

In situ-Elektronenmikroskopie
und -Röntgenbeugung:
Die Reaktionen des Zirconiumdioxids
mit Wasser und Ammoniak

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2002

vorgelegt von

Dirk Nädele

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Mai 2002

Dekan

Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter

Prof. Dr. E. Schweda

2. Berichterstatter

Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1998 bis April 2002 am Institut für anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Ein Teil der Arbeit entstand von Januar 1999 bis Dezember 1999 am Center for Solid State Science der Arizona State University, Tempe, Arizona.

Herrn Prof.

Dr. E. Schweda

danke ich für das Thema, sein stetes Interesse und die vielen anregenden Diskussionen.

Herrn Prof.

Dr. Dr. h.c. J. Strähle

danke ich für seine Unterstützung und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Dank

Allen Kolleginnen und Kollegen möchte ich für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima danken.

Dr. Renu Sharma, die den Aufenthalt an der Arizona State University möglich gemacht hat.

Allen Kolleginnen und Kollegen vom CSSS und der ASU. Hier seien besonders erwähnt: Dr. Tom Groy, Dr. Andrew Chizmeshya, Peter Crozier Ph. D., Karl Weiss, Allen (Al) Higgs, John Wheatley, Nancy Higgins, Eloise Kadri und nicht zuletzt Nina.

Für Stine und meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeines	5
2.1	Zeit- und temperaturlaufgelöste in situ-Untersuchungen	5
2.1.1	In situ-Röntgendiffraktometrie an Pulvern	5
2.1.2	In situ-Elektronenmikroskopie	8
2.2	Polymorphismus von ZrO_2	8
2.2.1	Kationische Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikationen von ZrO_2	10
2.3	Phasenübergänge in Zirconiumdioxid	11
2.3.1	Mechanismus der Keimbildung und des Keimwachstums	11
2.3.1.1	Homogene Nukleation in Festkörpern	12
2.3.1.2	Kinetik	13
2.3.2	Kinetik von Phasenübergängen	15
2.4	Festkörperreaktionen mit Ammoniak-Gas	16
2.4.1	Die thermische Zersetzung von Ammoniak	16
2.4.2	Einfluss der zu nitridierenden Verbindung	18
3	Diskussion und Ergebnisse	21
3.1	Destabilisierung von TSZ im Wasserdampf	21
3.1.1	Alterung von Y-TSZ-BioHIP [®] und Y-TSZ-BioHIP A [®] im Wasserdampf	21

3.1.1.1	Apparatur zur in situ-Untersuchung	22
3.1.1.2	Experiment	24
3.1.1.3	Diskussion	24
3.1.1.4	Mögliche Stabilisierungseffekte durch Al_2O_3	29
3.2	Die Kristallisation von mit Mangan dotiertem ZrO_2	34
3.3	Umsetzung von ZrO_2 mit Ammoniak	41
3.3.1	In Situ-Untersuchungen	41
3.3.1.1	Kristallisation von ZrO_2 aus Zirkonsäure im Vakuum	41
3.3.1.2	Umsetzung von Zirkonsäure im Ammoniakstrom	45
3.3.1.3	Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus	53
3.3.2	Darstellung und Struktur von Zr_2ON_2 und $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$	56
3.3.2.1	Zr_2ON_2 -grün	56
3.3.2.2	$\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$	57
3.3.2.3	Strukturverfeinerung von Zr_2ON_2 und $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$	57
3.3.2.4	Beschreibung und Diskussion der Struktur von Zr_2ON_2	60
3.3.2.4.1	Röntgenbeugung	60
3.3.2.4.2	Elektronenmikroskopie	61
3.3.2.5	Beschreibung und Diskussion der Struktur von $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$	69
4	Experimenteller Teil	73
4.1	Verwendete Ausgangsmaterialien	73
4.2	Synthesen	73
4.2.1	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	73
4.2.2	$\text{Zr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	74
4.2.3	Darstellung von Zr_2ON_2 -grün	74
4.2.4	Darstellung von Zr_2ON_2 und $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$	74
4.2.5	Apparatur zur Nitridierung	75
4.3	Physikalisch-chemische Untersuchungen	77

4.3.1	In situ-Röntgendiffraktometrie an Pulvern	77
4.3.2	Röntgenographische Untersuchungen	77
4.3.3	In situ-Elektronenmikroskopie	77
4.3.4	Hochaufgelöste Elektronenmikroskopie	78
4.3.5	EELS- und EDX-Spektren	78
4.3.6	UV-Spektroskopie	79
4.3.7	Schwingungsspektren	79
4.3.8	Atomabsorptionsspektroskopie	79
4.4	Verwendete Rechenprogramme	79
5	Zusammenfassung	81
5.1	In situ-Methoden	81
5.2	Reaktion von Y-TSZ mit Wasserdampf	81
5.3	Kristallisation von $Zr_{0,95}Mn_{0,05}O_2$	82
5.4	Kristallisation von ZrO_2 aus Zirkonsäure	82
5.5	Umsetzung von $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$ im Ammoniakstrom	82
A	Beugungsdaten	89
A.1	Zr_2ON_2	89
A.2	$Zr_7O_8N_4$	90

Abkürzungen

AAS	Atom-Absorptionsspektroskopie
allg.	allgemeinen
BioHIP	Bioceramic Hot Isostatic Postcompacted
CCD	Charged Coupled Device
E_A	Aktivierungsenergie
ED	Electron Diffraction
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
G	Gibbssche Freie Energie
GIF	Gatan Imaging Filter
HREM	High Resolution Electron Microscopy
kub.	kubisch
$k(t)$	temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
ln	natürlicher Logarithmus
mono.	monoklin
o.g.	oben genannt
PSD	Position Sensitive Detector
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
SAED	Selective Area Electron Diffraction
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
sog.	sogenannt
TEM	Transmission Electron Microscope/Microscopy
TSZ	Tetragonal Stabilized Zirconia
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VIS	Visible
XRD	X-Ray Diffraction
Y-TSZ	Yttria Tetragonal Stabilized Zirconia
c-ZrO ₂	kubisches Zirconiumdioxid
m-ZrO ₂	monoklines Zirconiumdioxid
t-ZrO ₂	tetragonales Zirconiumdioxid

Kapitel 1

Einleitung

Gegenwärtig werden zunehmend Methoden entwickelt, mit denen man den Verlauf von Reaktionen *in situ*, d. h. am Ort des Geschehens beobachten kann. Man erhält somit zusätzliche Informationen über den Ablauf einer Reaktion. Hierbei liefert die Beobachtung der Veränderung der Kristallstruktur einer Verbindung die im Verlauf einer chemischen Reaktion erfolgenden Strukturänderungen.

In dieser Arbeit wurden die Methoden der *in situ*-Röntgendiffraktometrie (*in situ*-XRD) an Pulvern und der *in situ*-Elektronendiffraktometrie (*in situ*-ED) benutzt, um Reaktionen des Zirconiumdioxids und teilsubstituierter Derivate des ZrO_2 mit Ammoniak und Wasser zu untersuchen.

Zirconiumdioxid kommt in der Natur als Mineral Baddeleyit (Zirkonerde) vor [1]. Es kristallisiert mit einer monoklinen Elementarzelle. Erhöht man die Temperatur, so geht die monokline Zelle bei 1100 °C in eine tetragonale über. Ab einer Temperatur von 2370 °C erfolgt ein weiterer Phasenübergang, bei dem sich die kubische Hochtemperaturmodifikation des Zirconiumdioxids bildet [4].

In der industriellen Anwendung wird seit Jahren Zirconiumdioxid als Material für keramische Werkzeuge eingesetzt. Aufgrund ihrer Härte und Zähigkeit sind die kubische und tetragonale Phase besonders geeignet für z.B. keramische Bauteile. Problematisch ist eine Veränderung der Dichte ($\sim 4\%$) beim Übergang von tetragonalem zu monoklinem Zirconiumdioxid. Dadurch können sich Risse innerhalb des Werkstückes bilden [2]. Es wurden daher Methoden gesucht, die Hochtemperaturphasen auch bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Der heute gängigste Weg ist die Stabilisierung der Phasen durch Zusatz von anderen Metalloxiden wie Y_2O_3 , CaO oder MgO (kationische Stabilisierung) [3]. Hierbei bilden sich Mischkristalle, die keiner Modifikationsänderung mehr unterworfen

sind. Solches sog. teilstabilisiertes Zirconiumdioxid (PSZ-partially stabilized zirconia) ist beständig gegen Temperaturschocks und Ausbildung von Mikrorissen [6].

PSZ-Keramiken werden häufig in der Medizin, z.B. als Kugeln für künstliche Hüftgelenke eingesetzt. Bei diesen Implantaten ist es wichtig, dass das Material über einen langen Zeitraum seine mechanischen Eigenschaften behält. Seit geraumer Zeit sind Alterungserscheinungen bekannt, bei denen es zu einem Phasenübergang der stabilisierten Hochtemperaturmodifikation zur monoklinen Raumtemperaturmodifikation kommt [5]. Wasserdampf scheint einen großen Einfluss auf diesen Alterungsprozess zu haben.

In dieser Arbeit wurde untersucht, welchen Einfluss die Behandlung mit überhitztem Wasserdampf, wie er z.B. bei der Sterilisation von Implantaten erfolgt, auf die Modifikationsänderung von Zirconiumkeramiken hat, die durch Zusatz von Y_2O_3 tetragonal stabilisiert sind (Y-TSZ; yttria tetragonal stabilized zirconia). Desweiteren wurde untersucht, ob ein geringer Zuschlag von Aluminiumoxid ($\approx 0,25\%$) diesen Alterungsprozess verlangsamen kann.

Neben den Eigenschaften als keramischer Werkstoff sind auch die temperaturabhängigen Eigenschaften des Materials von großem Interesse. Während Zirconiumdioxid bei Raumtemperatur ein Isolator ist, zeigt es bei höheren Temperaturen eine hohe Sauerstoffleitfähigkeit, weshalb es in der Technik als Hochtemperaturionenleiter eingesetzt wird. Hierbei zieht man es z.B. zur Messung von Sauerstoffkonzentrationen heran. Prominentestes Beispiel ist der Einsatz in der sog. λ -Sonde, mit der die Regelung der Gemischaufbereitung für KFZ-Motoren mit geregelten 3-Wege-Katalysatoren erfolgt [6].

In der gleichen Weise kann der Einsatz in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle („Solid Oxide Fuel Cell“ SOFC) erfolgen, wobei der Feststoffionenleiter zwei Gasströme, den eines Brennstoffes und einer oxidierenden Komponente separiert. Als Brennstoffkomponente wird z.B. Wasserstoff eingesetzt. Als oxidierende Komponente kommt Sauerstoff zum Einsatz. Bei genügend hohen Temperaturen diffundiert der Sauerstoff durch das Zirconiumdioxid zum Brennstoff und oxidiert diesen. Der in der Redox-Reaktion erfolgende Elektronenumsatz kann analog einem galvanischen Element über eine externe Verbindung geleitet und zur Energiegewinnung herangezogen werden [7, 8].

Ausgehend von diesen Gegebenheiten stellt sich die Frage, ob die Hochtemperaturphasen von Zirconiumdioxid außer durch Dotierung mit fremden Kationen auch durch Dotierung mit geeigneten Anionen stabilisiert werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die Hochtemperaturphasen durch die Dotierung mit Stickstoff stabilisiert werden können. Die Methoden der in situ-Röntgendiff-

raktometrie an Pulvern und der in situ-Elektronendiffraktometrie wurden herangezogen, um den Reaktionsverlauf der Nitridierung zu verfolgen. Die erhaltenen Produkte wurden mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS), energiedispersiver Röntgenstreuung (EDX), hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM), Elektronenbeugung (SAED) sowie Röntgenbeugung an Pulvern (XRD) kombiniert mit Profilanalyse (Rietveld) charakterisiert.

Kapitel 2

Allgemeines

2.1 Zeit- und temperaturlaufgelöste in situ-Untersuchungen

Durch den Einsatz der aufgeführten „schnellen“ Untersuchungsmethoden ist es möglich mehrmals hintereinander ein Abbild einer beobachteten Probe zu erhalten. Man gewinnt damit Erkenntnisse über den zeitlichen Verlauf der strukturellen Veränderungen, welche diese Probe unterworfen ist. Mit der Möglichkeit diskrete Temperaturen einzustellen erhält die Beobachtungstiefe eine weitere, unabhängige Dimension.

2.1.1 In situ-Röntgendiffraktometrie an Pulvern

Die Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie an Pulvern wurden auf einem Röntgendiffraktometer Kristalloflex D5000 der Firma Siemens durchgeführt. Das Diffraktometer ist in Bragg-Brentano Geometrie aufgebaut, wobei die Aufnahme in Reflexion erfolgt. Zur Durchführung der in situ-Untersuchungen wurden an dieses Gerät zusätzlich verschiedene Hochtemperaturkammern angebracht, die es ermöglichen eine Probe in einer kontrollierten Atmosphäre (Vakuum, Stickstoff, verschiedene Reaktionsgase) zu erhitzen. Hierbei kamen im Einzelnen Kammern der Firma Bühler (HDK S1, HDK 2.4) und der Firma Paar (XRK) zum Einsatz.

Bei den Reaktionskammern der Firma Bühler wird die Probe auf ein ca. 1 cm breites Platinband aufgebracht, das gleichzeitig als Widerstandsheizung wirkt. Während bei der Kammer HDK S1 das Band geheizt wird (vgl. Abb. 2.1), ist bei der Kammer HDK 2.4 eine

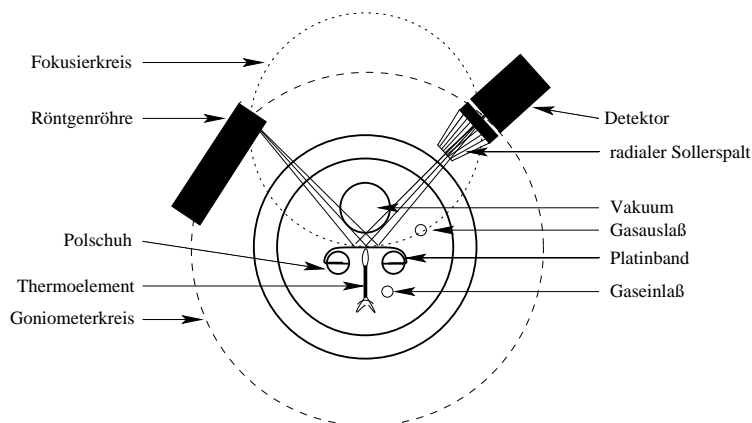


Abbildung 2.1: Funktionsweise der Hochtemperaturkammer HDK S1 mit fokussierender Optik

zweite Widerstandsheizung vorgesehen, die zusätzlich die Umgebung der Probe erwärmt. Das verwendete Platin beschränkt die maximale Betriebstemperatur beider Kammern auf 1500 °C. Beide Kammern erlauben einen Betrieb im Druckbereich von $10^{-6} - 1$ bar [13].

Der Strahlengang des Systems kann sowohl in fokussierender Technik (vgl. Abb. 2.1) als auch bei Verwendung eines Göbelspiegels mit parallelisierter Strahlung erfolgen. Hierbei wird ein Kohlenstoff-Nickel Multilayerkristall so hergestellt, dass die Abstände zwischen den einzelnen Lagen in einer kontrollierten Art variieren. Diese Abstände werden so eingestellt, dass die dort gebeugten Strahlen den Kristall parallel verlassen [55] (vgl. Abb. 2.2).

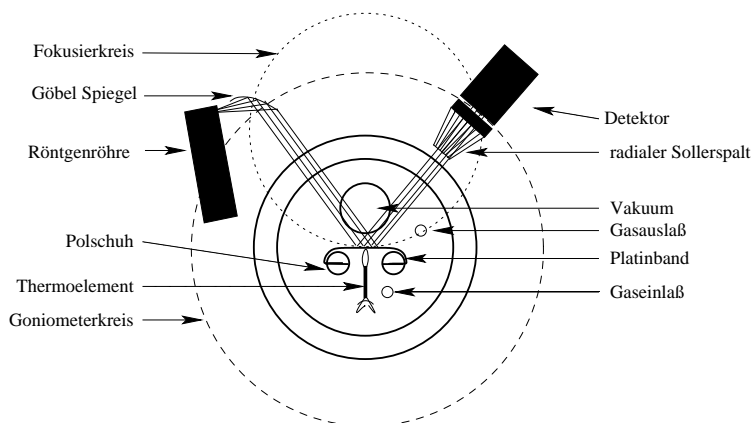


Abbildung 2.2: Schema der Funktionsweise der Hochtemperaturkammer HDK S1 mit Parallelstrahloptik

Diese Parallelstrahloptik ist notwendig, da sich das Band bei der Durchführung der Experimente aufgrund der Erwärmung ausdehnt. Es kann daher nicht sichergestellt werden,

dass der Probenbereich an dem die Röntgenstrahlen gebeugt werden sich immer auf dem Fokuskreis befindet. Durch diese Defokussierung kommt es zu einer winkelabhängigen Verschiebung der Reflexlagen ($\Delta 2\Theta = -2\Delta h \frac{\cos \Theta}{R}$), dem sog. Höhenfehler [9][28]. Durch den Einsatz paralleler Strahlung werden die Reflexlagen im Beugungsbild unabhängig von der Position der Probe. Es tritt kein Höhenfehler mehr auf.

Als Detektorsystem kam entweder ein ortsempfindlicher Detektor (PSD - position sensitive detector) der Firma Braun oder ein linearer Szintillationszähler zum Einsatz. Der PSD detektiert simultan, winkelaufgelöst einen Messbereich von $\Delta 2\Theta = 6^\circ$. Die gemessenen Intensitäten werden winkelabhängig integriert. Hierdurch wird bei gleicher Messzeit die Intensität vervielfacht. Dies ermöglicht es die Messzeit auf einen Bruchteil der bei der Verwendung eines Szintillationszähler benötigten Zeit zu reduzieren. Es ist möglich Veränderungen zu erfassen, die in Zeiträumen ab einer Minute erfolgen. Beim Einsatz eines PSD muss vor diesem ein radialer Sollerspalt angebracht werden. Trotz des parallelen Strahlengangs tritt hier wieder ein Höhenfehler auf. Wird statt des PSD ein Szintillationszähler mit einem langen (ca. 20 cm), parallelem Sollerspalt eingesetzt, so werden die Reflexlagen von der Probenposition unabhängig aufgezeichnet.

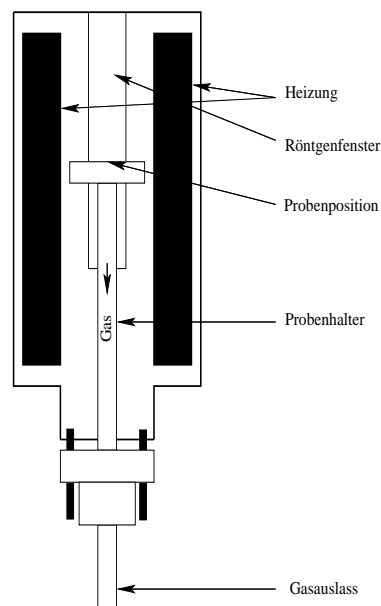


Abbildung 2.3: Funktionsweise der Hochtemperaturkammer XRK der Firma Anton Paar

Im Gegensatz zu den Kammern der Firma Bühler, wird die Probe bei der Hochtemperaturkammer XRK der Firma Paar durch eine Umgebungsheizung erwärmt. Sie wird auf einem Probenhalter vom Gas umflutet. Die Gaszuführung erfolgt an drei Stellen in der Gehäusewand. Das Gas verläßt die Kammer durch die Probe (vgl. Abb. 2.3). Diese

Kammer erlaubt eine maximale Betriebstemperatur von 900 °C. Es können Gasdrücke von 1 - 10 bar eingestellt werden. Die Kammer kann bis zu einer maximalen Temperatur von 150 °C thermostatisiert werden [14].

2.1.2 In situ-Elektronenmikroskopie

Die in situ-Untersuchungen mit Hilfe der temperatur- und zeitaufgelösten Elektronenmikroskopie wurden auf einem Transmissionselektronenmikroskop Philips EM300 durchgeführt. Dieses war zusätzlich mit einer Umgebungszelle ausgestattet, welche es ermöglicht einen kontrollierten Reaktionsgasdruck bis maximal $2,6 \cdot 10^{-3}$ bar einzustellen. Als Reaktionsgase können H_2 , N_2 , O_2 oder NH_3 eingesetzt werden. Die Probe wird in einen Heizhalter in die Zelle eingebracht, die sich zwischen den Polschuhen der Objektivlinse befindet. Die Zelle besteht aus einem Phosphor Bronze-Block der so gearbeitet ist, dass das Reaktionsgas auf der Ebene der Probe einströmen kann. Ober- und unterhalb, getrennt durch zwei Lochblenden, wird das Reaktionsgas mit Hilfe zweier Turbomolekularpumpen abgezogen. Hierdurch entstehen zwei „Fenster“, die den Rest der Mikroskopsäule, in der Hochvakuum herrscht gegen das Gas abschirmen (vgl. Abb. 2.4). Die Probe kann so innerhalb einer Gasatmosphäre erhitzt werden [15].

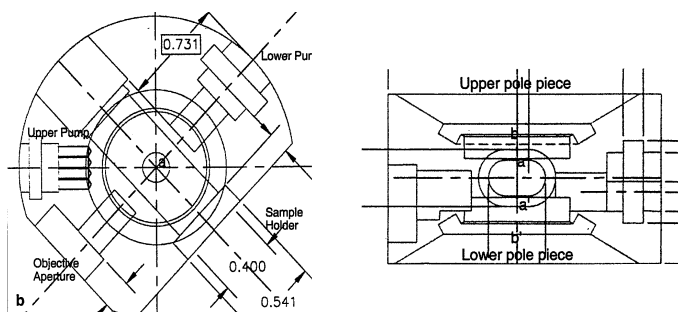


Abbildung 2.4: Funktionsweise der Umgebungszelle im TEM Philips EM 300

Die Ausstattung des Mikroskops mit einem Gatan Imaging Filter (GIF) ermöglicht weitere analytische Untersuchungen wie die Aufnahme von EELS-Spektren und energieaufgelöste Abbildungs- bzw. Beugungsaufnahmen (vgl. Abb.2.5).

2.2 Polymorphismus von ZrO_2

L. Pauling stellte einige semiempirische Regeln auf, nach denen die Struktur von anorganischen Materialien sich aus dem Verhältnis der Radien der Ionen ($r_{Kation} : r_{Anion}$) ableiten

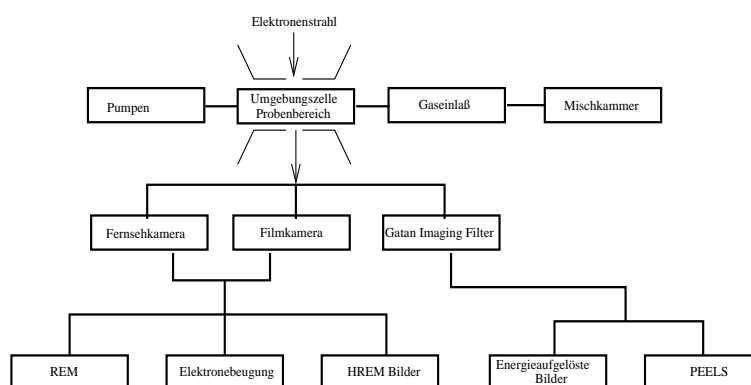
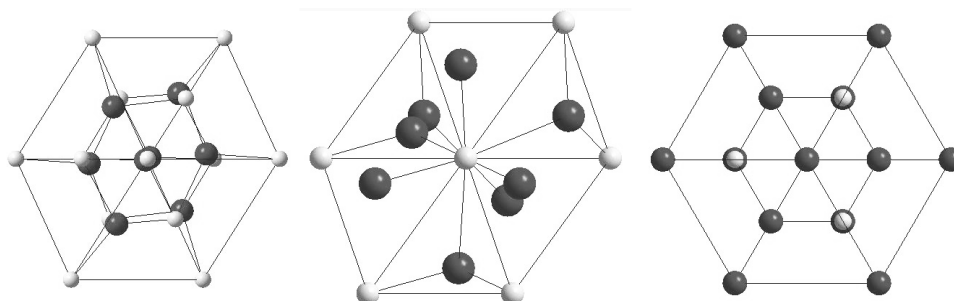


Abbildung 2.5: Funktionsschema des TEM Philips EM300

lassen. Demnach sollten Verbindungen mit der allgemeinen Formel AX_2 und einem Radienverhältnis von ungefähr 1 in der Fluoritstruktur kristallisieren. Bei Verhältnissen der Ionenradien $< 0,4$, findet man oft eine der Silikatstrukturen. Von Verbindungen die dazwischen liegen wird meist die Rutil Struktur gebildet. Vor allem durch kovalente Bindungsanteile werden oft Abweichungen von diesen Regeln gefunden [4]. Für ZrO_2 finden Shannon und Prewitt ein Radienverhältnis von 0,59 in der achtfachen Koordination der Zirconiumionen [18]. Damit liegt das Radienverhältnis zwischen dem der Verbindungen die eine Rutilstruktur bilden und dem der Verbindungen, die eine Fluoritstruktur bilden.

Abbildung 2.6: Polymorphe Strukturen von ZrO_2 in den jeweiligen [111]-Zonen: monoklin(links), tetragonal (mitte), kubisch(rechts)

Bei sehr hohen Temperaturen, 2370 °C bis zum Schmelzpunkt (2680 °C) findet man die Fluoritstruktur für ZrO_2 (c- ZrO_2) [4]. Bei tieferen Temperaturen kommt es nicht zu einem Phasenübergang von der Fluoritstruktur zum Rutil. Dennoch ist das Radienverhältnis zu klein um auch bei tieferen Temperaturen eine stabile Fluoritstruktur auszubilden. ZrO_2 weicht dem Zwang zur Phasenumwandlung durch die mangelnde Raumerfüllung dadurch aus, dass es die Fluoritstruktur verzerrt. Unterhalb von $\approx 2370\text{ °C}$ [17] schrumpft die Zelle entlang der Achsen a_a und a_b . Es bildet sich eine tetragonale Elementarzelle (t- ZrO_2) [19].

Unterhalb von ≈ 1100 °C verzerrt sich die Struktur weiter, wobei ein Winkel der Zelle kleiner als 90° wird und sich die Koordination in der ersten Sphäre auf sieben erniedrigt. Es bildet sich die monokline Elementarzelle (m-ZrO₂), der bei Raumtemperatur stabilen Modifikation aus. Tabelle 2.1 zeigt die Kristalldaten der Polymorphen von ZrO₂¹.

	m-ZrO ₂ [19]	t-ZrO ₂ [11]	c-ZrO ₂ [12]
Gitterkonstanten	a = 521 pm b = 526 pm c = 537pm	a = 364 pm c = 527 pm	a = 516 pm
Winkel	$\beta = 80,5^\circ$		
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	P 4 ₂ /n mc	F m $\bar{3}$ m

Tabelle 2.1: Kristalldaten der Polymorphen von ZrO₂

Neben diesen geometrischen Betrachtungen wurden die elektronischen Strukturen von tetragonalem und kubischem ZrO₂ mit Hilfe quantenmechanischer Clusterrechnungen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Bindungen in t-ZrO₂ wesentlich höhere kovalente Anteile besitzen und somit die tetragonale Modifikation energetisch stabiler ist als die kubische. Der Phasenübergang vom tetragonalen- zum kubischen Polymorphen kann dann auf einen entropischen Effekt zurückgeführt werden [4, 16].

2.2.1 Kationische Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikationen von ZrO₂

Sowohl die tetragonale als auch die kubische Hochtemperaturmodifikation von ZrO₂ lassen sich durch Zusatz von zwei- und dreiwertigen Ionen wie Mg²⁺, Ca²⁺, Y³⁺, sowie fast allen Seltenerdionen stabilisieren [3].

Man kann die Effekte, die durch die Dotierung hervorgerufen werden auch als eine Absenkung der Umwandlungstemperatur der verschiedenen Polymorphen verstehen. Die Phasenbreite des kubischen Polymorphen wird ebenfalls verbreitert, wenn ZrO₂ in reduzierender Atmosphäre unter Verlust von Sauerstoff erhitzt wird. Hierbei entsteht eine anionendefizitäre Struktur der allg. Zusammensetzung ZrO_{2-x}. Aufgrund der vorhandenen ionischen Bindung erfolgt der Ladungsausgleich sowohl im dotierten wie auch im anionenarmen ZrO₂ durch Ausbildung von Sauerstoff-Fehlstellen [33].

¹Die Kristalldaten der kubischen Hochtemperaturmodifikation des reinen ZrO₂ sind bisher noch nicht bekannt. Bei den hier angegebenen Daten handelt es sich um Yttrium stabilisiertes Zirconiumoxid, welches in erster Näherung den Daten der Hochtemperaturmodifikation entsprechen sollte.

Aus quantenmechanischen Rechnungen folgt, dass große Änderungen in der elektronischen Bandstruktur auftreten, wenn die Anionen von ihren idealen Fluoritpositionen unter Ausbildung eines verzerrten Gitters ausgelenkt werden. Es ist wahrscheinlich, dass sowohl die Stabilisierung von dotiertem als auch die von anionendefizitärem ZrO_2 auf den o.g. Effekt zurückzuführen sind. Lokale Relaxationseffekte um die Fehlstellen führen zu einer signifikanten Änderung der elektronischen Struktur und stabilisieren damit die Polymorphen mit höherer Symmetrie [4, 16].

2.3 Phasenübergänge in Zirconiumdioxid

Der Mechanismus der Phasenübergänge in ZrO_2 wird allgemein als martensitischer Natur anerkannt [33]. Der Begriff des martensitischen Phasenübergangs geht auf metallurgische Erkenntnisse über die Phasenbeziehungen im Stahl zurück [34]. Unter martensitischen Phasenübergängen versteht man Phasenübergänge, die diffusionslos, d.h. ohne Aufbrechen von chemischen Bindungen durch Verschiebung (Scherung) der Atomlagen gegeneinander entstehen. Ausgangspunkt für die Phasenumwandlung ist eine Kopplung der Ausbildung von Fehlern im System.

Es werden zwei Arten von martensitischen Phasenübergängen unterschieden:

- Athermale martensitische Phasenübergänge:

Der Phasenübergang kann nicht durch Abschrecken (quenchen) gestoppt werden und hängt von der Temperatur und nicht von der Zeit ab. Ist ein bestimmter Grad an Unterkühlung erreicht, bildet sich eine bestimmte Anzahl an Fehlern aus. Diese wandern durch den Kristall. Bei einem größeren Grad der Unterkühlung bilden sich mehr Fehlern aus und der Phasenübergang erfolgt schneller.

- Isotherme martensitische Phasenübergänge:

Der Phasenübergang erfolgt träge. Die Menge an übergegangener Phase hängt von der Zeit und nicht vom Grad der Unterkühlung ab. Der Phasenübergang kann durch rasches Abkühlen unterdrückt werden.

2.3.1 Mechanismus der Keimbildung und des Keimwachstums

Für einen Phasenübergang der thermodynamisch mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann, existieren im Gleichgewicht zwei Phasen nebeneinander, die

durch eine Phasengrenze getrennt werden. Zur Bildung der neuen Phase muss zunächst ein Kristallkeim (Nukleus) gebildet werden (Nukleation oder Keimbildung), der anschließend zu wachsen beginnt (Wachstum). Die strukturelle Beziehung zwischen den beiden Phasen wird durch die Natur der Phasengrenze bestimmt, die ihrerseits wieder von der Natur der Mutterphase abhängt. Die texturale Beziehung zwischen den Phasen wird als Mikrostruktur bezeichnet. Der Prozess der Keimbildung und des Wachstums kann allgemein beschrieben werden und ist sowohl für Aus- bzw. Einlagerungsprozesse als auch für polymorphe Phasenübergänge gültig [34].

2.3.1.1 Homogene Nukleation in Festkörpern

Die meisten rekonstruktiven Phasenübergänge 1. Ordnung erfolgen gemäß dem Mechanismus der Keimbildung und des Keimwachstums. Durch lokale Änderungen, z.B. an Kristalldefekten entsteht ein neuer Keim, der in die Mutterphase zu wachsen beginnt. Im einfachsten Fall eines Nukleus β , der in einer Matrix α (der Mutterphase) entsteht, ist die Triebkraft zur Phasenumwandlung, dass die Gibbssche freie Energie unterhalb der Umwandlungstemperatur T_c durch die Bildung der neuen Phase β um einen Betrag ΔG_v pro Volumeneinheit abgesenkt ist. In Abb. 2.7 ist der Verlauf der freien Energie in Abhängigkeit der Größe des Kristallkeimes dargestellt.

Man erkennt, dass sich der Energiegewinn durch die Nukleation aus drei energetischen Effekten zusammensetzt. Die Oberflächenenergie ($\Delta G_{Surface}$) entspricht der Energie, die benötigt wird um die Grenzfläche zwischen umgewandelter Phase und der Mutterphase auszubilden. Zwischen dem wachsenden Keim und der Mutterphase kommt es zusätzlich durch das nicht zueinander Passen der Phasen zu Spannungen, deren energetischer Betrag in der Spannungsenergie (ΔG_{Strain}) ausgedrückt wird.

Die Gesamtbilanz errechnet sich danach zu:

$$\Delta G_r = \Delta G_{Volume} + \Delta G_{Surface} + \Delta G_{Strain} \quad (2.1)$$

$$= \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon \quad (2.2)$$

$$= \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v + \varepsilon) + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.3)$$

mit σ = Oberflächenenergieterm pro Oberflächenelement und ε = Spannungsenergieterm pro Volumenelement.

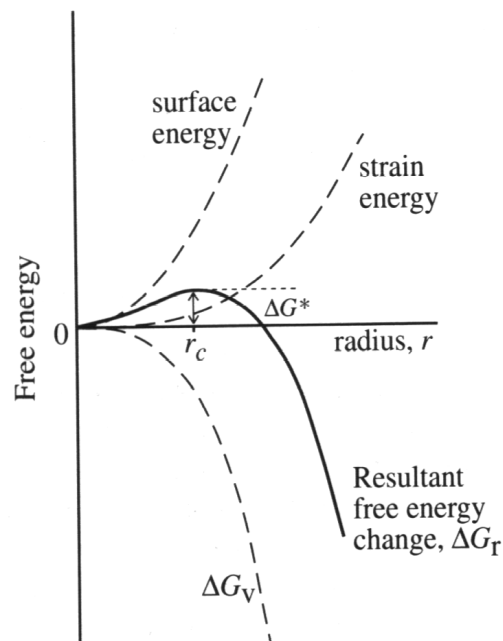


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der Änderung der freien Energie von der Keimgröße r (aus [34])

Es ergibt sich, dass unterhalb einer kritischen Keimgröße r_c mit dem Wachstum des Keims ein Anwachsen der resultierenden freien Energie verbunden ist. Es muss also eine Aktivierungsenergie ΔG^* überwunden werden, bevor ein spontanes Wachstum des Keims erfolgen kann.

Bei einem Kristallisationsprozess bilden sich an verschiedenen Stellen des Substrats Kristallisationskeime aus, die zunächst nur langsam zu wachsen beginnen, da eine ständige Zuführung von Energie notwendig ist, um das Wachstum zu erzwingen. Ist die kritische Korngröße r_c erreicht, beginnt ein spontaner Wachstumsprozess. Die Produktphase entsteht schnell. Bei Zirkondioxid werden beim Übergang $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ Wachstumsgeschwindigkeiten im Bereich der Schallgeschwindigkeit gefunden [33].

2.3.1.2 Kinetik

Die Wahrscheinlichkeit mit der sich ein Keim kritischer Größe bildet, ist von der Aktivierungsenergie ΔG^* abhängig. Für diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich die Boltzmannsche Verteilung, nach der sie sich zu $p = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$ berechnet. Die Bildungsrate wird in einfachem Zusammenhang zu dieser Wahrscheinlichkeit stehen:

$$\text{Bildungsrate : } R = c \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (2.4)$$

Die Konstante c hängt hierbei von der Menge der Punkte im Substrat ab, an denen sich Keime ausbilden können.

In die o.g. Betrachtungen sind bisher nur thermodynamische Überlegungen eingeflossen. Es werden keinerlei Annahmen über den atomistischen Prozess gemacht. So müssen im Fall von Kristallisationen oder Ein- bzw. Auslagerungsreaktionen zusätzlich Diffusionsraten die zur Nukleation führen berücksichtigt werden. Im Fall von polymorphen Phasenübergängen muss die Rate der Reorganisation in die Betrachtungen miteinbezogen werden.

Alle diese Prozesse sind ihrerseits wiederum mit einer Aktivierungsenergie E_A verknüpft. So ergibt sich z.B. die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsrate zu:

$$\text{Diffusionsrate : } D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.5)$$

D_0 wird als Frequenzfaktor bezeichnet und hängt von der Schwingungsfrequenz des Atoms, dem Abstand eines atomaren Sprungs von einem Ort zum anderen und vom Diffusionsmechanismus ab. Er stellt eine Konstante dar. Der Term $-\frac{E_A}{RT}$ wird bei steigender Temperatur rasch klein. Ein Phasenübergang der mit einem Diffusionsschritt verbunden ist wird daher eine große Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Niedere Temperaturen hemmen einen solchen Phasenübergang.

ΔG^* ist seinerseits wieder temperaturabhängig. Es folgt für die Temperaturabhängigkeit:

$$\Delta G^* \sim \frac{1}{(T_c - T)} \quad (2.6)$$

Die Gesamtnukleationsrate ergibt sich als Produkt aus thermodynamischem und kinetischem Term zu:

$$\text{Gesamtnukleationsrate : } I = A \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.7)$$

A repräsentiert hierbei eine mechanistische Konstante.

In der Nähe der Übergangstemperatur T_c ist die Diffusionsrate groß, die Nukleationsrate jedoch klein, so dass der Grad der Gesamtnukleationsrate durch den thermodynamischen Teil kontrolliert wird. Für Temperaturen die viel kleiner als T_c sind wird ΔG^* klein und der thermodynamische Term kann gegenüber dem kinetischen vernachlässigt werden. Die Nukleationsrate wird nun durch den kinetischen Teil bestimmt.

2.3.2 Kinetik von Phasenübergängen

Reaktionen bei denen ein Keimbildungs und Keimwachstums Mechanismus gefunden wird, werden als heterogen bezeichnet. Für solche Reaktionen findet man empirisch, daß sie im isothermen Fall der generellen Gleichung:

$$\frac{dy}{dt} = (k')^n t^{n-1} (1-y) \quad (2.8)$$

gehörchen. k entspricht hierbei der Umwandlungsratenkonstanten, y dem umgewandelten Anteil an der Gesamtmenge und n einer Konstanten, die vom Mechanismus abhängt. Separation der Variablen und Integration ergibt:

$$\int \frac{dy}{(1-y)^n} = \int (k')^n t^{n-1} dt \quad (2.9)$$

$$\ln \frac{1}{(1-y)^n} = (kt)^n \text{ mit } k = (k') \cdot \frac{1}{n} \quad (2.10)$$

$$\text{Avrami Gleichung : } y = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (2.11)$$

Die Avrami Gleichung (Gl. 2.11) hat den in Abb. 2.8 (a) dargestellten sigmoidalen Verlauf. Um die Werte der Umwandlungsratenkonstanten k und der mechanistischen Konstanten n zu ermitteln, wird die Gleichung linearisiert:

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (2.12)$$

$$\ln(1-y) = -k^n t^n \quad (2.13)$$

$$\ln(-\ln(1-y)) = n \ln k + n \ln t \quad (2.14)$$

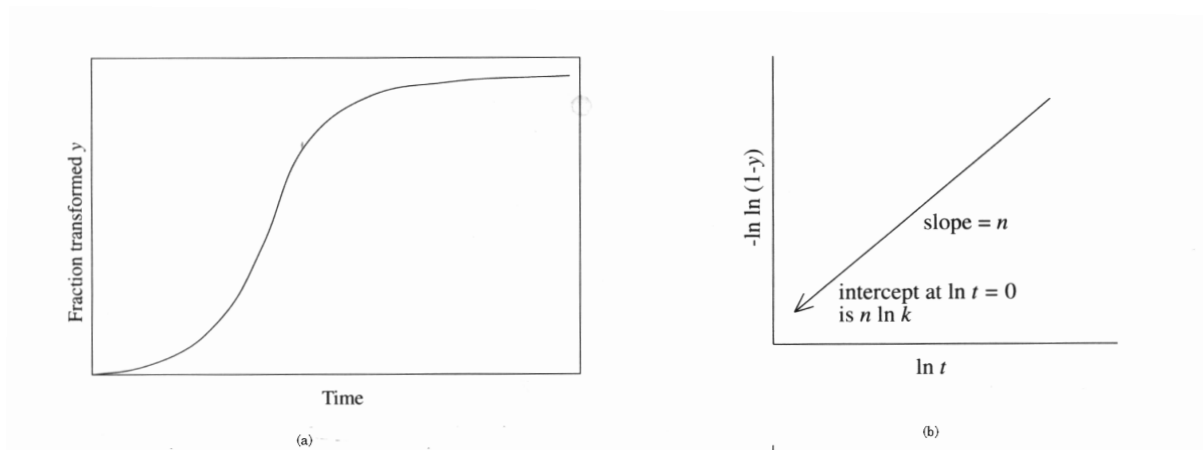


Abbildung 2.8: Verlauf des Anteils der umgewandelten Menge y gegen die Reaktionszeit nach der Avrami-Gleichung (a); Darstellung von $\ln(-\ln(1-y))$ gegen $\ln t$ (b) (aus [34]).

Trägt man $\ln(-\ln(1-y))$ gegen $\ln t$ auf, sollte man für eine Reaktion deren Kinetik der Avrami-Gleichung genügt, eine lineare Abhängigkeit der Funktionswerte erhalten.

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich n . Der Schnittpunkt mit der y-Achse für $t = 0$ ergibt dann den Wert $n \ln k$, aus dem sich der Wert der Umwandlungsratenkonstanten k berechnen lässt.

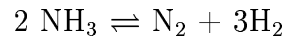
2.4 Festkörperreaktionen mit Ammoniak-Gas

Zur Substitution mit Stickstoff sind vielerlei Methoden in der anorganischen Festkörperchemie bekannt: Neben dem Einsatz von molekularem Stickstoff, werden oft Verbindungen verwendet, die unter bestimmten Bedingungen ihren Stickstoff an die Umgebung abgeben. Führt man die Reaktion in Lösung oder in einem geschlossenen System durch können zum Beispiel Azide oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, die sich bei höheren Temperaturen zersetzen. Führt man Umsetzungen in offenen Systemen durch so ist der Einsatz dieser Reagenzien meist unvorteilhaft. Man benutzt dann oft Gase, die in einem kontinuierlichen Strom zum Substrat geleitet werden. Neben dem Einsatz von molekularem Stickstoff wird Ammoniak als nitridierendes Reagenz eingesetzt.

2.4.1 Die thermische Zersetzung von Ammoniak

Die Nitridierung mit Ammoniak, insbesondere die Umsetzung mit oxidischen Verbindungen, finden meist bei hohen bis sehr hohen (700 - 2300 K) Temperaturen statt. Bei diesen

Temperaturen kommt es neben der thermischen Aktivierung des umzusetzenden Stoffs zu einer thermischen Zersetzung des Ammoniaks, gemäß:



D.h. im Reaktionsraum bildet sich ein Gleichgewicht aus, bei dem der Anteil des dissoziierten Ammoniaks von der Temperatur abhängt. Für den Partialdruck des entstehenden molekularen Stickstoffs ergibt sich unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten:

$$p_{\text{N}_2} = \left[\frac{p_{\text{NH}_3}}{(p_{\text{H}_2})^{\frac{3}{2}}} \cdot k(T) \right]^2 \quad (2.15)$$

Zur Beschreibung eines realen Systems, sollte der nach Gleichung 2.15 berechnete Partialdruck des Stickstoffs durch die Fugazität f_N ersetzt werden [20]. Bei einer Temperatur von 1173 K erhält man für die Dissoziationskonstante $k(1173 \text{ K}) = 4644$. Dies bedeutet, dass bei dieser Temperatur nur noch ca. 1 % des vorhandenen Ammoniaks nicht dissoziiert vorliegt. In jedem Fall ist die Menge an molekularem Stickstoff gegenüber einer Reaktionsführung in reiner Stickstoffatmosphäre vermindert. Eine höhere Aktivität des in situ entstehenden molekularen Stickstoffs gegenüber dem zugeführten ist wenig wahrscheinlich [20]. Dennoch ist die beobachtete Nitridierungsaktivität von Ammoniak besser. Für das beobachtete Nitridierungspotential muss ein komplizierterer Mechanismus angenommen werden.

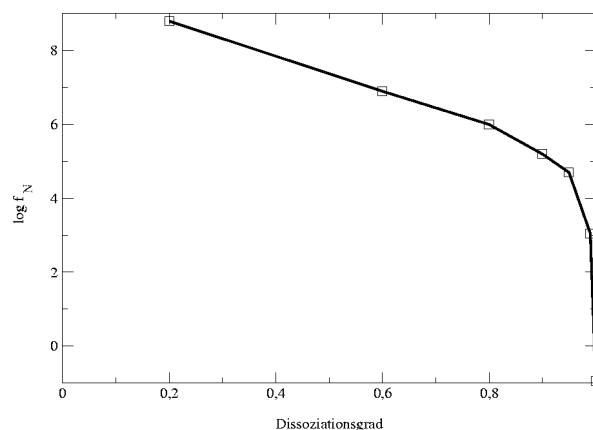


Abbildung 2.9: Fugazität von atomarem Stickstoff in Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α bei $T = 1173 \text{ K}$

Abbildung 2.9 zeigt die Abhängigkeit der Fugazität vom Dissoziationsgrad α bei 1173 K [20]. Durch Änderung der Flussrate kann die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts aufgrund der Ausbildung eines Nichtgleichgewichtszustands beeinflusst werden. Bei höherem Fluss wird dem System ständig nichtdissoziierter Ammoniak zugeführt, was nach Abb. 2.9 zu einer Erhöhung der Fugazität führt.

Ausgehend von Untersuchungen über die katalytische Wirkung von Metalloberflächen liegt es nahe, für die Nitridierung mit Ammoniak einen Mechanismus zu formulieren, bei der die Zerlegung des Ammoniaks an der Oberfläche der zu nitridierenden Probe erfolgt. Die eigentlich aktiven N-Atome entstehen direkt am Reaktionszentrum. Vorgeschlagen wird ein Mechanismus, bei dem ein Ammoniakmolekül mit der Oberfläche der Probe kollidiert und mit seinem freien Elektronenpaar an diese mit einer schwachen, dativen Bindung koordiniert [21]. Durch diese schwache Bindung an die Probenoberfläche werden die Bindungen zu den Protonen geschwächt. Im Folgenden können nun sukzessive Protonen vom Stickstoff abgespalten werden, wobei die Bindung zur Probe immer stärker wird. Einzelne Protonen sind nicht frei stabil, müssen also von der Probe abgefangen werden. Im Fall von oxidischen Materialien werden die Oxidionen die entstehenden Protonen abfangen. Hierbei muss die Temperatur so gewählt werden, dass die Mobilität der Sauerstoffionen groß genug ist und die Oberflächenkonzentration an Sauerstoffionen ausreicht um die entstehenden Protonen unter Bildung von Wasser abzufangen und in den Gasraum abzugeben.

2.4.2 Einfluss der zu nitridierenden Verbindung

Wie o.g. müssen zur Zersetzung des Ammoniaks an der Oberfläche der Probe von dieser Ionen abgegeben werden, um die entstehenden Protonen abzufangen und vom Ort der Reaktion zu entfernen. Im Fall von oxidischen Materialien entsteht Wasserdampf, welcher bei einem kontinuierlichen Gasstrom vom Reaktionszentrum weggespült wird.

Dies bedeutet, dass die Mobilität der Sauerstoffionen groß genug sein muss um stets eine ausreichende Zahl an Oxidionen zur Verfügung zu haben. Experimente zeigen, dass die Einlagerung von Sauerstoff in der Regel gegenüber der von Stickstoff bevorzugt ist. Daher muss ein Überschuss an Sauerstoff in der Nähe der Substratoberfläche vermieden, d.h. entstehendes Wasser sofort von der Oberfläche entfernt werden. Dies kann entweder über eine optimale Einstellung der Temperatur oder durch eine hohe Transportrate im Gasraum (hoher Fluss des Reaktionsgases) erreicht werden. Die Mobilität der Sauerst-

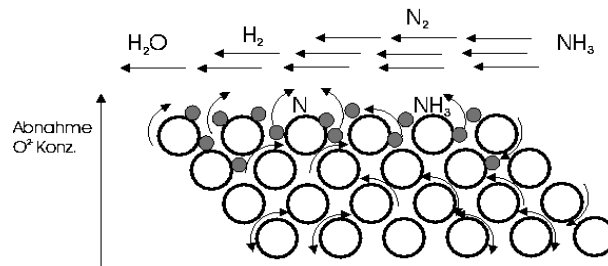


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Diffusion von Ammoniak und Wasser bei der Nitridierung

offionen im Substrat wächst mit steigender Temperatur. Gleichzeitig steigt jedoch auch der Dissoziationsgrad des Ammoniaks. Um gemäß dem vorgeschlagenen Mechanismus zu reagieren ist nichtdissoziierter Ammoniak notwendig. Es muss daher eine optimale Temperatur gefunden werden, bei der die Beweglichkeit des Sauerstoffs groß genug ist, aber der Dissoziationsgrad des Ammoniak klein. Eine zusätzliche Optimierung kann durch die Verhinderung des Gleichgewichtseinstellung der Ammoniakdissoziation durch eine hohe Flussrate erfolgen.

Kapitel 3

Diskussion und Ergebnisse

3.1 Destabilisierung von TSZ im Wasserdampf

Wie in der Einleitung erwähnt, sind bei teilstabilisierten Zirconiumoxiden Alterungsprozesse bekannt, bei denen TSZ-Keramiken in die monokline Modifikation übergehen [22]. Diese Alterungsprozesse können zum einen durch mechanische Belastung [25], zum anderen durch Korrosion induziert werden [24]. Eine Folge dieser Alterungsprozesse ist, dass im Material Brüche und Risse auftreten [26], welche die Eigenschaften des Materials nachhaltig verändern. Für den korrosiven Alterungsprozess scheint Wasserdampf eine besondere Rolle zu spielen. In Gegenwart von Wasser gehen stabilisierte Systeme bei Temperaturen um 100 °C in die monokline Phase über [24]. Bei einer Temperatur von ≈ 250 °C ist ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit erreicht [23]. In der medizinischen Technik ist dieser Alterungsprozess problematisch, da die Werkstücke oft mit Wasserdampf sterilisiert werden. Abbildung 3.1 zeigt ein Diffraktogramm einer Y-TSZ Keramik vor (unten) und nach (oben) einer 5 stündigen Behandlung im Sterilisator mit Wasserdampf bei $T = 140$ °C und einem Druck von $p = 1,6$ bar. An den durch die Pfeile gekennzeichneten Positionen der Reflexe der (111) und ($\bar{1}11$) Netzebene kann die Bildung der monoklinen Modifikation erkannt werden.

3.1.1 Alterung von Y-TSZ-BioHIP[®] und Y-TSZ-BioHIP A[®] im Wasserdampf

BioHIP[®] ist ein Markenname der Firma Metoxit AG, Schweiz. **Bio** steht für **Bioceramic**, **HIP** für **Hot Isostatic Postcompacted**. Die Proben wurden in ca. 1mm starke Plättchen

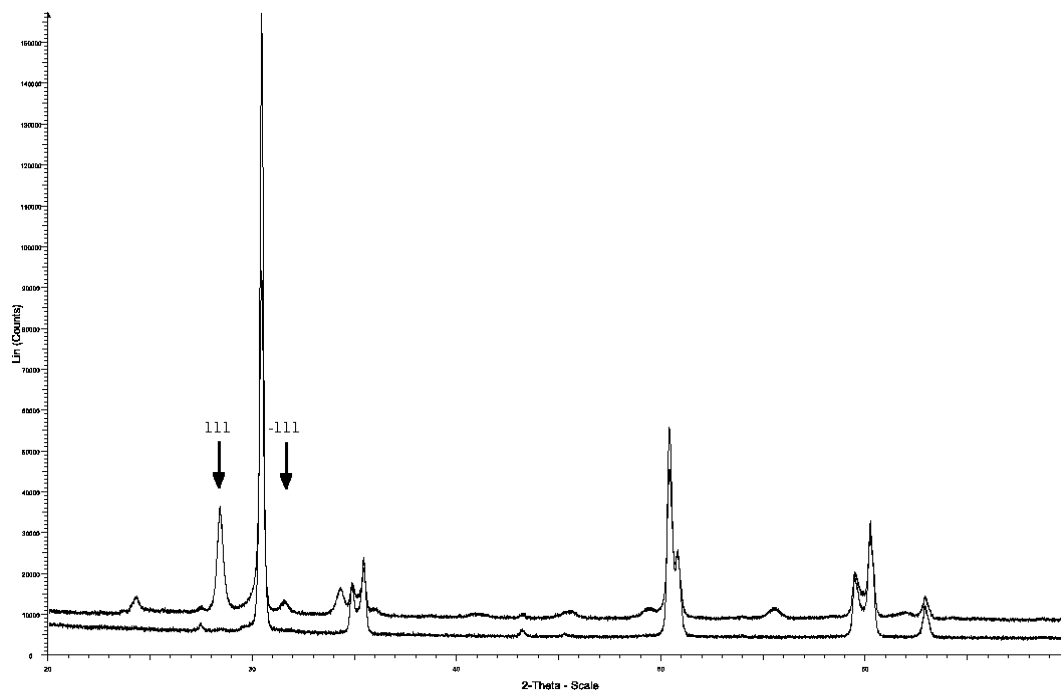


Abbildung 3.1: Y-TSZ poliert vor (unten) und nach der Behandlung (oben) mit Wasserdampf

gepresst und im normalen Herstellungsprozess der Firma gesintert. Anschließend wurde eine Seite der Proben geschliffen und die andere poliert. Beide Proben bestehen aus durch Zusatz von 3% Y_2O_3 teilstabilisiertem Zirconiumdioxid. Y-TSZ-BioHIP A[®] hat einen weiteren Zuschlag von 0,25% Al_2O_3 , der nach Angaben des Herstellers zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität des Materials beiträgt. Aufgrund des Phasendiagramms von Y_2O_3 - ZrO_2 [27] ergibt sich für die Zusammensetzung der Proben eine Stabilisierung der tetragonalen Phase.

Behandelt man Y-TSZ-BioHIP[®] mehrere Stunden mit Wasserdampf erhält man eine Strukturveränderung die in Abb. 3.1 dargestellt ist. Fragestellung ist nun:

- Wie schnell erfolgt die Phasenumwandlung von Y-TSZ-BioHIP[®] bzw. Y-TSZ-BioHIP A[®]?
- Ist der Umwandlungsprozess in Y-TSZ-BioHIP A[®] gehemmt?

3.1.1.1 Apparatur zur in situ-Untersuchung

Zur in situ-Untersuchung musste eine neue Apparatur entwickelt werden. Da die Umsetzungen unter Druck erfolgen sollte, wurde die Hochtemperaturkammer Paar XRK als

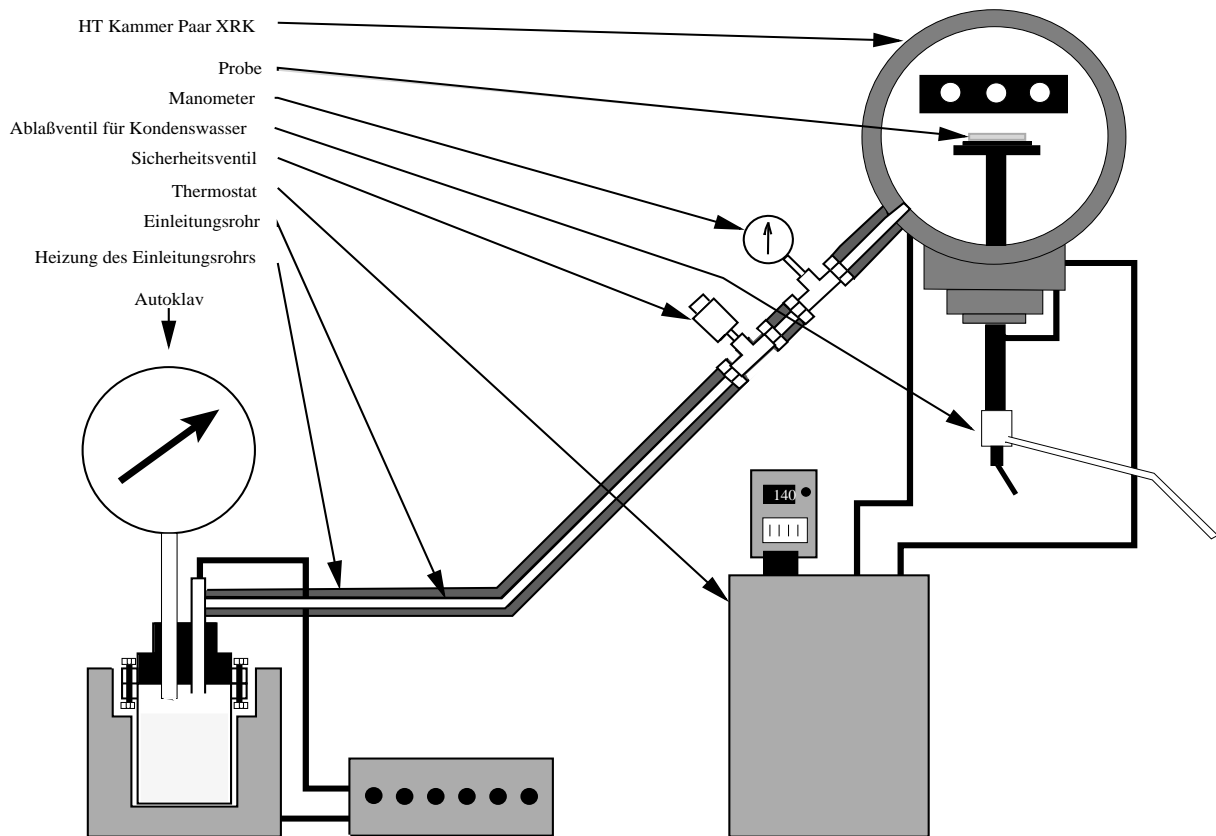


Abbildung 3.2: Apparatur zur Untersuchung der Destabilisierung von Y-TSZ durch überhitzten Wasserdampf

Basissystem für die Versuche gewählt. Der Wasserdampf wurde mittels eines Autoklaven erzeugt und über eine Edelstahlleitung zur Kammer geführt. Um ein Kondensieren des Wasserdampfes zu vermeiden, mussten die Leitungen mittels elektrischer Heizbänder auf die Temperatur des Dampfes gebracht werden. Zur Kontrolle des Dampfdrucks in der Leitung wurde an dieser ein Manometer und ein Überdruckventil angebracht. Um die Kondensation des Wasserdampfes an dem kalten Kammergehäuse zu vermeiden, wurde dieses auf 140 °C thermostatisiert. Zu diesem Zweck wurde die Kühlung des Kammergehäuses so modifiziert, dass sie mit Kühlmittel, welches in einem Thermostat auf 140 °C erhitzt wurde betrieben werden konnte. Zusätzlich wurde der Ofen der Kammer auf dieselbe Temperatur gebracht. Der Stempel auf dem die Probe in die Reaktionskammer gebracht wird, ist nicht vollständig thermostatisierbar. Um darin entstehendes Kondenswasser zu entfernen wurde ein manuell zu bedienendes Ventil angebracht (für den genauen Aufbau vgl. Abb. 3.2).

3.1.1.2 Experiment

Ein Plättchen der zu untersuchenden Substanz (1 cm · 2 cm) wurde auf dem Probenträger mit einer Stahlklammer fixiert und in die Reaktionskammer eingebracht. Der mit deionisiertem Wasser gefüllte Autoklav wurde so temperiert, dass sich ein konstanter Druck von 1,6 bar (vgl. Abb. 3.6) einstellt. Gleichzeitig wurden die Temperaturen der Kammerheizung und der Kühlung auf 140 °C eingestellt.

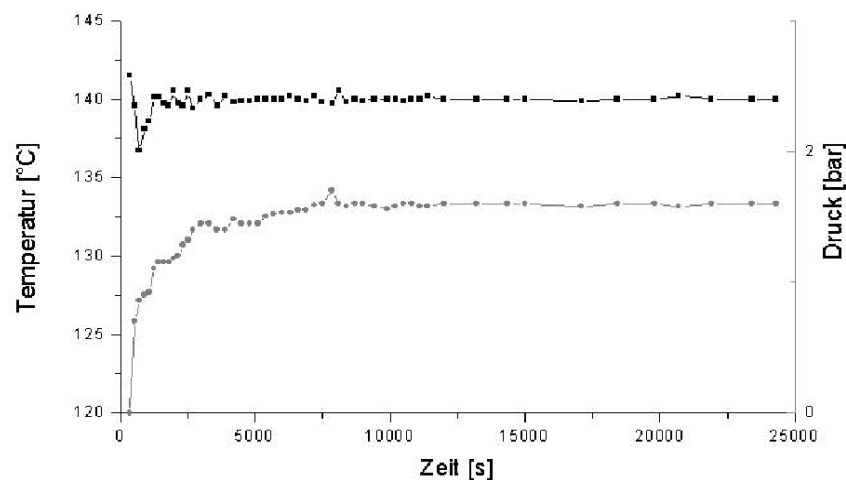


Abbildung 3.3: Verlauf von Druck (grau) und Temperatur (schwarz) während des Druckversuchs

Nach Erreichen der Versuchsbedingungen (1,6 bar, 140 °C) wurden über einen Zeitraum von 5 h Röntgendiffraktogramme in einem Winkelbereich von $2\Theta = 25 - 75^\circ$ zeitaufgelöst aufgenommen.

Abbildung 3.4 zeigt das resultierende Diagramm für Y-TSZ-BioHIP[®], Abb. 3.5 das für Y-TSZ-BioHIP A[®].

3.1.1.3 Diskussion

In beiden Proben kann eine deutliche Aufspaltung des (111)-Reflexes der tetragonalen Phase beobachtet werden. Dies entspricht einem Übergang von t-ZrO₂ nach m-ZrO₂. Die Bildungsgeschwindigkeit von m-ZrO₂ ist bei Y-TSZ-BioHIP A[®] gegenüber Y-TSZ-BioHIP[®] deutlich vermindert.

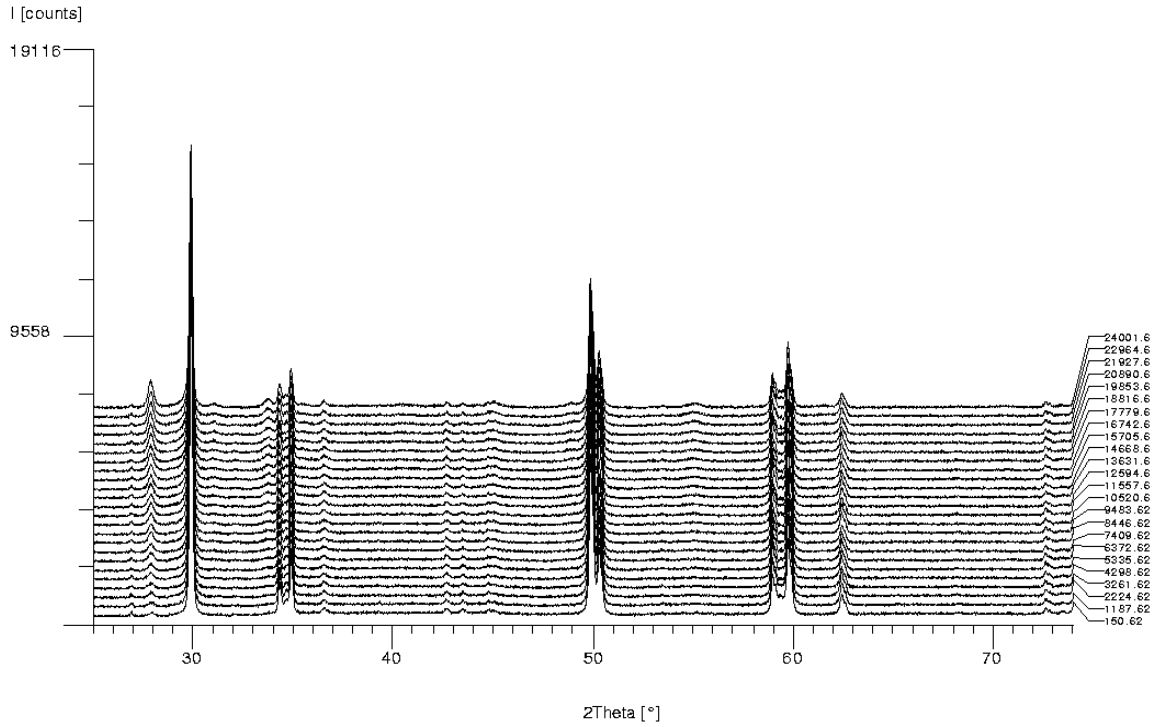


Abbildung 3.4: Zeitaufgelöstes Röntgendiffraktogramm für Y-TSZ-BioHIP®; rechts t [s]

Für die integrierte Peakintensität gilt [28]:

$$I_{Integr} = S \cdot L \cdot A \cdot M \cdot P \cdot |F|^2$$

mit S = Skalierungsfaktor, L = Lorentz-Polarisationsfaktor, A = Absorptionskorrektur, M = Flächenhäufigkeit, P = Korrektur für bevorzugte Orientierungen und F = Strukturfaktor. Für ein gegebenes System sind die Faktoren S , L , A , P , F konstant, so dass eine Änderung der integralen Intensität gleich der Änderung der Flächenhäufigkeit und damit proportional zur Änderung der Stoffmenge ist. Das prozentuale Verhältnis der Umwandlung von monoklinem zu tetragonalem Anteil berechnet sich nach [24]:

$$\text{umgew. Phase : } y = \frac{\sum I_{integr} (|111| m - ZrO_2)}{I_{integr} ((111) t - ZrO_2) + \sum I_{integr} (|111| m - ZrO_2)} \quad (3.1)$$

In Abb. 3.6 ist der zeitliche Verlauf des prozentual umgewandelten Anteils für die beiden Proben aufgetragen.

Für Y-TSZ-BioHIP® ergibt sich ein exponentielles Anwachsen des umgewandelten Anteils an m - ZrO_2 . Bei Y-TSZ-BioHIP A® zeigt sich eine lineare Abhängigkeit von der Zeit.

Lange et al. [24] untersuchten den Alterungsprozess von Y-TSZ an Raumluft bei 250°C.

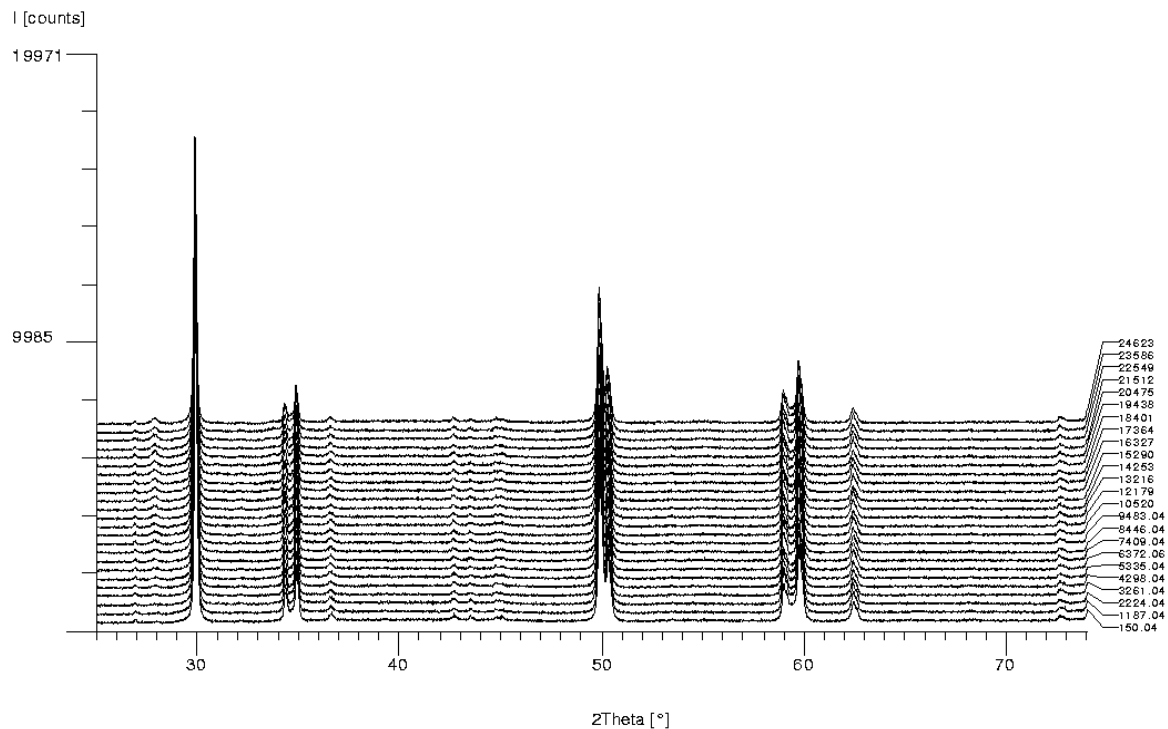


Abbildung 3.5: Zeit aufgelöstes Röntgendiffraktogramm für Y-TSZ-BioHIP A[®]; rechts t [s]

Sie zeigten, daß die Luftfeuchtigkeit für den Alterungsprozess bei diesen niederen Temperaturen eine wesentliche Rolle spielt. Untersuchungen durch Elektronenbeugung an dem resultierenden Material ergaben einen Phasenübergang von $t\text{-ZrO}_2$ nach $m\text{-ZrO}_2$. Hochauflösende Bilder zeigten deutliche Mikrorisse im Material. Am Rand dieser Risse fanden sich kleine Kristallcluster, die aufgrund ihres Beugungsbilds als $\alpha\text{-Y(OH)}_3$ identifiziert werden konnten. Lange et al. gehen davon aus, dass der Wasserdampf an der Oberfläche in einem kleinen Volumenelement mit dem Y^{3+} - Ionen reagiert und diese aus dem Gefüge herauslöst. Das ZrO_2 wird in diesem Bereich destabilisiert und geht in die monokline Modifikation über. Es bildet sich ein monokliner Kristallkeim aus. Wenn der monokline Nukleus mit zunehmender Y-Auslagerung wächst, erreicht er eine kritische Größe, ab der sich die Phasenumwandlung spontan über das gesamte Korn fortsetzt. Dieser spontane Prozess läuft im Gegensatz zum Induktionsprozess diffusionslos ohne weitere Auslagerung von Y-Ionen ab. Er verläuft gemäß der Theorie von Nukleation und Wachstum als martensitischer Phasenübergang, wie er für die Phasenübergänge zwischen den Polymorphen des Zirconiumdioxids erwartet wird.

Untersuchungen zur Kristallisation von ZrO_2 zeigen, dass sich $c\text{-ZrO}_2$ durch Erhitzen

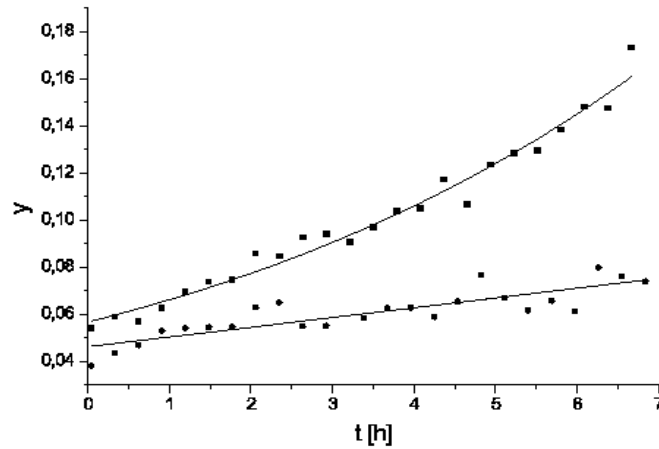


Abbildung 3.6: Zeitliche Änderung des prozentualen Anteils $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ aus den integralen Intensitäten $(11\bar{1})/\sum\{111\}$ bei der Destabilisierung von Y-TSZ-BioHIP[®] (obere Kurve) und Y-TSZ-BioHIP A[®] (untere Kurve) im Wasserdampf.

in reduzierender Atmosphäre bei Raumtemperatur stabilisieren lässt [4]. Dies bedeutet, dass die Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikationen nur von der Gegenwart und Konzentration von Sauerstoffstellen abhängig ist. Da die Migration der Sauerstoffionen bei den gegebenen Temperaturen gering ist, sollte es möglich sein einen Teil der Y^{3+} -Ionen aus einem Korn herauszulösen, ohne dass es zu einem Phasenübergang kommt. Die entstehenden Ladungsdefizite werden durch Oberflächenladungen oder durch Diffusion der bei der Bildung von $Y(OH)_3$ aus Wasser entstehenden Protonen ausgeglichen. Mit abnehmender Konzentration an Y^{3+} im Korn wächst die Spannung durch die mangelnde Raumerfüllung im Korn. Ist eine bestimmte Grenzkonzentration erreicht, wird der Zwang zur Phasenumwandlung so stark, dass ein spontaner Übergang über das gesamte Korn erfolgt.

Kinetik:

Bei Reaktionen zwischen Festkörpern und Gasen wird die Adsorption des Gases viel schneller verlaufen als die Reaktion zwischen dem Adsorbat und dem Festkörper. In diesem Fall wird die verbrauchte Adsorbat laufend aus der Gasphase ersetzt. Die Geschwindigkeitskonstante wird dabei nur durch die Reaktion im Festkörper beeinflusst und ist unabhängig von der Adsorptionsgeschwindigkeit [29].

In der hier beobachteten Reaktion wird die Geschwindigkeit der Diffusion von Y^{3+} -Ionen an die Oberfläche wesentlich langsamer verlaufen als die Adsorption von Wasser aus der

Umgebung. Die eigentliche Phasenumwandlung verläuft diffusionslos und kann damit als wesentlich schneller als der langsame Diffusionsschritt angenommen werden. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird daher die Bildung eines Kristallkeims kritischer Größe sein. Dieser kann aufgrund seiner geringen Größe im Röntgenexperiment nicht detektiert werden.

Die in Abb. 3.6 dargestellten Daten zeigen nur den Anfangsbereich der Phasenumwandlung. Um mehr Informationen über den Verlauf zu gewinnen, wurden pulverförmige Proben von Y-TSZ-BioHIP[®] und Y-TSZ-BioHIP A[®] über einen Zeitraum von 12 h in einem Sterilisator im Wasserdampf bei $T = 140\text{ °C}$ und $p = 1,4\text{ bar}$ behandelt. Diese Proben wurden in der gleichen Weise wie die untersuchten Plättchen gesintert, jedoch entfiel der Schritt des heißisostatischen Pressens. Nach Reaktionszeiten von $t = 1/2, 1, 2, 4, 8, 12\text{ h}$ wurde jeweils ein Teil der Probe entnommen, wobei das Experiment für kurze Zeit unterbrochen werden musste. Zur quantitativen Auswertung wurden die Proben auf einem Diffraktometer D5000 der Firma Siemens in $\Theta/2\Theta$ -Geometrie in Transmission untersucht.

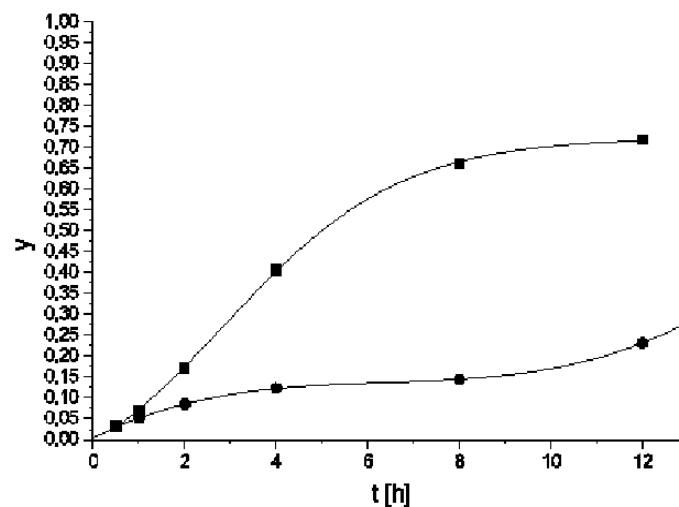


Abbildung 3.7: Zeitliche Änderung des Anteils an $m\text{-ZrO}_2$ bei der Destabilisierung von Y-TSZ-BioHIP A[®] (unten) und Y-TSZ-BioHIP[®] (oben) im Wasserdampf

Hierbei wurden Röntgenaufnahmen in einem Winkelbereich von $2\Theta = 26,5 - 33^\circ$ mit einer Messzeit von 19 s/Schritt und einer Winkelauflösung von $0,02^\circ$ gemacht. Der Untergrund wurde für jede Messung durch eine Cosinusfourierreihe mit dem Programmpaket EVA [43] angepasst und abgezogen. Die gemessenen Reflexintensitäten wurden über einen Winkelbereich von $\Delta 2\Theta = 1,3^\circ$ ((111)-Reflex monoklin), $\Delta 2\Theta = 1,0^\circ$ ((11 $\bar{1}$)-Reflex monoklin) und $\Delta 2\Theta = 0,8^\circ$ ((111)-Reflex tetragonal) mit dem Programmpaket EVA [43] integriert.

Zur Berechnung des umgewandelten Anteils wurde die Summe der Intensitäten des (111)- und des (11 $\bar{1}$)-Reflexes der monoklinen Phase durch die Summe der integrierten Intensitäten aller gemessenen Reflexe geteilt (vgl. Formel 3.1). In Abb. 3.7 ist der erhaltene Verlauf des gebildeten Anteils von m-ZrO₂ gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

Für Y-TSZ-BioHIP[®] findet sich der erwartete sigmoidale Verlauf. Y-TSZ-BioHIP A[®] zeigt eine kompliziertere Abhängigkeit. Bis zu einer Reaktionszeit von t = 8 h kann ein ebenfalls sigmoidaler Verlauf für die Phasenumwandlung gefunden werden. Bei Reaktionszeiten über 8 Stunden steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit wieder an. Dies deutet darauf hin, dass sich an den beobachteten ersten Prozess ein zweiter anschließt, der schneller verläuft. Über diesen zweiten Prozess können aus den gewonnenen Daten keine Aussagen gemacht werden. Aus dem Verlauf der in Abb. 3.8 dargestellten Kurven

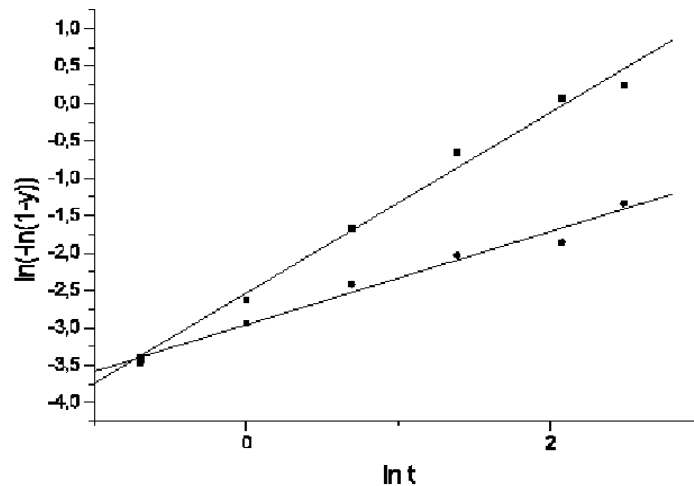


Abbildung 3.8: Auftragung von $\ln(-\ln(1-y))$ gegen $\ln t$ zur Ermittlung der Umwandlungskonstanten bei der Behandlung von Y-TSZ-BioHIP[®] (oben) und Y-TSZ-BioHIP A[®] (unten) im Wasserdampf

(wobei der Messpunkt für t = 12 h für Y-TSZ-BioHIP A[®] nicht berücksichtigt wurde) ergibt sich für die temperaturabhängigen Konstanten der Avrami-Gleichung:

$$\text{Y-TSZ-BioHIP}^{\text{®}}: \quad k(413\text{K}) = 0,122$$

$$\text{Y-TSZ-BioHIP A}^{\text{®}}: \quad k(413\text{K}) = 0,00868$$

3.1.1.4 Mögliche Stabilisierungseffekte durch Al₂O₃

Im Experiment konnte ein deutlich verschiedenes Verhalten von Y-TSZ mit einem Zuschlag von 0,25% Al₂O₃ gegenüber Y-TSZ ohne diesen Zuschlag beobachtet werden. Als

Ursache für das unterschiedliche Verhalten sind mehrere Gründe denkbar:

- Der Zuschlag von Al_2O_3 verhindert die Diffusion im Korn und damit ein Auswaschen von $\text{Y}(\text{OH})_3$ aus dem Material.
- Das Al_2O_3 setzt sich an den Korngrenzen ab und verhindert so entweder die Auslagerung von $\text{Y}(\text{OH})_3$ oder stabilisiert die Körner, in dem es die im Korn durch die Auslagerung von $\text{Y}(\text{OH})_3$ auftretende Spannung reduziert.
- Der geringe Anteil an Al^{3+} im System wird nicht durch Wasser ausgewaschen und ist in der Lage, die bereits vorhandene tetragonale Struktur auch nach dem Verlust von Y^{3+} zu stabilisieren.

Zur Feststellung des Verlusts an Y^{3+} bei der Umsetzung der Proben, wurden pulverförmige Proben von Y-TSZ-BioHIP[®] und Y-TSZ-BioHIP A[®] 8 Stunden in einem Sterilisator bei einer Temperatur von $T = 140\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 1,4\text{ bar}$ im Wasserdampf behandelt. Das überstehende Wasser wurde anschließend durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) auf seinen Y^{3+} -Gehalt untersucht. Als Referenz wurde eine Lösung von YCl_3 in Wasser verwendet. Tabelle 3.1 zeigt die resultierenden Mengen an ausgewaschenen Y^{3+} -Ionen.

	Y-TSZ-BioHIP [®]	Y-TSZ-BioHIP A [®]
Y^{3+} - Gehalt vor Behandlung	$5,9336 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$	$5,8088 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$
Y^{3+} - Gehalt in der Lösung	$1,795 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$	$2,0621 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$
prozentualer Verlust nach Behandlung	0,3%	0,35%

Tabelle 3.1: Y^{3+} -Verlust bei der Umsetzung von YTSZ im Wasserdampf

Bei beiden Proben kann im Rahmen der Fehlergenauigkeit der gleiche prozentuale Anteil an Y^{3+} -Ionen in der wässrigen Phase beobachtet werden. Der beobachtete Verlust von $\approx 0,3\%$ an Y^{3+} dürfte nicht ausreichend sein, um die Destabilisierung zu erklären. Der Hauptteil der herausgelösten Menge wird sich daher noch in den Proben an den Korngrenzen befinden. Die erhaltenen Werte weisen darauf hin, dass aus allen Proben die gleiche Menge an Y^{3+} herausgelöst wurden.

Röntgenaufnahmen der gesinterten Proben zeigen neben den Reflexen der tetragonalen Phase von ZrO_2 keine weiteren Reflexe (vgl. Abb. 3.9). Für den Fall, dass sich das

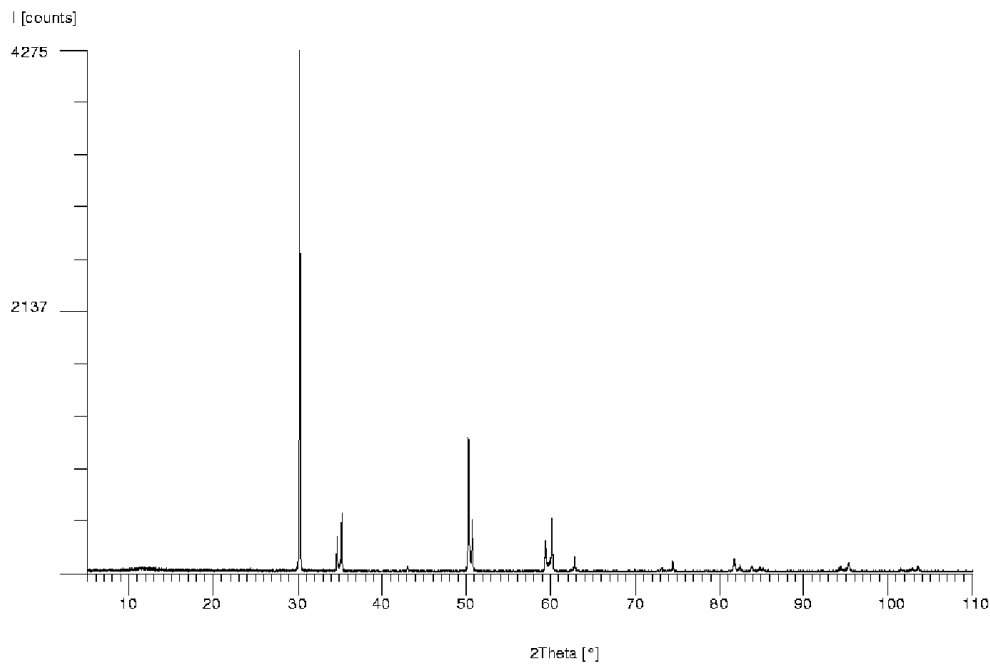


Abbildung 3.9: Röntgendiffraktogramm einer gesinterten Probe von Y-TSZ-BioHIP A[®]

Al_2O_3 an den Korngrenzen befindet, muss dies in den aufgenommenen Diffraktogrammen nicht unbedingt sichtbar sein. Zur Detektion durch Röntgenbeugung ist eine minimal Schichtdicke von 0,5 nm notwendig. Für geringere Schichtdicken ist eine Detektion nicht möglich.

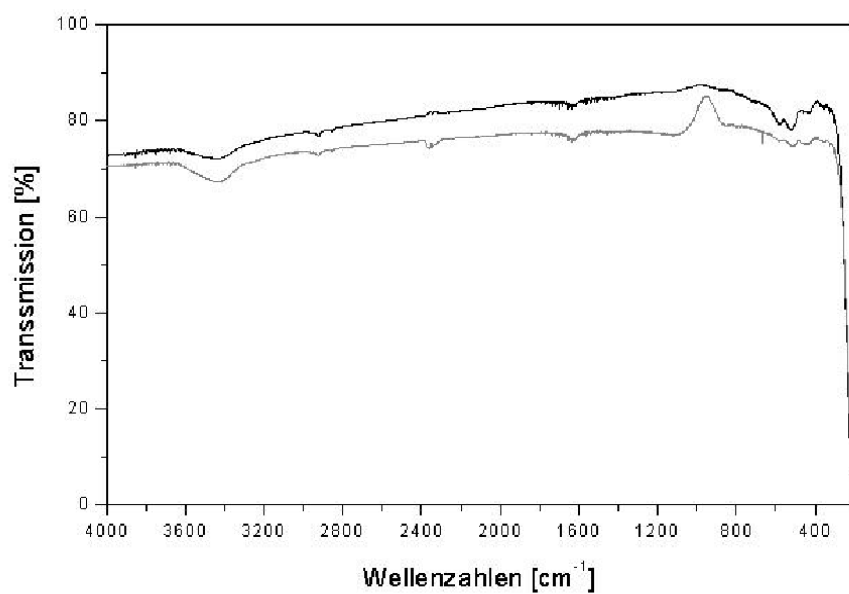


Abbildung 3.10: IR-Spektren von Y-TSZ-BioHIP[®] (schwarz) und Y-TSZ-BioHIP A[®] (grau) vor der Behandlung mit Wasserdampf

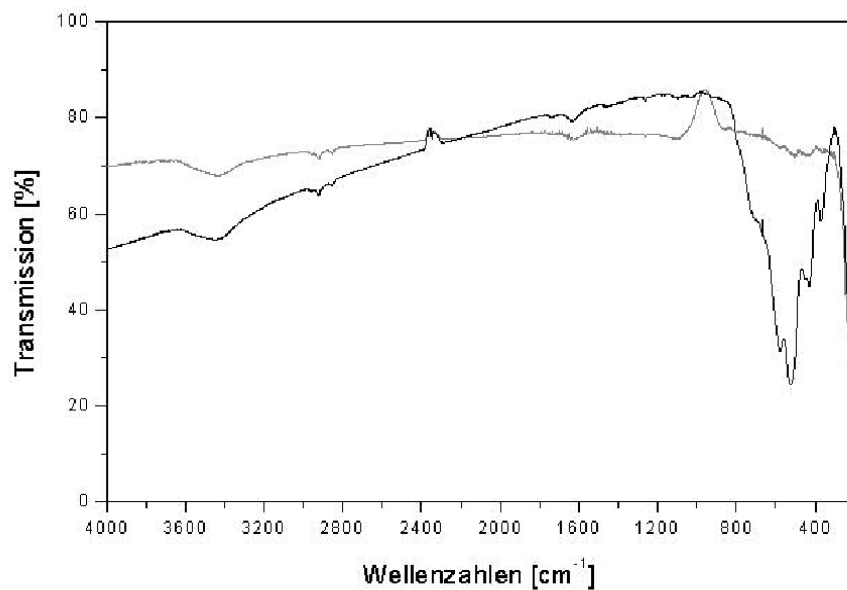


Abbildung 3.11: IR-Spektren von Y-TSZ-BioHIP[®] (schwarz) und Y-TSZ-BioHIP A[®] (grau) nach 12 stündiger Behandlung mit Wasserdampf

Betrachtet man IR-Spektren von Y-TSZ-BioHIP[®] und Y-TSZ-BioHIP A[®], so erkennt man bei der Probe ohne Zuschlag von Al³⁺ im Bereich der Metall-Sauerstoffschwingungen zwischen 800 und 300 cm⁻¹ Schwingungen, die bei der Anderen schwächer beobachtet werden können. Bei den ausgewaschen Proben wird dieser Unterschied noch deutlicher (vgl. Abb. 3.10 und 3.11).

3.2 Die Kristallisation von mit Mangan dotiertem ZrO_2

Die mit 5 % Mn(IV) dotierten Proben wurden in einem Sol-Gel-Prozess analog der Herstellung von $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ dargestellt. Hierzu wurde eine Lösung von $\text{ZrOCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mit 5 % (bezogen auf den Metallgehalt) $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ versetzt. Anschließend wurde das Gemenge mit Ammoniak gefällt und bei 120 °C an Luft getrocknet. Bei dem Prozess wird alles Mn(II) zu Mn(IV) oxidiert, welches durch Untersuchungen an der Feinstruktur der Absorptionskante des Mn in EELS-Messungen belegt werden konnte.

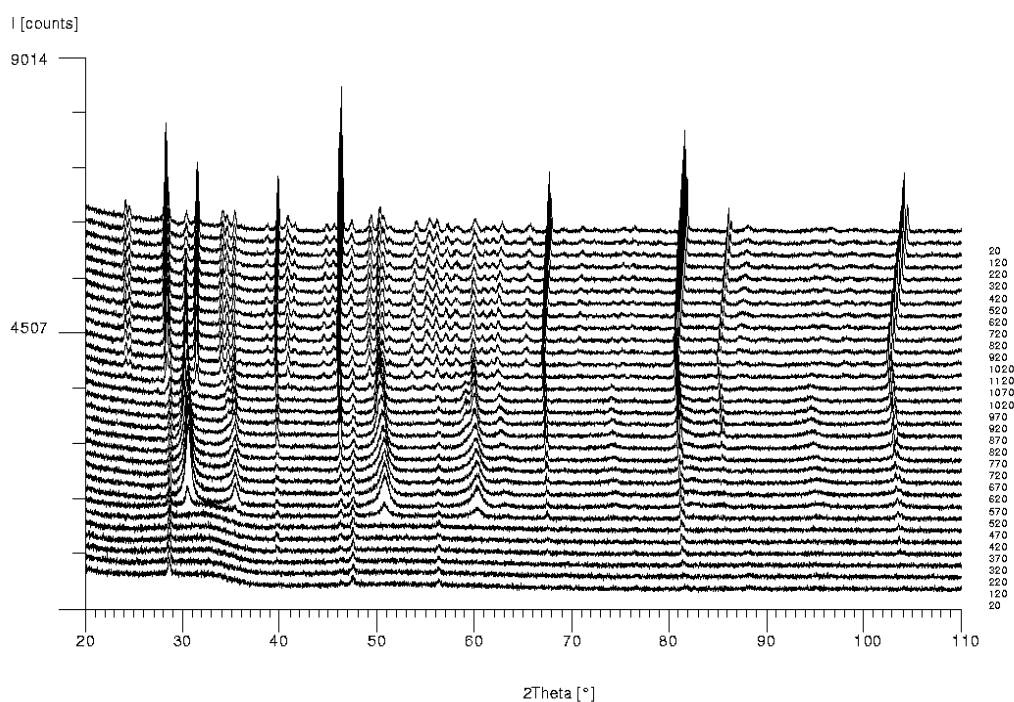


Abbildung 3.12: Thermische Umsetzung von $\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (mit Si als Standard)

Das erhaltene Pulver zeigt in röntgenographischen Untersuchungen ein amorphes Verhalten. Ab einer Temperatur von 470 °C beginnt das Produkt auszukristallisieren. Bis zu einer Temperatur von 820 °C ist die am Beginn zu beobachtende kubische Struktur stabil. Ab dieser Temperatur beginnt eine Phasenumwandlung unter Bildung der tetragonalen Struktur des ZrO_2 . Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 970 °C bildet sich die monokline Phase des ZrO_2 , die auch nach Abkühlen der Probe erhalten bleibt (vgl. Abb. 3.12).

Zur Untersuchung des Kristallisationsprozesses wurden die Proben bei vier verschiedenen Temperaturen (400 °C, 425 °C, 450 °C und 500 °C) isotherm an Luft erhitzt und jeweils über einen Zeitraum von 6,5 h in Abständen von 20 min Röntgenaufnahmen angefertigt.

In Abb 3.13 ist exemplarisch eine solche Umsetzung für die Temperatur von 400 °C dargestellt. Zur Ermittlung der Kristallisationsgeschwindigkeit wurde der (111)-Reflex der

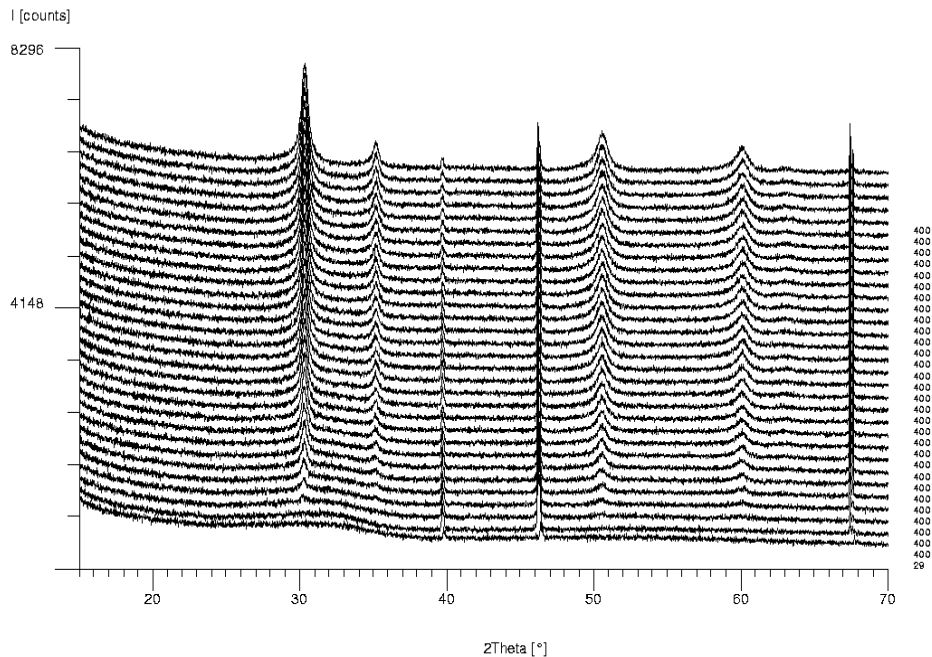


Abbildung 3.13: Kristallisation von $Zr_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ (mit Si als Standard)

einzelnen Messungen über einen Winkelbereich von $1,5^\circ$ integriert. Um Intensitätsunterschiede bei den unterschiedlichen Messungen auszugleichen, wurden alle Messungen auf eine maximale Intensität von 1 normiert. Die normierten Intensitäten wurden berechnet, indem alle Intensitäten einer Messung durch die maximale Intensität dieses Durchlaufs dividiert wurden:

$$I_{\text{integr, normiert}} = \frac{I_{\text{integr}}}{I_{\text{integr, max}}} \quad (3.2)$$

In Abb. 3.14 sind die erhaltenen Werte für die einzelnen Messgänge gegen die Zeit aufgetragen.

Die Kurven zeigen, den für Reaktionen die dem Mechanismus von Keimbildung und Keimwachstum folgen typischen, sigmoidalen Verlauf. Im Anfangsbereich ist dieser Verlauf nur

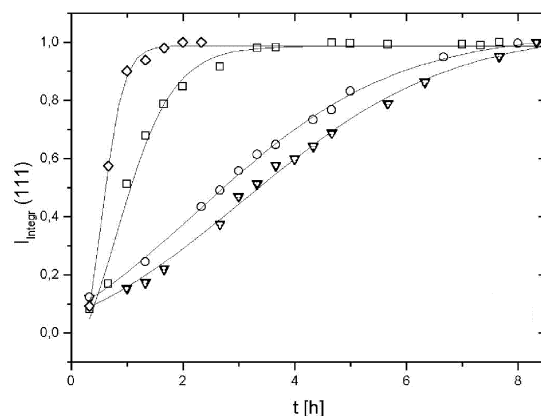


Abbildung 3.14: Auftrag der integrierten Intensität des {111}-Reflexes gegen die Zeit in Stunden; ▽ (400 °C), ○ (425 °C), □ (450 °C), ◇ (500 °C)

schwach ausgeprägt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bereits beim Heizvorgang auf die Solltemperatur der Kristallisationsprozess in Gang gesetzt wurde.

Für Vorgänge, die der empirischen Avrami-Gleichung (vgl. Kap. 2.3.2) gehorchen, sollte die Darstellung von $\ln(-\ln(1-y))$ gegen $\ln t$ zu einer Geraden führen. Hierbei stellt y die Menge der übergegangenen Phase dar. Da die Ausgangsphase keinen Beitrag zur Intensität hat, kann hier die auf 1 normierte Intensität direkt als übergegangene Menge eingesetzt werden. In Abb. 3.15 ist dies aufgetragen. Für alle vier gemessenen Kurven findet sich die erwartete lineare Abhängigkeit.

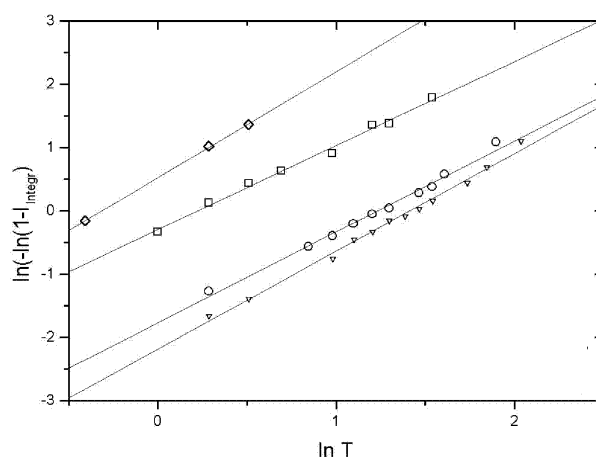


Abbildung 3.15: Auftragung von $\ln(-\ln(1-I_{integr}))$ gegen $\ln t$ zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Reaktionstemperaturen; ▽ (400 °C), ○ (425 °C), □ (450 °C), ◇ (500 °C)

Aus den Geradengleichungen können die Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ für die Umwandlung ermittelt werden. Tabelle 3.2 zeigt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten.

Temperatur [K]	400	425	450	500
Geschwindigkeitskonstante k	0,0341	0,0793	0,6747	2,4064

Tabelle 3.2: Geschwindigkeitskonstanten für die Kristallisation von $Zr_{0,95}Mn_{0,05}O_2$.

Trägt man den natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen den Kehrwert der Temperatur (in K) auf, erhält man den sog. „Arrhenius-Plot“, aus dessen Steigung die Aktivierungsenergie E_A für den Prozess ermittelt werden kann. In Abb. 3.16 ist dies dargestellt.

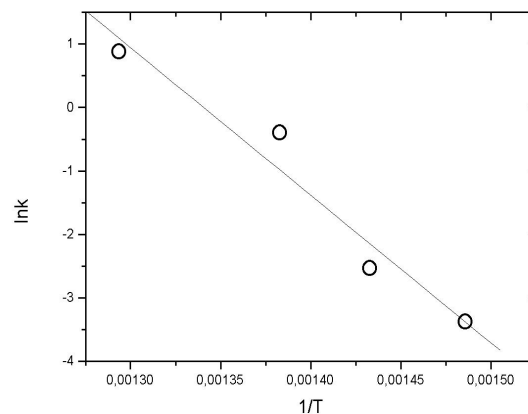


Abbildung 3.16: Arrheniusplot; Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A

Aus der Steigung errechnet sich die Aktivierungsenergie für den Kristallisationsprozess zu:

$$E_A = 193,293 \frac{kJ}{mol}$$

Kristallisation im Elektronenstrahl Untersucht man Proben im Elektronenmikroskop, so werden diese ständig mit einer hochenergetischen Teilchenstrahlung beschossen. Obwohl der Hauptteil der Strahlung nicht oder elastisch mit der Probe in Wechselwirkung tritt, kommt es bei vielen Teilchen zu inelastischen Streuprozessen, bei denen Energie auf die Probe übertragen wird. Neben starken mechanischen Zerstörungen führt dies zu einer Erwärmung der Probe.

Abb. 3.17 und Abb. 3.18 zeigen hochaufgelöste Aufnahmen einer Probe von $Zr_{0,95}Mn_{0,05}O(OH)_2 \cdot xH_2O$, die im Elektronenmikroskop im Elektronenstrahl erhitzt wurde.

Die Untersuchungen wurden auf einem Transmissionselektronenmikroskop CM200-FEG der Firma Philips bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Probe wurde auf ein Kupfernetzchen mit Kohlenstofflochfolie aus einer Aufschlammung von $\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol aufgebracht und auf diesem in das Mikroskop eingeschleust. Das Mikroskop wurde bei schwächster Beleuchtung justiert. Anschliessend wurde der Kondensator soweit fokussiert, dass sich eine mittelstarke Beleuchtung der Probe ergab. Im Abstand von mehreren Minuten wurden Aufnahmen von der beobachteten Region gemacht.

Aufnahme 1 bei $t = 5$ min zeigt ein vollständig amorphes Bild, bei dem Kristallit und die ebenfalls amorphe Kohlenstoff-Folie kaum unterschieden werden können. In Aufnahme 2 ($t = 7$ min) kann in einem kleinen Bereich die erste Netzebenenschar eines Kristallkeimes beobachtet werden, die den Beginn der Keimbildung zeigt. Mit fortschreitender Zeit erscheinen immer schneller neue Kristallkeime, bis diese den gesamten beobachteten Bereich des Kristalliten bedecken (Aufnahme 3 - 6). Hier schliesst sich ein langsamer verlaufender Prozess an, bei dem die Kristallkeime zusammenzuwachsen beginnen. Die Flächen in denen parallele Netzebenen zu beobachten sind, werden mit der Zeit grösser und die Zahl der Keime verringert sich (Aufnahme 7-10). Der Prozess der Keimbildung wird in den Hintergrund gedrängt und durch das Wachstum der Keime abgelöst.

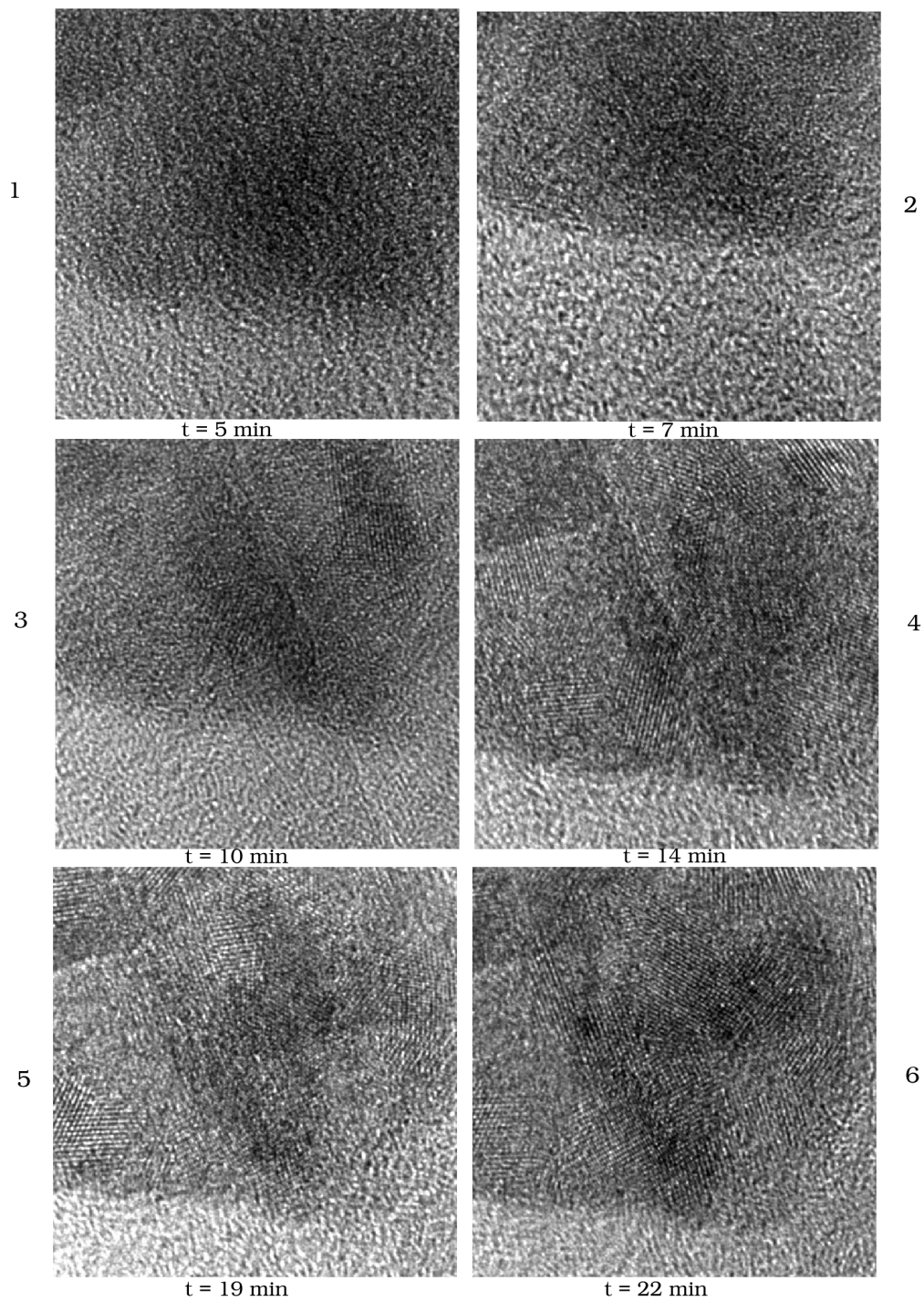


Abbildung 3.17: TEM-Untersuchung zur Kristallisation von $Zr_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ im Elektronenstrahl (Nukleation)

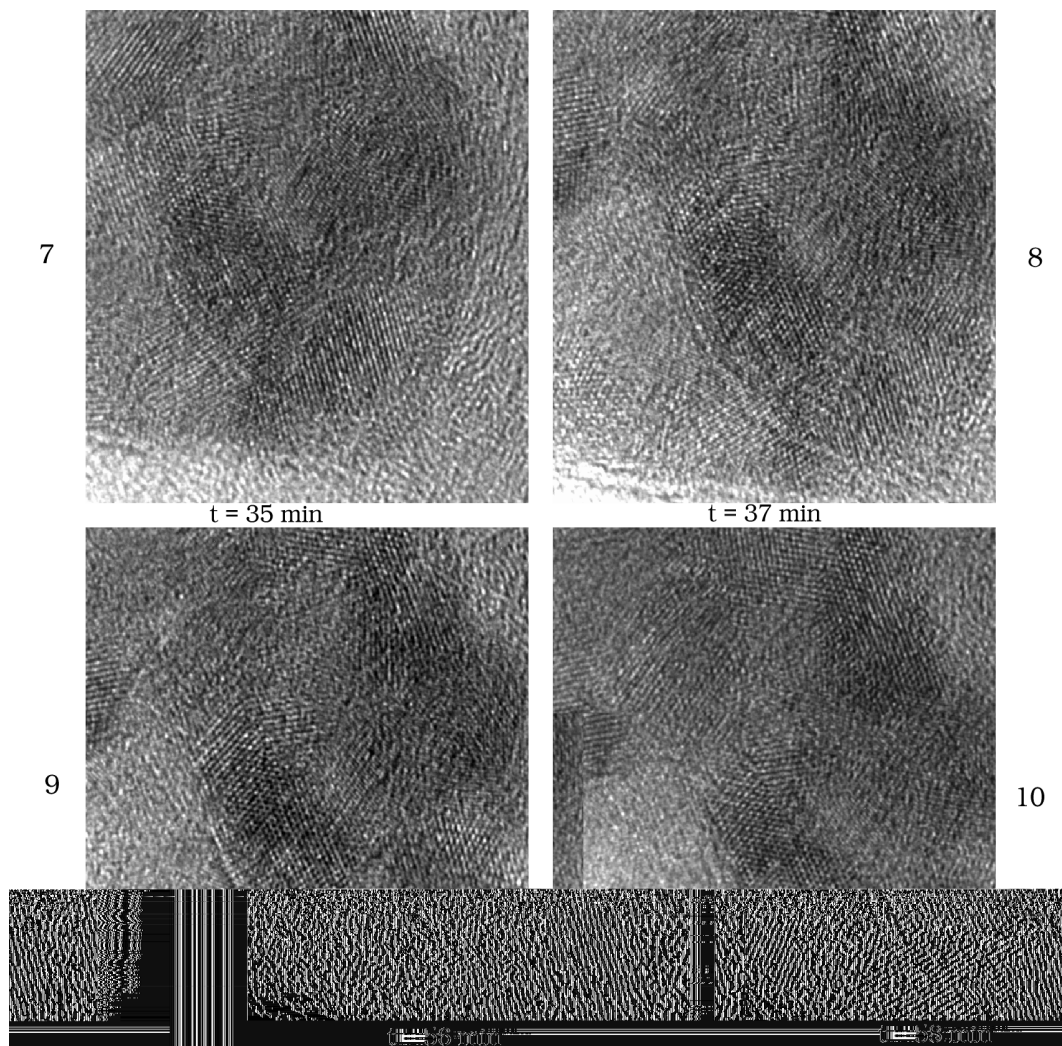


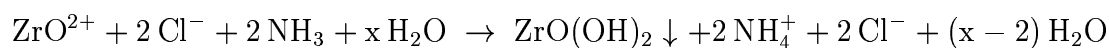
Abbildung 3.18: TEM - Untersuchung zur Kristallisation von $Zr_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ im Elektronenstrahl (Wachstum)

3.3 Umsetzung von ZrO₂ mit Ammoniak

Die Stabilisierung der Hochtemperaturphasen von Zirconiumdioxid durch Dotierung mit Kationen anderer Ladung wird auf die Bildung von Leerstellen und anschließender Relaxation des Gitters um diese zurückgeführt (vgl. Kap. 2.2.1). Ausgehend von diesem Verständnis sollte auch die Dotierung mit Anionen unterschiedlicher Ladung (z.B. N³⁻) zu einer Stabilisierung der Hochtemperaturphasen führen. Die kationenstabilisierten Hochtemperaturphasen zeigen bei erhöhten Temperaturen eine hohe Ionenleitfähigkeit. Die Dotierung mit Anionen anderer Ladung sollten auch auf die Leitfähigkeit einen Einfluss haben.

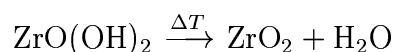
3.3.1 In Situ-Untersuchungen

Um eine Stabilisierung durch Spuren von fremden Kationen in der Ausgangssubstanz zu vermeiden, wurde für die Versuche Zirkonsäure ZrO(OH)₂ als Precursor verwendet. Diese wurde durch alkalische Fällung aus einer wässrigen Lösung von ZrOCl₂ · 8 H₂O durch Ammoniakwasser gemäß



in einem Sol-Gel-Prozess dargestellt.

Das Material fällt zunächst als Gel an, welches bei 120 °C für 12 Stunden zur eigentlichen Zirkonsäure getrocknet wird. Man erhält ein kompaktes, weißes, röntgenamorphes Pulver. Aus diesem entsteht bei steigender Temperatur durch weitere Abspaltung von Wasser das eigentliche ZrO₂:



3.3.1.1 Kristallisation von ZrO₂ aus Zirkonsäure im Vakuum

Röntgenbeugung: Abbildung 3.19 zeigt das zeit- und temperaturlöste Diffraktogramm der thermischen Umsetzung im Vakuum.

Ab einer Temperatur von 450°C kann eine beginnende Kristallisation des ZrO₂ beobachtet werden. Es zeigen sich Reflexe die der kubischen Phase zugeordnet werden können.

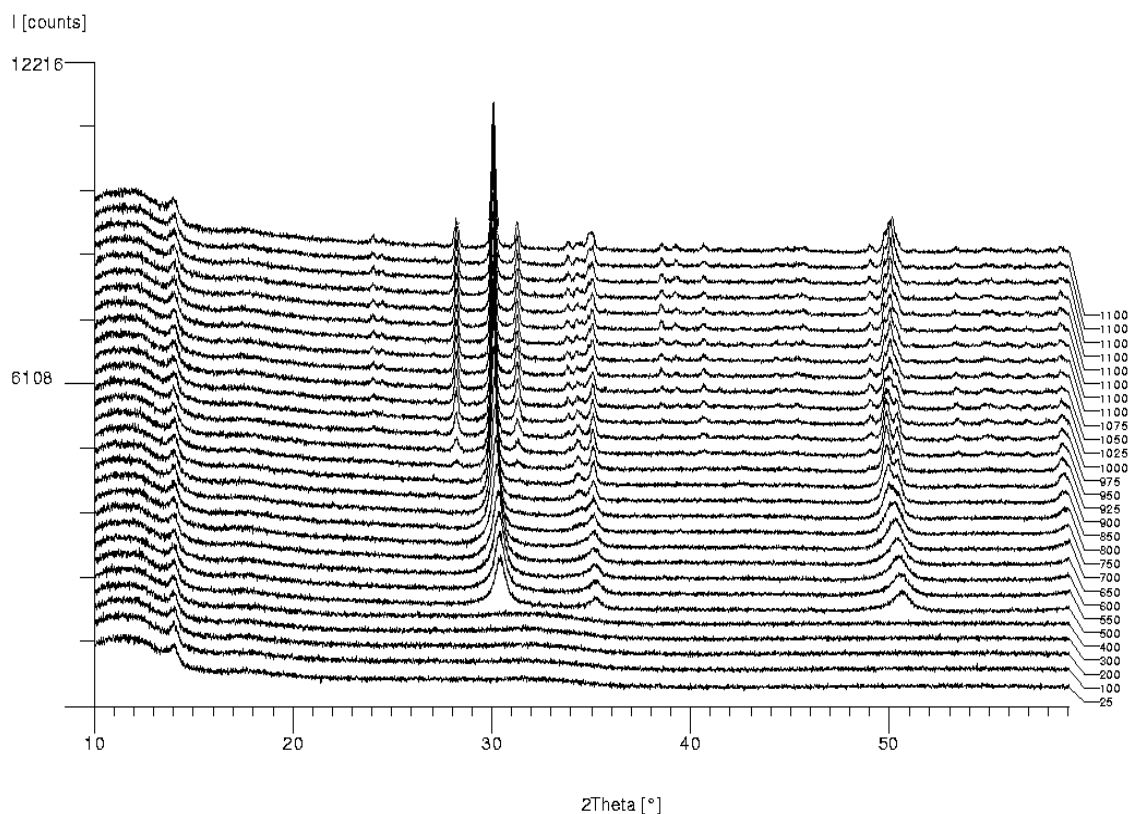


Abbildung 3.19: Kristallisation von ZrO_2 aus $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ im Vakuum.

Mit fortschreitender Temperatur und Zeit trennen sich die Lagen des (200)-Reflex und des $(\bar{2}00)$ -Reflexes. Die kubische Phase geht in die tetragonale Phase über. Ab 800°C erscheinen bei $28,5^\circ$ und 32° zwei neue Reflexe, die den Beginn der Bildung der monoklinen Phase anzeigen. Die monokline Phase ist, wie erwartet nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur stabil.

Bei der Kristallisation kann der umgekehrte Verlauf der Phasenübergänge beobachtet werden wie er eigentlich für das ZrO_2 erwartet wird. Bereits 1964 beschreibt Clearfield [30] die kubische Phase zu Beginn der Kristallisation. Garvie berichtet später, dass die kubische Phase am Beginn der Kristallisation ein Messfehler sei, es entstünde vielmehr die tetragonale Phase zu Beginn der Kristallisation. In situ-Untersuchungen durch Elektronenbeugung mittels Heizung im Elektronenstrahl, zeigten 1990 die Existenz der kubischen Phase am Beginn der Kristallisation [31].

Elektronenbeugung: Zur in situ-Untersuchung wurden die Proben trocken auf Kupfer- oder Molybdänsiebchen (200 mesh) aufgebracht und diese in einem Heizhalter der Firma

Philips mit einer Drehebene in das in Kap. 2.1.2 beschriebene Mikroskop eingebracht.

Die Proben wurden in dem Heizhalter im Vakuum erwärmt und in Abständen von mehreren Minuten Beugungsaufnahmen gemacht. Abb. 3.20 (a) zeigt das erhaltene Beugungsbild des amorphen Ausgangsmaterials. Man erkennt diffuse Ringe, wie sie für amorphe Materialien typisch sind. Bis zu einer Temperatur von 300 °C konnten keine Änderungen am Beugungsmuster beobachtet werden, was eine überaus starke Erwärmung der Probe durch den Elektronenstrahl ausschliesst. Ab 300 °C können einige Beugungspunkte beobachtet werden, welche die Kristallisation anzeigen. Es zeigt sich eine hohe Nukleationsrate und binnen weniger Sekunden waren wohldefinierte Beugungsringe zu beobachten (vgl. Abb. 3.20 (b)).

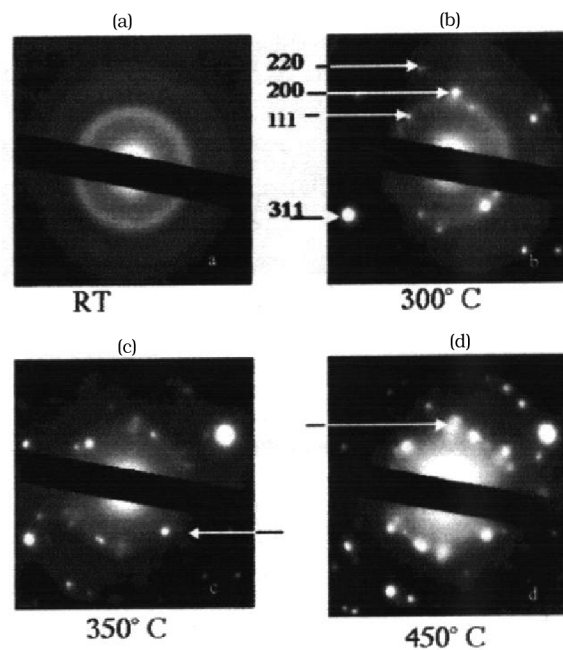


Abbildung 3.20: SAED - Beugungsbilder einer Probe von ZrO(OH)₂ erhitzt im Vakuum: (a) diffuse Beugungsringe bei T=25°C; (b) kubische Struktur bei T=300°C; (c) tetragonale Struktur bei T=350°C; (d) monokline Struktur (ab T=450°C).

Das erhaltene Beugungsbild kann kubisch indiziert werden. In Abb. 3.20 (c) kann eine Aufspaltung des (200)-Reflexes beobachtet werden. Die kubische Phase beginnt sich in die Tetragonale umzuwandeln. Beim weiteren Erhitzen (450°C) erscheinen weitere Beugungsmaxima, die das Entstehen der monokline Phase anzeigen.

Obwohl einige der beobachteten Netzebenenabstände innerhalb der Fehlertoleranz für Elektronbeugungsaufnahmen von allen drei bekannten Phasen hervorgerufen sein könnten, zeigen folgende Trends die Phasenübergänge deutlich an:

d_{obs} 300 °C	d_{theor} [48]	hkl kub.	d_{obs} 350 °C	d_{theor} [48]	hkl tetr.	d_{obs} 450 °C	d_{theor} [48]	hkl mono.
292	293	111	303	299,5	101	311	316	111
						280	283,9	11 $\bar{1}$
260	266	200	267	263,5	002	261	262,0	002
			259	257,4	110			
182	180	220	197	184,1	112	223	221,3	211
						191	199,1	211
151	153	311	160	158,2	103			
			155	155,5	211	161	164,8	031
144	147	222	149	149,7	202	156	158,2	222

Tabelle 3.4: Einige beobachtete Netzebenenabstände und ihre Indizierung für die im Vakuum erhitzte Probe $ZrO(OH)_2 \cdot x H_2O$ (d in [pm]).

- Der erste beobachtete Netzebenenabstand (292 pm) wächst mit Temperaturerhöhung an, was durch die Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigt wird (thermische Ausdehnung).
- In Folge der Aufspaltung des (200)-Reflexes und des (111)-Reflexes erscheinen während der Erwärmung zusätzliche Reflexe, welche die Phasenumwandlungen anzeigen.

Aus den Beobachtungen ist es nicht möglich die gleichzeitige Gegenwart von zwei oder mehr Phasen auszuschließen. Ausser einer zunehmenden Verschärfung der Beugungspunkte lassen sich bei isothermer Versuchsführung (300 und 350 °C) keine weiteren Beobachtungen machen. Die beobachtete monokline Struktur ist bis zu einer Temperatur von 800 °C und während einer Reaktionszeit von 1,5 h stabil.

Diskussion: Aus der thermodynamischen Beschreibung von Phasenübergängen, die dem Mechanismus von Keimbildung und Keimwachstum folgen (vgl. Kap. 2.3.1) ergibt sich, dass die beobachtete kubische Phase am Beginn der Kristallisation auf ein Überwiegen des Beitrages der freien Energie Oberfläche ($\Delta G_{Surface}$) über die freie Energie des Volumens (ΔG_{Volume}) zurückzuführen sein sollte.

Experimente zeigen jedoch, dass tetragonale Partikel auf einer Cu-Matrix bis auf eine Temperatur von 4,2 K abgekühlt werden können, ohne dass es zu einem Phasenübergang kommt [37, 3]. Andererseits können monokline Nanopartikel von ZrO_2 stabil auf eine Temperatur von 950 °C erhitzt werden [37]. Zusammen legen die beiden Versuche nahe, dass die Stabilität kleiner Partikel nicht durch ihre Oberflächen bedingt werden [3].

Chen und Chiao [35] zeigten, dass ein Phasenübergang in ZrO_2 an die Möglichkeit gebunden ist, zusammenhängende Kristallbaufehler über einen bestimmten Raumbereich

ausbilden zu können. Entlang von diesen Fehlern kann die Ausbildung der zweiten Phase erfolgen. In anderen Worten: Das beobachtete Korn muß selbst eine kritische Größe überschreiten um einen Kern kritischer Größe ausbilden zu können. Ist das Korn zu klein um eine genügende Anzahl an zusammenhängenden Kristallbauelementen einzubauen, kann kein Phasenübergang erfolgen .

Während des Beginns der Kristallisation von ZrO_2 wird das Keimwachstum schnell gegenüber der Organisation der einzelnen Ionen innerhalb des Korns erfolgen. In der Folge entsteht eine große Zahl lokaler Fehlstellen, die nur langsam ausheilen. Diese große Anzahl an lokalen Fehlstellen ist ihrerseits wiederum Bedingung für die Stabilisierung der Polymorphen höherer Symmetrie des ZrO_2 . Am Anfang entsteht somit die kubische Phase. Erst wenn das Korn eine bestimmte Größe erreicht hat, ist es möglich, dass ein Nukleus im Korn entsteht der zu einem Phasenübergang führt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit des Keims wird mit zunehmendem Kristallisationsgrad aufgrund der Verarmung der Umgebung an Teilchen abnehmen, während die Ausordnungsprozesse im Keim mit konstanter Geschwindigkeit ablaufen. Daher werden im Volumen des Keims mit fortschreitender Zeit immer mehr Fehlstellen ausheilen, bis die Bedingungen zur Stabilisierung der kubischen Phase nicht mehr gegeben sind. Es kommt zum Phasenübergang unter Ausbildung der tetragonalen Phase von ZrO_2 . Mit weiter fortschreitender Zeit wird die Fehlstellenkonzentration weiter abnehmen, bis die Bedingungen auch zur Stabilisierung der tetragonalen Phase nicht mehr ausreichen. Es kommt zu einem weiteren Phasenübergang, wobei die bei den gegebenen Bedingungen stabile monokline Phase des Zirconiumdioxids entsteht.

3.3.1.2 Umsetzung von Zirkonsäure im Ammoniakstrom

Röntgenbeugung: Abbildung 3.21 zeigt das zeit- und temperaturlöste Diffraktogramm der Umsetzung von Zirkonsäure mit Ammoniak.

Bei dem Versuch wurde die Probe in mehreren Schritten in einem trockenen Ammoniakstrom von 5 l/h auf eine Temperatur von 1100 °C gebracht, dort mehrere Stunden gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ab einer Temperatur von 500 °C kann der Beginn der Kristallisation des ZrO_2 aus dem amorphen Precursor beobachtet werden. Bis zu einer Temperatur von $T = 1100$ °C erfolgt die Kristallisation der Probe und die Übergänge der Phasen analog dem in Kapitel 3.3.1.1 beschriebenen Verhalten. Ab dieser Temperatur ist eine signifikante Veränderung des entstandenen Zirconiumdioxids zu beobachten. Hier verschwinden die Reflexe

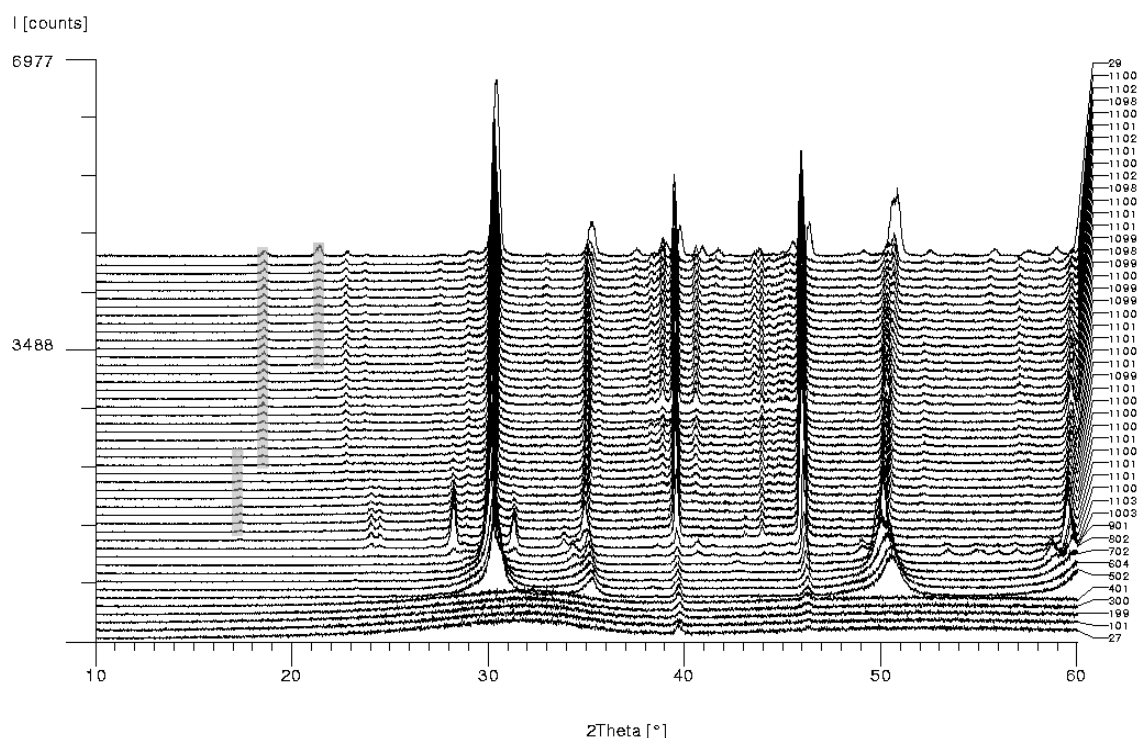


Abbildung 3.21: Umsetzung von $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ im Ammoniakstrom (graue Bereiche zeigen die Entstehung neuer Überstrukturphasen); rechts T [°C]

der monoklinen Phase und es entsteht das typische Reflexmuster der kubischen Phase. Die kubische Phase kann also durch die Umsetzung mit Ammoniak stabilisiert werden. Das erste Diffraktogramm bei $T = 1100 \text{ °C}$ zeigt weitere Reflexe, die die Bildung einer Überstruktur zur Fluoritbasisstruktur des kubischen ZrO_2 andeuten. Bei fortschreitender isothermer Behandlung ($T = 1100 \text{ °C}$) der Probe kann die Ausbildung von mindestens drei verschiedenen Überstrukturen beobachtet werden (vgl. Abb. 3.21, grau markierte Bereiche). Die beobachteten Strukturen konnten durch Vergleich mit Daten aus der PDF-Datenbank [48] als Zr_2ON_2 , $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ und $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ identifiziert werden. Der Übergang zwischen den einzelnen Phasen erfolgt nicht bei diskreten Temperaturen sondern kontinuierlich in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Bereits nach 40 min bildet sich $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Nach einer 3 stündigen isothermen Behandlung kann anhand des Reflexmusters die Bildung von $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ erkannt werden. Nach weiteren 5 Stunden kommt es zur Bildung von Zr_2ON_2 . Hier zeigt die Probe das typische Reflexmuster für die Oxide des Typs M_2X_3 der seltenen Erden. Diese Struktur bleibt auch beim raschen Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten.

Abbildung 3.22 zeigt den Verlauf der Reaktion beim langsamen Abkühlen auf Raumtem-

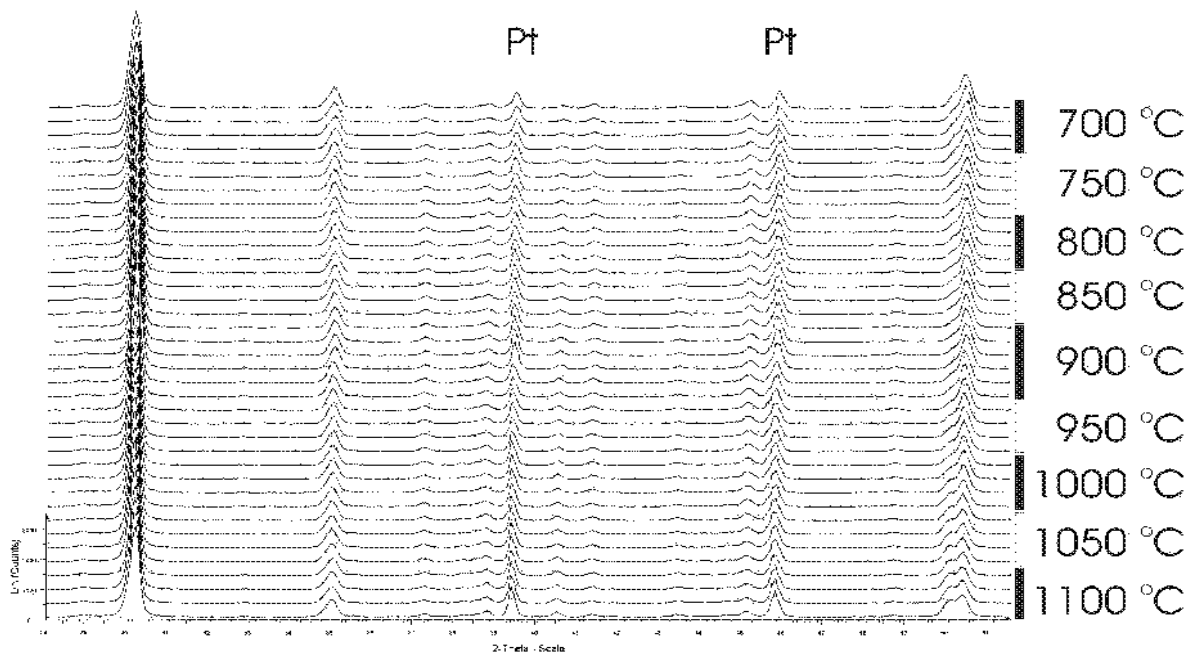
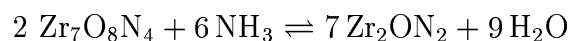


Abbildung 3.22: Verlauf der Ammonolysereaktion von ZrO₂ beim Abkühlen in einer Ammoniakatmosphäre

peratur in Ammoniakatmosphäre. Man erkennt, dass bis zu einer Temperatur von 900 °C die Reaktion noch weiter läuft. Unterhalb dieser Temperatur stoppt die Reaktion und gemäß der Reaktionsgleichung



kommt es zur Rückreaktion, wobei die Probe wieder Stickstoff abgibt. Für die Herstellung von Zr₂ON₂ ist es daher wichtig, die Verbindung bei 1100 °C abzuschrecken.

Elektronenbeugung: Die Probe von ZrO(OH)₂ wurde in einer Atmosphäre von ultra-sauberem, trockenem Ammoniakgas mit einem Druck von $p_{\text{NH}_3} = 267 \text{ Pa}$ (2 Torr) in der Umgebungszelle des in Kap. 2.1.2 beschriebenen Elektronenmikroskops erhitzt.

Am Anfang erscheinen breite, diffuse Ringe, wie sie auch in Abb. 3.20 dargestellt sind (vgl. Abb. 3.23 (a)). Ab einer Temperatur von $T = 450 \text{ °C}$ kann die beginnende Kristallisation beobachtet werden. Die erste gefundene Phase lässt sich kubisch indizieren (vgl. Abb. 3.23 (b)).

Die im Verhältniss zur Untersuchung in Vakuum um 150 °C höhere Kristallisationstem-

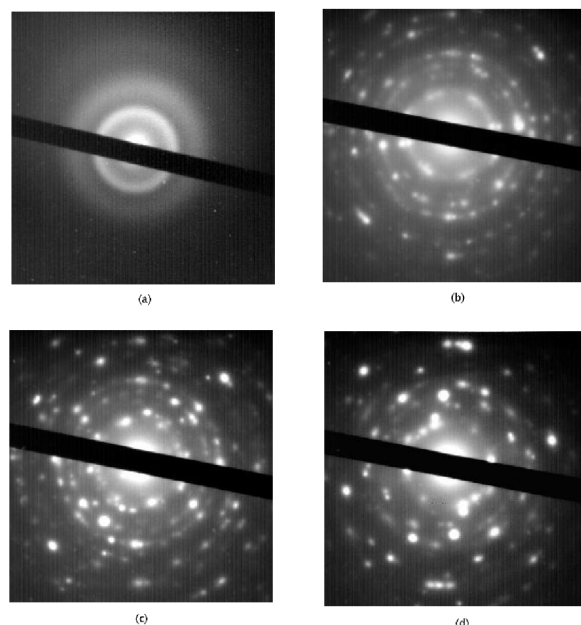


Abbildung 3.23: Elektronenbeugungsaufnahmen (SAED) beim Erhitzen von $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ in Ammoniakgas: (a) amorphe Ringe bei Versuchsbeginn; (b) kubische Struktur bei $T = 450\text{ °C}$; (c) tetragonale Struktur bei $T = 475\text{ °C}$; (d) kubische Struktur bei $T = 820\text{ °C}$.

peratur ist vermutlich auf die Reaktionsdurchführung im Gasstrom zurückzuführen. Im verwendeten Aufbau kann die Probe nicht direkt geheizt werden, sondern das verwendete Siebchen wird am Rand erhitzt und überträgt über seine thermische Leitfähigkeit die Hitze auf die Probe. Aufgrund des kühlen Gasstroms kann es zu einer Abkühlung im Probenbereich kommen.

Bei 475 °C erscheinen zusätzliche Reflexe, die den Phasenübergang von der kubischen zur tetragonalen Phase anzeigen (vgl. Abb. 3.23 (c)). Im weiteren Verlauf werden die Beugungsringe schärfer, was eine Erhöhung der Kristallinität der Probe anzeigt. Bei 820 °C verschwinden die zusätzlichen Reflexe durch die tetragonale Phase wieder und es zeigt sich ein kubisches Beugungsbild (vgl. Abb. 3.23 (d)), das sich auch beim Abkühlen auf Raumtemperatur nicht mehr verändert. Die Beugungsringe sind in Abb. 3.23 (d) weniger diffus als in Abb. 3.23 (a). Die kubische Phase kann daher nicht aufgrund der Korngröße stabilisiert sein. Die Gegenwart der kubischen Phase bei 820 °C und die große Korngröße zeigen eine Nitridierung der Probe an. Neben den Reflexen der Basisstruktur können keine weiteren Reflexe beobachtet werden, was die Existenz einer stickstoffstabilisierten kubischen Phase ohne Überstruktur beweist.

Die gemessenen Netzebenenabstände zeigen die gleichen Trends wie sie bei der Versuchs-

durchführung im Vakuum gefunden wurden (vgl. Tab. 3.5).

d_{obs} 425°C	d_{theor} [48]	hkl kub.	d_{obs} 450°C	d_{theor} [48]	hkl tetr.	d_{obs} 820°C	d_{theor} [48]	hkl kub.
292	293	111	296	299	101	292	293	111
250	266	200	263	263	200	267	266	200
			248	257	110			
178	180	220	206	213	102	176	180	220
			178	184	200			
152	153	311	151	155	211	155	153	311
			141	149	202	147	147	222
124	127	400	127	128	220			
			123	124	104			
115	116	331						

Tabelle 3.5: Einige beobachtete Netzebenenabstände und ihre Indizierung für die im Ammoniakstrom erhitzte Probe von ZrO(OH)₂ · xH₂O (d in [pm]).

Die ersten beobachteten Netzebenenabstände ändern sich zunächst von 292 pm auf 296 pm und anschließend wieder auf 292 pm. Die zusätzlichen Reflexe durch die tetragonale Phase verschwinden wieder, was die Bildung einer kubischen Phase bestätigt. Da die kubische Phase von ZrO₂ bei den gegebenen Bedingungen nicht stabil sein sollte, muß die Stabilisierung durch Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff erfolgen. Um die Nitridierung zu bestätigen, wurden nach Beendigung des Ammoniakstroms Elektronen-Energieverlust-Spektren (EELS) aufgenommen. Eine kleine Kante bei 400 eV zeigt die Gegenwart von Stickstoff an (vgl. Abb. 3.24).

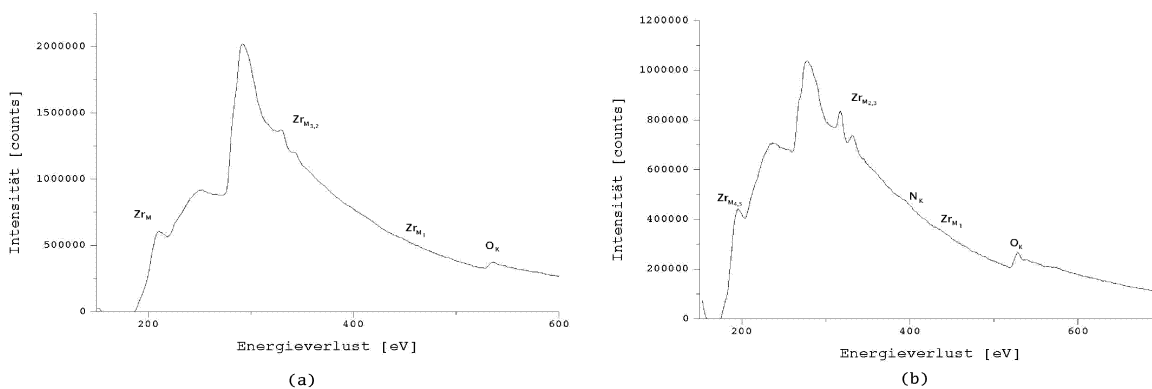
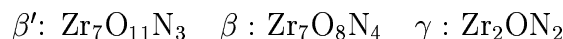


Abbildung 3.24: EELS Spektren von ZrO₂ (a) und der stickstoffhaltigen Phase (b).

Diskussion: 1962 berichten Gilles und Collongues als Erste über die Synthese von Zirconiumnitridoxiden durch Umsetzung von ZrO₂ mit Ammoniak [38]. Sie erhielten bei der Umsetzung von Gemischen aus ZrO₂ und ZrN in unterschiedlichen Mengenverhält-

nissen bei 1000 - 2000 °C im Ammoniakstrom, drei verschiedene Phasen der allgemeinen Zusammensetzung $ZrO_{2-2x}N_{\frac{4x}{3}}$ [39]:



Alle diese Verbindungen fallen im Mischungsdreieck Zr-O-N auf die Linie zwischen ZrO_2 und $ZrN_{\frac{4}{3}}$. Die Phasen zerfallen beim Erhitzen auf hohe Temperaturen wieder in Phasen geringeren Stickstoffgehalts und ZrN. Die Reaktionen sind reversibel.

Alle Phasen stehen nach ihrem Röntgenbeugungsreflexmuster zur kubischen Phase des ZrO_2 in Relation. Für die γ -Phase findet sich aus Debye-Scherrer-Aufnahmen eine Verdoppelung der kubischen Zelle des c- ZrO_2 in alle drei Raumrichtungen. Es ergibt sich eine kubische Zelle mit $a = 1035$ pm in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$. Das Reflexmuster und die relativen Intensitäten sind typisch für den Strukturtyp des Tl_2O_3 .

Für die β - und die β' -Phase findet sich eine Verwandtschaft zu den Mischoxiden des Typs $ZrO_2-M_2O_3$. In Tabelle 3.6 werden die Zelldaten für diese Verbindungen verglichen.

Verbdg.	RG	a [pm]	c [pm]	RG	Verbdg.
Zr_2ON_2	$Ia\bar{3}$	1014			
$Zr_7O_8N_4$	$R\bar{3}$	954	883		
		937	871	$R\bar{3}$	$Zr_3Sc_4O_{12}$
$Zr_{14}O_{22}N_4$	$R\bar{3}$	955	1760		
		953	1744	$R\bar{3}$	$Zr_{10}Sc_4O_{26}$
$Zr_7O_{9,2}N_{3,2}$	$R\bar{3}$	955	4411		
		1981	1799	$R\bar{3}$	$Zr_{48}Sc_{14}O_{117}$

Tabelle 3.6: Strukturbeziehung zwischen den Zirkonnitridoxiden und den Zirconiumscandiumoxiden.

Die Zirconiumscandiumoxide unterscheiden sich von den Zirconiumnitridoxiden dadurch, dass die Substitutionen im Kationenteilgitter und nicht im Anionenteilgitter erfolgen.

Die Überstrukturen der Zirconiumscandiumoxide werden durch Ordnungserscheinungen im defizitären Anionenteilgitter erklärt. Betrachtet man die Anordnung der Elementarzellen, erhält man das in Abb. 3.25 dargestellte Bild. In der mittleren Elementarzelle (starke Umrandung) findet sich eine besondere Position, da durch die Ausordnung der Fehlstellen im Anionenteilgitter das zentrale Kation sechsfach koordiniert ist und von sechs siebenfach koordinierten Kationen umgeben wird [40]. Solche Defektcluster wurden erstmals von Bevan et al. beschrieben und werden verschiedentlich in der Literatur als „Bevan Cluster“ bezeichnet [41]. Die Geometrie dieser Cluster lassen eine Anordnung

in vier verschiedene äquivalente Raumrichtungen zu, was zu einer Vielzahl verschiedener möglicher stabiler Phasen (MO₂-MO_{1,71}) führt [34].

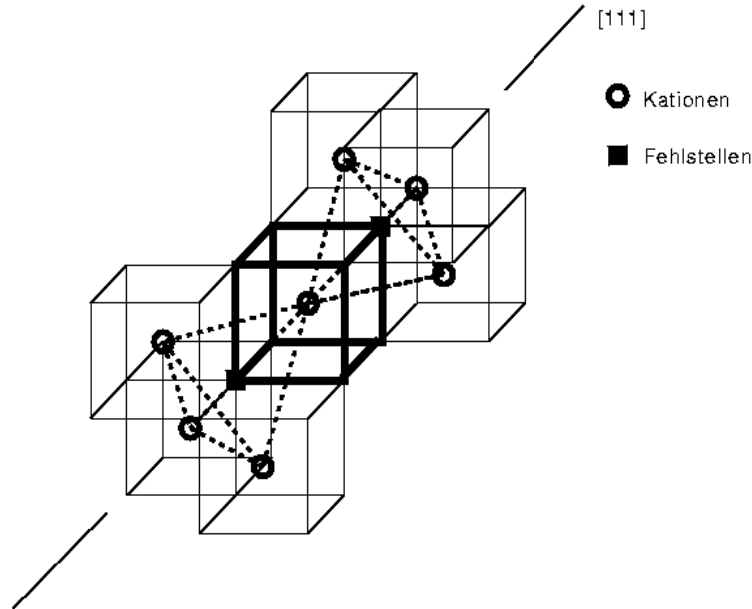
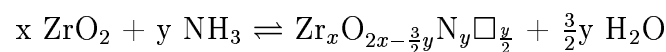


Abbildung 3.25: Bevan Cluster in MO_{2-x} Fluoritstrukturen (nach [41])

Die Reaktion von ZrO₂ mit Ammoniak erfolgt nach der Reaktionsgleichung (vgl. Kap. 3.3.1.3):



X stellt hierbei die Gesamtzahl der Zirconiumatome in einem betrachteten Korn dar. Für eine Phasenbreite von $2x > \frac{2x - \frac{1}{2}y}{x} > 1,71$ werden Überstrukturen mit dem Fluoritgitter als Basisgerüst gebildet, bei denen sich die Fehlstellen in Bevan Clustern ausrichten. Ab $\frac{2x - \frac{1}{2}y}{x} = 1,71$ können keine weiteren Fehlstellen so in die Struktur eingebaut werden, dass sich neue Bevan Cluster bilden. Die Struktur ist für diese Art der Ordnung der Fehlstellen gesättigt. Wird die Fehlstellenkonzentration größer, so werden diese zunächst statistisch in das Gitter eingebaut. Wird eine Grenzkonzentration erreicht, kann sich ein neuer Strukturtyp mit geordneten Fehlstellen bilden. In Fall der Zirconiumnitridoxide ist diese Grenzkonzentration bei $\frac{2x - \frac{1}{2}y}{x} = 1,5$ erreicht.

Für die Phasen β und β' ergibt sich eine Zusammensetzung von $\frac{2x - \frac{1}{2}y}{x} = 1,714$ (β) und $\frac{2x - \frac{1}{2}y}{x} = 1,857$ (β'). Für die γ -Phase findet sich $\frac{2x - \frac{1}{2}y}{x} = 1,5$. Die γ -Phase kann nicht mehr in einer Überstruktur zur Fluoritstruktur kristallisieren, sondern bildet einen anderen Strukturtyp (in diesem Fall den C-Typ der Seltenerdoxide) aus.

Zwischen den angegebenen Phasen können theoretisch noch eine Vielzahl anderer fluorit-verwandter Phasen formuliert werden, deren Anionengehalt zwischen 2,0 und 1,7 pro Formeleinheit liegt. So berichten van Tendeloo et al. [56] über eine β'' -Phase mit einem geringeren Stickstoffgehalt als bei den o.g. Phasen. Für diese Struktur werden unterschiedliche Modulationen der rhomboedrischen Struktur der β' -Phase beobachtet. Alle Modulationen folgen der $[100]_{\beta}$ -Achse mit Modulationsperioden zwischen 2,67 und 4,3 mal c_{β} .

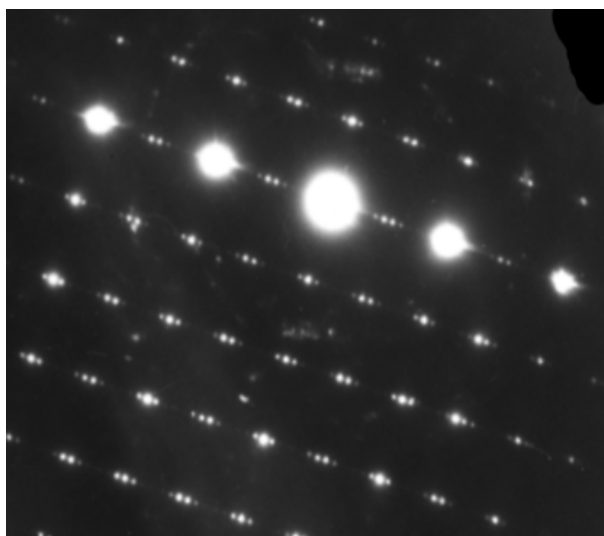


Abbildung 3.26: Elektronenbeugungsaufnahme der inkommensurablen β'' Phase.

Die Ergebnisse aus den Elektronenbeugungsversuchen zeigen analog den Röntgenbeugungsexperimenten Phasenübergänge amorph \rightarrow kubisch \rightarrow tetragonal. Die Übergangstemperaturen sind gegenüber den bei den Röntgenversuchen erhaltenen niedriger. Dies kann auch dadurch erklärt werden, dass es mit der energiereichen Elektronenstrahlung möglich ist, kleine Gitterbereiche (im Nanobereich) früher zu erfassen als z.B. mit Röntgenstrahlung.

Bei den Untersuchungen konnte bei 820 °C die Entstehung einer durch Stickstoff stabilisierten Phase ohne Überstruktur festgestellt werden. Das aufgenommene EELS-Spektrum zeigt nur einen sehr geringen Anteil von Stickstoff im System. Das atomare Verhältniss von N/O wurde ermittelt, indem die Flächen der N_K -Kante und der O_K -Kante über einen Bereich von 50 eV integriert und die erhaltenen Werte für die theoretischen Ionisierungsquerschnitte korrigiert wurden. Danach ergibt sich ein atomares Verhältniss von N/O = 0,055. Für die von van Tendeloo [56] beschriebene β'' -Phase, welche in Experimenten im Ofen erhalten wurde, ergaben analoge Messungen ein Verhältniss von N/O = 0,075 (theoretischer Wert: N/O = 0,182).

3.3.1.3 Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus

Ausgehend von dem in Kapitel 2.4.1 und 2.4.2 entwickelten Bild ergeben sich folgende mögliche Vorstellung der Nitridierung oxidischer Verbindungen mit Ammoniak. Abbildung 3.27 zeigt zwei denkbare Mechanismen für die Anlagerung an die Oberfläche:

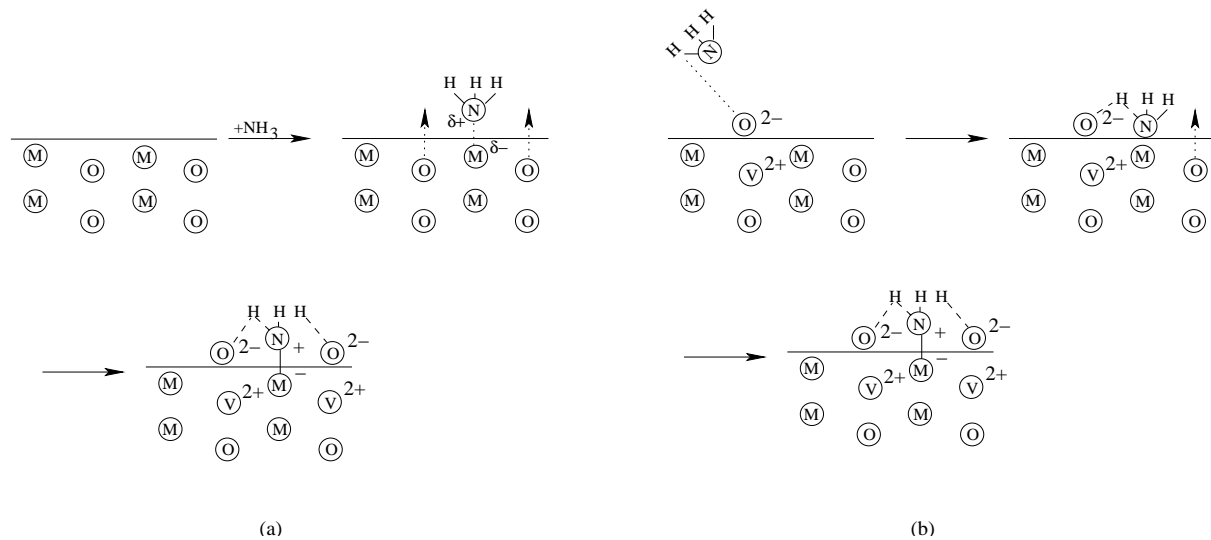


Abbildung 3.27: Mögliche Adsorptionsmechanismen von Ammoniak an sauren (a) bzw. basischen Oberflächen (b) von oxidischen Materialien.

Aufgrund der Beweglichkeit der Oxidionen lassen sich zwei denkbare Zustände auf der Oberfläche postulieren:

1. Es befinden sich (noch) keine Oxidionen an der Oberfläche. An Stellen an denen Metallionen in der obersten Schicht liegen, wird die Oberfläche einen sauren Charakter aufweisen. Ammoniak ist aufgrund seines freien Elektronenpaares eine Lewis-Base und wird daher an diese saure Oberfläche koordinieren. Es bildet sich am Stickstoff eine positive Partiaalladung aus. Die negativ geladenen Oxidionen wandern in der Folge durch die Oberfläche und greifen ihrerseits in einer Säure-Base-Reaktion an den Protonen des angelagerten Ammoniaks an (vgl. Abb. 3.27(a)).
2. An der Oberfläche befinden sich bereits Oxidionen. Die Oberfläche hat nun einen basischen Charakter. Infolge der Dissoziation des Ammoniaks hat dieser bei den gegebenen Temperaturen auch eine saure Komponente. Die Oxidionen an der Oberfläche wirken als Lewis-Basen an die sich der Ammoniak mit seinen Wasserstoffatomen anlagert. In der Umgebung der Oxidionen findet sich aufgrund der polaren Struktur

des Substrats eine saure Stelle (das innere des Kornes ist gegenüber der Oberfläche positiv geladen) an welcher der Stickstoff analog dem in (a) beschriebenen Weg koordinieren kann. In der Folge tritt ein weiteres Oxidion durch die Oberfläche oder ein sich bereits an der Oberfläche befindliches Ion diffundiert zum Reaktionszentrum. Der gleiche Zustand wie in (a) ist erreicht.

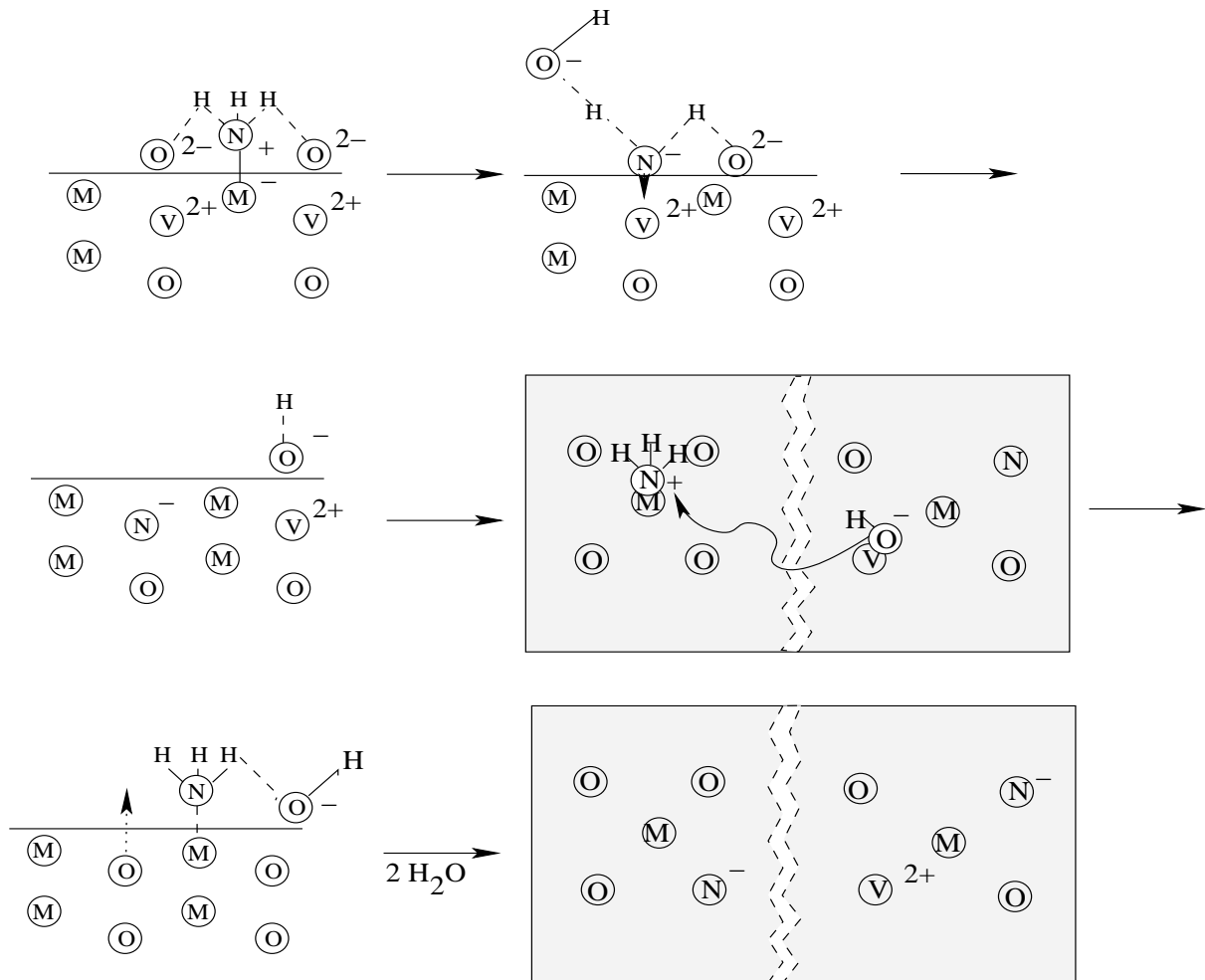
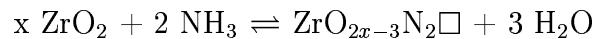


Abbildung 3.28: Vorschlag für einen Mechanismus zur Nitridierung von oxidischen Substanzen mit Ammoniak.

Abb. 3.28 zeigt den weiteren möglichen Verlauf zur Nitridierung eines Oxids mit Ammoniak. Die Oxidionen an der Oberfläche bilden zu den am Stickstoff befindlichen Protonen eine Bindung aus, wobei die N-H-Bindung durch die ausgebildete Bindung geschwächt ist. Das Sauerstoffion nimmt das Proton unter Bildung eines Hydroxidions auf. Die Basizität des Hydroxidions sollte nun, auch bedingt durch den geringen Partialdruck des Wassers in der Umgebung, ausreichend sein, um ein weiteres Proton vom Stickstoff ab-

zuspalten und als Wasser an die Umgebung abgegeben zu werden. Es bildet sich eine negative Ladung am N-Atom aus. Neben dem Stickstoffatom ist so eine positiv geladene Fehlstelle entstanden, die durch das Stickstoffatom besetzt werden kann. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass der Partialdruck des Stickstoffs im Inneren des Festkörpers gegenüber der Gasphase gering ist. Die Bindung zum letzten Proton werden durch diesen Prozess weiter geschwächt und dieses wird durch ein weiteres O²⁻ unter Ausbildung eines Hydroxidions aufgenommen. Dieses kann nicht einfach wieder in das Substrat zurückdiffundieren sondern bleibt an der Oberfläche. Aufgrund der hohen Temperaturen ist es mobil und kann sich ein neues Reaktionszentrum „suchen“ wobei ein weiteres Ammoniakmolekül an der Oberfläche zersetzt wird. Im zweiten Teil des vorgeschlagenen Mechanismus wird in analoger Weise ein weiteres Stickstoffatom in die Struktur eingelagert, wobei hier keine weitere Fehlstelle entsteht. Im Inneren kann das N-Atom aufgrund der hohen Ionenbeweglichkeit relativ frei diffundieren.

Die Gesamtreaktion kann dann gemäß:



formuliert werden.

3.3.2 Darstellung und Struktur von Zr_2ON_2 und $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$

3.3.2.1 Zr_2ON_2 -grün

Bei der Umsetzung von Zirkonsäure im Ammoniakstrom bei 1100 °C über einen Zeitraum von 5 Tagen konnte ein grünes, kristallines Pulver erhalten werden, dessen Röntgendiffraktogramm und Verfeinerung in Abb. 3.29 dargestellt ist. Mithilfe des Programmpaketes EVA [43] wurden die Peakpositionen bestimmt und mit dem Indizierungsprogramm TREOR [46] indiziert. Es ergab sich eine kubische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 1014$ pm. Aus den Auslöschungsregeln folgt als mögliche Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$. Eine Unterscheidung, ob eine Ordnung oder eine statistische Verteilung der Stickstoff und Sauerstoffatome auf den Anionengitterplätzen vorliegt ist aufgrund von Röntgenbeugungsdaten nicht möglich. Lerch et al. [44] zeigten durch MAPLE-Rechnungen, dass eine geordnete Anionenteilstruktur zu einer energetisch leicht günstigeren Struktur als bei statistischer Anordnung führt. Sie schlugen für Zr_2ON_2 eine orthorhombische Elementarzelle in der Raumgruppe $\text{Ic}ba$ mit den gleichen Gitterkonstanten vor. Ende 1999 gelang es Clarke et al. [45] die Struktur mit Neutronenbeugung zu untersuchen. Es zeigte sich, dass das ungeordnete Modell mit statistischer Verteilung der Sauerstoff- und Stickstoffatome zu einer besseren Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm führt als das geordnete.

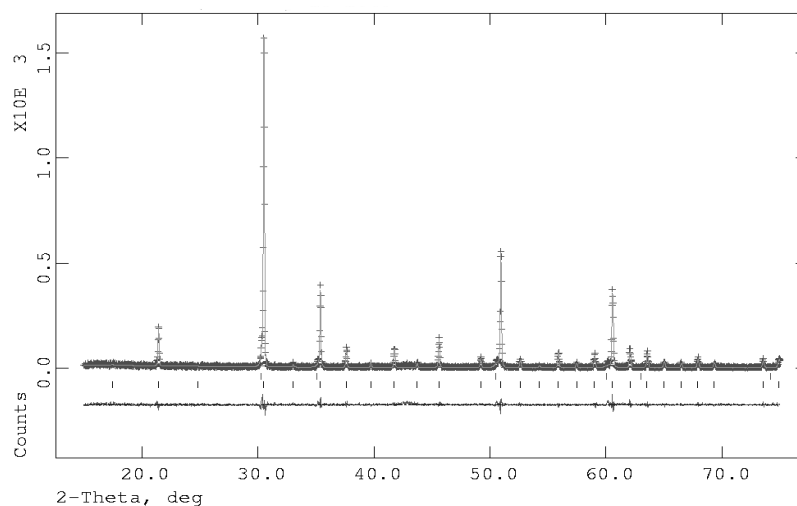


Abbildung 3.29: Diffraktogramm von Zr_2ON_2 -grün

Die Strukturlösung mittels direkter Methoden durch das Programmpaket EXPO [57] führte zur gleichen Lösung wie sie von Clarke et al. berichtet wird. Im Folgenden wurden die Daten von Clarke et al. als Startmodell zur Strukturverfeinerung nach der Rietveldme-

thode herangezogen.

3.3.2.2 Zr₇O₈N₄

In Versuchen, bei denen die Ammonolyse in der in Kap. 4.2.4 beschriebenen Apparatur durchgeführt wurde, konnte ein gelbes Produkt mit weissen Anteilen erhalten werden. Dieses Produkt zeigt im Röntgendiffraktogramm neben dem Reflexmuster von Zr₂ON₂ noch weitere Reflexe, die anhand der PDF-Datenbank [48] der Zirkonnitridoxidphase Zr₇O₈N₄ mit geringerem Stickstoffgehalt zugeordnet werden konnten.

Nach den Röntgendiffraktogrammen besteht die Probe zu ca. 70% aus Zr₂ON₂. Das grüne und das gelbe Produkt kristallisieren isostrukturell. Der optische Farbunterschied ist eventuell auf eine teilweise Reduktion des farblosen Zr(IV) zum bläulichen Zr(III) zurückzuführen. Dies ergibt dann eine grüne Mischfarbe. Eine eindeutige Erklärung für den Farbunterschied konnte nicht gefunden werden.

Die Indizierung, der nicht zur kubischen Zelle des Zr₂ON₂ gehörenden Reflexe durch das Indizierungsprogramm ITO [47], führte zu einer hexagonalen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 953$ pm und $c = 884$ pm. Aus den Auslöschungsregeln ergab sich als eine mögliche Raumgruppe $R\bar{3}$. Als Startmodell zur Strukturverfeinerung nach Rietveld wurde die Struktur von Zr₃Sc₄O₁₂ herangezogen. Ausgehend von Zr₂ON₂, wurde auch hier von einer statistischen Verteilung der Stickstoff und Sauerstoffatome auf den Anionengitterplätzen ausgegangen. Im Startmodell wurden sowohl die Scandium wie auch die Zirconiumplätze mit Zirconium besetzt.

3.3.2.3 Strukturverfeinerung von Zr₂ON₂ und Zr₇O₈N₄

Zur Strukturverfeinerung der beiden Zirconiumnitridoxidphasen wurde das in Abb. 3.30 dargestellte Diffraktogramm verwendet und beide Modelle gleichzeitig mit dem Programmpaket GSAS [49] gegen die Messdaten verfeinert. Zunächst wurde der Hintergrund durch eine Cosinusfourierserie mit 6 Parametern angepasst. Im nächsten Schritt erfolgte eine parallele Anpassung der Profile und Gitterkonstanten mittels des LeBail Verfahrens [50]. Im dritten Schritt erfolgte schließlich die Anpassung von Atompositionen, Temperatur- und Besetzungsfaktoren. Am Ende der Verfeinerung konnte keine nennenswerte Restelektronendichte mehr festgestellt werden. Abbildung 3.30 zeigt die Profil und Differenzkurve der Verfeinerung, Tabelle 3.7 die wichtigsten Verfeinerungsdaten.

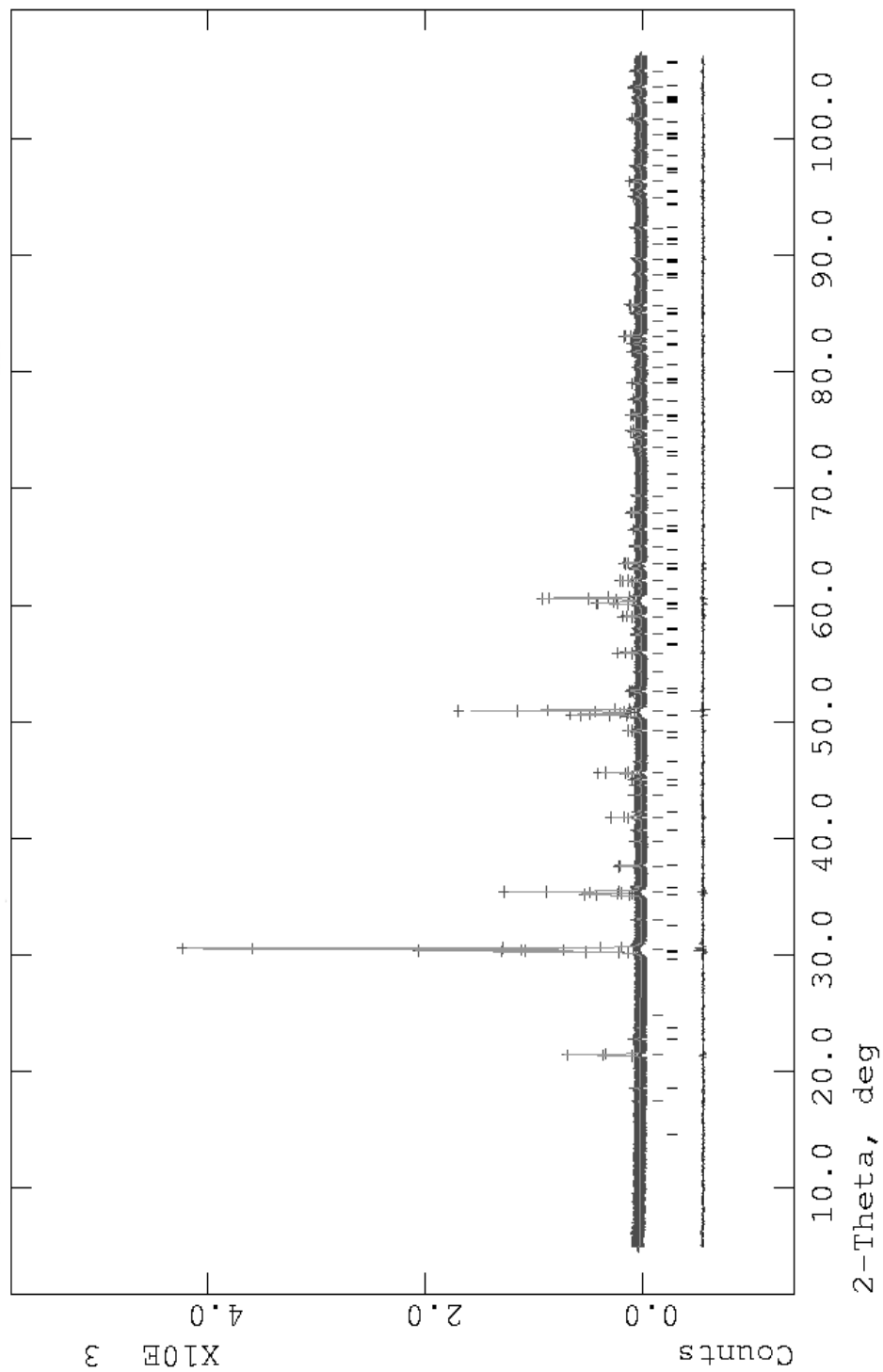


Abbildung 3.30: Röntgendiffraktogramm von Zr_2ON_2 und $Zr_7O_8N_4$. Die Kreuze entsprechen dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Striche markieren die Reflexlagen (oben: Zr_2ON_2 , unten: $Zr_7O_8N_4$), darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

Formel	Zr ₂ ON ₂	Zr ₇ O ₈ N ₄
Molmasse [g/mol]	226,453	822,562
Kristallsystem	kubisch	hexagonal
Raumgruppe	I a $\bar{3}$	R $\bar{3}$
Gitterkonstanten [pm]	a = 1013,1283(35)	a = 953,172(12) b = 883,884(20)
Zellvolumen [pm ³]	1093,904(35) · 10 ⁶	965,455(19) · 10 ⁶
Formeleinheit Z	16	3
Diffraktometer	Siemens D5000	
Geometrie	Bragg - Brentano in Transmission	
Strahlung	Cu K α_1 λ = 154,055 pm	
Monochromator	Germanium	
Messtemperatur	T = 293K	
Messbereich	2 Θ = 5 - 106,99°	
Schrittweite	d2 Θ = 0,01°	
Verwendete Rechenprogramme	GSAS	
Zahl der verfeinerten Meßpunkte	10200	
Zahl der verfeinerten Parameter	32	
Profilfunktion	Pseudo - Voigt	
	R _p = 0,1225	
	R _{wp} = 0,1801	
	R _{wexp} = 0,1532	
	R(F ²) = 0,080	
Goodness of Fit	χ^2 = 1,386	

Tabelle 3.7: Angaben zur Strukturbestimmung von Zr₂ON₂ und Zr₇O₈N₄

3.3.2.4 Beschreibung und Diskussion der Struktur von Zr_2ON_2

3.3.2.4.1 Röntgenbeugung Zr_2ON_2 kristallisiert im C-Typ der Seltenerdoxide. Dieser Strukturtyp leitet sich von der Fluoritstruktur, bei der eine kubisch dichteste Packung der Metallatome vorliegt und alle Tetraederlücken von Fluoridionen besetzt werden ab. Tabelle 3.8 zeigt die erhaltenen Lageparameter und Temperaturfaktoren, Tabelle 3.9 die Bindungsabstände und Winkel.

Atom	x	y	z	$U_i/U_e \cdot 100$
Zr ₁	0.00	0.00	0.00	2,61(8)
Zr ₂	0,28424(10)	0,00	0,25	2,38(4)
O/N	0,3584(7)	0,1318(8)	0,0961(7)	3,04(20)

Tabelle 3.8: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren der Atome in Zr_2ON_2 .

Abstand	[pm]	Winkel	[°]
Zr ₁ - O/N	x6 218,8(4)	O/N - Zr ₁ - O/N	x6 99,39(19)
			x3 180
			x6 80,61(19)
Zr ₂ - O/N	x2 218,6(7) x2 213,1(7) x2 222,8(6)	O/N - Zr ₂ - O/N	x2 109,7(4)
			x2 79,8(4)
			x1 139,8(4)
			x2 165,00(17)
			x2 99,24(23)
			x2 78,65(30)
			x2 79,81(25)
			x1 87,07(35)
			x1 114,1(4)
Zr ₂ - O/N	x1 2,188(9) x1 109,7(4) x1 213,1(7) x1 222,8(6)	Zr ₁ - O/N - Zr ₂	x1 99,79(30)
			125,23(23)
			98,52(27)
			126,3(4)
			99,30(24)
		101,00(31)	

Tabelle 3.9: Ausgewählte Abstände und Winkel in Zr_2ON_2 .

Gegenüber der Fluoritzelle sind die Achsen verdoppelt, so dass die resultierende Zelle wiederum kubische Symmetrie aufweist. Im Verhältniss zum Fluorit, ist dieser Strukturtyp anionendefizitär. In jeder der acht Fluoritzellen sind zwei Anionenplätze entlang einer Raumdiagonalen nicht besetzt (vgl. Abb. 3.31).

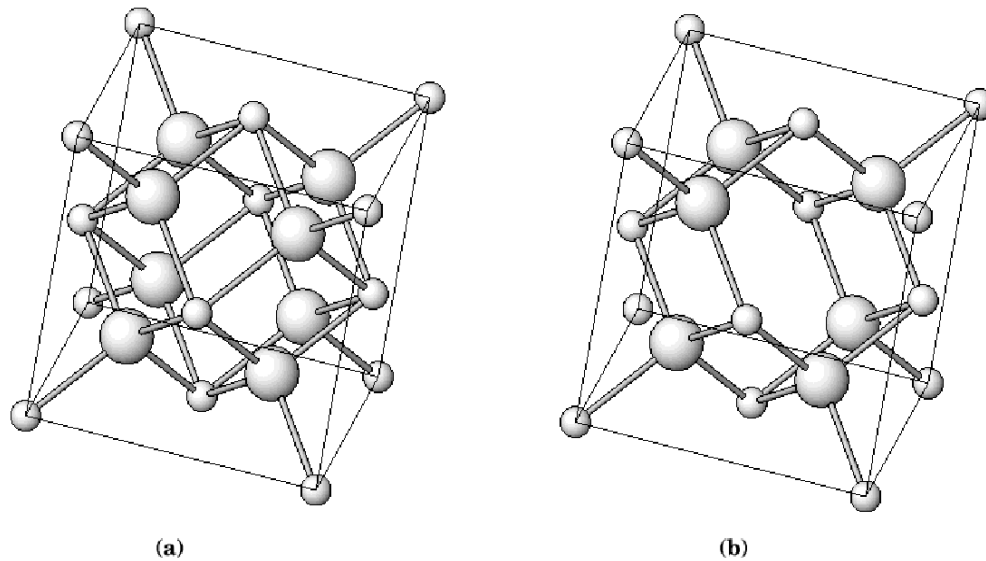


Abbildung 3.31: Strukturvergleich von c-ZrO₂ (a) und $\frac{1}{8}$ der Elementarzelle von Zr₂ON₂ (b); kleine Kugeln entsprechen Zr, grosse Kugeln O/N.

3.3.2.4.2 Elektronenmikroskopie

Elektronenbeugung: Abb. 3.32 zeigt eine Elektronenbeugungsaufnahme von Zr₂ON₂. Die Beugungsversuche wurden auf einem Elektronenmikroskop JEOL-4000EX mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV durchgeführt. Das erhaltene Beugungsbild gibt die [111]-Zone der kubischen Struktur wieder. Im Bild erkennt man starke Reflexe, die in Form eines regelmässigen Sechsecks um den (000)-Reflex angeordnet sind. Diese Reflexe werden durch die kubisch dichteste Packung der Zirkoniumionen, die in allen diesen Phasen vorliegt hervorgerufen. Durch die grosse Zahl an Fehlstellen in der Struktur, kommt es zu einem leichten Schrumpfen der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten der Zelle sind mit 101,31 pm etwas kleiner als der erwartete Wert von 102,8 pm, der sich aus der Verdoppelung der Zelle des c-ZrO₂ ergeben würde.

Zwischen diesen Hauptreflexen befinden sich weitere schwache Überstrukturreflexe. Aufgrund der formalen Verdoppelung der Fluoritzelle entsprechen den {220}-Reflexen der Fluoritzelle die {440}-Reflexe der Zelle von Zr₂ON₂.

HREM Aufnahmen: Die in der Abbildung 3.33 gezeigte hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme (HREM - High Resolution Electron Microscopy) wurde wie die Beugungsaufnahmen auf einem Elektronenmikroskop JEOL-4000EX aufgenommen. Die-

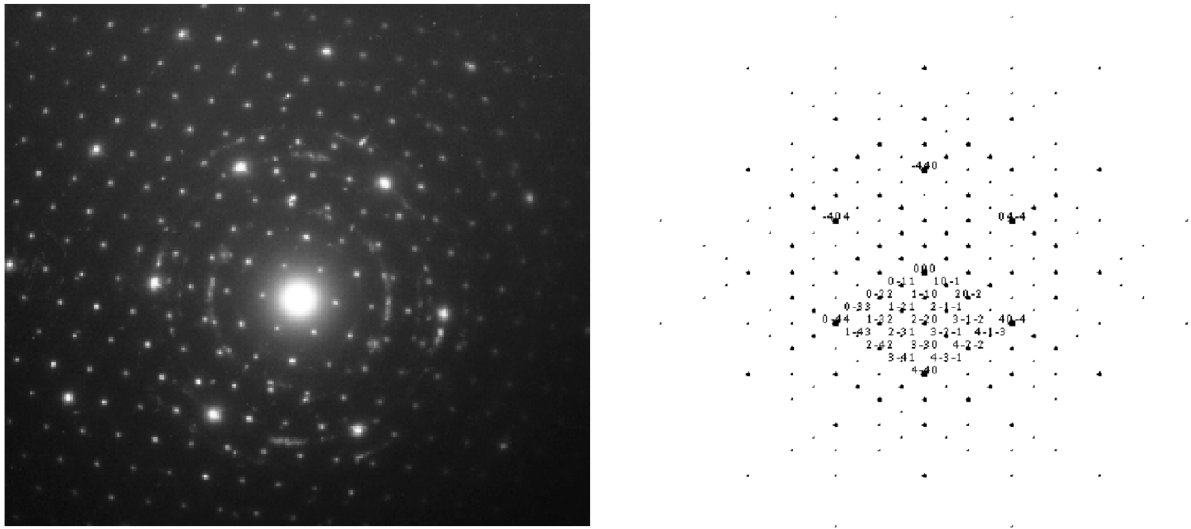


Abbildung 3.32: Elektronenbeugung an Zr_2ON_2 , [111]-Zone (links gemessen, rechts simuliert)

ses Mikroskop besitzt eine Auflösung von 0,17 nm. Damit wird in der untersuchten Probe zumindest die Auflösung der Metallatome möglich sein.

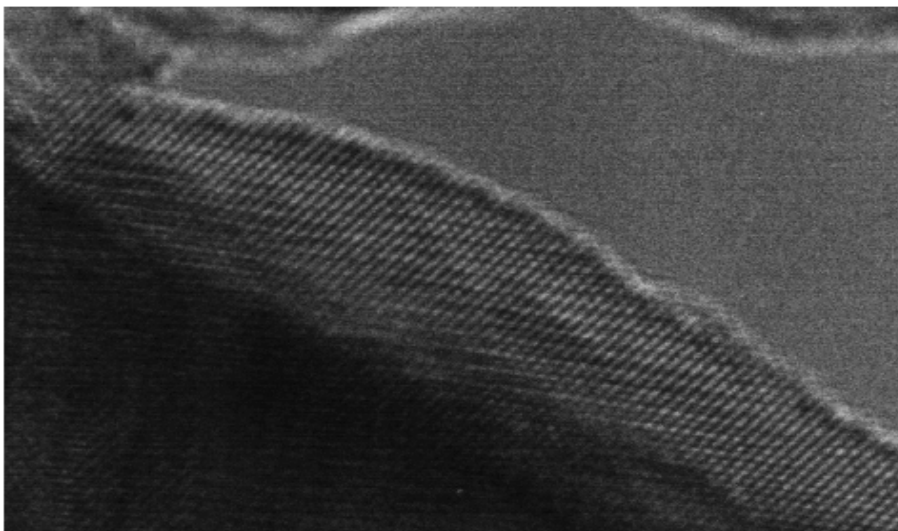


Abbildung 3.33: HREM-Bild von Zr_2ON_2

Zur exakten Darstellung von Atomreihen im Elektronenmikroskop müsste das Bild genau fokussiert werden. Bei einer exakten Fokussierung wird jedoch die Kontrastübertragungsfunktion $B(\Theta^*)$ gleich null. Abbildung 3.34 zeigt den Verlauf der Kontrastübertragungsfunktion in Abhängigkeit vom Streuvektor bei einer Defokussierung von 0,50 nm für das durchgeführte Experiment.

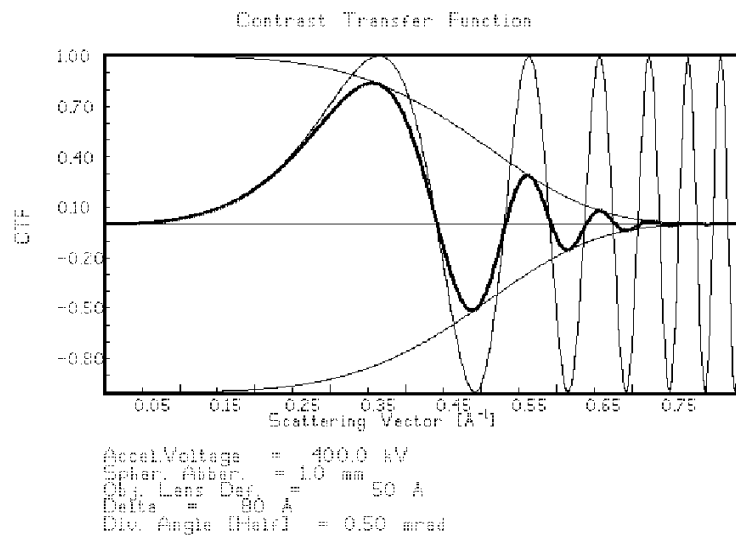


Abbildung 3.34: Kontrastübertragungsfunktion für das HREM Experiment bei einer Defokussierung von 0,5nm.

Man erkennt, dass die Funktion sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. Positive Werte stehen für eine helle Darstellung des Objekts in der Bildebene, negative für eine dunkle. Arbeitet man im Fokus, führt die Kontrastübertragungsfunktion dazu, dass kein Kontrast von der Probenebene auf die Bildebene übertragen wird. Man muss daher stets leicht über- oder unterfokussiert arbeiten, um eine kontrastreiche Darstellung des Objekts in der Bildebene zu erhalten.

Der Grad der Unschärfe ist zusätzlich von der exakten Probenposition über der Bildebene, der sog. z-Position abhängig. Daher ist der exakte Defokus-Wert nur schwer zugänglich. Desweiteren muss bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen berücksichtigt werden, dass bereits bei geringen Schichtdicken die Mehrfachstreuung auftritt. Es wird daher leicht verständlich, dass hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen schwer zu interpretieren sind.

Zur Interpretation müssen, analog dem bei Röntgenexperimenten üblichen Differenz-Fourier-Verfeinerungsverfahren, Bilder um ein bestehendes Modell simuliert und mit dem gemessene Bild verglichen werden. Wichtigste Verfeinerungsparameter sind hierbei der Grad der Defokussierung und die Schichtdicke der Probe. Der Einsatz eines mathematischen Verfahrens zu Fehlerabschätzung ist hierbei nicht üblich. Es erfolgt eine optische Fehleranalyse.

Zur Interpretation des aufgenommenen Bildes wurde dieses in der [100]-Zone über einen Defokusbereich von -2,0 bis 2,0 nm in 0,05 nm Schritten und pro Defokusschritt über

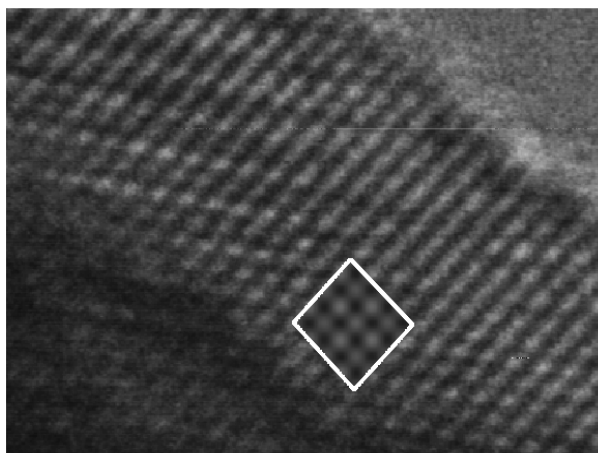


Abbildung 3.35: HREM-Bild und Multislicesimulation des Bildes.

einen Schichtdicke von 5 bis 30 nm in Schritten von 5 nm mit dem Multislicesimulationsprogramm NCEMSS von Roor Killas (Lawrence Berkeley Lab., University of California) simuliert und die Ergebnisse mit dem aufgenommenen Bild verglichen. Für eine Schichtdicke von 6 nm und einem Defokus von 0,5 nm konnte die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Bild gefunden werden. In Abbildung 3.35 ist das erhaltene simulierte Bild einer Elementarzelle von Zr_2ON_2 in das experimentelle Bild eingebettet worden. Es kann eine ausreichende Übereinstimmung des simulierten Bildes mit dem gemessenen Bild gefunden werden.

Abbildung 3.36 zeigt das simulierte Bild der Zelle mit den Atomlagen von Zr_2ON_2 . Demnach stellen im gemessenen Bild die hellen Zonen Bereiche dar, in denen Zirconiumatome gefunden werden können. Die dunklen Kontraste zeigen Bereiche in denen sich die Stick- bzw. Sauerstoffatome befinden.

EELS und EDX Untersuchungen: Zur qualitativen Bestimmung der Zusammensetzung der Probe wurden Untersuchungen durch Elektronen-Energieverlust Spektroskopie (EELS) und Energiedispersiver Röntgenbeugung (EDX) auf einem STEM (Scanning Transmission Microscope) der Firma Vacuum Generator VG HB-501 mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV durchgeführt. Das Mikroskop ist mit einer Feldemissionsquelle ausgestattet und zeigt daher eine bessere Energieauflösung als sie mit „normalen“ Glühkathodenquellen zu erreichen ist. Abb. 3.37 zeigt die erhaltenen Spektren.

In beiden Messungen kann neben Zirconium die Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen werden. Naturgemäß ist EDX wenig sensitiv auf leichte Elemente. Dennoch können im Spektrum zwei Signale bei 0,4 keV und 0,55 keV gefunden werden, welche die

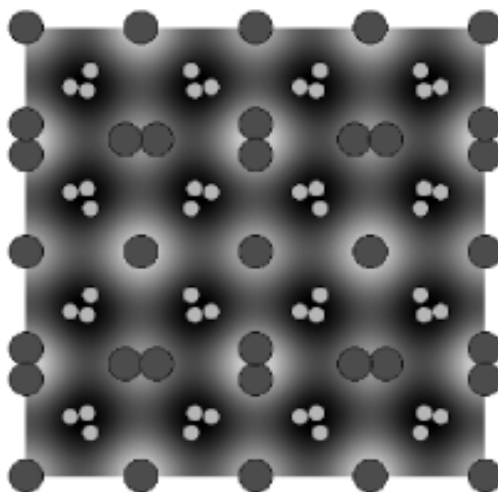


Abbildung 3.36: Atomlagen und simuliertes HREM Bild von Zr₂ON₂; helle Punkte $\hat{=}$ Zirkonium, dunkle Punkte $\hat{=}$ O/N.

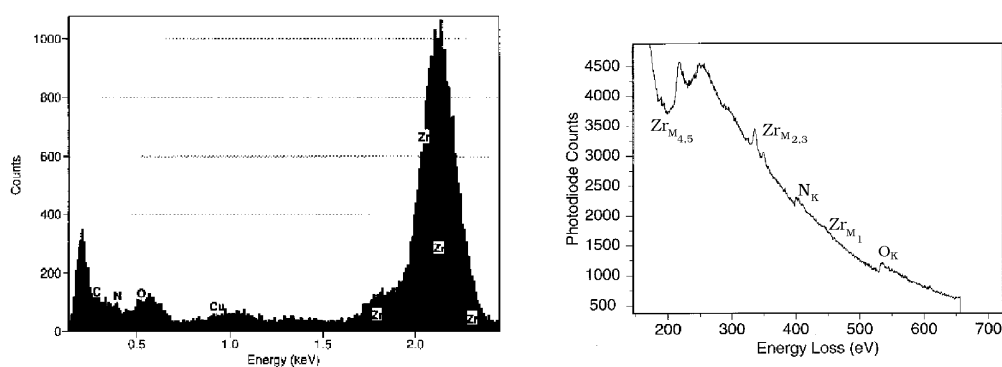


Abbildung 3.37: EDX- und EELS-Spektrum von Zr₂ON₂

Gegenwart von Stickstoff (0,4 keV) und Sauerstoff (0,55 keV) zeigen.

Das aufgenommene EELS Spektrum zeigt deutlich mehrere Absorptionskanten. Die Absorptionskanten von Zirkonium finden sich bei 195 eV (2 Kanten; Zr_{M_{4,5}}), im Bereich von 310 - 330 eV (2 Kanten; Zr_{M_{2,3}}) und bei 440 eV (1 Kante, Zr_{M₁}). Bei 400 eV liegt eine ausgeprägte Absorptionskante die durch den in der Probe enthaltenen Stickstoff (1 Kante; N_K) hervorgerufen wird. Bei 550 eV findet sich schliesslich die auf den Sauerstoff zurückzuführende Absorptionskante (1 Kante; O_K). Untersuchungen über die Feinstrukturen der Absorptionskanten des Zirkoniums, zeigten keine Hinweise auf die Gegenwart von stark unterschiedlichen Koordinationsphären um die einzelnen Zirkoniumatome, wie sie in Gegenwart von Zr(III) und Zr(IV) zu erwarten wären. Es ist daher davon auszugehen, dass alle Zirkoniumatome in dieser Struktur in der gleichen Oxidationsstufe vorliegen.

UV/VIS-Spektroskopie Von der erhaltenen gelben Substanz wurde ein UV/VIS-Spektrum in Reflexion aufgenommen. Abbildung 3.38 zeigt das erhaltene Spektrum.

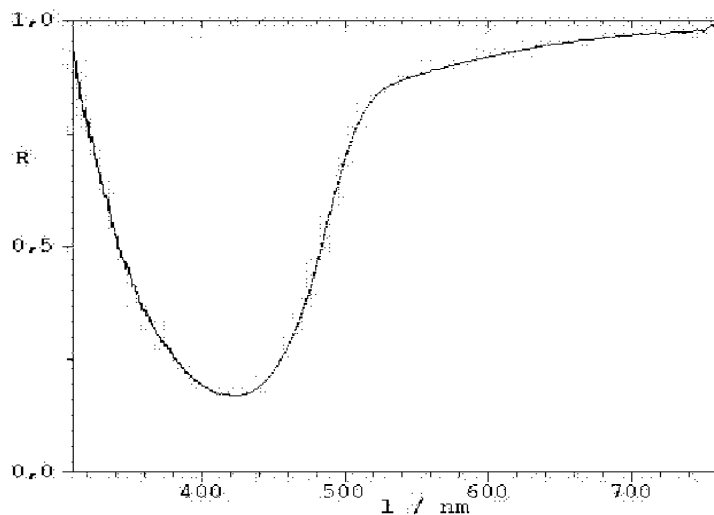


Abbildung 3.38: UV-VIS Absorptionsspektrum von Zr_2ON_2

Im erhaltenen Spektrum kann eine Absorption im VIS-Bereich zwischen 300 und 500 nm beobachtet werden.

Bandstruktur von Zirconiumnitridoxiden Ivanovski et al. [52] untersuchten durch theoretischen Rechnungen nach der *linear muffin-tin orbital-tight binding ab initio band structure method* (LMTO-TB) die chemischen Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur in fluoritverwandten Zirconiumnitridoxiden. Hierzu berechneten sie zunächst die Bandstruktur von $c\text{-ZrO}_2$. Anschließend wurde die Änderung der Bandstruktur durch den sukzessiven Einbau von Fehlstellen, d.h. durch Entfernen von Sauerstoff aus der Struktur berechnet. In einem zweiten Verfahren ermittelten Sie die Änderungen, die durch den Austausch von O^{2-} gegen N^{3-} in einer idealen Fluoritstruktur hervorgerufen werden. Die Kombination beider Effekte sollte denen bei der Bildung von realen Zirconiumnitridoxiden, bei denen sowohl Fehlstellen als auch Substitutionen durch Nitridionen auftreten entsprechen.

Abbildung 3.39 (a) zeigt die resultierende Bandstruktur für das ideale $c\text{-ZrO}_2$. Die Interpretation ergibt, dass das Valenzband durch Hybridisierung von $O2p$ -Orbitalen mit $Zr4d$ -Orbitalen entsteht. Im oberen Bereich des Leitungsbandes dominieren die $Zr5d$ -Funktionen während der Bereich in der Nähe der Bandlücke durch die $Zr5s$ - und die $Zr5p$ -Orbitale gebildet wird.

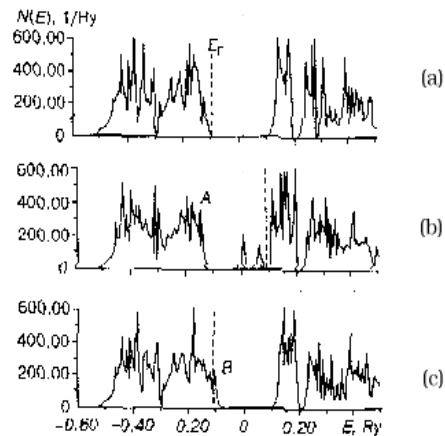


Abbildung 3.39: Berechnete Bandstruktur von c -ZrO₂(a), nach Einfügen von Fehlstellen (b) (ZrO_{2-x}V_x) und nach der Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff (c) (ZrO_{2-x}N_x) aus [52].

Fügt man in die Struktur Anionenfehlstellen durch entfernen von Sauerstoff ein, so verringert dies durch die Abnahme an verfügbaren O2p- Funktionen die Menge an Zuständen im Valenzband. Gleichzeitig werden durch die nun freien Zr4d-Orbitale neue Zustände im Bereich der ehemaligen Bandlücke gebildet. Da die Gesamtzahl an Elektronen aufgrund der Elektroneutralität konstant bleiben muss (die Zahl der Kationen bleibt konstant), müssen diese neu gebildeten Zustände durch Elektronen besetzt werden. Dies bedeutet, dass sich das Fermi-niveau zu höheren Energien verschieben muss (vgl Abb. 3.39 (b)). Mit zunehmender Zahl an Fehlstellen nimmt die Spreizung der resultierenden Bandlücke stark ab, was die gute Leitfähigkeit dieser Komponente bei hohen Temperaturen erklärt.

Substituiert man in der idealen Struktur des c -ZrO₂ Sauerstoff durch Stickstoff, so entstehen am oberen Rand des Valenzbandes, in der Nähe des Fermi-niveaus Verzerrungen, die zu einer leichten Verbreiterung des Valenzbandes führen. Das Band wird aufgespreizt. Zusätzlich führt der Übergang von O²⁻ nach N³⁻ durch den stärkeren kovalenten Anteil der Zr-N Bindung, zu einer Verringerung der Gesamtzahl der Valenzelektronen. Dadurch verschiebt sich das Fermi-niveau in den Bereich des Valenzbands (vgl Abb. 3.39 (c)). Ein Zirconiumnitridoxid mit idealer Fluoritstruktur sollte daher ein metallischer Leiter sein.

Im realen Nitridoxid treten sowohl Effekte durch Leerstellen, als auch durch Substitution von O²⁻ durch N³⁻ auf. Dies führt dazu, dass die Menge an Zuständen im Valenzband durch die Fehlstellen reduziert und das Valenzband vollständig besetzt wird. Das resultierende System hat keinen metallischen Charakter mehr. Durch die Fehlstellen werden Zustände im Bereich der Bandlücke gebildet, die nicht besetzt sind (vgl. Abb. 3.40 (a))

Pfeil). Durch die in der Bandlücke entstandenen Zustände, wird diese in zwei Teile geteilt. Elektronen müssen nun nicht mehr in einem grossen Sprung über die Bandlücke promoviert werden. Vielmehr ist die Zuführung von geringeren Mengen an Energie ausreichend um die Elektronen in das Leitungsband anzuregen.

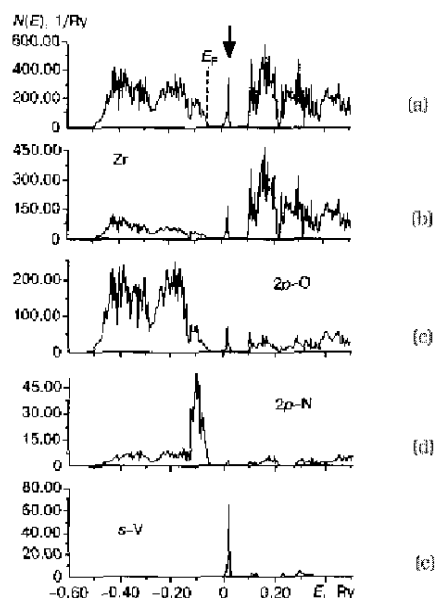


Abbildung 3.40: DOS - Plot der Bandstrukturechnung für ein theoretisches, „reales“ Zirconiumnitridoxid (hier $\text{Zr}_8\text{O}_{13}\text{N}_2\text{V}$) aus [52].

UV/VIS-Spektrum Die Energie, die zur Promotion von Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband benötigt wird, liegt bei den meisten nichtmetallischen Verbindungen im Bereich von ultravioletter Strahlung. Durch die freien Zustände innerhalb der Bandlücke wird diese benötigte Energie vermindert. Wie stark diese Verminderung ist, hängt von der Zahl der Fehlstellen ab. Während $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$, $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ und die stickstoffärmeren Phasen farblos sind (die Wellenlänge die der Anregungsenergie entspricht liegt noch ausserhalb des sichtbaren Bereichs der elektromagnetischen Strahlung) zeigt Zr_2ON_2 eine gelbe Farbe. Aus der Normfarbkarte [53] ergibt sich die beobachtete gelbe Farbe als Komplementärfarbe für die Wellenlänge die aus dem aufgenommenen VIS-Spektrum zu entnehmen ist. Diese entspricht einer Energie von $E = 4,417 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,75 \text{ eV}$.

Auf Basis dieser Überlegungen sollte das erhaltene grüne Pulver, welches röntgenographisch die gleichen Eigenschaften wie Zr_2ON_2 zeigt, eine Änderung in der Bandstruktur gegenüber der gelben Substanz aufweisen. Die beobachtete grüne Farbe deutet auf eine zusätzlichen Absorptionsbande im roten Bereich des optischen Spektrums hin. Dies

könnte zum einen durch weitere Zustände in der Bandlücke hervorgerufen werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass es durch in der Struktur vorhandene Spuren von Zr³⁺- Ionen, die noch ein Elektron in den Zr-Valenzorbitalen haben zu lokalen Übergänge zwischen den im Kristallfeld aufgespaltenen Zr-Termen kommt.

Die erwarteten Bandstrukturen der Zirconiumnitridoxide zeigen das typische Aussehen von p-dotierten Halbleitern.

3.3.2.5 Beschreibung und Diskussion der Struktur von Zr₇O₈N₄

Zr₇O₈N₄ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe R $\bar{3}$. Die Struktur leitet sich wie die von Zr₂ON₂ von der Fluoritstruktur als Grundtyp ab. Dies bedeutet, dass auch hier die kubisch dichteste Packung der Kationen erhalten bleibt. Tabelle 3.10 gibt die Lageparameter und die Temperaturfaktoren von Zr₇O₈N₄ wieder.

Atom	x	y	z	U _i /U _e ·100
Zr ₁	0,00	0,00	0,00	3,16(31)
Zr ₂	0,23931(5)	0,4130(4)	0,0184(4)	2,84(9)
O/N ₁	0,293(4)	0,4479(31)	- 0,2246(28)	5,0(8)
O/N ₂	0,3029(30)	0,4574(25)	0,2853(23)	1,6(7)

Tabelle 3.10: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren der Atome in Zr₇O₈N₄.

In der Struktur werden Oxidionen mit Ladung -2 durch Nitridionen mit der Ladung -3 ersetzt. Aufgrund der Bedingung zur Elektroneutralität müssen durch den Einbau von Nitridionen in die Struktur Leerstellen gebildet werden. Um diese erfolgt eine Relaxation des Gitters. Die Fehlstellen ordnen sich auf einer der vier Raumdiagonalen ($\langle 111 \rangle$ -Achsen der kubischen Basisstruktur) an und bewirken so den Übergang von der kubischen in die hexagonale Raumgruppe. In der hexagonalen Raumgruppe, wird diese kubische [111]-Achse zur c-Achse. In Abb. 3.41 ist diese Stapelung formal dargestellt.

In jedem 2. Würfel in dessen Zentrum sich ein Metallatom befindet, stellen beide auf der Achse liegenden Ecken eine Fehlstelle dar. Die Koordination der zugehörigen Zirconiumatome vermindert sich damit auf sechs. Für diese betrachteten Zirconiumatome ergibt sich eine Koordination mit Stick- und Sauerstoffatomen die einem verzerrten Oktaeder entspricht (vgl. Abb. 3.42 (a)). Nach [40] beschreibt diese Anordnung der Fehlstellen eine Struktur, in der 2 verzerrte Diamantgitter ineinandergreifen. Die restlichen Zirconiumatome zeigen eine siebenfache Koordination, wie sie in Abb. 3.42 (b) dargestellt ist. Eine deutliche Verschiebung der Atomlagen in Richtung der Koordinaten der Fehlstelle kann nicht beobachtet werden.

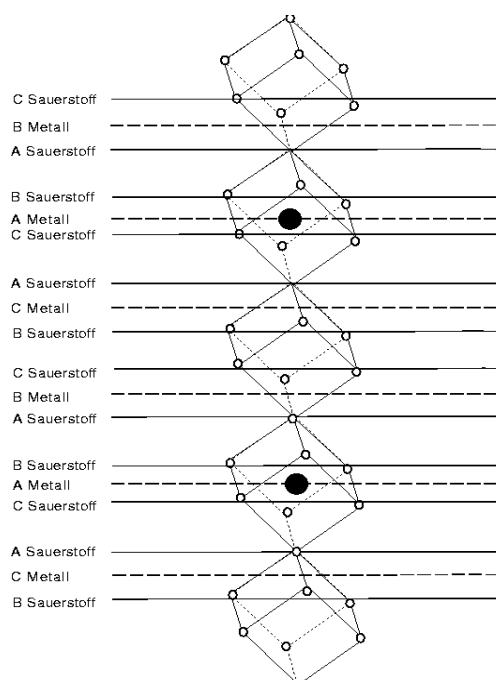


Abbildung 3.41: Stapelfolge in $Zr_7O_8N_4$ entlang einer $[111]$ -Achse der kubischen Grundstruktur nach [40].



Abbildung 3.42: Koordinationspolyeder in $Zr_7O_8N_4$

Bezeichnet man die oktaedrischen Polyeder als a und die siebenfache Koordination als b , so ergibt sich eine Stapelfolge entlang der 3 zähligen Achse, die als $\dots abbabba \dots$ beschrieben werden kann. Diese Stapelfolge wurde 1967 das erste mal von Thornber, Bevan und Graham [40] bei der Diskussion von $Zr_3Sc_4O_{12}$ beschrieben und wird seither in der Literatur oft als *Bevan Cluster* bezeichnet. In Abb. 3.43 ist ein solcher Cluster und seine Lage in der Zelle in der Struktur von $Zr_7O_8N_4$ gezeigt.

Die Problematik dieser Defektstruktur liegt darin, dass zusätzliche Ordnungserscheinungen im Anionenteilgitter auftreten können. Insbesondere die teilweise sechsfache und siebenfache Koordination der Metallatome legt eine Ordnung der Stickstoff- und Sauerstoffatome nahe. Wie bereits erwähnt, kann aufgrund der Untersuchungsmethode mit Rönt-

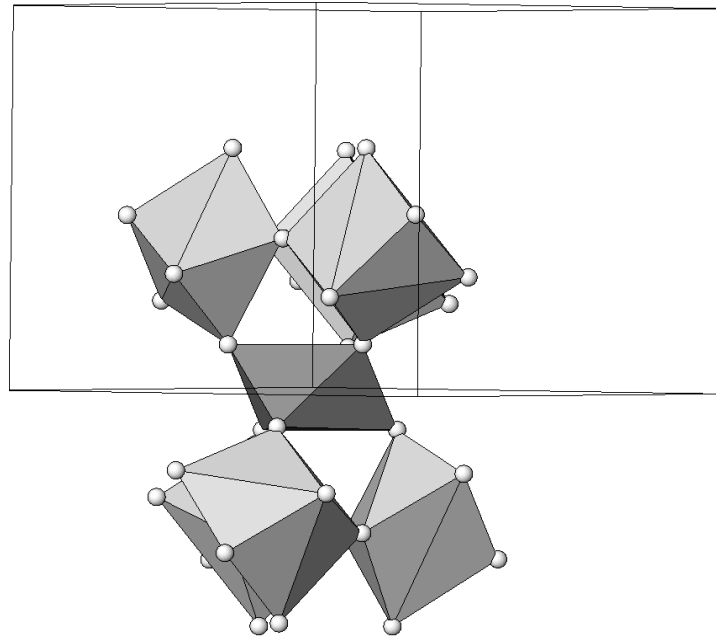


Abbildung 3.43: Bevan Cluster in Zr₇O₈N₄ parallel zur hexagonalen [100]-Achse.

genstrahlung keine eindeutige Klärung dieser Frage erfolgen. Versuche durch Bond Valence Berechnungen eine solche Ordnungen zu finden, führten zu keinen eindeutigen Werten. Bei den strukturverwandten Verbindungen des Typs XO₃ · M₂O₃ [X = Mo, W, U; M = Übergangsmetall [51]] konnten zum Teil Ordnungen im Kationenteilgitter nachgewiesen werden, jedoch zeigen nicht alle diese Strukturen solche Ordnungserscheinungen. Dies bedeutet, dass das Auftreten der sechs- und siebenfachen Koordination nicht unbedingt auf Ordnungserscheinungen der Anionen zurückzuführen sein muss.

Abstand		[pm]	Winkel		[°]
Zr ₁ - O/N ₁	x6	2,149(26)	O/N ₁ - Zr ₁ - O/N ₁	x6	101,5(8)
				x2	180,00(0)
				x6	78,5(8)
				x1	179,972(0)
Zr ₂ - O/N ₁	x1	217,4(25)	O/N ₁ - Zr ₂ - O/N ₁	x1	65,7(12)
				x1	120,3(10)
				x1	72,2(12)
Zr ₂ - O/N ₂	x1	239,0(20)	O/N ₁ - Zr ₂ - O/N ₂	x1	80,5(9)
				x1	90,7(10)
				x1	92,5(10)
				x1	162,0(6)
				x1	121,4(7)
				x1	109,3(8)
				x1	71,3(7)
	x1	156,0(7)			
	x1	77,3(7)			
	x1	75,6(10)			
	x1	113,8(11)			
	x1	130,5(8)			
	x1	109,7(8)			
	x1	77,5(10)			
	x1	76,7(8)			
	x1	169,7(7)			
	x1	74,7(10)			
	x1	100,5(11)			
O/N ₁ - Zr ₁	x1	214,9(26)	Zr ₁ - O ₃ - Zr ₂	x1	125,2(12)
O/N ₁ - Zr ₂	x1	217,4(25)		x1	110,2(11)
				x1	99,1(12)
				x1	105,3(13)
				x1	114,3(12)
	x1	213,3(27)		x1	100,0(9)
	x1	245,8(30)			
O/N ₂ - Zr ₂	x1	239,0(20)	Zr ₂ - O ₃ - Zr ₂	x1	96,1(7)
				x1	99,7(10)
				x1	101,0(8)
				x1	105,3(10)
				x1	110,4(11)
	x1	220,9(20)			
	x1	212,4(25)			
	x1	208,0(24)			

Tabelle 3.11: Abstände und Winkel in Zr₇O₈N₄.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

Alle dargestellten Verbindungen und Ausgangsstoffe sind luftstabil und nicht hydrolyseempfindlich. Daher mussten hier keine besondere Schutzmassnahmen beim Umgang getroffen werden.

4.1 Verwendete Ausgangsmaterialien

- Ammoniak der Firma BASF.
- Hochreiner Ammoniak Reinheit 6.0 der Firma Linde.
- Hochreiner Ammoniak der Firma AIRCO, Electronic Gases.
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ der Firmen Riedel de Haen und Aldrich (99.995%).
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ der Firma Aldrich (99,99%).

4.2 Synthesen

4.2.1 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

10 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ werden in 30 ml deionisiertem Wasser gelöst. Der klaren Lösung wird langsam soviel einer konzentrierten Lösung von Ammoniak in deionisiertem Wasser zugesetzt, bis keine weitere Fällung zu beobachten ist. Der Niederschlag wird abfiltriert

und anschließend solange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral ist. Der Rückstand wird im Trockenschrank bei 120 °C für 24 h getrocknet. Man erhält ein weisses, kristallines Pulver.

Ausbeute: 3,7g

4.2.2 $\text{Zr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

5 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und 0,153 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 30 ml deionisiertem Wasser gelöst. Der klaren Lösung wird langsam soviel einer konzentrierten Lösung von Ammoniak in deionisiertem Wasser zugesetzt, bis keine weitere Fällung mehr zu beobachten ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und anschließend solange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral ist. Der Rückstand wird im Trockenschrank bei 120 °C für 24 h getrocknet. Man erhält ein braunes, kristallines Pulver.

Ausbeute: 1,6 g

4.2.3 Darstellung von Zr_2ON_2 -grün

0,5 g $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ werden auf einem Platinblech in ein gesintertes Aluminiumoxidschiffchen eingebracht. Dieses wird in einem Quarzrohr im Ammoniakstrom (5 l/h) 5 Tage auf 1100 °C erhitzt und anschließend im Ammoniakstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält ein grünes kristallines Pulver.

Ausbeute: 0,3 g

4.2.4 Darstellung von Zr_2ON_2 und $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$

0,5g $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ werden auf einem Platinblech in einem gesinterten Aluminiumoxidschiffchen in die in Kap. 4.2.5 beschriebene Apparatur so eingebracht, dass sich die Probe im Schleusenbereich befindet und mit dem Einleitungsrohr in den Ofen geschoben werden kann. Die gesamte Apparatur wird anschließend um Sauerstoff zu entfernen evakuiert und mit Ammoniak geflutet. Der Reaktionsraum wird auf 1100 °C aufgeheizt. Bei Erreichen der Solltemperatur wird die Probe in einem möglichst großen Ammoniakstrom in den Reaktionsbereich geschoben und verbleibt dort für 48 Stunden. Die Probe wird schnell aus dem Reaktionsraum gezogen und abgeschreckt. Je nach Stärke des Ammoniakstroms erhält man eine weisses bis gelbes Pulver, welches in unterschiedlichen Mengenverhältnissen aus Zr_2ON_2 und $\text{Zr}_4\text{O}_8\text{N}_4$ besteht.

Ausbeute: 0,43g

4.2.5 Apparatur zur Nitridierung

Abb. 4.1 zeigt die Apparatur, die zur Ammonolyse von ZrO_2 entwickelt wurde. Die Apparatur ist so konzipiert, dass es möglich ist, das Reaktionsgefäß im Ammoniakstrom in den Reaktionsbereich zu bringen oder aus diesem zu ziehen. Desweiteren wurde versucht, das Reaktionsgas möglichst kalt in die Reaktionszone zu transportieren. Hierzu wurde ein Einleitungsrohr aus Quarzglas so eingebaut, dass es mit einem möglichst geringen Querschnitt das Reaktionsgas an die Probenposition bringt. Gleichzeitig dient dieses Einleitungsrohr dazu, das Reaktionsgefäß in den Ofen und aus diesem heraus zu bringen. Die Spitze des Einleitungsrohres wurde mit schmalen Schlitzfenstern versehen, die als „Ammoniak-Dusche“ fungieren. Unterhalb dieser Schlitzfenster ist ein Quarzschiffchen angebracht, in welches das eigentliche Reaktionsgefäß gestellt wird.

Die Kupplung ermöglicht einen stufenfreien Übergang zwischen dem vorderen und dem hinteren Teil der Apparatur. Der hintere Teil kann gleichzeitig als Schleuse für luftempfindliche Substanzen verwendet werden. An diesem schließt sich ein Liebigkühler an, der dazu dient, den abschließenden gasdichten, die Bewegung des Einleitungsrohres ermöglichenden Verschluss durch eine Quickfit-Verbindung vor der Hitze zu schützen.

Das Abgas wird über eine mit NaOH gefüllte Säule in den Abzug geführt, um im Reaktor entstehendes Wasser aus diesem zu entfernen.

Das Reaktionsrohr kann auf verschiedene Weise ausgeführt sein. Zum einen kann ein am vorderen Ende abgeschmolzenes Rohr eingesetzt werden, das verhindert, dass sich im vorderen Bereich Wasser ansammelt. Zum Anderen kann ein langes Rohr benutzt werden, welches ermöglicht die gesamte Apparatur von vorne mit N_2 oder anderen Gasen zu spülen.

Die gesamte Apparatur wurde aufgrund der benötigten hohen Temperaturen aus Quarzglas gebaut.

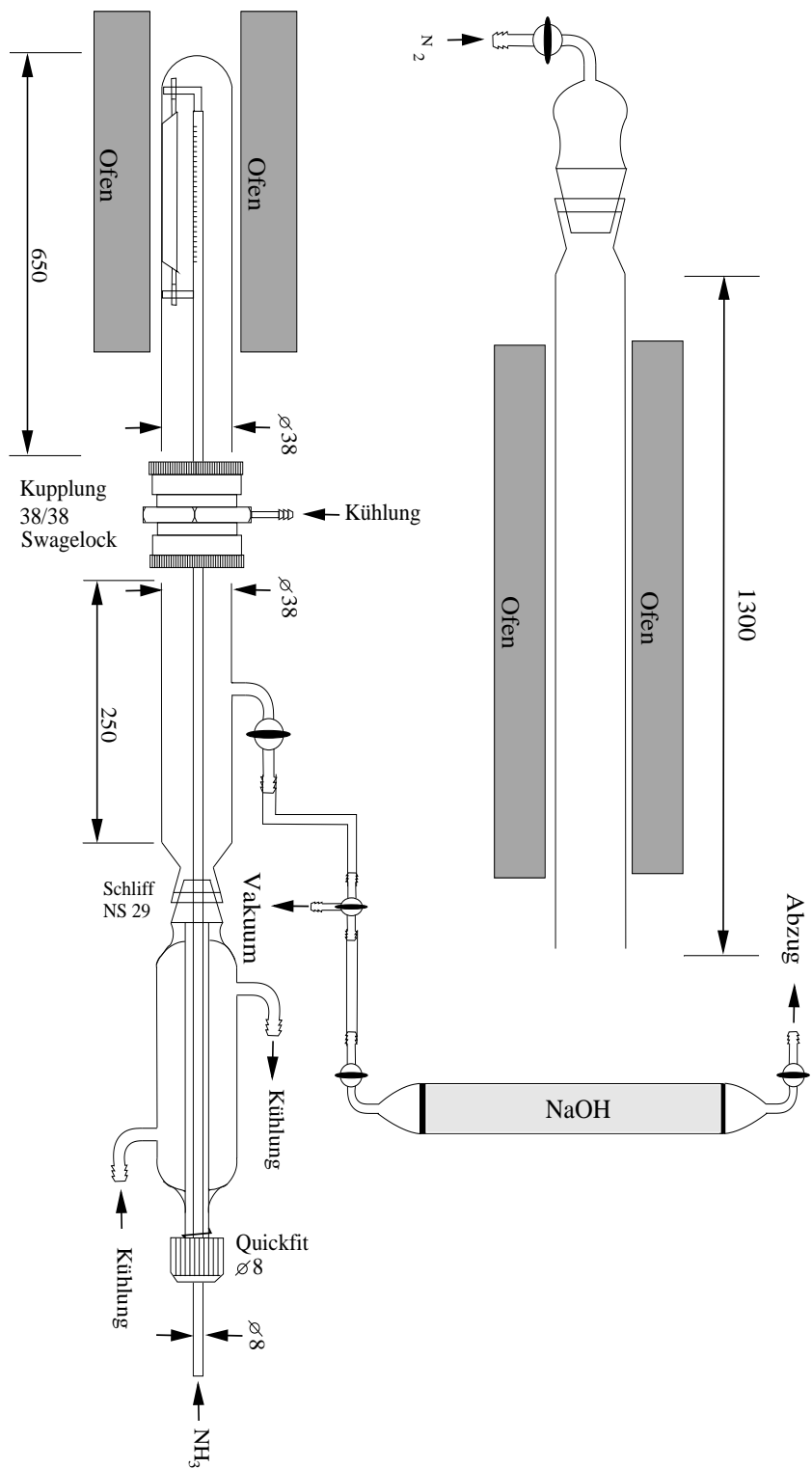


Abbildung 4.1: Apparatur zur Nitridierung von ZrO_2

4.3 Physikalisch-chemische Untersuchungen

4.3.1 In situ-Röntgendiffraktometrie an Pulvern

Die röntgenographischen in situ-Untersuchungen wurden auf einem Diffraktometer Kristalloflex D5000 der Firma Siemens in Θ/Θ Geometrie in Reflexion durchgeführt. Die Röntgenquelle war zusätzlich mit einem Göbelspiegel der Firma Bruker AXS ausgestattet, der die verwendete $\text{CuK}\alpha$ Strahlung parallelisiert. Das verwendete Diffraktometer war mit einem ortsempfindlichen Detektor der Firma Braun ausgerüstet, der über einen Öffnungswinkel von 6° detektiert. Als Heiz- und Reaktionskammern wurden Kammern der Firma Bühler (HDK S1, HDK 2.4) und eine Kammer der Firma Paar (XRK) eingesetzt. In den beiden erstgenannten Kammern dient ein Platinblech mit den Abmessungen $0,15 \times 1 \times 50$ mm als Heizung. In letztgenannter Kammer erfolgt die Erwärmung der Probe in einem Ofen.

4.3.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Untersuchungen von ex situ erzeugten Proben, wurden auf einem Röntgendiffraktometer Kristalloflex D5000 der Firma Siemens in $\Theta/2\Theta$ Geometrie in Transmission durchgeführt. Ein primärseitig angebrachter Monochromator eliminiert den $\text{CuK}\alpha_2$ -Anteil der verwendeten Strahlung. Die Detektion erfolgte mit einem Szintillationszähler. Die Proben wurden fein verrieben mit Schliff-Fett auf einer aluminiumbeschichteten Mylar-Folie fixiert. Während der Messung wurde die Probe mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 15 U/min gedreht.

4.3.3 In situ-Elektronenmikroskopie

In situ elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden auf einem Transmissionselektronenmikroskop Philips EM430 angefertigt. Das Mikroskop war zusätzlich mit einer in situ-Zelle ausgestattet, welche es erlaubt bei einem Gasdruck bis 10 Torr zu arbeiten. Das Mikroskop liefert bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV eine Auflösung von bis zu 0,2 nm. Als Elektronenquelle dient eine LaB_6 Glühkathode. Die Detektion kann wahlweise über einen Fluoreszenzschirm, optischem Film, Fernseh- oder CCD-Kamera erfolgen. Zusätzlich war das Mikroskop mit einem GATAN Imaging Filter (GIF) ausgestattet. Dieses ermöglicht die Aufnahme energiegefilterter Beugungs- und Abbildungsaufnahmen. Das

GIF kann als EELS-Spektrometer eingesetzt werden. Als Probenhalter kamen Heizhalter mit einer oder zwei Drehachsen der Firma Philips zum Einsatz. Die Heizung ist bei diesen Haltern so ausgelegt, dass durch eine kleine Heizwendel die Umgebung der Probe auf eine Temperatur von maximal 1200 °C aufgeheizt werden kann. Die Gasversorgung erfolgt aus einem ca 1 l fassenden Behälter in dem auch verschiedene Gase gemischt werden können.

4.3.4 Hochaufgelöste Elektronenmikroskopie

Die hochaufgelösten Aufnahmen wurden auf einem Elektronenmikroskop JEM 4000EX der Firma JEOL durchgeführt. Dieses Mikroskop zeigt bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV eine Ortsauflösung von 0,17 nm. Als Elektronenquelle dient ein LaB₆-Glühkathode. Als Detektionssystem kann wahlweise ein Fluoreszenzschirm, ein optischer Film oder eine Fernsehkamera eingesetzt werden. Das Mikroskop ist mit einem Probenhalter, der in zwei Ebenen gedreht werden kann, ausgestattet.

Weitere hochaufgelöste Untersuchungen wurden auf einem Transmissionselektronenmikroskop CM 200-FEG der Firma Philips ausgeführt. Als Elektronenquelle dient eine Schottky Feldemissionsquelle. Das Mikroskop erreicht bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV eine Ortsauflösung von 0,25 nm. Als analytische Ausstattung war an dem Mikroskop zusätzlich ein DigiPEELS-Spektrometer der Firma GATAN und ein fensterloser EDX Detektor angebracht. Die Detektion erfolgt wahlweise über einen Fluoreszenzschirm, einen optischen Film, eine Fernseh- oder eine CCD-Kamera. Als Probenhalter kamen Halter mit einer oder mit zwei Drehebenebenen der Firma GATAN zum Einsatz.

4.3.5 EELS- und EDX-Spektren

Die EELS- bzw. EDX-Spektren wurden auf einem STEM HB-501 der Firma Vakuum Generators durchgeführt. Das Mikroskop zeigt bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV eine Ortsauflösung von 0,5 nm und ist mit einer kalten Feldemissionsquelle ausgestattet. Als Detektionssystem dient eine Fernsehkamera. Zusätzlich ermöglicht das Mikroskop mit einem DigiPEELS-Spektrometer der Firma GATAN und einem fensterlosen Oxford EDX Detector eine qualitative und quantitative Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Proben.

4.3.6 UV-Spektroskopie

Das Absorptionsspektrum der Probe wurde in diffuser Reflexion auf einem intensivierten Diodenarray-Spektrometer OSMA der Firma Spectroscopy Instruments aufgenommen. Hierbei wurde eine 3mm dicke Schicht der Probe entlang der Oberflächennormalen mit dem gesamten Spektrum einer 150W-Xenonlampe bestrahlt und das reflektierte Licht über einen Lichtleiter unter einem Winkel von 45° zur Oberflächennormalen detektiert. Als Referenz diente Magnesiumoxid.

Das Reflexionsspektrum $R(\lambda)$ der Probe wurde nach Gleichung 4.1 aus den von der Probe bzw. MgO reflektierten Intensitäten berechnet:

$$R_{\infty}(\lambda) = \frac{I_{\text{refl}}(\text{Probe})}{I_{\text{refl}}(\text{MgO})} \quad (4.1)$$

4.3.7 Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden von KBr-Presslingen mit einem Gitterspektralphotometer der Firma Perkin Elmer Modell 597 aufgenommen.

4.3.8 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektren wurden auf einem Spektrometer Spectra AA der Firma Varian aufgenommen.

4.4 Verwendete Rechenprogramme

- DIFFRAC-AT 3.1, EVA, Programmpaket zur Diffraktometersteuerung und Auswertung von Röntgendiffraktogrammen, Fa. Bruker AXS.
- ATOMS, Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen, Fa. SHAPE Software.
- DIAMOND, Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen, Fa. Crystal Impact.
- Corel Draw 8.0, Vektorgrafikprogramm, Fa. Corel.

- XFIG 3.2, Vektorgrafikprogramm, Supoj Sutanthavibul.
- GIMP 1.2.2, GNU Bildbearbeitungsprogramm, Peter Mattis und Spencer Kimball.
- ORIGIN 5.0, Programm zur Evaluation wissenschaftlicher Daten, Microcal Software Inc.
- POWDER CELL, Programm zur Berechnung von Röntgendiffraktogrammen aus Pulvern, W. Kraus, G. Nolze.
- ITO, Programm zur Indizierung von Röntgendiffraktogrammen aus Pulvern, Visser [47].
- TREOR, Programm zur Indizierung von Röntgendiffraktogrammen aus Pulvern, P.M.Werner [46].
- EXPO 2000, Programm zur Strukturlösung aus Röntgenbeugungsdaten von Pulvern, Sirware [57].
- GSAS, Version 2001, Generalized Structure Analysis Software, Programmpaket zur Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgendaten: Pulver nach Rietveld oder Einkristalldaten, A.C. Larson, R.B. Von Dreele, Los Alamos, (1994) .
- EXPGUI 1.5.1, Graphical User Interface zum Programmpaket GSAS, Brian Toby [54]
- NCEMSS, Programmpaket zur Multislicesimulation von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Beugungsbilder von Roor Killas.
- DIGITAL MICROGRAPH, Programm zur Visualisierung und Auswertung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Fa. GATAN.
- ES VISION, Soft- und Hardware zur Aquisition, Visualisierung und Evaluierung von elektronenmikroskopischen Aufnahme und Spektren, Fa. EmiSpec.
- QXRAY 0.01, bisher nicht veröffentlichtes Programm zur Visualisierung und Auswertung von Röntgendaten aus Pulvern, Dirk Nädele.

Kapitel 5

Zusammenfassung

5.1 In situ-Methoden

In der vorliegenden Arbeit wird über die Reaktionen von Zirkoniumdioxid und seinen Derivaten mit Ammoniak und Wasser berichtet. Die Methoden der in situ-Elektronenmikroskopie und der in situ-Röntgendiffraktometrie an Pulvern wurden genutzt um die Reaktionswege zu untersuchen. Daneben wurden andere Methoden der (Festkörper-) Analytik wie Elektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie an Pulvern, UV-Spektroskopie, Elektronen-Energieverlust Spektroskopie, energiedispersive Röntgenbeugung und Atomabsorptionsspektroskopie zur weiteren Untersuchung eingesetzt. Die Ergebnisse der in situ-Methoden lassen sich nicht direkt auf die Probenpräparation unter Laborbedingungen übertragen. Dennoch liefern die Untersuchungen wichtige Anhaltspunkte über den Verlauf von Reaktionen, die z.B. bei der Synthesepanung umgesetzt werden können. Hierbei wurde in beiden verwendeten in situ-Methoden die schrittweise Beobachtung der Änderung der Struktur bei Reaktionen zur Informationsgewinnung genutzt.

5.2 Reaktion von Y-TSZ mit Wasserdampf

Tetragonales mit 3 % Y_2O_3 teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid durchläuft in Gegenwart von Wasserdampf einen Alterungsprozess, bei dem die tetragonale Phase in die monokline übergeht. Dieser Prozess ist bei Temperaturen zwischen 100 und 250 °C beschleunigt. Zur in situ-Untersuchung der Umsetzung von Y-TSZ in überhitztem Wasserdampf wurde eine neue Apparatur entwickelt. Umsetzungen unter einem Wasserdampfdruck von 1,6 bar und

bei einer Temperatur von 140 °C zeigen, dass sich dieser Prozess durch einen Zuschlag von 0,25 % Al_2O_3 deutlich verlangsamen lässt. Eine kinetische Untersuchung ergibt für die nicht mit Al_2O_3 dotierte Probe eine Geschwindigkeitskonstante der Phasenumwandlung von $k(413\text{K}) = 0,122$. Bei einer zusätzlichen Dotierung mit 0,25 % Al_2O_3 vermindert sich diese auf $k(413\text{K}) = 0,00868$. In beiden Fällen wird der Verlust von Y^{3+} aus der Struktur als Ursache für die Phasenumwandlung angenommen. Bei den untersuchten Proben liegt die Menge an herausgelöstem Y^{3+} in der gleichen Größenordnung. Die nicht mit Al_2O_3 dotierte Probe zeigt nach der Behandlung im Wasserdampf im IR-Spektrum starke Banden im Energiebereich der Metall-Sauerstoffschwingungen, die bei der dotierten Probe nicht beobachtet werden können.

5.3 Kristallisation von $\text{Zr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$

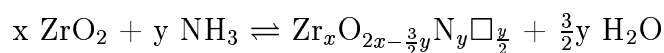
In situ-Untersuchungen zur Kristallisation von mit 5 % Mn(IV) dotiertem Zirconiumdioxid ergeben einen Kristallisationsmechanismus, der dem des Keimbildungs und Keimwachstums Mechanismus entspricht. Die kinetische Auswertung der in situ-Röntgendiffraktometrischen Messungen ergibt eine empirische Aktivierungsenergie von $E_A = 193,293 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Zeitaufgelöste, hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen den Mechanismus.

5.4 Kristallisation von ZrO_2 aus Zirkonsäure

Bei der thermischen Umsetzung von $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ findet man am Beginn des Kristallisationsprozesses aus der amorphen Ausgangssubstanz, sowohl bei der Untersuchung mit der in situ-Röntgendiffraktometrie an Pulvern, als auch bei der in situ-Elektronenmikroskopie die Entstehung der kubischen Phase des ZrO_2 . Mit fortlaufender Temperatur und Zeit geht diese in die tetragonale Struktur über. Bei diesem Prozess nimmt die Reflexbreite ab, was auf ein Wachsen der Kristallite zurückzuführen ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung und/oder fortschreitender Zeit bildet sich die monokline Phase. Diese bleibt auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur stabil. Beide Untersuchungsmethoden zeigen den gleichen Verlauf der Reaktion, aber stark unterschiedliche Temperatur- und Zeitabhängigkeiten.

5.5 Umsetzung von $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ im Ammoniakstrom

Setzt man Zirkonsäure im Ammoniakstrom um, kommt es gemäß



zu einer Bildung von Zirconiumnitridoxiden. Bis zu einer Temperatur von 1100 °C (in situ-Röntgendiffraktometrie) bzw. 820 °C (in situ-Elektronenmikroskopie) ergibt sich der gleiche Verlauf, wie er bei der thermischen Umsetzung gefunden wird. Ab 820 °C wird bei der Elektronenmikroskopie eine kubische Phase gefunden, deren Beugungsbild keine weiteren Reflexe, die auf eine Überstruktur hinweisen, zeigt. Die Untersuchung mit Elektronen-Energieverlust Spektroskopie zeigt in der Probe die Gegenwart von geringen Mengen Stickstoff an. Die kubische Phase von ZrO_2 lässt sich durch die Dotierung mit Stickstoff stabilisieren.

In den in situ-Röntgenuntersuchungen entstehen bei einer Temperatur von 1100 °C Verbindungen mit Überstrukturen zum Fluorit-typ. Die erste beobachtete Struktur kann als $Zr_7O_{11}N_2$ identifiziert werden. Bei weiterer isothermer Umsetzung bilden sich weitere Phasen, die als $Zr_7O_8N_4$ und Zr_2ON_2 identifiziert werden können. Kühlt man die Probe im Ammoniakstrom ab, kehrt sich ab einer Temperatur von 800 °C die Reaktionsrichtung um.

Die Strukturen der gebildeten Zirconiumnitridoxide zeigen einen engen strukturellen Zusammenhang. Ihre Strukturen leiten sich alle vom Fluorit-Typ als Basisstruktur ab. Bei der Substitution von O^{2-} durch N^{3-} entstehen Fehlstellen. Diese Überstrukturen zeigen eine enge Verwandtschaft zu den Zirconiumscandiumoxiden. Das Ausordnen dieser Fehlstellen bestimmt den jeweiligen Strukturtyp.

Zr_2ON_2 kristallisiert im Tl_2O_3 -Typ in der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}$ mit der Gitterkonstanten $a = 1013,13$ pm. Die Elementarzelle entspricht einer Verdoppelung der Fluoritbasis in alle drei Raumrichtungen, wobei jeweils entlang einer der vier Raumdiagonalen der Fluoritzellen die Sauerstoffplätze nicht besetzt sind. Die Sauerstoff und Stickstoffatome sind auf den Anionengitterplätzen statistisch verteilt.

$Zr_7O_8N_4$ kristallisiert isostrukturell zu $Zr_3Sc_4O_{12}$ in der hexagonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den Gitterkonstanten $a = 953,17$ pm und $c = 883,89$ pm. Es findet sich ein Ordnungsprinzip, bei dem sich die Fehlstellen in Bevan Clustern parallel zur c-Achse anordnen. Ein Ausordnen der Stickstoff- und Sauerstoffatome konnte nicht gefunden werden, jedoch kann diese auch nicht ausgeschlossen werden.

Für $Zr_7O_{11}N_2$ wird die gleiche Struktur wie für $Zr_{10}Sc_4O_{26}$ erwartet. Hier ist die Konzentration an Fehlstellen noch weiter vermindert. Die Fehlstellen ordnen sich ebenfalls in Bevan Clustern an.

Literaturverzeichnis

- [1] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-NewYork (1985).
- [2] C. J. Howard, R. J. Hill, J. Mater. Sci., **26**, 127 (1991).
- [3] R. C. Garvie, J. Phys. Chem., **82(2)**, 218 (1978).
- [4] A. H. Heuser, M. Rühle in Advances in Ceramics, **Vol. 12**, Am. Chem. Soc (1984).
- [5] F. F. Lange, G. I. Dunlop, B. I. Davis, J. Am. Ceram. Soc., **69(3)**, 273-40 (1986).
- [6] Römpp Lexikon Chemie, Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz, 10 Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1999).
- [7] S. Srinivasan, in Fuel Cell Systems, Plenum Press New York, **Sec. 2**, 5 (1993).
- [8] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [9] Dissertation Wolfram Weber, Universität Tübingen (1996).
- [10] D. K. Smith, H. W. Newkirk, Acta Cryst., **18**, 983 (1965).
- [11] W. W. Barker, F. P. Bailey, W. Garrett, J. Solid State. Chem., **7**, 448-453 (1973).
- [12] H. Horiuchi, A. J. Schulz, P. C. Leung, J. M. Williams, Acta Cryst. Sect. B, **39**, 367-372 (1984).
- [13] <http://www.otto-gmbh.de/deutsch/index.html>
- [14] http://www.anton-paar.com/en/_xr/products/xrkb.htm.
- [15] R. Sharma, K. Weiss, Microscopy Research and Technique, **42**, 270-280 (1998).
- [16] M. Morinaga, H. Adachi, M. Tsukuda, J. Phys. Chem. Solids, **44**, 301 (1983).

- [17] Smith, Cline, J. am. ceram. Soc, **45**, 249-50 (1962).
- [18] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Cryst., Sect B, **25**, 925 (1969).
- [19] D. K. Smith, H. W. Newkirk, Acta Cryst., **18**, 983 (1965).
- [20] E. Elphinstone, A. Hendry, Proceedings 45 „Fabrication Technology”, 15 (1989).
- [21] A. Hellwig, A. Hendry, J. Mater. Sci., 29, 4686-93 (1994).
- [22] K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki, Solid State Ionics, **3/4**, 489 (1981).
- [23] T. Sato, M. Shimada, J. Am. Ceram. Soc., **67 [10]**, 213 (1984).
- [24] F. F. Lange, G. L. Dunlop, B. I. Davis, J. Am. Ceram. Soc., **69[3]**, 237-40 (1986).
- [25] R. C. Garvie, R. H. J. Henink, R. T. Pascoe, Nature (London), **258**, 703 (1975).
- [26] D. L. Porter, A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **60**, 183 (1977).
- [27] G. G. Scott, J. Mater. Sci., **10**, 1527 (1975).
- [28] Rudolf Allmann, „Röntgen-Pulver-Diffraktometrie”, Verlag Sven von Loga, Köln (1994).
- [29] Gerd Wedler, „Lehrbuch der physikalischen Chemie”, Verlag Chemie (1982).
- [30] A. Clearfield, Inorg. Chem, **3**, 146 (1964).
- [31] R. Sharma, Proc 12th Int. Congr. Electron Microscopy, **4**, 824 (1990).
- [32] A. El-Shanshoury, V. A. Rudenko, J. A. Ibrahim, J. Am. Ceram. Soc, **53[4]**, 264 (1970).
- [33] A. H. Heuser, M. Rühle in Advances in Ceramics, **Vol. 12**, Am. Chem. Soc (1984).
- [34] A. Putnis, Introduction to Mineral Sciences, Cambridge University Press (1992).
- [35] Chen, Chiao in Advances in Ceramics, **Vol. 12**, Am. Chem. Soc (1984), S. 33.
- [36] E. Bischoff, M. Rühle, J. Am. Ceram. Soc., **66[2]**, 123 (1983).
- [37] B. A. Bilby, A.G. Crocher, Proc. R. Soc. London, Serie[A], **268**, 240 (1965).
- [38] J. C. Gilles, R. Collonques, C. R., **254**, 1084 (1962).

- [39] J. C. Gilles, Bull. Soc. Chim. Fr., **325.11**, 2118 (1962).
- [40] M. R. Thornber, D. J. M. Bevan, Acta Cryst Sect. B, **24**, 1183 (1968).
- [41] C. N. R. Rao, J. Gopalkrishnan, New Directions in Solid State Chemistry, Cambridge University Press, 2. Aufl., 255f (1997).
- [42] M. Lerch, J. Am. Ceram. Soc., **79(10)**, 2641 (1996).
- [43] EVA, Programmpaket zur Evaluierung von Röntgendiffraktogrammen, Bruker AXS, 1999.
- [44] E. Füglein, R. Hock, M. Lerch, Z. Anorg. Allg. Chem., **623**, 304 (1997)
- [45] S. J. Clarke, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky, J. Solid State Chem., **146**, 399-405 (1999).
- [46] P.M. Werner, Z. Krist., **120**, 375-87 (1969).
- [47] Visser, J. Appl. Cryst., **2**, 89 (1969).
- [48] ICDD, Powder Diffraction File, 1 - 48 plus 70-85 (1998).
- [49] A. C. Larson, R. B. VonDreele, GSAS, General Structure Analysis System, LANL, Vers. Feb 2001 f. Linux Systems.
- [50] A. Le Bail, Mater. Res. Bull., **23**, 447 (1998).
- [51] Bartram S. F., Inorg. Chem., **5**, 749 (1966).
- [52] A. L. Ivanovski, M. Zainullina, S. V. Okatov, J. Struct. Chem., **41(4)**, 553 (2000).
- [53] Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. Optik, Walter de Gruyter, 9. Aufl. (1993).
- [54] B. H. Toby, J. Appl. Cryst., **34**, 210 (2001).
- [55] BRUKER AXS, Informationsblatt „Göbel Mirrors for Parallel-Beam Conditions“ (1998).
- [56] G. van Tendeloo, G. Thomas, Acta Metall., **31**, 1611 (1983).
- [57] A. Altomare, M. C. Burla, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, J. Appl. Cryst. **32**, 339-340 (1999).

Anhang A

Beugungsdaten

A.1 Zr_2ON_2

H	K	L	d[Å]	F^2_{obs}	F^2_{calc}	I/I ₀ [%]
2	2	0	5,065	0	1295	0
2	1	1	4,136	19690	19990	12,28
2	2	0	3,582	0	8,856	0
2	2	2	2,924	970300	972500	100
3	1	2	2,707	1096	817,9	0,28
4	0	0	2,532	463300	463200	26,73
4	1	1	2,388	26680	26550	5,46
4	0	2	2,265	10810	9602	0,99
3	3	2	2,160	36400	34130	6,07
4	2	2	2,068	10340	6939	1,58
4	1	3	1,986	31650	29250	4,46
5	1	2	1,849	38030	35100	5,36
4	4	0	1,791	70470	67870	40,28
4	3	3	1,737	22780	22060	2,45
4	4	2	1,688	57,85	49,13	0,058
6	0	0	1,688	22180	18790	0,563
6	1	1	1,643	35950	36490	3,47
5	2	3	1,643	10180	10330	0,98
5	3	2	1,643	8523	8649	0,82
6	0	2	1,601	11220	12080	0,51
5	4	1	1,563	28970	28190	2,53

Tabelle A.1: Reflexliste für Zr_2ON_2

A.2 $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$

H	K	L	d [Å]	F^2_{obs}	F^2_{calc}	I/I ₀ [%]
1	0	1	6,033	0	0,0007	0
1	1	0	4,766	2564	4244	0,79
1	0	-2	3,90	5589	6205	1,15
2	0	-1	3,739	3429	3370	0,65
2	0	2	3,016	5974	4841	0,73
0	0	3	2,946	347600	346200	13,59
2	1	1	2,942	318200	320100	37,22
3	-1	1	2,942	14,75	14,84	0,017
3	0	0	2,751	5890	3650	0,60
2	1	-2	2,548	142500	174000	12,44
3	-1	-2	2,548	65,30	64,35	0,05
1	1	3	2,506	3322	2777	0,28
1	1	-3	2,506	18470	15440	1,56
2	2	0	2,383	3185	3729	0,24
3	1	-1	2,216	14100	9719	0,93
4	-1	-1	2,216	7414	5110	0,49
1	0	4	2,135	30200	16020	1,84
4	-1	2	2,033	4,5	4,1	0
3	1	2	2,033	19850	18160	1,09
3	0	3	2,011	21830	18500	1,18
3	0	-3	2,011	1832	1552	0,09
4	0	1	2,01	15530	13460	0,84
2	0	-4	1,948	16670	16910	0,84
4	0	-2	1,869	4984	1432	0,23
2	2	3	1,853	56	46	0,02
2	2	-3	1,853	1023	843,6	0,04

Tabelle A.2: Reflexliste für $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$

H	K	L	d [Å]	F^2_{obs}	F^2_{calc}	I/I ₀ [%]
3	2	1	1,852	3094	2449	0,14
5	-2	1	1,852	10000	7918	0,45
2	1	4	1,803	24440	23680	10,58
3	-1	4	1,803	5924	5741	0,25
4	1	0	1,801	458,7	443,7	0,01
5	-1	0	1,801	280800	271600	12,14
5	-2	-2	1,740	20630	18260	0,83
3	2	-2	1,741	22470	19900	0,90
1	0	-5	1,728	11000	10460	0,44
2	0	5	1,625	2693	3361	0,09
5	0	-1	1,623	3416	3900	0,12
4	-1	-4	1,590	15940	15750	0,54
3	1	-4	1,590	12170	12030	0,41
3	3	0	1,589	7523	6997	0,25

Tabelle A.3: Fortsetzung der Reflexliste für $Zr_7O_8N_4$

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, J. Ihringer, S. Kemmler-Sack, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, H.-J. Meyer, M.E. Maier, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, W. Prandl, B. Rieger, A. Rieker, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, H.-U. Siehl, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller.

Lebenslauf

Geburtstag	18.04.1968
Geburtsort	72622 Nürtingen
Eltern	Günter Nädele Ingeborg Nädele geb. Schlotterbeck
Familienstand	verheiratet mit Christine Brigitte Breit
1974 - 76	Grund u. Hauptschule Beuren
1976 - 78	Grund u. Hauptschule Bisingen
1978 - 85	Allg. Gymnasium Hechingen
1985 - 88	Technisches Gymnasium Balingen
Mai 1988	Allgemeine Hochschulreife
1988 - 90	Zivildienst beim BUND Balingen
1990	Beginn des Chemiestudiums an der Eberhard - Karls - Uni- versität Tübingen
1993	Vordiplom
November 1997	Mündliche Diplomprüfung
Dez. 1997 - Juni 1998	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. E. Schweda am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: „Thermolyse und Ammonolyse komplexer Cyanide von Fe(II) und Mo(IV)„
Juli 1998 - Mai 2002	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. E. Schweda am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: „In situ-Elektronenmikroskopie und -Elektronenbeugung: Die Reaktionen des Zirconiumdioxids mit Wasser und Ammo- niak„
Jan. 1999 - Dez. 1999	Aufenthalt im Center for Solid State Science, HREM Facility, Arizona State University, Tempe, AZ.
seit Jan. 1999	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Assistent in den anorgani- schen Praktika und im Wahlpflichtfach Strukturchemie
Jan. 1999 - Dez 1999	Research Scholar und Faculty Research Associate am CSSS der Arizona State University, Tempe, AZ.
seit SS 2001	Lehrbeauftragter an der Fachhochschule für Technik, Esslin- gen.