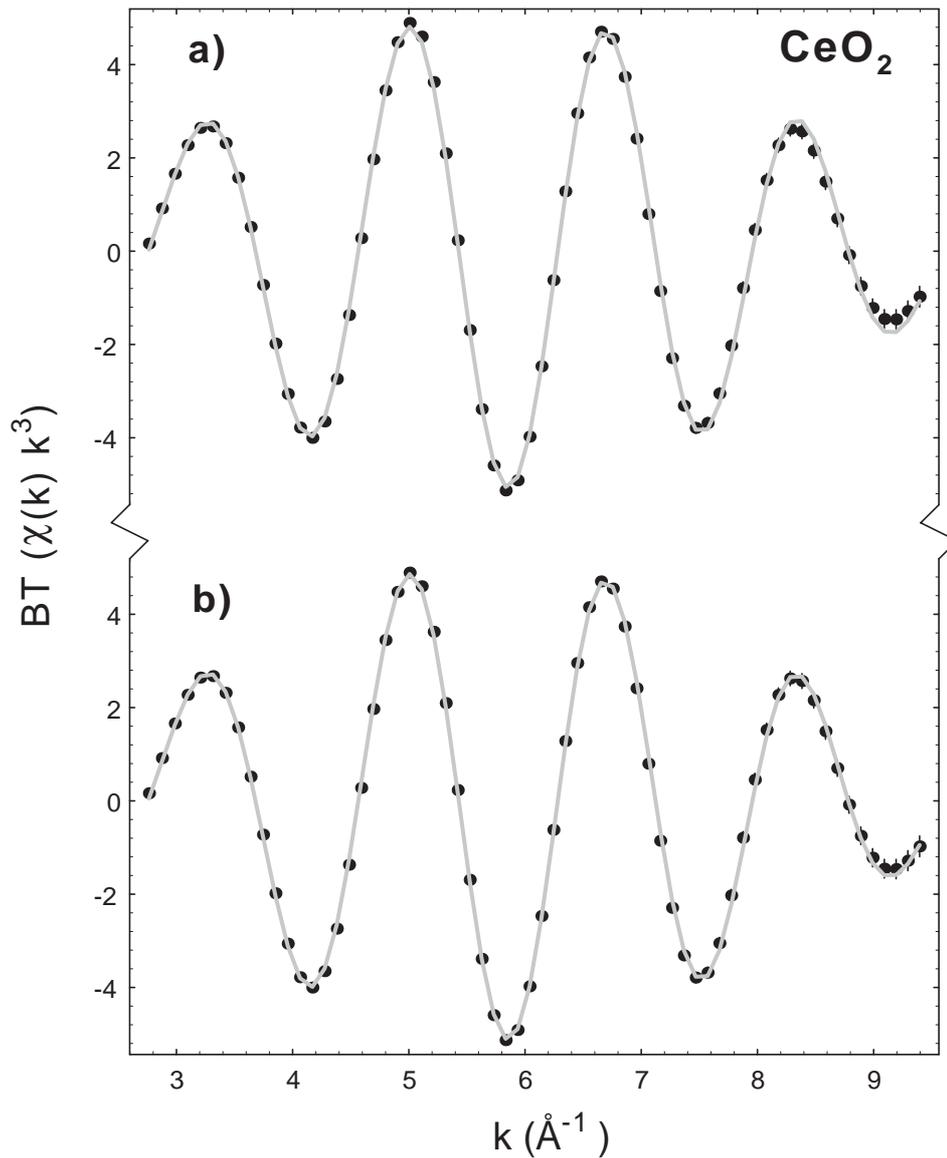


Abb. 7.7 : Gefiltertes $\chi(k)$ -Spektrum der ersten Schale aus Abb. 7.6. Anpassung eines freien „Ein- E_0 Fits“ **a**) und eines „Doppel- E_0 Fits“ **b**) (Einzelheiten s. Text).

Ce- L_{III} von CeO ₂			
EXAFS		XANES	
$N_O^{(1)}$	45(2) %	41(3) %	Int. S ₁
$N_O^{(2)}$	55(2) %	59(3) %	Int.S ₂
$E_0^{(1)}$	-1.5(2) eV	-1.8(3) eV	Pos. S ₁
$E_0^{(2)}$	10.5(2) eV	11.1(4) eV	Pos. S ₂

Tabelle 7.4 : Vergleich der Kantenpositionen und Intensitäten der Ce- L_{III} Kantenauswertung aus Kap. 6.3 mit den „Doppel- E_0 Fit“ Ergebnissen der zwei $E_0^{(1,2)}$ bzw. relativen Anteilen der gesplitteten nächsten Sauerstoffnachbarn von CeO₂.

7.3 Tb–L_{III} EXAFS von TbF₄ unter hohen Drücken

Die Tb–L_{III} EXAFS Auswertung von TbF₄ folgt mit der im Abschnitt 7.1 für CeF₄ durchgeführten Analyse. Abb. 7.8 zeigt die Fourier–Transformierte des Tb–L_{III} EXAFS Spektrums von TbF₄ mit einer dominanten ersten Tb–F Schale bei ca. 1.8 Å. Im Gegensatz zur FT von CeF₄ in Abb. 7.3 bildet sich um R'=4 Å eine stärkere Struktur aus, die einem Tb–Tb Abstand zugeschrieben wird. Die Ausbildung dieser zweiten Schale wird darauf zurückgeführt, daß der (gemessene) Energiebereich des Tb–L_{III} EXAFS Spektrums von TbF₄ mit etwa 700 eV deutlich größer ist als der entsprechende von CeF₄ mit etwa 400 eV (begrenzt durch die Tb– bzw. Ce–L_{III} Kante) und die „Informationstiefe“ sich dadurch erhöht. Die erste Schale wird mit Hilfe eines geeigneten mathematischen Fensters herausgefiltert und in den k–Raum zurücktransformiert. Das gefilterte $\chi(k)$ durchläuft einen „Doppel–E₀ Fit“, der in Abb. 7.9 gezeigt ist. Die Anpassung liefert eine gesplittete Koordination N_F von 1.5(2) und 6.1(2), d.h. insgesamt 7.6(4) Fluornachbarn ordnen sich um das Tb–Atom an. Die erwarteten acht werden damit annähernd bestätigt. Der „Doppel–E₀ Fit“ liefert einen R_{Tb–F} Abstand von 2.15(2) Å und ist damit um 0.07 Å kleiner, als R_{Ce–F} in CeF₄ (s. Tabelle 7.1), was durch das kleinere Tb–Atom begründet wird. Ein Vergleich des EXAFS Debye–Waller Faktors der beiden untersuchten Fluoride zeigt leichte Unterschiede. In TbF₄ ist σ^2 mit $5.6(2) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^2$ etwas kleiner als in CeF₄ mit $6.2(2) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^2$. Bei gleicher Temperatur tragen hierzu die größere Masse des Tb und die stärkere Bindung (kürzerer Bindungsabstand) bei.

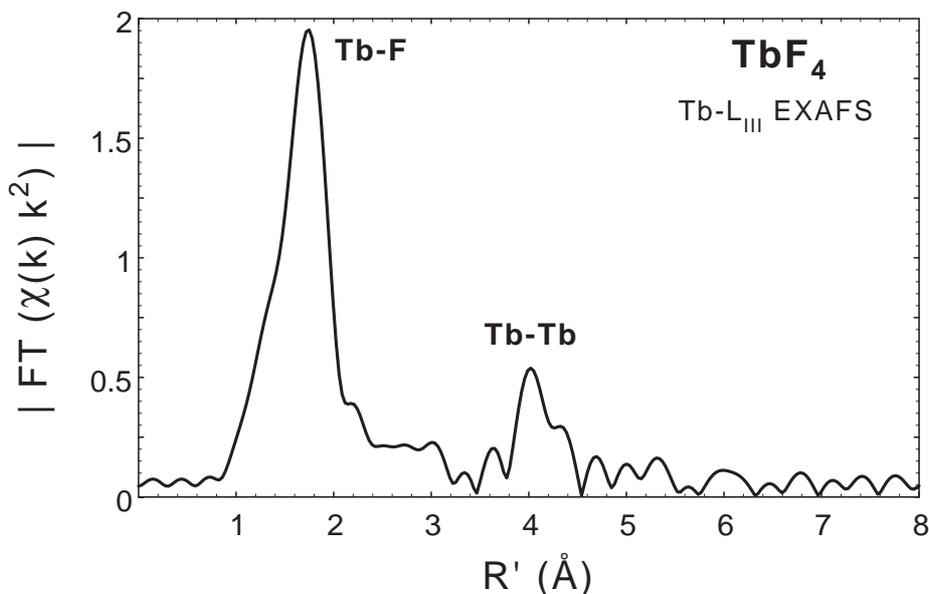


Abb. 7.8 : Fourier–Transformierte des Tb–L_{III} EXAFS–Spektrums von TbF₄ mit erster (Tb–F) und zweiter (Tb–Tb) Schale.

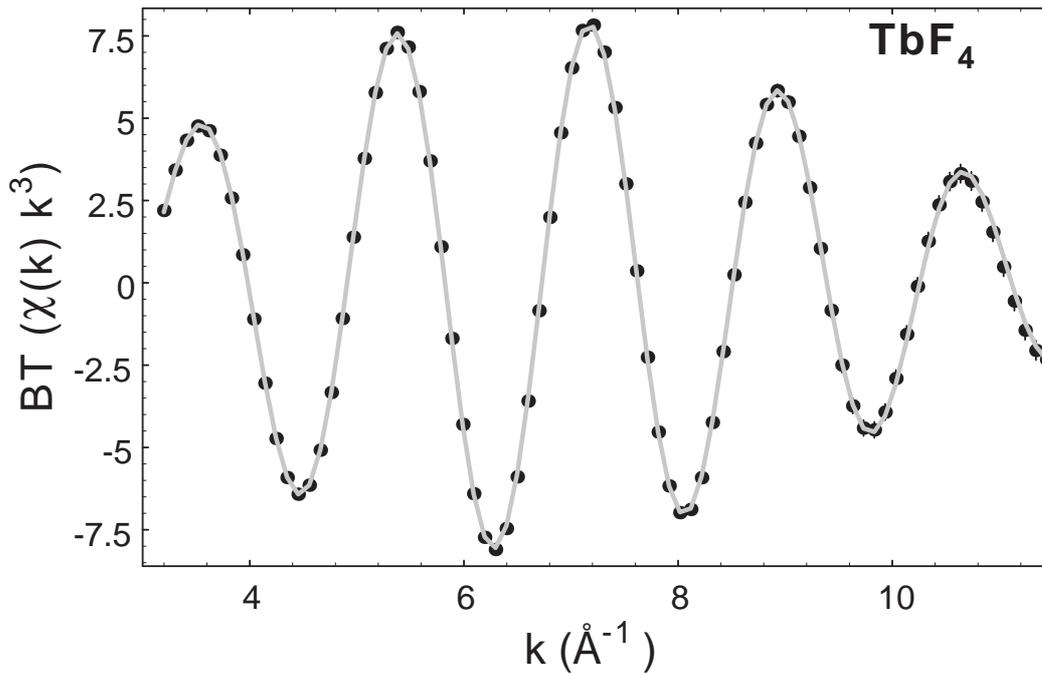


Abb. 7.9 : „Doppel- E_0 Fit“ der strukturellen Tb-F Umgebung (erste Schale aus Abb. 7.8).

Die Ergebnisse der Tb- L_{III} EXAFS Auswertung („Doppel- E_0 Fit“) sind in Tabelle 7.5 zusammengefaßt und werden mit den entsprechenden Ergebnissen der Kantenauswertung von TbF_4 (Kap. 6.2) verglichen. Es ergibt sich wieder eine sehr gute Übereinstimmung der energetischen Positionen von $E_0^{(1,2)}$ bzw. $S_{(1,2)}$. Lediglich die relativen Anteile der (gesplitteten) nächsten Fluornachbarn ($N_F^{(1,2)}$) zeigen im Vergleich mit den relativen Intensitäten der Kanten $S_{(1,2)}$ eine größere Abweichung. Dies kann durch den kleinen (3%-igen) identifizierten dreiwertigen Tb^{3+} Anteil an der Kante S_1 erklärt werden, der eine genaue Bestimmung der Intensität von S_1 erschwert. Dennoch besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Intensitäten der beiden Kanten $S_{(1,2)}$ und der gesplitteten Koordination ($N_F^{(1,2)}$) mit den $E_0^{(1,2)}$ Werten.

Parameter	"Doppel- E_0 Fit"	XANES	
		$N_F^{(1,2)}$	1.5(2) [\Rightarrow 20%]
	6.1(2) [\Rightarrow 80%]	72(4)%	Int. S_2
$E_0^{(1)}$	-2.5(2) eV	-2.5(3) eV	Pos. S_1
$E_0^{(2)}$	7.0(2) eV	7.1(3) eV	Pos. S_2
R_{Tb-F} (Å)	2.15(2)		
σ^2 (10^{-3} Å ²)	5.6(2)		
	Abb. 7.9		

Tabelle 7.5 : Tb- L_{III} „Doppel- E_0 Fit“ Ergebnisse und Vergleich mit den Kanten aus der Kantenauswertung von TbF_4 .

Abschließend werden in Abb. 7.10 noch die Fourier-Transformierten der Tb-L_{III} EXAFS-Spektren von TbF₄ unter hohen Drücken gezeigt. Bei 6 GPa ist der Tb-Tb Abstand bei etwa 4 Å, der sich in der FT bei Nulldruck deutlich ausbildet, nur noch sehr schwach zu beobachten. Die 1. Schale (Tb-F) nimmt an Amplitude ab und zeigt eine leichte Verbreiterung. Das FT-Spektrum bei 13 GPa zeigt drastische Änderungen. Der Tb-Tb Abstand ist vollständig verschwunden und die erste Nachbarschale (Tb-F) spaltet auf. Diese Beobachtung lässt auf eine Strukturänderung im TbF₄ System unter HD schließen. Damit werden die Beobachtungen bzw. Interpretationen der Tb-L_{III} HD-Kanten-spektren aus Kap. 6.6.1 und Kap. 6.7 sowie Röntgenbeugungsmessungen [Win96] bestätigt.

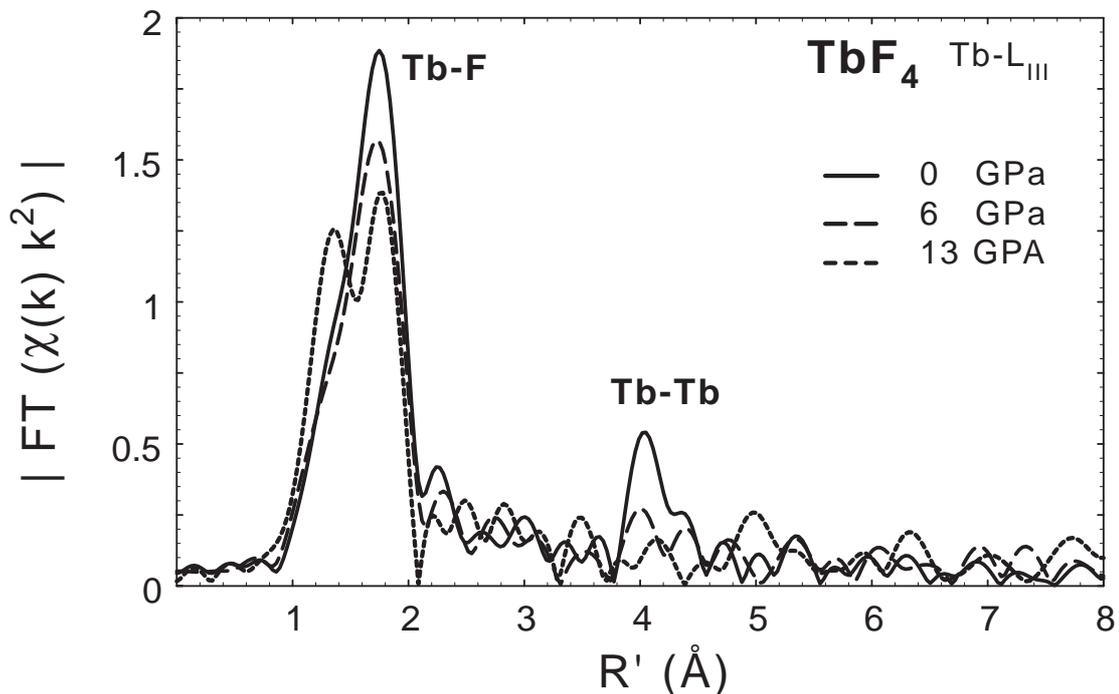


Abb. 7.10 : Fourier Transformierte der Tb-L_{III} EXAFS-Spektren von TbF₄ bei p = (0, 6, 13) GPa . Unter hohen Drücken verbreitert sich die erste Schale (Tb-F) und der Tb-Tb Abstand ist nicht mehr zu beobachten (Phasenumwandlung).

7.4 (Ce,Tb)- L_{III} EXAFS von $SrCeO_3$ und $BaTbO_3$ unter hohen Drücken

Im folgenden Teilkapitel werden die (Ce,Tb)- L_{III} EXAFS-Spektren von $SrCeO_3$ und $BaTbO_3$ unter hohen Drücken untersucht, wobei nur Unterschiede innerhalb der jeweiligen Fourier-Transformierten gezeigt werden. Als Referenz wird dazu eine FT-Simulation eines kubischen $BaTbO_3$ Systems mit einer Gitterkonstanten von $a=4.396 \text{ \AA}$ berechnet. Dabei sind Strukturen, die durch Vielfachstreuungen (multiple scattering, MS) hervorgerufen werden, von besonderem Interesse. Diese MS werden i.a. um so deutlicher, je symmetrischer eine Kristallstruktur ist. In Abb. 7.11 ist das Strukturbild des hier simulierten kubischen $BaTbO_3$ Perowskitsystems gezeigt.

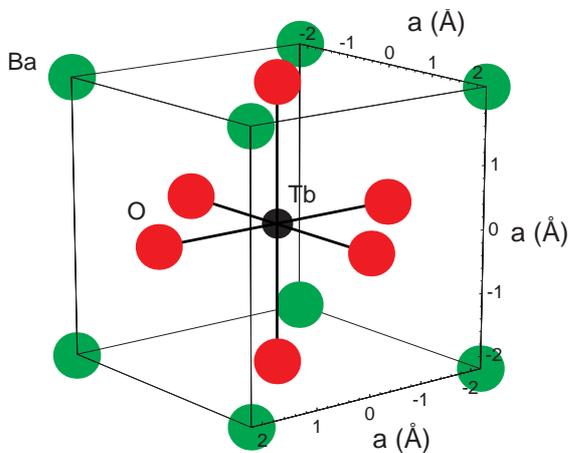


Abb. 7.11 :
Lokale Umgebung des Tb-Atoms in einem kubischen $BaTbO_3$ Perowskit mit einer Gitterkonstanten von $a=4.397 \text{ \AA}$.

Die Darstellung ist so gewählt, daß sie auf die gezeigte Fourier-Transformierte (s. Abb. 7.12) direkt übertragbar ist, d.h. im Zentrum (0,0,0) liegt das Tb-Atom (Absorberatom) und im Abstand von $R_{Tb-O}=2.199 \text{ \AA}$ bzw. von $R_{Tb-Ba}=3.808 \text{ \AA}$ befinden sich sechs Sauerstoffe bzw. acht Ba-Atome (erste und zweite Nachbarschale in FT bei etwa $R'=1.7 \text{ \AA}$ und $R'=3.6 \text{ \AA}$). Weiterhin zeigt die Fourier-Transformierte des kubischen $BaTbO_3$ auch den nächsten Tb-Tb Abstand ($R_{Tb-Tb}=4,397 \text{ \AA}$) bei $R'=4.1 \text{ \AA}$. Diese dritte Schale wird durch einen Vielfachstreupfad von Tb über O nach Tb (MS: Tb-O-Tb) verstärkt. Dieser Effekt ist aus der Struktur in Abb. 7.11 erklärbar, da sich die Sauerstoffe genau zwischen den nächste Tb-Atomen befinden und diese die auslaufende bzw. gestreute Elektronenwelle durch Vorwärtsstreuung verstärken („Linsen-Effekt“). Die Vielfachstreuung bei etwa $R'=3.4 \text{ \AA}$ wird durch einen Tb-O-O Pfad erzeugt.

Die Fourier-Transformierten der Tb- L_{III} bzw. Ce- L_{III} EXAFS-Spektren unter hohen Drücken von $BaTbO_3$ bzw. $SrCeO_3$ werden mit der FT des kubischen $BaTbO_3$ verglichen und sind in Abb. 7.12 gezeigt.

Die FT bei Nulldruck und bei 4.9 GPa von $BaTbO_3$ zeigen in Bezug auf die Tb-O und Tb-Ba Abstände im Vergleich zur Simulation sehr gute Übereinstimmung, wobei der

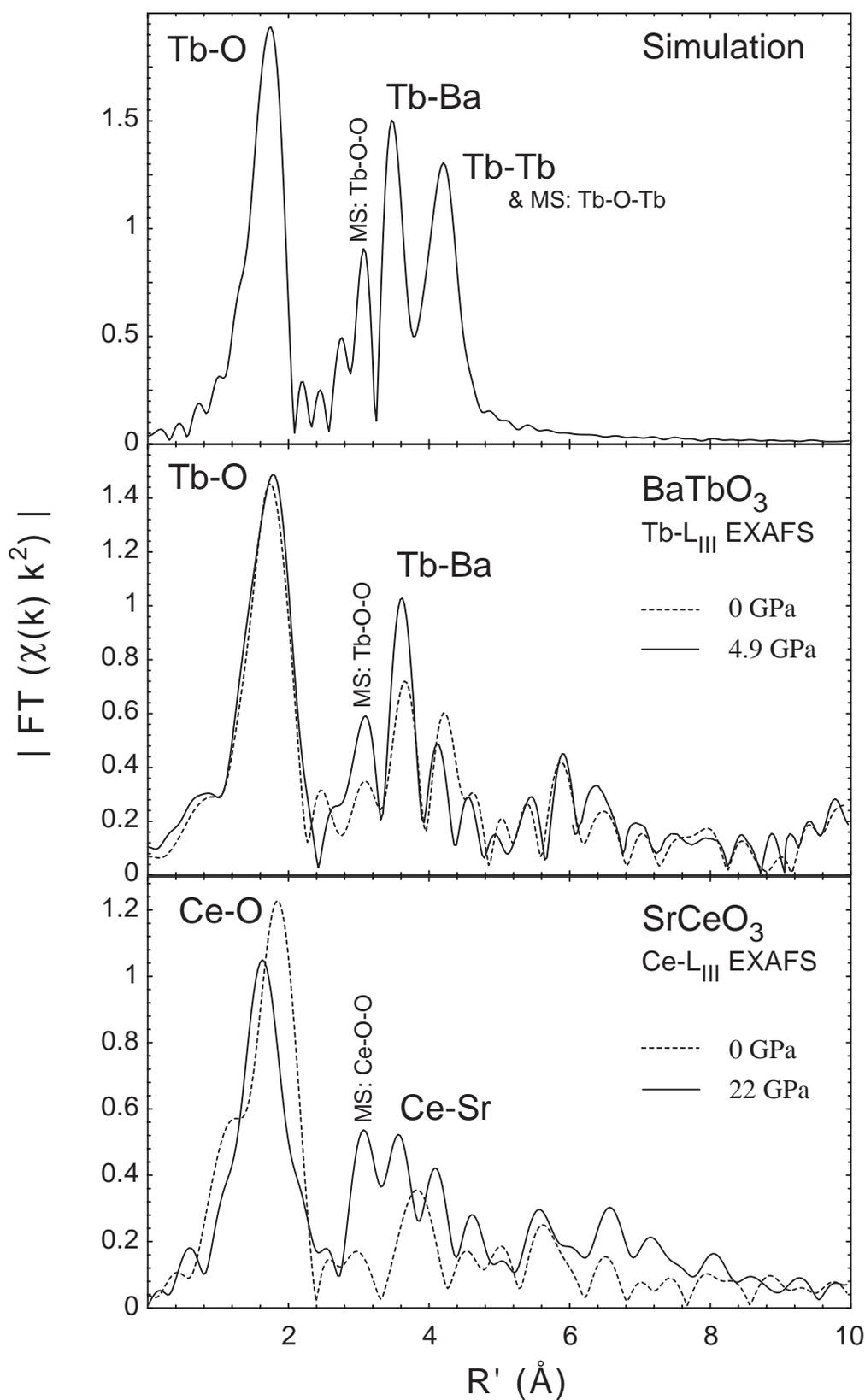


Abb. 7.12 : Fourier-Transformierte der (Ce,Tb)-L_{III} EXAFS Spektren unter hohen Drücken von BaTbO₃ (Mitte) und SrCeO₃ (unten). Verglichen werden die Spektren mit der FT einer kubischen BaTbO₃ Simulation, wobei Strukturen, die durch multiple scattering (MS) hervorgerufen werden, gekennzeichnet sind.

Vielfachstreupfad Tb–O–O unter Druck deutlich anwächst. Insgesamt gibt die FT die leicht verzerrte kubische Perowskitstruktur von $BaTbO_3$ wieder und bestätigt die Beobachtungen aus den entsprechenden Kantenuntersuchungen im vorangegangenen Kapitel.

Dagegen zeigt die Fourier–Transformierte des Ce– L_{III} EXAFS–Spektrums von $SrCeO_3$ bei Nulldruck keine Übereinstimmung mit der kubischen Struktur der $BaTbO_3$ Simulation. Erst bei 22 GPa bildet sich ein Ce–O–O Vielfachstreupfad und der Ce–Sr Abstand aus. Die Ce–O Schale verschiebt sich unter Druck um ca. 2 Å zu niedrigeren R' [DLF97]. Die FT von $SrCeO_3$ gibt die stark verzerrte Perowskitstruktur wieder und zeigt unter Druck den Übergang zu einer weniger verzerrten Struktur. Damit werden auch die Ergebnisse der Ce– L_{III} Kantenauswertung von $SrCeO_3$ bestätigt (s. Kap. 6.6.3).

8 Zusammenfassung

Ausgangspunkt für diese Arbeit waren die $L_{III,II}$ -Kantenspektren von vierwertigen *Seltene Erd (SE)* Fluorid- und Oxidverbindungen, die in ihren typischen „Doppelstrukturen“ Informationen über die chemische Bindung und lokale Struktur der *SE*-Ionen enthalten sollten. Vierwertige *SE*-Verbindungen sind selten und nur für Ce, Pr, Nd, Tb und Dy bekannt, wobei der ungewöhnliche vierwertige Zustand durch kovalente Beimischungen der 4f- und 5d-Elektronen in die Bindungen mit den Fluorid- oder Sauerstoffliganden stabilisiert wird.

Ziel der Arbeit war ein einheitlicher Ansatz für die Beschreibung dieser Kantenstrukturen von den *SE*-Fluoriden CeF_4 bzw. TbF_4 , dem Referenzsystem CeO_2 und den oxidischen *SE*-Perowskiten $BaCeO_3$, $BaPrO_3$, $BaTbO_3$ bzw. $SrCeO_3$. Bei der Entwicklung einer einheitlichen Anpassung wurde deutlich, daß die Gesamtstruktur der *SE*- $L_{III,II}$ Kantenspektren sich nicht nur aus zwei Komponenten A, B („Doppelstruktur“) zusammensetzt. Dies wird im Kurvenverlauf der entsprechenden zweiten Ableitungen besonders augenfällig, da dort zusätzliche Strukturen beobachtet werden. Deshalb wurde eine neue Methode entwickelt, die mit einer geeigneten Theoriefunktion nicht nur die Kantenspektren anpaßt, sondern auch die entsprechenden ersten und zweiten Ableitungen. Dieser „Derivative Edge Fit“ (DEF) zeichnet sich besonders dadurch aus, daß die „White Line“- und Kantenfunktionen entkoppelt, d.h. separat angepaßt werden können. Dies erhöht die Eindeutigkeit bzw. Interpretation der Kantenauswertung. Um die Informationstiefe weiter zu steigern wurde zusätzlich eine Entfaltungsmethode entwickelt, die Spektrometerauflösung und Lochlebensdauererweiterungen aus den Kantenspektren entfernt. Dadurch ließen sich wesentlich besser aufgelöste Spektren erzeugen, die mit der DEF-Analyse ausgewertet wurden.

Diese neue Qualität bei der Auswertung wurde an den $L_{III,II}$ -Kantenspektren von dreiwertigen *SE*-Fluoriden erprobt. Dabei konnten einerseits die 5d-Kristallfeldaufspaltungen von ca. 0.8(2) eV in den Endzuständen mit ihrer charakteristischen Variation zwischen den L_{III} - und L_{II} -Kanten nachgewiesen werden. Darüber hinaus gelang der Nachweis einer schwachen Vorkantenstruktur und deren Zuordnung als 2p-4f Übergang. Dieser sogenannte Quadrupolübergang hat für jedes dreiwertige *SE*-Ion eine charakteristische Intensität und Struktur, die aufgelöst, ausgewertet und mit entsprechenden Strukturen in BIS-Spektren verglichen werden konnten.

An den oben aufgeführten verschiedenen vierwertigen *SE*-Systemen wurden $L_{III,II}$ -Röntgenabsorptionsmessungen (XANES und EXAFS), zum Teil auch unter hohem Druck, durchgeführt. Mit den neuen Methoden konnte ein einheitlicher Ansatz gefunden werden, der die komplexen Nahkantenstrukturen dieser Verbindungen beschreibt.

Bei dieser detaillierten Anpassung der $L_{III,II}$ -Kanten wurden frühere Untersuchungen an diesen Systemen bestätigt, bestehende Ergebnisse ergänzt, aber auch neue Informationen gewonnen.

Die typischen „Doppelstrukturen“ A und B der vierwertigen $L_{III,II}$ -Kantenspektren können einem vierwertigen $4f^n 5d^*$ bzw. einem formal dreiwertigen $4f^{n+1} 5d^* \underline{L}$ Endzustand zugeschrieben werden und stimmen in Bezug auf die Intensitätsverhältnisse mit früheren Ergebnissen überein. Neu sind die zusätzlichen Aufspaltungen in die Komponenten $A_{1,2}$ und $B_{1,2,3}$, die entsprechend Symmetrie und Bindungsstärke widerspiegeln. Charakteristische Unterschiede in den Intensitäten von $A_{1,2}$ bzw. $B_{1,2,3}$ sind für die Interpretation der $5d$ -Kristallfeldaufspaltungen maßgebend. Bei den verzerrten Perowskiten $BaCeO_3$, $BaPrO_3$ und $SrCeO_3$ spaltet die Komponente A_1 zusätzlich in zwei Subkomponenten $A_{1,1}$ bzw. $A_{1,2}$ auf. Diese Aufspaltung läßt sich auf die orthorhombische Verzerrung dieser Perowskitssysteme zurückführen.

Eine weitere Fragestellung dieser Arbeit war die Interpretation der Struktur E, die in den vierwertigen oxidischen SE -Verbindungen als typische „Schulter“ in den $L_{III,II}$ -Kantenspektren beobachtet wird und vielfach einer dreiwertigen Verunreinigungen zugeordnet wurde. Dagegen stehen die Ergebnisse der Kantenauswertungen in dieser Arbeit, unterstützt durch die Untersuchungen der entsprechenden Hochdruckspektren. Demnach ist die Intensität der Struktur E zumindest in den hier untersuchten Perowskiten zusätzlich mit der lokalen Struktur bzw. Verzerrung korreliert, was einer reinen dreiwertigen Verunreinigung widerspricht.

Die Anzahl, Form und Lagen der Kanten wurden mit Hilfe der DEF-Analyse separat bestimmt und zeigen, daß alle hier untersuchten vierwertigen $L_{III,II}$ -Kantenspektren mit zwei Kanten S_1 und S_2 , angepaßt werden konnten. S_1 und S_2 sind um ca. 10–12 eV bei den Tb-Systemen bzw. Ce- und Pr-Systemen entsprechend der Kovalenz getrennt und können eindeutig einem formal dreiwertigen $4f^{n+1} \underline{L}$ und einem vierwertigen $4f^n$ Endzustand zugeordnet werden.

Wie bei den $L_{III,II}$ -Kantenspektren der dreiwertigen SE -Fluoride sind bei den vierwertigen Kanten je eine Vorkantenstruktur D_1 bzw. D_2 zu beobachten. Sie variieren in ihrer Intensität mit dem entsprechenden Kantenhub. Sie haben Ähnlichkeit mit den bei den dreiwertigen SE -Fluoriden und SE -Oxyden beobachteten Quadrupolübergängen, sind aber wesentlich intensiver. Sie werden hier als Übergänge in unbesetzte Ligandenorbitale mit $4f/5d$ -Beimischungen des vierwertigen SE -Ions interpretiert.

Zusammenfassend lassen sich alle $L_{III,II}$ -Kantenspektren der hier untersuchten vierwertigen SE -Verbindungen in einen formal dreiwertigen Anteil ($4f^{n+1} \underline{L}$ Kante mit $4f^{n+1} 5d^* \underline{L}$ Endzustand) und in einen entsprechenden vierwertigen Anteil mit ($4f^n$ Kante mit $4f^n 5d^*$ Endzustand) einteilen, wobei deren relative Intensität gut mit der Stabilität

bzw. mit der Kovalenz der vierwertigen SE -Systeme verknüpft ist. Dabei zeigt TbF_4 und $BaTbO_3$ die größten vierwertigen Komponenten, während die dreiwertigen Anteile der Pr - und Ce -Oxide am stärksten ausgeprägt sind. Die Ergebnisse werden durch die entsprechenden Hochdruckuntersuchungen bestätigt, die die Zunahme der Kovalenz bzw. Kristallfeldaufspaltungen zeigen.

Diese Ergebnisse der Kantenauswertungen beeinflussen auch insofern den L_{III} -EXAFS Bereich der Röntgenabsorptionsspektren, da zwei verschiedene „Wertigkeiten“ im Endzustand sich auch durch zwei verschiedene E_0 -Werte unterscheiden sollten (analog zu den Kanten S_1 und S_2). Die entsprechenden Analysen der L_{III} -EXAFS Spektren von CeF_4 , CeO_2 und TbF_4 zeigten eindeutig, daß nur eine Auswertung mit einem „Doppel- E_0 “ die Anzahl und Abstände der nächsten Nachbarn korrekt wiedergeben kann. Die Auswertungen ergaben für die E_0 -Werte und die relativen $4f^{n+1}$ und $4f^n$ -Anteile eine erstaunliche Übereinstimmung mit den Kantenauswertungen. Dies ist eine wichtige neue Information für die EXAFS-Analyse von $4f$ -Systemen mit korrelierten $4f$ -Elektronen, wie sie bei den hier untersuchten vierwertigen SE -Systemen, aber auch bei gemischt-valenten und Schweren-Fermionen Systemen vorliegen. Auch hier spiegeln die EXAFS-Spektren unter hohem Druck die lokalen Änderungen wider, wie auch die reduzierten Verzerrungen in den Perowskitstrukturen. In diesem Zusammenhang soll noch die EXAFS-Auswertung (mit zwei E_0 -Werten) von CeO_2 angesprochen werden. Aufgrund der sehr guten EXAFS-Ergebnisse kann bei CeO_2 eine 11%-ige dreiwertige Verunreinigung (Struktur E) ausgeschlossen werden, da sich eine so hohe Beimischung in Koordination und den $Ce-O$ Abständen bemerkbar machen würde.

Resümee

Mit den hier erstmals vorgestellten neuen Kantenauswertungsmethoden (DEF-Analyse und Entfaltung) konnte ein einheitlicher Ansatz gefunden werden, der die $L_{III,II}$ -Kantenspektren von vierwertigen SE -Systemen vollständig beschreibt. Dabei lieferten die durch die Entfaltung entstandenen „hochaufgelösten“ Kantenspektren eine Informationstiefe, die wesentlich zu der hier vorgestellten Beschreibung beitrug. Weiterhin konnten erstmals direkt übereinstimmende Ergebnisse aus Kanten- und entsprechenden EXAFS-Auswertungen erzielt werden. Dies „verbindet“ beide Bereiche des Röntgenabsorptionsprozeß, aus dem Kantenstrukturen und EXAFS-Oszillationen erst hervorgehen. Es zeigt die Konsistenz der gemachten Annahmen und verknüpft die Informationen, die aus Kanten- und EXAFS-Auswertung gewonnen werden.

Publikationen

- G. Nowitzke, J. Dumschat, G. Wortmann, H. Werner and R. Schlögl
*X-Ray Absorption Study of the Local Structure at Potassium and Rubidium
 in Superconducting $K_{3-x}Rb_xC_{60}$*
 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245, 321-326 (1994).
- G. Hilscher, T. Holubar, G. Schaudy, J. Dumschat, M. Strecker, G. Wortmann,
 X.Z. Wang, B. Hellebrand, D. Bäuerle
Rare Earth Magnetism and Superconductivity in $RBaSrCuO_3O_{7-x}$ ($R = Gd, Pr$)
 Physica C 224, 330-344 (1994).
- J. Dumschat, G. Wortmann, I. Felner
 $L_{II,III}$ Near-Edge Study of Tetravalent Pr-Oxides: $PrBaO_3$ and PrO_2
 Physica B 208 & 209, 313-315 (1995).
- S.N. Kolesnik, J. Dumschat, G. Nowitzke, D. Herein, Yu.S. Grushko, G. Wortmann
*Local Structure in $C_{60}(I_2)_x$ and $C_{70}(I_2)_x$ from XRD, EXAFS, and Mössbauer Effect „Fullerenes
 and Fullere Nanostructures“ (World Scientific, Singapore, 1996), p. 438-441.*
- I. Felner, G. Hilscher, H. Michor, G. Wortmann, J. Dumschat, V.P.S. Awana,
 S.K. Malik
Structural and Unique Magnetic Properties of $PrBa_2Fe_3O_8$
 Phys. Rev. B 54, 11999-12002 (1996).
- R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, P.L. Paulose, J. Dumschat, G. Wortmann
Kondo Lattice Behavior and Multiple Characteristic Temperatures in $CeIr_2Ge_2$
 Phys. Rev. B 55, 3627-3630 (1997).
- J. Dumschat, S.N. Kolesnik, G. Nowitzke, D. Herein, Yu.S. Grushko, G. Wortmann
EXAFS Study of the Local Iodine Structure in $C_{60}(I_2)_x$ and in $C_{70}(I_2)_x$
 J. Physique IV, Vol. 7, C2-649-50 (1997).
- J. Dumschat, R. Lübbers, I. Felner, G. Lucaceau, G. Wortmann
(Tb, Ce)- L_{III} XAS High-Pressure Study of tetravalent $BaTbO_3$ and $SrCeO_3$
 J. Physique IV, Vol. 7, C2-1019-20 (1997).
- R. Lübbers, J. Dumschat, G. Wortmann, E. Bauer
*Temperature and Pressure Induced Valence Transitions in $YbCu_{5-x}Ga_x$ Studied by $Yb-L_{III}$
 XANES*
 J. Physique IV, Vol. 7, C2-1021-22 (1997).
- G. Nowitzke, H. Meier, R. Lübbers, J. Dumschat, G. Wortmann
EXAFS Study of Oxygen Distortions in Gd_2CuO_4 as Function of Temperature and Pressure
 J. Physique IV, Vol. 7, C2-1023-24 (1997).

R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, J. Dumschat, G. Wortmann
Magnetic Ordering and Spin Fluctuation Behaviour in Compounds of the Type
Ce₂(Pd,Rh)₂In
Solid State Commun. 102, 59-64 (1997).

Sowie die Beiträge in den *HASYLAB Berichten* in den Jahren 1993-1997:

J. Dumschat and G. Wortmann
L_{II,III} Near-Edge Study of Tetravalent Pr-Oxides: PrBaO₃ and PrO₂
HASYLAB Jahresbericht (1993) 245

G. Nowitzke, J. Dumschat, G. Wortmann, H. Werner and R. Schlögl
EXAFS Study of Local Order in Superconducting A₃C₆₀ Compounds:
K₂RbC₆₀, K₂CsC₆₀ and Rb₂CsC₆₀
HASYLAB Jahresbericht (1993) 321

J. Dumschat, R. Lübbers, I. Felner and G. Wortmann
Tb-L_{II,III} XAS High-Pressure Study of Tetravalent TbBaO₃
HASYLAB Jahresbericht (1994) 269

R. Lübbers, J. Dumschat and G. Wortmann
Eu-L_{III} XANES study of a pressure-induced valence transition in EuNi₂Ge₂
HASYLAB Jahresbericht (1994) 271

Z. Hu, G. Kaindl, J. Dumschat and G. Wortmann
X-ray Absorption Study of TbF₄ at High Pressure
HASYLAB Jahresbericht (1995) 133

J. Dumschat, G. Nowitzke, G. Wortmann, V.F. Degtyareva and E.G. Ponyatovskii
Comparative EXAFS Study of Amorphous Al_{0.3}Ge_{0.7} and Crystalline Ge
HASYLAB Jahresbericht (1995) 607

G. Nowitzke, J. Dumschat, G. Wortmann, D. Herein, R. Schlögl
EXAFS Study of RbCl₃-GIC and related Compounds
HASYLAB Jahresbericht (1995) 637

H. Meier, G. Nowitzke, R. Lübbers, J. Dumschat and G. Wortmann
EXAFS Study of Oxygen Distortions in Gd₂CuO₄ as Function of Temperature and Pressure
HASYLAB Jahresbericht (1995) 639

R. Lübbers, J. Dumschat, G. Wortmann and E. Bauer
Pressure and Temperature Induced Valence Transitions in YbCu_{5-x}Ga_x Studied by Yb-L_{III}
XANES
HASYLAB Jahresbericht (1995) 641

G. Nowitzke, M. Wohlers, J. Dumschat, G. Wortmann, R. Schlögl
Observation of Ru-Clusters in Ru-C₆₀ Compounds
HASYLAB Jahresbericht (1995) 645

J. Dumschat, G. Wortmann, Z. Hu, G. Kaindl

4f-Hybridization in Tetravalent CeF₄ (I): Ce-L_{II,III} XANES Structures

HASYLAB Jahresbericht (1996) 771

J. Dumschat, G. Nowitzke, G. Wortmann, Z. Hu, G. Kaindl

4f-Hybridization in Tetravalent CeF₄ (I): Ce-L_{II,III} EXAFS Analysis

HASYLAB Jahresbericht (1996) 773

J. Dumschat and G. Wortmann

Pre-edge quadrupolar transitions observed at the R-L_{III} and R-L_{II} edges of

RF₃ (R=La, Ce, Pr, Tb)

HASYLAB Jahresbericht (1997) 323

Literaturliste

- [ACR67] L.B. Asprey, J.S. Coleman, M.J. Reisfeld, *Advan. Chem. Ser.* 71 (1967) 122/6
- [And61] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 124 (1961) 41
- [BBH81] K.R. Bauchspiess, W. Boksch, E. Holland-Moritz, H. Launois, R. Pott, D. Wohlleben in „Valence Fluctuations in Solid“, herausgegeben von L. M. Falicov, W. Hanke, M. B. Maple, Nord-Holland Publ. Comp. (1981) S. 417
- [BCI89] K.R. Bauchspiess, E.D. Crozier, R. Ingalls, *Physica B* 158 (1989) 492
- [BGG88] A. Bianconi, I. Davoli, S.D. Longa, J. Garcia, K.B. Garg, A. Kotani, A. Marcelli, *Theoretical and experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions*, edited by L.C. Gupta and S.K. Malik (Plenum Press, New York 1987) p243
- [BMD87] A. Bianconi, A. Marcelli, H. Dexpert, R. Karnatak, A. Kotani, T. Jo, J. Petiau, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 806
- [BPS76] M. Brown, R.E. Peierls, E.A. Stern, *Phys. Rev. B*, 15 (1976) 738
- [BuC32] H.C. Burger, P. H. van Cittert, *Zeitschrift für Physik*, Vol.79 (1932) p. 722-730
- [CMT94] J. Chaboy, A. Marcelli, T.A. Tyson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11652
- [Cow81] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley (1981)
- [DLF97] J. Dumschat, R. Lübbers, I. Felner, G. Wortmann, *J. Phys. IV France* 7 (1997) C2-1019
- [Dum93] J. Dumschat, *Diplomarbeit, Universität Paderborn* (1993)
- [DWF95] J. Dumschat, G. Wortmann, I. Felner, *Physica B* 208 & 209 (1995) 313
- [Fel82] J. Feldhaus, *Dissertation, Freie Universität Berlin* (1982)
- [Fel92] I. Felner et al, *Phys Rev B* 46 (1992) 9132
- [GHL94] F.M.F. de Groot, Z. Hu, M.F. Lopes, G. Kaindl, F. Gruillot, M. Tronic, *J. Chem. Phys.* (1994) 6570

- [GHL94] F. M. F. de Groot, Z. W. Hu, M. F. Lopez, G. Kaindl, F. Guillot, M. Tronc, J. Chem. Phys. 101 (1994)
- [Gie99] H. Giefers, nicht veröffentlichte Ergebnisse (1999)
- [GuS83] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, Phys. Rev. B 28 (1983) 4315
- [GuS85] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, Phys. Rev. B 31 (1985) 4815
- [HaB82] T.M. Hayes, J.B. Boyce, Solid State Phys. 37 (1982) 173
- [HAS95] HASYLAB, Experimental Stations at HASYLAB (1995)
- [HBK94] Z. Hu, S. Bertram, G. Kaindl, Phys. Rev. B 49 (1994) 39
- [HBO82] J. M. Hayes, T. B. Boyces, Solid State Phys. 37 (1982) 173
- [hsr83] Handbook on Synchrotron Radiation, North Holland co Amsterdam, New York, Oxford (1983)
- [Hu94] Zhiwei Hu, Dissertation, Freie Universität Berlin (1994)
- [Hu96] Z. Hu, private Mitteilung
- [jac82] J. D. Jackson, Klassische Elektrodynamik, 2. Auflage (1982) 789
- [JoK85] T. Jo, A. Kotani, Solid State Comm. 54 (1985) 415
- [JTF72] A. J. Jacobson, B. C. Tofield, B. E. F. Fender, Acta Cryst B28 (1972) 956
- [KBW83] D. D. Koelling, A. M. Boring, J. H. Wood, Solid State Comm. 47 (1983) 227
- [Kit88] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 7. Auflage (1988)
- [KKR85] G. Krill, J. P. Kappler, M. F. Ravet, C. Godart, J. P. Senateur, J. Magn. Magn. Mat. 47 & 48 (1985) 196
- [KKW88] G. Kalkowski, G. Kaindl, G. Wortmann, D. Lentz, S. Krause, Phys. Rev. B 37 (1988) 1376
- [KMJ85] A. Kotani, H. Mizuta, T. Jo, J. C. Parlebas, Solid State Comm. 53 (1985) 805
- [KMS75] Yu.M. Kiselev, L.I. Martynenko, V.I. Spitsyn, Russ. J. Inorg. Chem. 20 (1975) 998/1001

- [KoJ86] A. Kotani, T. Jo, *Journ. de Physique* 12 (1986) C8-915
- [Kos20] W. Kossel, *Z. Phys.*, 1 (1920) 119 und 2 (1920) 470
- [Kro31] R. de L. Kronig, *Z. Phys.*, 70 (1931) 317
- [Kro32] R. de L. Kronig, *Z. Phys.*, 70 (1932) 468
- [KrO79] M.O. Krause, J. H. Oliver, *J. Chem. Phys. Ref. Data* 8 (1979) 329
- [KSS88] G. Kaindl, G. Schmiester, E. V. Sampathkumaran, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 10174
- [KWS87] G. Kaindl, G. K. Wertheim, G. Schmiester, E. V. Smpathkumaran, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 606
- [LBC81] J. K. Lang, Y. Bear, P. A. Cox, *J. Phys. F* 11 (1981) 121
- [LCE81] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* 53 (1981) 796
- [LeB77] P.A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev B* 15 (1977) 2862
- [LeZ84] B. Lengeler, R. Zeller, *Solid State Comm.* 51, 889 (1984)
- [LLG90] F. W. Lytle, G. van der Laan, R. B. Gregor, *Phys. Rev. B* 45 (1990) 982
- [LMM83] B. Lengeler, G. Materlik, J. E. Müller, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 2276
- [LPM96] P. W. Loeffen, R. F. Pettifer, S. Müllender, M. A. van Veenendaal, J. Röhler, D. S. Sivia, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14877
- [LRH80] H. Launois, M. Rawiso, E. Holland-Moritz, R. Pott, D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 1271
- [Lüb94] R. Lübbes, Diplomarbeit, Universität Paderborn (1994)
- [Mal85] W. Malzfeld, Dissertation, Universität Kiel (1985)
- [MBA80] R. M. Martin, J. B. Boyce, J. W. Allen, F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 1275
- [MJA78] J. E. Müller, O. Jepsen, O. K. Anderson, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* 40 (1987) 720

- [MJW82] J. E. Müller, O. Jepsen, J. W. Wilkins, *Solid State Comm.* 42 (1982) 365
- [MNH83] W. Malzfeld, W. Niemann, R. Haenel, P. Rabe, *Nuc. Instr. Meth.* 208 (1983) 359-360
- [MST83] G. Materlik, B. Sonntag, M. Tausch, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1300
- [Nie85] W. Niemann, Dissertation , Universität Kiel (1985)
- [Nov94] G. Nowitzke, Dissertation, Universität Paderborn (1994)
- [Röh87] J. Röhler, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 10 (1987) 453
- [RZA92] J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *Phys. Rev. Let.* (1992) 3397
- [Sai92] V. Saile, KFA Jülich, *Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter , IFF-Ferienkurs* (1992)
- [Sam85] E. V. Sampathkumaran et al., *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1067
- [Sch46] J. Schwinger, *Phys. Rev.* 70 (1946) 789
- [Sch87] G. Schmiester, Dissertation, Freie Universität Berlin (1987)
- [SID94] A. V. Soldatov, T. S. Ivanchenko, S. Della Longa, A. Kotani, Y. Iwamoto, A. Bianconi, *Phys. Rev B* 50 (1994) 5074
- [SSL71] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1204
- [SSL75] E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle *Phys. Rev. B* 11 (1975) 4836
- [Ste78] E. A. Stern, *Contemp. Phys.* 19 (1978) 289
- [SVA92] T. Scherban, R. Villeneuve, L. Abello, G. Lucazeau, *Solid State Comm.* 84 (1992) 341-344
- [SWF82] K. Syassen, G. Wortmann, J. Feldhaus, K. H. Frank, G. Kaindl, *Phys. Rev. B* 26 (1982) R4745
- [tdm79] *Taschenbuch der Mathematik*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig (1979) S. 796
- [TeD54] D.H. Templeton, C.H. Dauben, *J. Am. Chem. Sec.* 76 (1954) 5237/9

-
- [TeJ81] B. K. Teo, D. C. Joy, EXAFS spectroscopy, New York: Plenum Press (1981)
- [Var76] C.M. Varma, Rev. Mod. Phys. 48 (1976) 219
- [VeB98] M. van Veenendaal, R. R. Benoist, Phys. Rev. B 58 (1998) 3741
- [WBW74] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West, D. N. E. Buchanan, Rev. Sci. Instr. 45 (1974) 1369
- [WDS84] E. Willoud, B. Delley, W.D. Schneider, Y.Baer, Phys. Rev. Let 53 (1984) 202
- [Win96] M. Winzenik, private Mitteilung (1996)
- [Wor89] G. Wortmann, Hyperfine Interactions ,47 (1989) 179-202

Danksagung

Zum Schluß dieser Arbeit möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mir direkt und auch indirekt geholfen haben, diese Arbeit fertigzustellen.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Wortmann für die Vergabe dieses ergiebigen Themas bedanken. Seine ständige Bereitschaft für Diskussionen und die wertvollen Anregungen haben den Fortgang der Untersuchungen entscheidend gefördert.

Besonderen Dank gilt Dipl.-Phys. Rainer Lübbes, der mir bei den Hochdruckexperimenten in Hamburg stets hilfreich zur Seite stand. Seine Erfahrungen auf diesem Gebiet, die er während seiner Diplomarbeit sammelte, machten ihn zu meinem „high pressure teacher“.

Herrn Dr. Günther Nowitzke danke ich herzlich für die Änderung an unserem EXAFS-Programm. Durch seine Modifikation war der „Doppel-E₀ Fit“ erst möglich geworden. Wegen seiner fundierten Kenntnisse der EXAFS-Analyse hatte ich in ihm immer einen kompetenten Diskussionspartner.

Weiterhin möchte ich mich bei allen nicht namentlich genannten Mitgliedern der Hochdruckabteilung (Arbeitsgruppen Holzapfel und Wortmann) für die immer verfügbare Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie die freundliche Atmosphäre bedanken. Auch den vielen internationalen Gästen gilt mein Dank. Durch ihre Vorträge und Fachdiskussionen wurden manche Zusammenhänge deutlicher.

Allen Mitarbeitern des HASYLAB danke ich für ihre freundliche Unterstützung.

Und ganz persönlich:

Lieber Uwe, Dir danke ich für den letzten „Schliff“. So manches Komma wäre sonst nicht da, wo es jetzt ist.

Lieber Papa, ohne Dich gäbe es diese Arbeit nicht. Ich danke Dir für alles!

Liebe Suse, immer warst Du an meiner Seite und „ertrugst“ geduldig all meine Entscheidungen. Die unzähligen „Nachtschichten“, die ich für diese Arbeit aufbringen mußte hast Du akzeptiert und auf den gemütlichen Feierabend verzichtet.