

„Untersuchung der Sauerstoff- und Calcium-Tracerdiffusion in Mayenit“

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation

vorgelegt von

Markus Teusner M.Sc.

aus Ratingen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. M. Martin
Privatdozent Dr. R.A. De Souza

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2015

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Abstract

Mayenite is a calcium aluminate compound $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ with an unusual cage-like structure. The calcium and aluminium ions form, with 32 of the 33 oxygen ions, a positively charged framework structure $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})^{2+}$ consisting of six cages. $1/6$ of these cages are randomly occupied with the remaining oxygen ion O^{2-} , which is known as free oxygen ion or as extra framework ion. This free oxygen ion possesses a high mobility, which effects at $T > 573$ K an oxide-ion conductivity, similar in magnitude to YSZ [1].

In this thesis the oxygen and calcium diffusion in single crystal Mayenite was investigated by $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ isotope exchange experiments, and analysed the tracer diffusion profiles by means of Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS).

The oxygen tracer diffusion coefficients D_{O}^* and oxygen surface exchange coefficients k_{O}^* were determined as a function of temperature, $773 \leq T/\text{K} \leq 1273$, at an oxygen activity $a_{\text{O}_2} = 0.1$, and as a function of oxygen activity, $0.01 \leq a_{\text{O}_2} \leq 0.9$, at a temperature $T = 1123$ K. The measurements reveal two independent diffusion processes. A fast diffusion process that is attributed to the interstitialcy diffusion of free oxygen ions O^{2-} and a slow diffusion process that is attributed to the interstitialcy diffusion of superoxide ions O_2^- .

The calcium tracer diffusion coefficients D_{Ca}^* were determined as a function of temperature, $773 \leq T/\text{K} \leq 1273$ at $a_{\text{O}_2} = 0.210$ in dry oxygen atmosphere and in air. The diffusion coefficients are several orders of magnitude lower than those of oxygen but surprisingly high, given that calcium constitutes part of the cage framework. Furthermore the diffusion coefficients in air are surprisingly more than two orders of magnitude lower than the ones in dry oxygen. This huge deviation can be attributed to different distortions of the cages, occupied in air with OH^- respectively in dry oxygen with O^{2-} .

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl I des Instituts für Physikalische Chemie der RWTH Aachen University unter der Leitung von Herrn Universitätsprof. Dr. M. Martin erarbeitet.

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Martin für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Die herausfordernde Themenstellung, das entgegengebrachte Vertrauen das Thema mit allen wissenschaftlichen Freiräumen zu bearbeiten, aber auch die anregenden und informativen Gesprächen und die Möglichkeit der Teilnahme an zahlreichen Tagungen waren für meine wissenschaftlichen Entwicklung von entscheidender Bedeutung.

Des weiteren gilt mein Dank Priv.-Doz. Dr. Roger De Souza für die hervorragende wissenschaftliche Begleitung der Arbeit. Die regelmäßigen kritischen und zielführenden Diskussionen lieferten immer wieder neue Impulse zur Auswertung und Interpretieren der Messergebnisse. Zudem hat das Vorleben größtmöglicher wissenschaftlicher Präzision mir sehr geholfen, mich als Doktorand weiterzuentwickeln.

Zudem bedanke ich mich bei meinem Kollegen Henning Schranknepper für die vielen hilfreichen wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Diskussionen und Gespräche und bei meinem Bürokollegen Stefan Beschnitt für die angenehme und produktive Zeit im Büro 124 und das ausführliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Des Weiteren gilt mein Dank meinen Forschern Emile De Bruyn und Ute Lederer die im Rahmen ihrer Bachelor und Forschungsarbeit entscheidend beteiligt waren, das Verfahren zur Herstellung der Mayenit-Dünnschichten zu optimieren.

Weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Martin für die Hilfsbereitschaft und freundliche Arbeitsatmosphäre, die ein zielgerichtetes und abwechslungsreiches Arbeiten ermöglicht haben.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken. Meinen Eltern Agnes und Martin Teusner, die mich in der Zeit meines Studiums und der Promotion immer unterstützt haben und meiner Frau Målin Teusner für ihre Unterstützung und Geduld in all den Jahren, auch wenn es manchmal etwas länger wie gedacht gedauert hat.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

M. Teusner, R. A. De Souza, H. Krause, S. G. Ebbinghaus, B. Belghoul, and M. Martin "Oxygen Diffusion in Mayenite" *J. Phys. Chem. C* 2015

Markus Teusner, "Sauerstoffdiffusion in Mayenit", *Masterarbeit*, RWTH Aachen University, Aachen 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Defekte	1
1.1.1	Punktdefekte	2
1.1.2	Ein- und mehrdimensionale Defekte	3
1.2	Diffusion	5
1.2.1	Diffusionsmechanismen	6
1.2.2	Triebkraft der Diffusion	8
1.2.3	Lösungen der Diffusionsgleichung	9
1.3	Mayenit	11
1.3.1	Struktur	11
1.3.2	Substitution des freien Sauerstoffs	12
1.3.3	Kationensubstitution	16
1.3.4	Defektstruktur in Mayenit	17
1.3.5	Diffusion in Mayenit	18
1.4	Motivation	21
2	Methoden	23
2.1	Isotopenaustauschexperimente	23
2.1.1	Equilibrierung	23
2.1.2	Isotopenaustausch mit Tracern aus der Gasphase	24
2.1.3	Isotopenaustausch mit Tracern aus einer Dünnschicht	25
2.1.4	Analyse	26
2.2	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	28
2.2.1	Prinzip	28
2.2.2	Aufbau	29

Inhaltsverzeichnis

2.2.3	Quantifizierung	32
2.2.4	Betriebsmodi	33
2.2.5	Messmodi	34
2.2.6	Isotopenanalyse	36
3	Experimenteller Teil	39
3.1	Isotopenaustauschanlage	39
3.2	Präparation der Mayenitproben	41
3.3	Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit	43
3.3.1	Austauschexperimente	43
3.3.2	SIMS-Analyse	45
3.4	Calciumisotopenaustausch an Mayenit	47
3.4.1	Präparation der Mayenitdünnschicht durch Spin-Coating	47
3.4.2	Austauschexperimente	48
3.4.3	SIMS-Analyse	49
4	Ergebnisse und Diskussion	51
4.1	Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit	51
4.1.1	Auswertung der Rohdaten	51
4.1.2	Temperaturabhängigkeit	55
4.1.3	Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit	68
4.1.4	Einfluss der Kationendotierung	70
4.1.5	Reduzierter Isotopenanteil an der Oberfläche	73
4.2	Calciumisotopenaustausch an Mayenit	75
4.2.1	Auswertung der Rohdaten	75
4.2.2	Austauschexperimente in Luft	76
4.2.3	Austauschexperimente in reinem Sauerstoff	79
4.2.4	Interpretation der Ergebnisse	82
5	Zusammenfassung	89
5.1	Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit	89
5.2	Calciumisotopenaustausch an Mayenit	90

6 Anhang	91
6.1 Abkürzungsverzeichnis	91
6.2 Symbolverzeichnis	92
6.3 Abbildungsverzeichnis	94
6.4 Tabellenverzeichnis	100
6.5 Literaturverzeichnis	101

1 Einleitung

1.1 Defekte

Kristalline Festkörper besitzen eine geordnete Struktur, in der die Ionen in einem definierten und symmetrischen Gitter angeordnet sind. Diese Struktur wird durch die Elementarzelle, der kleinsten Wiederholungseinheit der Struktur, beschrieben. In einfachen Fällen, wie zum Beispiel der CsCl Struktur, handelt es sich bei der kleinsten Wiederholungseinheit um einen Würfel, dessen Ecken mit identischen Ionen (Cäsium) und dessen Zentrum mit einem weiteren Ion (Chlor) besetzt sind. Weitere bekannte Kristallstrukturen sind die NaCl Struktur und für Oxide die Perowskit Struktur.

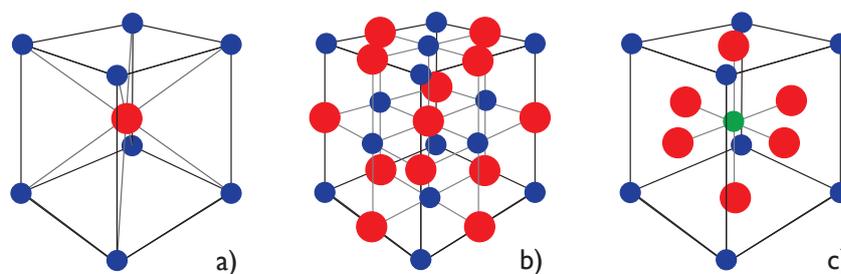


Abbildung 1.1: Schematische Abbildung a) der CsCl Struktur, b) der NaCl Struktur und c) der Perowskit Struktur

Jeder reale Kristall besitzt bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes ($T = 0 \text{ K}$) Abweichungen von seiner Gitterstruktur. Diese Abweichungen werden als Defekte bezeichnet und nach ihrer räumlichen Ausdehnung als nulldimensionale Defekte (Punktdefekte), ein- und mehrdimensionale Defekte bezeichnet.

1.1| Defekte

1.1.1 Punktdefekte

Punktdefekte oder auch nulldimensionale Defekte sind Defekte bei denen nur ein Atom betroffen ist. Grundsätzlich gibt es drei Typen von Punktdefekten: die Leerstellen, die Zwischengitterionen und die Substitution durch Fremdionen. Diese drei Defekttypen sind in Abbildung 1.2 dargestellt.

Bei einer Leerstelle fehlt ein Ion in der Gitterstruktur, so dass ein Gitterplatz unbesetzt bleibt. Im Gegensatz dazu wird bei einem Zwischengitterion ein zusätzliches Ion in die Gitterstruktur eingefügt. Da kein Gitterplatz frei ist, besetzt das zusätzliche Ion eine neue Position zwischen den eigentlichen Gitterplätzen. Bei der Substitution durch ein Fremdion, wird ein Ion durch ein Ion eines anderen Elements ersetzt. Die Gitterstruktur bleibt durch die Substitution unverändert.

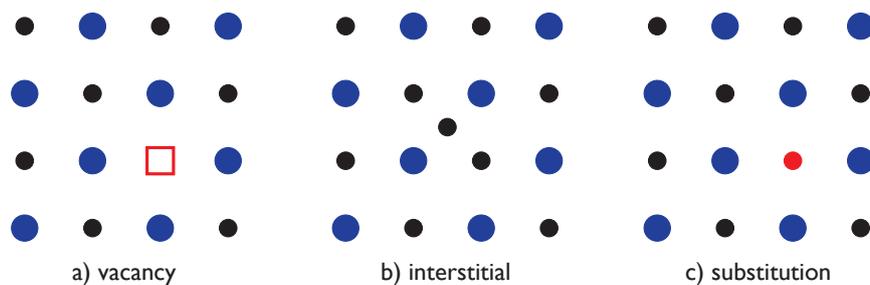


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung möglicher Punktdefekte: a) Leerstellen, b) Zwischengitterionen, c) Dotierung mit Fremdionen

Alle drei genannten Punktdefekte verändern für sich betrachtet die Ladung und Stöchiometrie des Materials. Allerdings muss die Gesamtladung immer neutral und die Stöchiometrie des Systems trotz Defekten unverändert bleiben. Dies wird dadurch erreicht, dass verschiedene Punktdefekte zusammen in sogenannten Fehlordnungen auftreten und sich kompensieren. Die beiden bekanntesten Fehlordnungen sind die Frenkel- [2] und die Schottky-Fehlordnung [3]. Bei einer Frenkel-Fehlordnung wird eine Leerstelle durch ein Zwischengitterion kompensiert. Das heißt ein Ion, welches seinen Gitterplatz verlässt, besetzt an einer anderen Stelle einen Zwischengitterplatz (siehe Abbildung 1.3 a). Bei einer Schottky-Fehlordnung wird eine Leerstelle durch eine weitere Leerstelle mit inverser Polarität kompensiert. Sowohl bei der Frenkel- als auch bei der Schottky-Fehlordnung handelt es sich um eine intrinsische Fehlordnung. Die Dotierung durch Fremdionen, deren Ladung durch invers geladene Defekte kompensiert wird, bezeichnet man dagegen als extrinsische Defekte.

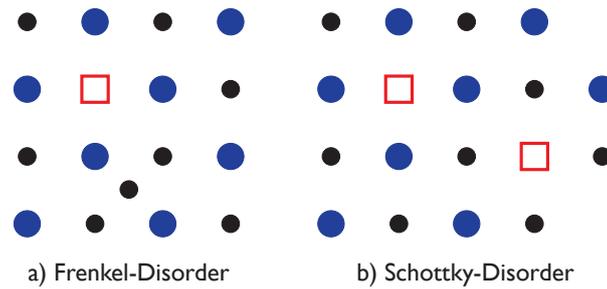


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung a) einer Frenkel- (die Ladung der Leerstelle wird durch ein Zwischengitterion kompensiert) und b) einer Schottkyfehlordnung (die Leerstelle wird durch eine weitere Leerstelle mit inverser Polarität kompensiert).

Nach Schottky und Wagner [4] können Defekte in Festkörpern wie chemische Spezies behandelt werden. 1956 haben Kröger und Vink [5] eine eindeutige Schreibweise für Defekte erstellt, die nach ihnen benannte Kröger-Vink Notation. In dieser wird jedes Strukturelement in der Form S_G^ϵ angegeben. S beschreibt die Spezies, die den Gitterplatz G des Strukturelements besetzt. Dabei kann es sich um Elemente, Leerstellen V (vom englischen vacancy), oder auch Elektronen e und Elektronenlöcher h handeln, welche keinem Gitterplatz zugeordnet sind. G beschreibt den Gitterplatz des Strukturelements, bei dem es sich um einen regulären Gitterplatz (durch die Elementbezeichnung definiert) oder einen Zwischengitterplatz i (vom englischen interstitial) handeln kann. Die Effektivladung des Strukturelements wird durch ϵ beschrieben. Eine positive Effektivladung wird durch \bullet , eine negative durch $'$ und eine neutrale Effektivladung durch \times angegeben. Für ein Sauerstoffion auf einem Sauerstoffplatz ergibt sich demnach O_O^\times und für eine Leerstelle auf einem Sauerstoffplatz $V_O^{\bullet\bullet}$.

1.1.2 Ein- und mehrdimensionale Defekte

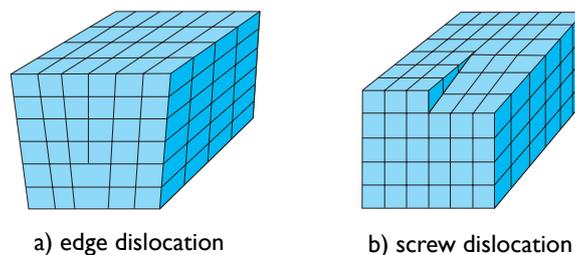


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer a) Stufenversetzung und einer b) Schraubenversetzung, entnommen aus [6]

1.1| Defekte

Als eindimensionale Defekte bezeichnet man Stufen- und Schraubenversetzungen. Bei Stufenversetzungen wird eine zusätzliche Halbebene in die Struktur eingefügt. Wohingegen bei Schraubenversetzungen die Ebene zum Teil verschoben wird, so dass sich um die Versetzungssachse herum eine Struktur bildet, die die Form eines Gewindes einer Schraube besitzt (siehe Abbildung 1.4). Höherdimensionale Defekte wie Korngrenzen, Stapelfehler, Poren und Einschlüsse sollen hier nur der Vollständigkeit halber aufgelistet werden. Es wird nicht weiter auf diese Defekte eingegangen, da sie für diese Arbeit nicht relevant sind.

1.2 Diffusion

In realen Kristallen sind die Ionen beweglich und können durch das Material wandern. Eine Voraussetzung damit die Ionen im Festkörper wandern können, ist die Existenz von freien Plätzen in der Struktur, welche durch die beweglichen Ionen besetzt werden können. Dabei kann es sich um Leerstellen, aber auch um Zwischengitterplätze handeln. Im Umkehrschluss kann in einem perfekten Kristall ($T = 0 \text{ K}$) keine Diffusion auftreten. Die Bewegung der Ionen ist grundsätzlich zufällig und ungerichtet. Bewegen sich die Teilchen geordnet in eine Richtung, so dass ein energetisch günstigerer Zustand erreicht wird, bezeichnet man diesen Vorgang als Migration.

Die Fickschen Gesetze ermöglichen eine allgemeine Beschreibung von Diffusionsprozessen. Das erste Ficksche Gesetz definiert die Teilchenstromdichte (j_i) der Spezies i als negatives Produkt des Konzentrationsgradienten $-\partial c_i / \partial x$ und einer Proportionalitätskonstante, dem Diffusionskoeffizienten D_i . Es gilt:

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (1.1)$$

Durch Erweiterung des ersten Fickschen Gesetzes (Gleichung 1.1) mit der Kontinuitätsgleichung zur Beschreibung instationärer Prozesse (Gleichung 1.2)

$$\frac{\partial j_i}{\partial x} + \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad (1.2)$$

ergibt sich das zweite Ficksche Gesetz (Gleichung 1.3). Dieses stellt für einen konstanten Diffusionskoeffizienten D_i einen Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung der Konzentration und dem örtlichen Konzentrationsgradienten her und eignet sich zur Beschreibung instationärer Diffusionsprozesse.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (1.3)$$

Die Diffusion von Teilchen in Festkörpern kann als die Abfolge einzelner erfolgreicher Sprünge im Kristallgitter betrachtet werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um Sprünge auf einen Gitterplatz oder um Sprünge auf einen Zwischengitterplatz handelt. Jeder dieser Sprünge ist ein aktivierter Prozess, für den Energie benötigt wird um den energetisch höher

1.2| Diffusion

gelegenen Übergangszustand zu überwinden und das neue Minimum, die Zielposition, zu erreichen. Dieser aktivierte Prozess lässt sich mit Hilfe der Arrhenius Gleichung beschreiben, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Diffusion nach folgender Gleichung definiert ist:

$$D_i = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

Dabei ist D_0 der präexponentielle Faktor, ΔH die Aktivierungsenthalpie und k_B die Boltzmann-Konstante.

1.2.1 Diffusionsmechanismen

Wie bereits beschrieben besitzen Festkörper eine feste Kristallstruktur mit definierten Gitterplätzen für die Ionen. In einem perfekten Kristall besitzen die Ionen daher keine Beweglichkeit und können ihre Gitterplätze nicht verlassen. Durch Defekte in der Struktur (in dieser Arbeit soll nur auf Leerstellen und Zwischengitterplätze eingegangen werden) ist es möglich, dass die Ionen ihren Gitterplatz verlassen und diffundieren. Dabei wird zwischen drei verschiedenen Diffusionsmechanismen unterschieden.

a) Vacancy Diffusion

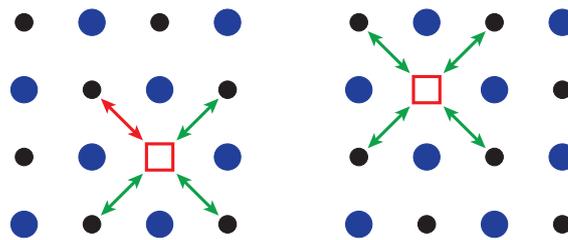


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Mechanismus der Vacancy Diffusion (Leerstellen-Diffusion). Ein Gitterion springt auf eine benachbarte Leerstelle und besetzt diese Position. Dadurch wandert die Leerstelle in die entgegengesetzte Richtung.

Bei der Vacancy Diffusion oder auch Leerstellen Diffusion springt ein Ion von einem Gitterplatz auf einen benachbarten freien Gitterplatz. Dadurch entsteht an der Stelle, an welcher sich das Ion vorher befand eine neue Leerstelle. Betrachtet man das Kristallgitter für eine Abfolge von mehreren Sprüngen, kann man sagen, dass die Leerstelle in die entgegengesetzte

Richtung zur Sprungrichtung der Ionen durch das Kristallgitter wandert. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

b) Interstitial Diffusion

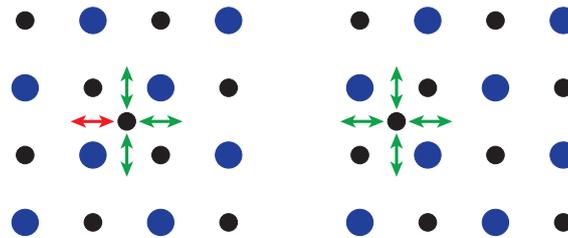


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Mechanismus der Zwischengitter Diffusion. Ein Zwischengitterion springt direkt auf einen benachbarten Zwischengitterplatz.

Der zweite Mechanismus wird als Interstitial Diffusion oder auch Zwischengitter Diffusion bezeichnet und ist in Abbildung 1.6 dargestellt. Dabei springt ein Ion, welches einen Zwischengitterplatz besetzt auf einen benachbarten freien Zwischengitterplatz.

c) Interstitialcy Diffusion

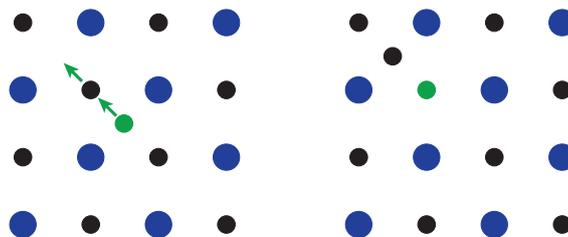


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des Mechanismus der kollinearen Interstitialcy Diffusion. Ein Zwischengitterion stößt ein Gitterion von seinem Platz und besetzt diesen. Das vorherige Zwischengitterion besetzt daraufhin einen benachbarten Zwischengitterplatz.

Der dritte Mechanismus ist der so genannte Interstitialcy Mechanismus. Bei diesem Mechanismus stößt ein Ion, welches einen Zwischengitterplatz besetzt ein Ion, welches einen regulären Gitterplatz besetzt, von diesen Gitterplatz und besetzt ihn. Das Ion, welches vorher den Gitterplatz besetzt hatte, besetzt einen neuen Zwischengitterplatz, der in der selben (kollinear) oder einer anderen Raumrichtung (nicht kollinear) liegen kann. (1.7)

1.2| Diffusion

1.2.2 Triebkraft der Diffusion

Die Triebkraft der Diffusion liegt im Gradienten des elektrochemischen Potentials η_i . Das elektrochemische Potential ist definiert als die Summe aus dem chemischen Potentials μ_i und dem Produkt des elektrischen Potentials φ , der Ladungszahl z_i und der Elementarladung e .

$$\eta_i = \mu_i + z_i e \varphi \quad (1.5)$$

Befindet sich eine Probe im Ungleichgewicht, diffundiert die bewegliche Spezies i so lange in eine Richtung bis das elektrochemische Potential η_i in der gesamten Probe im Gleichgewicht vorliegt. Diffusion kann aufgrund eines Ungleichgewichts in der Probe auftreten, aber auch z.B. durch das Anlegen einer externen Spannung hervorgerufen werden. Man unterscheidet des Weiteren zwischen chemischer Diffusion und Tracerdiffusion.

a) Chemische Diffusion

Die Voraussetzung für chemische Diffusion ist ein Konzentrationsgradient in der chemischen Zusammensetzung der Probe. Aufgrund dieses Konzentrationsgradienten besitzt die Probe einen Gradienten im chemischen Potential μ_i der Spezies i . Durch die Diffusion der Spezies i wird der Gradient in der Konzentration und damit auch im Potential ausgeglichen und die Probe ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht.

b) Tracerdiffusion

Bei der Tracerdiffusion diffundiert ein markiertes Ion bzw. Isotop in einem Material, dessen Matrix zum Teil aus dem selben Element besteht. Das Material befindet sich in diesem Fall die ganze Zeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Als Tracer können stabile oder radioaktive Isotope verwendet werden. Der Tracer ist chemisch identisch zu dem Element der Probe und liegt hoch verdünnt vor. Da sich die Proben im elektrochemischen Gleichgewicht befinden, ist der Gradient des thermodynamischen Potentials gleich null. Es liegt ausschließlich ein Gradient in der Konzentration des Tracers und damit in dessen elektrochemischen Potential vor, welcher als Triebkraft der Diffusion dient. Die Tracerdiffusion ist daher rein entropisch getrieben. Das Prinzip der Isotopenaustauschexperimente wird von De Souza *et*

al. [7] am Beispiel des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschs beschrieben und im Kapitel 2.1 genauer erläutert.

Der Tracerdiffusionskoeffizient (D^*) ist im Falle des häufig auftretenden Mechanismus der Leerstellendiffusion als Produkt des Tracerkorrelationsfaktors f^* , des Leerstellendiffusionskoeffizienten D_V und des Molenbruchs der Leerstellen n_V definiert. Der Tracerkorrelationsfaktor ist ein Maß für die Abweichung der Bewegung der diffundierenden Tracerspezies von einer reinen Zufallsbewegung und gibt das Verhältnis des Tracerdiffusionskoeffizienten zum Selbstdiffusionskoeffizienten wieder. Zudem ist der Tracerdiffusionskoeffizienten D^* proportional zum Produkt des Selbstdiffusionskoeffizient D_i mit dem Tracerkorrelationsfaktor f^* so dass gilt:

$$D_i^* = f^* D_V n_V = f^* D_i \quad (1.6)$$

1.2.3 Lösungen der Diffusionsgleichung

Mit Hilfe des zweiten Fickschen Gesetzes kann die Zeit- und Ortsabhängigkeit der Konzentration der diffundierenden Teilchen c_i im Festkörper bestimmt werden. Dies ist möglich, da das zweite Ficksche Gesetz unter Berücksichtigung von Randbedingungen analytisch gelöst werden kann. Für diese Arbeit sind zwei analytische Lösungen relevant.

Zum einen die Lösung für ein System, in dem die Probe im Kontakt mit einem Gasreservoir steht, in welchem die diffundierende Spezies angereichert vorliegt und die Diffusion über einen Oberflächenaustausch zwischen dem Gasreservoir und der Probe erfolgt. In diesem Fall ist die Teilchenstromdichte j_i durch die Oberfläche direkt proportional zur Änderung der Differenz von der Konzentration der diffundierenden Spezies in der Gasphase $c_{i,\text{gas}}$ und der Konzentration an der Oberfläche $c_{i,x=0}(t)$. Der Oberflächenaustauschkoeffizient der Spezies i (k_i) erfüllt in dieser Gleichung die Funktion einer Proportionalitätskonstante.

$$j_i = -D_i \left. \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = k_i (c_{i,\text{gas}} - c_{i,x=0}(t)) \quad (1.7)$$

Eine analytische Lösung der Diffusionsgleichung in einem halbumendlichen Medium mit Oberflächenlimitierung mit $h = (k^*/D^*)$ [8] ist in Gleichung 1.8 gegeben. Sie kann angewen-

1.2| Diffusion

det werden, wenn der ursprüngliche Isotopenanteil in der Probe konstant ist ($n(x \geq 0, t = 0) = n_{bg}$), die Probenabmessung deutlich größer ist als die Länge des Diffusionsprofils ($n(x = \infty, t > 0) = n_{bg}$) und die Stoffmenge des Isotops in der Gasphase deutlich größer ist als die mit der Probe ausgetauschte Stoffmenge und somit für das ganze Experiment als konstant angenommen werden kann ($c_g(t) = \text{const}$).

$$n_r^* = \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D^*t}} - \exp(hx + h^2D^*t) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D^*t}} + h\sqrt{D^*t} \right) \quad (1.8)$$

Eine weitere Lösung gilt für ein System, in dem auf eine Probe eine Schicht aufgetragen wird, in welcher die diffundierende Spezies angereichert vorliegt. Zwischen der Probe (Bulk-Probe) und der Schicht besteht keine Diffusionsbarriere, so dass die Teilchen ungehindert diffundieren können. Je nach Dicke der Schicht, gibt es verschiedene analytische Lösungen für dieses System. In unserem Fall kann die sogenannte Thick-Film Lösung [9] angewendet werden. Diese Lösung gilt für großen Schichtdicken und kann verwendet werden, wenn die Schichtdicke und die Ausdehnung des Diffusionsprofils in der selben Größenordnung sind.

$$n_r^* = \frac{n_0}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x+d}{\sqrt{4Dt+4\sigma^2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-d}{\sqrt{4Dt+4\sigma^2}} \right) \right) \quad (1.9)$$

In Gleichung 1.9 beschreibt d die Schichtdicke, n_0 einen Vorfaktor und σ den so genannten Ionenstrahl-Durchmischungs-Parameter.

1.3 Mayenit

Mayenit ist eine Calcium-Aluminium-Oxid-Phase und als ein Hauptbestandteil der Mischverbindung Zement bekannt. Es besitzt ein CaO zu Al₂O₃ Verhältnis von 12 zu 7 (C12A7) und die Summenformel Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Mayenit koexistiert mit den beiden Nebenphasen CA (CaAl₂O₄; Krotit) und C3A (Ca₃Al₂O₆) [10]. Der Name Mayenit leitet sich von der Stadt Mayen in der Eifel ab, in deren Nähe Mayenit im Jahre 1964 erstmals als reines Mineral von Hentschel [11] entdeckt wurde.

1.3.1 Struktur

Bereits im Jahr 1936 bestimmten Büssen *et al.* [12] die Struktur und Zusammensetzung des Mayenits. Der erster Strukturvorschlag wurde in den 70er und 80er Jahren von Bartel *et al.* [13] und Christensen *et al.* [14] weiter verfeinert.

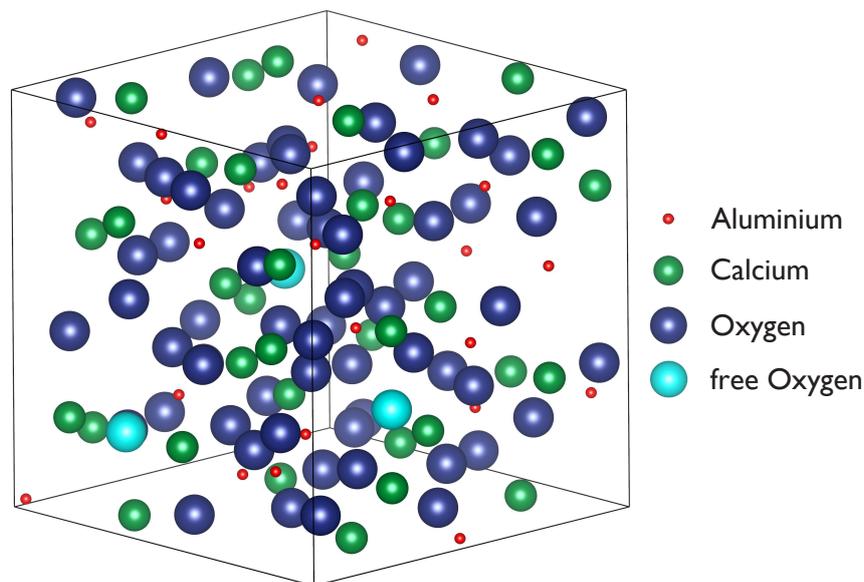


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Elementarzelle von Mayenit Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Die Elementarzelle besteht aus zwei Formeleinheiten und besitzt einen Gitterparameter von 11,98 Å.

Mayenit kristallisiert in einem kubischen System mit der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ und einem Gitterparameter von 11,98 Å. Die Elementarzelle von Mayenit besteht aus 2 Formeleinheiten und besitzt die Summenformel Ca₂₄Al₂₈O₆₆ (Abbildung 1.8). Vereinfacht kann die Struktur als ein Gitter aus allen Calcium- und Aluminiumionen und 64 Sauerstoffionen beschrieben

1.3| Mayenit

werden. In diesem Gitter sind die Metallionen über die Sauerstoffionen miteinander verbunden und jeweils tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniert.

Die Ionen sind in dem oben genannten Gitter so angeordnet, dass pro Elementarzelle 12 Käfige mit einem Durchmesser von 5 Å bis 6 Å gebildet werden. Abbildung 1.9 zeigt zwei solcher Käfige, die über einen Sechsring bestehend aus einem Calcium-, zwei Aluminium- und drei Sauerstoffionen miteinander verbunden sind.

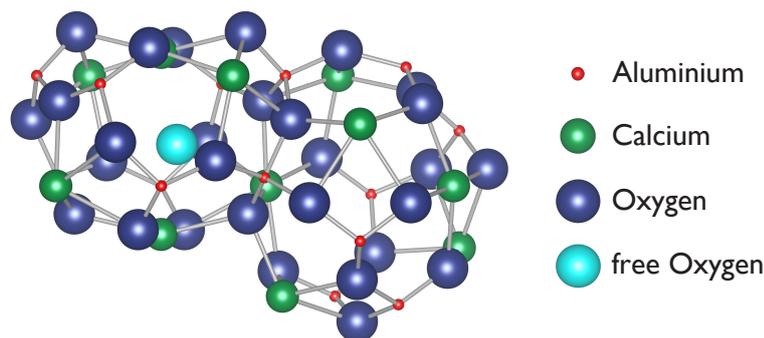


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung der Käfigstruktur von Mayenit. Der linke Käfig ist mit einem freien Sauerstoffion O^{2-} besetzt; der rechte ist nicht besetzt.

In dieser Abbildung ist zudem noch eine weitere Besonderheit der Mayenitstruktur zu erkennen. Das Gitter, bestehend aus den 12 Käfigen, besitzt die Formel $[Ca_{12}Al_{14}O_{32}]^{2+}$ und weist somit eine zweifach positive Ladung auf. Diese Ladung wird durch das letzte Sauerstoffion O^{2-} neutralisiert. Diese Sauerstoffionen besetzten statistisch verteilt $1/6$ der Käfige. Sie sind nicht Teil der Gitterstruktur und werden als freie Sauerstoffionen bezeichnet.

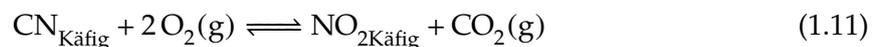
1.3.2 Substitution des freien Sauerstoffs

Die freien Sauerstoffionen sind von besonderem Interesse, da sie leicht substituiert werden können und eine hohe Mobilität besitzen. Bereits im Jahr 1964 konnten Jeevaratham *et al.* [15] zeigen, dass die Sauerstoffionen durch andere Anionen wie zum Beispiel Fluorid und Chlorid substituiert werden können. Die Sauerstoffionen können teilweise oder auch vollständig substituiert werden. Dabei wird ein freies Sauerstoffion O^{2-} durch zwei einfach geladene Kationen substituiert, wodurch sich die Anzahl der besetzten Käfige erhöht.

Neben der Substitution durch Halogene kann auch Stickstoff in die Käfige eingebaut werden. Polfus *et al.* [16] beschrieben die Reaktion des freien Sauerstoffions mit Ammoniak bei der freie Sauerstoffionen durch NH_2^- substituiert werden (Gleichung 1.10).



Boysen *et al.* [17–19] konnten diese Struktur durch Neutronenbeugungsexperimente bestätigen. 2014 konnten Schmidt *et al.* [20] die Existenz einer weiteren Stickstoffspezies (NO_2^-), welche durch die Reaktion von Sauerstoff mit Cyanid gebildet wird, nachweisen (Gleichung 1.11).



Neben diesen Fremdionen kann das freie Sauerstoffion O^{2-} auch durch andere Sauerstoffspezies substituiert werden. Jeevaratham *et al.* [15] beschrieben bereits 1964 die Substitution durch OH^- . Diese freie Sauerstoffspezies bildet sich reversibel durch die Reaktion mit Wasser nach der folgenden Gleichung:



Der Einbau von Wasser wurde von Nurse *et al.* [21], Strandbakke *et al.* [22], Eufinger *et al.* [23] und Hayashi *et al.* [24, 25] genauer untersucht. Hayashi *et al.* untersuchten die Thermodynamik und Kinetik der Reaktion und konnten auf Basis von Sättigungskurven aus Elektronenspinresonanz-Spektroskopie-Messungen (EPR) zeigen, dass der freie Sauerstoff O^{2-} bei niedrigen Temperaturen vollständig substituiert wird, wohingegen bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte liegt (vgl. Gleichung 1.12) und keine Substitution auftritt. Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist sowohl von der Temperatur als auch von der Wasseraktivität der Atmosphäre abhängig. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 1.10 beispielhaft für zwei Wasseraktivitäten abgebildet.

Eufinger *et al.* [23] konnten die thermodynamischen und kinetischen Daten für die Reaktion von Mayenit mit Wasser von Hayashi *et al.* durch Messung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Wasserpartialdruck bei konstanter Temperatur bestätigen. Zudem konnten sie durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in verschiedene trockenen

1.3| Mayenit

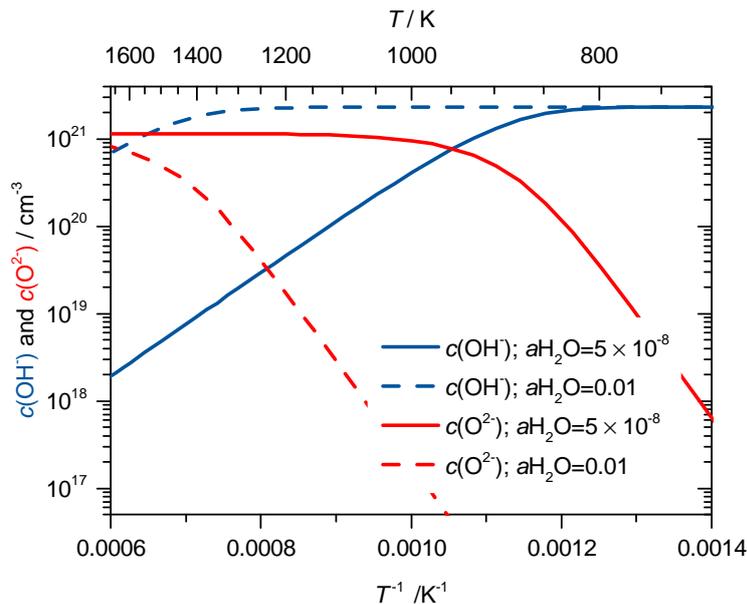


Abbildung 1.10: Auftragung der Konzentration an OH^- Ionen in Mayenit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wasseraktivität der Atmosphäre. Nach Daten von Hayashi *et al.* [25]

Atmosphären (Luft, Sauerstoff und Argon) zeigen, dass sich Mayenit unter trockenen Bedingungen in einem Temperaturbereich zwischen 1323 K und 1473 K irreversibel zersetzt. Sie schlossen daher, dass die Hydroxidionen einen stabilisierenden Effekt auf die Mayenitstruktur haben und die für die Zersetzung verantwortliche Calciumdiffusion verlangsamen.

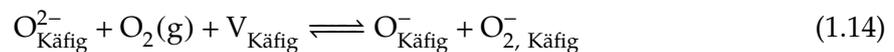
Lee *et al.* [26] konnten, wie bereits von Irvine *et al.* [27] beschrieben, durch Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass die ionische Leitfähigkeit durch den Einbau von Wasser, wodurch immobile Hydroxidionen eingebaut werden, verringert wird. Zudem beobachteten Lee *et al.* einen sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit in mit Wasser gesättigten Mayenit und erklärten diesen Anstieg durch eine Verschiebung des nachfolgenden Gleichgewichts zur Seite des freien Sauerstoffs und der Protonen:



Neben der Hydratisierung kann beobachtet werden, dass sich abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffaktivität die Sauerstoffstöchiometrie in Mayenit ändert. Unter stark reduzierenden Bedingungen wird der freie Sauerstoff O^{2-} vollständig ausgebaut und durch Elektronen ersetzt. Die so gebildete Verbindung wird als Elektrid bezeichnet und besitzt im Gegensatz zum stöchiometrischen Mayenit eine hohe elektronische Leitfähigkeit. [28–34]

Neben dieser Sauerstoffunterstöchiometrie kann auch eine Überstöchiometrie beobachtet werden. Hosono *et al.* [35] konnten bereits 1986 durch EPR-Messungen die Existenz von O^- Ionen in den Käfigen nachweisen. Da die Konzentration mit steigender Temperatur abnahm schlossen sie darauf, dass die O^- Ionen in enger Beziehung mit den freien Sauerstoffionen O^{2-} stehen müssen.

Hayashi *et al.* [36] veröffentlichten 2004 auf Basis vorheriger Daten eine Gleichgewichtsreaktion zur Bildung von O^- und O_2^- aus Sauerstoff der Luft und O^{2-} (Gleichung 1.14) und konnten anhand von EPR-Messungen und thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen die Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Reaktion bestimmen.



Der Reaktionsmechanismus basiert auf der Beobachtung, dass die O^- Ionen in einem Verhältnis von 1 zu 1 mit den O_2^- Ionen vorliegen [37]. Zudem wurde beobachtet, dass Mayenit beim Erhitzen an Masse verliert [38]. Der Gewichtsverlust ist äquivalent zur Masse der O^- Ionen und entspricht dem Massenverlust durch Desorbition des Sauerstoffs. Die Reaktion weist eine starke Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit auf, die sich in einem Sauerstoffaktivitätsbereich von 10 mbar bis 1 bar in einer deutlichen Verschiebung des Gleichgewichts im Bereich zwischen 773 K und 1073 K bemerkbar macht.

Des Weiteren wurde auch der Einfluss der Besetzung der Käfige auf die Käfigstruktur untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich die Struktur eines unbesetzten und eines besetzten Käfigs deutlich unterscheiden. Zudem hat auch die Spezies, welche den Käfig besetzt, einen Einfluss auf die Käfigstruktur. Die Käfigstruktur für einen unbesetzten und einen mit O^{2-} Ionen bzw. OH^- besetzten Käfig sind in Abbildung 1.11 abgebildet.

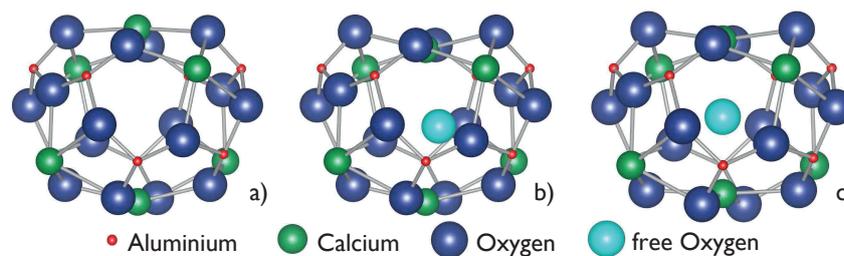


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung a) eines unbesetzten Käfigs, b) eines mit O^{2-} besetzten Käfigs und c) eines mit OH^- besetzten Käfigs. Zu beachten ist die Position der freien Sauerstoffspezies und die Verschiebung der beiden Calciumionen, durch welche die S_4 Symmetrieachse verläuft.

1.3| Mayenit

Der unbesetzte Käfig ist unverzerrt und weist eine S_4 Symmetrieachse auf, welche durch die beiden zentralen Calciumionen verläuft. Ist der Käfig mit einem freien Sauerstoffion (O^{2-}) besetzt, tritt eine Verzerrung der Struktur auf. Das freie Sauerstoffion O^{2-} befindet sich nicht im Zentrum des Käfigs, sondern besetzt eine Position die deutlich vom Zentrum des Käfigs sowohl entlang als auch senkrecht zur Symmetrieachse verschoben ist. Zudem wird das Calciumion welches den größeren Abstand zum freien Sauerstoffion aufweist um 0.69 \AA in Richtung des Mittelpunkts des Käfigs verschoben. [39, 40] Für einen mit einem Hydroxidion besetzten Käfig ergibt sich eine andere Verzerrung. Das Hydroxidion befindet sich im Zentrum des Käfigs und die Position der beiden Calciumionen, die auf der Symmetrieachse liegen, sind jeweils um 0.46 \AA zum Mittelpunkt des Käfigs verschoben. [40, 41]

1.3.3 Kationensubstitution

Über die Kationensubstitution ist im Vergleich zur Substitution der freien Sauerstoffspezies nur wenig bekannt. Irvine und West [27] konnten 1990 polykristallines Mayenit herstellen und analysieren, in welchem Aluminiumionen durch maximal 0.66 mol\% Zink und oder 0.33 mol\% Phosphor substituiert wurden. Für diese Proben wurde im Vergleich zu reinem Mayenit eine Aufweitung der Gitterstruktur von unter 0.1% und eine geringfügig niedrigere Leitfähigkeit bei leicht erhöhter Aktivierungsenergie bestimmt. 2014 konnten Ebbinghaus *et al.* [42] zudem durch Leitfähigkeitsmessungen und Röntgenbeugungsexperimente an Eisen dotiertem Mayenit zeigen, dass sich sowohl die Leitfähigkeit als auch die strukturellen Parameter wie die Gitterkonstante im untersuchten Dotierungsbereich analog zu den Experimenten von Irvine und West [27] verhalten und somit weitestgehend unabhängig von der Dotierung sind. [42] Des Weiteren ist bekannt, dass die Aluminiumionen in Mayeniteinkristallen durch Nickel, Kupfer [43] und Iridium [44] ersetzt werden können. Allerdings ist auch dies nur in einer Größenordnung von einigen mol\% möglich, so dass man eher von einer Dotierung als von einer Substitution sprechen kann. Dagegen konnte die Substitution der Calciumionen bisher nur von Dong *et al.* [45] in Form der Bildung von Strontium-Mayenit beobachtet werden.

1.3.4 Defektstruktur in Mayenit

Ein Defektmodell für reines Mayenit wurde von Lee *et al.* [26] entwickelt. Das Modell beruht auf der Annahme, dass das $[\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]^{2+}$ Gitter (FW) des Mayenits als doppelt positiv geladener pseudo-Donor $\text{D}_{\text{FW}}^{**}$ und die 6 Käfige als neutrale Zwischengitterplätze V_i^{\times} definiert werden. Die freien Sauerstoffionen in den Käfigen werden als doppelt negativ geladene Zwischengitterionen O_i'' definiert. Im thermischen Gleichgewicht ist die Bildung von Anti-Frenkel-Defekten möglich. Das heißt ein Gittersauerstoff Ion $\text{O}_\text{O}^{\times}$ verlässt seinen Platz, besetzt einen benachbarten freien Käfig O_i'' und hinterlässt eine Sauerstoffleerstelle V_O^{**} . Durch thermische Anregung können zudem Elektronen-Elektronenloch-Paare (n, p) gebildet werden. Für die Ladungsneutralitätsgleichung ergibt sich damit:

$$2 [\text{D}_{\text{FW}}^{**}] + 2 [\text{V}_\text{O}^{**}] + p = 2 [\text{O}_i''] + n \quad (1.15)$$

Die elektronische Defektkonzentration kann durch die Sauerstoff-nicht-Stöchiometrie (δ) als $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-\delta}$ definiert werden. In der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung ($\delta = 0$) wird die positive Ladung des Gitters durch die zweifach negativ geladen Sauerstoffionen O_i'' , die 1/6 der Käfige besetzen, kompensiert $[\text{D}_{\text{FW}}^{**}] = [\text{O}_i'']$. Unter reduzierenden Bedingungen verschiebt sich die Majoritätsfehlordnung über $e' = [\text{D}_{\text{FW}}^{**}]$ nach $[\text{V}_\text{O}^{**}] = [e']$, wohingegen sie unter den oxidieren Bedingungen bei $[\text{O}_i''] = [h^{\bullet}]$ liegt. Die Konzentrationen der Ladungsträger sind als Funktion der Sauerstoffaktivität in Abbildung 1.12 aufgetragen.

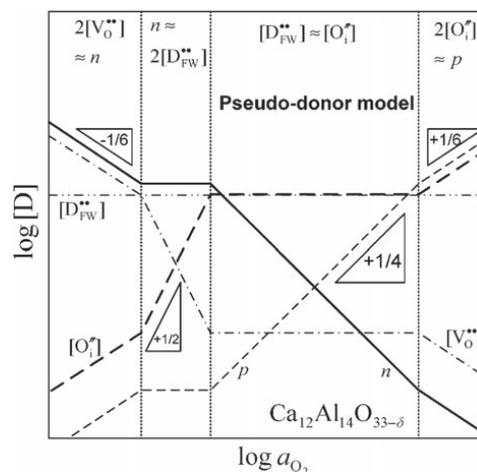


Abbildung 1.12: Brouwer Diagramm von $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-\delta}$. Auftragung der Konzentrationen der Ladungsträger als Funktion der Sauerstoffaktivität. Entnommen aus [26]

1.3| Mayenit

1.3.5 Diffusion in Mayenit

Im Jahre 1988 berichteten Lacerda *et al.* erstmals von einer hohen Ionenleitfähigkeit in Mayenit, die durch Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen bestimmt und der Diffusion der Sauerstoffionen zugeordnet wurde. Die Sauerstoff Ionenleitfähigkeit liegt nur um eine Größenordnung unter der Leitfähigkeit des bekannten Ionenleiters Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ).

Diese Beobachtungen konnten im folgenden mehrfach belegt werden [27,46] und 2009 veröffentlichten Lee *et al.* [26] ausführliche Ergebnisse zu Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen in Mayenit und konnten mit Hilfe dieser und weiterer Daten ein Defektmodell für Mayenit aufstellen (siehe Abschnitt 1.3.4).

Im selben Jahr führten Kilo *et al.* [47] $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperimente an Mayenit mit anschließender Analyse der Diffusionsprofile durch SIMS durch. Mit diesen Experimenten wurden erstmals die Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in Mayenit direkt bestimmt. Die gemessenen Profile wiesen überraschender Weise zwei unterschiedliche Features auf: Eine starke Abnahme des ^{18}O Isotopenanteils an der Oberfläche im Bereich von einigen Nanometern und anschließend eine sehr langsame Verringerung bis auf den Hintergrundwert, der sich über mehrere Mikrometer erstreckte. Kilo *et al.* erklärten diese beiden Merkmale durch die langsame Diffusion der Gittersauerstoff Ionen (Abnahme auf den ersten Nanometern) und die Diffusion der freien Sauerstoffionen (langsame Abnahme). Für den Diffusionsprozess der freien Sauerstoffspezies gingen sie von einem Interstitialcy Mechanismus aus, wobei sie bei niedrigen Temperaturen auch einen Interstitial Mechanismus in Erwägung zogen und somit den Mechanismus nicht eindeutig bestimmen konnten.

Die zwei theoretisch möglichen Diffusionsmechanismen für die freien Sauerstoffionen sind in Abbildung 1.13 dargestellt. Bei der Interstitial Diffusion springt das freie Sauerstoff direkt von einem Käfig in einen benachbarten Käfig. Dies ist möglich, da die Käfige durch so genannte Fenster, bestehend aus einem Sechsring aus einem Calcium-, zwei Aluminium- und drei Sauerstoffionen und einem Durchmesser von 3.7 \AA , miteinander verbunden sind.

Dagegen sind bei der Interstitialcy Diffusion der freien Sauerstoffionen auch die Gittersauerstoffionen involviert. Das freie Sauerstoffion stößt ein Gittersauerstoffion des Fensters von seinem Platz und besetzt diesen. Das vorherige Gittersauerstoffion wird dadurch in einen benachbarten Käfig gestoßen und wird zu einem freien Sauerstoffion.

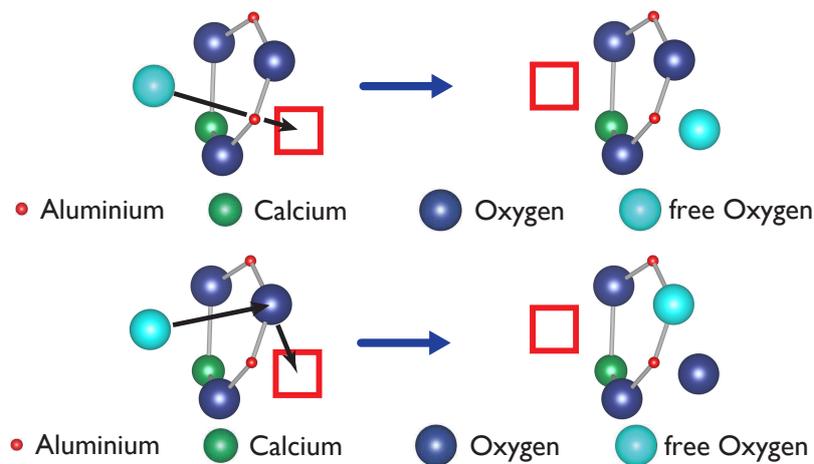


Abbildung 1.13: Schematische Darstellung der möglichen Diffusionspfade: *oben*: Interstitial Diffusionspfad. Das freie Sauerstoffion springt direkt von einem Käfig in den nächsten. *unten*: nicht kollinearer Interstitialcy Diffusionspfad. Das freie Sauerstoffion stößt ein Gittersauerstoffion von seinem Platz. Das Gittersauerstoffion wird in nächsten Käfig zu einem freien Sauerstoffion.

Die Frage, welcher der genannten Diffusionsmechanismen der energetisch günstigste ist, haben Sushko *et al.* [39] und Hosono *et al.* [48] durch MD und DFT-Rechnungen an Mayenit untersucht. Dafür berechneten Sushko *et al.* [39] die Aktivierungsenthalpie für vier möglichen Diffusionspfade. Diese vier Diffusionspfade ergeben sich, da es für den Interstitialcy Mechanismus aufgrund der unterschiedlichen Konfiguration der drei Sauerstoffionen des Rings auch drei unterschiedliche Aktivierungsenthalpien ΔH gibt. Die Ergebnisse von Sushko *et al.* [39] sind in Tabelle 1.1 aufgelistet. Diese zeigen, dass der Interstitialcy Diffusionsmechanismus energetisch deutlich günstiger als der Interstitial Mechanismus ist. Der Interstitialcy Mechanismus verläuft dabei über einen Übergangszustand, bestehend aus einer O_2^n Spezies aus dem Gittersauerstoffion und dem freien Sauerstoffion.

Tabelle 1.1: Mit MD berechnete Aktivierungsenthalpie der verschiedenen Diffusionswege für O^{2-} nach [39].

Diffusionsweg	$\Delta H / \text{eV}$
Interstitial	1.7
Interstitialcy über O(1)	1.9
Interstitialcy über O(2)	1.2
Interstitialcy über O(3)	1.0

1.3| Mayenit

Neben dem Diffusionspfad der freien O_2^- Ionen haben Hosono *et al.* [48] ebenfalls die Diffusionspfade der freien O^- Ionen untersucht. Auch für diese Spezies besitzt der Interstitialcy Mechanismus die geringste Aktivierungsenthalpie, wobei die Energie des niedrigsten Pfades für die Diffusion des O^- Ions nur halb so groß ist wie für die Interstitialcy Diffusion des O_2^- Ions.

Der Interstitialcy Mechanismus wird auch durch Ergebnisse aus Micro-Raman-Spektroskopie-Messungen von Kajihara *et al.* [49] bestätigt. Kajihara *et al.* führten Micro-Raman Messungen an Proben, an denen im Vorfeld ein $^{18}O/^{16}O$ Isotopenaustausch durchgeführt wurde, durch und konnten zeigen, dass der ^{18}O Isotopenanteil im Gitter identisch zu dem der freien Sauerstoffspezies ist. Das bedeutet, dass der Austausch zwischen den freien Sauerstoffionen und den Gittersauerstoffionen leicht möglich sein muss, was nur durch den Interstitialcy Mechanismus gegeben ist.

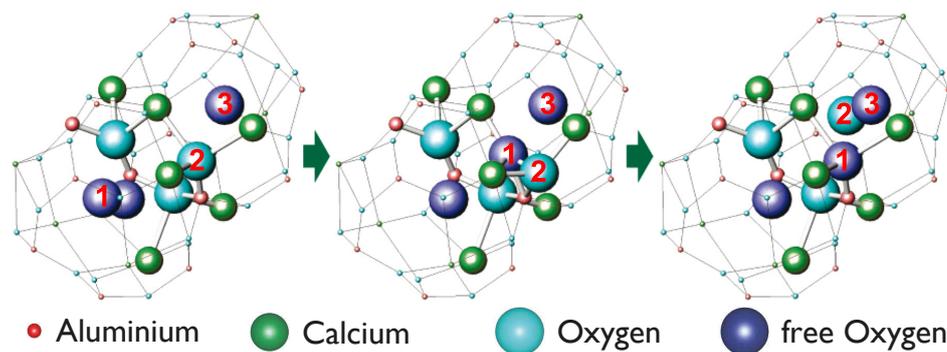


Abbildung 1.14: Schematische Darstellung des Interstitialcy Diffusionspfades für die Diffusion von O_2^- . Das freie Sauerstoffion O_2^- wird gespalten und das eine Sauerstoffatom bildet mit einem Gittersauerstoffion eine O_2^n Übergangsspezies, bevor es mit einem weiteren freien Sauerstoffion ein neues O_2^- bildet. Entnommen aus [49].

Dieser Diffusionsmechanismus ist beispielhaft für die O_2^- Ionen in Abbildung 1.14 abgebildet. Das freie Sauerstoffion O_2^- wird gespalten und ein Sauerstoffatom (1) bildet mit einem Gittersauerstoffion (2) im Übergangszustand die molekulare O_2^n Sauerstoffspezies. Das ursprünglich freie Sauerstoffion (1) nimmt anschließend den Gitterplatz ein und das ehemalige Gittersauerstoffion (2) wandert in den benachbarten Käfig und bildet mit einem anderen freien Sauerstoffion wieder ein freies O_2^- Ion.

1.4 Motivation

Mayenit scheint aufgrund der genannten Eigenschaften für den Einsatz in einer Reihe von technischen Anwendungen interessant zu sein. Dabei ist von besonderem Interesse, dass es sich bei Mayenit um eine Verbindung handelt, die ausschließlich aus den Hauptgruppen-Elementen Calcium, Aluminium und Sauerstoff besteht, wodurch eine ausreichende und kostengünstige Versorgung gewährleistet ist. Mögliche Einsatzgebiete liegen z.B. in der Katalyse als Katalysator in Oxidations- und Reduktionsreaktionen [50,51], in der Photovoltaik als transparentes leitfähiges Oxid [52] und als Ionenleiter in Brennstoffzellen, in denen Mayenit, aufgrund der oben genannten hohen ionischen und niedrigen elektronischen Leitfähigkeit, ein Alternative zu YSZ darstellen könnte.

Für den Einsatz in den oben genannten Prozessen ist ein umfassendes Verständnis der Diffusionsprozesse in Mayenit von entscheidender Bedeutung. Allerdings beschränken sich die bisherigen Forschungsergebnisse weitestgehend auf die Strukturanalyse, Leitfähigkeitsmessungen und die Untersuchung der Substitution der freien Sauerstoffionen. Daten zur Mobilität und Diffusion der Elemente sind nur spärlich, in Form von DFT-Kalkulationen für die Sauerstoffdiffusion der freien Sauerstoffspezies O^{2-} , oder gar nicht, für die Kationendiffusion, vorhanden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein besseres Verständnis der Diffusionsprozesse von Sauerstoff und Calcium in Mayenit zu erlangen und Diffusionskoeffizienten für die Sauerstoff- und Calciumdiffusion in Mayenit zu bestimmen. Dazu wurden $^{18}O/^{16}O$ bzw. $^{42}Ca/^{40}Ca$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit-Einkristallen durchgeführt und die Isotopenprofile anschließend mit Hilfe von Sekundärionen-Massenspektrometrie analysiert. Durch Anfitzen analytischer Lösungen der Diffusionsgleichung und Simulation der Profile konnten die Diffusionskoeffizienten D_O^* und D_{Ca}^* sowie, für die Sauerstoffaustauschexperimente, der Oberflächenaustauschkoeffizient k_O^* bestimmt und Abhängigkeiten von der Temperatur, der Sauerstoff- und Wasseraktivität ermittelt werden. Neben den Eigenschaften in reinem, undotiertem Mayenit sollte der Einfluss der Kationendotierung auf die Sauerstoffdiffusion untersucht werden. Dazu wurde ein $^{18}O/^{16}O$ Isotopenaustauschexperiment an einem undotierten und je einem mit 1 mol% Eisen bzw. 1 mol% Nickel dotierten Mayeniteinkristall durchgeführt und die bestimmten Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten direkt mit einander verglichen.

2 Methoden

2.1 Isotopenaustauschexperimente

Isotopenaustauschexperimente sind eine einfache und elegante Möglichkeit Tracerdiffusionsprofile in Festkörpern zu erzeugen und daraus Tracerdiffusionskoeffizienten zu bestimmen. Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Arten von Experimenten, die sich in der Form, in welcher der Tracer angeboten wird, unterscheiden. Der Tracer kann entweder in der Gasphase vorliegen oder in Form einer isotonenangereicherten Dünnschicht auf der Probenoberfläche aufgetragen sein.

Im Folgenden soll der allgemeine Ablauf von Isotopenaustauschexperimenten für beide Möglichkeiten erläutert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Anlagen und Parameter werden im experimentellen Teil der Arbeit beschrieben.

2.1.1 Equilibrierung

Bevor der Isotopenaustausch durchgeführt werden kann, wird die Probe in das chemische Gleichgewicht der experimentell gewählten thermodynamischen Bedingungen gebracht. Dazu wird die Probe für eine Zeit t_{eq} bei der selben Temperatur T und Atmosphäre (Aktivität und elementare Zusammensetzung) des Experimentes ausgeheizt. Die Zeit wird dabei mindestens 10 mal so groß gewählt wie die Austauschzeit t des Isotopenaustauschexperimentes. In keramischen Festkörpern ist die chemische Diffusion im allgemeinen um Größenordnungen schneller wie die Tracerdiffusion. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich die Probe nach dem Equilibrieren im Gleichgewicht befindet und alle elektrochemischen Gradienten gleich null sind. Dieser Zustand kann durch ein schnelles Abkühlen der Probe "eingefroren" werden. Im anschließend durchgeführten Isotopenaustauschexperiment liegt somit

2.1| Isotopenaustauschexperimente

ausschließlich ein Gradient des Tracers vor, wodurch nur die Diffusion des Tracers zu beobachten ist. Ein weiterer positiver Effekt des Equilibrierens ist, dass Defekte in der Struktur ausgeheilt werden können (vgl. Abschnitt 1.1). Eine equilibrierte Probe, die sich im thermischen Gleichgewicht befindet, ist schematisch in Abbildung 2.1 abgebildet. Der Prozess der Equilibrierung ist für alle Isotopenaustauschexperimente identisch.

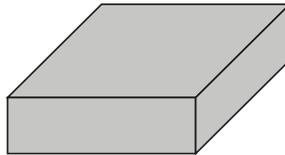


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Probe nach der Equilibrierung. Die Probe befindet sich überall im thermischen Gleichgewicht und besitzt eine homogene Zusammensetzung.

2.1.2 Isotopenaustausch mit Tracern aus der Gasphase

Der Isotopenaustausch mit Tracern aus der Gasphase soll beispielhaft am $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustausch erläutert werden. Die Probe wird dabei bei gleicher Temperatur T und Sauerstoffaktivität a_{O_2} wie bei der Equilibrierung erhitzt. Im Gegensatz zur Equilibrierung ist das verwendete Sauerstoffgas mit einer definierten Menge an ^{18}O angereichert. Während des Austausches wird nun genau so viel ^{18}O in die Probe eingebaut, wie ^{16}O aus der Probe austritt. Die Summe der Stoffmengen aller Sauerstoffisotope in der Probe und der Gasphase bleibt somit konstant und es liegt keine chemische Diffusion vor. Durch schnelles Abkühlen der Probe wird auch hier das Isotopenverhältnis in der Probe eingefroren. In Abbildung 2.2 ist eine ausgetauschte Probe schematisch abgebildet.

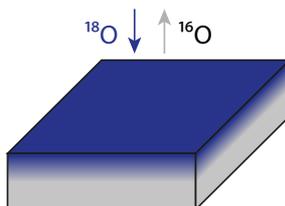


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Probe nach dem Isotopenaustausch mit einem Tracer aus der Gasphase. ^{18}O wird aus der Gasphase in die Probe eingebaut und gleichzeitig verlässt die selbe Menge an ^{16}O die Probe und geht in die Gasphase über.

Der tatsächlich ablaufende Prozess ist ein komplexer Vorgang und die einzelnen Elementarreaktionen können nicht anhand dieser Experimente bestimmt werden. Der Isotopenaustausch kann formal in zwei Schritte unterteilt werden, den Einbau bzw. Ausbau des Sauerstoffs und den Transport im Material selber. Der Einbau läuft dabei vereinfacht in der Form ab, dass molekularer Sauerstoff aus der Gasphase an der Oberfläche adsorbiert, zu elementarem Sauerstoff dissoziiert und mit Elektronen aus dem Material zu Sauerstoffionen reduziert wird. Diese Sauerstoffionen besetzen anschließend eine Sauerstoffleerstelle in der ersten Atomlage und können aufgrund des Gradienten der Tracerkonzentration im Material in dieses hinein diffundieren. [53,54]

Die einzelnen Reaktionsschritte sind in vielen Fällen nicht genau bekannt. Für den gesamten Prozess des Sauerstoffeinbaus hat Maier [55] ein reaktionskinetisches Modell erstellt. Dabei wird der Prozess des Einbaus mit einem kinetischen Ansatz als Abfolge von Teilschritten beschrieben. Der langsamste Teilschritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Alle anderen Teilreaktionen befinden sich quasi im Gleichgewicht. Erfolgt die Diffusion, wie oben beschrieben, durch atomare Spezies ergibt sich der nachfolgende Ansatz mit j^* dem Fluss des Tracers, n_g^* dem Isotopenanteil in der Gasphase, n_s^* dem Isotopenanteil an der Oberfläche des Festkörpers und k^* dem Oberflächenaustauschkoeffizienten, der die effektive Geschwindigkeit des Einbaus beschreibt.

$$j^* = k^* (n_g^* - n_s^*) \quad (2.1)$$

2.1.3 Isotopenaustausch mit Tracern aus einer Dünnschicht

Der Isotopenaustausch mit Tracern aus einer Dünnschicht unterscheidet sich deutlich von dem Austausch mit Tracern aus der Gasphase. Dies betrifft sowohl den experimentellen Ablauf, als auch die atomaren Prozesse. Vor dem Austausch selber muss die isotopenangereicherte Dünnschicht (in diesem Fall handelt es sich um eine Mayenitschicht, in der das ^{42}Ca Isotop in angereicherter Form vorliegt) auf der Probe aufgetragen werden. Dies kann zum Beispiel durch Pulsed Laser Deposition (PLD) [56] oder, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, durch Spin-Coating geschehen.

2.1| Isotopenaustauschexperimente

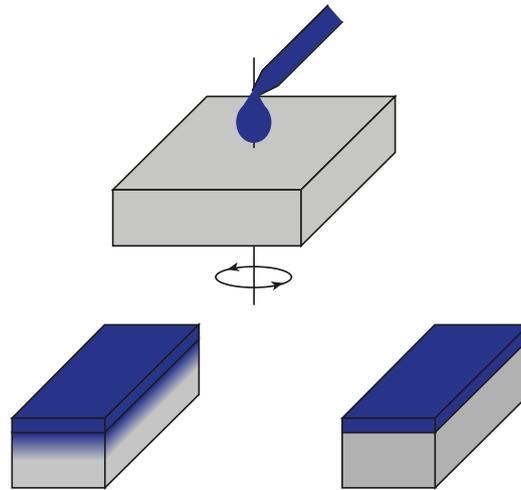


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Isotopenaustauschexperiments mit einem Tracer aus einer Dünnschicht. *oben*: Synthese einer Dünnschicht durch Spin-Coating. *unten*: Probe nach dem Isotopenaustausch mit einem Tracer aus einer Dünnschicht und zum Vergleich eine nicht behandelte Probe.

Anschließend wird die Probe geteilt und mit einer Hälfte wird der Isotopenaustausch bei gleicher Temperatur T und Sauerstoffaktivität a_{O_2} wie bei der Equilibrierung durchgeführt. Dabei diffundiert der Tracer (^{42}Ca) aus der Dünnschicht in die Probe und gleichzeitig diffundiert auch das in der Probe am häufigsten vorhandene ^{40}Ca Isotop aus der Probe in die Dünnschicht. Dieser Vorgang wird als Interdiffusion bezeichnet. Die Interdiffusion hängt ausschließlich vom Tracerdiffusionskoeffizienten der beteiligten Spezies ab und wird nicht durch eine Einbaureaktion oder Raumladungszone [57] an der Oberfläche / Grenzschicht (vgl. Abschnitt 2.1.2) limitiert. Die nicht ausgetauschte Hälfte der Probe wird für die weitere Analyse zur Bestimmung der Startbedingungen benötigt.

2.1.4 Analyse

Die Austauschexperimente können sowohl *in situ* als auch *ex situ* analysiert werden. Zur *in situ* Analyse kann die Gasphasen-Massenspektrometrie [58,59] (bei der die Änderung der Zusammensetzung der Atmosphäre analysiert wird) als auch die thermogravimetrische Analyse [60,61] (Messung der Massenzunahme bzw. des Massenverlustes der Probe bei Änderung der Bedingungen) verwendet werden. Die Proben werden in diesem Fall bei der Analyse nicht zerstört oder verändert.

Als Analysemethoden zur *ex situ* Analyse bieten sich die Nukleare Reaktionsanalyse (NRA) [62] (Analyse der Kernreaktionen im Material durch Beschuss mit einem Ionenstrahl) und die in dieser Arbeit verwendete Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) [63,64] an, welche im Abschnitt 2.2 genauer erläutert wird. Die Proben werden bei den genannten Analysemethoden partiell zerstört und verändert. Dafür haben diese Analyseverfahren den Vorteil, dass die Isotopenanteile in der Probe orts- und tiefenaufgelöst bestimmt werden können und es somit möglich ist ein Diffusionsprofil aufzunehmen.

Durch ein schnelles Abkühlen der Proben nach dem Austausch kann gewährleistet werden, dass die Isotopenanteile in der Probe "eingefroren" werden, da die Teilchenbeweglichkeit stark temperaturabhängig ist und mit abnehmender Temperatur um Größenordnungen langsamer wird. Somit kann im Allgemeinen davon ausgegangen werden, dass bei Raumtemperatur kein Austausch und keine Diffusion mehr stattfinden. Daher kann auch bei einer späteren *ex situ* Analyse das am Ende des Austauschs vorliegende Diffusionsprofil analysiert werden. Eine Probe mit einem Krater, der bei einer Tiefenprofil SIMS Messung entsteht, und ein daraus resultierendes Tracerdiffusionsprofil sind in Abbildung 2.4 abgebildet.

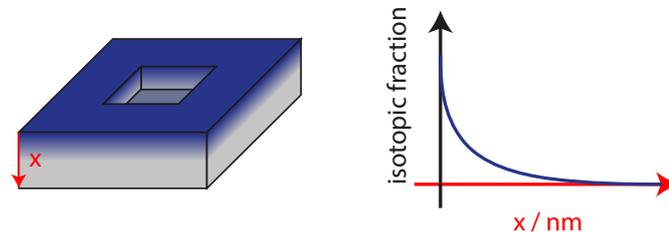


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer analysierten Probe mit SIMS Krater und eines daraus bestimmten Tracerdiffusionsprofils.

2.2| Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

2.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist eine leistungsstarke Methode zur Analyse von Oberflächen und oberflächennahen Bereichen von Festkörpern.

Eine der Stärken dieser Methode liegt in der Möglichkeit alle Elemente nachzuweisen. Zudem können einzelne Isotope eines Elementes aufgrund ihrer Massendifferenz voneinander unterschieden werden. Des Weiteren ist die niedrige Nachweisgrenze, der dynamische Messbereich und die hohe laterale sowie Tiefenauflösung als positive Eigenschaft zu nennen. Die Nachweisgrenze reicht abhängig vom Element und der Probe vom ppm- bis in den ppb-Bereich und aufgrund des dynamischen Messbereiches können Konzentrationen von 10^{13} Atom/cm³ bis 10^{23} Atom/cm³ analysiert werden. Die Tiefenauflösung liegt im Bereich von einem Nanometer und die laterale Auflösung unter einem Mikrometer.

Neben diesen Vorteilen besitzt die Methode allerdings auch einige Nachteile. Als wichtigster Punkt muss hier erwähnt werden, dass die Methode nicht zerstörungsfrei ist. Das heißt, die Proben werden im Analysebereich zerstört oder zumindest ihre Zusammensetzung verändert. Zudem müssen die Proben Ultra-Hochvakuum (UHV) stabil sein und eine Oberflächenrauigkeit im Bereich von einigen 10 nm aufweisen. Des Weiteren können trotz der guten Massenauflösung die Signale benachbarter Spezies überlagern (Masseninterferenzen) und es ist nicht möglich Konzentrationen direkt aus der Messgröße, der Intensität, zu bestimmen, da diese eine Funktion verschiedener zum Teil nicht direkt messbarer Parameter ist.

2.2.1 Prinzip

Das Prinzip der SIMS beruht darauf, dass durch den Ionenbeschuss andere Ionen aus der Probe herausgeschlagen werden und diese durch ein Massenspektrometer detektiert werden können.

Die genauen Abläufe in der Probe sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Probe wird bei der SIMS Analyse durch energiereiche Primärionen beschossen. Dabei kann es sich zum Beispiel um Bi⁺, Ga⁺ oder Clusterionen, wie C₆₀⁺, handeln. Die Ionen dringen in die Probe ein und übertragen ihre kinetische Energie in mehreren Stößen an Teilchen aus der Probe. Diese Teilchen stoßen nun gegen weitere Teilchen der Probe, wodurch die kinetische Energie über-

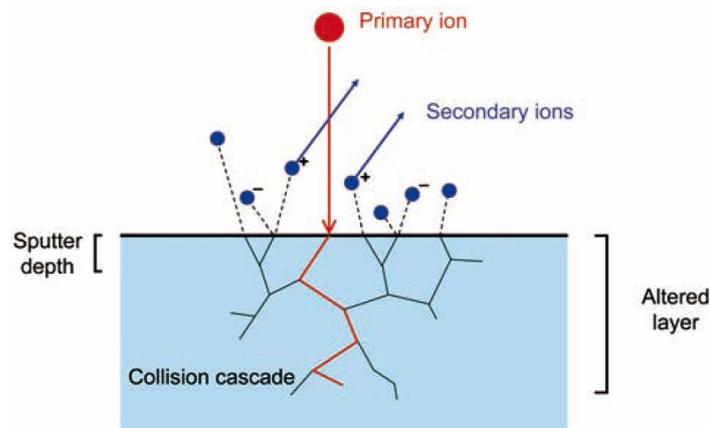


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Kollisionskaskade. Entnommen aus [65].

tragen wird. Diese Abfolge von Stößen in der Probe wird als Kollisionskaskade bezeichnet. Im Zuge der Kollisionskaskaden bewegen sich die Teilchen im betroffenen Bereich und vermischen sich. Dieser Prozess wird als Ionenstrahldurchmischung bezeichnet. Werden Teilchen aus den ersten Monolagen der Probe angeregt, kann ein geringer Teil dieser Teilchen aus der Probe austreten. Diese austretenden Teilchen sind meistens ungeladen. Nur ein kleiner Teil, welcher als Sekundärionen bezeichnet wird, ist geladen und kann mit einem Massenspektrometer detektiert werden.

2.2.2 Aufbau

Aus dem grundlegenden Prinzip einer SIMS ergeben sich automatisch Anforderungen an den Aufbau einer SIMS Maschine. Die in dieser Arbeit verwendete ToF-SIMS IV (IONTOF GmbH, Münster, Germany) ist mit einer Ga^+ Analysequelle und einer O^+ und Cs^+ Sputterquelle ausgestattet und verfügt über ein Flugzeit-Massenspektrometer (ToF-MS). Das ToF-MS besitzt im Vergleich zu anderen Massenspektrometern den Vorteil, dass es einen sehr hohen Detektionswirkungsgrad, eine gute Massenauflösung und einen großen detektierbaren Massenbereich mit der Möglichkeit kombiniert, alle Massen parallel zu detektieren. Der Aufbau der verwendeten ToF-SIMS IV ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Maschine besteht aus den zwei Ionenquellen, einer Ga^+ Flüssigmetallionenquelle als Analysequelle (A) und einer Cs^+ Thermalisationsquelle bzw. O^+ Elektronenstoßionisationsquelle als Sputterquelle (S), der Elektronendusche (FG), der Extraktionselektrode (EE) und dem Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS), welches ein Reflektoren (R) und den Detektor (D) enthält.

2.2| Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

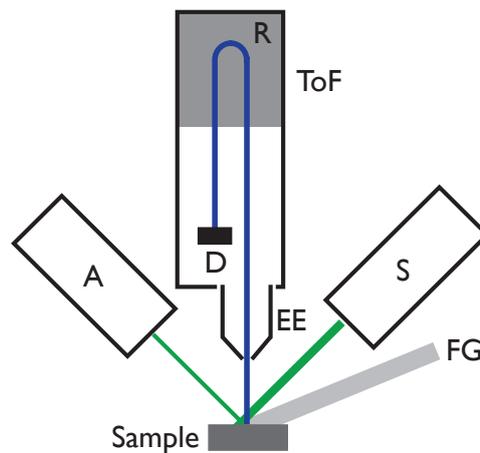


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer ToF-SIMS IV nach [64].

Alle Komponenten befinden sich in einer UHV Kammer. Dadurch kann zum einen verhindert werden, dass die Primär- und Sekundärionen in der Gasphase durch Stöße mit anderen Gasteilchen gestreut werden. Zum Anderen ist die Konzentration an Teilchen in der Gasphase so gering, dass während der Messung fast keine Adsorption von Gasteilchen an der Oberfläche der Probe auftritt, wodurch die Messergebnisse beeinflusst werden würden.

Die Ga^+ Flüssigmetallionenquelle (A) wird als Analysequelle verwendet. In ihr werden die Ga^+ Ionen gebildet, mit einer Extraktionselektrode extrahiert und beschleunigt. Die Ionen werden anschließend durch ein elektrostatisches Linsensystem zu einem Strahl gebündelt mit dem die Probe beschossen wird. Die extrahierten Ionen besitzen eine Energie von 15 keV bis 25 keV. Durch den Beschuss der Probe mit den Primärionen kommt es in der Probe zu Kollisionskaskaden und Sekundärionen treten aus der Probe aus. Diese Sekundärionen können durch die Extraktionselektrode (EE) beschleunigt und in das ToF-MS gelenkt werden, wo sie nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis detektiert werden. Die genauen Vorgänge in der Probe wurden bereits ausführlich im Abschnitt 2.2.1 erläutert.

Neben der Analysequelle (A) verfügt die verwendete ToF-SIMS IV über eine zweite Ionenquelle (S), die auch als Sputterquelle bezeichnet wird. Diese Quelle kann wahlweise mit einer Cs^+ Thermalisationsquelle oder O^+ Elektronenstoßionisationsquelle mit einer Energie von bis zu 2 keV betrieben werden. Mit der Sputterquelle kann eine atomare Schicht der Probenoberfläche abgetragen werden, da die Sputterionen aufgrund ihrer geringeren Energie nicht weit in die Probe eindringen und so Oberflächenteilchen aus der Probe ausschlagen. Dieser Vorgang des Abtragens der Oberfläche wird als Sputtern bezeichnet. Durch län-

geres Wegspatzen der Oberfläche kann ein Krater in die Probe gegraben werden, wodurch am Kraterboden auch tiefere Bereiche der Probe analysiert und Tiefenprofile aufgenommen werden können. Welche der beiden Sputterquelle verwendet wird hängt davon ab ob positive oder negative Sekundärionen analysiert werden sollen. Aufgrund der hohen Elektronenaffinität des Sauerstoff wird diese Quelle zur Analyse negativer Sekundärionen verwendet, wohingegen die Casiumquelle zur Analyse von positiven Sekundärionen verwendet wird.

Durch den Beschuss der Probe mit positiv geladenen Ionen kann es bei schlecht leitenden Proben zu einer Aufladung der Probe kommen, wodurch die Proben im Extremfall sogar reißen können. Um diese positive Ladung zu kompensieren, kann die Probe mit der Elektronendusche (FG) mit Elektronen beschossen werden, so dass unerwünschten Ladungseffekte reduziert werden können.

Die herausgeschlagenen Sekundärionen einer Spezies besitzen keine einheitliche Energie sondern eine Energieverteilung. Diese Energieverteilung kann damit erklärt werden, dass die Abläufe in der Probe, die zum Austritt der Sekundärionen führen, zufällig und nicht identisch sind und somit unterschiedlich viel Energie auf die austretenden Teilchen übertragen wird. Diese Energieverteilung der Sekundärionen mit identischem Masse-zu-Ladungsverhaltis führt dazu, dass die Sekundärionen nach der Beschleunigung durch die Extraktionselektrode eine unterschiedliche kinetische Energie besitzen. Somit würden identische Teilchen zu leicht unterschiedlichen Zeiten den Detektor des ToF-MS erreichen, wodurch sich die Massenauflosung deutlich verschlechtern würde. Dies kann durch die Verwendung eines Reflektron (R) verhindert werden. Bei dem Reflektron handelt es sich um ein elektrisches Feld, durch das die Ionen abgelenkt werden. Ionen mit einer höheren kinetischen Energie dringen weiter in dieses elektrische Feld ein, wodurch sich die Flugstrecke dieser Ionen verlängert und alle Ionen mit identischem Masse-zu-Ladungsverhaltis zur selben Zeit auf den Detektor (D) treffen. Der Aufbau eines Reflektron und die unterschiedlichen Flugstrecken der Ionen sind in Abbildung 2.7 abgebildet. Aus der gemessenen Flugzeit, der bekannten Strecke und der kinetischen Energie der Sekundärionen kann die Art und Anzahl der Sekundärionen bestimmt werden.

2.2| Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

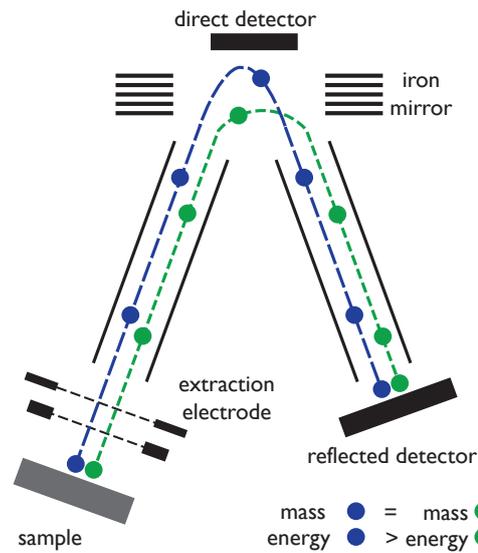


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines ToF-MS nach [66].

2.2.3 Quantifizierung

Die Quantifizierung erfolgt durch Zählen der Anzahl der Teilchen die zu einer Zeit t auf den Detektor treffen. Die Messgröße wird als Intensität bezeichnet. Die Intensität der Sekundärionen ist nicht nur von der Zusammensetzung der Probe abhängig, sondern eine Funktion einer Reihe von element-, proben- und messspezifischen Parametern. Die genaue Funktion ist in Gleichung 2.2 gegeben. Die Intensität der Sekundärionen der Spezies A (I_A^s) ist demnach eine Funktion der Intensität der Primärionen (I^p), der Sputterausbeute (Y), der Ionisierungswahrscheinlichkeit des Ions A ($\alpha_A^{+/-}$), des Detektionswirkungsgrad der Spezies A (η_A), der Isotopenhäufigkeit der Spezies A (Θ_A) und der Konzentration der Spezies A (c_A) in der Probe.

$$I_A^s = I^p Y \alpha_A^{+/-} \eta_A \Theta_A c_A \quad (2.2)$$

Es ist nicht möglich die Intensität der Sekundärionen der Spezies A direkt mit ihrer Konzentration in der Probe zu verknüpfen, da die meisten Größen nur schwer zugänglich sind und zudem für jede Probe und Messung variieren können. Eine Möglichkeit die Intensität verschiedener Messungen zu vergleichen stellt die interne Normierung auf eine konstant in der Probe vorkommende Spezies oder die Berechnung von Isotopenanteilen dar. Auf die Berechnung der Isotopenanteil wird in Abschnitt 2.2.6 genauer eingegangen.

2.2.4 Betriebsmodi

Durch die Wahl des Betriebsmodus der SIMS können unterschiedliche Parameter, wie zum Beispiel die Massenauflösung oder die laterale Auflösung und Empfindlichkeit, optimiert werden. Eine gleichzeitige maximale Optimierung aller Parameter ist nicht möglich, so dass vor der Messung entschieden werden muss, welcher Parameter die höchste Priorität besitzt. Grundsätzlich kann eine SIMS Maschine in einer ganzen Reihe von Betriebsmodi betrieben werden. In dieser Arbeit soll nur auf die beiden verwendeten Modi, den Bunched- und den Burst-Modus eingegangen werden. Die unterschiedlichen Betriebsmodi unterscheiden sich dabei in der Form und Energie des Primärionenstrahls.

Bunched-Modus

Der Bunched-Modus zeichnet sich durch eine gute Massenauflösung und hohe Intensitäten der Sekundärionen aus, welche allerdings auf Kosten der lateralen Auflösung erreicht werden. Im Bunched-Modus wird ein ca. 20 ns langer Primärionenpuls mit Hilfe eines elektrischen Feldes zu einem 0.6 ns langem Primärionenpuls zusammengestaucht (Abbildung 2.8). Dieses Zusammenstauchen bewirkt neben dem Verkürzen des Pulses, wodurch die Massenauflösung verbessert wird, eine Erhöhung der Energiedichte des Primärionenpulses. Dies wiederum führt zu einem Anstieg der Intensität der Sekundärionen. Allerdings vergrößert sich durch die höhere Energiedichte auch der Bereich in dem die Sekundärionen in Folge der Kollisionskaskaden aus der Probe austreten und die laterale Auflösung wird verringert.

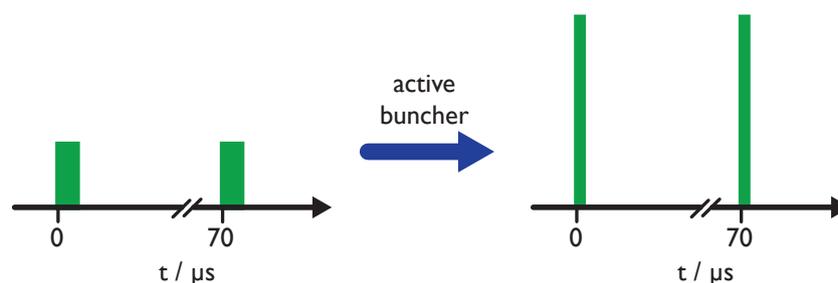


Abbildung 2.8: Schematisches Diagramm zur Erzeugung eines Bunched-Puls. Der Puls wird zusammengestaucht, wodurch sich die Länge verkürzt und die Energiedichte erhöht.

2.2| Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Burst-Modus

Der Burst-Modus stellt in Bezug auf die optimierten Parameter den Gegenpart zum Bunched-Modus da. Er besitzt eine sehr gute laterale Auflösung bei gleichzeitig reduzierter Sekundärionen Intensität und Massenauflösung. Dabei wird ein ca. 100 ns langer Primärionenpuls mit Hilfe eines so genannten Choppers in einzelne Pulse mit einer Länge von 1 ns getrennt (Abbildung 2.9). Die Energiedichte des Pulse ändert sich in diesem Fall nicht.

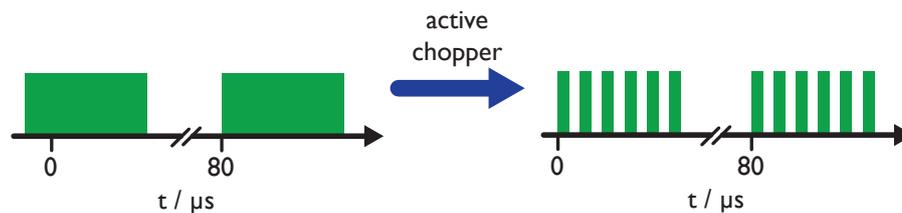


Abbildung 2.9: Schematisches Diagramm zur Erzeugung eines Burst-Puls. Ein langer Puls wird in mehrere kurze Pulse mit gleicher Energiedichte zerteilt.

Jeder der n Pulse erzeugt ein eigenes Massenspektrum, so dass für jede Spezies n gleiche Peaks mit einer leichten Verschiebung im Massenspektrum zu sehen sind. Zur Auswertung können alle n Intensitäten aufsummiert werden, so dass eine bessere Statistik erlangt werden kann. Für Spezies, welche eine hohe Sekundärionen Intensität besitzen, kann es durch Übersättigung und der daraus resultierenden Totzeit des Detektors zu Schwankungen der Intensitäten der n Peaks kommen. In diesem Fall ist eine Auswertung aller n Peaks nicht möglich und nur der erste Peak, welcher den richtigen Wert wiedergibt, kann zur Auswertung verwendet werden. Aufgrund von Softwareproblemen, die die automatische Korrektur im Burst-Modus betreffen, konnte in dieser Arbeit für alle Messungen die im Burst-Modus durchgeführt wurden nur der erste Peak ausgewertet werden.

2.2.5 Messmodi

Es wird zwischen dynamischer und statischer SIMS unterschieden. Bei der dynamischen SIMS wird die Analysefläche der Probe abwechselnd mit der Analysequelle abgerastert und mit der Sputterquelle eine Schicht der Oberfläche abgetragen. Dadurch wird Schrittweise ein Krater in die Probe gegraben, wobei nach jedem Schritt ein orts aufgelöstes Massenspektrum des Kraterbodens aufgenommen wird. Diese Methode wird für Tiefenprofil Messungen verwendet.

Die statische SIMS dient der reinen Oberflächenanalyse von Proben. Dabei wird die Primärionenstromdichte sehr gering gewählt, so dass die Veränderungen der Probe durch den Beschuss mit den Primärionen so weit wie möglich minimiert wird. Die Oberfläche der Probe wird mit dem Primärionenstrahl abgerastert und so ein Bild der Oberfläche aufgenommen. Bei dieser Methode werden nur Sekundärionen detektiert, die von statistisch nicht beschossenen Stellen extrahiert werden, so dass die tatsächliche und unveränderte Oberfläche analysiert werden kann. Diese Methode wird für Linescan-Messungen verwendet.

Tiefenprofil-Messung

Bei der Tiefenprofil-Messung wird die SIMS dynamisch betrieben und schichtweise ein Krater in die Probe gesputtert. Nach jeder abgetragenen Schicht wird der Kraterboden analysiert, so dass am Ende ein dreidimensionales Bild aller gemessenen Sekundärintensitäten entsteht.

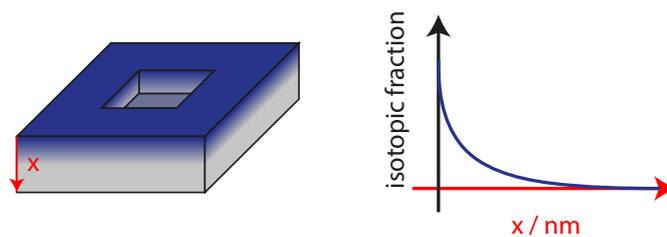


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Methode der Tiefenprofil-Messung.

Eine Probe mit einem SIMS Krater und ein daraus resultierendes Diffusionsprofil ist in Abbildung 2.10 abgebildet. Die Auswertung des Diffusionsprofils erfolgt bei der Tiefenprofil-Messung in die Tiefe, welche in der Abbildung durch den roten Pfeil (x) markiert ist. Das Auflösungslimit ist in diesem Fall durch die Ionenstrahl Durchmischung der Kollisionsskaden gegeben und kleiner 1 nm. Daraus ergibt sich, dass Profile mindestens eine Gesamtlänge von etwa 25 nm besitzen müssen, damit eine Auswertung möglich ist. Die maximale Profillänge liegt je nach System zwischen 10 μm und 20 μm , da aufgrund von topographischen Effekten eine Detektion der Sekundärionen in tieferen Kratern nicht möglich ist.

2.2| Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Linescan-Messung

Profile mit einer größeren Länge können durch Linescan-Messungen analysiert werden. Dafür wird die Probe senkrecht zur Probenoberfläche durchgeschnitten und die beiden Teile so zusammengeklebt, dass die vorherigen Oberflächen zusammen liegen und die Schnittflächen die neue Oberfläche bilden (Abbildung 2.11). Diese neue Oberfläche wird anschließend poliert und mit SIMS analysiert.

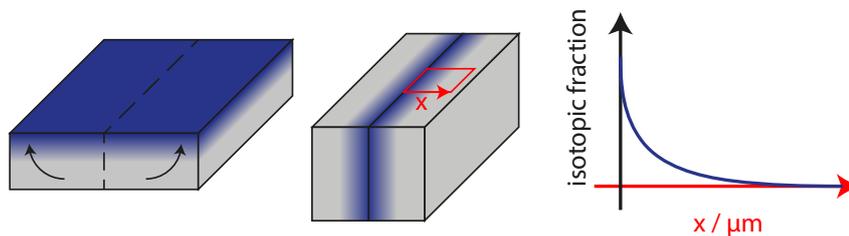


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Methode der Linescan-Messung

Die Auswertung des Diffusionsprofils erfolgt, wie in Abbildung 2.11 zu sehen, in der Oberflächenebene senkrecht zur Schnittkante und ist in der Abbildung mit einem roten Pfeil markiert. Das Auflösungslimit ist durch die laterale Auflösung gegeben und liegt bei der verwendeten ToF-SIMS Maschine bei minimal $0.5 \mu\text{m}$. Daraus ergibt sich eine minimale Profillänge von etwa $20 \mu\text{m}$. [67] Die maximale Länge ist dagegen nicht limitiert, da mehrere Bilder aneinander gesetzt werden können, wodurch der maximale Messbereich eines Bildes von 0.5 mm beliebig erweitert werden kann.

2.2.6 Isotopenanalyse

Wie bereits erwähnt, ist eine Quantifizierung der Zusammensetzung der Probe aus den mit SIMS gemessenen Sekundärionen-Intensitäten in den meisten Fällen nicht oder nur mit großem Aufwand möglich. Eine Ausnahme stellt die Isotopenanalyse und damit die Bestimmung von Isotopenanteilen eines Elements da. Die Bestimmung des Isotopenanteils n erfolgt dabei nach Gleichung 2.3 durch Division der Intensität des gesuchten Isotops I_i durch die Summe aller Isotope des beobachteten Elements.

$$n_i^* = \frac{I_i}{\sum_{a=1}^j I_a} \quad (2.3)$$

Für die Bildung des ^{18}O Isotopenanteils $n_{^{18}\text{O}}^*$ ergibt sich, da das ^{17}O Isotop aufgrund des sehr geringen Isotopenanteils (0.0038%) [68] vernachlässigt werden kann

$$n_{^{18}\text{O}}^* = \frac{I_{^{18}\text{O}}}{I_{^{16}\text{O}} + I_{^{18}\text{O}}} \quad (2.4)$$

Die Berechnung des Isotopenanteils n^* ist möglich, da für verschiedene Isotope eines Elementes in einer Messung alle Faktoren ($I^p, Y, \alpha_A^{+/-}, \eta_A, c_A$) mit Ausnahme der Isotopenhäufigkeit Θ_A identisch sind und sich daher heraus kürzen. Damit ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Sekundärionen Intensität I_A^s und der Isotopenhäufigkeit Θ_A .

Die Möglichkeit, den Isotopenanteil n^* direkt berechnen zu können, macht man sich bei der Auswertung von Isotopenaustauschexperimenten zu nutze. In einem solchen Experiment tritt keine chemische Diffusion auf und damit bleibt auch die chemischen Zusammensetzung der Probe unverändert. Somit läuft ausschließlich ein Isotopenaustausch ab und das erzeugte Tracerdiffusionsprofil kann durch die Bestimmung des Isotopenanteils $n_{^{18}\text{O}}^*$ des Tracers beschrieben und ausgewertet werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Isotopenaustauschanlage

Alle Isotopenaustauschexperimente wurden in einer Austauschanlage durchgeführt, die nach einem Konzept der Arbeitsgruppe Kilner [63] aufgebaut wurde. Der genaue Aufbau der Anlage ist Abbildung 3.1 zu entnehmen.

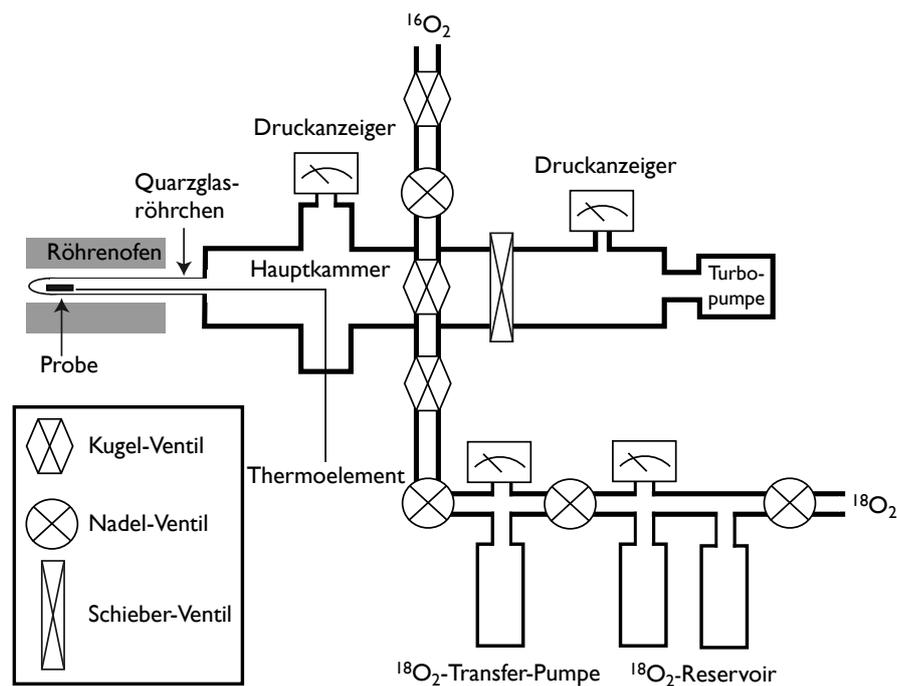


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Isotopenaustauschanlage. Aufgebaut nach Kilner [63].

Die Anlage besteht aus der Hauptkammer, einer Vakuumeinheit und zwei Gasreservoirien. An der Hauptkammer ist ein Quarzglasrohr angebracht, in welchem sich die Probe befindet. Um dieses Quarzglasrohr kann ein vorgeheizter Rohrofen geschoben werden, der eine maximale Austauschtemperatur von 1273 K ermöglicht. Im Vergleich zu einem fest installierten

3.1| Isotopenaustauschanlage

Ofen können durch das Hin- bzw. Wegschieben des Ofens die Aufheiz- und Abkühlrampen an der Probe deutlich verkürzt werden, wodurch kurze Austauschzeiten von minimal 15 Minuten möglich sind. Die Temperatur wird kontinuierlich durch ein Pt-Pt/Rh Thermoelement in direkter Nähe der Probe gemessen. Aus diesen Daten kann die effektive Austauschzeit durch numerische Korrektur ermittelt werden. Diese Korrektur berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (gegeben durch die Aktivierungsenthalpie) und damit den Einfluss der Diffusion während des Aufheizens bzw. Abkühlens der Probe am gesamten Diffusionsprozess.

Zudem kann in der Austauschanlage eine definierte Sauerstoffatmosphäre (Variation des Partialdrucks und der Sauerstoffisotopenanteile) eingestellt werden. Dazu wird die Hauptkammer zuerst mit der Vakuumeinheit, bestehend aus einer Vorpumpe und einer Turbopumpe, bis zu einem Gesamtdruck von etwa 5×10^{-8} bar evakuiert. Anschließend kann die Hauptkammer aus den Gasreservoirs mit reinem Sauerstoff befüllt werden. Dabei kann es sich um Sauerstoff mit der natürlichen Isotopenverteilung handeln, welcher zur Equilibrierung der Proben verwendet wird und nach jedem Experiment verworfen wird. Für $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperimente kann die Kammer zudem mit ^{18}O angereichertem Sauerstoff befüllt werden. Dieser wird aufgrund des hohen Preises nach jedem Experiment wieder zurückgewonnen und in die mit Zeolithen gefüllten Reservoirs zurück gepumpt. Der Gesamtdruck in der Hauptkammer kann mit einer Genauigkeit von 1×10^{-4} bar in einem Bereich von 2×10^{-4} bar bis 1 bar eingestellt werden.

Für jedes $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperiment muss überprüft werden, ob die Stoffmenge in der Gasphase um ein Vielfaches größer ist ($n_{\text{gas}} \gg n_{\text{exchanged}}$) als die mit der Probe ausgetauschten Stoffmenge, so dass für die gesamte Reaktionsdauer ein konstanter Isotopenanteil in der Gasphase angenommen werden kann ($n_{\text{gas}} = \text{const}$). Dies ist im besonderen für Experimente bei geringen Partialdrücken zu berücksichtigen.

3.2 Präparation der Mayenitproben

Alle in dieser Arbeit verwendeten einkristallinen Mayenitproben wurden in der Gruppe von Prof. Dr. S. Ebbinghaus an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg hergestellt, geschnitten und poliert. Die einkristallinen Proben wurden durch Zonenschmelzen von polykristallinen Mayenit hergestellt, welches durch die Festkörpersynthese gebildet wurde. In dieser Arbeit wird ausschließlich auf die Synthese der Mayenitproben eingegangen, weitere Informationen zur Synthese und Charakterisierung können in den Veröffentlichungen von Ebbinghaus *et al.* [42, 69] nachgelesen werden.

Das verwendete Zonenschmelzverfahren ist ein Verfahren zur Herstellung hochreiner einkristalliner Proben. Beim Zonenschmelzverfahren wird die Probe schrittweise aufgeschmolzen. Dabei wird immer nur ein kleiner Bereich, der durch die Probe verschoben wird, aufgeschmolzen. Die Verunreinigungen sammeln sich, da ihr Potential in der Schmelze energetisch günstiger ist, in dieser und es bildet sich beim Erstarren des aufgeschmolzenen Bereichs ein reiner Kristall mit einheitlicher Kristallstruktur.

Das verwendete Mayenitpulver wurde durch die Festkörpersynthese einer stöchiometrischen Mischung aus hoch reinem CaCO_3 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,999%, Penda) mit einem Stoffmengenverhältnis von Ca zu Al von 12:14 synthetisiert. Diese Mischung wurde bei 1523 K in Luft für 24 Stunden gesintert, anschließend gemahlen (Riken Seiki; HPTS-E-2000-W, Japan) und bei 700 bar hydrostatisch zu Stäben mit einem Durchmesser von etwa 1 cm und einigen Zentimetern Länge gepresst. Anschließend wurden die keramischen Mayenitstäbe erneut für 24 Stunden bei 1623 K in Luft gesintert.

Für die Zonenschmelzexperimente wurde ein optischer Zonenschmelzofen verwendet, der mit vier Spiegeln und 1500 W Halogen Lampen ausgestattet ist (FZ-Z-10000; Crystal System Corp., Japan). Es wurde eine Gasatmosphäre bestehend aus 2% Sauerstoff und 98% Stickstoff verwendet und die beiden Enden des Stabes wurden mit einer Geschwindigkeit von 10 rpm in entgegengesetzter Richtung rotiert.

Im ersten Schritt wurde der Stab mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/h aufgeschmolzen. Dieser Schritt diente dazu Gaseinschlüsse in der Probe zu eliminieren und grobe Verunreinigungen zu entfernen. Im zweiten Schritt wurde die Probe mit einer deutlich langsameren Geschwindigkeit von 0.5 mm/h aufgeschmolzen, so dass man einen kristallinen Mayenit-

3.2| Präparation der Mayenitproben

stab mit Kristallen in der Größenordnung von einigen Millimetern erhält. Der Ablauf des Zonenschmelzverfahrens ist in Abbildung 3.2 veranschaulicht.

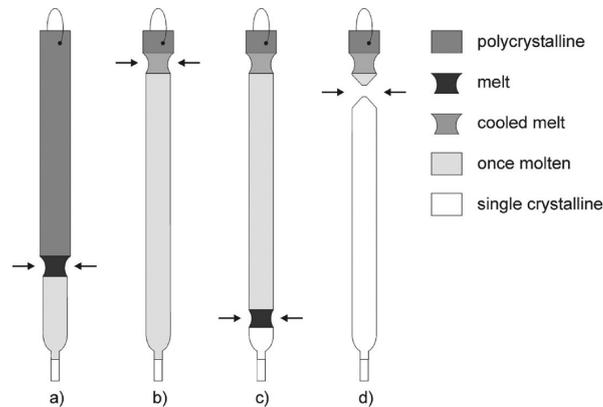


Abbildung 3.2: Schematische Abbildung des Zonenschmelzverfahrens. a) Erstes Aufschmelzen des Mayenitstabes; b) Mayenitstab nach dem ersten Aufschmelzen; c) Zweites Aufschmelzen des Stabes; d) Einkristalliner Mayenitstab. Entnommen aus [69].

Für die Austauschexperimente wurden aus den Mayenitstäben etwa 1 mm dicke Scheiben herausgeschnitten und beidseitig bis zu einer r.m.s Rauigkeit von ± 20 nm poliert. Alle Proben einer Messreihe stammen aus einem Stab. Die Rauigkeit der Oberfläche nach dem Polieren wurde durch Messungen mit einem Interferenzmikroskop des Typs WYKO NT1100 (Veeco, Tucson, USA) auf einer Fläche von 0.9 mm x 1.2 mm bestimmt.

Neben den nominell undotierten Mayenitproben wurden auch Proben hergestellt, die mit 1% Eisen bzw. 1% Nickel dotiert sind. Die Synthese der dotierten Proben ist bis auf die Zugabe des Dopanten identisch zu der Synthese der undotierten Proben. In Abbildung 3.3 sind drei Proben mit unterschiedlicher Dotierung abgebildet. Der Einfluss des Dopanten auf die Farbe der Probe (undotiert = farblos; Eisen = gelb; Nickel = grün) ist sehr gut sichtbar.

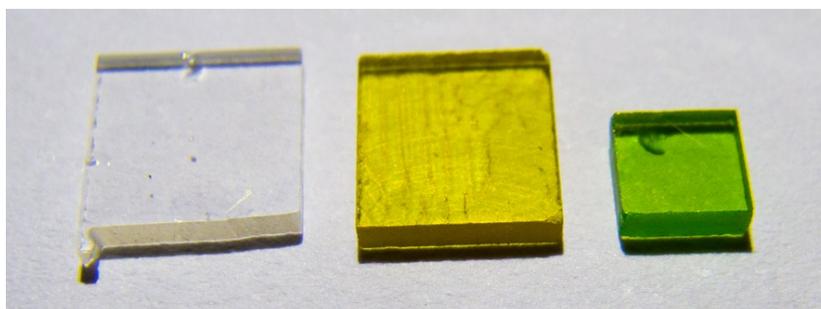


Abbildung 3.3: Verwendete einkristalline Mayenitproben: Nominell undotiertes Mayenit, Eisen dotiertes Mayenit, Nickel dotiertes Mayenit (v.l.)

3.3 Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

3.3.1 Austauschexperimente

Zur Untersuchung der Sauerstoffdiffusion in Mayenit wurden $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperimente an nominell undotiertem einkristallinen Mayenit durchgeführt. Es wurde die Abhängigkeit der Sauerstoffdiffusion von der Temperatur und der Sauerstoffaktivität untersucht und die Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* bestimmt.

Der genaue Ablauf der Austauschexperimente wurde bereits im Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben. Die Proben wurden für die zehnfache Austauschzeit in Sauerstoffgas mit einer Reinheit von 99.996% und einem natürlichen Isotopenverhältnis von ^{16}O : 0.34%; ^{17}O : 0.54%; ^{18}O : 99.13% equilibriert. Das für den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Austausch verwendete Sauerstoffgas besitzt eine Isotopenzusammensetzung von ^{18}O : 93.7%, ^{17}O : 1.74% und ^{16}O : 6.38%. Die Isotopenanteile wurden experimentell durch das Oxidieren eines Siliziumwafers mit dem entsprechenden Gas und anschließender SIMS Analyse der Isotopenanteile bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdiffusion wurde bei einer Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0.100$ in einem Temperaturbereich $773 \leq T/\text{K} \leq 1273$ untersucht. Die genauen Temperaturen und Austauschzeiten sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Austauschbedingungen zur Analyse der Temperaturabhängigkeit des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschs in undotiertem Mayenit bei $a_{\text{O}_2} = 0.100$.

T/K	a_{O_2}	t/min
773	0.100	481
873	0.100	182
973	0.100	33
1023	0.100	106
1073	0.100	22
1123	0.100	31
1173	0.100	27
1223	0.100	23
1273	0.100	17

3.3| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

Die Abhängigkeit der Sauerstoffdiffusion in Mayenit von der Sauerstoffaktivität wurde bei einer Temperatur von 1173 K in einem Sauerstoffaktivitätsbereich von $0.010 \leq a_{\text{O}_2} \leq 0.900$ analysiert (siehe Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Austauschbedingungen zur Analyse der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschs in undotiertem Mayenit bei 1123 K.

T/K	p/bar	t/min
1123	0.010	32
1123	0.100	31
1123	0.500	32
1123	0.900	31

Zur Untersuchung des Einflusses der Kationendotierung auf die Sauerstoffdiffusion wurde ein $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustausch für 26 Minuten bei 1173 K und einer Sauerstoffaktivität von 0.100 durchgeführt. Dabei wurde eine undotierte, eine mit 1% Eisen und eine mit 1% Nickel dotierte einkristalline Mayenitprobe verwendet. Alle drei Proben wurden zusammen ausgetauscht, so dass sie bei identischen Bedingungen ausgetauscht wurden und direkt miteinander vergleichbar sind. Der experimentelle Ablauf ist identisch zu den Austauschexperimenten an undotierten Mayenit.

Neben diesen Experimenten wurde noch ein weiteres Experiment durchgeführt, um die systematisch bei allen Proben auftretende Abnahme des ^{18}O Isotopenanteils an der Oberfläche genauer zu untersuchen (vergleiche Abbildung 4.5). Dafür wurden zwei Proben bei 1173 K und einer Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0.100$ für 25 Minuten mit ^{18}O ausgetauscht. Die ersten 200 nm des Profils wurden direkt nach dem Austausch per SIMS-Messung analysiert. Anschließend wurde eine Probe bei Raumtemperatur (298 K) in natürlicher Atmosphäre gelagert, wohin gegen die zweite Probe bei einer Temperatur von 343 K in natürlicher Atmosphäre gelagert wurde. Nach 110 Tagen wurde eine weitere SIMS-Messung an beiden Proben durchgeführt.

3.3.2 SIMS-Analyse

Die Tracerdiffusionsprofile wurden durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestimmt. Die Messungen wurden im Burst-Modus mit 25 keV Ga⁺ zur Analyse und 2 keV Cs⁺ zum Sputtern durchgeführt. Die Ladung wurde durch eine Elektronendusche mit kleiner 20 eV kompensiert. [64] Kurze Profile mit einer Länge von unter 10 µm bzw. der Anfangsbereich aller Profile konnten durch Tiefenprofil-Messungen bestimmt werden. Dabei wurde eine Analysefläche von 100 µm × 100 µm und ein Sputterraster von 300 µm × 300 µm gewählt. Für alle Messungen, die einen Messbereich größer 20 µm abdecken, wurden Linescan-Messungen durchgeführt. [67, 70] Die Analysefläche für die Linescan-Messungen betrug 400 µm × 400 µm.

Tabelle 3.3: Polierprogramm für die Politur der Mayenitproben für Linescan-Messungen.

t / min	Polierpapier	Lösungsmittel	Diamantpaste	Kraft	Geschwindigkeit
7.5	SiC P600	Parafinöl	keine	10 N	10 rpm
15	TexMet 1500	Parafinöl	9 µm	10 N	10 rpm
15	TexMet 1500	Parafinöl	6 µm	10 N	10 rpm
15	TexMet 1500	Parafinöl	3 µm	10 N	10 rpm
7.5	Polycloth	Parafinöl	1 µm	10 N	10 rpm
7.5	Polycloth	Parafinöl	0.5 µm	10 N	10 rpm

Für die Linescan-Messungen mussten die Proben nach dem Austauschexperiment wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben präpariert werden. Die Proben wurden dazu mit einer Diamantsäge (Well 4240, Mannheim, Germany) zerschnitten und die Stücke mit den Schnittflächen nach oben mit dem UHV beständigen Kleber M-Bond 640-1 (Vishay Electronic GmbH, Selb, Germany) zusammengeklebt. Anschließend wurde die Probe mit dem in Tabelle 3.3 angegebenen Polierprogramm poliert. Im ersten Schritt wurden dabei Unterschiede in der Höhe der Probenstücke ausgeglichen und in den folgenden Schritten wurden die r.m.s. Rauigkeit der Probe bis zu einem Wert von etwa ±20 nm reduziert. Die Rauigkeit wurde durch Interferenzmikroskopie-Messungen für alle Proben bestimmt. Im Randbereich weisen die Proben nach dem Polieren eine starke Wölbung (Pillow-Effekt) auf. Daher konnten zur Linescan-Analyse nur die mittleren Kanten verwendet werden.

3.3| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

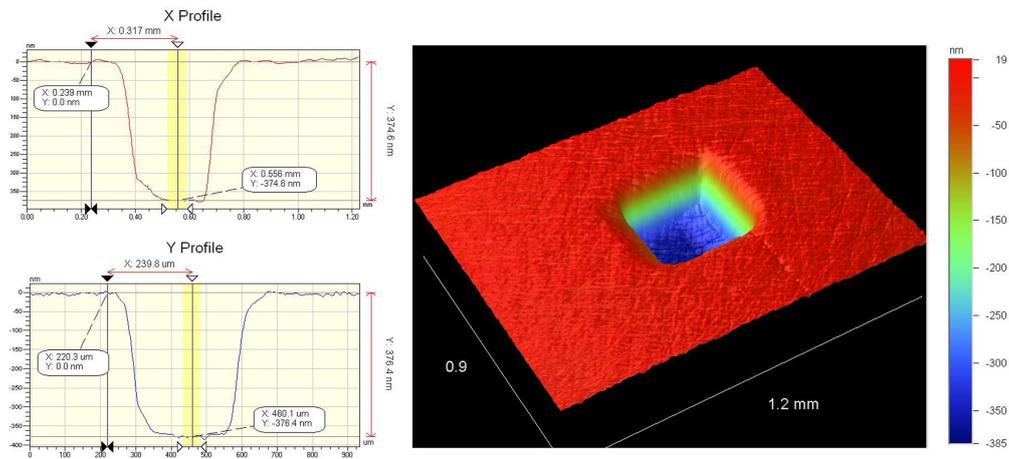


Abbildung 3.4: Dreidimensionales Bild eines SIMS Kraters und die entsprechenden Oberflächenprofile. Aufgenommen durch Interferenzmikroskopie.

Für die Linescan-Messungen ist der Ort x als die Entfernung von der Kante definiert und bekannt. Für die Tiefenprofil-Messungen muss x aus der Tiefe des Kraters nach der Messung, welche durch Interferenzmikroskopie (Typs WYKO NT1100; Veeco, Tucson, USA) bestimmt wird, berechnet werden. Da die verwendeten Proben homogen sind und der Sputterstrom für die gesamte Messung konstant ist, gilt ein linearer Zusammenhang zwischen der Sputterzeit und der Tiefe, so dass die Sputterzeit in die Tiefe x umgerechnet werden kann. Eine Abbildung einer SIMS Kraters und die entsprechenden Oberflächenprofile sind in Abbildung 3.4 abgebildet.

3.4 Calciumisotopenaustausch an Mayenit

3.4.1 Präparation der Mayenitdünnschicht durch Spin-Coating

Für die $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopen Austauschexperimente wurden dünne, mit ^{42}Ca angereicherte Mayenitschichten (einige hundert Nanometer dick) auf die Proben aufgetragen. Aufgrund der hohen Kosten des für die Synthese der Schichten verwendeten, mit ^{42}Ca angereichertem CaCO_3 wurden die Schichten durch Spin-Coating hergestellt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine sehr hohe Ausbeute in Bezug auf die eingesetzten Edukte aus und ermöglicht gleichzeitig die Herstellung von homogenen Schichten.

Die für das Spin-Coating verwendete "Mayenitlösung" wurde durch die von Tolkacheva *et al.* [71] beschriebene selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) hergestellt. Dafür wurde im ersten Schritt mit ^{42}Ca angereichertes Calciumcarbonat (CaCO_3 ; Isotopenanteile: ^{40}Ca : 15.0 % (natürlich: 96.9 %), ^{42}Ca : 83.2 % (0.65 %), ^{43}Ca : 0.27 % (0.14 %), ^{44}Ca : 1.45 % (2.09 %), ^{46}Ca < 0.002 % (0.004 %), ^{48}Ca : 0.07 % (0.19 %); Trace Sciences International Corp.) und Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 99.999 %; Alfa Aesar) mit einem Ca zu Al Stoffmengenverhältnis von 12 zu 14 in Salpetersäure (HNO_3 ; 65 %; Merck) gelöst. Die Salpetersäure wurde anschließend unter Rühren bei 353 K abgedampft, so dass sich ein Pulver bestehend aus einer Mischung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bildet, welches für 24 Stunden bei 333 K getrocknet wurde. Mit diesem Pulver wurde anschließend eine 0.075 M Lösung in Ethylenglycol (99 %; Alfa Aesar) hergestellt, welche für das Spin-Coating verwendet wurde.

Das Spin-Coating wurde mit einem Spin-Coater der Firma L.O.T.-Oriol (KI-SCI-10, L.O.T.-Oriol, Darmstadt, Germany) durchgeführt. Dabei wurden 20 μl der "Mayenitlösung" auf die sich rotierende Mayenitprobe getropft und die Probe für 30 Sekunden mit einer Geschwindigkeit von 4000 rpm rotiert. Im Anschluss wurde die Probe für 10 Minuten bei 873 K ausgeheizt, wodurch das Ethylenglycol vollständig verdampfte. Auf jeder Probe wurden zwei Schichten aufgetragen, wodurch, je nach Größe der Proben, Schichtdicken von 100 nm bis 400 nm bei einer r.m.s Rauigkeit von ± 20 nm erzeugt wurden.

3.4| Calciumisotopenaustausch an Mayenit

3.4.2 Austauschexperimente

Die unbeschichteten einkristallinen Mayenitproben wurden zuerst für die zehnfache Austauschzeit bei der Temperatur und Atmosphäre des Diffusionsexperimentes equilibriert. Anschließend wurde, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, die ^{42}Ca angereicherte Mayenit-schicht durch Spin-Coating auf die Probe aufgetragen und die Probe in zwei Teile zerschnitten. Die eine Hälfte wurde zur Bestimmung des Isotopenanteils vor dem Austauschexperiment ($t = 0 \text{ s}$) verwendet. Mit der anderen Hälfte wurde das Tracerdiffusionsexperiment durchgeführt. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der ^{42}Ca Tracerdiffusion in Luft in einem Temperaturbereich $1023 \leq T/\text{K} \leq 1273$ und in reinem Sauerstoff ($a_{\text{O}_2} = 0.210$) in einem Temperaturbereich $923 \leq T/\text{K} \leq 1223$ untersucht. Die genauen experimentellen Parameter sind in Tabelle 3.4 gegeben.

Tabelle 3.4: Austauschbedingungen zur Analyse der Temperaturabhängigkeit der $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenaustauschexperimente in undotiertem Mayenit in Luft und in reinem Sauerstoff ($a_{\text{O}_2} = 0.210$).

T/K	Atmosphäre	t/h
923	O_2	20
1023	O_2	7
1123	O_2	1.5
1173	O_2	0.5
1223	O_2	0.3
1023	Luft	24
1048	Luft	69
1073	Luft	21
1098	Luft	24
1148	Luft	7
1173	Luft	5
1223	Luft	4
1273	Luft	1

3.4.3 SIMS-Analyse

Für jedes Austauschexperiment wurde der ^{42}Ca Isotopenanteil $n_{^{42}\text{Ca}}^*$ in der nicht ausgetauschten und in der ausgetauschten Probenhälfte durch SIMS-Messungen bestimmt. Die SIMS-Messungen wurden im Bunched-Modus mit 15 keV Ga^+ zur Analyse und 2 keV O^+ zum Sputtern durchgeführt. Die Elektronendusche wurde mit < 20 eV zur Ladungskompensation betrieben. Alle Tracerdiffusionsprofile konnten durch Tiefenprofil-Messungen bestimmt werden und besitzen eine Länge von einigen Mikrometern.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

4.1.1 Auswertung der Rohdaten

Zur Untersuchung der Sauerstoffdiffusion in undotiertem Mayenit wurden $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperimente bei einer Sauerstoffaktivität von 0.100 in einem Temperaturbereich $773 \leq T/\text{K} \leq 1273$ und bei einer Temperatur von 1173 K in einem Sauerstoffaktivitätsbereich $0.010 \leq a_{\text{O}_2} \leq 0.900$ durchgeführt. Durch SIMS-Messungen konnten ortsspezifisch Massenspektren der Probe aufgenommen werden, wodurch der ^{18}O Isotopenanteil und damit das ^{18}O Tracerdiffusionsprofil bestimmt werden konnte.

In Abbildung 4.1 ist das aufsummierte Massenspektrum einer Linescan-Messung des Austauschexperimentes bei $T = 1223 \text{ K}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.100$ abgebildet. In der Abbildung ist der für die Bestimmung des ^{18}O Isotopenanteil benötigte Massenbereich gezeigt (von 15.8 u bis 18.6 u). Aufgrund der Verwendung des Burst-Modus mit 7 Bursts sind, für die in diesem Massenbereich sichtbaren drei Spezies, jeweils 7 leicht versetzte Peaks vorhanden. Zudem besitzt der erste Peak der Masse 16 eine deutlich höhere Intensität als die 6 folgenden Peaks. Dies ist durch die Übersättigung des Detektors aufgrund der hohen Sekundärionenintensität zu erklären (siehe 2.2.4). Die Peaks der Masse 16 und 18 können dem ^{16}O Isotop bzw. dem ^{18}O Isotop zugeordnet werden. Für die Peaks der Masse 17 kommen theoretisch zwei Spezies in Frage: ^{17}O und $^{16}\text{O}^1\text{H}$. Da die Massendifferenz dieser beiden Teilchen sehr gering ist, überlagern sich die Signale und eine Unterscheidung bzw. Auftrennung der Peaks ist nicht vollständig möglich. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass es sich hauptsächlich um $^{16}\text{O}^1\text{H}$ handelt, welches durch Sauerstoff der Probe und Wasserstoff entsteht. Der Wasserstoff stammt nicht aus der Probe sondern aus dem Restgas in der UHV-Kammer

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

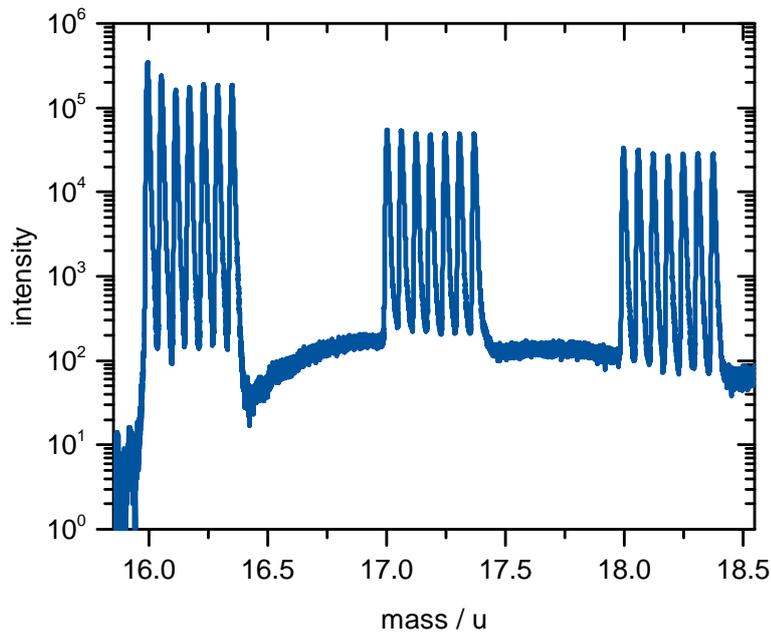


Abbildung 4.1: Auftragung der gemessenen Sekundärionen Intensität gegen die Masse einer SIMS-Messung im Burstmode (im Massenbereich von 15.8 u bis 18.6 u).

und adsorbiert während der Messung an der Probenoberfläche. Da der ¹⁷O Isotopenanteil in Equilibrier- und Austauschgas deutlich unter 0.1% liegt, kann ausgeschlossen werden, dass ¹⁷O den Hauptanteil ausmacht.

Aus den ortsabhängig aufgenommen Massenspektren und den daraus bestimmten Intensitäten kann mit der Auswertungs-Software für jede Masse ein Bild erstellt werden, welches orts aufgelöst die Intensitätsverteilung wiedergibt. In Abbildung 4.2 sind in der oberen Reihe die Bilder für die Massen 16, 17 und 18 abgebildet. Eine niedrigere Intensität an den Seitenrändern des Messbereichs kann für alle Massen beobachtet und durch Aufladungseffekte erklärt werden. Dies hat keine negativen Auswirkungen auf die weitere Auswertung, da dieser Bereich in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt wurde und zudem ein Verhältnis von mehreren Spezies gebildet wird, wodurch systematische Abweichungen, die für alle Spezies auftreten, korrigiert werden. Die horizontale Linie im oberen Bereich der Bilder ist die Kante, an der die beiden Probenhälften mit den Oberflächenseiten zusammen geklebt wurden. Das Bild für die Masse 16, welches die Intensität des ¹⁶O darstellt, zeigt zur Kante hin eine Abnahme der Intensität. Dagegen liegt ¹⁸O (Masse 18) ausschließlich in der Nähe der Kante vor und die Intensität nimmt mit zunehmenden Abstand von der Kante ab. Die

Intensität für die Masse 17 ist weitestgehend konstant. Diese Intensitätsverläufe sind typisch für ein $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperiment, in dem ^{18}O über die Oberfläche in die Probe eingebaut und gleichzeitig ^{16}O aus der Probe ausgebaut wird.

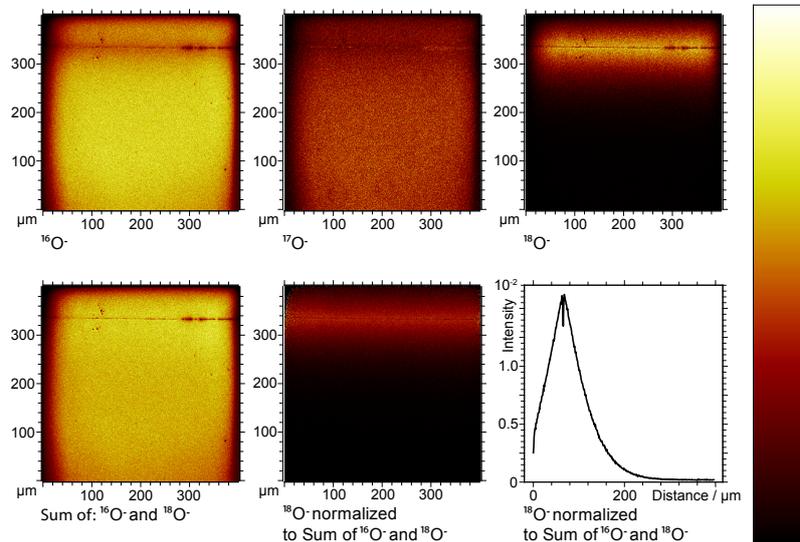


Abbildung 4.2: Abbildung der Sekundärionenbilder einer Linescan-Messung. *obere Reihe v.l.:* Bild für die Masse 16 (^{16}O), Masse 17 ($^{16}\text{O}^1\text{H}$ und ^{17}O), Masse 18 (^{18}O) *untere Reihe v.l.:* Bild für die Summe der Masse 16 und 18, Masse 18 normiert auf die Summe der Masse 16 und 18 und Profil der normierten Masse 18 senkrecht zur Kante.

In der unteren Reihe von Abbildung 4.2 ist links die Summe der Intensitäten von ^{16}O und ^{18}O abgebildet. Dieses zeigt über die gesamte Fläche einen konstanten Wert. Im mittleren Bild ist die Intensität von ^{18}O normiert auf die Summe von ^{16}O und ^{18}O abgebildet und im rechten Bild das ^{18}O Isotopenprofil senkrecht zur Kante aufgetragen. Dieses wurde durch Auftragen aller aufsummierten Massenspektren, die parallel zur Kante auf einer Linie liegen, gegen die Ortskoordinate senkrecht zur Kante (x) bestimmt. Das Profil zeigt einen Anstieg von beiden Seiten hin zur Kante, da wie im Kapitel 2.2.5 beschrieben zwei ehemalige Oberflächen zusammengeklebt wurden.

Zur Quantifizierung der Daten der Sauerstoffaustauschexperimente wurde der ^{18}O Isotopenanteil $n_{^{18}\text{O}}^*$ aus den ^{18}O und ^{16}O Intensitäten berechnet. Dieser ergibt sich nach Gleichung 2.4. Für die weitere Auswertung wurden diese Werte mit den im Vorfeld bestimmten ^{18}O Anteilen des Equilibrier- und Austauschgases ($n_{^{18}\text{O g}}^* = 0.937$ und $n_{^{18}\text{O bg}}^* = 0.0034$) nach Gleichung 4.1 korrigiert.

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

$$n_{18\text{O r}}^* = \frac{n_{18\text{O}}^*(x) - n_{18\text{O bg}}^*}{n_{18\text{O g}}^* - n_{18\text{O bg}}^*} \quad (4.1)$$

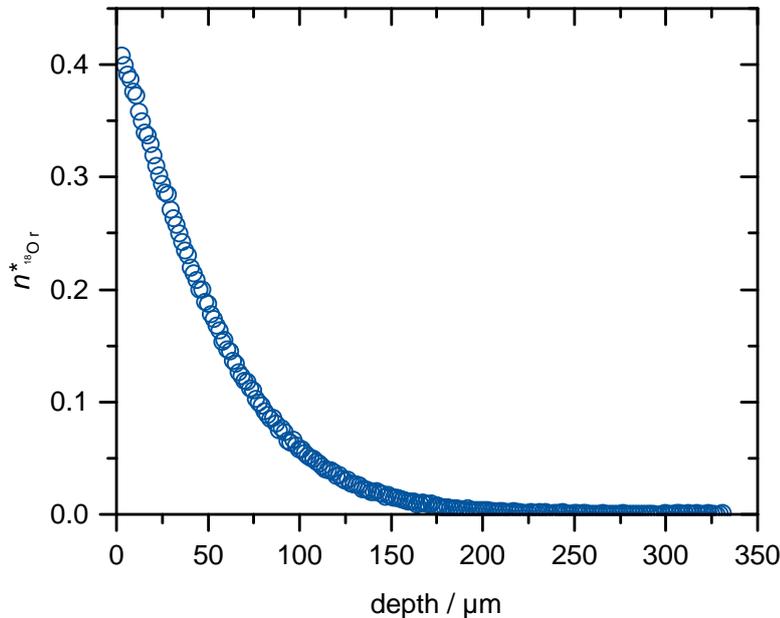


Abbildung 4.3: ^{18}O Tracerdiffusionsprofil. Auftragung des ^{18}O Isotopenanteils gegen die Tiefe x für einen Sauerstoffisotopenaustausch an undotiertem Mayenit bei $T = 1223\text{ K}$, $a_{\text{O}_2} = 0.100$ und $t = 23\text{ min}$.

Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft das ^{18}O Tracerdiffusionsprofil für einen Sauerstoffisotopenaustausch an undotiertem Mayenit bei 1223 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$. Dabei ist der ^{18}O Isotopenanteil gegen die Eindringtiefe, senkrecht zur Oberfläche, aufgetragen. Das abgebildete Profil wurde durch eine Linescan-Messung bestimmt. Der Nullpunkt der Ortskoordinate ist auf die Position der Kante und damit der ehemaligen Oberfläche gelegt. Bei der Auswertung von kürzeren Profilen die durch Tiefenprofil-Messungen bestimmt wurden, wurden die Intensitäten gegen die Sputtertiefe, also dem Abstand von der Oberfläche, aufgetragen.

Die ^{18}O Tracerdiffusionsprofile wurden anschließend mit der Lösung der Diffusionsgleichung für ein halb unendliches Medium mit Oberflächenlimitierung nach Crank [8] beschrieben. Durch Anpassen der Lösung an die Profile konnte der Tracerdiffusionskoeffizient D_{O}^* und der Oberflächenaustauschkoeffizient k_{O}^* bestimmt werden. Die Fehler der Tracerdiffusionskoeffizienten und Oberflächenaustauschkoeffizienten entsprechen den reinen Fitfehlern und wurden mit Hilfe eines Skripts von Blair und Mebane ermittelt, welches die Fehler durch eine Bayesche Abschätzung auf Basis des Markov-Ketten-Monte-Carlo-Verfahrens bestimmt. [72]

4.1.2 Temperaturabhängigkeit

Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft das Diffusionsprofil (blaue Symbole) und den Fit (schwarze Linie) mit der Lösung der Diffusionsgleichung für ein halb unendliches Medium mit Oberflächenlimitierung nach Crank [8], bei einer hohen Temperatur von $T = 1223 \text{ K}$ ($a_{\text{O}_2} = 0.100$). Das Profil lässt sich sehr gut durch die Lösung beschreiben und besitzt eine Länge von mehreren Mikrometern.

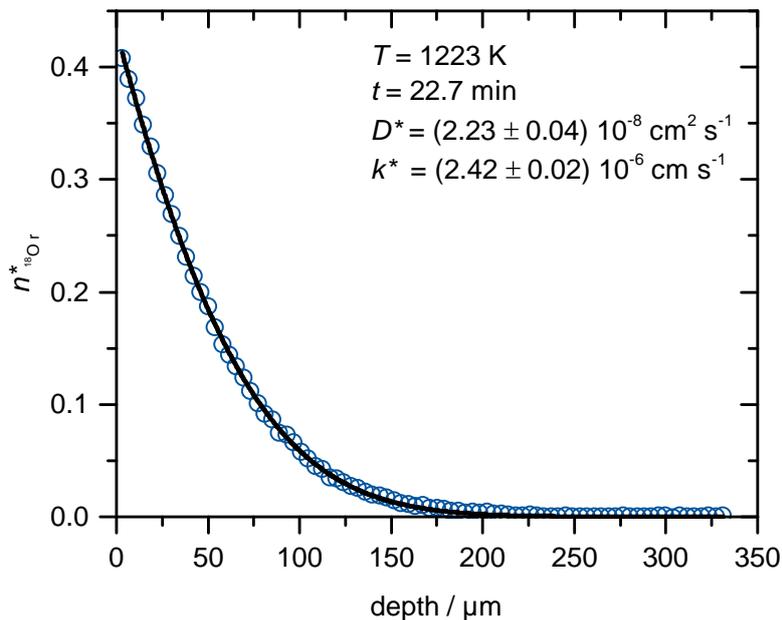


Abbildung 4.4: ^{18}O Tracerdiffusionsprofil eines Austauschexperimentes an Mayenit bei 1223 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (aufgenommen durch ToF-SIMS Analyse; Messdaten: blaue Kreise; Fit: schwarze Linie)

In Abbildung 4.5 ist das Diffusionsprofil für einen Austausch bei niedrigen Temperaturen abgebildet ($T = 773 \text{ K}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.100$). Dieses Profil zeigt grundsätzlich den selben Verlauf wie das Profil bei hohen Temperaturen und lässt sich ebenfalls durch die gewählte Lösung beschreiben. Allerdings fällt auf, dass das Profil nur eine Länge von einigen Nanometern besitzt. Der daraus bestimmte Diffusionskoeffizient ist zudem um 7 Größenordnungen kleiner als bei der hohen Temperatur. Bei einer Temperaturdifferenz von 450 K würde sich damit eine Aktivierungsenergie von mehreren Elektronenvolt ergeben, welche deutlich höher als die bekannten Werten aus Leitfähigkeitsmessungen [1] (0.83 eV) und MD Simulationen [39] (1.0 eV) wäre.

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

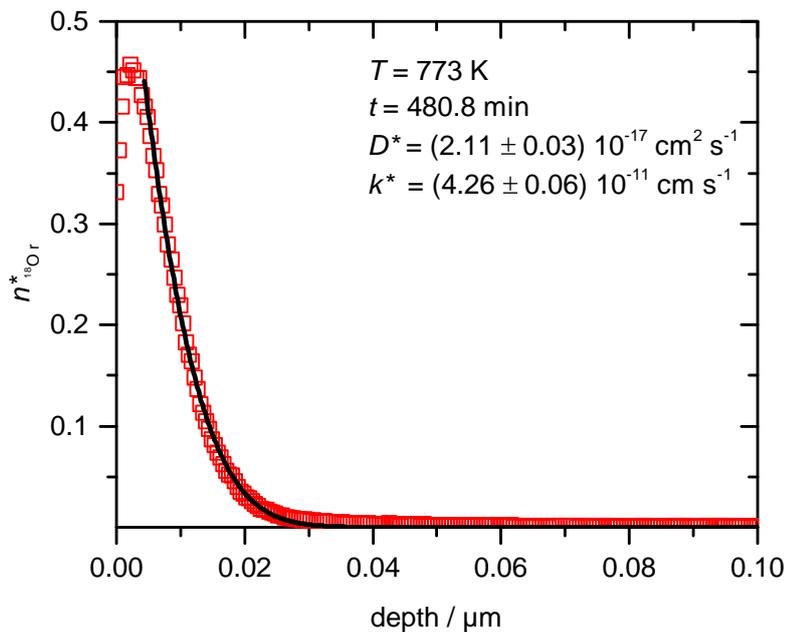


Abbildung 4.5: ^{18}O Tracerdiffusionsprofil eines Austauschexperimentes an Mayenit bei 773 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (aufgenommen durch ToF-SIMS Analyse; Messdaten: rote Quadrate; Fit: schwarze Linie)

Betrachtet man das Diffusionsprofil eines Austauschexperimentes bei einer mittleren Temperatur ($T = 1073 \text{ K}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.100$), so können in diesem Profil zwei Features beobachtet werden (Abbildung 4.6): Ein langes Profil, welches von der Ausdehnung dem Profil bei hohen Temperaturen ähnelt und ein kurzes Profil, welches eine vergleichbare Ausdehnung wie das Profil bei niedrigen Temperaturen aufweist. Das gesamte Profil mit den beiden Features kann mit einer Superposition zweier modifizierter Fehlerfunktionen beschrieben werden. Eine solche Beschreibung ist nur erlaubt, wenn zwei unabhängige Prozesse vorliegen. Warum es zwei unabhängige Prozesse gibt und diese Auswertung angewendet werden darf, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit genauer erläutert. Zur eindeutigen Bezeichnung der beiden Prozesse wird im folgenden das lange Profil, bei hohen Temperaturen, als **schneller Prozess** und das kurze Profil bei niedrigen Temperaturen als **langsamer Prozess** bezeichnet.

In Tabelle 4.1 sind alle zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit bestimmten Werte für die Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* aufgeführt. Alle Experimente wurden bei einer Sauerstoffaktivität von 0.100 durchgeführt. Für den mittleren Temperaturbereich wurden die Austauschzeiten zum Teil so gewählt, dass nur eines der beiden Features weit genug für eine sinnvolle Beschreibung mit der modifizierten Fehlerfunktion ausgeprägt war.

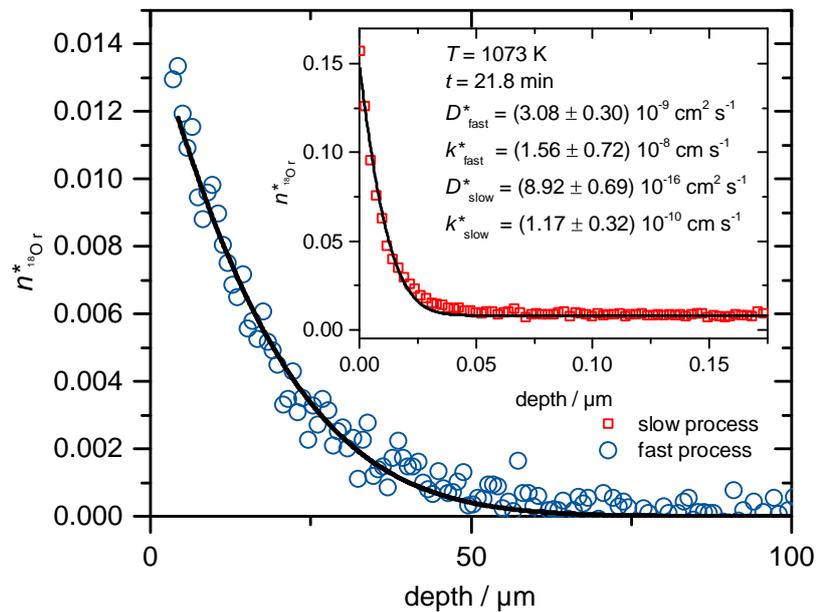


Abbildung 4.6: ^{18}O Tracerdiffusionsprofil eines Austauschexperimentes an Mayenit bei 1073 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (aufgenommen durch ToF-SIMS Analyse; Messdaten: blaue und rote Punkte; Fit: schwarze Linie)

Alle Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* sind zudem in Abbildung 4.7 und 4.8 logarithmisch gegen die inverse Temperatur $1/T$ aufgetragen. In der Auftragung der Diffusionskoeffizienten D_{O}^* ist die y-Achse im Bereich von 10^{-10} bis 10^{14} unterbrochen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Tracerdiffusionskoeffizienten und Oberflächenaustauschkoeffizienten bei hohen und niedrigen Temperaturen in unterschiedlichen Bereichen liegen. Jeweils für sich betrachtet zeigen die Werte sowohl für den schnellen, als auch für den langsamen Prozess, eine lineare Abhängigkeit, so dass für beide Prozesse eine Aktivierungsenthalpie ΔH bestimmt werden kann. Die im mittleren Temperaturbereich bestimmten Diffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* streuen im Vergleich zu den anderen Werten deutlich und weisen einen wesentlich größeren Fehler auf. Daher wurden sie in den Abbildungen mit abgebildet, aber nicht zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpien ΔH verwendet.

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

Tabelle 4.1: Tabellarische Auflistung der durch $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit bestimmten Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der beiden Größen bei einer Sauerstoffaktivität von 0.100.

T/K	t/min	schneller Prozess		langsamer Prozess	
		$D_{\text{O}}^*/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$k_{\text{O}}^*/\text{cm s}^{-1}$	$D_{\text{O}}^*/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$k_{\text{O}}^*/\text{cm s}^{-1}$
773	481			1.9×10^{-17}	4.6×10^{-11}
				2.1×10^{-17}	4.3×10^{-11}
873	182			1.2×10^{-16}	4.1×10^{-10}
973	33			1.1×10^{-15}	1.4×10^{-9}
				1.1×10^{-15}	1.2×10^{-9}
				9.6×10^{-16}	1.2×10^{-9}
1023	106	2.5×10^{-9}	8.9×10^{-9}		
		3.1×10^{-9}	9.4×10^{-9}		
1073	22	2.3×10^{-9}	1.4×10^{-8}	8.9×10^{-16}	1.2×10^{-10}
		3.1×10^{-9}	1.6×10^{-8}	1.1×10^{-15}	1.4×10^{-10}
		2.6×10^{-9}	1.9×10^{-8}		
1123	31	1.0×10^{-8}	4.2×10^{-8}		
		1.1×10^{-8}	9.8×10^{-8}		
1173	27	2.2×10^{-8}	2.3×10^{-7}		
		2.2×10^{-8}	2.4×10^{-7}		
		2.2×10^{-8}	3.7×10^{-7}		
1223	23	2.2×10^{-8}	2.4×10^{-6}		
		2.3×10^{-8}	2.3×10^{-6}		
		2.0×10^{-8}	2.4×10^{-6}		
1273	17	4.8×10^{-8}	6.4×10^{-6}		
		4.3×10^{-8}	5.8×10^{-6}		

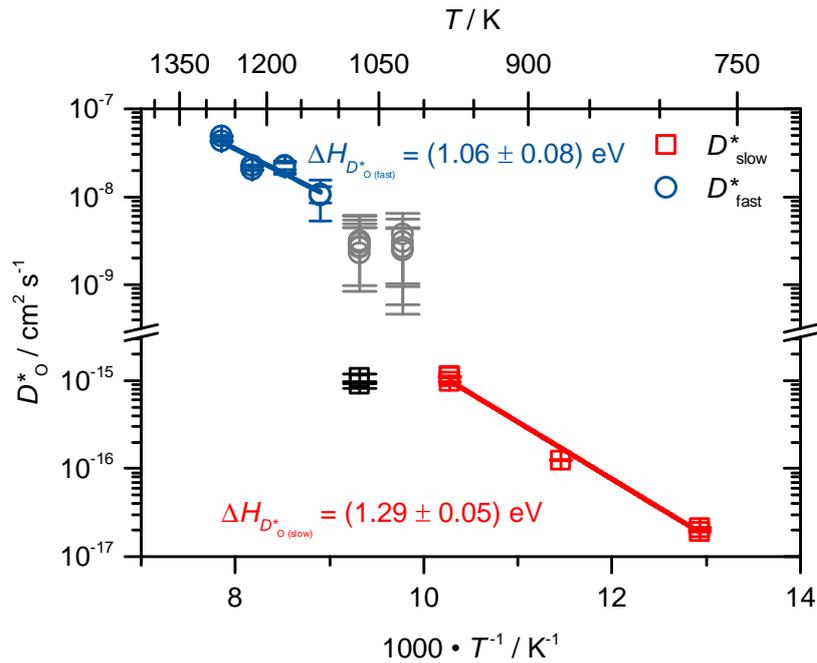


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* für beide Diffusionsprozesse bei einer Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (blaue Kreise: schneller Prozess; rote Quadrate: langsamer Prozess)

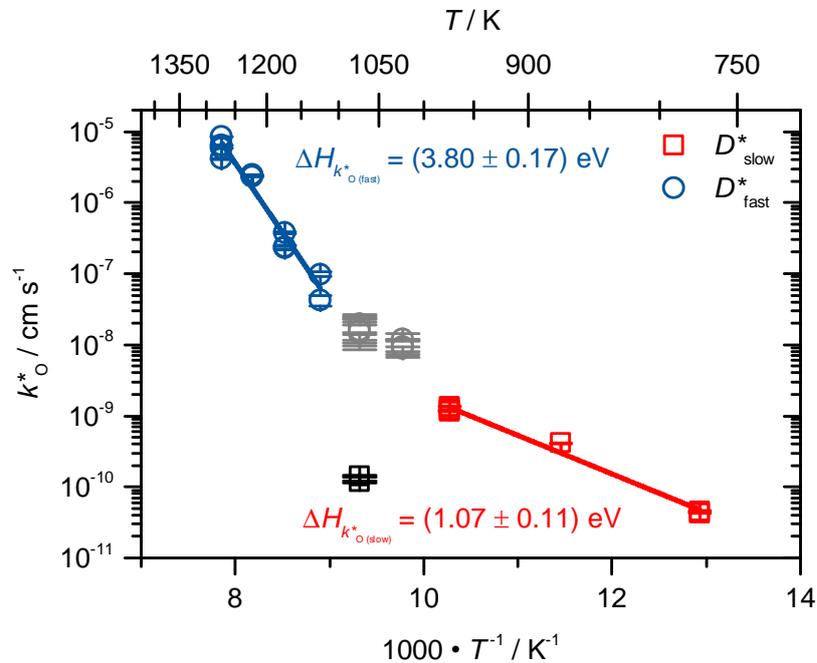


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffoberflächenaustauschkoeffizienten für beide Diffusionsprozesse bei einer Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (blaue Kreise: schneller Prozess; rote Quadrate: langsamer Prozess)

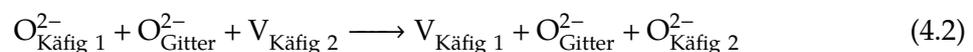
4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

Interpretation und Literaturvergleich

Für die Interpretation der Ergebnisse muss eine zentrale Frage geklärt werden. Wie kann das Isotopenprofil, welches sich aus zwei anscheinend unabhängigen Prozesse zusammensetzt, erklärt werden? Ein solches Profil wurde für Mayenit bereits durch Kilo *et al.* [47] beschrieben. Allerdings reichten die Messdaten von Kilo *et al.* aufgrund ihrer Qualität und Anzahl nicht aus, um eine schlüssige Interpretation zu liefern.

Ein zentraler Punkt zum Verständnis der Sauerstoffdiffusionsprozesse in Mayenit stellt die Beobachtung dar, dass für beide Prozesse, bei ausreichend langen Austauschzeiten, Isotopenanteile von über 30% erreicht werden. In Mayenit sind Isotopenanteile in dieser Höhe für die Diffusion der freien Sauerstoffionen O^{2-} nur durch einen Interstitialcy Mechanismus möglich. Die Leerstellendiffusion der Gittersauerstoffionen kann aufgrund der hohen Diffusionskoeffizienten ausgeschlossen werden. Bei dem Interstitialcy Mechanismus stößt ein freies Sauerstoffion ein Gittersauerstoffion von seinem Platz und besetzt diesen, wodurch bei einem $^{18}O/^{16}O$ Isotopenaustausch alle Sauerstoffionen, die freien Sauerstoffionen und die Gittersauerstoffionen, ersetzt werden können (vgl. Abbildung 1.13). Bei einem Interstitial Mechanismus, bei dem das freie Sauerstoffion direkt in den nächsten Käfig springt, können nur die freien Sauerstoffionen, also 1/33 aller Sauerstoffionen, ausgetauscht werden. Dies entspricht einem maximalen Isotopenanteil von etwa 3%.

Für den schnellen Diffusionsprozess wird daher, wie von Kilo *et al.* [47] vorgeschlagen, ein Interstitialcy Diffusionsmechanismus der freien Sauerstoffionen O^{2-} angenommen, welcher durch Gleichung 4.2 beschrieben wird.

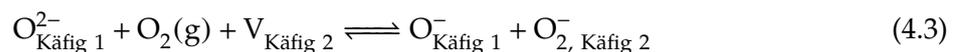


Dieser Mechanismus wird zudem durch DFT-Simulationen von Hosono *et al.* [48] und MD- und DFT-Simulationen von Sushko *et al.* [39] gestützt. Beide Gruppen konnten zeigen, dass für die Diffusion der freien Sauerstoffionen der Interstitialcy Mechanismus der energetisch günstigste ist. In den Studien wurden die Aktivierungsenthalpie für den Interstitial Mechanismus und die drei möglichen Interstitialcy Mechanismen berechnet. (Die drei Gittersauerstoffionen des Fensters, über welches die zwei Käfige verbunden sind, sind unterschiedlich koordiniert und daher müssen sie einzeln betrachtet werden.) Ergebnisse von Neutronen-

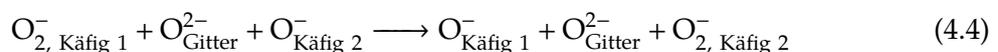
beugungsexperimenten von Boysen *et al.* [17] die zeigen, dass zwischen zwei benachbarten freien Sauerstoffionen keine kontinuierliche Sauerstoffdichte zu beobachten ist und damit ein Interstitialcy Sprung unwahrscheinlich ist, sind ebenfalls mit dem vorgeschlagen Interstitialcy Mechanismus konsistent. Zudem zeigen Micro-Raman-Spektroskopie-Messung an $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopen ausgetauschten Mayenitproben durch Kajihara *et al.* [49] einen identischen ^{18}O Isotopenanteil für die freien Sauerstoffionen und die Gittersauerstoffionen, was ebenfalls für einen Interstitialcy Mechanismus spricht.

Neben dem schnellen Prozess muss auch der langsame Diffusionsprozess erklärt werden. Da bei der Interstitialcy Diffusion der freien Sauerstoffionen O^{2-} sowohl die freien Sauerstoffionen als auch die Gittersauerstoffionen beteiligt sind, kann der zweite langsame Diffusionsprozess nicht, wie von Kilo *et al.* [47] vorgeschlagen, durch Diffusion der Gittersauerstoffionen im Gitter erklärt werden. Bei der Kombination von Interstitialcy Diffusion der freien Sauerstoffionen und Diffusion der Gittersauerstoffionen könnten die wandernden Ionen frei zwischen beiden Mechanismen wechseln und es würde nur ein Diffusionsprofile existieren.

Für den langsamen Diffusionsprozess wird in dieser Arbeit dagegen ein komplexer Interstitialcy Diffusionsmechanismus von O_2^- Ionen angenommen. Diese O_2^- Ionen werden zusammen mit O^- Ionen durch die Einbaureaktion von molekularem Sauerstoff der Atmosphäre mit den freien Sauerstoffionen O^{2-} gebildet (Gleichung 4.3).



Voraussetzung für den Diffusionsmechanismus ist, dass sich ein O^- Ion und ein O_2^- Ion in zwei benachbarten Käfigen befinden. Das O_2^- Ion wird zu einem O^- Ion, welches im Käfig zurück bleibt und einem Sauerstoffatom dissoziiert. Dieses Sauerstoffatom bildet anschließend mit einem Gittersauerstoffion einen O_2^{2-} Komplex. Ein Sauerstoffatom dieses Komplexes wandert im Folgenden in den benachbarten Käfig und bildet mit dem freien O^- Ion ein O_2^- Ion. Im Gitter bleibt somit wieder ein O^{2-} Ion zurück. Bei diesem Transport erfolgt somit nur ein Massentransport, aber kein Ladungstransport (Gleichung 4.4).



4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

Dieser Mechanismus ähnelt dem durch Kajihara *et al.* [49] vorgeschlagenen Diffusionsmechanismus für die O_2^- Ionen, wobei Kajihara *et al.* davon ausgehen, dass in dem Mechanismus ein O^{2-} Ion anstelle des O^- Ions involviert ist. Dies würde allerdings bedeuten, dass ein O^+ Ion anstelle eines Sauerstoffatoms diffundieren müsste. Die Diffusion eines positiv geladen Teilchens ist in Mayenit sehr unwahrscheinlich. Zudem legen die nachfolgend beschriebenen thermodynamischen Daten nahe, dass sich in zwei benachbarten Käfigen mit höherer Wahrscheinlichkeit ein O^{2-} und O^- Ion befinden als ein O^{2-} und ein benachbartes O_2^- Ion. Obwohl in beiden vorgeschlagen Prozessen die Gittersauerstoffionen involviert sind, ist die Diffusion der freien O^{2-} Ionen unabhängig von der Diffusion der O_2^- Ionen und die Diffusionsprofile können durch zwei unabhängige Lösungen der Diffusionsgleichung beschrieben werden.

Die vorgeschlagene Interpretation der Sauerstoffdiffusionsprozesse in Mayenit wird durch thermodynamische Daten von Hayashi *et al.* [36,73] für die Reaktion der freien Sauerstoffionen mit molekularem Sauerstoff der Luft gestützt. (Gleichung 4.3)

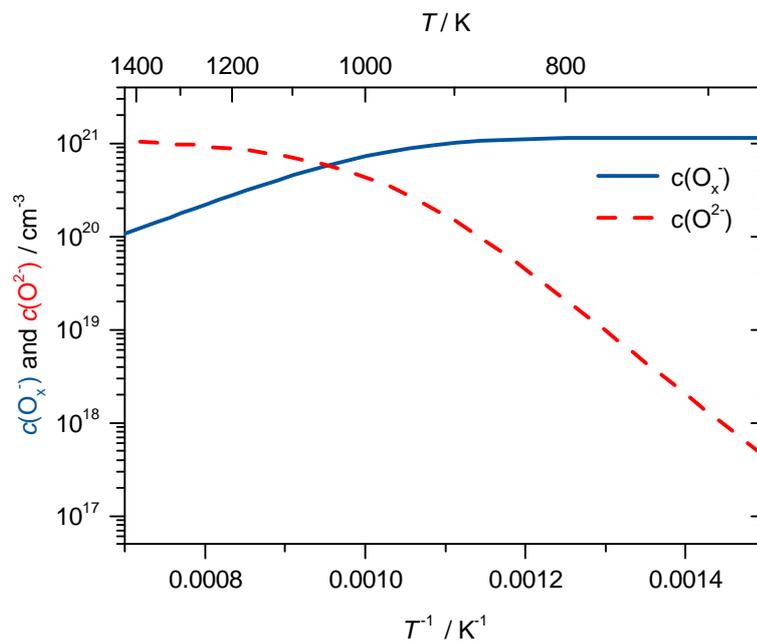


Abbildung 4.9: Auftragung des Konzentrationsverlaufs der freien Sauerstoffspezies gegen die Temperatur für die Reaktion mit molekularem Sauerstoff. Nach Daten von Hayashi *et al.* [36,73] (O^{2-} in rot und O^- & O_2^- in blau).

Der Einbau von molekularem Sauerstoff ist bei niedrigen Temperaturen und hoher Sauerstoffaktivität bevorzugt. Hayashi *et al.* haben darüber hinaus durch EPR- und TG-Messungen die

Abhängigkeit der Sättigungskonzentrationen der freien Sauerstoffspezies von der Temperatur und der Sauerstoffaktivität bestimmt. Mit Hilfe dieser Informationen kann der Konzentrationsverlauf der Sauerstoffspezies in Abhängigkeit von der Temperatur für die im Experiment verwendete Sauerstoffaktivität $a_{\text{O}_2} = 0.100$ berechnet werden (Abbildung 4.9). Der Bereich, in dem sich das Gleichgewicht der Reaktion von der linken Seite zur rechten Seite verschiebt (950 K bis 1100 K) und sich damit die Konzentrationen der vorliegenden freien Sauerstoffspezies signifikant ändern stimmt genau mit dem Temperaturbereich überein, in dem beide Prozesse beobachtet werden können.

Diese Konzentrationsverläufe der freien Sauerstoffspezies können erklären, warum bei hohen Temperaturen ausschließlich der schnelle Prozess und bei niedrigen Temperaturen ausschließlich der langsame Prozess beobachtet werden kann. Das bei hohen Temperaturen beobachtete Profil des schnellen Prozesses wird durch die Diffusion der freien O^{2-} Ionen erzeugt. Bei konstantem p_{O_2} nimmt mit sinkender Temperatur die Konzentration dieser freien Sauerstoffspezies ab, wodurch auch die Intensität des Profils abnimmt. Ein weiterer Grund, warum bei niedrigen Temperaturen das Profil für den schnellen Prozess nicht mehr beobachtet werden kann, liegt in der ungünstigen Kombination aus einem großen Diffusionskoeffizienten D_{O}^* und einem kleinen Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* . Durch Simulation mit extrapolierten Werten für $D_{\text{O}}^*_{(\text{fast})}$ und $k_{\text{O}}^*_{(\text{fast})}$ für niedrigere Temperaturen konnte gezeigt werden, dass für diese Profile die maximale ^{18}O Isotopenanreicherung deutlich unter der Detektionsgrenze liegt und ein möglicherweise vorhandenes Profil nicht aufgelöst werden kann (vgl. Abbildung 4.10).

Bei niedrigen Temperaturen kann ausschließlich das Profil des langsamen Prozesses beobachtet werden. Obwohl die Käfige mit zwei Sauerstoffspezies, den O^- Ionen und O_2^- Ionen besetzt sind (vgl. Gleichung 4.3 und Abbildung 4.9) und somit zwei diffundierende Sauerstoffspezies existieren, kann nur ein Profil beobachtet werden. Das Fehlen des zweiten Profils kann auch hier durch die ungünstige Kombination aus einem hohen Diffusionskoeffizienten D_{O}^* und einem kleinen Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* für die O^- Ionen erklärt werden. Da Daten von Hosono *et al.* [48] zeigen, dass die Leitfähigkeit der freien O^- Ionen in der selben Größenordnung wie die Leitfähigkeit der freien O^{2-} Ionen ist, sind die Diffusionskoeffizienten ebenfalls ähnlich und der maximale ^{18}O Isotopenanteil zu gering, als dass das Profil der Diffusion der freien O^- Ionen aufgelöst werden könnte. Das sichtbare, kurze Profil wird demnach durch die Diffusion der freien O_2^- Ionen erzeugt.

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

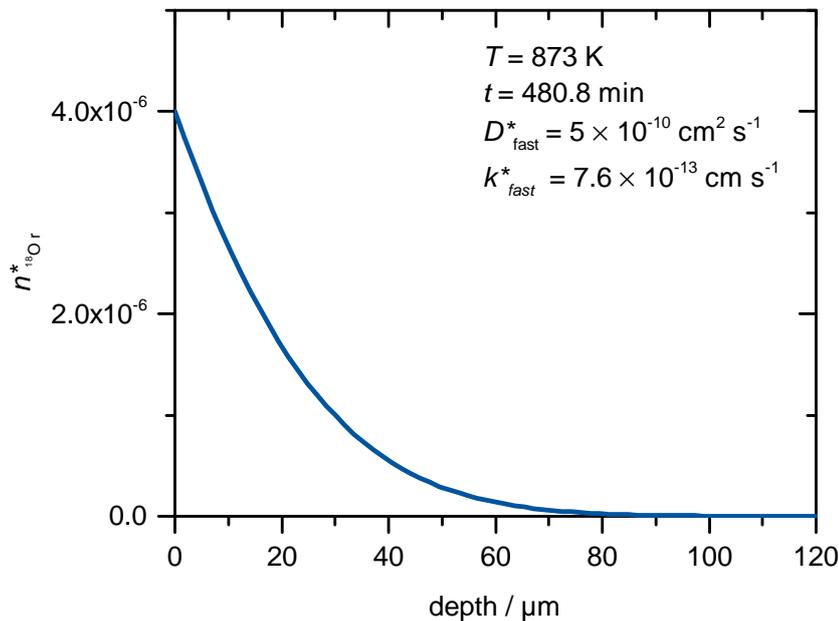


Abbildung 4.10: Simuliertes ^{18}O Tracerdiffusionsprofil des schnellen Prozesses an Mayenit bei 873 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (mit extrapolierten Werten für den Diffusionskoeffizienten.)

Neben dem Einbau von molekularem Sauerstoff muss an dieser Stelle auch der Einbau von Wasser betrachtet werden. Auch bei dieser Reaktion liegt das Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen auf der rechten Seite (vgl. Gleichung 4.5). Die Thermodynamik dieser Reaktion wurde durch Hayashi *et al.* [74] untersucht, so dass die Sättigungskonzentrationen der Sauerstoffspezies für die im Experiment vorliegende Wasseraktivität ($a_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-8}$; durch Taupunkt-Messung bestimmt) berechnet werden kann (Abbildung 4.11).



Auch für diese Reaktion stimmt der Bereich, in dem sich das Gleichgewicht der Reaktion von der linken Seite zur rechten Seite verschiebt (900 K bis 1000 K) und sich damit die Konzentrationen der vorliegenden freien Sauerstoffspezies signifikant ändern, mit dem Temperaturbereich überein, in dem beide Prozesse beobachtet werden können. Daher ist es auf Basis dieser Daten nicht möglich die OH^- Ionen als diffundierende Spezies, die das Profil des langsamen Prozesses erzeugt, auszuschließen. Dies kann allerdings anhand von ToF-SIMS Daten geschehen. In Abbildung 4.12 sind die Intensitätsprofile für ^{18}O , ^{17}O und $^{16}\text{O}^1\text{H}$ abgebildet

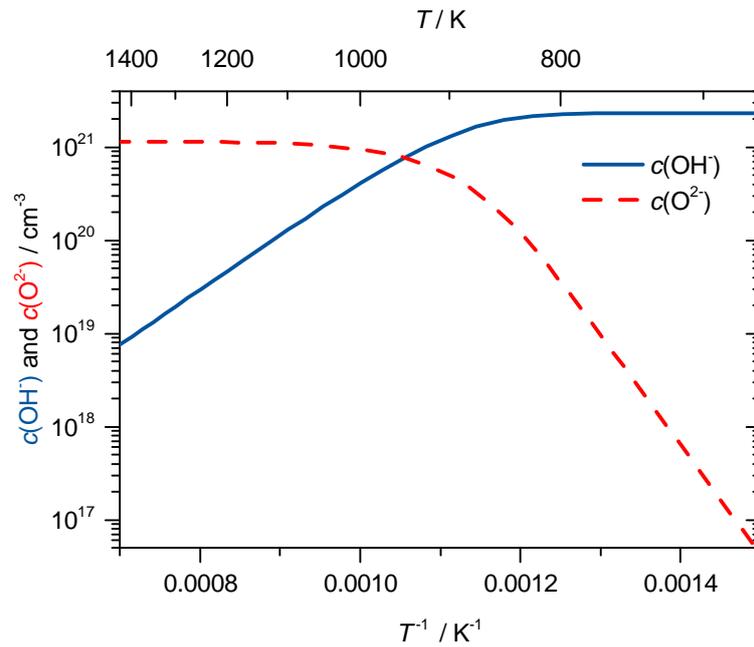


Abbildung 4.11: Auftragung des Konzentrationsverlaufs der freien Sauerstoffspezies gegen die Temperatur für die Einbaureaktion von Wasser bei $a_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-8}$. Nach Daten von Hayashi *et al.* [74]. (O^{2-} in rot und OH^- in blau)

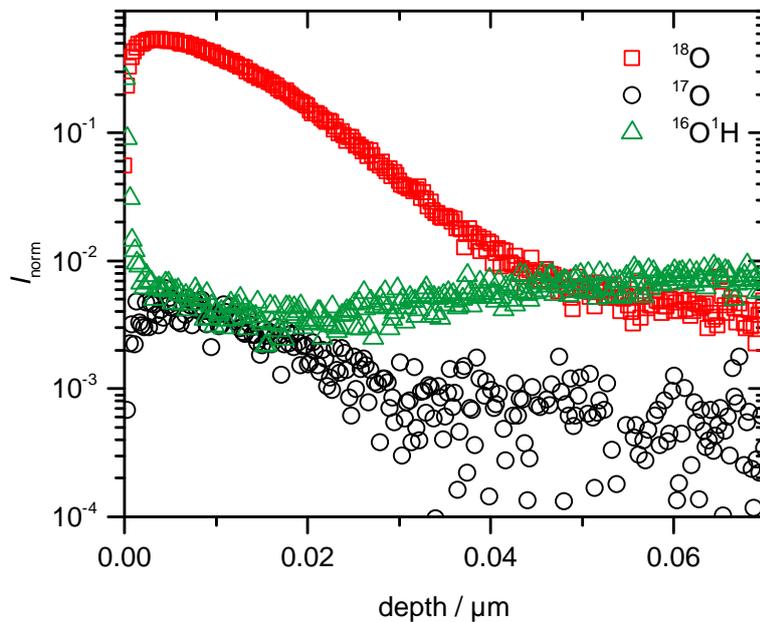


Abbildung 4.12: Auftragung der auf die Summe aller Sauerstoffsignale normierten ^{18}O , ^{17}O und $^{16}\text{O}^1\text{H}$ Intensitäten für ein Austauschexperiment an Mayenit bei 873 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$.

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

(normiert auf die Summe aller Sauerstoffsignale). Da der Intensitätsverlauf des $^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ über die gesamte Tiefe nahezu konstant ist und nicht die selbe Form wie das ^{18}O Profil hat, können die OH^- Ionen nicht für das ^{18}O Profil bei niedrigen Temperaturen verantwortlich sein. Dagegen zeigt das ^{17}O Profil den selben Verlauf wie das ^{18}O Profil. Dies kann damit erklärt werden, dass in dem mit ^{18}O angereichertem Sauerstoffgas, welches für den Isotopenaustausch verwendet wurde, der ^{17}O Iostenanteil ebenfalls leicht erhöht war.

Abbildung 4.13 zeigt ein Arrhenius Diagramm, in dem die Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* mit Literaturdaten [1,26,47] verglichen werden. Die Ergebnisse für den schnellen Prozess weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten von Lacerda *et al.* [1] und Lee *et al.* [26] auf. Die Werte von Lacerda *et al.* und Lee *et al.* stammen aus Leitfähigkeitsmessungen und wurden mit der Nernst-Einstein-Gleichung in Diffusionskoeffizienten umgerechnet. Allerdings konnten Lacerda *et al.* und Lee *et al.* einen linearen Zusammenhang für $\log(\sigma \cdot T) \sim 1/T$ über einen Temperaturbereich von 600 K bis 1600 K zeigen, wohingegen in dieser Arbeit der schnelle Prozess, wie oben beschrieben, nur bei hohen Temperaturen beobachtet werden konnte. Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, dass die Proben bei den Leitfähigkeitsmessungen nicht vollständig equilibriert wurden. Wie gezeigt werden konnte, ist der Einbau und die Diffusion der O_2^- Ionen so langsam, dass die Equilibrierung für Proben mit einer Dicke von mehreren Millimetern über 20 Jahre dauern würde. Bei Leitfähigkeitsmessungen an nur teilweise equilibrierte Proben sind somit die O^{2-} Ionen auch bei niedrigen Temperaturen die dominanten Ladungsträger. Nur in einem kleinen Bereich in der Nähe der Oberfläche wurden die O^{2-} durch O^- und O_2^- Ionen ersetzt, wobei dieser Bereich vernachlässigbar klein ist und sich die Gesamtleitfähigkeit somit weiter, aufgrund der Diffusion der O^{2-} Ionen, linear gegen $1/T$ verhält.

Die Werte für den schnellen Diffusionsprozess von Kilo *et al.* [47] sind dagegen um Größenordnungen kleiner als unsere Werte. Eine Erklärung für diese Abweichung ist, dass Kilo *et al.* [47] die Profile durch die Tiefenprofil-Messungen bestimmt und nur die ersten 3 μm der Profile des schnellen Prozesses aufgenommen haben, wobei die Profile eine Ausdehnung von mehreren hundert Mikrometern besitzen. Durch Anpassen der Diffusionsgleichung an die ersten Mikrometern des schnellen Profiles dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch dieses Vorgehen die Diffusionskoeffizienten systematisch unterschätzt werden. Die Werte für den langsamen Prozess von Kilo *et al.* [47] und dieser Arbeit zeigen dagegen eine gute

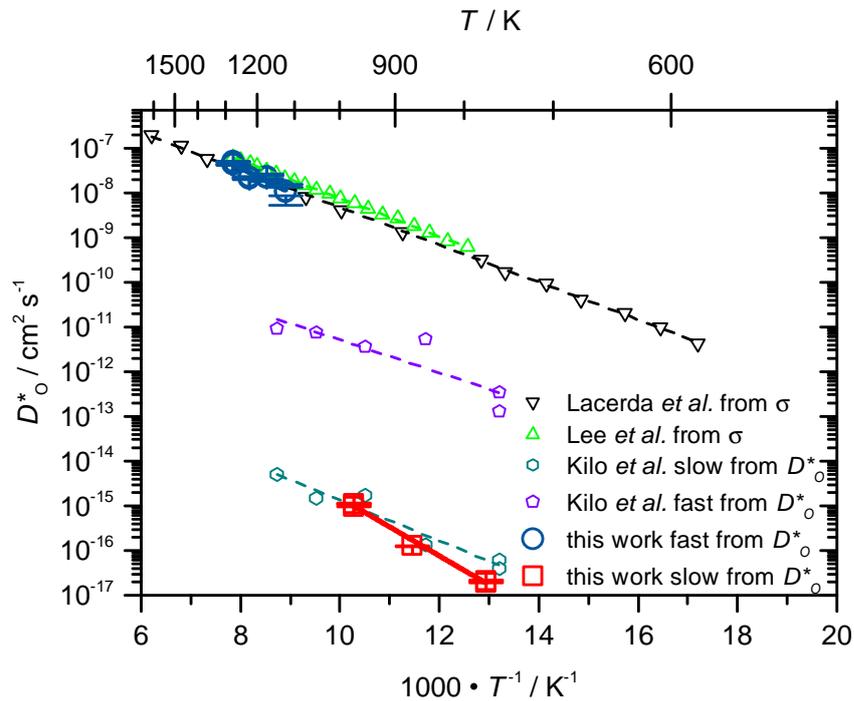


Abbildung 4.13: Arrhenius Diagramm der Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* im Vergleich mit Literaturdaten von Lacerda *et al.* [1], Lee *et al.* [26] und Kilo *et al.* [47].

Übereinstimmung. Dies liegt daran, dass für diesen Prozess in beiden Arbeiten das vollständigen Profile untersucht wurden. Allerdings vermuteten Kilo *et al.* [47] ohne eine genauere Begründung zu nennen, dass dieses Profil durch Gitterdiffusion der Gittersauerstoffionen hervorgerufen wird, wohingegen in dieser Arbeit das Profil der langsamen Diffusion den O_2^- Ionen zugeordnet wird.

Die Aktivierungsenthalpie des schnellen Prozesses, $\Delta H_{D_{\text{O}}^* \text{ fast}} = (1.06 \pm 0.08)$ eV, ist etwas höher als die aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Enthalpien von Lacerda *et al.* [1] (0.827 ± 0.006) eV und Lee *et al.* [26] (0.840 ± 0.005) eV. Aber sie besitzt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem durch quantenchemische Kalkulationen bestimmten Wert von Sushko *et al.* [39] (1.0 eV). Die Abweichung der aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Werte kann darauf zurückgeführt werden, dass die Umrechnung mit Hilfe der Nernst-Einstein-Gleichung mit einer konstanten Sauerstoffkonzentration und einem konstanten geometrischen Korrelationsfaktor $f = 1$ durchgeführt wurde. Dabei handelt es sich in diesem Fall allerdings nur um eine Näherung, da sowohl die Gesamtkonzentration an Sauerstoff temperaturabhängig ist, als auch der geometrische Korrelationsfaktor aufgrund der Änderung

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

der Besetzungszahl der Käfige variiert. Eine genaue Umrechnung ist, auch mit dem Hintergrund, dass die Proben vor den Leitfähigkeitsmessungen voraussichtlich nicht vollständig equilibriert wurden, nicht möglich. Die Aktivierungsenthalpie des langsamen Prozesses, $\Delta H_{D_{\text{O}}^* \text{ slow}} = (1.29 \pm 0.05) \text{ eV}$ ist höher als der einzig bekannte Vergleichswert von Kilo *et al.* [47] ($\Delta H_{D_{\text{O}}^* \text{ slow}} = (0.90 \pm 0.11) \text{ eV}$).

4.1.3 Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit

In der nachfolgenden Tabelle 4.2 sind die Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität, sowie die verwendeten Sauerstoffaktivitäten und Austauschzeiten angegeben. Dabei wurde die Sauerstoffaktivität bei einer Temperatur von 1123 K in einem Bereich von 0.010 bis 0.900 variiert. Aufgrund der hohen Temperatur ist in allen Profilen nur der schnelle Prozess zu beobachten.

Tabelle 4.2: Tabellarische Auflistung der durch $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit bestimmten Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität beider Größen bei einer Temperatur von 1123 K.

schneller Prozess			
a_{O_2}	t/min	$D_{\text{O}}^*/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$k_{\text{O}}^*/\text{cm s}^{-1}$
0.010	32	1.8×10^{-8}	8.7×10^{-9}
		2.4×10^{-8}	5.9×10^{-9}
0.100	31	1.0×10^{-8}	4.2×10^{-8}
		1.1×10^{-8}	9.8×10^{-8}
0.500	32	1.1×10^{-8}	1.4×10^{-7}
		1.2×10^{-8}	1.6×10^{-7}
0.900	31	9.5×10^{-9}	2.6×10^{-7}
		9.5×10^{-9}	2.5×10^{-7}
		9.9×10^{-9}	2.6×10^{-7}

Die bestimmten Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* sind in Abbildung 4.14 und 4.15 logarithmisch als Funktion der Sauerstoffaktivität aufgetragen. Für die geringste Sauerstoffaktivität von 0.010 weisen die bestimmten Werte einen sehr großen Fehler auf. Dies kann damit erklärt werden, dass bei der geringen Sauerstoffaktivität der Oberflächenaustauschkoeffizient k_{O}^* klein und damit die Menge an ^{18}O , die aus der Gasphase in die Probe eingebaut wird, sehr gering ist. Dies hat zur Folge, dass der Isotopenanteil in der Probe nur geringfügig erhöht und das ^{18}O Signal nahe der Detektionsgrenze und stark verrauscht ist. Für die Abhängigkeit von D_{O}^* und k_{O}^* von der Sauerstoffaktivität gilt die folgende Proportionalitätsbedingung.

$$D_{\text{O}}^* \propto p\text{O}_2^{m_{D_{\text{O}}^*}} \text{ und } k_{\text{O}}^* \propto p\text{O}_2^{m_{k_{\text{O}}^*}} \quad (4.6)$$

Der Exponent m wurde durch Anpassen einer Exponentialfunktion an die Werte bestimmt. Für die Bestimmung wurden die Werte für die geringste Sauerstoffaktivität aufgrund ihres großen Fehlers nicht berücksichtigt. Der Exponent $m_{D_{\text{O}}^*}$ ist mit -0.03 ± 0.04 im Rahmen des Fehlers null. Der Exponent $m_{k_{\text{O}}^*}$ beträgt 0.61 ± 0.12 .

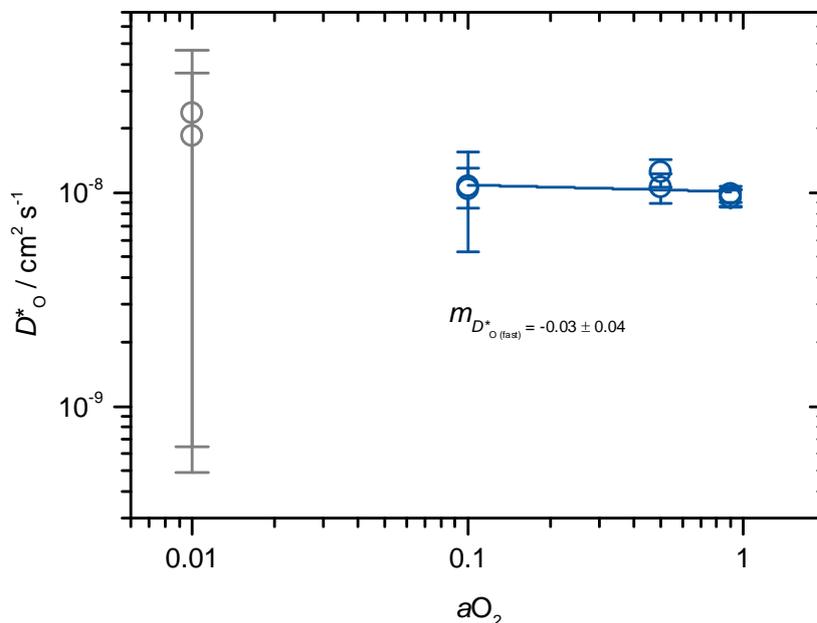


Abbildung 4.14: Auftragung der Abhängigkeit der Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* von der Sauerstoffaktivität bei einer Temperatur von $T = 1123 \text{ K}$.

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

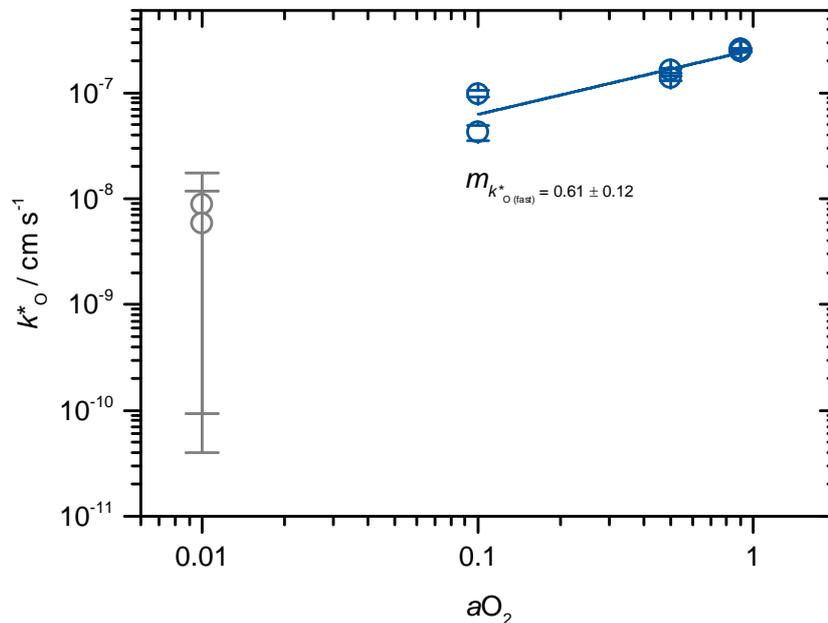


Abbildung 4.15: Auftragung der Abhängigkeit der Sauerstoffoberflächenaustauschkoeffizienten k_{O^*} von der Sauerstoffaktivität bei einer Temperatur von $T = 1123$ K.

Interpretation und Literaturvergleich

Die Analyse der Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität zeigt, dass der Sauerstofftracerdiffusionskoeffizient im untersuchten Aktivitätsbereich unabhängig von der Sauerstoffaktivität ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen von Lee *et al.* [26] überein, welche für diese hohen Aktivitäten ebenfalls keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Sauerstoffaktivität zeigen. Der Oberflächenaustauschkoeffizient nimmt dagegen mit steigender Sauerstoffaktivität zu ($m_{k^*} = 0.61 \pm 0.12$). Dieses Verhalten ist für viele andere Oxide wie z.B. den Sauerstoffionenleiter $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ und den Mischleiter SrTiO_3 [75] bekannt und soll an dieser Stelle aufgrund des relativ großen Fehlers des bestimmten Wertes und des Mangels an direkten Vergleichsdaten nicht weiter interpretiert werden.

4.1.4 Einfluss der Kationendotierung

Die durch $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustausch und SIMS Analyse an drei Mayenitproben (undotiert, 1 mol% Fe-dotiert und 1 mol% Ni-dotiert) bestimmten Tracerdiffusionsprofile sind in Abbildung 4.16 abgebildet. Alle drei Proben wurden gleichzeitig für 26 Minuten bei 1173 K

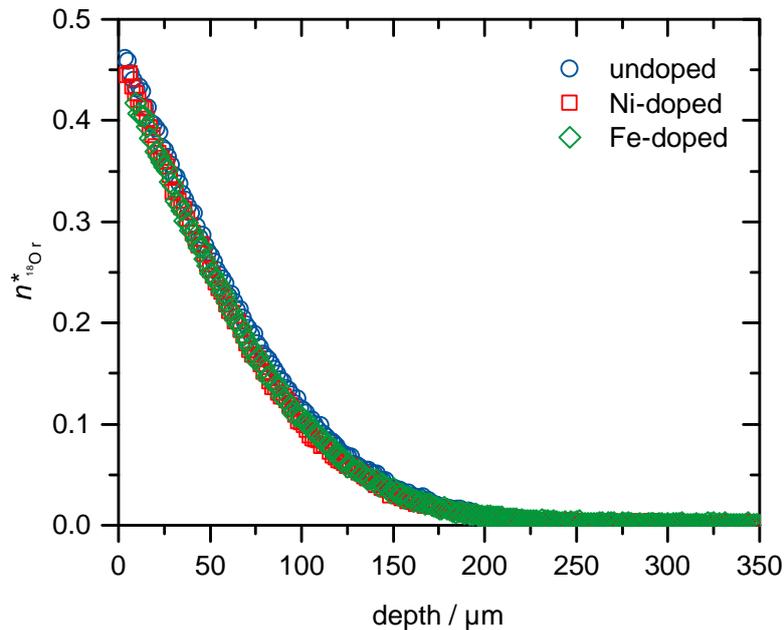


Abbildung 4.16: ^{18}O Tracerdiffusionsprofile. Auftragung des ^{18}O Isotopenanteil gegen die Tiefe x für einen Sauerstoffisotopenaustausch an undotiertem (blau), 1 mol% Ni-dotiertem (rot) und 1.0 mol% Fe-dotiertem Mayenit (grün) bei $T = 1223\text{ K}$, $t = 26\text{ min}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.100$.

und einer Sauerstoffaktivität von 0.100 ausgetauscht. Aufgrund der hohen Temperatur ist ausschließlich der schnelle Diffusionsprozess der O^{2-} Ionen zu beobachten.

Tabelle 4.3: Tabellarische Auflistung der durch $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten und dotierten Mayenit bestimmten Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* bei $T = 1223\text{ K}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.100$.

Probe	$D_{\text{O}}^*/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$k_{\text{O}}^*/\text{cm s}^{-1}$
undoped	3.4×10^{-8}	3.8×10^{-6}
Ni-doped	3.1×10^{-8}	3.5×10^{-6}
Fe-doped	3.3×10^{-8}	3.3×10^{-6}

Wie in Abbildung 4.16 zu sehen, sind die Profile für alle drei Proben fast identisch und lassen sich, wie beispielhaft in Abbildung 4.17 für das Profil der mit 1 mol% Eisen dotierten Probe gezeigt, mit der analytischen Lösung der Diffusionsgleichung nach Crank [8] beschreiben. Die bestimmten Sauerstoffdiffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch und stim-

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

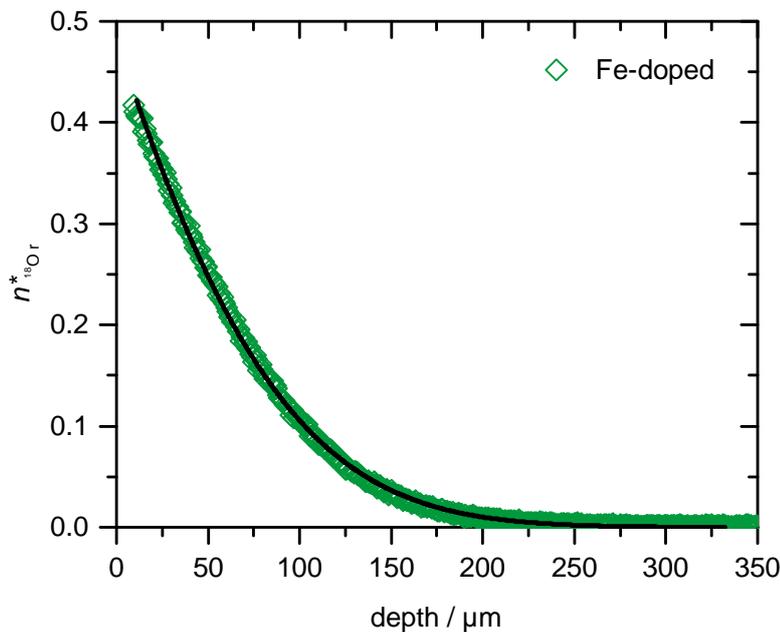


Abbildung 4.17: ^{18}O Tracerdiffusionsprofil eines Austauschexperimentes an Fe-dotiertem Mayenit bei 1223 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$ (aufgenommen durch ToF-SIMS Analyse; Messdaten: grüne Rauten; Fit: schwarze Linie).

men zudem mit denen überein, die bei der selben Temperatur und Sauerstoffaktivität für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdiffusion in undotiertem Mayenit bestimmt wurden ($D_{\text{O}}^* = 2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{O}}^* = 2.4 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$).

Interpretation und Literaturvergleich

Die Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Kationendotierung auf die Sauerstoffdiffusion in Mayenit zeigen eindeutig, dass eine Dotierung mit Eisen und Nickel bis zu einer Dotierkonzentration von 1 mol% bei der untersuchten Temperatur von 1223 K keinen signifikanten Einfluss auf die Sauerstoffdiffusion hat. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Daten aus Leitfähigkeits-Messungen von Irvine und West [27] und Ebbinghaus *et al.* [42], die zeigen, dass die Leitfähigkeit von Zink- und Phosphor-dotiertem Mayenit (Irvine und West) und Fe-dotiertem Mayenit (Ebbinghaus *et al.*) nur geringfügig unter der von undotiertem Mayenit liegt.

4.1.5 Reduzierter Isotopenanteil an der Oberfläche

In Abbildung 4.5 ist ein weiteres Feature zu sehen. In der Nähe der Oberfläche zeigt das ^{18}O Isotopenprofil ein Maximum und der ^{18}O Isotopenanteil fällt zur Oberfläche hin deutlich ab. Dieses Verhalten ist in allen Tiefenprofil-Messungen in unterschiedlich starker Ausprägung zu beobachten und kann nicht durch die bekannten Lösungen beschrieben werden. Beim Vergleich verschiedener Messungen konnte beobachtet werden, dass sich der Bereich, in dem der Isotopenanteil verringert ist, systematisch mit der Zeit zwischen dem Austausch und der Messung vergrößert. Daher kann vermutet werden, dass dieses Feature, nicht während des Austausch erzeugt wird, sondern dass die Verringerung des Isotopenanteils in der Zeit zwischen dem Experiment und der Analyse eintritt. Zur Untersuchung dieser Hypothese wurden zwei Proben für 25 Minuten bei 1173 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$ ausgetauscht, wodurch ein langes Profil erwartet wurde. Der ^{18}O Isotopenanteil ist dadurch auf den ersten Mikrometer erhöht, aber weitestgehend konstant. Die Proben wurden direkt nach dem Austausch durch SIMS analysiert und anschließend in natürlicher Luft für 110 Tage gelagert und ein weiteres mal analysiert. Um weitere Informationen zu erhalten, wurde eine Probe bei Raumtemperatur (298 K) und die andere Probe bei 343 K gelagert. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 4.18 abgebildet. Die Messungen direkt nach dem Isotopenaustausch zeigen auch an der Oberfläche einen konstanten ^{18}O Isotopenanteil. Bei den Messungen nach 110 Tagen Lagerung in natürlicher Luft ist dagegen ein deutlich reduzierter ^{18}O Isotopenanteils zu beobachten. Dieser Effekt ist bei der Probe, die bei 343 K gelagert wurde, deutlich ausgeprägter als bei der bei Raumtemperatur gelagerten Probe. Zudem ist bei beiden Proben zu beobachten, dass im dem Bereich, in dem der ^{18}O Isotopenanteil reduziert ist, der ^{16}OH Anteil deutlich erhöht ist.

Interpretation

Das Maximum des ^{18}O Isotopenprofils und der damit verbundene verringerte Isotopenanteil an der Oberfläche konnte anhand der Langzeit-Experimente erklärt werden. Diese zeigen, dass der Bereich, in dem der Isotopenanteil verringert ist, mit der Zeit die zwischen dem Isotopenaustausch und der SIMS-Messung liegt, ansteigt. Zudem konnte der Effekt durch eine Lagerung der Probe bei erhöhter Temperatur verstärkt werden. Daher muss davon ausgegangen werden, dass der Sauerstoff in Mayenit, anders als erwartet, auch bei Raumtemperatur

4.1| Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

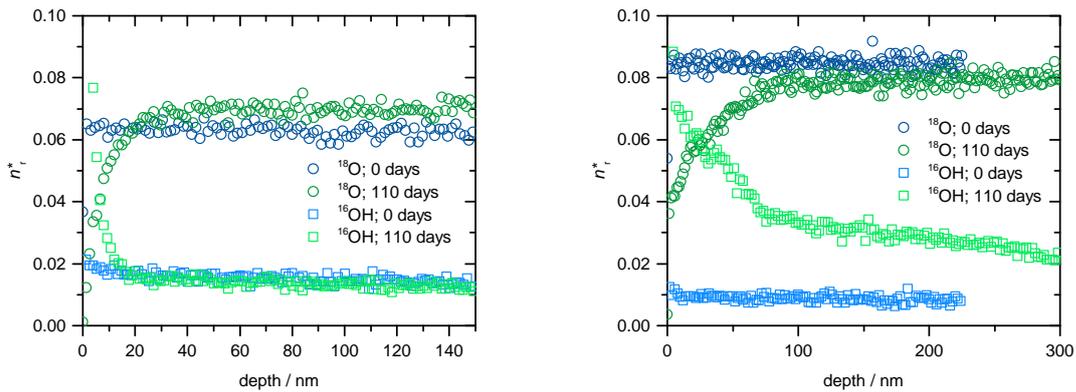


Abbildung 4.18: Verlauf des ^{18}O und ^{16}OH Isotopenanteils zweier Mayenitproben. Die Proben wurden 25 Minuten bei 1173 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$ ausgetauscht und direkt danach durch SIMS analysiert. Anschließend wurde die Proben in natürlicher Luft gelagert und nach 110 Tagen erneut mit SIMS gemessen. *links*: Lagerung der Probe bei 298 K. *rechts*: Lagerung der Probe bei 343 K.

mobil ist und ein Austausch mit der Atmosphäre möglich ist. Der verringerte Isotopenanteil an der Oberfläche wird somit durch den Austausch bzw. den Einbau von $^{16}\text{O}_2$ und oder H_2^{16}O aus der Atmosphäre in die Probe hervorgerufen.

4.2 Calciumisotopenaustausch an Mayenit

4.2.1 Auswertung der Rohdaten

Zur Untersuchung der Calciumdiffusion in undotiertem Mayenit wurden $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenaustauschexperimente in einem Temperaturbereich $923 \leq T/\text{K} \leq 1273$ durchgeführt. Es wurden zwei Messreihen in unterschiedlicher Atmosphäre durchgeführt: Eine Messreihe in natürlicher Luft und eine in reiner, trockener Sauerstoffatmosphäre mit einer Aktivität von 0.210. Das ortsabhängige ^{42}Ca Tracerdiffusionsprofil wurde durch SIMS Tiefenprofil-Messungen bestimmt.

Da die Intensitäten der Ca^+ Spezies zum Teil aufgrund zu hoher Intensitäten nicht richtig bestimmt werden konnten und zudem eine Masseninterferenz zwischen ^{43}Ca und AlO auftritt (welche nur unzureichend aufgelöst werden kann), wurde die Auswertung stattdessen mit den CaO^+ Spezies durchgeführt, für welche die beiden genannten Probleme nicht auftreten.

Der ^{42}Ca Isotopenanteil $n_{^{42}\text{Ca}}^*$ wurde durch Dividieren der ^{42}Ca Intensität durch die Summe aller Calciumintensitäten nach Gleichung 4.7 berechnet.

$$n_{^{42}\text{Ca}}^* = \frac{i(^{40}\text{CaO})}{i(^{42}\text{CaO}) + i(^{43}\text{CaO}) + i(^{44}\text{CaO}) + i(^{46}\text{CaO}) + i(^{48}\text{CaO})} \quad (4.7)$$

Wie bereits für die Bestimmung des ^{18}O Isotopenanteils $n_{^{18}\text{O}}^*$ beschrieben wurde auch der ^{42}Ca Isotopenanteil $n_{^{42}\text{Ca}}^*$ korrigiert. Dabei wurde nach Gleichung 4.8 der natürliche ^{42}Ca Isotopenanteil der Probe $n_{^{42}\text{Ca Probe}}^* = 0.0065$ und der erhöhte ^{42}Ca Isotopenanteil der Mayenitdünnschicht $n_{^{42}\text{Ca Schicht}}^* = 0.83$ verwendet. Der Isotopenanteil der Probe $n_{^{42}\text{Ca Probe}}^*$ wurde aus dem Hintergrund der SIMS-Messungen bestimmt, wohingegen der Isotopenanteil der Schicht $n_{^{42}\text{Ca Schicht}}^*$ dem Hersteller-Zertifikat (durch ICP-MS bestimmt und konsistent mit dem durch SIMS bestimmten ^{42}Ca Isotopenanteil in der Schicht) entnommen wurde.

$$n_{^{42}\text{Ca r}}^* = \frac{n_{^{42}\text{Ca}}^*(x) - n_{^{42}\text{Ca Probe}}^*}{n_{^{42}\text{Ca Schicht}}^* - n_{^{42}\text{Ca Probe}}^*} \quad (4.8)$$

4.2| Calciumisotopenaustausch an Mayenit

4.2.2 Austauschexperimente in Luft

Abbildung 4.19 zeigt beispielhaft die ^{42}Ca Isotopenprofile einer Probe vor dem Austausch (zero-time) und einer getemperten Probe für ein $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Austauschexperiment bei 1148 K in Luft.

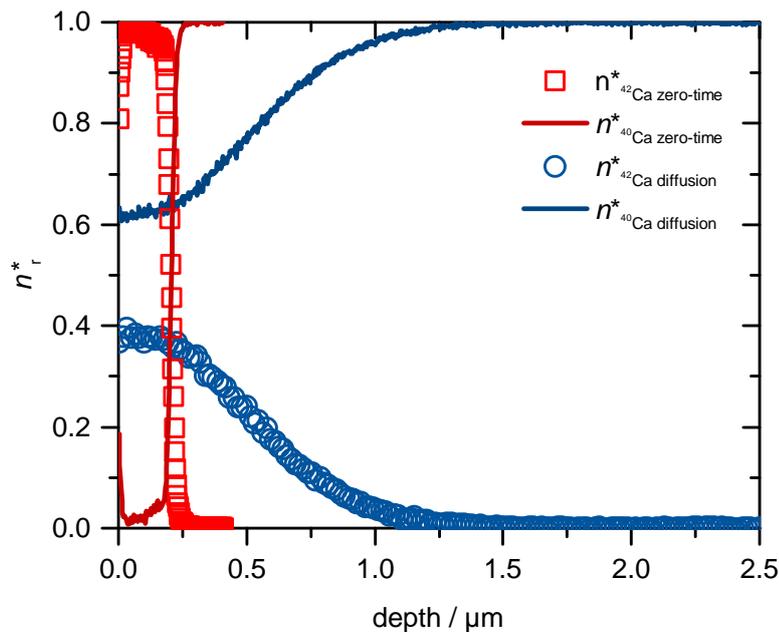


Abbildung 4.19: ^{42}Ca Isotopenprofil einer zero-time Probe (rote Quadrate) und einer getemperten Probe (blaue Kreise) für ein Diffusionsexperiment in Luft: ($T = 1148 \text{ K}$, $t = 7 \text{ h}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.21$). Die entsprechenden ^{40}Ca Isotopenprofile sind als Linien aufgetragen.

Das Profil der zero-time-Messung ist in rot dargestellt und besitzt die Form einer leicht verbreiterten Stufenfunktion. In der Schicht liegt der korrigierte Isotopenanteil $n_{^{42}\text{Ca}_r}^*$ bei eins. Am Übergang von der Schicht in die Probe fällt die Intensität fast senkrecht auf einen Wert von null ab. Zudem ist zu beobachten, dass der Isotopenanteil in der Schicht nicht vollständig konstant ist. Im Bereich von der Oberfläche bis zur Mitte der Schicht liegt der Isotopenanteil bei eins, wohingegen er im weiteren Bereich bis zur Bulk-Phase etwas niedriger ist. Dieser Effekt kann durch die Herstellung der Schicht erklärt werden. Bei der Herstellung der Schicht wurden durch Spin-Coating nacheinander zwei Schichten aufgetragen, wobei die Probe nach jedem Spin-Coating für 10 Minuten auf 873 K erhitzt wurde um das Ethylenglycol zu verdampfen. Daher ist davon auszugehen, dass während des zweiten Erhitzens bereits eine geringe Menge an ^{42}Ca aus der ersten Schicht in die Bulk-Probe diffundiert, wodurch

zum Einen der ^{42}Ca Isotopenanteil in der Schicht leicht reduziert wird und zum Anderen eine Verbreiterung der Grenzfläche zwischen der Schicht und der Bulk-Probe auftritt. Das Profil der ausgetauschten Probe ist in blau dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass ^{42}Ca aus der Schicht in die Bulk-Probe diffundiert ist, wodurch der ^{42}Ca Isotopenanteil in der Schicht deutlich reduziert ist und sich das Profil auf eine Ausdehnung von über einem Mikrometer verbreitert hat.

Die ^{42}Ca Tracerdiffusionsprofile für die Experimente in Luft können mit der Thick-Film Lösung [9] (Gleichung 4.9) beschrieben werden.

$$n_{^{42}\text{Ca}, r}^* = \frac{n_{^{42}\text{Ca} 0}^*}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x+h}{\sqrt{4D_{\text{Ca}}^* t + 4\sigma^2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-h}{\sqrt{4D_{\text{Ca}}^* t + 4\sigma^2}} \right) \right) \quad (4.9)$$

In der Gleichung steht $n_{^{42}\text{Ca} 0}^*$ für den ^{42}Ca Isotopenanteil der Schicht in der zero-time Probe, x für den Abstand von der Oberfläche, h für die Dicke der Schicht und σ für den SIMS Ionenstrahl-Durchmischungs-Parameter. σ beschreibt die Verbreiterung der Grenzfläche zwischen der Schicht und der Bulk-Probe und ist in den meisten Fällen ein Maß für die Oberflächenrauigkeit und Ionenstrahl-Durchmischung. Bei diesen Experimenten wird der Parameter zudem durch die oben genannte Verbreiterung der Grenzfläche bei der Herstellung der Schichten beeinflusst.

Tabelle 4.4: Tabellarische Auflistung der durch $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit bestimmten Calciumtracerdiffusionskoeffizienten D_{Ca}^* zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit in Luft $a_{\text{O}_2} = 0.210$.

T/K	t/h	Atmosphäre	$D_{\text{Ca}}^*/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	σ/cm
1023	24	Luft	4.36×10^{-16}	1.74×10^{-6}
1048	69	Luft	9.73×10^{-16}	1.78×10^{-6}
1073	21	Luft	2.93×10^{-15}	1.86×10^{-6}
1098	24	Luft	8.38×10^{-15}	7.60×10^{-7}
1148	7	Luft	4.36×10^{-14}	1.04×10^{-6}
1173	5	Luft	1.86×10^{-13}	1.34×10^{-6}
1223	4	Luft	6.94×10^{-13}	1.87×10^{-6}
1273	1	Luft	1.98×10^{-12}	2.28×10^{-6}

4.2| Calciumisotopenaustausch an Mayenit

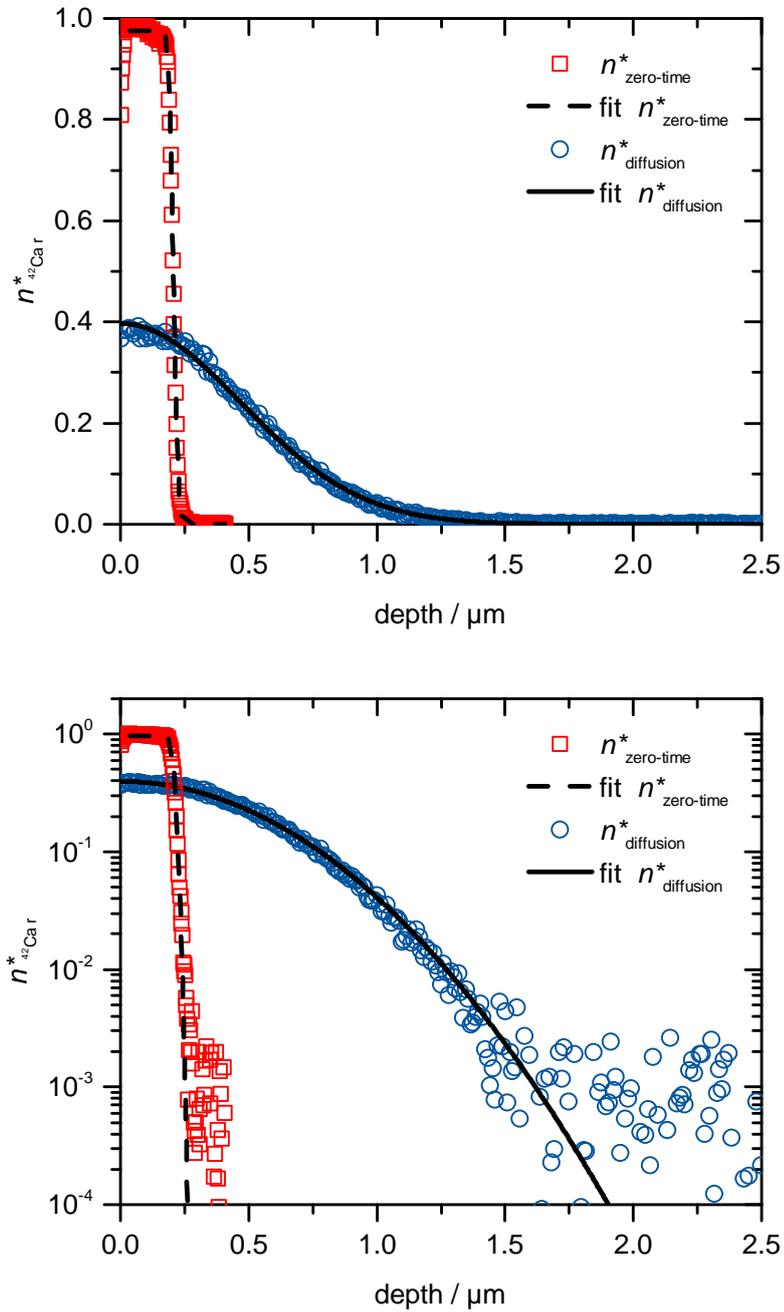


Abbildung 4.20: ^{42}Ca Isotopenprofil einer zero-time Probe (rote Quadrate) und einer getemperten Probe (blaue Kreise) für ein Diffusionsexperiment in Luft. ($T = 1148 \text{ K}$, $t = 7 \text{ h}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.21$) Beide Profile wurden mit der Thick-Film Lösung beschrieben. (oben: lineare Auftragung; unten: logarithmische Auftragung)

Zur Bestimmung des ^{42}Ca Tracerdiffusionskoeffizienten D_{Ca}^* wurde zuerst das ^{42}Ca Tracerdiffusionsprofil der zero-time Probe mit der Thick-Film Lösung mit $t = 0$ s angepasst, um die Werte für $n_{^{42}\text{Ca}0}$, h und σ zu bestimmen. In einem zweiten Schritt wurde das ^{42}Ca Tracerdiffusionsprofil der getemperten Probe mit der Thick-Film Lösung mit der Austauschzeit t und den bestimmten Werten für $n_{^{42}\text{Ca}0}$, h und σ beschrieben und so D_{Ca}^* bestimmt. Die bestimmten Diffusionskoeffizienten D_{Ca}^* für alle Experimente sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Abbildung 4.20 zeigt beispielhaft die ^{42}Ca Isotopenprofile (zero-time Probe in rot und ausgetauschte Probe in blau) und die Fits mit der Thick-Film Lösung (zero-time Probe gestrichelt und ausgetauschte Probe durchgehend) für einen Austausch bei $T = 1148$ K in Luft in einer linearen (oben) und einer logarithmischen Auftragung (unten). Beide Auftragungen zeigen sowohl für die zero-time Probe, als auch für die ausgetauschte Probe, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Fit und den experimentellen Daten.

4.2.3 Austauschexperimente in reinem Sauerstoff

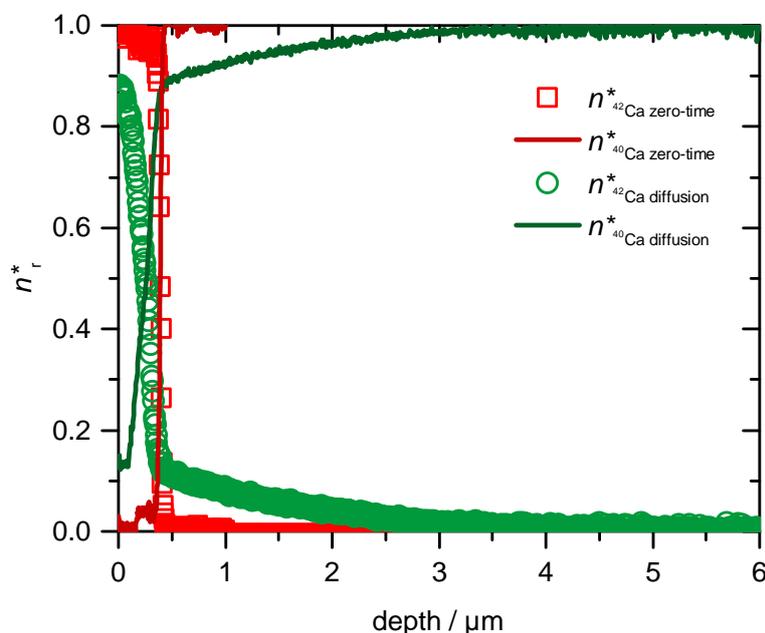


Abbildung 4.21: ^{42}Ca Isotopenprofil einer zero-time Probe (rote Quadrate) und einer getemperten Probe (grüne Kreise) für ein Diffusionsexperiment in Luft. ($T = 1123$ K, $t = 1.5$ h und $a_{\text{O}_2} = 0.21$) Die entsprechenden ^{40}Ca Isotopenprofile sind als Linien aufgetragen.

4.2| Calciumisotopenaustausch an Mayenit

Die ^{42}Ca Isotopenprofile für die in reinem, trockenem Sauerstoff ($a\text{O}_2 = 0.210$) getemperten Proben besitzen einen anderen Verlauf als die Profile der in Luft getemperten Proben. Wie in Abbildung 4.21 zu sehen, existiert für diese Experimente kein durchgehendes Profil für die Schicht und die Bulk-Probe. Stattdessen ist in der Schicht ein starker Gradient und in der Bulk-Probe ein langes Profil mit geringem Isotopenanteil zu beobachten. Vergleicht man die Ausdehnung der abgebildeten Profile in der Bulk-Probe für einen Austausch in Luft (Abbildung 4.19) und reinem Sauerstoff (Abbildung 4.21) fällt auf, dass diese für den Austausch in Luft etwa drei mal größer ist wie in reinem Sauerstoff, obwohl die Temperatur um 25 K niedriger und die Austauschzeit mit 1.5 Stunden zu 7 Stunden deutlich kürzer ist.

Im Gegensatz zu den Experimenten in Luft können die Isotopenprofile nicht mit der Thick-Film Lösung, mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten D_{Ca}^* für das ganze Profil, beschrieben werden. Stattdessen müssen für die Schicht und die Bulk-Probe zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Ca Schicht}}^*$ und $D_{\text{Ca Bulk}}^*$ angenommen werden. Warum die Verwendung von zwei Diffusionskoeffizienten erlaubt ist, wird im Rahmen der Interpretation der Ergebnisse erläutert. Der Calciumdiffusionskoeffizient wurde daher durch FEM-Simulationen (Finite Elemente Methode) mit der Software COMSOL Multiphysics Software (Version 4.3, COMSOL Inc., Palo Alto, CA) bestimmt. Dafür wurde an einem eindimensionalen Modell die Diffusionsgleichung, unter Verwendung der manuell angepassten Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Ca Schicht}}^*$ und $D_{\text{Ca Bulk}}^*$ und der Austauschzeit t , zeitabhängig gelöst. Als Anfangsbedingung der Simulation wurde das Isotopenprofil verwendet, welches durch die zero-time Probe bestimmt wurde. Der ortsabhängige Verlauf der Diffusionskoeffizienten D_{Ca}^* (blau), mit welchem die Isotopenprofile (rot) der Experimente in Luft und reinem Sauerstoff beschrieben werden konnten, ist schematisch in Abbildung 4.22 abgebildet.

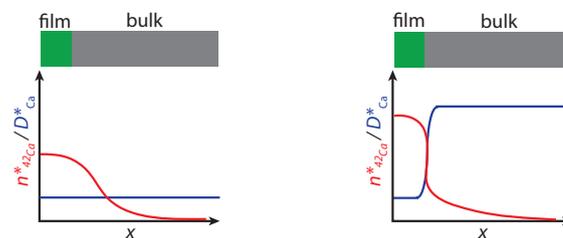


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der Diffusionsprofile und der ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten zur vollständigen Beschreibung der Profile. *links:* Austausch in Luft mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten *rechts:* Austausch in reinem Sauerstoff mit zwei verschiedenen Diffusionskoeffizienten für die Schicht und die Bulk-Phase.

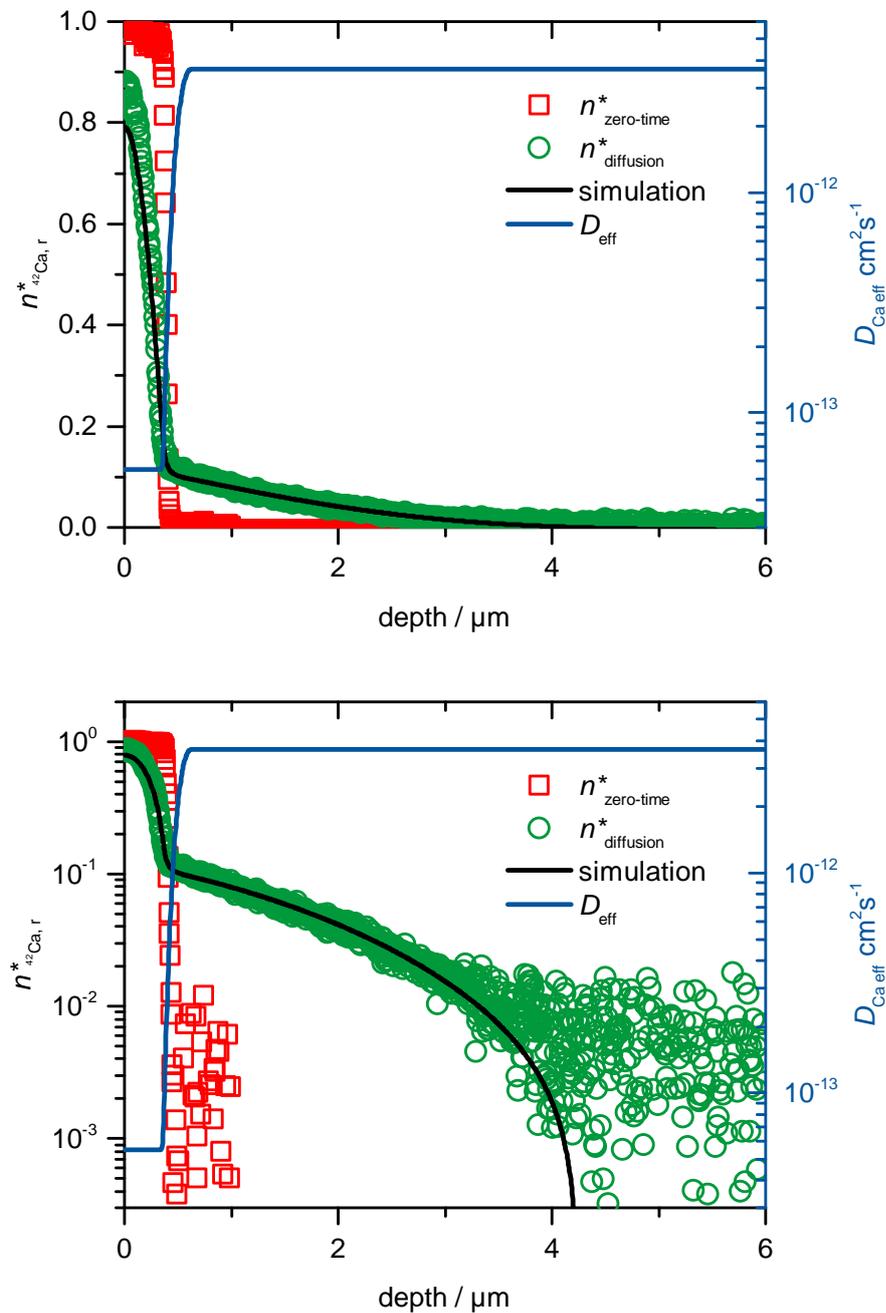


Abbildung 4.23: ^{42}Ca Isotopenprofil einer zero-time Probe (rote Quadrate) und einer getemperten Probe (grüne Kreise) für ein Diffusionsexperiment in trockenem Sauerstoff ($T = 1123 \text{ K}$, $t = 1.5 \text{ h}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.21$). Das Profil der ausgetauschten Probe kann durch ein Modell mit zwei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für die Schicht und die Bulk-Probe beschrieben werden. (oben: lineare Auftragung; unten: logarithmische Auftragung)

4.2| Calciumisotopenaustausch an Mayenit

Interessanter Weise sind die verwendeten Werte für $D_{\text{Ca Schicht}}^*$ identisch mit den Diffusionskoeffizienten, welche für die Experimente in Luft bestimmt wurden. Zudem wird der Übergang der Diffusionskoeffizienten von der Schicht in die Bulk-Probe am besten durch eine verbreiterte Stufenfunktion beschrieben, deren Verbreiterung die identische Ausdehnung wie der Übergangsbereich der Intensität zwischen der Schicht und der Bulk-Probe hat.

Tabelle 4.5: Tabellarische Auflistung der durch $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit bestimmten Calciumtracerdiffusionskoeffizienten D_{Ca}^* zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit in trockenem Sauerstoff ($a_{\text{O}_2} = 0.210$).

T/K	t/h	Atmosphäre	$D_{\text{Ca Bulk}}^*/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
923	20	O_2	1.95×10^{-14}
1023	7	O_2	3.00×10^{-13}
1123	1.5	O_2	3.65×10^{-12}
1173	0.5	O_2	1.20×10^{-11}
1223	0.3	O_2	2.60×10^{-11}

Abbildung 4.23 zeigt beispielhaft die ^{42}Ca Isotopenprofile (zero-time Probe in rot und ausgetauschte Probe in grün), die Simulation des Diffusionsprofils (schwarze Linie) und den Verlauf des ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten (blaue Linie) für einen Austausch mit einer Dauer von 1.5 Stunden und einer Temperatur $T = 1123 \text{ K}$ in reinem Sauerstoff in linearer (oben) und logarithmischer Auftragung (unten). Die für die Bulk-Probe bestimmten Calciumtracerdiffusionskoeffizienten sind in Tabelle 4.5 angegeben.

4.2.4 Interpretation der Ergebnisse

Abbildung 4.24 zeigt die Arrhenius-Auftragung der experimentell bestimmten Calciumtracerdiffusionskoeffizienten mit Vergleichswerten von Belghoul [76]. Belghoul hat die Festkörperreaktion von Mayenit aus den beiden Nebenphasen (CA und C3A) untersucht und konnte aus den Wachstumsgeschwindigkeiten in beiden Phasen die Calciumdiffusionskoeffizienten berechnen. Die Aktivierungsenthalpie der Experimente in Luft $\Delta H_{D_{\text{Ca wet}}^*} = (3.92 \pm 0.10) \text{ eV}$ und der Experimente in reinem Sauerstoff $\Delta H_{D_{\text{Ca dry}}^*} = (2.36 \pm 0.06) \text{ eV}$ liegen deutlich über dem Wert von Belghoul (1.91 ± 0.04) eV. Vergleicht man die absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten im Kristall so fällt auf, dass sich die Werte für den Austausch in Luft

und reinem Sauerstoff um zwei bis drei Größenordnungen voneinander unterscheiden. Die Werte von Belghoul, welche bei höheren Temperaturen bestimmt wurden, liegen bei einer Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen zwischen den Werten der beiden Messreihen.

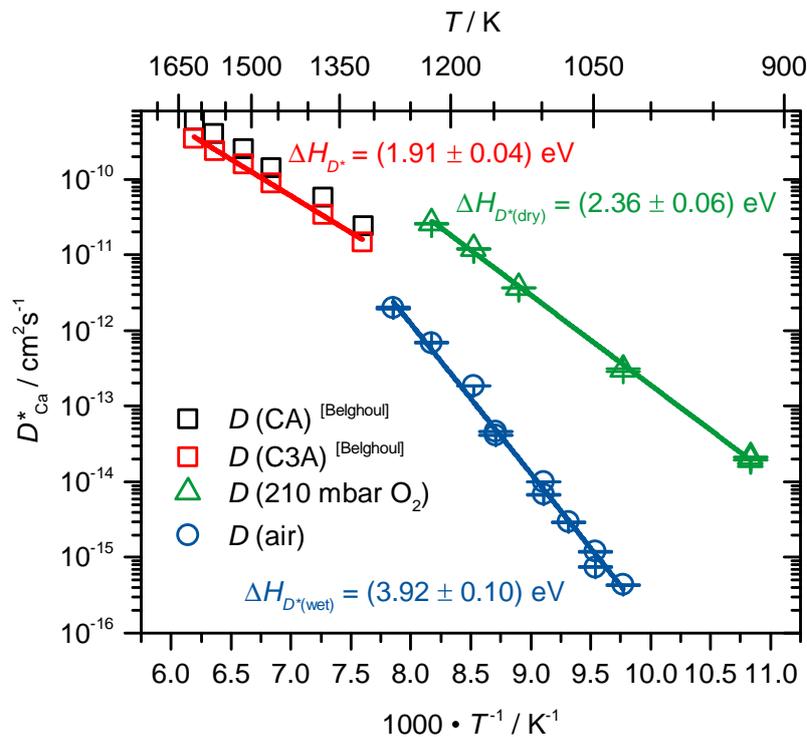


Abbildung 4.24: Arrhenius Diagramm der Calciumtracerdiffusionskoeffizienten D_{Ca}^* im Vergleich mit Literaturdaten von Belghoul [76].

Der deutliche Unterschied der Ergebnisse für die Austauschexperimenten in Luft und reinem Sauerstoff, der sowohl den absoluten Wert als auch die Aktivierungsenthalpie betrifft, ist in Anbetracht der gewählten Bedingungen überraschend. Der experimentelle Ablauf war in beiden Fällen identisch, so dass sich die beiden Messreihen nur in der Wahl der verwendeten Atmosphäre unterscheiden. Da in beiden Fällen eine Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0.210$ vorliegt, ist der einzige Unterschied zwischen den Messreihen der Wasseranteil in der Atmosphäre. Dieser konnte für die Experimente in reinem Sauerstoff durch Taupunktmessungen bestimmt werden und beträgt $a_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-8}$. Für die Experimente in Luft wurde der Wasseranteil nicht genau gemessen, allerdings kann aufgrund der natürlichen Luftfeuchtigkeit von einem Wasseranteil von mindestens $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01$ ausgegangen werden.

4.2] Calciumisotopenaustausch an Mayenit

Die Frage warum der Wasseranteil in der Atmosphäre einen so signifikanten Einfluss auf die Calciumdiffusion in Mayenit hat, kann anhand der vorhandenen Daten nicht eindeutig beantwortet werden. Allerdings existieren eine Reihe von Daten, mit denen eine mögliche Erklärung gegeben werden kann.

Wie bereits im Kapitel 1.3.2 beschrieben ist aus Arbeiten von Hayashi *et al.* [25,74] und Eufinger *et al.* [23] bekannt, dass Mayenit im untersuchten Temperaturbereich eine hohe Reaktivität mit Wasser aus der Atmosphäre besitzt. Dabei reagiert ein freies Sauerstoffion des Mayenit mit dem Wasser nach Gleichung 4.10 unter der Bildung von zwei Hydroxidionen, welche anschließend zwei Käfige im Mayenit besetzen.



Mit Hilfe der thermodynamischen und kinetischen Daten für die Einbaureaktion von Wasser von Hayashi *et al.* [25] kann für die beiden relevanten Wasseraktivitäten die Konzentrationsabhängigkeit der freien Sauerstoffspezies O^{2-} und OH^- von der Temperatur bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 4.25 dargestellt.

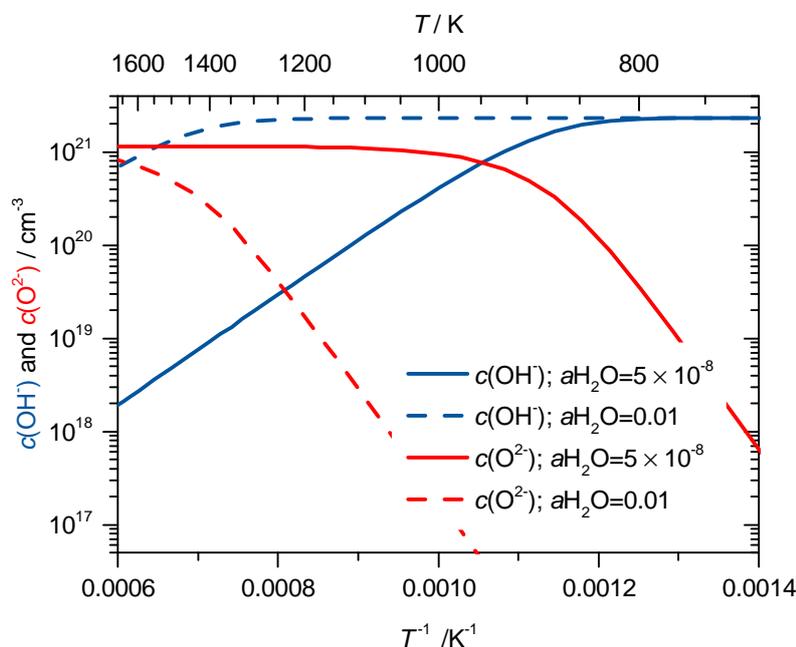


Abbildung 4.25: Konzentrationsabhängigkeit der freien Sauerstoffspezies O^{2-} und OH^- von der Temperatur in Mayenit für eine Wasseraktivität von $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01$ und $a_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-8}$. Berechnet mit thermodynamischen Daten von Hayashi *et al.* [25].

Anhand dieser Daten ist deutlich zu sehen, dass sich die beiden Messreihen im Bezug auf die vorhandenen freien Sauerstoffspezies deutlich unterscheiden. Für die Experimente in Luft ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01$) sind die Proben über den gesamten Temperaturbereich fast vollständig mit OH^- gesättigt und die O^{2-} Konzentration ist deutlich reduziert. Für die Experimente in reinem Sauerstoff ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-8}$) verhalten sich die Konzentrationen genau umgekehrt. Die Proben sind fast vollständig mit O^{2-} gesättigt und die Konzentration an OH^- ist deutlich reduziert. Somit unterscheidet sich die Zusammensetzung der Mayenitproben in den beiden Messreihen signifikant voneinander. Zum Einen sind die Käfige durch unterschiedliche Sauerstoffspezies besetzt und zum Anderen ändert sich die Zahl der besetzten Käfige von $1/3$ für die Experimente in Luft auf $1/6$ für die Experimente in reinem Sauerstoff.

Dabei hat die Änderung der Anzahl der besetzten Käfige voraussichtlich nur einen untergeordneten Einfluss auf die Calciumdiffusion, da durch eine Änderung dieser Größe zwar der absolute Wert der Diffusionskoeffizienten beeinflusst wird, nicht aber die Aktivierungsenthalpie. Zudem ist vereinfacht davon auszugehen, dass sich der Diffusionskoeffizient proportional mit der Anzahl der besetzte oder unbesetzte Käfige ändert. Da die Diffusionskoeffizienten für den Austausch in reinem Sauerstoff höher sind und bei diesen Bedingungen weniger Käfige besetzt sind, sind nach dieser vereinfachten Betrachtung die leeren Käfige für die Calciumdiffusion relevant. Somit dürfte der Unterschied ausschließlich auf die Anzahl der freien Käfige zurückzuführen sein und die Diffusionskoeffizienten nur bei identischer Aktivierungsenthalpie verschoben sein. Damit kann dieser Ansatz verworfen werden, da sich neben dem absoluten Wert der Diffusionskoeffizienten auch die Aktivierungsenthalpie signifikant ändert.

Betrachtet man dagegen den Einfluss den die Besetzung der Käfige mit O^{2-} bzw. OH^- auf die Käfigstruktur hat, so ergibt sich eine andere Erklärung. Nomura *et al.* [40] haben den Einfluss des O^{2-} und OH^- Einbaus in Mayenit auf die Käfigstruktur anhand von Synchrotron-Röntgenbeugungs-Messungen untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass ein unbesetzter Käfig eine S_4 Symmetrie besitzt und die Symmetrieachse durch die zwei mittigen Calciumionen verläuft (Abbildung 4.26 links). Für einen Käfig, der mit einem O^{2-} Ion besetzt ist, kann eine Verzerrung der Käfigstruktur beobachtet werden (Abbildung 4.26 Mitte). Zum Einen besetzt das freie O^{2-} Ion nicht das Zentrum des Käfigs, sondern statistisch verteilt eine von 4 definierten Positionen um das Zentrum des Käfigs, zum Anderen ist eines der bei-

4.2| Calciumisotopenaustausch an Mayenit

den Calciumionen, durch welche die S_4 Symmetrieachse verläuft, um 0.69 \AA zum Zentrum des Käfigs verschoben. Für einen mit einem OH^- Ion besetzten Käfig ergibt sich eine andere Verzerrung der Käfigstruktur (Abbildung 4.26 rechts). Hier befindet sich das OH^- Ion im Zentrum des Käfigs und beide Calciumionen der Symmetrieachse sind um jeweils 0.46 \AA zum Zentrum des Käfigs verschoben.

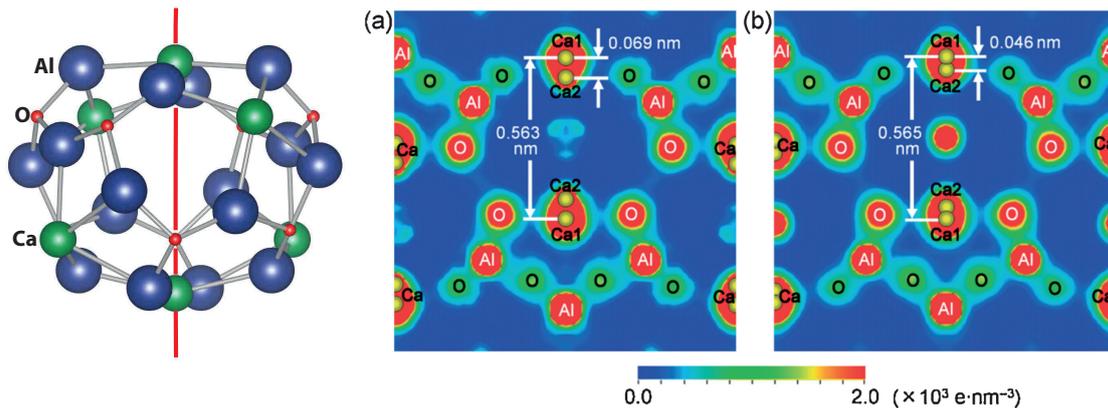


Abbildung 4.26: Schematische Abbildung eines unbesetzten Käfigs mit eingezeichneter Symmetrie Achse (links). Elektronendichte Verteilung in der {400} Ebene eines Mayenitkäfigs besetzt mit einem O^{2-} Ion (Mitte) bzw. einem OH^- Ion (rechts). Abgebildet ist die Überlagerung der Positionen der beiden Calciumionen im unbesetzten Käfig (Ca1) und besetzten Käfig (Ca2), sowie die daraus resultierende Verschiebung. Entnommen aus [40].

Diese Verschiebung der Calciumionen kann die Unterschiede in den absoluten Werten und der Aktivierungsenthalpie erklären. Da die Verschiebung im Falle der mit O^{2-} Ionen besetzten Käfige größer ist und in diesem Fall die Diffusionskoeffizienten höher und die Aktivierungsenthalpie niedriger ist, kann der folgende Zusammenhang für die Calciumdiffusion und die Verschiebung hergestellt werden: Je weiter die Calciumionen von ihrer ursprünglichen Position verschoben sind, desto einfacher können sie diffundieren. Bei diesem Zusammenhang handelt es sich nur um eine Theorie, die auf Basis der existierenden Daten nicht eindeutig belegt werden kann. Für eine weitere Validierung würden sich z.B. DFT-Simulationen zur Calciumdiffusion anbieten, welche bisher nicht bekannt sind.

Die Verwendung von zwei verschiedenen Diffusionskoeffizienten für die Experimente in reinem Sauerstoff kann, im Einklang mit der vorgeschlagenen Theorie, erklärt und auf die unterschiedlichen Konzentrationen der freien Sauerstoffspezies O^{2-} und OH^- in der Schicht und in der Bulk-Probe zurückgeführt werden. Die Bulk-Probe wurde vor dem Auftragen der Schicht

und dem Isotopenaustauschexperiment für eine längere Zeit ($t_{\text{eq}} \geq 10t$) unter trockenen Bedingungen equilibriert. Dadurch hat sich das Gleichgewicht der Reaktion (Gleichung 4.10) auf die Seite der O^{2-} verschoben und die Käfige sind hauptsächlich mit diesen Ionen besetzt. Die Schicht selber wurde vor den Isotopenaustausch nicht equilibriert. Zudem wurde die Schicht in natürlicher Luft und unter Verwendung einer Ethylenglycol-Lösung hergestellt, welche einen Restwasseranteil enthält. In der Schicht liegt somit das Gleichgewicht auf der Seite der OH^- Ionen, welche den Hauptanteil der freien Sauerstoffspezies ausmachen. Das heißt, in der Schicht liegen dieselben Bedingungen vor wie bei den Austauschexperimenten in natürlicher Luft und auch der Calciumtracerdiffusionskoeffizient $D_{\text{Ca}}^*_{\text{(wet)}}$ ist identisch. In der Bulk-Probe liegen dagegen andere Bedingungen vor, weshalb ein anderer Diffusionskoeffizient $D_{\text{Ca}}^*_{\text{(dry)}}$ erhalten wird.

Die vorgeschlagenen Konzentrationsverläufe der OH^- Ionen und damit auch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für beide Messreihen können durch die Auftragung der auf die Aluminiumintensität normierten Konzentrationen von O^- und OH^- für eine in Luft bzw. trockenem Sauerstoff getemperten Probe validiert werden (Abbildung 4.27). Diese Auftragung zeigt für beide Proben eine konstante und identische O^- Intensität. Dagegen ist wie vermutet zu beobachten, dass die OH^- Intensität der in trockener Luft ausgetauschten Probe in der Bulk-Probe deutlich unter dem Wert der in Luft ausgetauschten Probe liegt, wodurch sich die Diffusionskoeffizienten deutlich unterscheiden. In der Schicht der in trockenem Sauerstoff getemperten Probe ist die OH^- Intensität dagegen weitestgehend identisch mit der OH^- Intensität der Bulk-Probe der in Luft ausgetauschten Probe und auch die Diffusionskoeffizienten sind identisch.

Der Vergleich mit den Ergebnissen von Belghoul [76] zeigt, dass die Diffusionskoeffizienten grundsätzlich in derselben Größenordnung liegen. Ein weiterführender Vergleich ist nicht möglich, da die Ergebnisse von Belghoul für höhere Temperaturen und an keramischen und nicht an einkristallinen Proben ermittelt wurden. Zudem sind für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den Wachstumsgeschwindigkeiten der Festkörperreaktion der beiden Nebenphasen einige Annahmen und Näherungen nötig, welche den Wert der Aktivierungsenthalpie beeinflussen können. Darüber hinaus stimmen beide Arbeiten in der Aussage überein, dass die Calciumtracerdiffusionskoeffizienten in Mayenit einen für Kationendiffusion ungewöhnlich hohen Wert haben, welcher voraussichtlich auf die Position der Calciumionen in der Käfigstruktur zurückzuführen ist.

4.2] Calciumisotopenaustausch an Mayenit

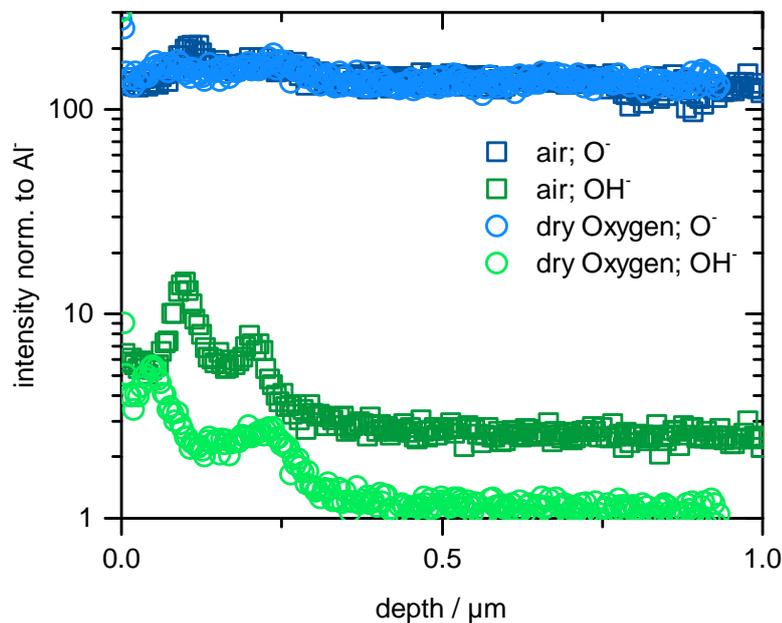


Abbildung 4.27: Auftragung der O und OH Intensitäten (normiert auf die Aluminiumintensität) gegen die Tiefe nach einem Diffusionsexperiment bei 1173 K in trockenem Sauerstoff und bei 1148 K in Luft. Die OH Intensität in der Bulk-Probe für das Experiment in trockenem Sauerstoff liegt deutlich unter dem Wert des Experiments in Luft.

Die Beobachtung von Eufinger *et al.* [23] aus temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen kann ebenfalls durch die in dieser Arbeit bestimmten Calciumdiffusionskoeffizienten erklärt werden. Eufinger *et al.* beobachteten, dass die Leitfähigkeit in Mayenit unter trockenen Bedingungen ($p_{\text{H}_2\text{O}} > 10^{-5}$ bar) oberhalb von 1323 K einen plötzlichen und irreversiblen Abfall um mehrere Größenordnungen aufweist und sich das Mayenit irreversibel zu den Nebenphasen C_5A_3 und C_3A zersetzt. Diese Zersetzung wurde mit der Diffusion des Calciums erklärt. Diese Beobachtung und Interpretation ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit, da gezeigt werden konnte, dass die Calciumdiffusion unter trockenen Bedingungen um Größenordnungen schneller ist als unter feuchten Bedingungen und somit bei hohen Temperaturen in relativ kurzer Zeit eine Zersetzung durch die Diffusion des Calciums möglich ist. Darüber hinaus kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit vermutet werden, dass bei ausreichend langer Reaktionszeit und hohen Temperaturen auch unter feuchten Bedingungen eine Zersetzung des Mayenits zu beobachten sein sollte.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Sauerstoff- und Calciumtracerdiffusion in Mayenit durch Isotopenaustauschexperimente und anschließender Analyse durch SIMS untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind nachfolgend kurz zusammengefasst.

5.1 Sauerstoffisotopenaustausch an Mayenit

Zur Untersuchung der Sauerstoffdiffusion wurden $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenaustauschexperimente durchgeführt. Dabei wurden die Tracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* bestimmt und die Abhängigkeit der beiden Größen von der Temperatur, der Sauerstoffaktivität und der Kationendotierung untersucht.

Die Experimente zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden bei einer Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0.100$ in einem Temperaturbereich $773 \leq T/\text{K} \leq 1273$ durchgeführt und zeigten zwei verschiedene Diffusionsprozesse: Einen schnellen Diffusionsprozess bei hohen Temperaturen, dessen Profile eine Länge von einigen hundert Mikrometern hatten und einen deutlich langsameren Diffusionsprozess bei niedrigen Temperaturen mit Profillängen von nur einigen zehn Nanometern. Bei mittleren Temperaturen (973 K bis 1023 K) tritt eine Überlagerung beider Prozesse auf. Die Diffusionskoeffizienten bei hohen Temperaturen stimmen gut mit den Ergebnissen aus Leitfähigkeitsmessungen von Lacerda *et al.* [1] und Lee *et al.* [26] überein und können durch Interstitialcy Diffusion der freien O^{2-} Ionen erklärt werden. Der langsame Diffusionsprozess bei niedrigen Temperaturen kann der Interstitialcy Diffusion der freien O_2^- Ionen zugeordnet werden. Diese werden bei niedrigen Temperaturen zusammen mit O^- Ionen durch den Einbau von molekularem Sauerstoff aus der Atmosphäre gebildet. Bei niedrigen Temperaturen kann das Profil der schnellen Diffusion der O^{2-} und O^- Ionen aufgrund der trägen Sauerstoffeinbaukinetik und der schnellen

5.2| Calciumisotopenaustausch an Mayenit

Diffusion nicht beobachtet werden, da die daraus resultierenden ^{18}O Isotopenanteile unter dem Detektionslimit liegen.

Die Experimente zur Untersuchung der Abhängigkeit der Sauerstoffdiffusion von der Sauerstoffaktivität ($0.010 \leq a_{\text{O}_2} \leq 0.900$) bei einer Temperatur $T = 1223 \text{ K}$ zeigen für die Diffusionskoeffizienten D_{O}^* keine Abhängigkeit, wohin gegen der Oberflächenaustauschkoeffizient k_{O}^* mit zunehmender Sauerstoffaktivität ansteigt. Diese Ergebnisse sind für D_{O}^* mit Ergebnissen von Lee *et al.* [26] konsistent und zeigen für k_{O}^* das erwartete und von anderen Oxiden bekannte Verhalten.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Kationendotierung von Mayenit mit 1 mol% Eisen oder Nickel keinen Einfluss auf den Einbau und die Diffusion von Sauerstoff in Mayenit hat und dass Mayenit bei Raumtemperatur eine signifikante Menge von Sauerstoff bzw. Wasser aus der Atmosphäre austauscht bzw. einbaut. Dieser Prozess läuft in der Zeit zwischen dem Experiment und der SIMS Analyse ab und erklärt das in den Profilen beobachtete ^{18}O Isotopenmaximum und den zur Oberfläche hin abnehmenden ^{18}O Isotopenanteil.

5.2 Calciumisotopenaustausch an Mayenit

Die Calciumdiffusion in Mayenit wurde durch $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenaustauschexperimente in einem Temperaturbereich $923 \leq T/\text{K} \leq 1273$ in natürlicher Luft und in reinem Sauerstoff untersucht. Als ^{42}Ca Quelle wurde durch Spin-Coating eine mit ^{42}Ca angereicherte Mayenitschicht auf die Proben aufgetragen. Die ^{42}Ca Isotopenprofile der beiden Messreihen unterscheiden sich sowohl in der Form, als auch in den daraus resultierenden Diffusionskoeffizienten D_{Ca}^* deutlich. Während die Profile für die Austauschexperimente in Luft mit der Thick-Film Lösung unter Annahme eines konstanten D_{Ca}^* beschrieben werden können, ist die Beschreibung der Experimente in reinem Sauerstoff nur durch eine Simulation mit zwei verschiedenen Diffusionskoeffizienten für die Schicht und die Bulk-Probe möglich. Zudem sind die bestimmten Calciumtracerdiffusionskoeffizienten der Bulk-Phase für den Austausch in reinem Sauerstoff bei einer geringeren Aktivierungsenthalpie um zwei bis drei Größenordnungen größer. Diese Unterschiede können durch die unterschiedlichen Konzentrationen der freien Sauerstoffspezies (reiner Sauerstoff: hauptsächlich O^{2-} ; Luft: hauptsächlich OH^-) und die damit verbundene unterschiedliche Verschiebung der Calciumionen von ihrer ursprünglichen Position in der Kristallstruktur erklärt werden. Eine endgültige Validierung dieser Theorie ist auf Basis der vorhandenen Daten nicht möglich.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

CA	Nebenphase von Mayenit mit der Zusammensetzung CaAl_2O_4
C3A	Nebenphase von Mayenit mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
EPR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
MD	Molekular Dynamik
NRA	Nukleare Reaktionsanalyse
PLD	Pulsed Laser Deposition
rpm	Umdrehungen pro Minute (revolutions per minute)
r.m.s.	Quadratisches Mittel (root mean square)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SHS	selfpropagating high-temperature synthesis
TG	Thermogravimetrie
ToF-MS	Flugzeit-Massenspektrometer
UHV	Ultra-Hochvakuum
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid

6.2 Symbolverzeichnis

c_A	Konzentration der Spezies A
c_i	Konzentration der Teilchen i
d	Schichtdicke
D_0	präexponentielle Faktor
D^*	Tracerdiffusionskoeffizient
D_i	Diffusionskoeffizient der Spezies i
D_V	Leerstellendiffusionskoeffizient
e	Elementarladung
f^*	Tracerkorrelationsfaktor
ΔH	Aktivierungsenthalpie
I_A^S	Intensität der Sekundärionen der Spezies A
I^P	Intensität der Primärionen
j^*	Fluss des Tracers
j_i	Teilchenstromdichte
k^*	Traceroberflächenaustauschkoeffizient
k_i	Oberflächenaustauschkoeffizient der Spezies i
k_B	Boltzmannkonstante
n_0	Isotopenanteil zum Zeitpunkt $t = 0$
n_g^*	Isotopenanteil in der Gasphase
n_s^*	Isotopenanteil an der Oberfläche der Probe
n_V	Molenbruch der Leerstellen
t	Zeit des Austauschexperiments
t_{eq}	Zeit der Equilibrierung
T	Temperatur in Kelvin
x	Abstand von der Oberfläche

Y	Sputterausbeute
z_i	Ladungszahl
$\alpha_A^{+/-}$	Ionisierungswahrscheinlichkeit des Ions A
δ	Sauerstoff-nicht-Stöchiometrie
η_i	elektrochemisches Potential
η_A	Detektionswirkungsgrad der Spezies A
Θ_A	Isotopenhäufigkeit der Spezies A
μ_i	chemisches Potential
σ	Ionenstrahl-Durchmischungs-Parameter
φ	elektrisches Potential

6.3 **Abbildungsverzeichnis**

1.1	Schematische Abbildung a) der CsCl Struktur, b) der NaCl Struktur und c) der Perowskit Struktur	1
1.2	Schematische Darstellung möglicher Punktdefekte: a) Leerstellen, b) Zwischengitterionen, c) Dotierung mit Fremdionen	2
1.3	Schematische Darstellung a) einer Frenkel- (die Ladung der Leerstelle wird durch ein Zwischengitterion kompensiert) und b) einer Schottkyfehlordnung (die Leerstelle wird durch eine weitere Leerstelle mit inverser Polarität kompensiert).	3
1.4	Schematische Darstellung einer a) Stufenversetzung und einer b) Schraubenversetzung, entnommen aus [6]	3
1.5	Schematische Darstellung des Mechanismus der Vacancy Diffusion (Leerstellen-Diffusion). Ein Gitterion springt auf eine benachbarte Leerstelle und besetzt dies Position. Dadurch wandert die Leerstelle in die entgegengesetzte Richtung. 6	6
1.6	Schematische Darstellung des Mechanismus der Zwischengitter Diffusion. Ein Zwischengitterion springt direkt auf einen benachbarten Zwischengitterplatz. 7	7
1.7	Schematische Darstellung des Mechanismus der kollinearen Interstitialcy Diffusion. Ein Zwischengitterion stößt ein Gitterion von seinem Platz und besetzt diesen. Das vorherige Zwischengitterion besetzt daraufhin einen benachbarten Zwischengitterplatz.	7
1.8	Schematische Darstellung der Elementarzelle von Mayenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Die Elementarzelle besteht aus zwei Formeleinheiten und besitzt einen Gitterparameter von 11.98 Å.	11
1.9	Schematische Darstellung der Käfigstruktur von Mayenit. Der linke Käfig ist mit einem freien Sauerstoffion O^{2-} besetzt; der rechte ist nicht besetzt.	12
1.10	Auftragung der Konzentration an OH^- Ionen in Mayenit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wasseraktivität der Atmosphäre. Nach Daten von Hayashi <i>et al.</i> [25]	14

1.11	Schematische Darstellung a) eines unbesetzten Käfigs, b) eines mit O^{2-} besetzten Käfigs und c) eines mit OH^- besetzten Käfigs. Zu beachten ist die Position der freien Sauerstoffspezies und die Verschiebung der beiden Calciumionen, durch welche die S_4 Symmetrieachse verläuft.	15
1.12	Brouwer Diagramm von $Ca_{12}Al_{14}O_{33-\delta}$. Auftragung der Konzentrationen der Ladungsträger als Funktion der Sauerstoffaktivität. Entnommen aus [26] . . .	17
1.13	Schematische Darstellung der möglichen Diffusionspfade: <i>oben</i> : Interstitial Diffusionspfad. Das freie Sauerstoffion springt direkt von einem Käfig in den nächsten. <i>unten</i> : nicht kollinearer Interstitialcy Diffusionspfad. Das freie Sauerstoffion stößt ein Gittersauerstoffion von seinem Platz. Das Gittersauerstoffion wird in nächsten Käfig zu einem freien Sauerstoffion.	19
1.14	Schematische Darstellung des Interstitialcy Diffusionspfades für die Diffusion von O_2^- . Das freie Sauerstoffion O_2^- wird gespalten und das eine Sauerstoffatom bildet mit einem Gittersauerstoffion eine O_2^n Übergangsspezies, bevor es mit einem weiteren freien Sauerstoffion ein neues O_2^- bildet. Entnommen aus [49].	20
2.1	Schematische Darstellung einer Probe nach der Equilibrierung. Die Probe befindet sich überall im thermischen Gleichgewicht und besitzt eine homogene Zusammensetzung.	24
2.2	Schematische Darstellung einer Probe nach dem Isotopenaustausch mit einem Tracer aus der Gasphase. ^{18}O wird aus der Gasphase in die Probe eingebaut und gleichzeitig verlässt die selbe Menge an ^{16}O die Probe und geht in die Gasphase über.	24
2.3	Schematische Darstellung eines Isotopenaustauschexperiments mit einem Tracer aus einer Dünnschicht. <i>oben</i> : Synthese einer Dünnschicht durch Spin-Coating. <i>unten</i> : Probe nach dem Isotopenaustausch mit einem Tracer aus einer Dünnschicht und zum Vergleich eine nicht behandelte Probe.	26
2.4	Schematische Darstellung einer analysierten Probe mit SIMS Krater und eines daraus bestimmten Tracerdiffusionsprofils.	27
2.5	Schematische Darstellung einer Kollisionskaskade. Entnommen aus [65]. . . .	29
2.6	Schematische Darstellung einer ToF-SIMS IV nach [64].	30

6.3| Abbildungsverzeichnis

2.7	Schematische Darstellung eines ToF-MS nach [66].	32
2.8	Schematisches Diagramm zur Erzeugung eines Bunched-Puls. Der Puls wird zusammengestaucht, wodurch sich die Länge verkürzt und die Energiedichte erhöht.	33
2.9	Schematisches Diagramm zur Erzeugung eines Burst-Puls. Ein langer Puls wird in mehrere kurze Pulse mit gleicher Energiedichte zerteilt.	34
2.10	Schematische Darstellung der Methode der Tiefenprofil-Messung.	35
2.11	Schematische Darstellung der Methode der Linescan-Messung	36
3.1	Schematische Darstellung der Isotopenaustauschanlage. Aufgebaut nach Kilner [63].	39
3.2	Schematische Abbildung des Zonenschmelzverfahrens. a) Erstes Aufschmelzen des Mayenitstabes; b) Mayenitstab nach dem ersten Aufschmelzen; c) Zweites Aufschmelzen des Stabes; d) Kristalliner Mayenitstab. Entnommen aus [69].	42
3.3	Verwendete einkristalline Mayenitproben: Nominell undotiertes Mayenit, Eisen dotiertes Mayenit, Nickel dotiertes Mayenit (v.l.)	42
3.4	Dreidimensionales Bild eines SIMS Kraters und die entsprechenden Oberflächenprofile. Aufgenommen durch Interferenzmikroskopie.	46
4.1	Auftragung der gemessenen Sekundärionen Intensität gegen die Masse einer SIMS-Messung im Burstmode (im Massenbereich von 15.8 u bis 18.6 u). . . .	52
4.2	Abbildung der Sekundärionenbilder einer Linescan-Messung. <i>obere Reihe v.l.:</i> Bild für die Masse 16 (^{16}O), Masse 17 ($^{16}\text{O}^1\text{H}$ und ^{17}O), Masse 18 (^{18}O) <i>untere Reihe v.l.:</i> Bild für die Summe der Masse 16 und 18, Masse 18 normiert auf die Summe der Masse 16 und 18 und Profil der normierten Masse 18 senkrecht zur Kante.	53
4.3	^{18}O Tracerdiffusionsprofil. Auftragung des ^{18}O Isotopenanteils gegen die Tiefe x für einen Sauerstoffisotopenaustausch an undotiertem Mayenit bei $T = 1223\text{ K}$, $a\text{O}_2 = 0.100$ und $t = 23\text{ min}$	54
4.4	^{18}O Tracerdiffusionsprofil eines Austauschexperimentes an Mayenit bei 1223 K und $a\text{O}_2 = 0.100$. (aufgenommen durch ToF-SIMS Analyse; Messdaten: blaue Kreise; Fit: schwarze Linie)	55

4.5	^{18}O Tracerdiffusionsprofil eines Austauschexperimentes an Mayenit bei 773 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (aufgenommen durch ToF-SIMS Analyse; Messdaten: rote Quadrate; Fit: schwarze Linie)	56
4.6	^{18}O Tracerdiffusionsprofil eines Austauschexperimentes an Mayenit bei 1073 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (aufgenommen durch ToF-SIMS Analyse; Messdaten: blaue und rote Punkte; Fit: schwarze Linie)	57
4.7	Temperaturabhängigkeit der Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* für beide Diffusionsprozesse bei einer Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (blaue Kreise: schneller Prozess; rote Quadrate: langsamer Prozess)	59
4.8	Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffoberflächenaustauschkoeffizienten für beide Diffusionsprozesse bei einer Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (blaue Kreise: schneller Prozess; rote Quadrate: langsamer Prozess)	59
4.9	Auftragung des Konzentrationsverlaufs der freien Sauerstoffspezies gegen die Temperatur für die Reaktion mit molekularem Sauerstoff. Nach Daten von Hayashi <i>et al.</i> [36,73] (O^{2-} in rot und O^- & O_2^- in blau).	62
4.10	Simuliertes ^{18}O Tracerdiffusionsprofil des schnellen Prozesses an Mayenit bei 873 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$. (mit extrapolierten Werten für den Diffusionskoeffizienten.)	64
4.11	Auftragung des Konzentrationsverlaufs der freien Sauerstoffspezies gegen die Temperatur für die Einbaureaktion von Wasser bei $a_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-8}$. Nach Daten von Hayashi <i>et al.</i> [74]. (O^{2-} in rot und OH^- in blau)	65
4.12	Auftragung der auf die Summe aller Sauerstoffsignale normierten ^{18}O , ^{17}O und $^{16}\text{O}^1\text{H}$ Intensitäten für ein Austauschexperiment an Mayenit bei 873 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$	65
4.13	Arrhenius Diagramm der Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* im Vergleich mit Literaturdaten von Lacerda <i>et al.</i> [1], Lee <i>et al.</i> [26] und Kilo <i>et al.</i> [47].	67
4.14	Auftragung der Abhängigkeit der Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D_{O}^* von der Sauerstoffaktivität bei einer Temperatur von $T = 1123$ K.	69
4.15	Auftragung der Abhängigkeit der Sauerstoffoberflächenaustauschkoeffizienten k_{O}^* von der Sauerstoffaktivität bei einer Temperatur von $T = 1123$ K.	70

6.3| *Abbildungsverzeichnis*

- 4.16 ^{18}O Tracerdiffusionsprofile. Auftragung des ^{18}O Isotopenanteil gegen die Tiefe x für einen Sauerstoffisotopenaustausch an undotiertem (blau), 1 mol% Ni-dotiertem (rot) und 1.0 mol% Fe-dotiertem Mayenit (grün) bei $T = 1223\text{ K}$, $t = 26\text{ min}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.100$ 71
- 4.17 ^{18}O Tracerdiffusionsprofil eines Austauschexperimentes an Fe-dotiertem Mayenit bei 1223 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$ (aufgenommen durch ToF-SIMS Analyse; Messdaten: grüne Rauten; Fit: schwarze Linie). 72
- 4.18 Verlauf des ^{18}O und ^{16}OH Isotopenanteils zweier Mayenitproben. Die Proben wurden 25 Minuten bei 1173 K und $a_{\text{O}_2} = 0.100$ ausgetauscht und direkt danach durch SIMS analysiert. Anschließend wurde die Proben in natürlicher Luft gelagert und nach 110 Tagen erneut mit SIMS gemessen. *links*: Lagerung der Probe bei 298 K . *rechts*: Lagerung der Probe bei 343 K 74
- 4.19 ^{42}Ca Isotopenprofil einer zero-time Probe (rote Quadrate) und einer getemperten Probe (blaue Kreise) für ein Diffusionsexperiment in Luft: ($T = 1148\text{ K}$, $t = 7\text{ h}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.21$). Die entsprechenden ^{40}Ca Isotopenprofile sind als Linien aufgetragen. 76
- 4.20 ^{42}Ca Isotopenprofil einer zero-time Probe (rote Quadrate) und einer getemperten Probe (blaue Kreise) für ein Diffusionsexperiment in Luft. ($T = 1148\text{ K}$, $t = 7\text{ h}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.21$) Beide Profile wurden mit der Thick-Film Lösung beschrieben. (*oben*: lineare Auftragung; *unten*: logarithmische Auftragung) . . . 78
- 4.21 ^{42}Ca Isotopenprofil einer zero-time Probe (rote Quadrate) und einer getemperten Probe (grüne Kreise) für ein Diffusionsexperiment in Luft. ($T = 1123\text{ K}$, $t = 1.5\text{ h}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.21$) Die entsprechenden ^{40}Ca Isotopenprofile sind als Linien aufgetragen. 79
- 4.22 Schematische Darstellung der Diffusionsprofile und der ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten zur vollständigen Beschreibung der Profile. *links*: Austausch in Luft mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten *rechts*: Austausch in reinem Sauerstoff mit zwei verschiedener Diffusionskoeffizienten für die Schicht und die Bulk-Phase. 80

- 4.23 ^{42}Ca Isotopenprofil einer zero-time Probe (rote Quadrate) und einer getemperten Probe (grüne Kreise) für ein Diffusionsexperiment in trockenem Sauerstoff ($T = 1123 \text{ K}$, $t = 1.5 \text{ h}$ und $a_{\text{O}_2} = 0.21$) Das Profil der ausgetauschten Probe kann durch ein Modell mit zwei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für die Schicht und die Bulk-Probe beschrieben werden. (*oben*: lineare Auftragung; *unten*: logarithmische Auftragung) 81
- 4.24 Arrhenius Diagramm der Calciumtracerdiffusionskoeffizienten D_{Ca}^* im Vergleich mit Literaturdaten von Belghoul [76]. 83
- 4.25 Konzentrationsabhängigkeit der freien Sauerstoffspezies O^{2-} und OH^- von der Temperatur in Mayenit für eine Wasseraktivität von $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01$ und $a_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-8}$. Berechnet mit thermodynamischen Daten von Hayashi *et al.* [25]. 84
- 4.26 Schematische Abbildung eines unbesetzten Käfigs mit eingezeichneter Symmetrie Achse (*links*). Elektronendichte Verteilung in der $\{400\}$ Ebene eines Mayenitkäfigs besetzt mit einem O^{2-} Ion (*Mitte*) bzw. einem OH^- Ion (*rechts*). Abgebildet ist die Überlagerung der Positionen der beiden Calciumionen im unbesetzten Käfig (Ca1) und besetzten Käfig (Ca2), sowie die daraus resultierende Verschiebung. Entnommen aus [40]. 86
- 4.27 Auftragung der O und OH Intensitäten (normiert auf die Aluminiumintensität) gegen die Tiefe nach einem Diffusionsexperiment bei 1173 K in trockenem Sauerstoff und bei 1148 K in Luft. Die OH Intensität in der Bulk-Probe für das Experiment in trockenem Sauerstoff liegt deutlich unter dem Wert des Experiments in Luft. 88

6.4 Tabellenverzeichnis

1.1	Mit MD berechnete Aktivierungsenthalpie der verschiedenen Diffusionswege für O^{2-} nach [39].	19
3.1	Austauschbedingungen zur Analyse der Temperaturabhängigkeit des $^{18}O/^{16}O$ Isotopenaustauschs in undotiertem Mayenit bei $a_{O_2} = 0.100$	43
3.2	Austauschbedingungen zur Analyse der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des $^{18}O/^{16}O$ Isotopenaustauschs in undotiertem Mayenit bei 1123 K.	44
3.3	Polierprogramm für die Politur der Mayenitproben für Linescan-Messungen.	45
3.4	Austauschbedingungen zur Analyse der Temperaturabhängigkeit der $^{42}Ca/^{40}Ca$ Isotopenaustauschexperimente in undotiertem Mayenit in Luft und in reinem Sauerstoff ($a_{O_2} = 0.210$).	48
4.1	Tabellarische Auflistung der durch $^{18}O/^{16}O$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit bestimmten Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D^*_O und Oberflächenaustauschkoeffizienten k^*_O zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der beiden Größen bei einer Sauerstoffaktivität von 0.100.	58
4.2	Tabellarische Auflistung der durch $^{18}O/^{16}O$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit bestimmten Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D^*_O und Oberflächenaustauschkoeffizienten k^*_O zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität beider Größen bei einer Temperatur von 1123 K.	68
4.3	Tabellarische Auflistung der durch $^{18}O/^{16}O$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten und dotierten Mayenit bestimmten Sauerstofftracerdiffusionskoeffizienten D^* und Oberflächenaustauschkoeffizienten k^*_O bei $T = 1223$ K und $a_{O_2} = 0.100$	71
4.4	Tabellarische Auflistung der durch $^{42}Ca/^{40}Ca$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit bestimmten Calciumtracerdiffusionskoeffizienten D^*_{Ca} zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit in Luft $a_{O_2} = 0.210$	77
4.5	Tabellarische Auflistung der durch $^{42}Ca/^{40}Ca$ Isotopenaustauschexperimente an undotierten Mayenit bestimmten Calciumtracerdiffusionskoeffizienten D^*_{Ca} zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit in trockenem Sauerstoff ($a_{O_2} = 0.210$).	82

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] Lacerda, M., Irvine, J. T. S., Glasser, F. P., and West, A. R. *Nature* **332**(6164), 525–526 (1988).
- [2] Frenkel, J. *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* **35**(8-9), 652–669 (1926).
- [3] Schottky, W. *Zeitschrift der physikalischen Chemie (Band B 29)* , 335–355 (1935).
- [4] Schottky, W. and Wagner, C. *Zeitschrift der physikalischen Chemie B* **11**, 163 (1930).
- [5] Kroger, F. A. and Vink, H. J. *Solid State Physics-Advances in Research and Applications* **3**, 307–435 (1956).
- [6] Mortimer, R. G. *Physical chemistry*. Academic Press/Elsevier, Amsterdam and Boston, 3rd ed edition, (2008).
- [7] De Souza, Roger A. and Martin, M. *MRS Bulletin* **34**(12), 907–914 (2009).
- [8] Crank, J. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, [Eng], 2d ed edition, (1975).
- [9] Schulz, O., Martin, M., Argirusis, C., and Borchardt, G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**(11), 2308 (2003).
- [10] Chatterjee, A. K. and Zhmoidin, G. I. *Journal of Materials Science* **7**(1), 93–97 (1972).
- [11] Hentschel, G. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* , 22–29 (1964).
- [12] Büssen, W. and Eitel, A. *Z. Kristallogr.* **95**, 175–188 (1936).
- [13] Bartl, H. and Scheller, T. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh* **35**, 547–552 (1970).
- [14] Christensen, A. N. *Acta Chemica Scandinavia A* **41**, 110–112 (1987).
- [15] Jeevaratnam, J., Glasser, F. P., and Dent Glasser, L. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 105–106 (1964).
- [16] Polfus, J. M., Toyoura, K., Hervochoes, C. H., Sunding, M. F., Tanaka, I., and Haugsrud, R. *Journal of Materials Chemistry* **22**(31), 15828 (2012).
- [17] Boysen, H., Kaiser-Bischoff, I., and Lerch, M. *Diffusion Fundamentals* **8**(2), 1–8 (2008).
- [18] Boysen, H., Kaiser-Bischoff, I., Lerch, M., Berendts, S., Börger, A., Trots, D. M., Hoelzel, M., and Senyshyn, A. *Zeitschrift für Kristallographie Supplements* **2009**(30), 323–328 (2009).

6.5] Literaturverzeichnis

- [19] Boysen, H., Kaiser-Bischoff, I., Lerch, M., Berendts, S., Hoelzel, M., and Senyshyn, A. *Acta Physica Polonica, A* **117**(1), 38–41 (2010).
- [20] Schmidt, A., Boysen, H., Senyshyn, A., and Lerch, M. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **229**(6) (2014).
- [21] Nurse, R. W., Welch, J. H., and Majumdar, A. J. *Br. Ceram. Trans. J.* **64**(9), 409–418 (1965).
- [22] Strandbakke, R., Kongshaug, C., Haugsrud, R., and Norby, T. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(20), 8938–8944 (2009).
- [23] Eufinger, J.-P., Schmidt, A., Lerch, M., and Janek, J. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **17**(10), 6844–6857 (2015).
- [24] Hayashi, K., Hirano, M., and Hosono, H. *Journal of Materials Research* **17**(06), 1244–1247 (2002).
- [25] Hayashi, K., Hirano, M., and Hosono, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**(24), 11900–11906 (2005).
- [26] Lee, D.-K., Kogel, L., Ebbinghaus, S. G., Valov, I., Wiemhoefer, H.-D., Lerch, M., and Janek, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**(17), 3105 (2009).
- [27] Irvine, J. T. S. and West, A. R. *Solid State Ionics* **40-41**, 896–899 (1990).
- [28] Kim, S. W., Matsuishi, S., Nomura, T., Kubota, Y., Takata, M., Hayashi, K., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H. *Nano Letters* **7**(5), 1138–1143 (2007).
- [29] Li, Z., Yang, J., Hou, J. G., and Zhu, Q. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **43**(47), 6479–6482 (2004).
- [30] Medvedeva, J., Freeman, A., Bertoni, M., and Mason, T. *Physical Review Letters* **93**(1) (2004).
- [31] Sushko, P. V., Shluger, A. L., Hayashi, K., Hirano, M., and Hosono, H. *Physical Review Letters* **91**(12) (2003).
- [32] Sushko, P. V., Shluger, A. L., Hirano, M., and Hosono, H. *Journal of the American Chemical Society* **129**(4), 942–951 (2007).
- [33] Toda, Y., Matsuishi, S., Hayashi, K., Ueda, K., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H. *Advanced Materials* **16**(8), 685–689 (2004).

- [34] Matsuishi, S. *Science* **301**(5633), 626–629 (2003).
- [35] Hosono, H. and Abe, Y. *Inorganic Chemistry* **26**(8), 1192–1195 (1986).
- [36] Hayashi, K., Matsuishi, S., Hirano, M., and Hosono, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(26), 8920–8925 (2004).
- [37] Hayashi, K., Hirano, M., Matsuishi, S., and Hosono, H. *Journal of the American Chemical Society* **124**(5), 738–739 (2002).
- [38] Hayashi, K., Matsuishi, S., Ueda, N., Hirano, M., and Hosono, H. *Chemistry of Materials* **15**(9), 1851–1854 (2003).
- [39] Sushko, P. V., Shluger, A. L., Hayashi, K., Hirano, M., and Hosono, H. *Physical Review B* **73**(1) (2006).
- [40] Nomura, T., Hayashi, K., Kubota, Y., Kamiya, T., Hirano, M., Takata, M., and Hosono, H. *Chemistry Letters* **36**(7), 902–903 (2007).
- [41] Hayashi, K., Sushko, P. V., Hashimoto, Y., Shluger, A. L., and Hosono, H. *Nature communications* **5**, 3515 (2014).
- [42] Ebbinghaus, S. G., Krause, H., Lee, D.-K., and Janek, J. *Crystal Growth & Design* **14**(5), 2240–2245 (2014).
- [43] Maurelli, S., Ruzsak, M., Witkowski, S., Pietrzyk, P., Chiesa, M., and Sojka, Z. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **12**(36), 10933–10941 (2010).
- [44] Kurashige, K., Toda, Y., Matsuishi, S., Hayashi, K., Hirano, M., and Hosono, H. *Crystal Growth & Design* **6**(7), 1602–1605 (2006).
- [45] Dong, Y., Hayashi, K., Nozoe, H., Shinoda, Y., Hosono, H., and Vanderah, T. *Journal of the American Ceramic Society* **97**(12), 4037–4044 (2014).
- [46] Lacerda, M., West, A. R., and Irvine, J. T. S. *Solid State Ionics* **59**(3-4), 257–262 (1993).
- [47] Kilo, M., Swaroop, S., and Lerch, M. *Defect and Diffusion Forum* **289-292**, 511–516 (2009).
- [48] Hosono, H., Hayashi, K., Kajihara, K., Sushko, P. V., and Shluger, A. L. *Solid State Ionics* **180**(6-8), 550–555 (2009).
- [49] Kajihara, K., Matsuishi, S., Hayashi, K., Hirano, M., and Hosono, H. *Journal of Physical Chemistry C* **111**(40), 14855–14861 (2007).

6.5] Literaturverzeichnis

- [50] Campos-Molina, M. J., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Albuquerque, M. C., Bruque-Gámez, S., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., and Maireles-Torres, P. *Energy & Fuels* **24**(2), 979–984 (2010).
- [51] Li, C., Hirabayashi, D., and Suzuki, K. *Applied Catalysis B: Environmental* **88**(3-4), 351–360 (2009).
- [52] Hayashi, K., Matsuishi, S., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H. *Nature* **419**(6906), 462–465 (2002).
- [53] Winter, E. R. S. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* , 2889 (1968).
- [54] Haber, J. and Serwicka, E. M. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **35**(1-2), 369–379 (1987).
- [55] Maier, J. *Solid State Ionics* **112**(3-4), 197–228 (1998).
- [56] Harvey, S. P., De Souza, Roger A., and Martin, M. *Energy & Environmental Science* **5**(2), 5803 (2012).
- [57] De Souza, Roger A and Martin, M. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **10**(17), 2356–2367 (2008).
- [58] Kingery, W. D., Pappis, J., Doty, M. E., and Hill, D. C. *Journal of the American Ceramic Society* **42**(8), 393–398 (1959).
- [59] Paladino, A. E., Rubin, L. G., and Waugh, J. S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26**(2), 391–397 (1965).
- [60] Komatsu, W., Ikuma, Y., Kato, M., and Uematsu, K. *Journal of the American Ceramic Society* **65**(12), C–211–C–212 (1982).
- [61] Kreuer, K., Schonherr, E., and Maier, J. *Solid State Ionics* **70-71**, 278–284 (1994).
- [62] Calvert, J. M., Derry, D. J., and Lees, D. G. *Journal of Physics D: Applied Physics* **7**(7), 940–953 (1974).
- [63] Kilner, J. A., Steele, B., and Ilkov, L. *Solid State Ionics* **12**, 89–97 (1984).
- [64] De Souza, R., Zehnpfenning, J., Martin, M., and Maier, J. *Solid State Ionics* **176**(15-16), 1465–1471 (2005).

- [65] De Souza, Roger A. and Martin, M. *Bunsen Magazin* **8**(5), 109–120 (2006).
- [66] Castleberry, C. M., Chou, C.-W., and Limbach, P. A. *Current protocols in nucleic acid chemistry* **Chapter 10**, Unit 10.1 (2008).
- [67] Kilner, J. A. and De Souza, Roger A. *High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*. Risø National Laboratory, Roskilde and Denmark, (1996).
- [68] Rosman, K. J. R. and Taylor, P. D. P. *Pure and Applied Chemistry* **70**(1) (1998).
- [69] Ebbinghaus, S. G., Krause, H., and Syrowatka, F. *Crystal Growth & Design* **13**(7), 2990–2994 (2013).
- [70] Chater, R. J., Carter, S., Kilner, J. A., and Steele, B. *Solid State Ionics* **53-56**, 859–867 (1992).
- [71] Tolkacheva, A. S., Shkerin, S. N., Plaksin, S. V., Vovkotrub, E. G., Bulanin, K. M., Kochedykov, V. A., Ordinartsev, D. P., Gyrdasova, O. I., and Molchanova, N. G. *Russian Journal of Applied Chemistry* **84**(6), 907–911 (2011).
- [72] Blair, J. and Mebane, D. S. *Solid State Ionics* **270**, 47–53 (2015).
- [73] Hayashi, K., Ueda, N., Hirano, M., and Hosono, H. *Solid State Ionics* **173**(1-4), 89–94 (2004).
- [74] Hayashi, K., Hirano, M., and Hosono, H. *Chemistry Letters* **34**(4), 586–587 (2005).
- [75] De Souza, Roger A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**(7), 890 (2006).
- [76] Belghoul, B. *Mayenit(Ca₁₂Al₁₄O₃₃)-Bildung durch die Festkörperreaktion zwischen CaAl₂O₄ und Ca₃Al₂O₆*. PhD thesis, RWTH Aachen, Aachen, (2011).

"All of old. Nothing else ever. Ever tried. Ever failed.
No matter. Try again. Fail again. Fail better."

Samuel Beckett (1906-1989)