

**IN SITU UNTERSUCHUNG DER
NITRIDIERUNG VON β UND δ
ZIRCONIUM-SCANDIUM-OXIDEN**

Dissertation

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

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften**

2007

**vorgelegt von
N.J. Martinez Meta**

Tag der mündlichen Prüfung: 11.05.07

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| Dekan: | Prof. Dr. Lars Wesemann |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. Eberhard Schweda |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle |

Die Vorliegende Arbeit wurde von Januar 2004 bis am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Schweda.

Für die interessante Aufgabenstellung, die Unterstützung in allen Belangen der Arbeit, die ständige Diskussionsbereitschaft und die großzügige Freiheit bei der Bearbeitung des Themas.

und Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle.

für seine Unterstützung.

DANK

Allen Kolleginnen und Kollegen insbesondere Steffi Meyers und Jens Kaiser möchte ich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima danken.

Den Arbeitskreisen von Prof. Strähle und Prof. H.J. Meyer für ihre Freundschaft und Hilfe bei der Erledigung von gelegentlichen Problemen.

H.J. Kolb für die Thermogravimetriemessungen.

Frau Raus für die Hilfe in allen Verwaltungsangelegenheiten und mehrere sympathische Unterhaltungen.

Herrn Willi Kappler für die Hilfe bei Softwareproblemen .

Den Mitarbeitern der Metallwerkstatt, der Glasbläserei und Herrn Dipl. Ing. K. H. Ableitner für die Unterstützung bei der Erledigung von technischen Problemen.

Herrn Prof. Dr. Boysen für die Neutronenmessungen.

Herrn Prof. Dr. Chassé für die XPS, und Raman-Messungen.

Herrn. Prof. Dr. Lerch für die Stickstoff- und Sauerstoff-Messungen.

Herrn Dr. Wischert für viele Anregungen und Vorschläge zu Arbeitsabläufen sowie Angelika Ehmman und Elke Niquet für ihre Freundschaft und die sehr netten Anregungen.

All meinen Kollegen, die ich während meines Aufenthalts in der Bundesrepublik Deutschland kennengelernt habe.

Die Folgende Dissertation ist María Jesús Martínez Cordero, Francis, meinen Eltern Geschwistern, Schwiegereltern, und Familienangehörigen gewidmet, die zum erfolgreichen Abschluss meiner Promotion beigetragen haben.

"Mi querida Venezuela que adoro sobre todas las cosas".

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Francis', written in a cursive style.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Das Zirconiumdioxid , Eigenschaften..	3
1.1.1. Polymorphismus des Zirconium-Oxids.	4
1.2. Kationische Stabilisierung mit Scandium.	4
1.2.1. Das System ZrO_2 - Sc_2O_3	4
1.2.2. Eigenschaften des Zirconium-Scandium-Systems	6
1.2.3. Koordinationdefekt in der Fluoritstruktur	7
1.2.4. Struktur von $Zr_{10}Sc_4O_{26}$	8
1.2.5. Struktur von $Zr_3Sc_4O_{12}$	9
1.2.6. Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}O_{18}$	10
1.2.7. Stammbaum Symmetriebeziehungen	12
1.3. Zirconium-Oxid-Nitride und Nitride	13
1.3.1. Struktur von $Zr_7O_8N_4$	14
1.3.2. Struktur von $Zr_7O_{11}N_2$ und $Zr_7O_{9,5}N_3$	14
1.3.3. Struktur Zr_2ON_2 (γ -Phase)	14
1.3.4. Struktur ZrN	15
2. Ergebnisse	17
2.1. Untersuchung der Reaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ mit NH_3	17
2.2. Darstellung und Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$	22
2.2.1. $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$	22
2.2.2. $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$	22
2.2.3. Struktur Verfeinerung $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ / $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$	22
2.2.4. Beschreibung und Diskussion der Strukturen von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$	27
2.2.4.1. Röntgenbeugung	27
2.2.5. Beschreibung und Diskussion der Strukturen von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$	29
2.2.5.1. Röntgenbeugung	29
2.2.6. Elektronenmikroskopieuntersuchung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$	30
2.2.7. Zersetzungsreaktion $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ / $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ unter Luft	32
2.3. Darstellung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$	35
2.3.1. $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$	35
2.3.2. Strukturverfeinerung	35
2.3.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur	39
2.3.3.1. Röntgen und Neutronenbeugung	39
2.3.3.2. Energie dispersive Röntgenanalyse EDX	40
2.3.3.3. Ramanspektroskopie	42
2.3.3.4. Zersetzung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ unter Luft	43

2.4. Darstellung und Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$	47
2.4.1. $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$	47
2.4.2. Strukturverfeinerung	47
2.4.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur	50
2.4.3.1 Röntgenbeugung	50
2.4.3.2 Zersetzungsreaktion unter Luft und Raman-Analyse	51
2.5. Untersuchung der Reaktion von $Zr_3Sc_4O_{12}$ mit NH_3	53
2.6. Darstellung von $Zr_6Sc_8O_{15}N_6$	56
2.6.1. Strukturverfeinerung $Zr_6Sc_8O_{15}N_6$	56
2.6.2. Beschreibung und Diskussion der Struktur	59
2.6.2.1. Röntgenbeugung. und TG/DTA – Analyse	59
2.7. Darstellung von $Zr_3Sc_4N_8$	60
2.7.1. $Zr_3Sc_4N_8$	60
2.7.2. Strukturverfeinerung $Zr_3Sc_4N_8$	60
2.7.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur von $Zr_3Sc_4N_8$	64
2.7.3.1 Zersetzungsreaktion von $Zr_3Sc_4N_8$ unter Luft.	64
3. Experimentaler Teil	66
3.1. Verwendete Ausgangsmaterialien	66
3.2. Grundlage	66
3.2.1. In situ polymerisierter Komplex	69
3.2.2. Polymer Komplex	71
3.2.3. Sol Gel Methode	72
3.3. Synthesis von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$	73
3.3.1. In situ polymerisierter Komplex	74
3.3.2. Polymer Komplex	78
3.3.3. Sol Gel Methode	81
3.4. Synthese von $Zr_3Sc_4O_{12}$	84
4. Analytischer Teil	87
4.1. Zeit- und Temperatur aufgelöste in situ Röntgenbeugung	87
4.2. Neutronbeugung	88
4.3. Heißgasextraktion (N_2/O_2 Bestimmung)	90
4.4. TG/DTA	90
4.5. EDX	91
4.6. Ramanspektroskopie	92
4.7. Nitridierungsanlage	93
Zusammenfassung	95
Literaturverzeichnis	98
Anhang	102

Kapitel 1

Einleitung

1.1. Das Zirconiumdioxid, Eigenschaften [1].

Zirconiumdioxid (ZrO_2) hat in den letzten Jahren als Keramik zunehmende Bedeutung erlangt wegen

- hoher Bruchzähigkeit
- Wärmedehnung (ähnlich Gusseisen)
- höchste Biegebruch- und Zugfestigkeit,
- hohe Verschleißbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit,
- niedrige Wärmeleitfähigkeit,
- Sauerstoffionenleitfähigkeit und
- sehr gute tribologischer Eigenschaften (sehr gut für Gleitpaarungen geeignet).

Zirconiumdioxid tritt in monokliner, tetragonaler und kubischer Kristallmodifikation auf. Dicht gesinterte Bauteile lassen sich in der kubischen und/oder tetragonalen Kristallmodifikation herstellen. Um die kubische Kristallmodifikation zu stabilisieren, müssen dem ZrO_2 Stabilisatoren in Form von Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO) oder Yttriumoxid (Y_2O_3) zugesetzt werden, gegebenenfalls kommen auch Cerdioxid (CeO_2), Scandiumoxid (Sc_2O_3) oder Ytterbiumoxid (Yb_2O_3) als Stabilisatoren zum Einsatz.

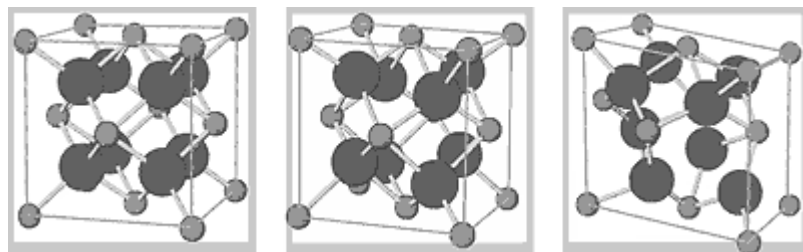


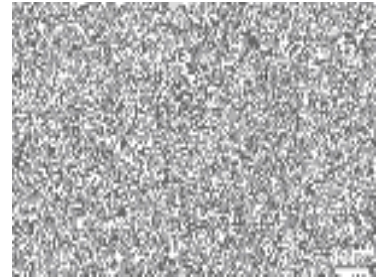
Abbildung 1.1.
Zirconiumdioxid; kubisches, tetragonales und monoklines Kristallgitter helle Kugeln = Zr dunkle Kugeln = O

Bei **vollstabilisiertem Zirconiumdioxid (FSZ – fully stabilized zirconia)** bleibt durch den Einbau von Fremdoxiden in das Kristallgitter die kubische Hochtemperaturstruktur auch nach dem Abkühlen erhalten. Der für den technischen Einsatz störende Volumensprung findet beim

FSZ nicht statt.

Das **teilstabilisierte Zirconiumdioxid (PSZ – partly stabilized zirconia)** hat große technische Bedeutung. Hier liegt bei Raumtemperatur eine grobe kubische Phase mit tetragonalen Bereichen vor, die durch geeignete Prozessführung oder Anlassprozesse in ihrem Zustand metastabil erhalten wird. Dadurch wurde eine Umwandlung in die monokline Phase verhindert und das Gefüge „vorgespannt“, was mit einer Festigkeits- und Zähigkeitssteigerung verbunden ist.

Abbildung 1.2. Gefüge von teilstabilisiertem Zirconiumdioxid (PSZ) [1].



Beim **polykristallinem tetragonalen Zirconiumdioxid (TZP – tetragonal zirconia polycrystal)** wird durch die Verwendung von extrem feinen Ausgangspulvern und Anwendung von niedrigen Sinteremperaturen ein sehr feinkörniges Gefüge erreicht. Dieses Material zeichnet sich wegen seines extrem feinen Gefüges (Korngröße < 100 nm) und der metastabilen tetragonalen Struktur durch außerordentlich hohe mechanische Festigkeit von bis über 1.500 MPa aus.

Die sehr fein ausgebildete tetragonale Phase im PSZ und im TZP zeigt ein einzigartiges Phänomen im Bereich der Hochleistungskeramik: Die Umwandlung der tetragonalen Phase in die monokline kann durch Druck gehemmt werden. Bei Druckentlastung, z. B. durch Rissspitzen oder Zugeigenspannungen, tritt dann die Umwandlung auf. Die druckgesteuerte Volumenzunahme bei der Kristallphasenumwandlung schließt Risse, verlangsamt oder verzweigt sie. Dieses Verhalten wird als Umwandlungsverstärkung technisch genutzt. Sie führt bei PSZ- und vor allem aber TZP-Keramiken zu extrem hoher Bauteilfestigkeit, welche in Abhängigkeit von der Stabilisierung für maximale Anwendungstemperaturen zwischen 600 °C und 1.100 °C genutzt werden kann. Zirconiumdioxid wird daher bevorzugt für mechanisch hoch belastbare Komponenten eingesetzt.

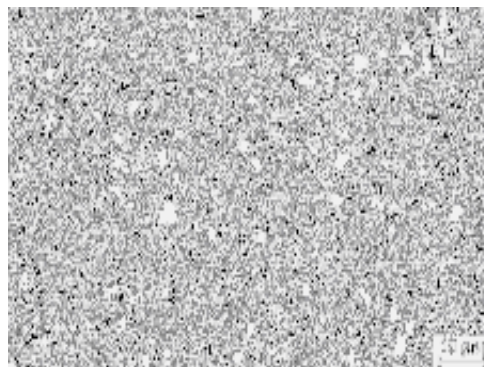


Abbildung 1.3. Gefüge von polykristallinem tetragonalen Zirconiumdioxid (TZP) [1].

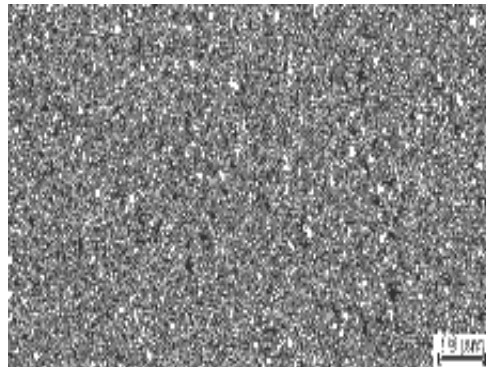
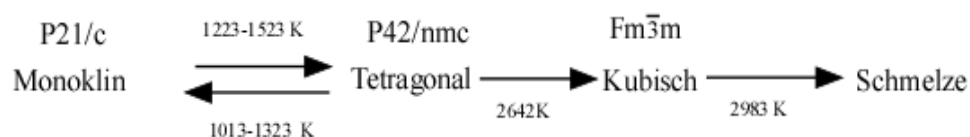


Abbildung 1.4. Nanogefüge von polykristallinem tetragonalen Zirconiumdioxid (TZP) [1].

Eine weitere werkstoffspezifische Eigenschaft von ZrO_2 ist seine Sauerstoffionenleitfähigkeit. Dieses Phänomen wird zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken genutzt. So besteht z. B. die so genannte Lambdasonde für die Abgasregelung von Benzinmotoren aus Zirconiumdioxid.

1.1.1. Polymorphismus des Zirconium- Oxids (ZrO_2).

Es ist bekannt, dass die ZrO_2 Struktur verschiedene Phasenübergänge zwischen Raumtemperatur und 2642 K aufweist. Dieses Verhalten wurde von verschiedenen Autoren behandelt und die folgenden Temperaturen für die Phaseübergänge gefunden [2].



Bei sehr hohen Temperaturen, 2370°C bis zum Schmelzpunkt (2680°C) findet man die Fluorit Struktur des Zirconiumdioxids (k- ZrO_2). Unterhalb von 2370°C schrumpft die Zelle entlang der Achsen. Es bildet sich eine tetragonale Elementarzelle (t- ZrO_2). Bei tieferer Temperatur nahe bei 1100°C verzerrt sich die Struktur weiter, wobei sich die Koordination des Zirconiums in der ersten Sphäre auf sieben erniedrigt. Es bildet sich die monokline Modifikation (m- ZrO_2), die die bei Raumtemperatur stabile Modifikation ist. In Tabelle 1.1 sind die Kristalldaten der Polymorphe des ZrO_2 wiedergegeben.

	m- ZrO₂	t- ZrO₂	k- ZrO₂
Gitterparameter/ pm	a = 524 , b = 526 , c = 537	a = 364, c = 527	a = 516
Winkel / °	$\beta = 80.5$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	P4 ₂ /nmc	$Fm\bar{3}m$

Tabelle 1.1. Kristallographische Daten des ZrO₂.

Die Phasenstabilität und ihre Abhängigkeit von der Partikelgröße wurde untersucht [3] und aus den Ergebnissen geschlossen, dass die Koordinationszahl des Zirconiums erniedrigt wird, wenn die Partikelgröße kleiner wird. Es wird ein sauerstoffdefizitäres Zirconiumdioxid gebildet, ZrO_{2- δ} ($0 < \delta < 1$).

Eine Untersuchung von Nanopartikeln des Zirconiumdioxids mit Synchrotronstrahlung enthüllt, dass die tetragonale Phase t-ZrO_{2- δ} ein Sauerstoffdefizit $\delta = 0.31(7)$ und monoklines m- ZrO_{2- δ} kein Sauerstoffdefizit besitzt. Der Phasenübergang monoklin/tetragonal, wie er in Nanokristalliten beobachtet wird hat also ursächlich mit einem Sauerstoffdefizit zu tun. Ein ähnliches Verhalten wird für den Übergang von der tetragonalen in die kubische stabilisierte Phase des ZrO₂ berichtet [3].

1.2. Kationische Stabilisierung mit Scandium.

1.2.1. Das System der Zirconium-Scandium-Oxide.

Durch Variation der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten sind auch bei gleicher Sc₂O₃ – Konzentration im ZrO₂ unterschiedliche Phasen zugänglich [4]. Vorhersagen sind nur unter Berücksichtigung von Zeit, Temperatur und Umwandlungspunkt möglich. Zusammengefasst ist dies in Abb.1.5. und Abb.1.6.

Die monokline Phase (α_1) [5] findet sich im Phasendiagramm bei niedrigem Sc-Gehalt. Ebenso erkennt man in der Abbildung 1.5. eine Hochtemperaturphase (α_2), die von Teufer [6] charakterisiert wurde. Die andere tetragonale Phase (α_2') besitzt eine verzerrte Fluorit-Struktur. Bei hohen Temperaturen findet man die kubische Fluoritphase (α_3), sowie die drei rhomboedrischen Phasen (β) [8]. (γ) [8] und (δ) [7].

Bei Raumtemperatur findet man die monokline Phase α_1 im Bereich zwischen 0,75-1,50 mol Prozent Sc₂O₃. Bei Raumtemperatur und ab 2,5-3,5 % Sc₂O₃ Gehalt lässt sich ein

Zweiphasengebiet aus monokliner und tetragonaler α_2 -Phase erkennen. Wird die Temperatur erhöht, erhöht sich die Konzentration der tetragonalen Phase.

Im Bereich 5,0-7,5 % Sc_2O_3 erscheint von Raumtemperatur bis 500 °C eine verzerrte tetragonale-Fluoritphase mit einer Spur monokliner Phase. Bei 700 °C bis 2400 °C ist die stabile Phase (α_2).

Im Fall einer Dotierung mit 6,25, 7,50 und 8,75% Sc_2O_3 erscheint bei Raumtemperatur die tetragonal verzerrte Fluorit-Struktur α'_2 . Der Phasen Übergang zu α_2 , der bei 6.25 % und 5% Sc_2O_3 vorkommt liegt bei der Dotierung mit 6,25 % bei deutlich höherer Temperatur. Im Bereich von 7,50 % findet kein Phasenübergang statt und bei 8.75% findet man den Übergang in die kubische Fluoritphase.

Bei Dotierungen mit 10,0 % Sc_2O_3 erscheint zunächst die β -Phase und bei 12,5 % liegt dann ausschließlich die rhomboedrische β -Phase vor.

Dotierungen mit Sc_2O_3 im Bereich 15-22,5 % ergeben die γ -Phase. Die bei höherer Temperatur einen Phasenübergang in eine kubische Struktur aufweist.

Das Phasendiagramm bei noch höherem Sc_2O_3 Gehalt ist in Abbildung 1.6 angegeben. Bei einem Mol Verhältnis zwischen 30% und 40% kommt die δ -Phase vor, die bis zu hohen Temperaturen (1500°C) beständig ist. Ein Phaseübergang in die kubische Fluorit-Struktur findet hier nicht statt.

Zwischen 45 % und 75 % Sc_2O_3 -Gehalt findet man zwei Phasen δ und ϵ , und das Zweiphasengebiet α_3 und ϵ oberhalb 42,5% Sc_2O_3 . Oberhalb 80 % Sc_2O_3 -existiert die kubische ϵ -Phase.

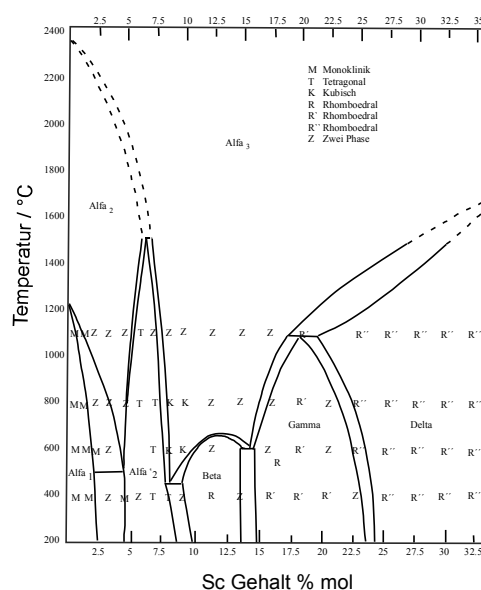


Abbildung 1.5. Gleichgewichtdiagramm des Zirkonium-Scandium Oxids

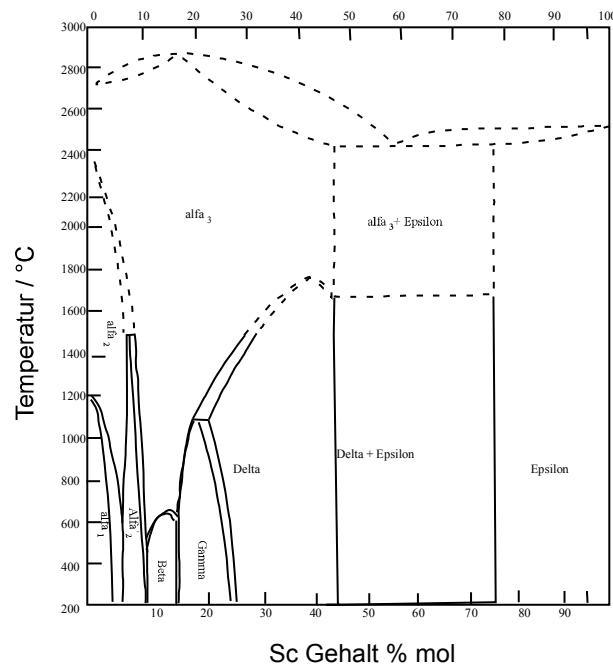


Abbildung 1.6. Zustandsdiagramm für Zirconium-Scandium Oxide.(höhere Konzentration)

1.2.2. Eigenschaften.

Dotiertes Zirconiumdioxid weist bessere Eigenschaften als undotiertes auf. Üblicherweise wird die Substitution von Zirconium mit Metallen wie Scandium, Yttrium und Cer durchgeführt. Mögliche Anwendungen ergeben sich für Brennstoffzellen [9,10,11], für Sauerstoffsensoren zur Steuerung von Verbrennungsprozessen [12], sowie bei der Verbesserung der mechanischen Festigkeit, des Thermoschock-Widertands und der optischen Eigenschaften [15] von Materialien [13], sowie bei der heterogenen Katalyse [14].

Für viele dieser Anwendungen sind die Partikelgröße, die Homogenität, die Kristallinität sowie die Oberflächengröße Parameter, um die Eigenschaften zu modifizieren. Zum Beispiel weisen Nanokristalle von Yttrium stabilisiertem Zirconiumdioxid bessere mechanische [16,17], thermische [18] und elektrische Eigenschaften auf, als Materialien, die konventionelle Partikelgrößen besitzen. Dotierte Scandium/Zirconiumoxide sind im Moment die keramischen Materialien an denen aufgrund ihrer hervorragenden elektrischen und mechanischen Eigenschaften ein gesteigertes Interesse besteht.

Hirano berichtet [18], dass heiß-isostatisch gepresstes Zirconium-Scandiumoxid ($(\text{ZrO}_2)_{0.965}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.035}$) eine hohe Bruchfestigkeit (Mittelwert ca.1770 MPa) und einen hohen Bruchwiderstand (ca. 5.6 Mpa m^{1/2}) besitzt. Scandium stabilisiertes Zirconiumdioxid mit einem Mol Verhältnis $(\text{ZrO}_2) / (\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 11:1 hat bei hoher Temperatur im Vergleich zum besten Ionenleiter, den es zurzeit gibt, eine gute Leitfähigkeit [20]. In der letzten Zeit fand man, dass das

Zirconium-Scandium Oxid (11/1) sehr gute Eigenschaften für Brennstoffzellen und Gas-Detektoren besitzt. [21,22,2].

1.2.3. Defekte in der Fluoritstruktur [23].

Das Konzept des Koordinationsdefekts wurde erst kürzlich von Bevan und Martin [24] zur Interpretation der fluoritverwandten Überstruktur der intermediären Praseodym- und Terbiumoxide benutzt. Danach besteht der Koordinationsdefekt aus einem Oktaeder, aufgebaut aus eckenverknüpften $OM_{4/8}$ Tetraedern, die einen $\square M_{4/8}$ – Tetraeder einschließen (\square symbolisiert eine Sauerstofffehlstelle). Diese Beschreibung eines Defekts in der Fluorit-Struktur soll in dieser Arbeit benutzt werden, um die einzelnen Strukturen zu beschreiben, die im System der Zirconium-Scandium-Oxide auftreten. In diesem Zusammenhang werden die Ordnungsphasen δ , γ und β nämlich $Zr_3Sc_4O_{12}$, $Zr_{10}Sc_4O_{26}$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ im folgenden Abschnitt diskutiert.

Die anionendefizitären fluoritverwandten Strukturen besitzen Anionen Fehlstellen sog. Punktdefekte. 1976 wurde das Konzept des koordinierten Defekts (Koordinationsdefekt) eingeführt, welcher die Relaxation der nächsten Umgebung der Fehlstelle mitberücksichtigt. Martin [25] argumentiert, dass die Fehlstellen (\square) keine unabhängige Existenz im Gitter haben, sondern eine starke Wechselwirkung mit den 6 benachbarten Sauerstoffatomen aufbauen. Das Ganze bildet eine oktaedrische Struktur, $\square O_6$ mit beträchtlicher thermodynamischer Stabilität aus. Anders betrachtet kann auch ein Oktaeder aus eckenverknüpften OM_4 Tetraedern als Koordinationsdefekt definiert werden. Dieser schließt dann ein Tetraeder $\square M_4$ ein (vgl. Abb.1.7.). Von weiterführendem Interesse ist die Konnektivität dieser Koordinationsdefekte in der Fluorit Struktur.

Da sich zwei unterschiedlich ausgerichtete OM_4 -Tetraeder in der Fluorit Struktur ($Fm\bar{3}m$) befinden, können die Koordinationsdefekte auf zwei mögliche Arten verknüpft werden. Nämlich mit gleicher Ausrichtung (in phase-Verknüpfung) und unterschiedlicher Ausrichtung (anti- phase Verknüpfung). In der Abbildung Abb.1.7. ist eine „in phase“ Verknüpfung zweier Koordinationsdefekte abgebildet. Der Separationsvektor zwischen den zwei Fehlstellen ist $1/2 \langle 211 \rangle_F$.

Eine antiphase Verknüpfung ist in Abb. 1.8. gezeigt. Die erste Möglichkeit einer solchen Verknüpfung ergibt sich mit einem Separationsvektor $1/2 \langle 111 \rangle_F$ zwischen den beiden Fehlstellen (Abb.1.8.a)

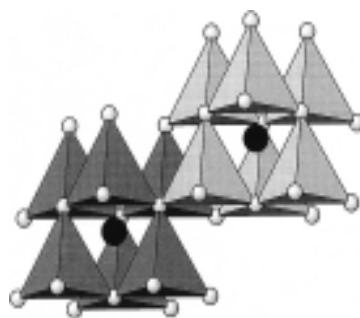

 $1/2\langle 211 \rangle_F$

Abbildung 1.7. Die $1/2\langle 211 \rangle_F$ -Typ in phase Verknüpfung der Koordinationsdefekte. Die O-Fehlstellen sind als Schwarze Kreise gezeigt.

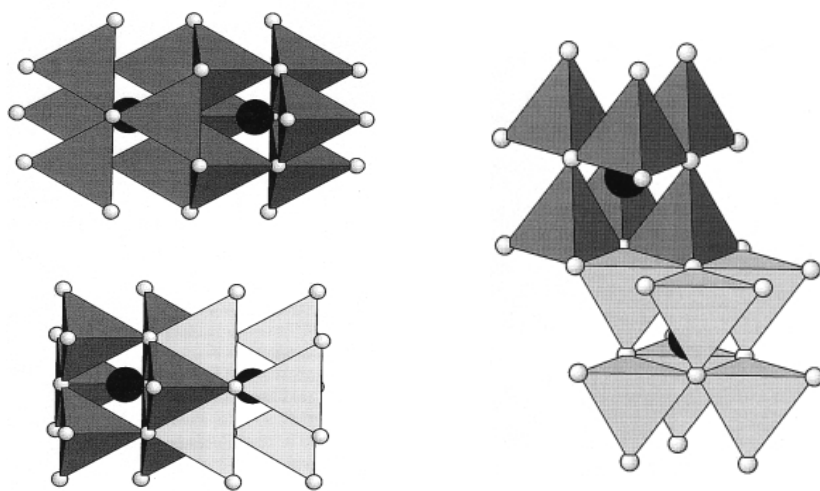
(a) $1/2\langle 111 \rangle_F$ (b) $1/2\langle 210 \rangle_F$

Abbildung 1.8. Die $1/2\langle 111 \rangle_F$ Verknüpfung von Koordinationsdefekten (anti-phase) (links) und die anti-phase Verknüpfung $1/2\langle 210 \rangle_F$ (rechts). Schwarze Kreise zeigen die Fehlstelle.

1.2.4. Die Gamma-Phase im Zirconium-Scandium-Oxid System ($Zr_{10}Sc_4O_{26}$) [23].

Die Gamma-Phase mit der Zusammensetzung $Zr_{10}Sc_4O_{26}$ besitzt eine rhomboedrische Struktur, in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und den Gitterparametern $a = 953,2$ pm und $c = 1444,2$ pm für die hexagonale Aufstellung. Abbildung 1.9 zeigt eine Projektion der Defektverteilung, wobei der Abstandsvektor der einzelnen Defekte dem Typ $1/2\langle 210 \rangle_F$, anti-phase entspricht. In der Abbildung 1.10 ist die Projektion entlang $[100]$ abgebildet (leicht verkippt, um Dreidimensionalität zu erreichen). Man erkennt hier die gewellten Sechsringschichten (Motivebenen) und ihre Stapelung A...A, B...B usw. Die anti-phase Verbindungen der Defekte

zwischen den Schichten sind recht lang und vom Typ $1/2\langle 310 \rangle_F$.

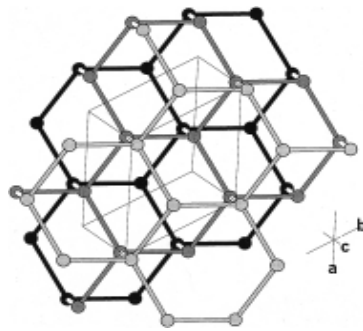


Abbildung 1.9. Die Projektion der Defektverteilung in der Gammaphase. Die drei Schichten aus gewellten Sechsringen (schwarz, dunkelgrau und hellgrau) zeigen die Verbindungen der Koordinationsdefekte. Die weißen Linien geben $1/2\langle 211 \rangle_F$ die anti-phase Konnektivitäten zwischen den Schichten (Motiv-Ebenen) wieder.

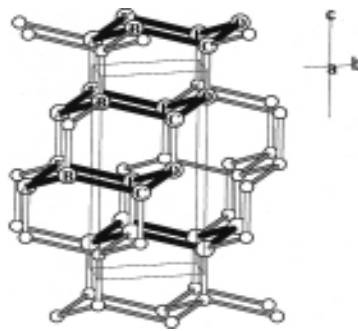


Abbildung 1.10. Die Projektion der Defektverteilung in der Gammaphase. Die drei Schichten aus gewellten Sechsringen (schwarz, dunkelgrau und hellgrau) zeigen die Verbindungen der Koordinationsdefekte. Die weißen Linien geben $1/2\langle 310 \rangle_F$ die anti-phase Konnektivitäten zwischen den Schichten (Motiv-Ebenen) wieder.

1.2.5. Die Delta-Phase im Zirconium-Scandium-Oxid Systems ($Zr_3Sc_4O_{12}$) [23].

$Zr_3Sc_4O_{12}$ besitzt ebenfalls eine rhomboedrische Struktur in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Diese ist isostrukturell mit Pr_7O_{12} [26] oder UY_6O_{12} , obwohl in dieser Struktur die Kationen nicht geordnet sind. Die Abbildung 1.11 zeigt ebenfalls entlang $[001]$ den Blick auf die hexagonalen Motivebenen. Die Verknüpfungen der Sechsecke sind ähnlich denen der gamma-Phase.

Abbildung 1.12 zeigt die Projektion senkrecht zu $[001]$ und man erkennt $1/2\langle 111 \rangle_F$ Vektoren, die die Defekte in verschiedenen Motivebenen verbinden.

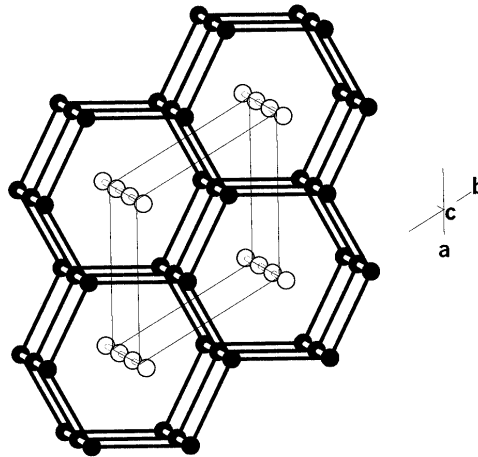


Abbildung 1.11. Die hexagonalen Motivebenen entlang [001] (leicht verkippt).

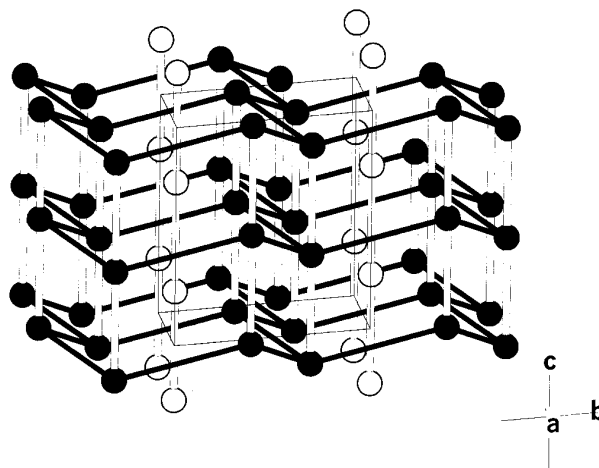


Abbildung 1.12. Verzerrte sechseckige Motivschichten (schwarz) parallel zu [100] mit den Defekt Konnektivitäten $1/2\langle 111 \rangle_F$ anti-phase.

1.2.6. Die Beta-Phase im Zirkonium-Scandium-Oxid System $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ [8].

Die Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ wurde 2003 bestimmt und die Defektverteilung lässt sich natürlich genauso wie bei den anderen Phasen mittels der Konnektivitäten der Koordinationsdefekte innerhalb der Fluoritstruktur beschreiben. Die Metall Atome sind achtfach koordiniert und befinden sich im Zentrum des Würfels aus Sauerstoffatomen. Ausgenommen sind die vier Metallatome in der Nähe der Fehlstelle. Sie sind siebenfach koordiniert. Die Sauerstoffatome sind tetraedrisch von vier Metallatomen koordiniert (vgl. Abb. 1.13). Die Metallatome Zr und Sc sind statistisch auf den Kationenlagen verteilt und die Besetzungsfaktoren wurden entsprechend der Zusammensetzung, $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ festgehalten, 0,81 für Zirkonium und 0,19 für Scandium.

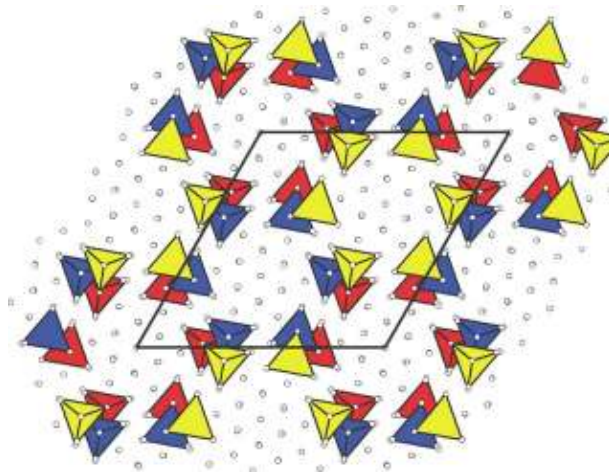


Abbildung 1.13. Verteilung der Fehlstellen in der β -Phase.

Auch hier erkennt man die Motivebene, die aus Koordinationsdefekten (CD's) gebildet wird, die über $1/2\langle 210 \rangle_F$ Vektoren eine anti-phase Verknüpfung aufweisen.

In der Struktur des $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$, findet man die Fehlstelle auf der allgemeinen Lage $18f(\bar{R}\bar{3})$ mit den Koordinaten $x = -0,3908$, $y = 0,6748$ und $z = 0,6294$.

Abbildung 1.14. und 1.15. zeigen die sechseckigen Motive mit den anti-phase Konnektivitäten der Koordinationsdefekte entlang $1/2\langle 210 \rangle_F$. Diese Motive werden dann durch $1/2\langle 211 \rangle_F$ Vektoren in den verschiedenen Höhen in z verbunden.

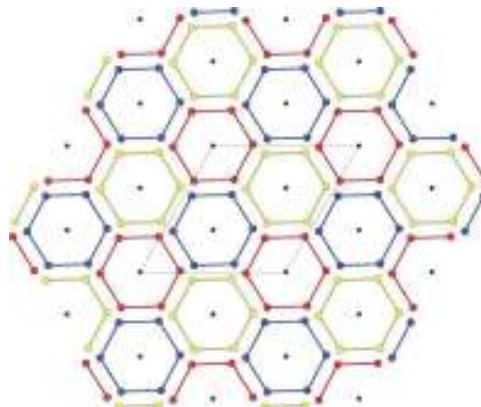


Abbildung 1.14. Die $[001]$ Projektion für die Fehlstellenverteilung in der β -Phase. Dabei befinden sich die Defekte auf unterschiedlichen Höhen in z (rot: $z = 0$; blau: $z = 1/3$; gelb $z = 2/3$).

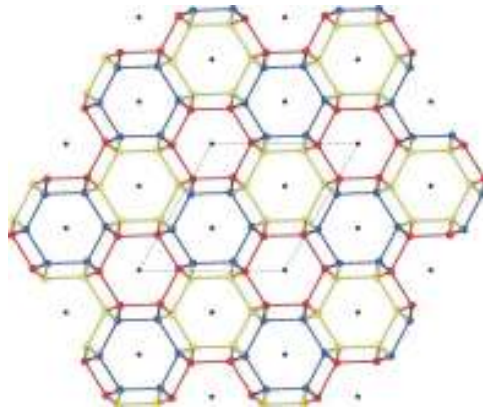
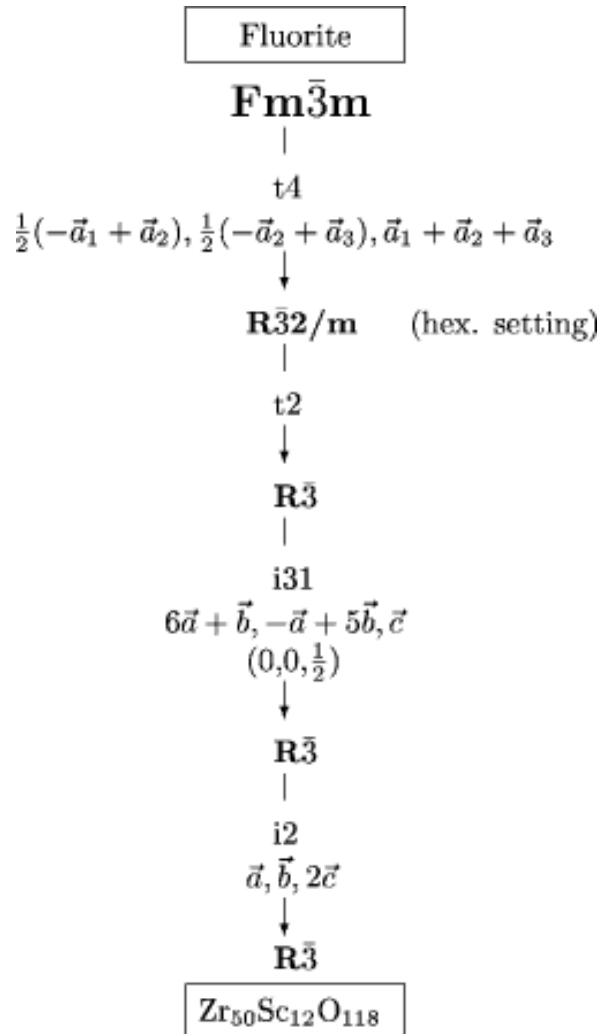


Abbildung 1.15. Die [001] Projektion der β -Phase. Abgebildet sind die, $1/2\langle 210 \rangle_F$ anti-phase Verbindungen der Koordinationsdefekte und die $1/2\langle 211 \rangle_F$ in-phase CD Verbindungen (hellblau, braun und schwarz) zwischen den sich in unterschiedlichen Höhen befindlichen Motiven (rot: $z = 0$; blau: $z = 1/3$; gelb $z = 2/3$).

1.2.7. Die Symmetriebeziehung der β -Phase zur Fluoritstruktur [8].

Die Abbildung 1.16. zeigt die Symmetriebeziehungen zwischen $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ und der Fluoritstruktur. Zunächst wird die Symmetrie der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Fluorit Struktur) translationengleich in die maximale nicht isomorphe Untergruppe $R\bar{3}m$ abgebaut. Hier in der hexagonalen Aufstellung. Der Index des Symmetrieabbaus ist t_4 und deutet die mögliche Bildung von Vierlingen entsprechend dem Verlust der 4-zähligen Achse an. Die nächste Stufe ist ein Verlust der 2-zähligen Achse entlang $[110]_{\text{hex}}$ oder $[10-1]_F$. Diese Symmetriereduktion ist ebenfalls translationengleich mit Index 2 (t_2). Der Verlust der 2-fachen Achse wird indirekt durch die Bildung von Zwillingsindividuen konserviert. Der nun folgende isomorphe Übergang mit Index 31 bewirkt eine Vergrößerung des Volumens der Elementarzelle um den Faktor 31. Der Ursprung der Zelle wird in das Symmetriezentrum bei $(0,0,1/2)$ verschoben. Im letzten Schritt wird die c-Achse verdoppelt. Der Index ist i_2 .

Abbildung 1.16. Symmetriebeziehung der β -Phase zur Fluorit Struktur.

1.3 Zirconium-Oxid-Nitride und -Nitride.

Alternativ zur Erzeugung der Fehlstellen durch kationische Dotierung mit 3 wertigen Kationen können Fehlstellen auch durch anionische Dotierung etwa durch den Ersatz von 3 O^{2-} durch 2 N^{3-} und eine Fehlstelle im Fluoritgitter erzeugt werden. Die Dotierung mit Stickstoff [27] wurde erstmals von Gilles et al durchgeführt [28]. Hierzu wurde die Nitridierung der ZrO_2/ZrN Mischung bei Temperaturen zwischen 900 °C und 2000 °C unter Ammoniak oder Stickstoffstrom durchgeführt. Gefunden wurden drei unterschiedliche Zirconium-oxidnitride (γ , β , β' -Phasen), die strukturell von der kubischen Fluoritstruktur abgeleitet werden können (s.o.). Cheng und Thompson untersuchten die Reaktion von reinen ZrO_2 und Stickstoff zwischen 1400°C und 2000°C, und konnten eine neue Phase identifizieren und charakterisieren, die β'' -Phase genannt wurde.

In der Tabelle 1.2 wird ein kurzer Überblick über die auftretenden Oxidnitride gegeben.

Summenformel	Phase	Raumgruppe	Strukturtyp
Zr_3N_4		Pnam	A_3X_4
Zr_3N_4		$Fm\bar{3}m$	AX
Zr_2ON_2	γ	$Ia\bar{3}$	A_2X_3
$Zr_7O_8N_4$	β	$R\bar{3}$	A_7X_{12}
$Zr_7O_{11}N_2$	β'	$R\bar{3}$	A_7X_{13}
$Zr_7O_{9,5}N_3$	β''	$P\bar{3}$	

Alle diese Oxidnitride können mit der allgemeinen Formel $ZrO_{2-2x}N_{4x/3}$ beschrieben werden. Im Unterschied zum k- ZrO_2 sind im Röntgenbeugungsdiagramm sehr schwache Überstruktureflecke erkennbar, hervorgerufen durch die geordnete Verteilung der Anionenleerstellen und die Relaxation der Atomlagen. Die Fluoritstruktur wird durch die Leerstellenverteilung rhomboedrisch entlang einer der Raumdiagonale verzerrt.

1.3.1. Die Struktur von $Zr_7O_8N_4$ [29].

$Zr_7O_8N_4$ (β -Phase) kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Gitterparameter betragen $a_\beta = 954,00$ pm und $c_\beta = 884,59$ pm.

In der Elementarzelle ist ein Metallatom 6-fach koordiniert und die verbleibenden sechs Zirconium Atome 7-fach (Im Fluorit sind alle Zr-Atome 8-fach koordiniert). Die Leerstellen sind entlang der dreizähligen Achse angeordnet. Die mittlere Bindungslänge beträgt $2,16$ Å und die mittlere Bindungslänge Zr- V_o beträgt $2,37$ Å, d.h. die Metallatome rücken von der Fehlstelle weg.

1.3.2. Die Strukturen von $Zr_7O_{11}N_2$ und $Zr_7O_{9,5}N_3$ [30].

Die β' -Phase zeigt ebenfalls eine geordnete Anionenleerstellenverteilung. Die Fluoritstruktur wird dadurch ebenfalls rhomboedrisch verzerrt. Der Unterschied zwischen der β' ($Zr_7O_{11}N_2$) und der β -Phase ist der Gitterparameter $c = 1763,0$ pm, der gegenüber c_β verdoppelt ist. Die Gitterkonstante $a = 958,33$ pm besitzt ungefähr den gleichen Betrag.

Die β'' ($Zr_7O_{9,5}N_3$)-Phase besitzt ist eine inkommensurabel modulierte Struktur der β -Phase mit einer Modulationslänge n zwischen $3-8$ Å.

1.3.3. Die Struktur (γ -Phase (Zr_2ON_2)) [31].

Das am häufigsten untersuchte Oxidnitrid des Zirconiums ist die γ -Phase, Gilles et. al.

schlossen aus dem Röntgenbeugungsdiagramm im Vergleich mit bekannten Verbindungen auf die Bixbyit Struktur (benannt nach dem Mineral Bixbyit $((\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_3)$). Dieser Strukturvorschlag konnte durch Bondars bestätigt werden. In weitergehenden Untersuchungen fanden Ohashi et. al [32], dass die γ -Phase eine deutliche Phasenbreite aufweist und die sauerstoffreichste Verbindungen die Summenformel $\sim\text{Zr}_2\text{O}_{1,3}\text{N}_2$ hat. Erste Versuche der Synthese von Gilles et. al. zeigten die Schwierigkeiten, homogene Proben mit der Idealstruktur A_2X_3 für Bixbyit zu gewinnen.

Die röntgenographischen Untersuchungen von Lerch [31a,b] wiesen auf das kubische Kristallsystem hin (Raumgruppe $Ia\bar{3}$), $a = 1013,94$ pm. Die Gitterkonstanten sind gegenüber dem k-ZrO_2 verdoppelt.

Die Bixbyitstruktur (Abb. 1.17) kann ausgehend vom Fluorittyp beschrieben werden, indem $\frac{1}{4}$ der Anionen, je 2 pro AX_8 Würfel, fehlen.

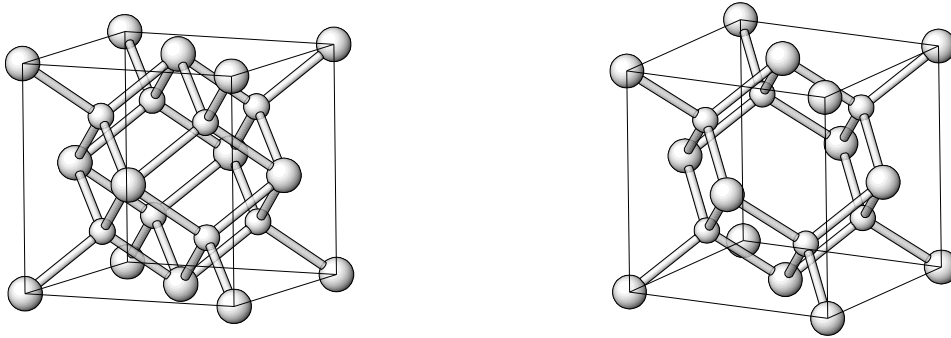


Abb. 1. 17. Strukturvergleich von k-ZrO_2 (a) und $(1/8)$ der Elementarzelle von Zr_2ON_2 (b) grosse Kugeln O/N , kleine Kugeln Zr

Das Zirconium ist 6-fach koordiniert, in jedem der acht leeren Anionenwürfel in der Elementarzelle fehlen zwei auf der Raumdiagonale liegende Anionen, bei den mit Zirconiumatomen gefüllten Würfeln fehlen diese Anionen dann jeweils auf einer Flächendiagonalen. Gefunden wurde im $\text{Zr}_2\text{N}_2\text{O}$ ein mittlerer Bindungsabstand von $\text{Zr-O} = 2.19 \text{ \AA}$. Dieser liegt zwischen den entsprechenden Bindungslängen in Zr_3N_4 (2.24 \AA) und in $\text{Zr}_7\text{N}_4\text{O}_8$ (2.16 \AA).

1.3.4. Struktur ZrN [33].

Das Zirconium-Mononitrid, ZrN besitzt goldgelben, metallischen Glanz, hohe Härte und schmilzt unter Stickstoff kongruent bei $2980 \text{ }^\circ\text{C}$. Innerhalb der Gruppe der Übergangsmetalle bildet Zirconium eines der stabilsten Mononitride mit metallischer Leitfähigkeit. Unterhalb von 8 K ist ZrN supraleitend. Seine NaCl -Struktur erfährt beim Erwärmen bis zum Erreichen des Schmelzpunktes keine Umwandlungen. Sie besitzt die folgende Metrik: Raumgruppe Nr. 225

($Fm\bar{3}m$), $a = 4.61 \text{ \AA}$, $Z = 4$, Zr auf den Lagen (4a): 0,0,0 und N(4b): $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. In der Abbildung ist die oktaedrische Koordination der Kationen bzw. Anionen am Beispiel des ZrN_6 Oktaeders veranschaulicht.

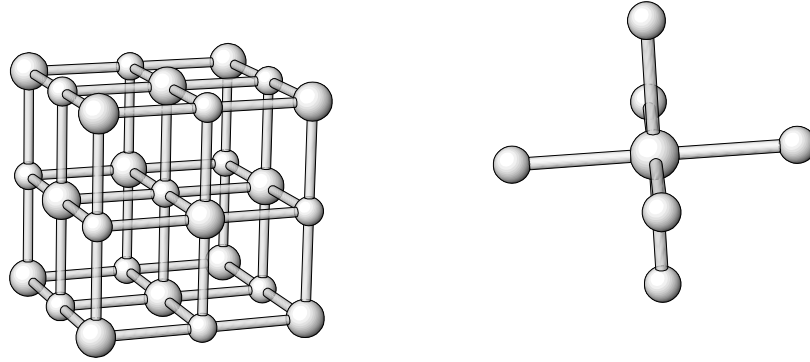


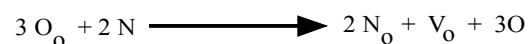
Abb. 1. 18 Elementarzelle des ZrN und der ZrN_6 -Oktaeder innerhalb der Struktur

Kapitel 2

Ergebnisse

2.1. Untersuchung der Reaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ mit NH_3 .

Die Nitridierungsreaktion verläuft gemäß der folgenden Gleichung. 2.1



Gleichung.2.1 Nitridierung Reaktion. (O_o = Sauerstoff auf Gitterplatz, N = Stickstoff auf Zwischengitterplatz, N_o = Stickstoff auf Gitterplatz, V_o = Fehlstelle, O = abgegebener Sauerstoff) [34].

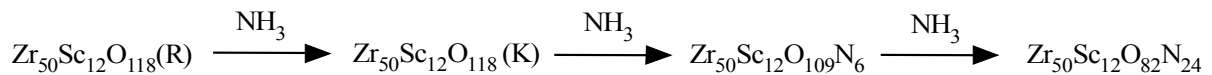
In situ Aufzeichnung der Reaktion mit XRD.

Abbildung 2.1 zeigt das zeit- und temperaturlaufgelöste Diffraktogramm der Umsetzung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ mit NH_3 . Bei dem Versuch wurde die Probe in mehreren Schritten in einem trockenen Ammoniakstrom (6 l/h) auf eine Temperatur von 760 °C gebracht, dort mehrere Stunden gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

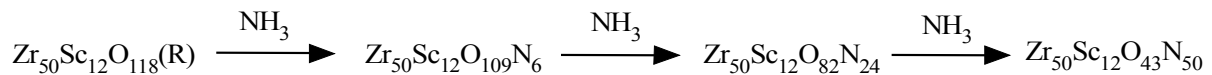
Ab einer Temperatur von 500°C beobachtet man den Phaseübergang von der geordneten Tieftemperaturmodifikation des $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ in die kubische Hochtemperaturphase, die eine statistische Verteilung aufweist. Dieser reversible Ordnungs-Unordnungs-Übergang wurde von Brunauer und Boysen beschrieben [35]. Man erkennt den Phasenübergang an den Reflexen $(003)_R$ und $(101)_R$ der β -Phase und deren Übergang in den $(111)_K$ Reflex der kubischen Phase (Abbildung 2.1). Ab 670°C beobachtet man andere Reflexmuster für die Überstruktur zum Fluorit. Die Überstrukturreflexe lassen sich mit der Struktur der γ -Phase in Einklang bringen. Charakteristisch für diese neue stickstoffhaltige Phase, $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ sind die Überstrukturreflexe (101) , (110) , (104) und (113) [7]. Bei fortschreitendem Tempern der Probe bei $T = 760$ °C kann die Ausbildung weiterer Überstrukturen beobachtet werden (vgl. Abb. 2.1).

Aus der gleichen Abbildung ist ersichtlich, dass die Nitridierung offenbar reversibel verläuft. Es bildet sich aus dem $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ unter NH_3 wieder die kubische Phase und danach die geordnete Struktur der β -Phase.

Die Reaktion verläuft gemäß der folgenden Reaktionsgleichung (Gleichung 2.2.):



Verfolgt man die Reaktion $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ mit Ammoniak bis 1100 °C beobachtet man zwei neue Phasen. Abbildung 2.2 zeigt das zeit- und temperaturlöste Diffraktogramm dieser Reaktion, die gemäß folgender Reaktionsgleichung verläuft.



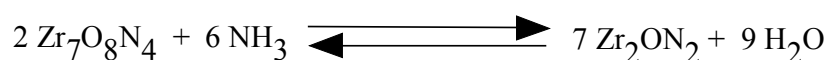
Gleichung 2.3 Die Reaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ mit Ammoniak bei 1100 °C

Zuerst erkennt man bei 500°C die Phasenumwandlung zwischen der rhomboedrischen Struktur und die kubische Phase des $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$.

Bei höherer Temperatur zwischen 700 und 800°C kann man die Entstehung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ beobachten. Die Bilder zeigen den (101) Überstrukturefflex sowie die Aufspaltung des Reflexes in den Bereichen von 50° und 60° (in 2-Theta).

Als nächste Phase erkennt man an den Überstrukturefflexen, die auf die Fehlstellenordnung zurückgehen $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$. Bei 1100 °C erkennt man eine neue Struktur, die mit Hilfe der JCPDS Datei als isostrukturell zu Bixbyit (C-Typ der Selten Erd Sesquioxide) identifiziert werden konnte.

Beim Abkühlen unter Ammoniak Atmosphäre ist zu erkennen, dass sich das Edukt ($Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$) wieder ausbildet (vgl. Abb. 2.1). Solche Rückreaktionen wurde auch bei der Nitridierungsreaktion von $Zr_7O_8N_4$ beobachtet [36]. Zunächst bildet sich Zr_2ON_2 unter NH_3 Atmosphäre und beim Abkühlen nimmt die Probe offensichtlich Sauerstoff auf und gibt den Stickstoff wieder ab. (vgl. gl. 2.4)



Gleichung 2.4 Die Reaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ mit Ammoniak bei 1100 °C

Für die Herstellung der neuen Oxidnitride im System Zr/Sc ist es daher wichtig, die verschiedenen Verbindungen auf ihrer jeweiligen Entstehungstemperatur abzuschrecken.

Diskussion:

Die Zirconium-Scandium Oxidnitride, $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ ($M_{14}X_{26}$), $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ (M_7X_{12}) und $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ (M_2X_3) [68], deren Diffraktogramme in den Abbildungen 2.1 und 2.2 vorgestellt wurden, werden mit den folgenden Kriterien formuliert:

- Das Molverhältnis zwischen den Metallen Zr/Sc ist 4,1667.
- Zr^{4+} wird nicht reduziert.
- Der Verlust von 2 O^{2-} im Gitter wird durch den Einbau von N^{3-} und einer Fehlstelle kompensiert.
- Das Verhältnis von Kationen zu Anionen ergibt sich aus den bekannten Überstrukturen zum Fluorittyp, die aufgrund der Fehlstellenordnung definiert sind.

Wahrscheinlich ist, dass es alle möglichen Verhältnisse O/N für die Zusammensetzung solcher Phasen gibt, allerdings nur die oben beschriebenen drei mit geordneter Fehlstellenverteilung.

Bei den Umsetzungen im Ofen wurde dann bei 1200 °C noch eine Verbindung mit einer Kationen defizitären NaCl Struktur gefunden. In den folgenden Abschnitten sind die Strukturen der Zirconium/Scandium Oxidnitride beschrieben.

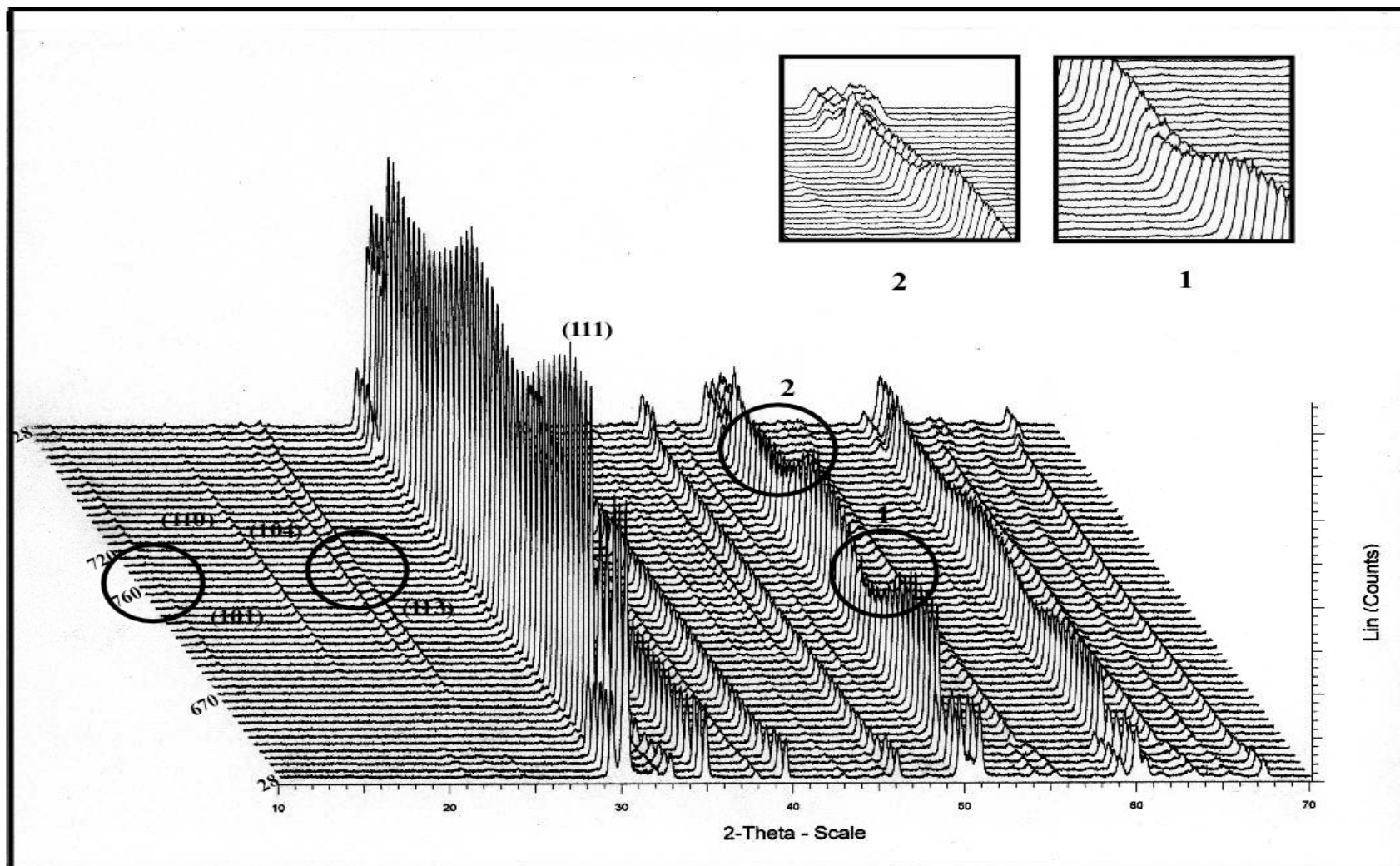


Abbildung 2.1. Umsetzung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ im Ammoniakstrom bei 760°

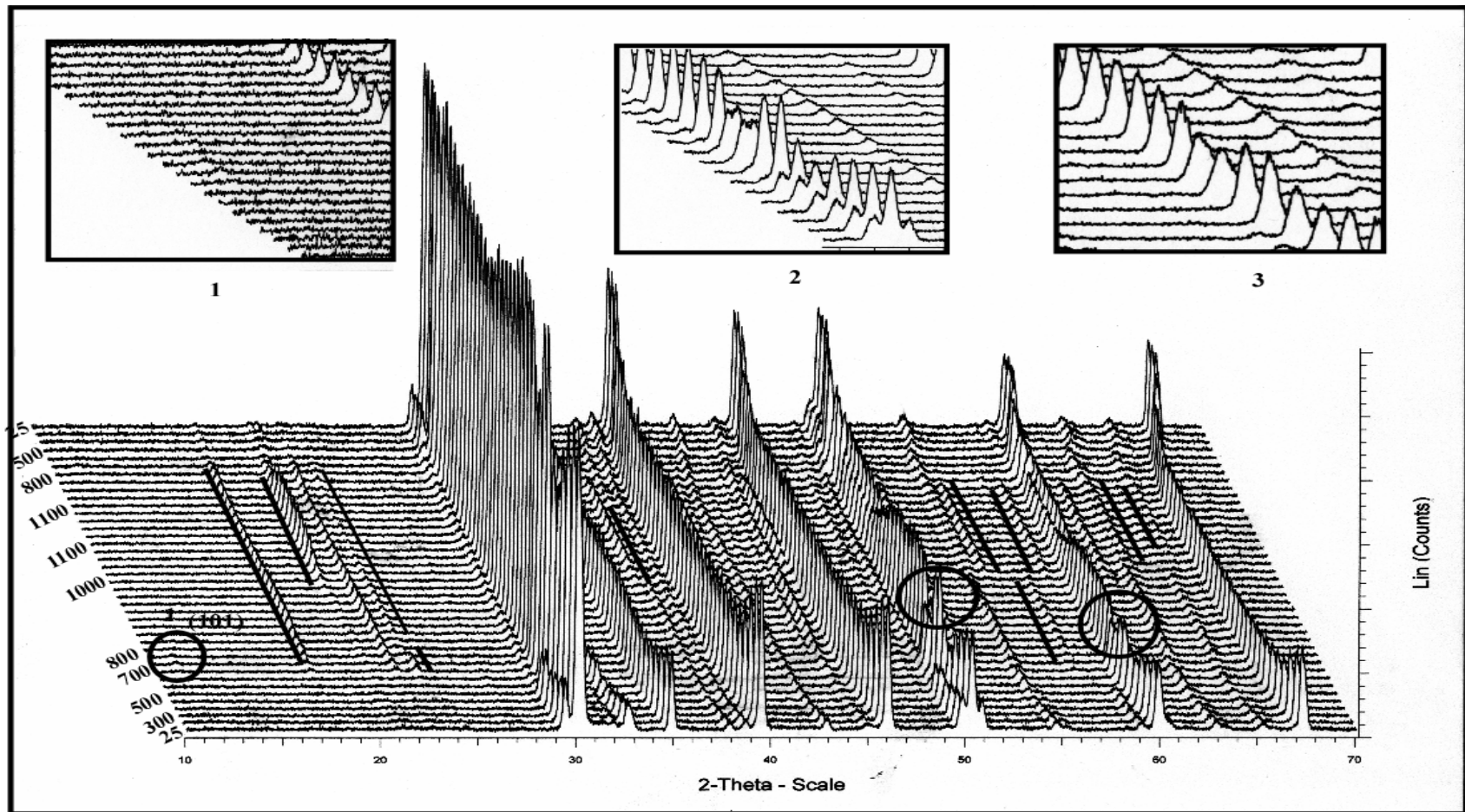


Abbildung 2.2. Umsetzung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ im Ammoniakstrom bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$

2.2. Darstellung und Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$.

2.2.1. $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$

Bei der Umsetzung der β -Phase des Zirconium-Scandium-Oxid-Systems mit Ammoniak bei 780°C über einen Zeitraum von 24 Stunden konnte ein graues kristallines Pulver erhalten werden, dessen Röntgendiffraktogramm und Verfeinerung in Abb.2.3 dargestellt ist. Mithilfe des Programmpaketes Eva [37] wurden die Peakpositionen bestimmt und mit dem Programm TREOR [38] indiziert. Es ergab sich eine rhomboedrische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 951,9(9)$ und $c = 1750,(5)$ pm. Aus den Auslöschungsregeln folgt als mögliche Raumgruppe $R\bar{3}$. Eine Unterscheidung, ob eine Ordnung oder eine statistische Verteilung der Stickstoff und Sauerstoffatome auf den Aniongitterplätzen vorliegt, ist aufgrund von Röntgenbeugungsdaten nicht möglich. Lerch et. al.[1] zeigten aber, dass eine geordnete Anionenteilstruktur energetisch günstiger sein sollte als eine statistische Anordnung.

2.2.2. $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$.

Zur Herstellung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ wurden 500 mg der β -Phase in einen Korundtiegel in der in Kap.4.7 beschriebenen Apparatur nitridiert, dabei wurde ein graues Produkt isoliert. Dieses Produkt ist isostrukturell zu $Zr_7O_8N_4$.

Die Indizierung führte zu einer hexagonalen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 949,7(7)$ pm und $c = 877,5(2)$ pm. Aus den Auslöschungsregeln ergab sich als eine mögliche Raumgruppe $R\bar{3}$. Als Startmodell zur Strukturverfeinerung nach Rietveld wurde die Struktur von $Zr_3Sc_4O_{12}$ herangezogen.

2.2.3. Strukturverfeinerung $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$.

Zur Strukturverfeinerung der beiden Oxidnitride wurden die in Abb.2.3 und 2.4 dargestellten Diffraktogramme verwendet und das Modell mit dem Programmpaket Fullprof gegen die Messdaten verfeinert. Zunächst wurde der Hintergrund durch eine Polynomfunktion mit 6 Parameter angepasst. Im nächsten Schritt erfolgt eine parallele Anpassung der Profile und Gitterkonstanten mittels des LeBail Verfahrens. Im dritten Schritt erfolgte schließlich die Anpassung von Atompositionen, Temperatur- und Besetzungsfaktoren. Abbildungen 2.3 und 2.4 zeigen das Profil und die Differenzkurven der Verfeinerung, und die Tabellen 2.1 und 2.2 die wichtigsten Verfeinerungsdaten.

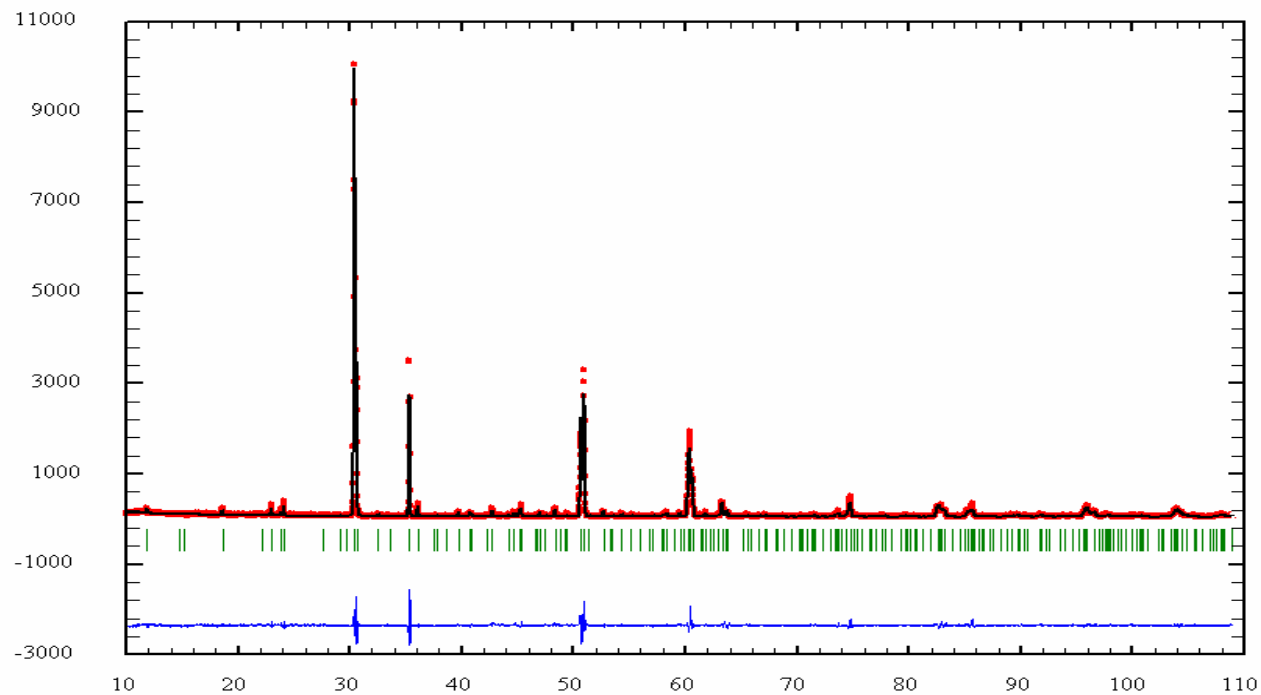


Abbildung 2.3: Röntgendiffraktogramm von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$. Die gepunktete Linie entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen

Formel		$Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$
Molmasse (g/mol)		7024,599
Kristallsystem		Hexagonal
Raumgruppe		$R\bar{3}$ (148)
Gitterkonstante / (pm)	a	951,9(9)
	c	1750,(5)
Zellvolumen / (\AA^3)		1373,(8)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission
Strahlung / pm	λ	154,056
Messtemperatur / K	T	298
Messbereich / °	θ	10-109
Schrittweite / °	θ	0,02
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4951
Anzahl der verfeinerten Parameter		19
Nullpunkt	$\Delta\theta$	0
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Profilparameter		11
Gütefaktoren	R_p	0,233
	R_{wp}	0,236
	R_{exp}	0,1462
Goodness of Fit	χ^2	2,42
R_B	R_B	0,0602
R_F	R_F	0,0611

Tabelle 2.1. Messdaten und Parameter für die Rietveldverfeinerung der Röntgenbeugungsdaten der $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ Phase.

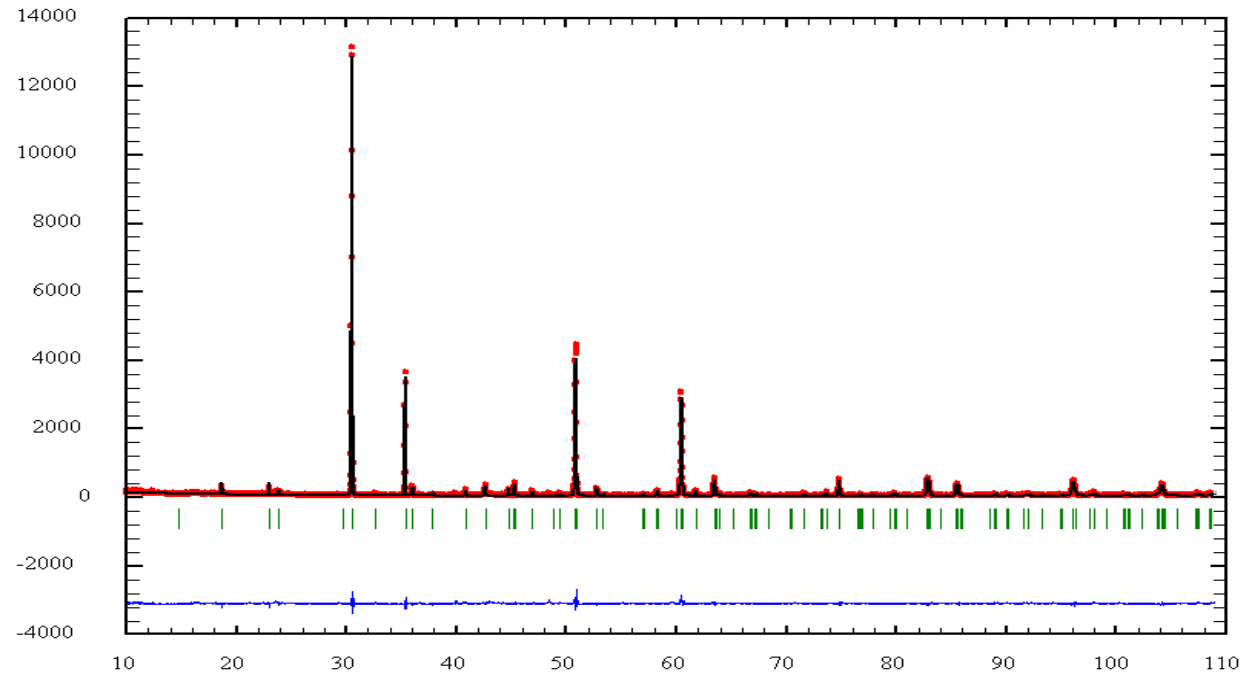


Abbildung 2.4. Röntgendiffraktogramm des $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ Oxynitrids. Die gepunktete Linie entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen

Formel		$Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$
Molmasse (g/mol)		6748,02
Kristallsystem		Hexagonal
Raumgruppe		$R\bar{3}$ (148)
Gitterkonstante / pm	a	949,7(7)
	c	877,5(2)
Zellvolumen (\AA^3)		685,5,(3)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission
Strahlung / pm	λ	154,056
Messtemperatur / K	T	298
Messbereich / °	θ	10-109
Schrittweite / °	θ	0,02
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4951
Anzahl der verfeinerten Parameter		18
Nullpunkt	$\Delta\theta$	0
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Profilparameter		10
Gütefaktoren	R_p	0,205
	R_{wp}	0,225
	R_{exp}	0,139
Goodness of Fit	χ^2	2,61
R_B	R_B	0,0665
R_F	R_F	0,0857

Tabelle 2.2. Messdaten und Parameter für die Rietveldverfeinerung der Röntgenbeugungsdaten der $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ Phase.

2.2.4. Beschreibung und Diskussion der Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$

2.2.4.1. Röntgenbeugung

$Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Gitterkonstanten (hexagonale Aufstellung) sind $a = 951,9(9)$ pm und $c = 1750,(5)$ pm. Die Startparameter wurden der Struktur von $Zr_{10}Sc_4O_{26}$ entnommen. Die Abbildung 2.3 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm mit den Ergebnissen der Rietveldverfeinerung. Die Lageparameter sowie die Bindungslängen sind in 2.3 und 2.4 tabelliert. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und berechneten Beugungsdiagramm ist gut, was aus den Gütefaktoren ersichtlich ist.

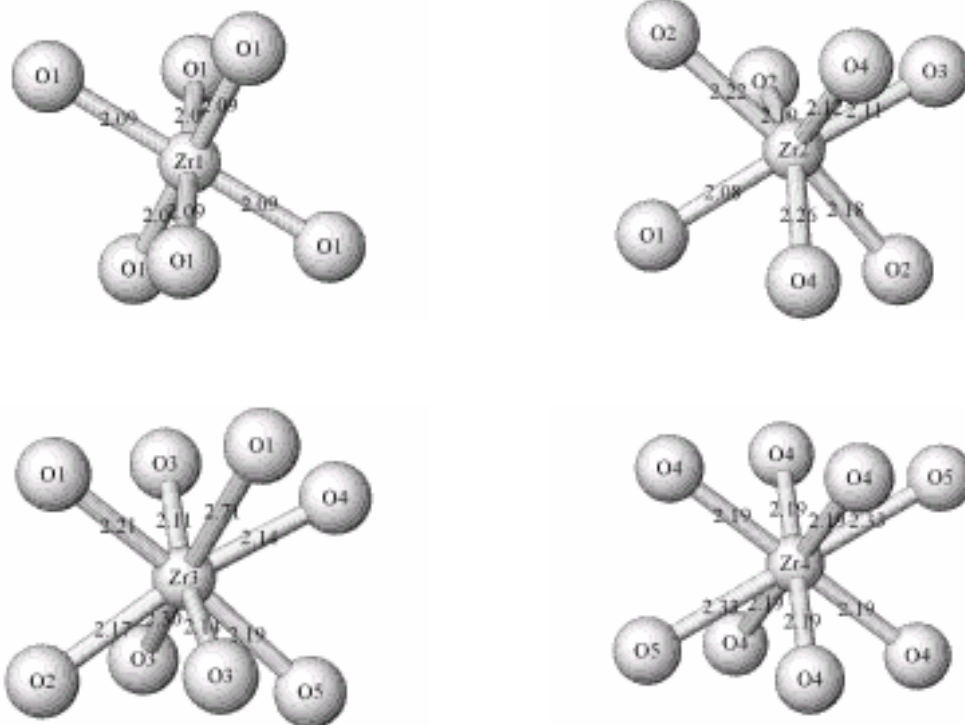
Abbildung 2.5 zeigt die verschiedenen Polyeder, die in der Struktur auftreten. Die Zr^{4+} -Ionen sind im Nitridoxid ($Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$) verzerrt von 6, 7, und 8 Anionen umgeben

Atom	x	y	z	B_{iso}	Besetzung
Zr ₁	0,000	0,000	0,000	0,7(1)	0,13(5)
Sc ₁	0,000	0,000	0,000	0,7(1)	0,03(2)
Zr ₂	0,222(3)	0,261(4)	0,172(9)	0,5(4)	0,80(8)
Sc ₂	0,222(3)	0,261(4)	0,172(9)	0,5(4)	0,19(1)
Zr ₃	0,236(9)	0,047(0)	0,325(9)	0,8(9)	0,81(8)
Sc ₃	0,236(9)	0,047(0)	0,325(9)	0,8(9)	0,18(9)
Zr ₄	0,000	0,000	0,500	0,7(1)	0,13(4)
Sc ₄	0,000	0,000	0,500	0,7(1)	0,03(3)
O ₁	0,18(9)	0,19(7)	0,05(8)	0,89*	0,930*
N ₁	0,18(9)	0,19(7)	0,05(8)	0,89*	0,070*
O ₂	0,20(7)	0,02(9)	0,20(3)	0,89*	0,930*
N ₂	0,20(7)	0,02(9)	0,20(3)	0,89*	0,070*
O ₃	0,21(4)	0,25(0)	0,29(5)	0,89*	0,930*
N ₃	0,21(4)	0,25(0)	0,29(5)	0,89*	0,070*
O ₄	0,22(6)	0,05(6)	0,44(8)	0,89*	0,930*
N ₄	0,22(6)	0,05(6)	0,44(8)	0,89*	0,070*
O ₅	0,000	0,000	0,36(9)	0,89*	0,310*
N ₅	0,000	0,000	0,36(9)	0,89*	0,023*

Tabelle 2.3. Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren der Atome $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$.

* nicht verfeinert

Verbindung	Abstände / pm	Verbindung	Abstände / pm
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	209,(5)	Zr/Sc ₂ -O/N ₁	208,(4)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	209,(5)	Zr/Sc ₂ -O/N ₂	218,(3)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	209,(5)	Zr/Sc ₂ -O/N ₂	222,(4)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	209,(5)	Zr/Sc ₂ -O/N ₂	219,(2)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	209,(5)	Zr/Sc ₂ -O/N ₃	210,(7)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	209,(5)	Zr/Sc ₂ -O/N ₄	212,(2)
		Zr/Sc ₂ -O/N ₄	226,(4)
Zr/Sc ₃ -O/N ₁	221,(1)	Zr/Sc ₄ -O/N ₄	218,(8)
Zr/Sc ₃ -O/N ₁	270,(7)	Zr/Sc ₄ -O/N ₄	218,(8)
Zr/Sc ₃ -O/N ₂	216,(8)	Zr/Sc ₄ -O/N ₄	218,(8)
Zr/Sc ₃ -O/N ₃	211,(0)	Zr/Sc ₄ -O/N ₄	218,(8)
Zr/Sc ₃ -O/N ₃	214,(4)	Zr/Sc ₄ -O/N ₄	218,(8)
Zr/Sc ₃ -O/N ₃	229,(6)	Zr/Sc ₄ -O/N ₄	218,(8)
Zr/Sc ₃ -O/N ₄	214,(3)	Zr/Sc ₄ -O/N ₅	232,(8)
Zr/Sc ₃ -O/N ₅	219,(1)	Zr/Sc ₄ -O/N ₅	232,(8)

Tabelle 2.4. Abstände in Zr₅₀Sc₁₂O₁₀₉N₆Abbildung 2.5. (Zr/Sc)_x Koordinationen

2.2.5. Beschreibung und Diskussion der Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$.

2.2.5.1. Röntgenbeugung.

$Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Struktur leitet sich von der Fluoritstruktur als Grundtyp ab. Dies bedeutet, dass die kubisch dichteste Packung der Kationen im Wesentlichen erhalten bleibt. Tabelle 2.5 gibt die Lageparameter und die Temperaturfaktoren von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ wieder.

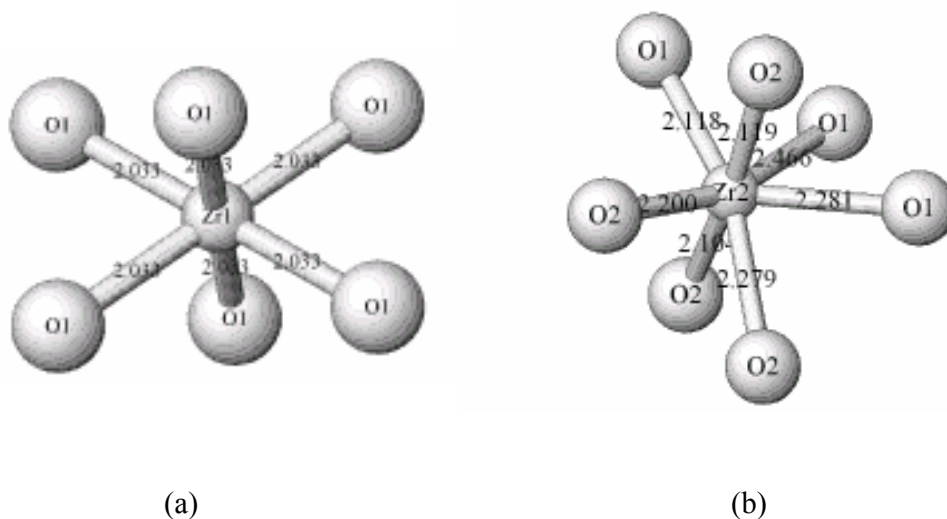
Atom	x	y	z	B_{iso}	Besetzung
Zr ₁	0,000	0,0000	0,0000	0,7(3)	0,13(9)
Sc ₁	0,000	0,0000	0,0000	0,7(3)	0,02(8)
Zr ₂	0,291(2)	0,415(7)	0,014(0)	0,9(9)	0,80(6)
Sc ₂	0,291(2)	0,415(7)	0,014(0)	0,9(9)	0,19(4)
O ₁	0,291	0,46(0)	0,22(1)	1*	0,77*
N ₁	0,291	0,46(0)	0,22(1)	1*	0,33*
O ₂	0,30(2)	0,44(3)	0,27(3)	1*	0,77*
N ₂	0,30(2)	0,44(3)	0,27(3)	1*	0,33*

Tabelle 2.5. Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren der Atome in $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$.
* nicht verfeinert.

In der Struktur werden Oxidionen mit Ladung -2 durch Nitridionen mit der Ladung -3 ersetzt. Aufgrund der Bedingung zur Elektroneutralität müssen beim 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 ([111]-Achsen der kubischen Basisstruktur) an und bewirken so den Übergang von der kubischen in die hexagonale Raumgruppe. In der hexagonalen Raumgruppe, wird dies kubische [111] Achse zur c-Achse.

In jedem 2. Würfel in dessen Zentrum sich ein Metallatom befindet, sind beide auf einer (111) Achse liegenden Ecken mit Fehlstellen besetzt. Die Koordination der zugehörigen Zirconiumatome vermindert sich damit auf sechs. Für die Zirconiumatome ergibt sich eine Koordination mit Stickstoff und Sauerstoffatomen die einem verzerrten Oktaeder entspricht (vgl. Abb.2.6 (a)). Die restlichen Zirconiumatome besitzen eine siebenfache Koordination, wie sie in Abb 2.6(b). dargestellt ist.

Verbindung	Abstände / pm	Verbindung	Abstände / pm
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	203,(3)	Zr/Sc ₂ -O/N ₁	211,(8)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	203,(3)	Zr/Sc ₂ -O/N ₁	246,(6)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	203,(3)	Zr/Sc ₂ -O/N ₁	228,(1)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	203,(3)	Zr/Sc ₂ -O/N ₂	211,(9)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	203,(3)	Zr/Sc ₂ -O/N ₂	227,(9)
Zr/Sc ₁ -O/N ₁	203,(3)	Zr/Sc ₂ -O/N ₂	220,(0)
		Zr/Sc ₂ -O/N ₂	210,(4)

Tabelle 2.6. Abstände in Zr₅₀Sc₁₂O₈₂N₂₄Abbildung 2.6. Koordinationspolyeder in Zr₅₀Sc₁₂O₈₂N₂₄. (a) (Zr/Sc)₁ (b) (Zr/Sc)₂.

2.2.6. Elektronenmikroskopische Untersuchung von Zr₅₀Sc₁₂O₁₀₉N₆ und Zr₅₀Sc₁₂O₈₂N₂₄

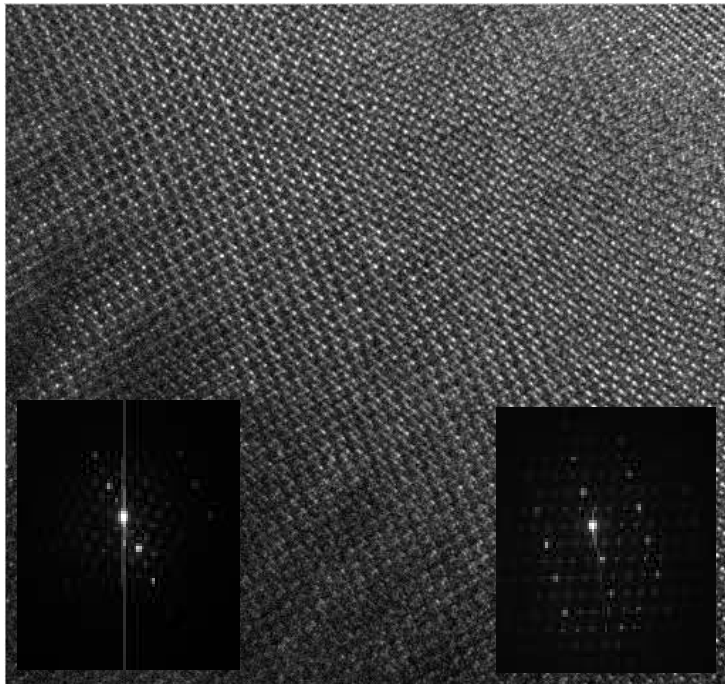
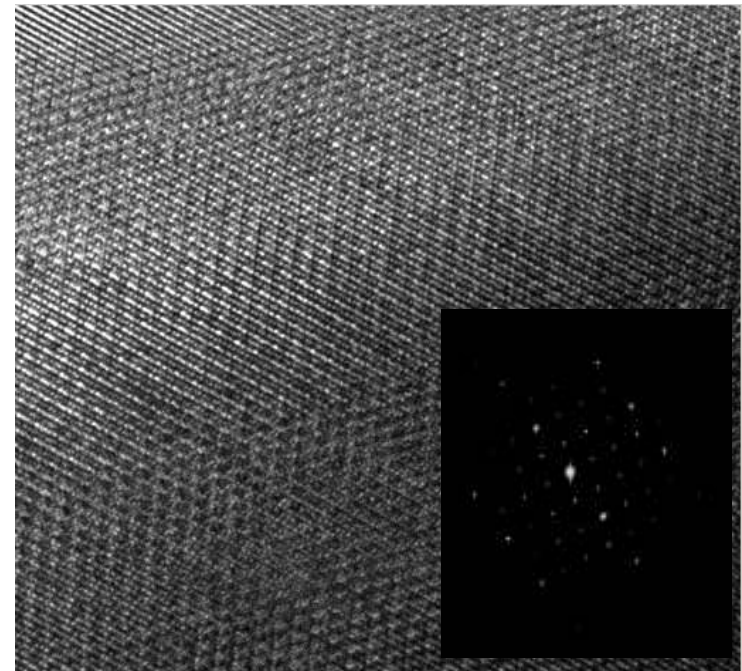


Abbildung 2.7 (a). Elektronenbeugung und hochaufgelöste Abbildung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$

Abbildung 2.7(b). Elektronenbeugung und hochaufgelöste Abbildung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$



2.2.7. Zersetzungsreaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$

Um die Stabilität der Produkte zu untersuchen, wurde eine thermische Analyse durchgeführt. Abbildung 2.8 zeigt die entsprechenden DTA und TG Analysen von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$. Die Zersetzungsreaktionen verlaufen für beide Verbindungen praktisch gleich. Die DTA Kurve weist zwei exotherme Peaks auf, den ersten bei 180°C und den zweiten bei 630°C. In der TG-Kurve beobachtet man am Anfang eine leichte Zunahme der Probemasse, die sich bei höherer Temperatur beschleunigt bis die Masse letztendlich konstant bleibt.

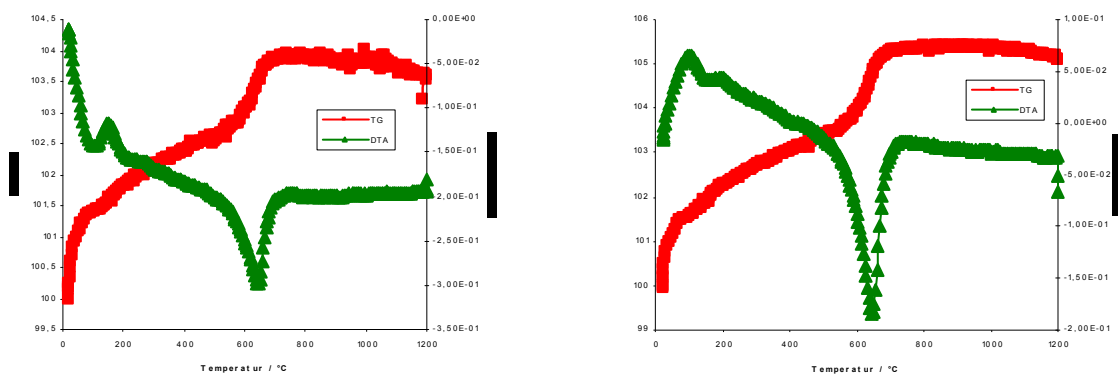


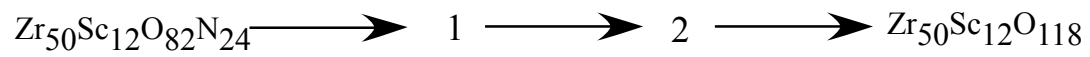
Abbildung 2.8. Zersetzungsreaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ an der Luft

Da der, infolge der Oxidationsreaktion, berechnete Massengewinn höher ist als der für das Produkt $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ gefundene (das experimentelle Ergebnis 105.2 % und das theoretische 103.5 %), wird vermutet, dass molekularer Stickstoff im Laufe der Reaktion in Poren oder im Gitter eingeschlossen wird. Die Oxidation von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ sind offensichtlich diffusionskontrolliert. Ein möglicher Mechanismus [39], für die Zersetzungsreaktion wäre wie folgt:

1. Innere Diffusion von O^{2-} -Ionen oder Molekülen O_2
2. Oberflächendiffusion von N Atomen oder N^{3-} -Ionen, die sich an der Oberfläche, zu N_2 Molekülen verbinden.
3. Innere Diffusion von N_2 in den Oxynitriden.
4. Entwicklung von N_2 -Molekülen und Blasen in der Interphase, wenn der N_2 Partialdruck innerhalb der Blasen den umgebenden Druck übersteigt, werden die Stickstoffblasen freigegeben und verursachen in den Oxidschichten die erneute Entwicklung von Poren.

Die Zersetzungsreaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ wurde ebenfalls mit Hilfe der zeit- und temperaturlösenden Röntgendiffraktometrie untersucht (vgl. Abb. 2.9) Dazu wurde der

Reaktionsverlauf von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ ($R\bar{3}$) zu $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ ($R\bar{3}$) aufgezeichnet. Es ergab sich, dass sich während der Reaktion Fluoritstrukturen mit verschiedenen Fehlstellenordnungen zwischen 400 °C – 640 °C ausbilden. Die Zersetzungsreaktion verläuft gemäß der Gleichung 2.5.



Gleichung 2.5 Zersetzungsreaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ unter Luft

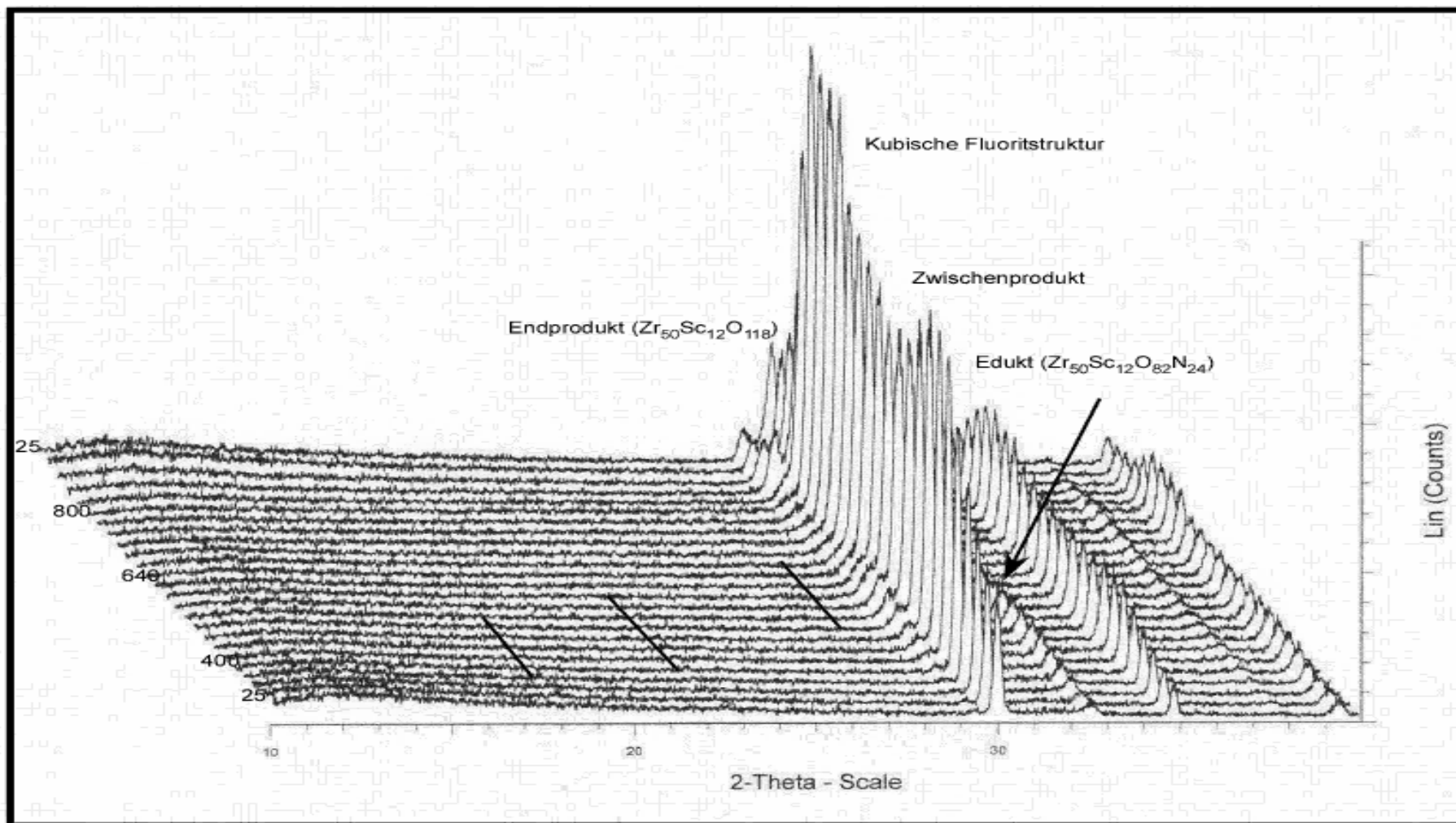


Abbildung 2.9. Zersetzungsreaktion unter Luft $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$

2.3. Darstellung und Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$

2.3.1. $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$

In der Nitridierungsreaktion der β -Phase bei $1100^{\circ}C$ über einen Zeitraum von 96 h konnte ein grünes, kristallines Produkt erhalten werden, dessen Röntgendiffraktogramm und Verfeinerung in Abb.2.10 dargestellt ist. Mithilfe des Porgrammpakets Eva [37] wurden die Peakpositionen bestimmt und mit dem Programm TREOR [38] indiziert. Es ergab sich eine kubische Elementarzelle mit der Gitterkonstante $a = 1007,8(5)$ pm. Aus den Auslöschungsregeln folgt als mögliche Raumgruppe $Ia\bar{3}$.

Bedingt durch sehr ähnliche Streufaktoren von Stickstoff und Sauerstoff, bzw Zirconium und Scandium ist die Unterscheidung dieser Elemente mit herkömmlichen Röntgenbeugung Methoden nicht möglich. Dies gelingt jedoch in Neutronenbeugungsexperimenten aufgrund der unterschiedlichen Streulängen der Elemente ($b_O = 5.805(4)$ fm, $b_N = 9,36(2)$ fm; $b_{Zr} = 7.16$ fm; $b_{Sc} = 12.29$ fm). Im Folgenden wurden die Daten von Clarke et al. [31(b)] als Startmodell zur Strukturverfeinerung nach der Rietveldmethode herangezogen.

2.3.2. Strukturverfeinerung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$.

Zur Strukturverfeinerung der Bixbyitstruktur ($Ia\bar{3}$) wurde das in Abb. 2.10 bzw. 2.11 dargestellte Röntgen- bzw. Neutronen-Diffraktogramm verwendet. Die Messdaten wurden mit dem Programmpaket Fullprof [40] verfeinert. Zunächst wurden die XRD-Daten mit einer Wellenlänge von 154,056 pm und die Neutronen-Daten mit zwei Wellenlängen 154,80 und 198,250 pm getrennt verfeinert. Bei der Verfeinerung der experimentellen Daten wurde in einem ersten Schritt der Hintergrund durch eine Cosinus-Funktion mit 6 Parameter angepasst. In nächsten Schritt erfolgte die Anpassung der Profile und der Gitterkonstante mittels des Le-Bail-Verfahrens [41]. Im dritten Schritt wurden dann die Atompositionen, die Temperatur- und die Besetzungsfaktoren verfeinert. Abbildungen 2.10. und 2.11 zeigen das Profil und die Differenzkurve der Verfeinerung.

Die verfeinerten Daten (XRD und Neutronenbeugung) wurden dann gemeinsam verfeinert, um das Verhalten während des Verfeinerungs-Prozesses mit zwei unterschiedlichen Datensätzen zu beobachten. In der Tabelle 2.7 sind die wichtigsten Verfeinerungsdaten zusammengestellt.

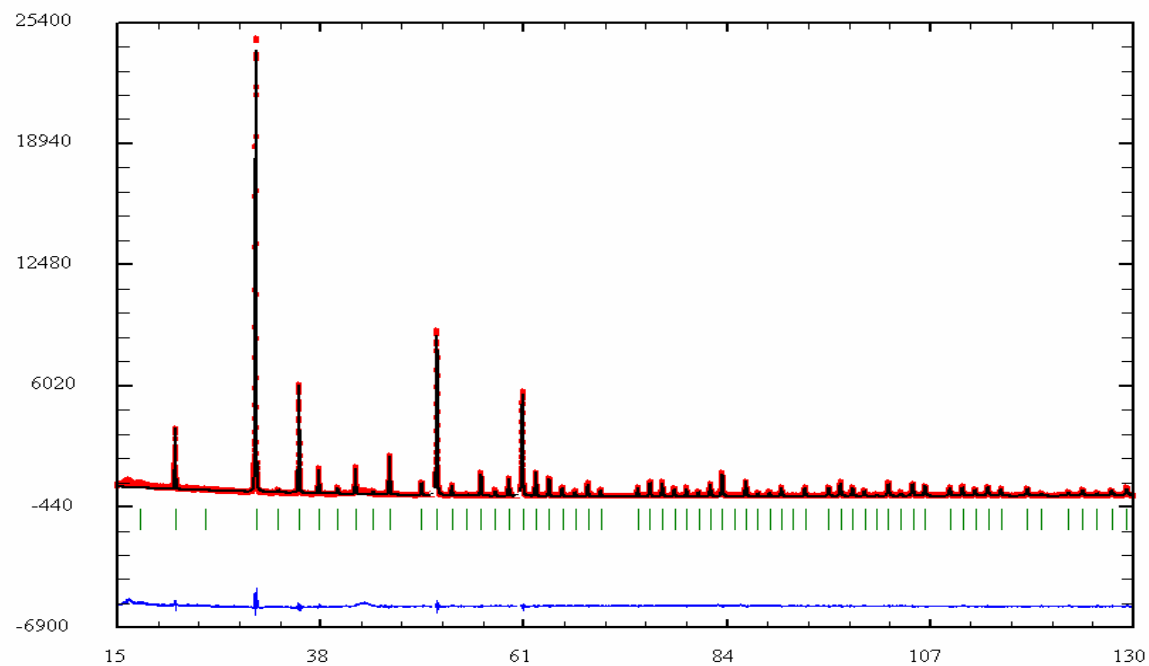


Abbildung 2.10 Röntgendiffraktogramm des $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$. Die gepunktete Linie entspricht dem gemessenen, die durchgezogene, dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

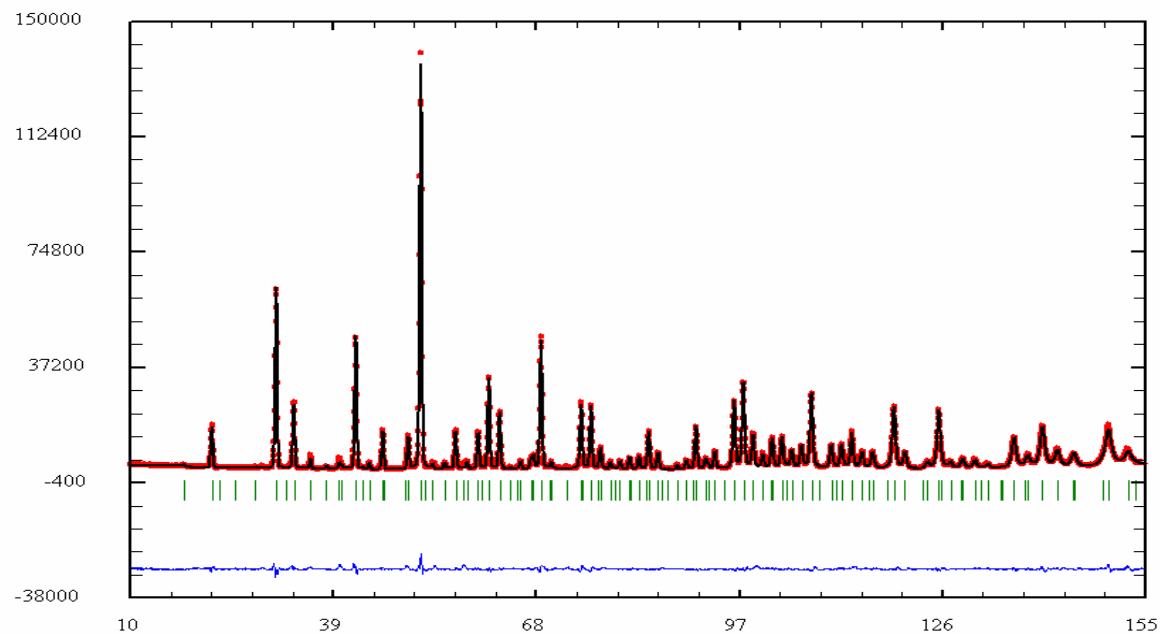


Abbildung 2.11. Neutronendiffraktogramm des $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$. Die gepunktete Linie entspricht dem gemessenen, die durchgezogene dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

Strahlung		X-Ray	Neutronen
Formel		Zr ₅₀ Sc ₁₂ O ₄₃ N ₅₀	Zr ₅₀ Sc ₁₂ O ₄₃ N ₅₀
Molmasse (g/mol)		6488,392	6488,392
Kristallsystem		Kubisch	Kubisch
Raumgruppe		Ia $\bar{3}$ # 206	Ia $\bar{3}$ # 206
Gitterkonstante/pm	a	1007,8(5)	1007,84(4)
Zellvolumen (Å) ³		1024,(4)	1023,7(4)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission	SPODI (FRMII)
Wellenlängen / pm	λ	154,056	154,8 und 198,250
Messtemperatur / K	T	298	298
Messbereich / °	θ	10-140	10-155
Schrittweite / °	θ	0,02	0,05
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		13500	3194
Anzahl der verfeinerten Parameter		16	35
Nullpunkt	$\Delta\theta$	0	0,02(8)
Profilfunktion		Pseudo Voigt	Pseudo Voigt
Profilparameter		9	9
Gütefaktoren	R _p R _{wp} R _{exp}	0,231 0,231 0,0990	0,0678 0,0760 0,0224
Goodness of Fit	χ^2	5,47	11,5
R _B	R _B	0,141	0,0247
R _F	R _F	0,116	0,0193
Fract(%)	Fract(%)	100	100

Tabelle 2.7. Angabe zur Strukturbestimmung von Zr₅₀Sc₁₂O₄₃N₅₀.

2.3.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur

2.3.3.1 Röntgen- und Neutronen Beugung

$Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ kristallisiert im C-Typ der Seltenerdoxide. Dieser Strukturtyp (Bixbyit) leitet sich vom Fluorit-Typ ab, aus dem $\frac{1}{4}$ der Anionen, je zwei pro AX_8 Würfel, entfernt sind. Es lassen sich zwei unterschiedliche Arten von 6-fach koordiniertem Zirconium unterscheiden. Bei einem Viertel der Polyeder wurden zwei auf einer Raumdiagonale des Würfels liegende Anionen entfernt, bei den anderen Polyedern zwei auf einer Flächendiagonale. Der mittlere Bindungslängen (Zr/Sc)-(O/N) liegt bei 217,2 pm (Vgl. Tab.2.9.). Abbildung 2.12. zeigt die zwei unterschiedlichen $(Zr/Sc)_x$ Lagen. $(Zr/Sc)_1$, liegt im Ursprung der Zelle (0,0,0) und wird mit 6 Anionen verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei alle Bindungen eine Länge von 217,(3) pm besitzen. Die Metalle in der Lage (0,2844(2),0,0,25) sind von 6 Anionen umgeben. Dabei sind jeweils zwei Tetraeder mit den Abständen 215,(9) pm und 213,(2) pm. Zueinander angeordnet die anderen zwei befinden sich im Abstand von 222,(3) pm von $(Zr/Sc)_2$.

$Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$					
Atom	x	y	z	B_{iso}	Besetzung
Zr ₁	0,0	0,0	0,0	0,62(4)	0,11(8)
Sc ₁	0,0	0,0	0,0	0,62(4)	0,04(9)
Zr ₂	0,2844(2)	0,0	0,25	0,37(2)	0,42(2)
Sc ₂	0,2844(2)	0,0	0,25	0,37(2)	0,07(8)
O	0,357(9)	0,130(3)	0,096(6)	0,30(1)	0,51(3)
N	0,357(9)	0,130(3)	0,096(6)	0,30(1)	0,48(7)

Tabelle 2.8 Lageparameter und äquivalenten Temperaturfaktoren der Atome in $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$.

Verbindung	Abstände / pm	Verbindung	Abstände / pm
Zr/Sc ₁ -O/N	217,(6)	Zr/Sc ₂ -O/N	215,(8)
Zr/Sc ₁ -O/N	217,(6)	Zr/Sc ₂ -O/N	215,(8)
Zr/Sc ₁ -O/N	217,(6)	Zr/Sc ₂ -O/N	222,(0)
Zr/Sc ₁ -O/N	217,(6)	Zr/Sc ₂ -O/N	222,(0)
Zr/Sc ₁ -O/N	217,(6)	Zr/Sc ₂ -O/N	213,(2)
Zr/Sc ₁ -O/N	217,(6)	Zr/Sc ₂ -O/N	213,(2)

Tabelle 2.9. Bindungslängen in $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$.

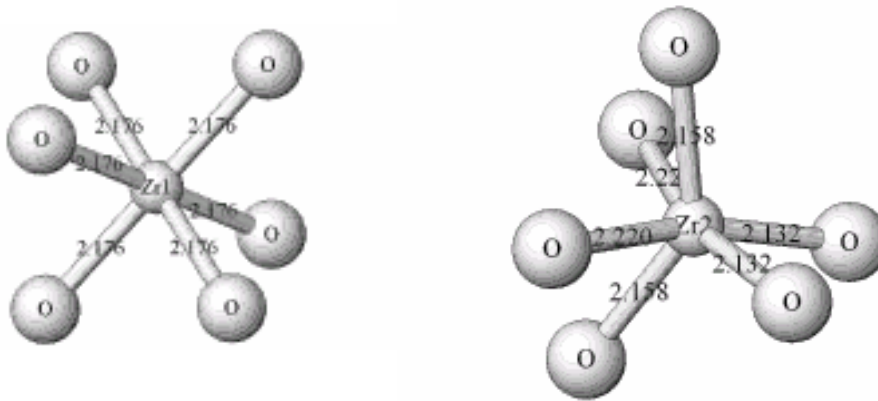


Abbildung 2.12. Koordinationen um die Zirconium Atomen

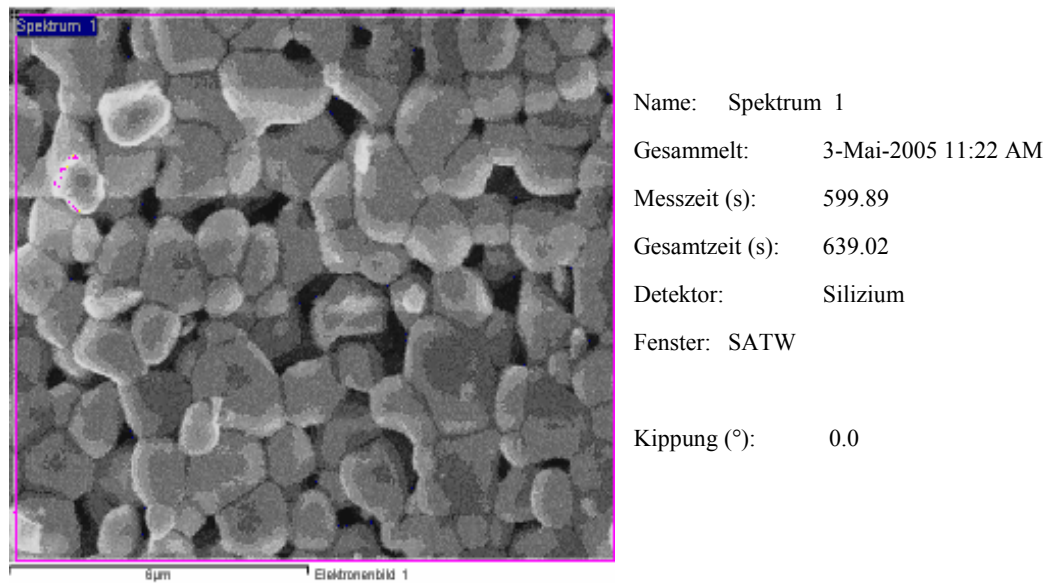
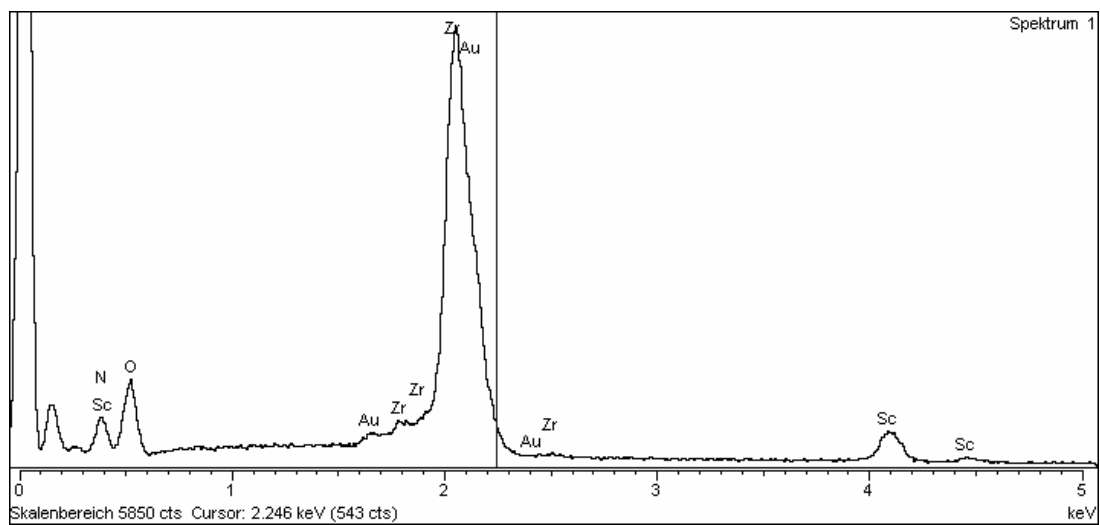
2.3.3.2 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).

Zur qualitativen Bestimmung der Zusammensetzung der Probe wurden verschiedene Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) auf einen STEM (scanning transmission electron microscope) der Firma Zeiss Omega mit einer Beschleunigungsspannung von 120 KV durchgeführt. Das Mikroskop ist mit einem ultra thin-window Detektor und der Software INCA von Oxford Instrument ausgestattet. Abbildung 2.13 und 2.14 zeigen die entsprechenden Spektren.

Durch die Messung kann neben Zirconium und Scandium die Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen werden. Die entsprechenden Signale kann man wie folgt zuordnen: Die Signale bei 0,4 gehören zu Stickstoff und Scandium, das bei 0,5 KeV zum Sauerstoff und das bei 2,1 KeV zum Zirconium. Außerdem ist zu sehen, dass für Scandium zwei zusätzliche Signale bei 4,1 und 4,5 KeV auftreten.

Obwohl eine Überlappung der Signale zwischen Stickstoff und Scandium auftritt ergibt sich für den Stickstoff und Sauerstoffgehalt ein ungefähr gleicher Wert wie bei der Bestimmung durch Heißgasextraktionsanalyse. Diese ergab $(N/O) = 4,334$ verglichen mit 4,4167 aus der EDX Analyse. Für die Metalle Zr/Sc liegt der Wert mit EDX-Analyse bei 4,167. Dies ist fast exakt gleich dem aus der Formel $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ berechneten Verhältnis.

Das Rasterelektronenmikroskop gibt außerdem Auskunft über die Homogenität der Probe und die Partikelgröße. Sie liegt zwischen 1,2 und 2,4 μm . Mittels EDX von vier verschiedenen Bereichen ergaben sich folgende gemittelte Analysenwerten: $(N/O) = 1,154$ und $(Zr/Sc) = 4,504$

Abbildung 2.13. Elektronenmikroskopische Abbildung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ Abbildung 2.14. EDX –Analyse von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$

Element	Offstl. Konz.	Intensität Korrektur	Massen%	Massen% Sigma	Atom%
N K	0.54	0.3118	12.14	0.37	34.79
O K	1.54	0.9046	12.00	0.23	30.11
Sc K	0.99	0.9826	7.10	0.17	6.34
Zr L	7.99	0.9013	62.47	0.49	27.48
Au M	0.72	0.8120	6.29	0.50	1.28
Insgesamt			100.00		

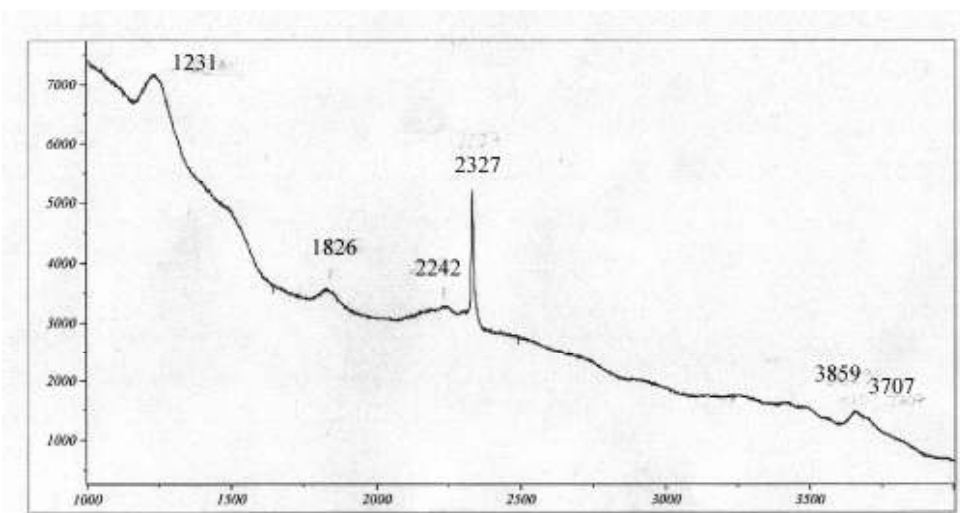
Tabelle 2.10 Daten aus der EDX-Analyse.

2.3.3.3 Ramanspektroskopie

Zur Bestimmung von zusätzlichen Stickstoffspezies (Diazene (HN=NH), Hydrazine (H₂N-NH₂), Diazenido N₂⁽²⁻⁾, Hydrazido N₂⁽⁴⁻⁾) die in der Nitridierungsreaktion beteiligt sein könnten, wurden Raman-Spektren aufgenommen.

G. Aufermann und R. Kniep [27] berichten im Jahr 2001 über die Anwesenheit von Diazenid (N₂⁽²⁻⁾) Einheiten in den Kristallstrukturen von SrN ((Sr⁽²⁺⁾)₄[N⁽³⁻⁾]₂[N₂⁽²⁻⁾]) und SrN₂ (Sr⁽²⁺⁾[N₂⁽²⁻⁾]). Aus Forschungsergebnissen zur Stickstoff Fixierung findet man einen Samarium Cluster, in dem drei Sm-Zentren side-on um eine Formale [N₂⁽⁴⁻⁾]-Einheit angeordnet sind [42 (a),(b)].

Das Schwingungsspektrum des Zr₅₀Sc₁₂O₄₃N₅₀ wird in Abbildung 2.15. gezeigt, in dem nur die Schwingungsfrequenz von N₂ Molekülen bei 2327 cm⁻¹ zu erkennen ist. In der Abbildung 2.15. treten noch zusätzlichen Banden bei 1231, 1826, 2242 und 3700-3900 cm⁻¹ auf.

Abbildung 2.15. Ramanspektrum von Zr₅₀Sc₁₂O₄₃N₅₀.

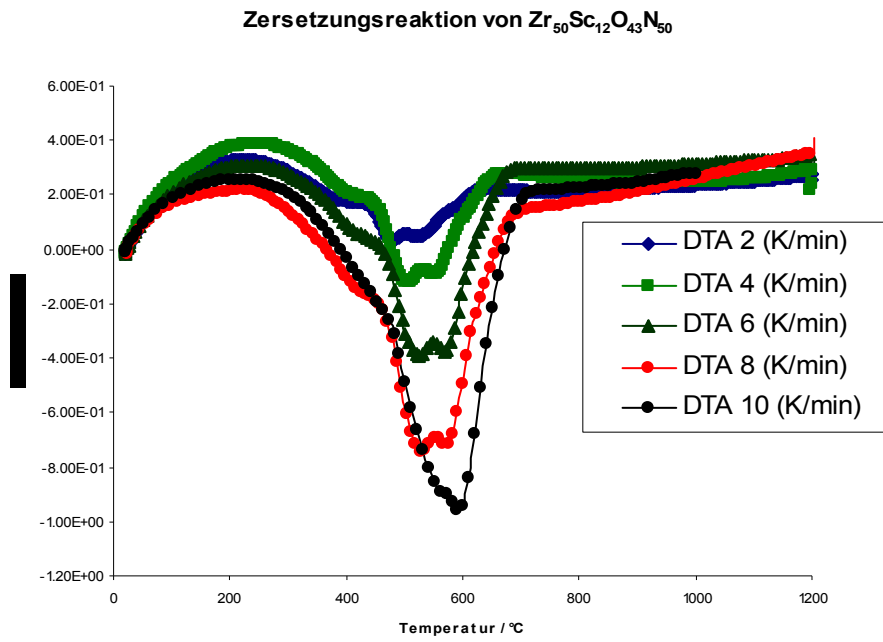
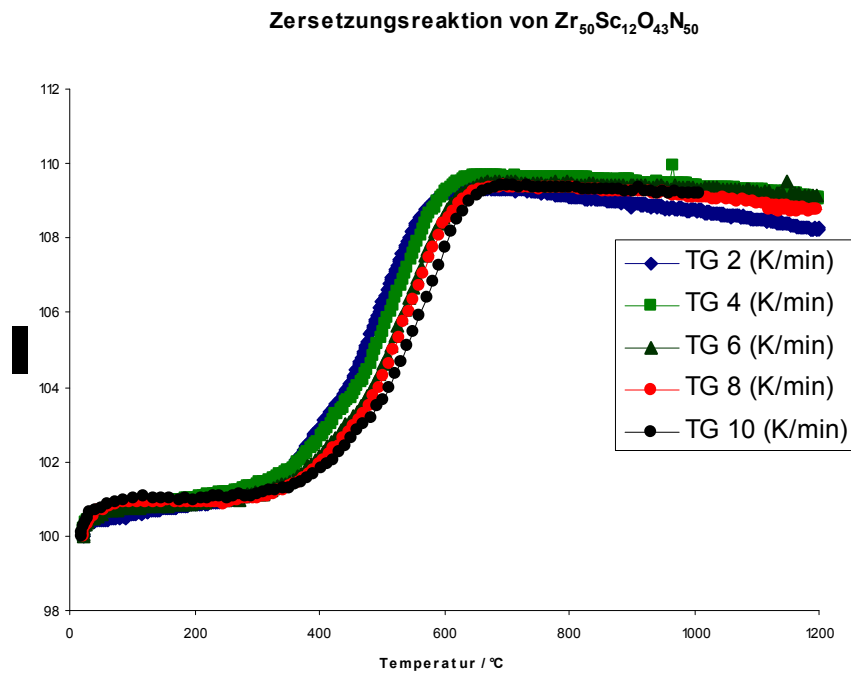
2.3.3.4 Zersetzungsreaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ unter Luft

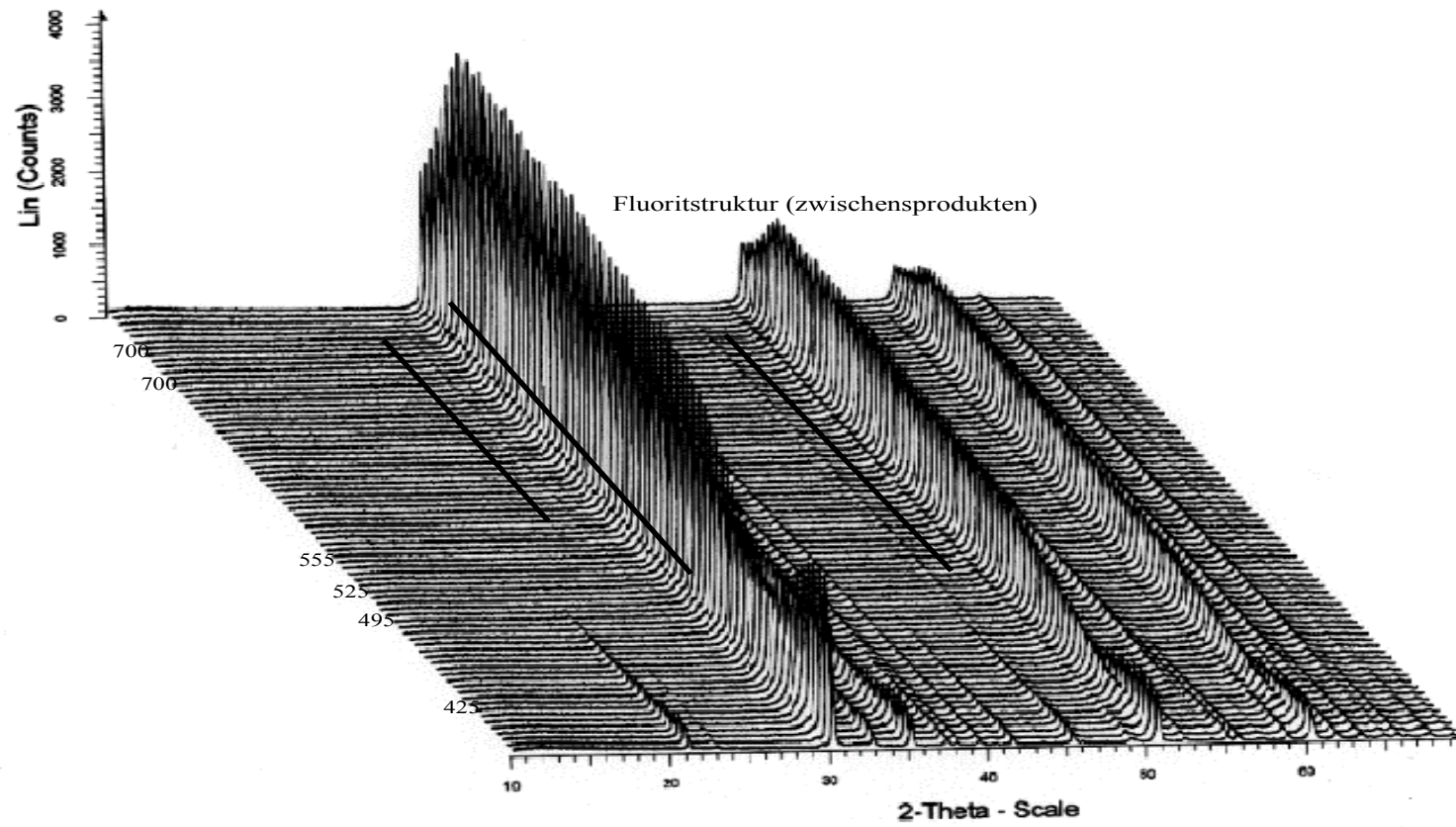
Bei der Zersetzungsreaktion von der $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ unter Luft tritt ein anderer Zersetzungsmechanismus auf. Die TG-Kurve besitzt eine sinoidale-Form. Das gleiche Verhalten wurde von verschiedenen Autoren schon berichtet, und sie sind in der Meinung, dass sich in der Reaktion unterschiedliche Prozesse beteiligen können. Das Verhalten fängt mit einer diffusionskontrollierten Reaktion zwischen 100 und 400 °C [43(a)] an. Bei noch höheren Temperaturen wird die Reaktion, aufgrund der Bildung von anderen Fluorit-Phasen, die noch nicht charakterisiert worden sind, beschleunigt.

Abbildung 2.16. zeigt das entsprechende Verhalten in der DTA-Analyse mit verschiedenen Heizraten. Man erkennt drei unterschiedliche exotherme Peaks bei 420°C, 520°C und 550°C. Bei höheren Heizraten (10 K/min) wird der exotherm Effekt in der DTA deutlich höher als bei niedrigerer Heizrate (2 K/min). Man kann vermuten, dass die Diffusion von Stickstoff dessen Retention sowie die mögliche Bindung mit den Metallen eine Rolle spielt [43(b)]. J. G. Desmason et.al. untersuchten die Zersetzungsreaktion der Zirconium-Nitride unter Luft und schlugen vor, dass bei der Zersetzungsreaktion ebenfalls Verbindungen mit geordneter Fehlstellenverteilung entstehen [44]. In Abbildung 2.16 (a) und (b) sind die entsprechenden zeit- und temperaturlösten Diffraktogramme bei 600°C und 1200° wiedergegeben. Im Diffraktogramm 2.16 sieht man die Bildung der Fluoritstruktur dann die Bildung der rhomboedrischen Struktur aus der Bixbyit-Struktur ($Ia\bar{3}$).

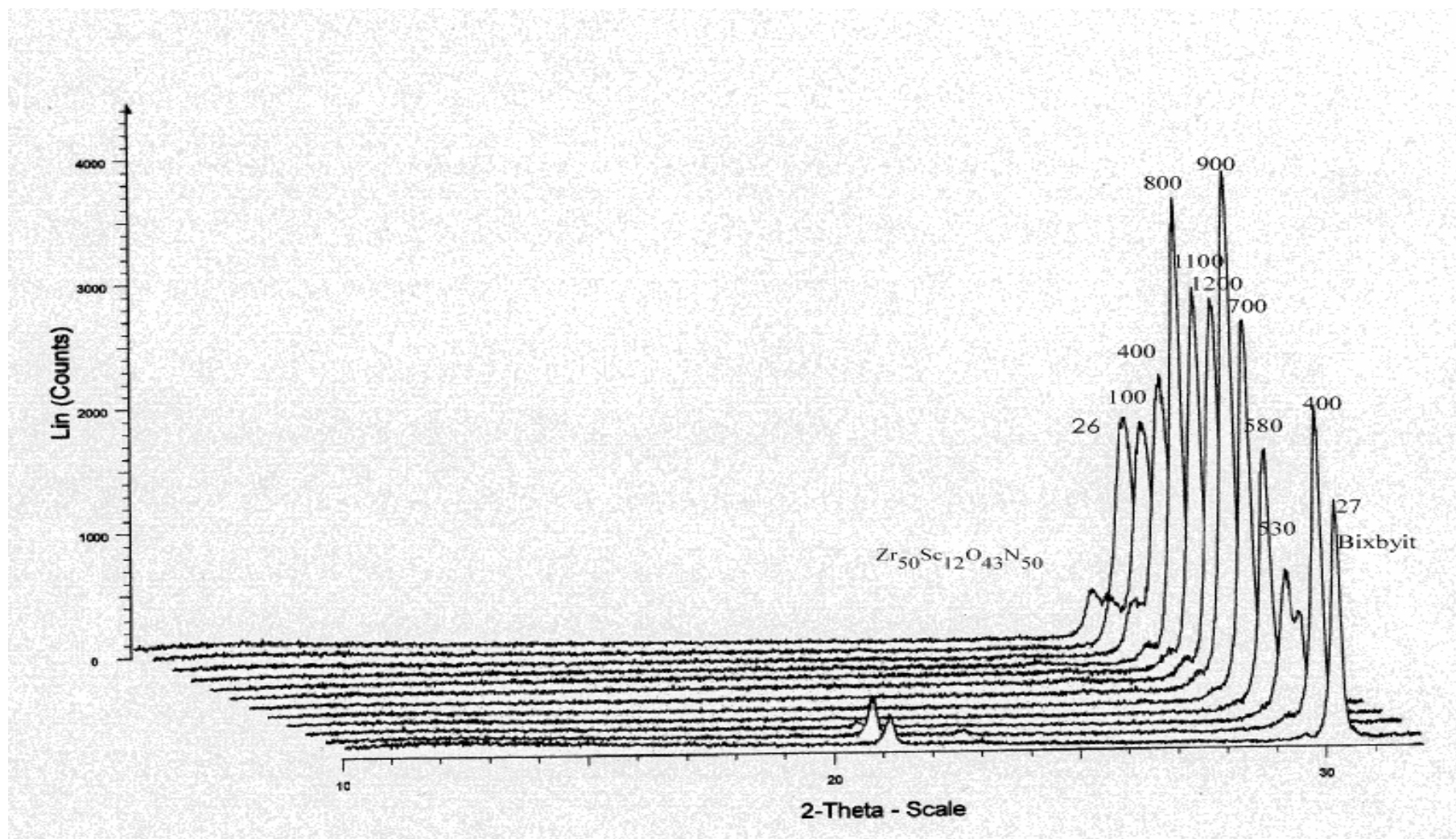
Mit der Röntgenbeugung wird die Bildung von zwei Überstrukturen zur Fluorit-Struktur mit verschiedenen Fehlstellenordnungen nicht beobachtet (Vgl. Abb.2.16 b). Die im Diagramm 2.16 b beobachteten schwachen Reflexe können nicht den bekannten Überstrukturen zugeordnet werden.

Die Retention von N_2 -Einheiten beobachtet man auch in der TG der Zersetzungsreaktion von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$. In Abbildung 2.17 ist die TG-Analyse mit verschiedenen Heizraten abgebildet. Bei allen Analysen wird festgestellt, dass die gefundene Massenzunahme größer ist als die berechnete. Die Werte liegen bei 5.6 mg (Theorie 4.62 mg). Diese Tatsache wird ebenfalls von anderen Autoren berichtet [45]. Wahrscheinlich setzt gleichzeitig mit der Bildung der anionendefizitären Phasen eine Porenbildung ein [46]. In diesen Poren wird dann N_2 eingeschlossen [47].

2.16. DTA-Diagramme von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ 2.17. TG-Diagramme von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$.



2.16 (a) Zeit- und temperaturlaufgelöstes Diffraktogramm von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ unter Luft bis 700 °C



2.16. (b) Zeit- und temperatur aufgelöstes Pulverdiffraktogramm von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ unter Luft bis 1200°C.

2.4. Darstellung und Struktur von $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$

2.4.1. $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$

Bei der Nitridierung von $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ mit NH_3 bei $1200^\circ C$ über einen Zeitraum von 4 Tagen konnte eine rote Verbindung isoliert werden. Das Beugungsbild weist auf eine NaCl-Struktur $Fm\bar{3}m$ (Kochsalzstruktur) hin. Das Beugungsbild wurde dann mit dem Programmpaket Fullprof nach der Rietveld Methode verfeinert. Die Gitterkonstante beträgt $a = 454,9(9)$ pm. Die Frage einer Ordnung oder einer statistischen Verteilung der O/N auf den Anionenlagen war mit Röntgenbeugung nicht möglich (Die Überstrukturreflexe wurden nicht beobachtet). Die Kationenlagen sind statistisch besetzt. [48,49]. Für die Zusammensetzung ABX_2 findet man Strukturen die von der Kochsalzstruktur abgeleitet werden können wie die des α - $NaFeO_2$ oder des β - und γ - $LiFeO_2$. Für Oxide ABX_2 liegt bei einem Radienverhältnis $0.42 \leq r_m/r_x \leq 0.72$ [48] (r_M und r_x sind die entsprechenden mittleren Radien des Kations bzw. Anions) die Natriumchlorid verwandte Struktur vor. Nimmt man für N^{3-} einen Atomradius, $r(N^{3-}) = 150$ pm (sechsfach koordiniert) für Zr^{4+} (in einer oktaedrischer Umgebung), $r(Zr^{4+}) = 78$ pm und für $Sc^{3+} = 81$ pm an, so erhält man die Kochsalzstruktur für $63 \text{ pm} \leq r_m \leq 108$. Für $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$ ergibt sich dann $r_m = 79$ pm. Daraus folgt, dass sich eine Kochsalzstruktur bildet [48].

2.4.2. Strukturverfeinerung .

Die Strukturverfeinerung erfolgte unter der Annahme einer statistischen Besetzung der Lage 4 a (Vgl. Tab. 2.11) durch Zirconium und Scandium Atome mit einem Molverhältnis $Zr/Sc = 4,26$. Dabei sind 15 % der Lagen unbesetzt. Im Diffraktogramm wurde zunächst der Hintergrund durch eine Cosinus Funktion mit 6 Parametern angepasst. Darauf wurden das Profil und die Gitterkonstanten mittels des Le Bail Verfahrens in die Verfeinerung einbezogen. Im nächsten Schritt wurden die Atompositionen, die Temperatur- und Besetzungsfaktoren verfeinert. Abbildung 2.18 zeigt das Profil und die Differenzkurve der Verfeinerung; Tabelle 2.11 die wichtigsten Verfeinerungsdaten.

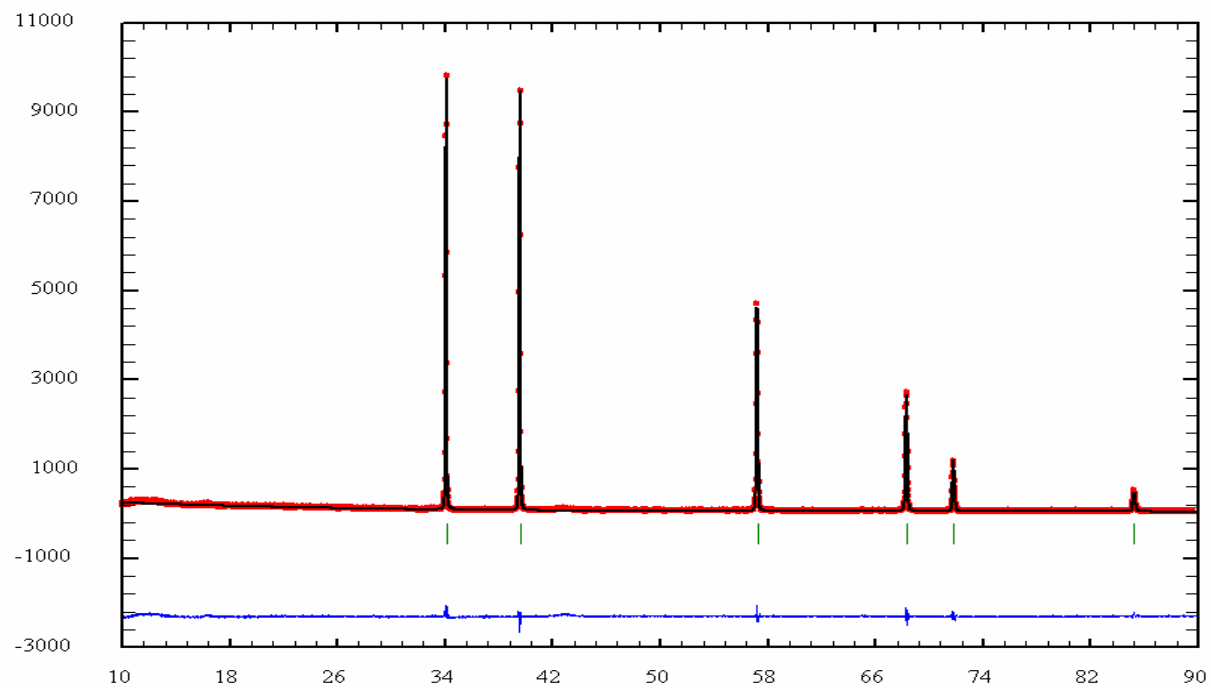


Abbildung 2.18. Röntgenbeugungsdiagramm von $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$. Die gepunktete Kurve entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

Strahlung		X-Ray
Formel		$Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$
Molmasse (g/mol)		6209,008
Kristallsystem		Kubisch
Raumgruppe		$Fm\bar{3}m$ # 225
Gitterkonstante / a pm		454,9(9)
Zellvolumen / (\AA) ³		94,1(9)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission
Strahlung / pm	λ	154,056
Messtemperatur /K	T	298
Messbereich / °	θ	10-90
Schrittweite / °	θ	0,02
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4951
Anzahl der verfeinerten Parameter		16
Nullpunkt	$\Delta\theta$	0
Profilfunktion		Pseudo Voigt
Profilparameter		9
Gütefaktoren	R_p R_{wp} R_{exp}	0,0953 0,123 0,0938
Goodness of Fit	χ^2	1,73
R_B	R_B	0,0249
R_F	R_F	0,0213
Fract(%)	Fract(%)	100

Tabelle 2.11. Angaben zur Strukturbestimmung von $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$

2.4.3. Beschreibung und Diskussion von $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$.

2.4.3.1. Röntgenbeugung

$Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$ kristallisiert in einer NaCl-Struktur. Die NaCl-Struktur kann als eine kubisch-dichte Kugelpackung beschrieben werden, in der alle Oktaederlücken besetzt und die Tetraederlücken unbesetzt sind. Die Zr/Sc Atome belegen die Lage (0,0,0) und die Nitrid Anionen (N^{3-}) die Lage (1/2,1/2,1/2). Die Abstände d (Zr/Sc-N) betragen 227,5 pm das entspricht für $(Zr/Sc-N^{3-}) = 80,0 + 150,0 = 230,0$ pm gut dem Erwartungswert. In diesem Fall besetzen die Kationen Zr^{4+}/Sc^{3+} trotz unterschiedlicher Ionenradien und Ladungen dieselbe kristallographische Lage. Solche Verbindungen zeigen häufig eine erhebliche Phasenbreite. Dies gilt z.B. auch für eine Phase im System Ca-La-N, die sich durch die Zusammensetzung $La_{1-x}Ca_xN_{1-x/3}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) wiedergeben lässt. Im Gegensatz dazu scheint beim $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$ unter den bisher gewählten Synthesebedingungen keine Phasenbreite aufzutreten. Bei einem Verhältnis von (Zr:Sc = 50:12 könnte man eine geordnete Kationenverteilung erwarten.

$Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$					
Atom	x	y	z	B_{iso}	Besetzung
Zr	0,0	0,0	0,0	0,77(9)	0,014(2)
Sc	0,0	0,0	0,0	0,77(9)	0,004(2)
N	0,5	0,5	0,5	1,0*	*0,02100
O	0,5	0,5	0,5	1,0*	*0,00026

Tabelle 2.12 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren der Atome in $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$.

*nicht verfeinert.

Bindung	Abstand / pm	Bindung	Winkel
Zr/Sc-O/N 6	227,5	O/N-Zr/Sc-O/N	180·3
O/N-Zr/Sc 6	227,5	O/N-Zr/Sc-O/N	90·12
		Zr/Sc- O/N- Zr/Sc	180·3

Tabelle 2.13 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$

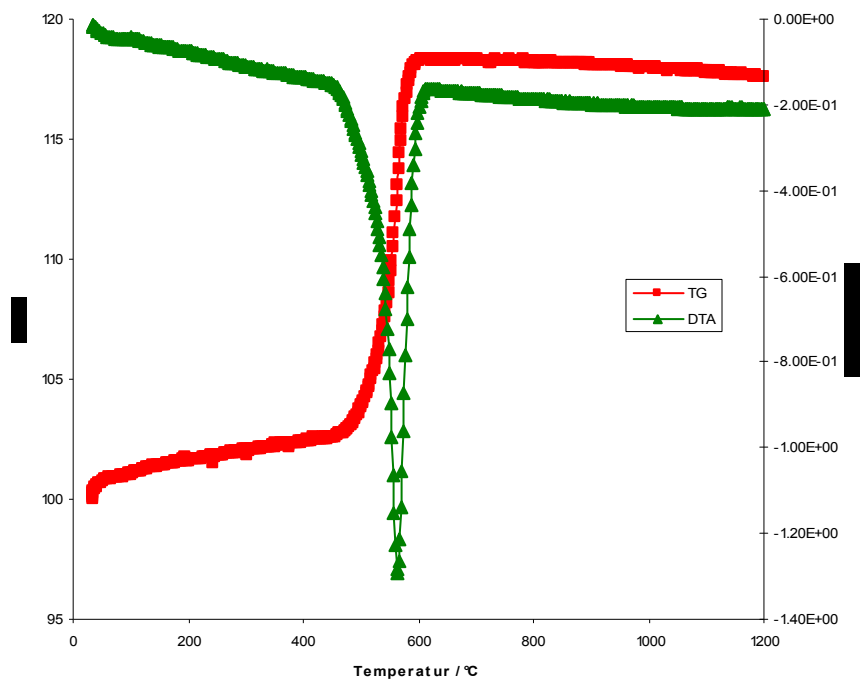
2.4.3.2. Zersetzungsreaktion unter Luft und Raman-Analyse

Die Stabilität des Produkts wurde mit thermoanalytischen Methoden untersucht. Die Abbildung 2.19. zeigt die entsprechenden TG/DTA-Kurven der Zersetzungsreaktion unter Luft von 60,900 mg Probe. Der Kurvenverlauf der TG ist anders als bei $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$. Bei einer Temperatur von 500°C steigt die Probemasse während der Aufheizphase mit wachsender Geschwindigkeit an, bis die Reaktion in einem Schritt, erkennbar am Massenzuwachs, mit der Produktbildung beendet wurde. Die DTA-Analyse weist einen einzigen exothermen Peak auf.

Dies deutet darauf hin, dass der Ersatz des Stickstoffs durch Sauerstoff in einem Schritt passiert. Die NaCl-Struktur des Edukts bricht zusammen und die Fluoritstruktur des entsprechenden Oxids wird gebildet. Das bedeutet, dass Prozesse wie Diffusion im Bulk und an der Oberfläche keine Rolle spielen. N_2 -Einheiten werden in der Fluoritstruktur in noch stärkerem Ausmaß eingeschlossen

Die experimentelle Massenzunahme des Produkts liegt bei 17 mg (Theorie 7.646 mg). Das heißt, es gibt ebenfalls zusätzliche Masse aufgrund der Bildung von molekularen Stickstoffeinheiten in der Fluoritstruktur. H. Wiame et al [51] berichten über die Zersetzungsreaktion von ZrN und zeigen, dass bei der Zersetzung unter Luft Zwischenprodukte wie Zr-N=N-O-Zr gebildet werden können.

Für $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$ wurden auch Ramanspektren vor und nach der Zersetzungsreaktion aufgezeichnet. Die Abbildungen 2.20 (a) und (b) zeigen die entsprechenden Schwingungsdiagramme. In beiden Spektren tritt die Schwingungsfrequenz des molekularen Stickstoffs bei 2327 cm^{-1} auf. Im Spektrum des Edukts findet sich eine zusätzliche Bande bei 2308 cm^{-1} , die darauf hindeutet, dass sich N_2 Einheiten doch in gebundener Form innerhalb der NaCl-Struktur befinden. [50].

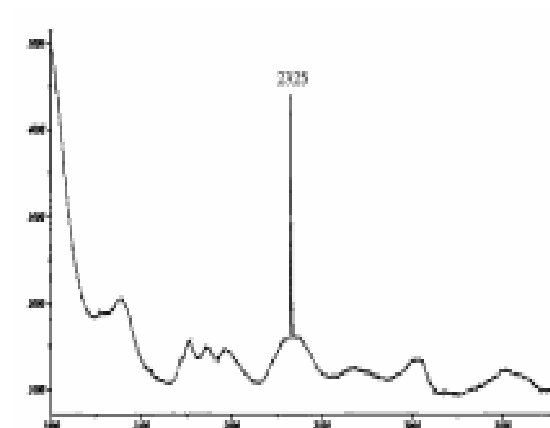


2.19. TG/ DTA-Diagramm von $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$

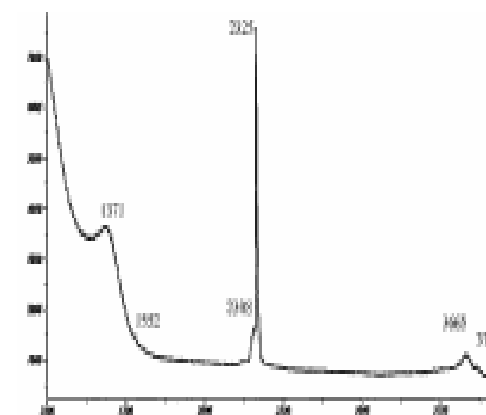
2.20. Schwingungsdiagramm von $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$

(a) Nach der Zersetzungsreaktion

(b) Edukt (NaCl-Struktur)



(a)



(b)

2.5. Untersuchung der Reaktion von $Zr_3Sc_4O_{12}$ unter NH_3

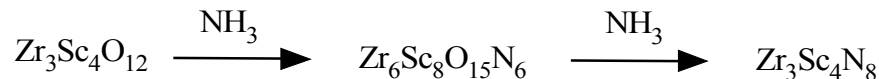
Im weiteren Verlauf wurde die Nitridierung von $Zr_3Sc_4O_{12}$ durchgeführt. Die Reaktion lässt sich bis zum Ende vollständig mit der zeit- und temperaturlösenden Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgen. Es bilden sich im Verlauf der Reaktion zwei unterschiedliche Produkte nämlich ein Oxidnitrid mit Bixbyit und ein Nitrid mit NaCl Struktur. Die Nitridierung verläuft im Vergleich zu $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ schneller. Dies kann durch die unterschiedliche Fehlstellenverteilung bewirkt werden.

Heizt man $Zr_3Sc_4O_{12}$ unter konstantem NH_3 -Fluss auf 1100 °C auf (Vgl. Abb. 2.21), so beobachtet man gleich nach dem Beginn der Registrierung der Diffraktogramme eine Zunahme der Intensität des (111) Reflexes der Fluoritstruktur. Ab 900 °C bilden sich gleichzeitig zwei Zwischenprodukte eines mit Bixbyit Struktur, $Zr_6Sc_4O_{15}N_6$, und eines mit einer geordneten Überstruktur zur Fluoritstruktur (Überstrukturreflexe bei $2\theta = 28^\circ$ und 30° (schwarze Linien))

Die Bildung der Verbindung mit Bixbyitstruktur erkennt man an der Zunahme der Intensität des Reflexes (211) bei $2\theta = 21,2^\circ$ zusammen mit anderen Reflexen (schwarze Linien), die der Bixbyitstruktur zugeordnet werden. Nach dem Abkühlen der Probe unter NH_3 beobachtet man wieder die Linien des Edukts zusammen mit denen der Produkte.

In einem weiteren Experiment wurde $Zr_3Sc_4O_{12}$ unter NH_3 -Atmosphäre auf 1200 °C aufgeheizt und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten (Vgl. Abb. 2.22). Man beobachtet dann nach 3 Stunden die Bildung des Produkts mit NaCl-Struktur. (111) und (200) Reflex sind gut zu erkennen.

Die Summenformeln der neuen Oxinitride werden nach den oben erwähnten Kriterien angegeben. Der Reaktionsverlauf wird mit der folgenden Gleichung (gl. 2.6) beschrieben:



Gleichung 2.6. Nitridierungsreaktion von $Zr_3Sc_4O_{12}$

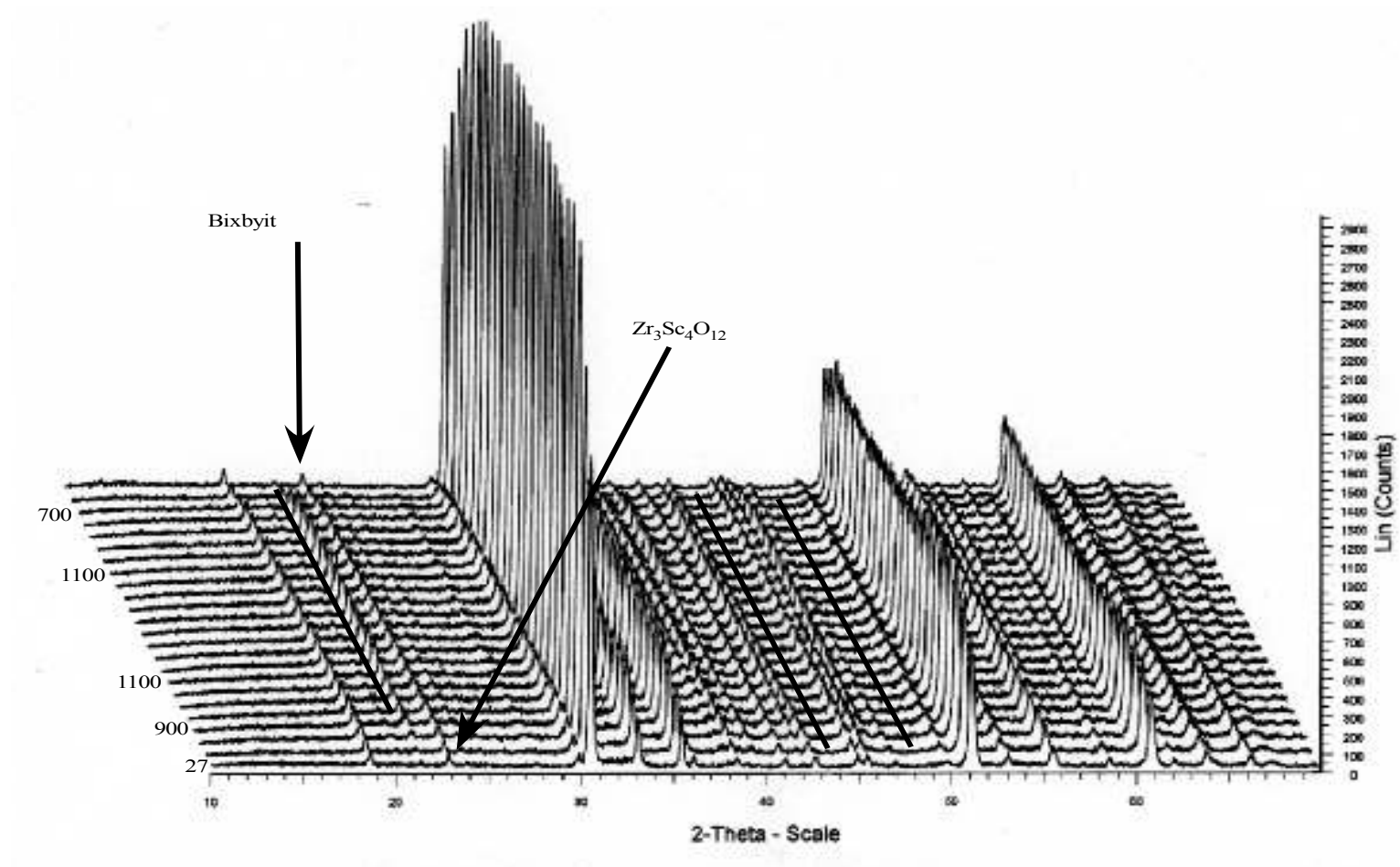


Abbildung 2.21. Zeit- und temperaturlaufgelöstes Röntgenpulverdiffraktogramm von $Zr_3Sc_4O_{12}$ unter NH_3

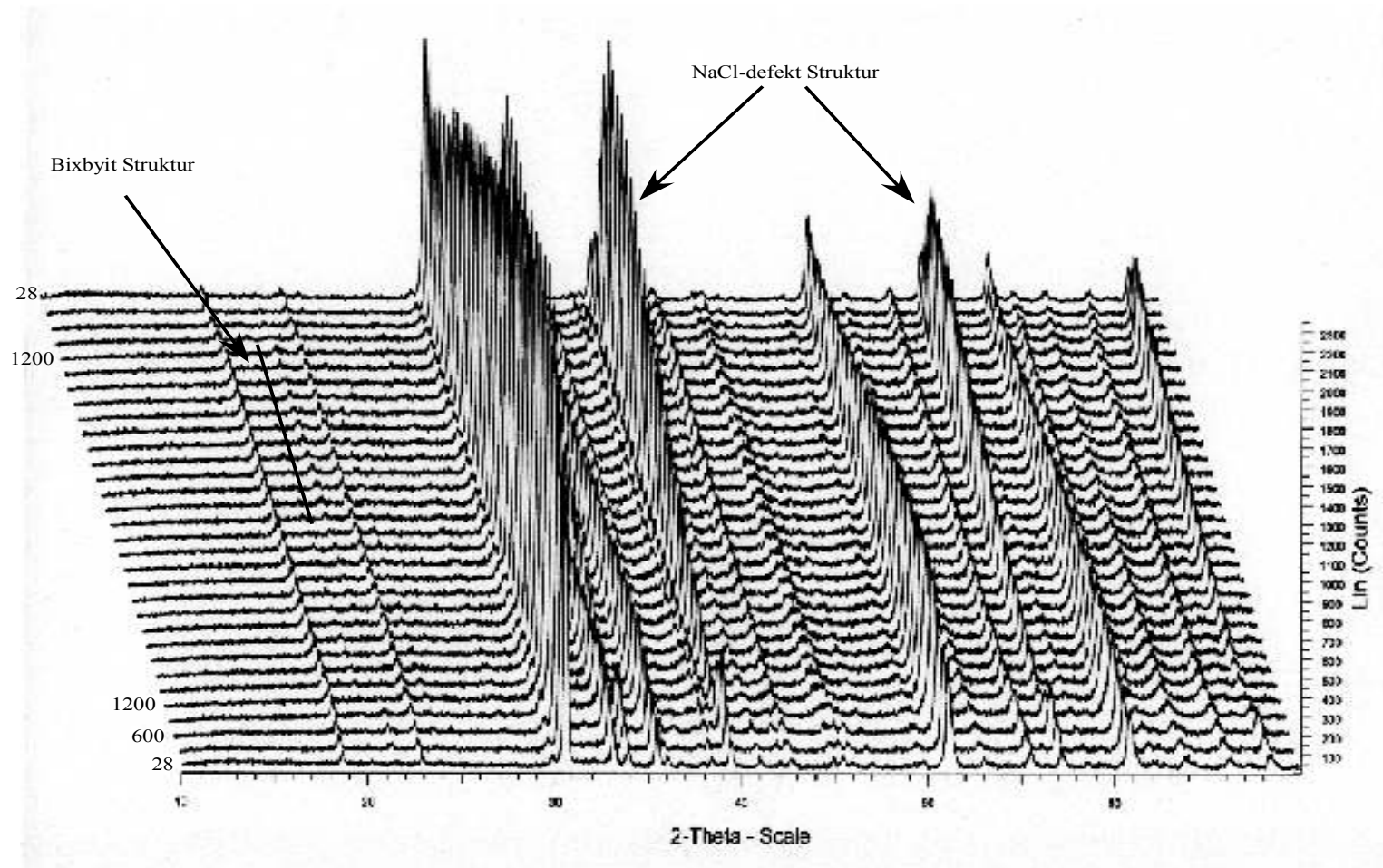


Abbildung 2.22. Zeit- und temperaturlaufgelöstes Röntgenpulverdiffraktogramm von $Zr_3Sc_4O_{12}$ unter NH_3

2.6. Darstellung und Strukturverfeinerung von $\text{Zr}_6\text{Sc}_4\text{O}_{15}\text{N}_6$

2.6.1. Strukturverfeinerung von $\text{Zr}_6\text{Sc}_4\text{O}_{15}\text{N}_6$

Die Nitridierung von $\text{Zr}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ bei 1100 °C über einen Zeitraum von 72 h ergab ein grünes, kristallines Produkt, dessen Röntgendiffraktogramm und Verfeinerung in Abb. 2.23. dargestellt sind. Mithilfe des Programmpakets Eva [37] wurden die Peak-Positionen bestimmt und mit dem Indizierungsprogramm TREOR [38] indiziert. Es ergab sich eine kubische Elementarzelle $Ia\bar{3}$ mit der Gitterkonstanten $a = 999,5(1)$ pm

Mit dem Programmpaket Fullprof (Rodriguez-Carvajal) [40] wurden die Beugungsdaten von $\text{Zr}_6\text{Sc}_4\text{O}_{15}\text{N}_6$ in der Raumgruppe mit $Ia\bar{3}$ (Bixbyit) verfeinert. Im ersten Schritt wurden die allgemeinen Parameter (2 θ -zero, instrumentelles Profil, asymmetrisches Profil, Hintergrund, u.s.w.) verfeinert. Der nächste Schritt war die Anpassung der Struktur-Parameter Gitterkonstanten, Temperaturfaktoren, Besetzungsfaktoren, u.s.w. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ist durch das Molverhältnis $\text{Zr}/\text{Sc} = 0,75$ eingeschränkt. Die Parameter der Verfeinerung sind in Tabelle 2.14. zusammengestellt. Als Verunreinigung erkennt man $\text{Zr}_3\text{Sc}_4\text{N}_8$. Diese Verbindung wurde in die Zweiphasenverfeinerung einbezogen.

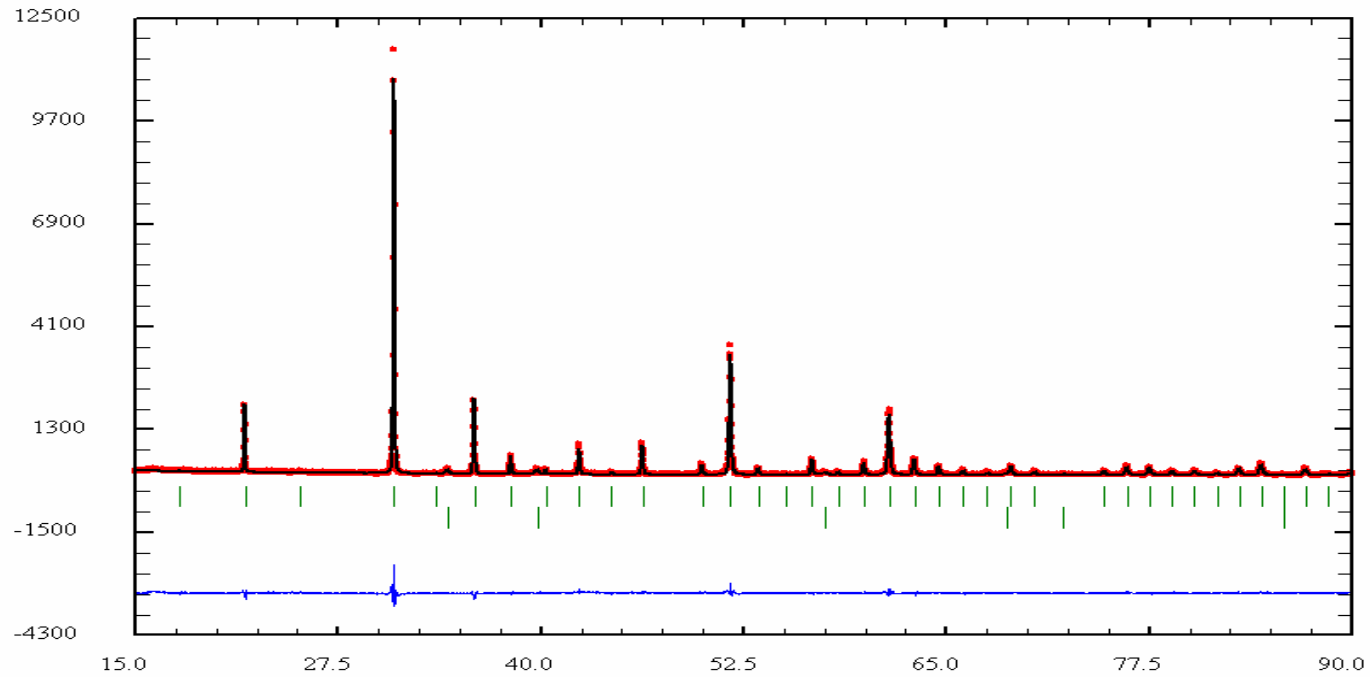


Abbildung 2.23. Röntgenbeugungsdiagramm des $Zr_6Sc_4O_{15}N_6$ ($Zr_3Sc_4N_8$ als Verunreinigung). Die gepunktete Linie entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen

Formel		Zr ₆ Sc ₈ O ₁₅ N ₆	Zr ₃ Sc ₄ N ₈
Molmasse (g/mol)		1231,027	717,382
Kristallsystem		Kubisch	Kubisch
Raumgruppe		$Ia\bar{3}$	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstante / pm	a	999,5(1)	452,(6)
Zellvolumen / (Å) ³		998,(6)	92,(7)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Bretano in Transmission	Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission
Strahlung / pm	λ	154,056	154,056
Messtemperatur / K	T	298	298 K
Messbereich / °	θ	15-90	15-90
Schrittweite / °	θ	0,02	0,02
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4001	4001
Nicht verfeinerte Bereiche		10-15	10-15
Anzahl der verfeinerten Parameter		30	30
Nullpunkt	$\Delta\theta$	0	0
Profilfunktion		Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Profilparameter	U	0,07(2)	1,(2)
	V	-0,00(7)	-0,5(6)
	W	0,01(0)	0,1(4)
Gütefaktoren	R _p	0,19(6)	0,19(6)
	R _w	0,19(3)	0,19(3)
	p	0,14(0)	0,14(0)
	R _{ex} p		
Goodness of Fit	χ^2	1,99	1,99
R _B	R _B	0,053(9)	0,083(7)
R _F	R _F	0,034(8)	0,032(7)
Fract. (%)		96,(8)	3,(2)

Tabelle 2.14. Angabe zur Strukturbestimmung von Zr₆Sc₈O₁₅N₆.

2.6.2. Beschreibung und Diskussion

2.6.2.1. Röntgenbeugung und TG/DTA Analyse

$Zr_6Sc_4O_{15}N_6$ kristallisiert im C-Typ der Seltenerdoxide.. Abbildung 2.12. zeigt die zwei unterschiedlichen (Zr/Sc)-Lagen. (Zr/Sc) besetzt die Lage (0,0,0) und wird mit 6 Anionen oktaedrisch umgeben. Alle Bindungslängen betragen 217,(3) pm Die Metalle mit den Koordinaten (x,0,1/4) (x = 0,2844(2)) sind verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Bindungslängen (Zr/Sc-O/N) betragen 215,(9) pm Å, 213,(2) pm und 2.22,(3) pm.

In Tabelle 2.15. sind die Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von $Zr_6Sc_8O_{15}N_6$ und $Zr_3Sc_4N_8$ angegeben.

$Zr_3Sc_4N_8$					
Atom	x	y	z	B_{iso}	Besetzung
Zr	0,0	0,0	0,0	0,47(0)	0,007(0)
Sc	0,0	0,0	0,0	0,47(0)	0,011(0)
N	0,5	0,5	0,5	0,85(3)	0,021(0)
$Zr_6Sc_8O_{15}N_6$					
Atom	x	y	z	B_{iso}	Besetzung
Zr ₁	0,0	0,0	0,0	1,(3)	0,11(8)
Sc ₁	0,0	0,0	0,0	1,(3)	0,04(9)
Zr ₂	0,284(9)	0,0	0,25	0,2(0)	0,42(2)
Sc ₂	0,284(9)	0,0	0,25	0,2(0)	0,07(8)
O	0,357(9)	0,130(9)	0,095(9)	1,0 *	0,71*
N	0,357(9)	0,130(9)	0,095(9)	1,0 *	0,43*

Tabelle 2.15 . Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren der Atome in $Zr_6Sc_8O_{15}N_6$ und $Zr_3Sc_4N_8$. * nicht verfeinert

2.7. Darstellung und Strukturverfeinerung von $Zr_3Sc_4N_8$

2.7.1. $Zr_6Sc_4N_8$

Bei Reaktionsansätzen von $Zr_3Sc_4O_{12}$ mit NH_3 bei 1200 °C über einen Zeitraum von 72 Stunden konnte ein rotes Produkt isoliert werden. Die Röntgen- und Neutronenbeugungsbilder sprechen für eine NaCl-Struktur ($Fm\bar{3}m$) (Kochsalzstruktur). Die Gitterkonstante beträgt $a_R = 452,8(1)$ pm und $a_N = 453,31(6)$ pm (R = Röntgen, N = Neutronen). Die Unterscheidung, ob eine Ordnung oder eine statistische Verteilung der Anionen wie der Kationen vorliegt, konnte mithilfe von Neutronen Beugungsdaten entschieden werden. Es liegen durchweg statistische Verteilungen vor.

2.7.2. Strukturverfeinerung von $Zr_3Sc_4N_8$

Zur Strukturverfeinerung wurde das in Abb. 2.24. und 2.25. dargestellte Röntgen- und Neutronen-Diffraktogramm verwendet. Zunächst wurden die XRD-Daten mit einer Wellenlänge von $154,056$ pm und die Neutronen-Daten der Wellenlänge $154,8$ pm getrennt verfeinert. In den Verfeinerungen wurde in einem ersten Schritt der Hintergrund durch eine Serie von Cosinus-Funktionen mit 6 Parameter angepasst. In nächsten Schritt erfolgte die Anpassung der Profile und der Gitterkonstanten mittels des Le Bail-Verfahrens [41]. Im dritten Schritt erfolgte schließlich die Anpassung der Atompositionen und der Temperatur- und Besetzungsfaktoren. Das Molverhältnis Zr/Sc beträgt $0,75$ und wurde festgehalten. Abbildungen 2.24. und 2.25 zeigen das Profil und die Differenzkurve der Verfeinerung.

Die verfeinerten Daten aus XRD und Neutronenbeugungsexperimenten wurden danach gleichzeitig verfeinert und Tabelle 2.16 präsentiert die wichtigsten Verfeinerungsdaten.

Im Neutronenbeugungsdiffraktogramm werden zusätzliche schwache Reflexe beobachtet die auf eine Erniedrigung der Symmetrie von $Fm\bar{3}m$ hindeuten, jedoch war es nicht möglich diese zu indizieren.

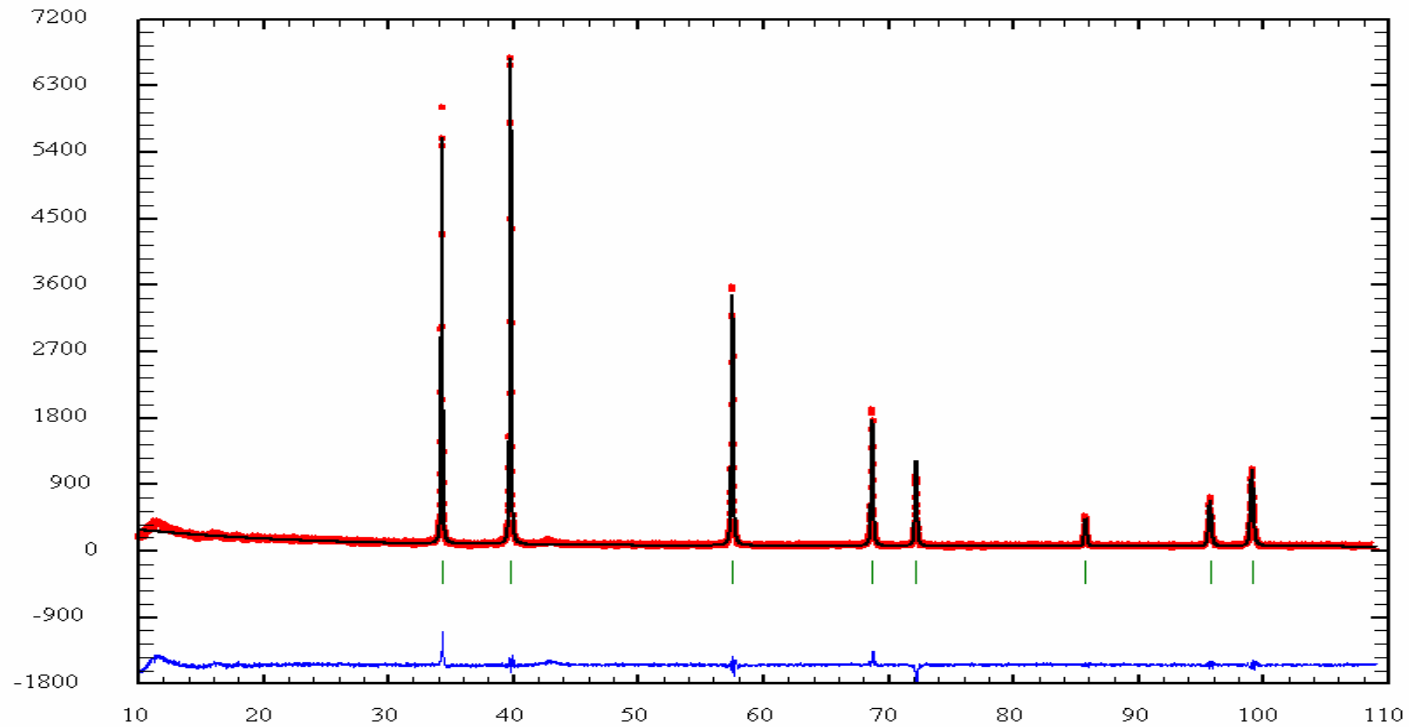


Abbildung 2.24. Röntgenbeugungsdiagramm von $Zr_3Sc_4N_8$. Die gepunktete Kurve entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

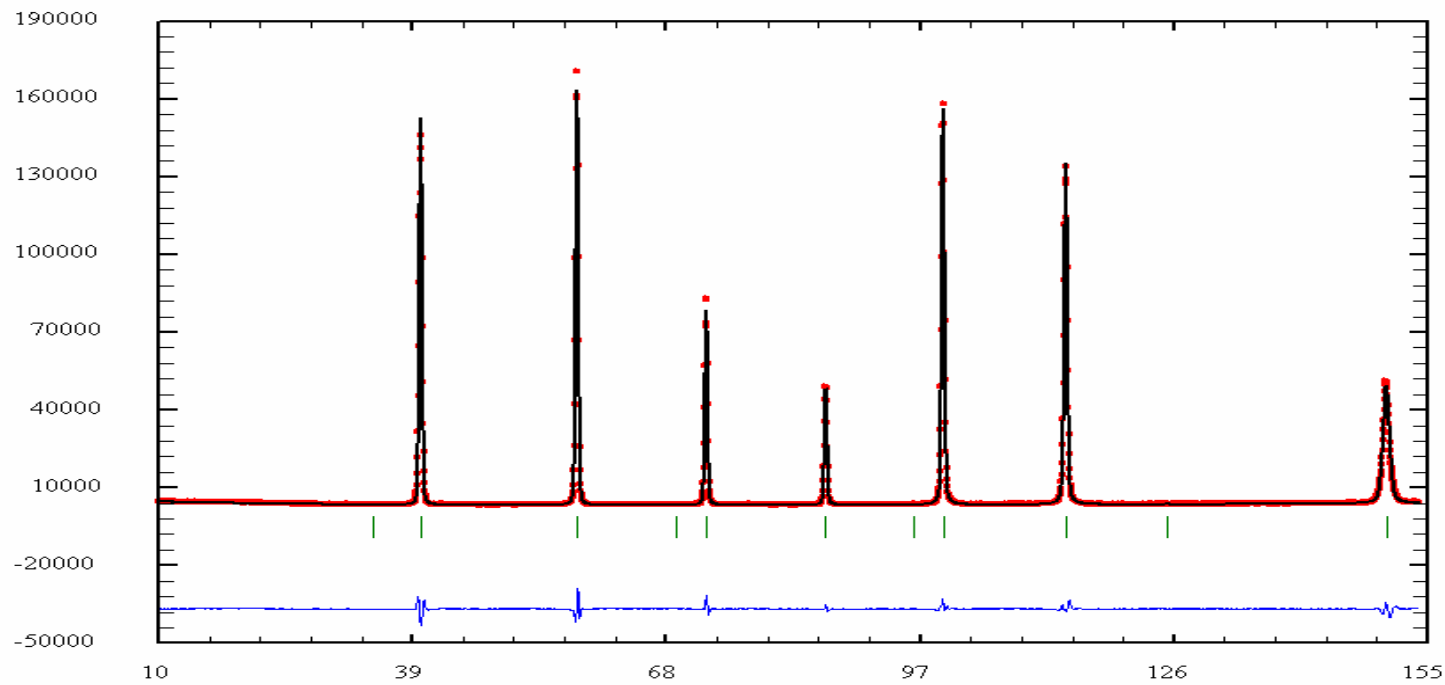


Abbildung 2.25. Röntgenbeugungsdiagramm von $Zr_3Sc_4N_8$. Die gepunktete Kurve entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

Strahlung		X-Ray	Neutronen
Formel		$Zr_3Sc_4N_8$	$Zr_3Sc_4N_8$
Molmasse / (g/mol)		564,1	564,1
Kristallsystem		Kubisch	Kubisch
Raumgruppe		$Fm\bar{3}m$ # 225	$Fm\bar{3}m$ # 225
Gitterkonstante / pm	a	452,8(1)	453,31(6)
Zellvolumen / (\AA^3)		92,8(4)	93,15(4)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission	SPODI (FRMII)
Strahlung / pm	λ	154,056	154,8
Messtemperatur / K	T	298	298
Messbereich / °	θ	10-109	10-153
Schrittweite / °	θ	0,02	0,05
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4951	3074
Anzahl der verfeinerten Parameter		19	17
Nullpunktverschiebung / °	$\Delta\theta$	0	0,02(8)
Profilfunktion		Pseudo Voigt	Pseudo Voigt
Profilparameter		8	9
Gütefaktoren	R_p R_{wp} R_{exp}	0,161 0,167 0,1346	0,0664 0,0693 0,0194
Goodness of Fit	χ^2	1,54	1,28
R_B	R_B	0,0339	0,158
R_F	R_F	0,0257	0,0232
Fract(%)	Frac t(%)	100	100

Tabelle 2.16. Angabe zur Strukturbestimmung von $Zr_3Sc_4N_8$.

2.7.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur von $Zr_3Sc_4N_8$

$Zr_3Sc_4N_8$ kristallisiert in einer NaCl-Struktur. Die Abstände d (Zr/Sc-N) betragen 227,0 pm und entsprechen mit $(Zr/Sc-N^{3-}) = 80,0+150,0 = 230,0$ pm gut dem Erwartungswert.

$Zr_3Sc_4N_8$ (Neutronen)					
Atom	x	y	z	B_{iso}	Besetzung
Zr	0,0	0,0	0,0	0,47(0)	0,007(0)
Sc	0,0	0,0	0,0	0,47(0)	0,011(0)
N	0,5	0,5	0,5	0,85(3)	0,021(0)

Tabelle 2.17 . Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren der Atome von $Zr_3Sc_4N_8$

Bindung	Abstand / pm	Bindung	Winkel
Zr/Sc-O/N·6	226,6(0)	O/N-Zr/Sc-O/N·3	180·3
		O/N-Zr/Sc-O/N·12	90·12
O/N- Zr/Sc·6	226,6(0)	Zr/Sc -O/N-Zr/Sc·6	180·3

Tabelle 2.18. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in $Zr_3Sc_4N_8(N)$.

2.7.3.1. Zersetzungsreaktion und Raman-Spektroskopie

Die Stabilität von $Zr_3Sc_4N_8$ wurde analog den anderen hergestellten Oxidnitriden mit thermischen Methoden untersucht. $Zr_3Sc_4N_8$ weist analog dem $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$ ein ähnliches Zersetzungsverhalten auf. Man beobachtet eine deutliche Gewichtszunahme der Probe. Die DTA-Analyse zeigt eine stark exotherme Reaktion, in der die Stickstoff Atome (N^{3-}) durch Sauerstoff Atome (O^{2-}) ersetzt werden (Abb. 2.26)

Die aufgenommenen Raman-Spektren von $Zr_3Sc_4N_8$ (Abb.2.27) zeigen die Schwingungsfrequenz des molekularen Stickstoffs bei 2327 cm^{-1} . Es gibt noch eine zusätzliche Schwingungsfrequenz, bei 2308 cm^{-1} die jedoch nicht zugeordnet wurde. Bei 1552 cm^{-1} erscheint deutlich ein Signal, das zu N_2^{2-} -Einheiten (Diazenide) gehört.

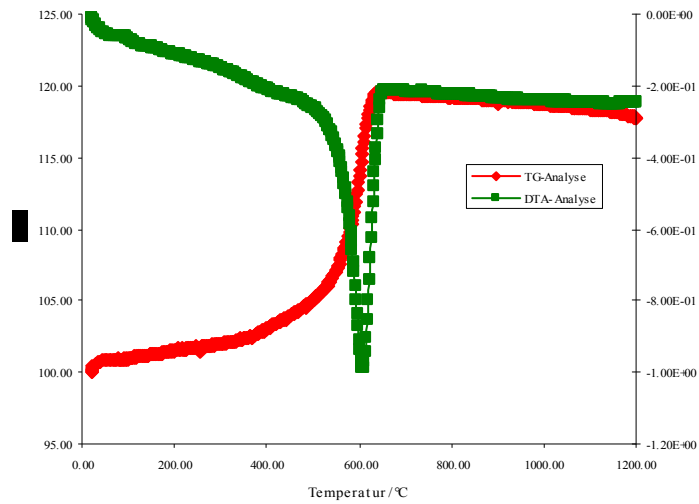
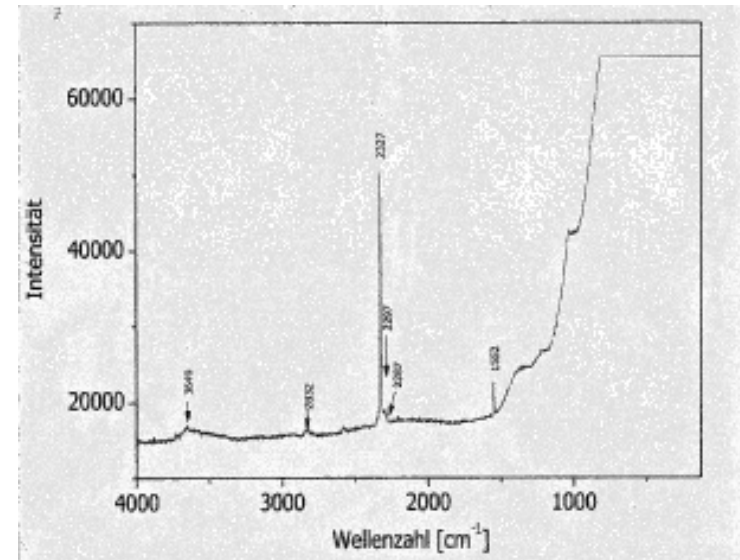


Abbildung 2.26. TG/ DTA-Diagramm von $Zr_3Sc_4N_8$

Abbildung 2.27. Raman Spektrum von $Zr_3Sc_4N_8$.



Kapitel 3

Experimenteller Teil.

Alle dargestellten Edukte und Produkte sind luftstabil und nicht hydrolyseempfindlich. Daher mussten keine besonderen Schutzmaßnahmen getroffen werden.

3.1. Verwendete Ausgangsmaterialien

- Ammoniak der Firma BASF
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99%) der Firma Fluka
- Polyvinylalkohol (PVA) 98% hydrolisiert
- Ethylenglykol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (EG))
- Zitronensäure Monohydrate $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CS),
- Zirconium (IV) n-Propoxyd ($\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$, (70% v/v))
- Scandium Oxid (Sc_2O_3 , (99%))
- Allyl-Essigsäure, (AAH) (90%)
- n- Propanol

3.2 Grundlagen [52][53][54]

Chemische Prozesse haben in den Materialwissenschaften während der letzten Jahre eine spezielle Aufmerksamkeit erlangt, sowohl in der Entwicklung neuer Syntheserouten als auch in der Auslegung neuer Produktions-Prozesse. Dadurch konnten die Eigenschaften vieler Produkte wesentlich verbessert werden.

Die Forschung in der Chemie trägt nicht nur zur Materialssynthese reiner homogener Pulver bei tiefen Temperaturen ¹ bei, sondern auch in der Entwicklung von Manufakturtechnik. Dies ermöglicht es, verschiedene Formen der Werkstücke zu

¹ Niedrige Synthese-Temperaturen sind von praktischer Bedeutung, wenn die Materialien in der heterogenen Katalyse verwendbar werden, da die katalytische Aktivität mit steigender Temperatur zunimmt dagegen aber bei Verminderung der spezifische Oberfläche abnimmt.

produzieren. Neue technische Methoden sind entwickelt worden, die zur Verbesserung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Materialien führten. Zu nennen sind Fällungsmethoden (Co-Fällung), Sol-Gel Prozesse aus Kolloiden oder Organometallverbindungen, die Hydrothermalsynthese, die Spray Pyrolyse und die Gel-Verarbeitung aus organischen Polymeren oder polymerisierten Medien in denen Metallkomplexe präsent sind.

Alle diese Methoden besitzen infolge der verschiedenen Technik Vor- und Nachteile, die sich direkt mit dem Herstellungsprozess in Verbindung bringen lassen. In dieser Arbeit liegt ein Schwerpunkt bei der Erforschung neuer Synthesewege organischen Precursor-Komplexe.

Um die Merkmale der Gelverarbeitung von organischen Polymerkomplexen zu erklären, werden zunächst die verschiedenen Methoden im Detail erläutert (vgl. Tab.3.1).

Ein Gel ist als ein verzweigtes dreidimensionales Netzwerk definiert, das sich in die flüssige Phase ausdehnen kann. In Tabelle 3.1 wird eine mögliche Zuordnung vorgestellt, die sich auf die Struktur des Netzwerks, sowie auf den Typ der Verbindungen konzentriert. Außerdem werden die Edukte zur Synthese des Gels angegeben.

Gel Verarbeitung	Netzwerkbildung	
Struktur	Bindungs Typ	Edukte
1. Kolloide	Verbundener Festkörper mit Van der Waals oder Wasserstoff-Brücken-Bindung	Meistens Oxide Hydroxid Sol
2. Metall-Sauerstoff Verbindungen	Anorganische Polymere mit Van der Waals und Wasserstoff-Brücken-Bindung	Hydrolyse und Kondensation von Metallalkoxiden
3. Kohlenstoff Verbindungen	Organische Polymere mit Van der Waals oder Wasserstoff-Brücken Bindung	Kovalentes Polymer verwendbar in der organische Chemie
4. Metall-Komplex	Leichte Verknüpfung mit Van der Waals oder Wasserstoff-Brücken Bindungen	Metall Komplexe (Citrat-Methode)

5. Polymer-Komplex	verknüpfte organische Polymere Durch koordinative, van der Waals oder Wasserstoffbrückenbindung	
5.1 In situ polymerisierte Komplexe	Die Polymerisation zwischen Komplex α -Hydroxycarboxylsäure und Polyhydroxyalkohol bei Anwesenheit von Metallkomplexen	
5.2 Polymer Komplex in Lösung	Polymerisation durch Koordination; Polyvinylalkohol (PVA), Metalllösung	

Tabelle 3.1 Zuordnung der Gel-Verarbeitung.

Die Klasse (1) unterscheidet sich von den Klassen (2), (3) und (5), da die Netzwerkbildung des Festkörpers nicht aus Polymeren entsteht sondern aus kolloidalen Sol-Partikeln², die als kolloidales Gel von nicht verbundenen Teilchen definiert werden können. Das Gegenteil gilt für die Klasse (2) hier sind es stattdessen die kolloidalen Partikel aus dreidimensionalen vernetzten Metall-Sauerstoff Verbindungen, die im speziellen aus Metallalkoxiden synthetisiert werden. Unter diesem Gesichtspunkt, kann man die entstandenen Gele als „kolloidale Gele“³ bezeichnen, und die Gele aus Metallalkoxid Verbindungen als „polymere Gele“. Die klassifizierten Gele unter (3) in der Tabelle 3.1 werden nur in der organischen und makromolekularen Chemie eingesetzt. Damit ergibt sich die Frage: Kann der „Metallkomplex“, als Vorstufe eines Netzwerks angesehen werden, das letztendlich zu einem Gel führt ((4) in der Tab.3.1). Die Unterscheidung der schwachen Bindungen zwischen Metall-Komplexen und zähflüssigen Flüssigkeiten ist ziemlich schwierig. Die zuletzt erwähnte Methode (5) ist in dieser Arbeit verwendet worden. Sie beinhaltet nicht nur die Bildung eines Metall-Sauerstoff-Polymers, sondern auch eines harten organischen Polymers. Die gebildeten organischen Komplexe können in zwei Klassen aufgeteilt werden: (5.1) In situ polymerisierte Komplexe und

² In einem Sol sind kolloide Teilchen mit Größen im Bereich von 1-1000 nm in einer flüssigen Phase dispergiert.

³ Ein Gel besteht aus einem schwammartigen, dreidimensionalen, festen Netzwerk, dessen Poren mit einer anderen Substanz gefüllt sind.

(5.2) polymere Komplexe. Ein Merkmal der in situ Methode ist, dass sie die Bildung der Metallkomplexe und die Bildung der in situ polymerisierten organischen Verbindungen einschließt. Bei der zweiten Methode beobachtet man die Polymerbildung aus Monomeren die eine Affinität zu den metallischen Ionen besitzen.

Ein repräsentatives Beispiel für (5.1) ist die „Pechini Methode“. Hier wird ein Polymerisatharz nach der Polyveresterung mit den Metall-Komplexen umgesetzt. Dann wird das gebildete Produkt zur Bildung des Oxids kalziniert. Die Pechini-Methode verhindert die typischen Reaktionen der verschiedenen Metall-Ionen z.B. durch Hydrolyse. Durch die Komplexierung der Metalle und Entstehung von Verbindungen im Polymer wird die Mobilität des Komplexes eingeschränkt und folglich Fällungen verringert.

Diese Idee ist die Grundlage für die Synthese von Materialien, die eine komplexe Zusammensetzung besitzen. Ihre Homogenität sowie die Verteilung der Kationen im System steuert die Zusammensetzung des Oxids.

In den folgenden Abschnitten werden deshalb die Grundprinzipien der Pechini, der PVA und der Sol-Gel Methode diskutiert. Der Aufbau des Netzwerks vorgestellt und die Netzwerkbildung für einige Systeme exemplarisch erläutert.

3.2.1. In situ polymerisierter Komplex.

Grundlage hierfür ist das Verständnis der Bildung der Metallkomplexe durch Hydratation und der bekannten Veresterungsreaktion zwischen Zitronensäure und Ethylenglykol. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 120°C ausgeführt, und führt schließlich zu einem Polyesterharz, in dem die homogene Verteilung der Metallionen gewährleistet wird.

Verschiedene Metallionen außer den einwertigen Kationen, K^{+} und Na^{+} bilden stabile Chelatkomplexe mit Zitronensäure. Diese ist eine Verbindung, die drei Carboxylgruppen und eine Alkoholgruppe besitzt. Die Eigenschaften der Zitronensäure, eine große Anzahl von Metallionen in einer Mischung aus Ethylenglykol/Wasser aufzulösen, ist ein wichtiges Merkmal, besonders für die Systeme in denen die Kationen wasserunlösliche Niederschläge bilden.

Die Veresterungsreaktion findet bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C statt (Abb. 3.1). Die erfolgt nach folgendem Mechanismus⁴[55]:

⁴ Der Mechanismus der säurekatalysierten Esterbildung aus Carbonsäuren und primären oder sekundären Alkoholen lässt sich folgendermaßen deuten: Zunächst erfolgt die Addition eines Protons an das O-Atom

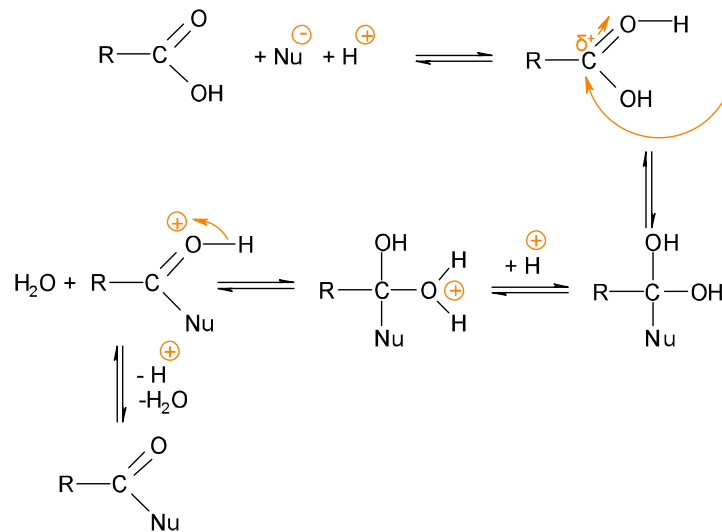


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der Veresterungs-Reaktion

Das gebildete Produkt besitzt noch zwei Hydroxylgruppen und zwei Carboxylgruppen, die mit überschüssiger Zitronensäure und Ethylenglykol weiter reagieren und noch größere Moleküle bilden können. Dieser Reaktionstyp setzt sich bis zur Entstehung des Polyesterharzes fort (vgl. Abb.3.1). Dies wurde mit den verschiedensten spektroskopischen Methoden wie ^{13}C - und ^1H -NMR- sowie Infrarot-Spektroskopie [56] und außerdem mit rheologischen Messungen [57] nachgewiesen.

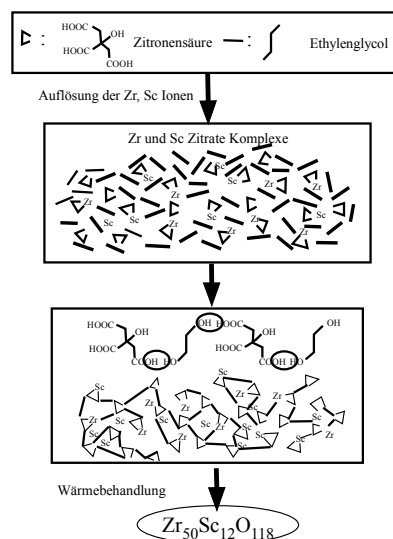


Abbildung 3.2. Bildung des Polyesterharzes.

der Carboxylgruppe, wodurch ein Mesomerie stabilisiertes Kation entsteht und das C-Atom positiv polarisiert wird. An dieses lagert sich dann das nucleophile O-Atom des Alkohols an, und unter Wasser- und Protonenabspaltung wird endlich der Ester gebildet.

3.2.2. Polymer Komplexe [52].

Die oben erwähnte Methode ist eine der attraktivsten Synthesen für Oxide mit komplizierter chemischer Zusammensetzung. Sie hat jedoch den Nachteil, dass eine große Menge organischen Materials entfernt werden muss und dass die gebildeten Harze schwer zu handhaben und zu verarbeiten sind. Abgesehen davon sind die Ausbeuten nach der Verbrennung gering.

Diese Technik wird zur Synthese von supraleitenden und anderen Materialien mit komplizierter chemischer Zusammensetzung eingesetzt [58].

Die Grundlage der Polymerkomplex-Methode ist die gleiche, wie die der in situ Polymer Komplex-Methode. Jedoch werden zunächst alle Edukte aufgelöst. Diese sind in der Mehrzahl Nitrate in Verbindung mit einem wasserlöslichen Polymer.

Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure sind die am häufigsten eingesetzten organischen Polymere für die Synthese, da sie auch mit den Kationen koordinieren. Es kommt darauf an die freie Beweglichkeit der Kationen in Lösung durch die Steigerung der Wechselwirkung zwischen Metallen und Polymer zu mindern.

Die Entfernung des Wassers ist eine grundlegende Bedingung, um die Wechselwirkung zwischen den Edukten zu verbessern, und die Vernetzung herzustellen. Die metallischen Ionen werden als metallische Zentren in den polymeren Komplexen koordiniert, sofern sie die Möglichkeit besitzen polymere Komplexe zu bilden.

Die statistische Vernetzung der polymeren Ketten kann während der Entwicklung des dreidimensionalen Netzwerks Wasser binden, und so das Gel ausbilden (vgl. Abb.3.3).

Die Eigenschaften des Oxids hängen vom Monomer ab, d.h. im Fall der PVA Synthese ist es wichtig auf die Eigenschaften des Polymers wie den Polymerisationsgrad den Hydrolysesgrad und die Verteilung der hydrolysierten Gruppen zu achten [59].

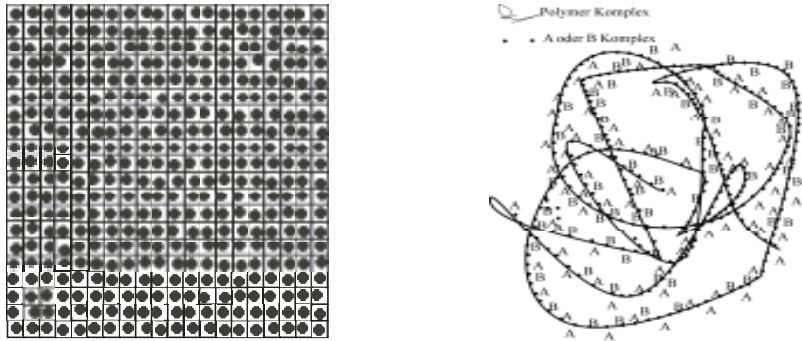


Abbildung 3.3. Bildung des Polyesterharze.

3.2.3. Sol Gel Methode [60].

Als Sol Gel Verfahren wird ein nasschemisches Verfahren bezeichnet, mit dem man Pulver, funktionelle Oberflächenbeschichtungen, dichte und poröse Volumenkörper (z.B. als Träger für Katalysatoren oder als Filter) sowie Fasern herstellen kann. Wichtige Werkstoffe sind Gläser und Keramiken. Der Vorteil dieser Methode gegenüber konventionellen Verfahren ist die deutlich geringere Prozesstemperatur (100 °C statt 1600 °C), die vor allem durch die verfahrensbedingte Homogenität der beteiligten Stoffe ermöglicht wird. Dadurch ist diese Synthese-Methode zur Herstellung von verschieden geformten Produkten geeignet (vgl. Abb.3.4) [60].

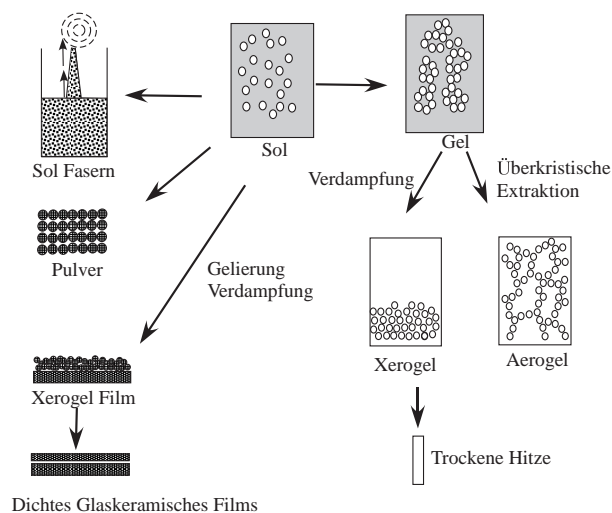


Abbildung 3.4. Verschiedenen Formen als Produkt aus der Sol Gel-Verarbeitung.

Der erste Schritt eines Sol-Gel Verfahrens ist die Herstellung eines Sols in einer bestimmten flüssigen Phase (z.B. primäre, sekundäre Alkohole) [61]. Zur Herstellung des

Sols werden die Ausgangsmaterialien (Alkoxide, Metallsalze oder Metalloxide) in wässrige Lösung gebracht. Die Lösung wird in der Regel mit einer Säure oder Base als Katalysator, sowie oft auch mit einer organische Substanz als Reaktionsmoderator bzw. Komplexbildner versetzt [62,63,64,65].

Durch Hydrolyse und Kondensation (vgl. Abb. 3.5) bilden sich aus den Precursoren kleine Partikel oder größere Moleküle. Die Partikel haben eine Größe im Nanometerbereich und werden im Gel vor allem durch elektrische Wechselwirkung untereinander und durch ihrer Raumbedarf stabilisiert. Dieses Sol kann auf verschiedene Arten weiter verwendet werden (vgl. Abb. 3.4). Man kann es z.B. in dünnen Schichten auftragen, zu Fäden spinnen oder direkt gelieren lassen.

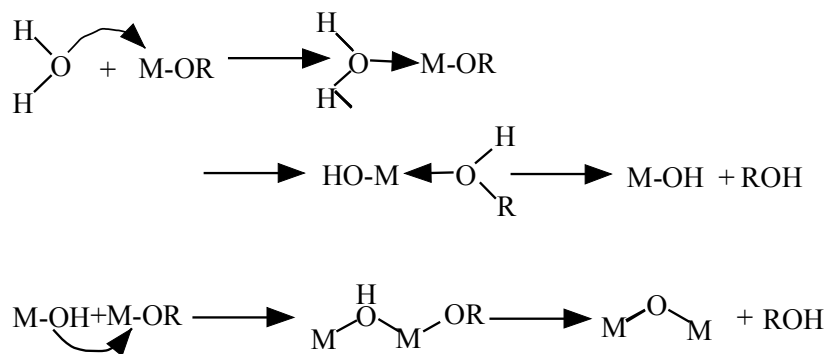


Abbildung 3.5. Mechanismus der Hydrolyse und Kondensation von Metallalkoxiden.

Beim Übergang zum Gel erhält man ein mit Restflüssigkeit gefülltes Feststoffgerüst. Das Gelieren erfolgt entweder durch Eindicken der Lösung (Erhitzen), so dass sich die einander annähernden Partikel zusammenlagern, oder man lässt durch weitere Hydrolyse und Kondensationsreaktionen ein dreidimensionales vernetztes Makromolekül heranwachsen (vgl. Abb. 3.5). Wenn anschließend die Restflüssigkeit entfernt wird, entsteht ein so genanntes Xerogel, das weiter bearbeitet werden kann. Zur Herstellung des Oxids werden durchweg Pyrolysereaktionen eingesetzt (vgl. Abb. 3.4).

3.3.Synthese von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$.

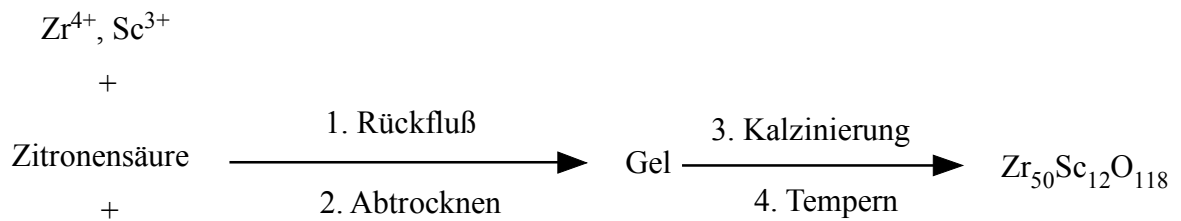
3.3.1. Sol-Gel Synthese von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$.

Die ersten Versuche zur Charakterisierung der Zirconium–Scandium-Oxid Phasen gehen auf J. Lefèvre zurück [7b]. Er konnte die Präsenz von verschiedenen rhomboedrischen Phasen beweisen, diese aber nicht charakterisieren. Im Jahr 1968 wurde von Thornber und Bevan die Kristallstrukturen der δ -Phase und γ -Phase berichtet [7a], unklar blieb damals die Struktur der β -Phase die erst 2003 durch eine Einkristall-Strukturanalyse geklärt wurde (s.o) [8].

Um den Nitridierungs-Prozess der β -Phase zu untersuchen wurden verschiedene Synthesen für diese Phase versucht, damit optimierte Produkte mit definiertem Reinheitsgrad, definierter Partikelgröße und Oberfläche erhalten werden konnten.

In situ polymerisierter Komplex

Bei dieser Methode wurden als Edukte $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und Sc_2O_3 verwendet. Um das Gel zu bilden wurde eine Mischung aus Ethylenglykol und Zitronensäure 1/1 eingesetzt. Das Gel bildet sich bei einer Temperatur von 80°C während 72 h Reaktionszeit. Es wird dann in einem Ofen bei 100°C getrocknet zum Schluss bei 1200°C kalziniert. Man erhält ein weißes Material mit sehr guter Kristallinität und Korngröße für die Nitridierung. Den Reaktionsverlauf kann man sich gemäß Gleichung 3.1 vorstellen.



Polyethylenglykol

Gleichung 3.1. Allgemeine Reaktionsgleichung

Um eine möglichst angemessene Temperatur für die Kalzinierung des Gels zu finden, wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt (vgl. Abb. 3.6). In dieser beobachtet man, dass die Zersetzung in fünf verschiedenen Stufen verläuft [66]. Die erste Stufe wäre die Dehydratisierung zwischen 50°C und 180°C, dann die partielle Verwandlung der Zitrationen zu Aconitionen¹ oberhalb 200°C, anschließend zwischen 200 und 350 °C die Auslösung der Bildung von Ethylenglykol als Edukt sowie der Ester. Der nächste Schritt war die Decarboxylierung zwischen 350-400 °C. Die totale Zersetzung des Produkts verursacht die Bildung einer Mischung von Oxycarbonaten (400-830°C), die durch den Einfluss der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration zum Schluss das kristalline Oxid bilden. Der gleichen Abbildung entnimmt man den Verlauf der Zersetzung unter Stickstoff. Die Messung bestätigt den Einfluss der Reaktionsbedingungen (O₂/N₂) auf die Bildung der Oxycarbonate und somit der Oxide.

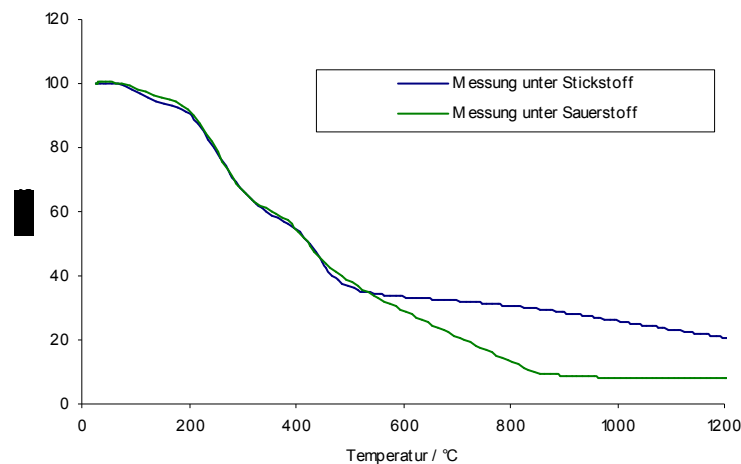
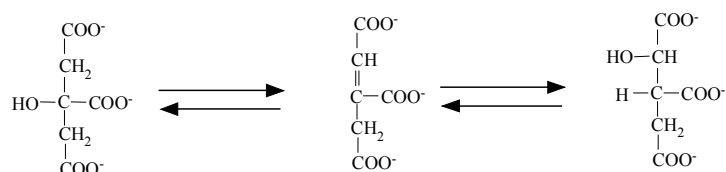


Abbildung 3.6. TG Untersuchung des Gels aus der in situ Komplexpolymerisierungsmethode

¹ Entstehung von Doppelbindungen (Aconitase-Reaktion)



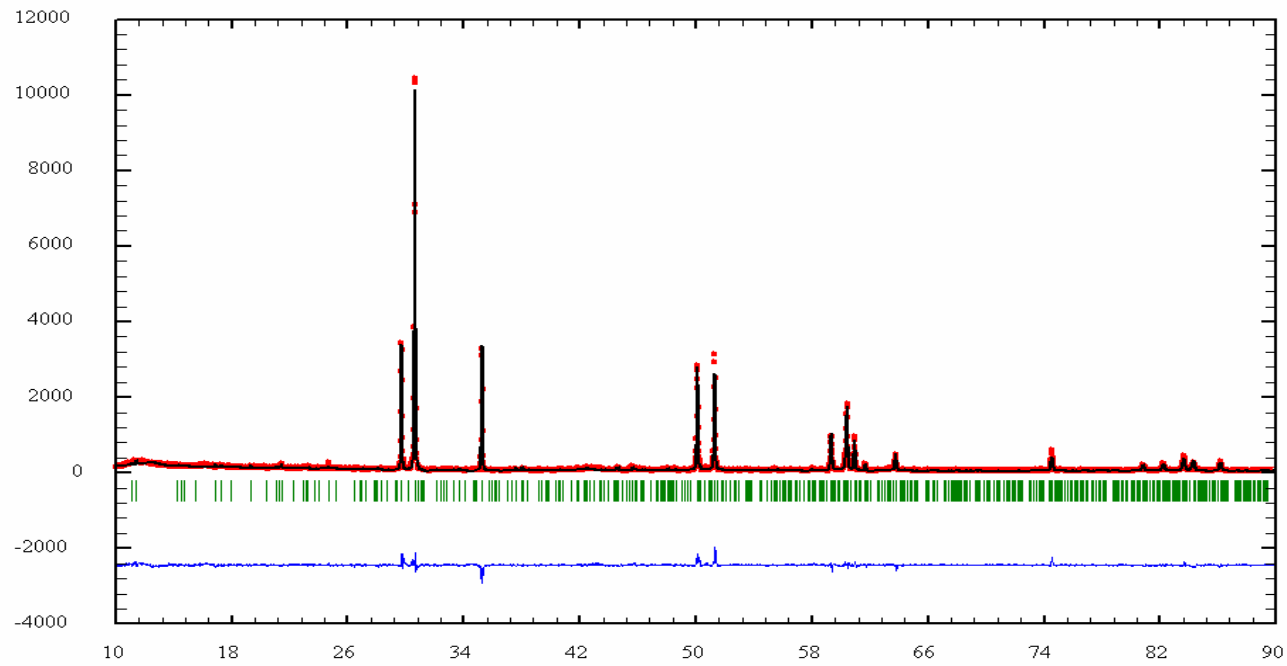


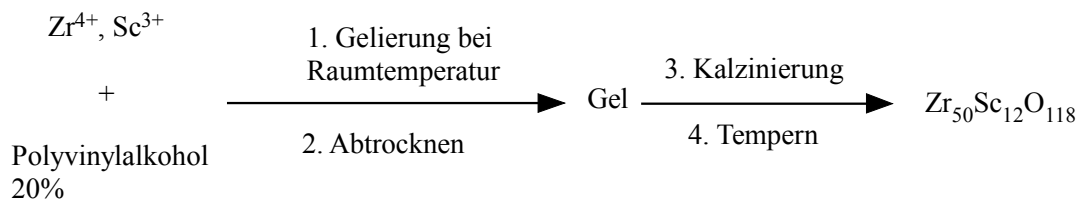
Abbildung 3.7. Röntgen Pulverdiffraktogramm für $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$. Die gepunktete Kurve entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

Formel		$Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$
Molmasse (g/mol)		6753,9
Kristallsystem		Hexagonal
Raumgruppe		$R\bar{3}$ (148)
Gitterkonstante / pm	a	1981,(8)
	c	1803,(1)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission
Strahlung / pm	λ	154,056
Messtemperatur / K	T	298
Messbereich / °	θ	10-90
Schrittweite / °	θ	0,02
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4001
Nicht verfeinerte Bereiche		0
Anzahl der verfeinerten Parameter		13
Nullpunkt	$\Delta\theta$	0
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Profilparameter	U	0,08(9)
	V	-0,05(5)
	W	0,01(8)
Gütefaktoren	R_p	0,009(4)
	R_{wp}	0,12(4)
	R_{exp}	0,15(8)
Goodness of Fit	χ^2	2,08

Tabelle 3.1. Messdaten und Parameter für die Rietveldverfeinerung der Röntgenbeugungsdaten der $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ Phase.

3.3.2. Polymer Komplex.

In dieser Synthese wurden als Edukte $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und Sc_2O_3 verwendet. Um das Gel zu bilden, wurde eine Lösung von 20%igem Polyvinylalkohol eingesetzt. Das Gel bildet sich bei Raumtemperatur während 72 stündiger Reaktionszeit. Es wird dann in einem Ofen bei 100°C getrocknet und zum Schluss bei 1200°C kalziniert. Man erhält ein gelbliches Material mit geringer Kristallinität. Die Reaktion verläuft gemäß Gleichung 3.2.



Gleichung 3.2 . Allgemeine Reaktionsgleichung

Für die Auswahl der Kalzinierungstemperatur wurde eine thermogravimetrische Analyse (vgl. Abb. 3.8), durchgeführt die ergab, dass die Zersetzung in fünf verschiedenen Stufen verläuft [67]. Die erste Stufe wäre die Dehydratisierung des Gels zwischen 50°C und 180°C , aufgrund der Abspaltung von Wasser und den Nitrat Einheiten, dann die Pyrolyse des Gels (PVA) oberhalb 200°C bis 280°C . Die Bildung der Zwischenprodukte wie Polyen (Methyl- cis oder Trans) schließt sich zwischen 280 und 470°C an. Die nächsten Stufen sind die Bildung von Carboxylat und Dicarboxylierung als Zwischenprodukte. Die totale Zersetzung des Produkts verursacht die Bildung einer Mischung von Oxycarbonaten, die dann in des Abkühlungszeit ein kristallines Oxid bilden.

Wie das Röntgendiffraktogramm zeigt, erhält man ein zweiphasiges Produkt, dass die rhomboedrische Tieftemperaturphase und die metastabile kubische Hochtemperaturphase von $\text{Zr}_{50}\text{Sc}_{12}\text{O}_{118}$ enthält. (vgl. Abb. 3.9. und die Tab. 3.2.)

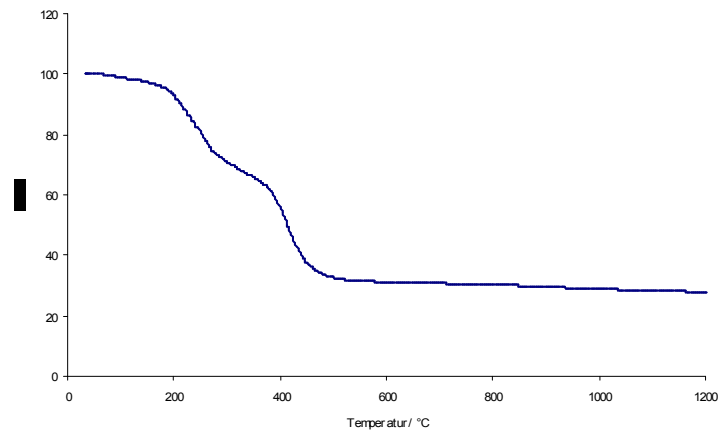


Abbildung 3.8. TG Untersuchung des Gels dargestellt nach der polymer komplex Methode.

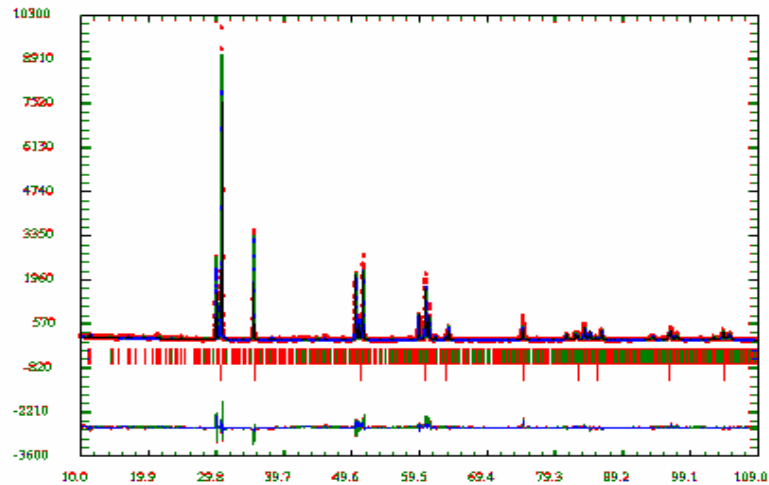


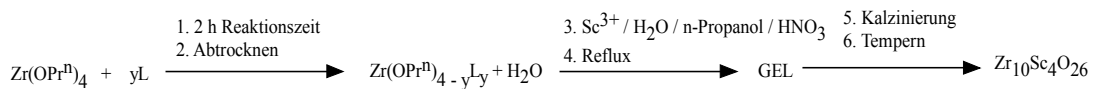
Abbildung 3.9. Röntgendiffraktogramm von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ $R\bar{3}$ und $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ $Fm\bar{3}m$. Die gepunktete Linie entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen (oben: rhomboedrisch, unten: kubisch), darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

Formel		Zr ₅₀ Sc ₁₂ O ₁₁₈	Zr ₅₀ Sc ₁₂ O ₁₁₈
Molmasse		6753,9	6753,9
Kristallsystem		Hexagonal	Kubisch
Raumgruppe		$R\bar{3}$	$Fm\bar{3}m$
Gitterkonstante / pm	a c	1982,(2) 1798,(3)	508,0(4)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg- Bretano in Transmission	Siemens D500, Bragg-Bretano in Transmission
Strahlung / pm	λ	154,056	154,056
Messtemperatur / K	T	298	298
Messbereich / °	θ	10-109	10-109
Schrittweite / °	θ	0,02	0,02
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4951	4951
Nicht verfeinerte Bereiche		0	0
Anzahl der verfeinerten Parameter		17	15
Nullpunkt	$\Delta\theta$	0	0
Profilfunktion		Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Profilparameter	U V W	0,06(2) -0,03(8) 0,01(2)	0,01(7) -0,10(2) 0,025(7)
Gütefaktoren	R _p R _{wp} R _{exp}	0,13(6) 0,17(5) 0,08(6)	0,13(6) 0,17(5) 0,08(6)
Goodness of Fit	χ^2	4,56	4,56
R _B	R _B	0,12(8)	0,10(8)
R _F	R _F	0,13(4)	0,074(4)
Fract(%)	Fract(%)	89,71	10,29

Tabelle 3.2. Messdaten und Parameter für die Rietveldverfeinerung der Röntgenbeugungsdaten der Zr₅₀Sc₁₂O₁₁₈ Phase.

3.3.3. Sol Gel Methode.

Bei dieser Methode wurde als Edukt $Zr(OPr^n)_4$, Allyl-Essigsäure (yL) und Sc_2O_3 verwendet. Zur Bildung des Gels wurde zuerst das Alkoxid in n-Propanol aufgelöst und dann der Ligand, die Allyl-Essigsäure, zugegeben. Um den Komplex zu bilden, lässt man bei Raumtemperatur 2 Stunden reagieren. Der gebildete Komplex wird nachher weiter mit einer Mischung aus Ethanol/Wasser/ HNO_3 und Sc_2O_3 unter Rückfluß 72 h gekocht, anschließend in einem Ofen bei $100^\circ C$ getrocknet und zum Schluss bei $1200^\circ C$ kalziniert (vgl. Abb. 3.10). Man erhält ein gelbliches Material mit guter Kristallinität. Der Reaktionsverlauf kann gemäß Gleichung 3.10 formuliert werden.



Gleichung 3.10. Allgemeine Reaktionsgleichung.

Zur Auswahl der Kalzinierungstemperatur wurde eine thermogravimetrische Analyse (vgl. Abb. 3.10) durchgeführt, die Zersetzung des Gels verläuft wieder in vier verschiedenen Stufen [61].

Zur Strukturverfeinerung der gebildeten Phase wurde das in Abb. 3.11. dargestellte Diffraktogramm verwendet und das mit dem Programmpaket Fullproff verfeinert wurde.

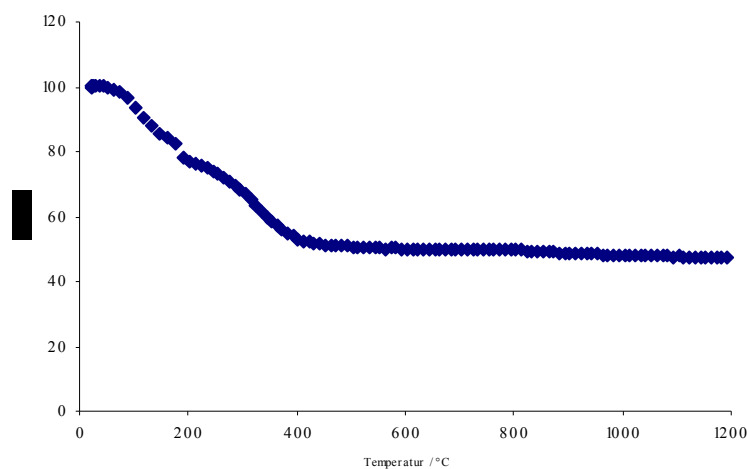


Abbildung 3.10. TG Untersuchung des Gels aus der Sol Gel Methode.

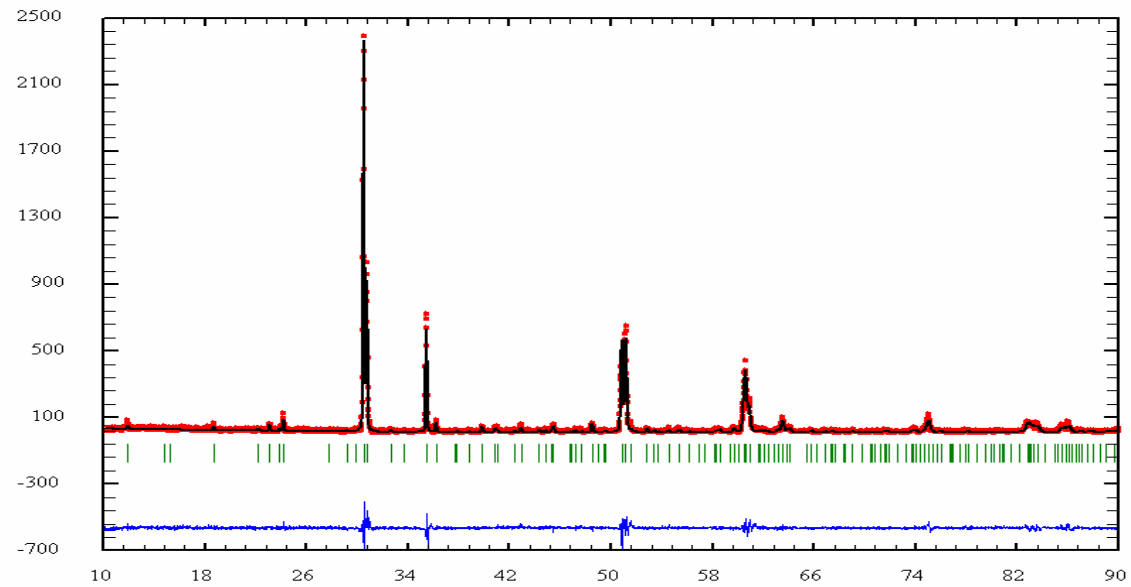


Abbildung 3.11. Röntgendiffraktogramm von $Zr_{10}Sc_4O_{26}$. Die gepunktete Linie entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

Formel		Zr ₁₀ Sc ₄ O ₂₆
Molmasse (g/mol)		6753,9
Kristallsystem		Hexagonal
Raumgruppe		$R\bar{3}$ (148)
Gitterkonstante / pm	a	949,4(1)
	c	1742,(5)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission
Strahlung / pm	λ	154,056
Messtemperatur / K	T	298
Messbereich / °	θ	10-90
Schrittweite / °	θ	0,02
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4001
Nicht verfeinerte Bereiche		0
Anzahl der verfeinerten Parameter		10
Nullpunkt	$\Delta\theta$	
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Profilparameter	U	0,3(2)
	V	-0,1(5)
	W	0,03(5)
Gütefaktoren	R _p	0,15(2)
	R _{wp}	0,21(13)
	R _{exp}	0,17(2)
Goodness of Fit	χ^2	1,54
R _B	R _B	0,082(9)
R _F	R _F	0,089(4)

Tabelle 3.3. Messdaten und Parameter für die Rietveldverfeinerung der Röntgenbeugungsdaten der Zr₁₀Sc₄O₂₆ Phase.

Diskussion.

Es ist merkwürdig, dass die drei untersuchten Synthesen verschiedene Produkte oder Phasen liefern, nämlich die schon bekannte β -Phase ($Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$), die rhomboedrisch kristallisiert ($R\bar{3}$), die kubische K-Phase ($Zr_{50}Sc_{12}O_{118-x}$; $Fm\bar{3}m$) und die γ -Phase ($Zr_{10}Sc_4O_{26}$).

Der martensitische Phasenübergang rhomboedrisch-kubisch für $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ ist gut untersucht. Y.arachi zeigt, dass die Bewegung des Sauerstoffatome entlang $[111]$ durch anharmonischen thermische Schwingungen verursacht wird [68].

Um eine phasenreine Verbindung zu erhalten, ist es notwendig, die Abkühlrate zu beachten und zu steuern. Dabei ist es egal, ob man die polymer Komplex Methode oder die in situ polymer Komplex Methode benutzt. Der Unterschied zwischen den Produkten ergibt sich in der Partikelgröße, der Homogenität, der Porengröße, und der Oberflächen, dies sind wichtige physikalische Parameter, die die Eigenschaften des Oxids beeinflussen.

Als Nebenprodukt der Synthese bildet sich die γ -Phase. Die Bildung der γ -Phase wird auf Unterschiede im Gel zurückgeführt. Es ist bekannt dass die physikalischen Eigenschaften des Polymers wie Molekulargewicht und Struktur (Lineare Polymere oder Netzwerk Struktur) für Ungleichheiten im Produkt sorgen. Bsp.: tetragonale-Phase des ZrO_2 . [2][69].

Unter kontrollierter Atmosphäre kann man im Zirconium-Oxid anionische Fehlstellen mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz beweisen [70,71].

3.4.Synthese von $Zr_3Sc_4O_{12}$.

Zur Herstellung von $Zr_3Sc_4O_{12}$ (4 g, $6,197 \cdot 10^{-3}$ mol) wird 5,99 g $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ($1,86 \cdot 10^{-2}$ mol) in 25 ml Wasser bei Raumtemperatur gelöst, dann wird der Lösung unter Rühren 1,71 g Sc_2O_3 ($1,23 \cdot 10^{-2}$) in HNO_3 (5%) mit 25 ml einer Mischung aus Ethylenglycol (EG) und Zitronensäure (ZS) (50/50) vermischt und unter Rückfluss für 96 h bei $60^\circ C$ gekocht, solange bis die Gelbildung zu bemerken ist. Dann wird das Wasser im Vakuum entfernt und zum Schluss das Gel in einen Korund-Tiegel gebracht und bei $120^\circ C$ für 24 h getrocknet. Das Gel wird später bei $500^\circ C$ 24 h kalziniert und bei $1300^\circ C$ für 72 h getempert.

Die Verfeinerung der Meßdaten aus der Röntgenbeugung erfolgt mit der Software Fullprof.

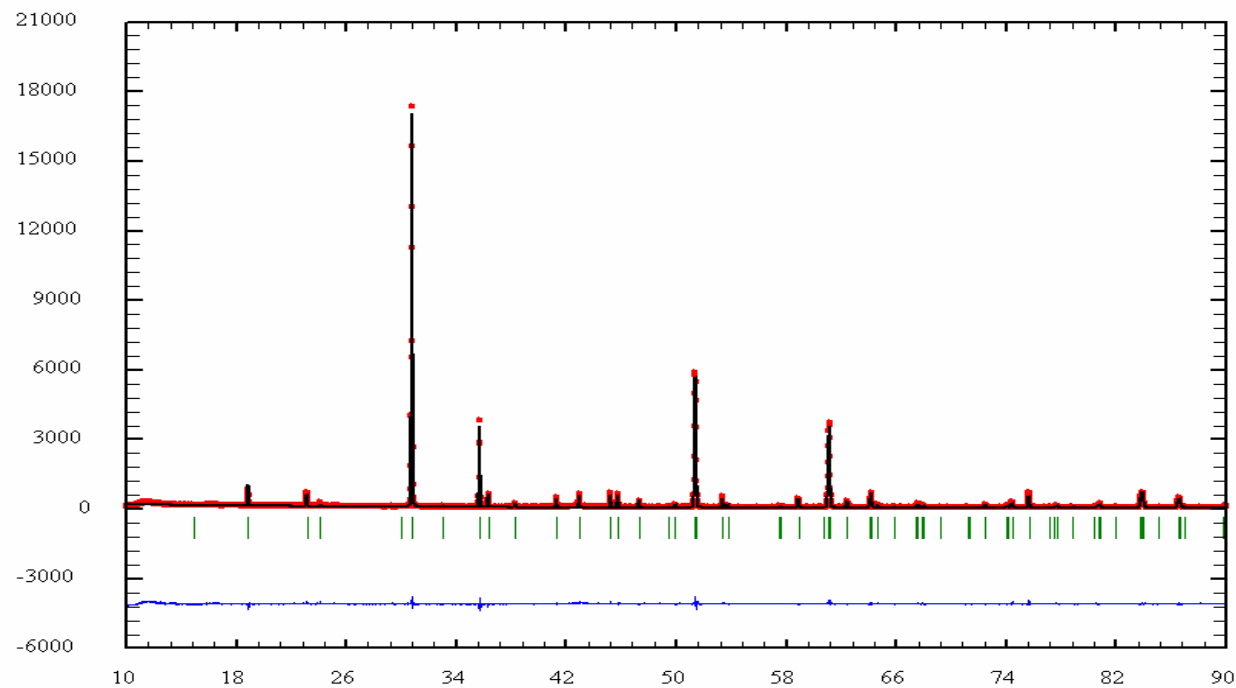


Abbildung 3.4. Röntgendiffraktogramm von $Zr_3Sc_4O_{12}$. Die gepunktete Linie entspricht dem gemessenen, die durchgezogene Linie dem nach der Rietveldmethode berechneten Diffraktogramm. Die Striche markieren die Reflexlagen, darunter ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm aufgetragen.

Formel		$Zr_3Sc_4O_{12}$
Molmasse (g/mol)		645,38
Kristallsystem		Hexagonal
Raumgruppe		$R\bar{3}\#$ (148)
Gitterkonstante / pm	a	939,2(7)
	c	871,1(6)
Zellvolumen (\AA^3)		665,5(9)
Diffraktometer		Siemens D500, Bragg-Brentano in Transmission
Strahlung / pm	λ	154,056
Messtemperatur / K	T	298
Messbereich / °	θ	10-90
Schrittweite / °	θ	0,02
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte		4001
Nicht verfeinerte Bereiche		0
Anzahl der verfeinerten Parameter		13
Nullpunkt	$\Delta\theta$	
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Profilparameter	U	0,06(1)
	V	-0,03(3)
	W	0,01(1)
Gütefaktoren	R_p	0,14(6)
	R_{wp}	0,16(2)
	R_{exp}	0,11(3)
Goodness of Fit	χ^2	2,08

Tabelle 3.4. Messdaten und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für $Zr_3Sc_4O_{12}$.

Kapitel 4

Analytischer Teil

4.1 Zeit- und temperaturlaufgelöste in situ-Untersuchungen [72]

Pulver der Oxidnitride wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie auf einem Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Siemens vermessen. Das Diffraktometer ist in Bragg-Bretano Geometrie aufgebaut, wobei die Aufnahmen in Reflexion erfolgten. Zur Durchführung der in situ- Untersuchungen wurden an diesem Gerät eine zusätzliche Hochtemperaturkammer angebracht, die es erlaubt eine Probe in einer kontrollierten Atmosphäre (Vakuum, Stickstoff, verschiedene Reaktionsgase) zu erhitzen.

Hierbei kam die Hochtemperaturkammer (HDK-S1) zum Einsatz [73]. Bei den Reaktionskammern der Firma Johanna Otto wird die Probe auf ein ca. 1 cm breites Platinband aufgebracht, das gleichzeitig als Widerstandsheizung benutzt wird. Das verwendete Platin beschränkt die maximale Betriebstemperatur der Kammer auf 1500°C und erlaubt einen Betrieb im Druckbereich von 10^{-6} – 1 bar.

Die Messung erfolgt unter Verwendung eines Ni/C Multilayerspiegels mit parallelisierter Röntgenstrahlung [72] (vgl. Abb.4.1).

Diese Parallelstrahl-optik 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 Fokussierkreis befindet. Durch diese Defokussierung kommt es zu einer winkelabhängigen Verschiebung der Reflexlagen ($\Delta 2\theta = -2 \Delta h (\cos \theta/R)$), dem sogenannten Höhenfehler [74]. 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 ein ortsempfindlicher Detektor (PSD- position sensitive detector) der Firma Braun 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.

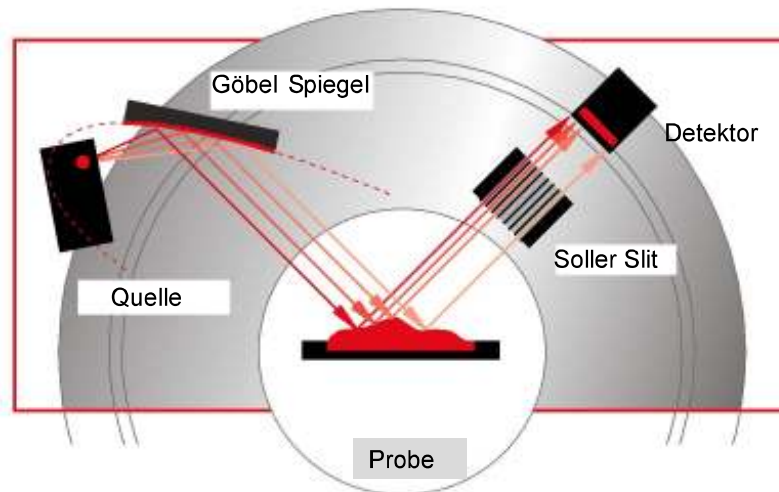


Abb.4.1. Strahlengang für parallelisierte Strahlung erzeugt mittels eines Multi-Layer-Spiegels (Göbelspiegel).

4.2 Neutronenbeugung [75].

Die Neutronenbeugung wurde mit dem Pulverdiffraktometer (SPODI; TU-München FRMII) durchgeführt. Dieses hochauflösende Pulverdiffraktometer (Abb. 4.2) arbeitet im Routinebetrieb mit einem Monochromatorwinkel von $2\theta = 155^\circ$, für spezielle Anwendungen ist auch der Messmodus mit $2\theta = 90^\circ$, $2\theta = 112.5^\circ$, $2\theta = 135^\circ$ verfügbar.

Durch die Verwendung eines 14,5 m langen Neutronenleiters (Quelle-Monochromator) entsteht ein komplexes Divergenzprofil am Monochromator. Dieser ist vertikal fokussierend und besteht aus 17 Einzelementen. Um die hohen Anforderungen an den Germanium- Monochromator (551) zu erfüllen, wird eine Verstelleinheit eingesetzt, die es ermöglicht, jeden einzelnen Monochromatorkristall in drei Freiheitsgraden zu justieren. Neben dem großen Monochromatorwinkel für eine bessere Auflösung bei hohen Streuwinkeln ist der Einsatz eines Leiters für thermische Neutronen hervorzuheben. Hierdurch ist eine Intensitätsteigerung um den Faktor 7 zu erreichen. Zur Erhöhung der Intensität wird ein vertikal divergierender (Trompetenform) und horizontal paralleler Neutronenleiter eingesetzt, der mit Superspiegel mit $m = 3$ für Boden- und Deckfläche sowie $m = 2$ für die Seitenwände die Abbildungseigenschaften verbessert.

Die Variation der gewünschten Auflösung wird durch Kollimatoren vor der Probe mit 5', 10' und 20', erreicht. Damit wird die Auflösung wesentlich wirksamer über einen großen 2θ - Bereich verbessert. Herkömmliche Variationen der Primärkollimation vor dem Monochromator verbessern die Auflösung im Prinzip nur in kleinen 2θ -Sektoren. Die Sollerkollimatoren mit 10' vor den Detektoren besitzen angeschrägte Seitenwände. Durch den geringeren Platzbedarf erhöht sich die Anzahl der Kollimatoren daher von 64 auf 80, wodurch sich wiederum die Messzeiten verringern. Die Kollimatoren sind direkt vor den Einzelrohren positioniert (Abstand 2°).

Eine weitere Innovation ist das Detektorsystem mit vertikal ortsauflösenden ^3He -Detektoren, die mit einer Gesamthöhe von 300 mm zur Intensitätsteigerung beitragen (bis Faktor 3), bisher üblich sind 100mm hohe Detektoren ohne Ortsauflösung. Die Ortsauflösung ermöglicht eine selektive Auswertung, da in Abhängigkeit der Detektorhöhe verschieden große Bereiche des Debye-Scherrer-Ringes überstrichen werden und so je nach gewünschter Auflösung die sinnvolle Höhe des Detektors ausgewertet werden kann bzw. mehrere Diffraktogramme miteinander kombiniert werden können.

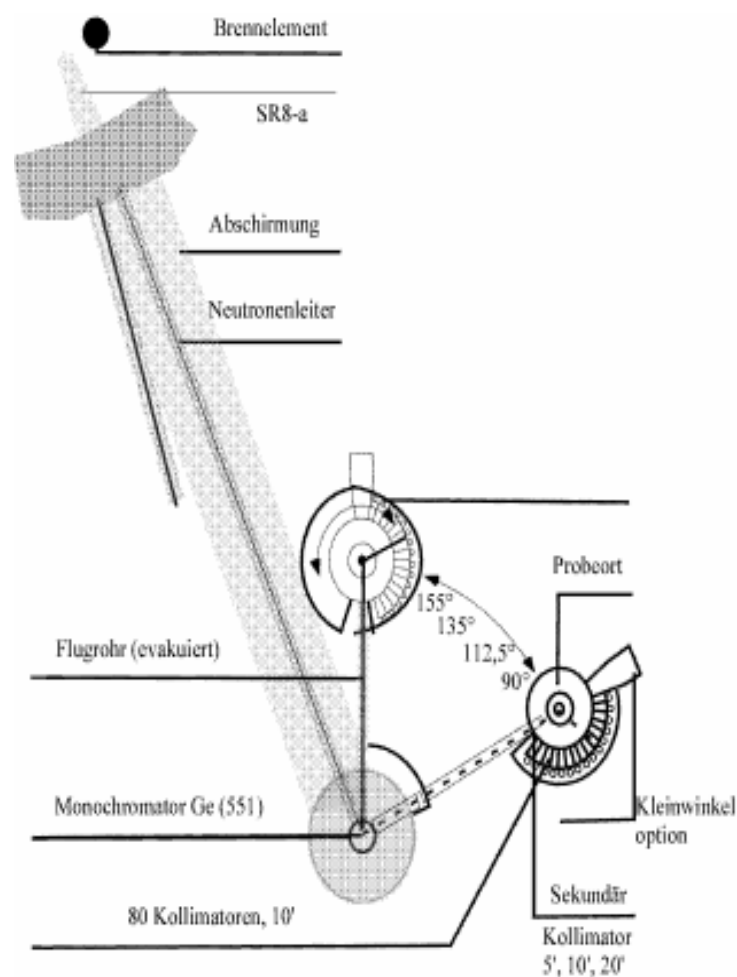


Abb. 4.2. Schematischer Aufbau des Pulverdiffraktometers SPODI.

4.3 Heißgasextraktion [76].

Die Stickstoff und Sauerstoffgehalt der Proben wurden mit der Heißgasextraktion bestimmt. Im Elektroofen wurden 10 mg Probe bis zu einer Temperatur 2700°C erhitzt. Der Sauerstoffanteil wurde über den Kohlendioxidgehalt (CO₂) durch einen Chromnickeldraht beheizten Infrarotdetektor bestimmt. Ein Absorber trennt das CO₂ und die anderen entstehenden Gase vom freigesetzten molekularen Stickstoff ab. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Stickstoffbestimmung erfolgt aus der Differenz der Wärmeleitfähigkeit zwischen Gasgemisch und Helium über eine Wheatstonsche Messbrücke. Die Geräte wurden mit Hilfe entsprechender Substanzen kalibriert.

4.4 Die Thermische Analysen [76].

4.4.1. Die Thermogravimetrie, TG

Mit der TG und ihren abgeleiteten Verfahren können alle Vorgänge erfasst werden, die mit Masseänderung verbunden sind. In dieser Arbeit finden sie Anwendungen bei der Verfolgung chemischer Reaktionen. Die Massenänderung wird mit einer Thermowaage registriert. Dies ist eine Feinwaage, auf der die zu messende Substanz gekühlt bzw. kontrolliert geheizt werden kann. Es handelt sich um eine kompensierende Waage. Die Massenänderung wird elektromagnetisch ausgeglichen. Die hierzu benötigte Strommenge wird registriert und aufgezeichnet. Dabei registriert die Waage in situ die Probenmasse. In der vorliegenden Arbeit wurden typischerweise 50 bis 100 mg Substanz in einen Korund Tiegel eingewogen und anschließend einem Temperaturprogramm unterworfen. Dabei wurden verschieden Heizraten von 1-5 °C/min verwendet.

4.4.2. Die Differenz-Thermo-Analyse, DTA

Bei der DTA wird die zu untersuchenden Probe zusammen mit einer Referenzsubstanz einem Temperaturprogramm unterworfen. Dabei wird die zwischen Probe (in einem Al₂O₃-Tiegel) und dem Referenztiegel auftretende Temperaturdifferenz gemessen. Zur Differenzmessung sind die Thermoelemente von Probe und Referenz gegeneinander geschaltet. Beobachtet man beispielweise eine exotherme Reaktion, lässt sich dies an den minimalen Temperaturunterschieden der einzelnen Tiegel erkennen. Da die Probe bei einer exothermen Reaktion Wärme abgibt, kommt es zu einer Temperaturdifferenz zwischen den Tiegeln. Mit diesen Methoden ist es möglich, das Vorzeichen von ΔT (entsprechend endo- oder exotherm zu bestimmen).

4.5 Energiedispersive Röntgenanalyse, EDX [77]

Beim EDX-Verfahren wird die zu untersuchende Probe mit einem Elektronenstrahl (sehr fein gebündelter Strahl energiereicher Elektronen, typischerweise 10 - 30 keV angeregt. Dabei ist man bemüht durch immer feinere Strukturen und Schichten, die Anregungsenergien möglichst weit zu senken. Die Vielzahl an Linienüberlagerungen und die unzureichende Kenntnis der Intensitätsverhältnisse der weichen Röntgenlinien ($E < 1 \text{ keV}$) stellen da allerdings ernste Hindernisse dar.

Die Primärelektronen des Elektronenstrahls stoßen Elektronen aus kernnahen Schalen der Atome der Probe heraus. In die so entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Atomkern entfernt liegenden Elektronenschalen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden hierbei beteiligten Elektronenschalen kann als "Charakteristische Röntgenstrahlung" emittiert werden und ist für jedes Element anders. (Die ebenfalls entstehende Röntgen-Bremsstrahlung interessiert hier nicht, wird aber in den Auswertungen berücksichtigt) Die Auswertung des Röntgenspektrums (Energie-Häufigkeits-Verteilung) erlaubt es, die Elementzusammensetzung einer Probe zu identifizieren und über die Intensität zu quantifizieren. Dazu wird die Röntgenstrahlung hinsichtlich ihrer Energie analysiert und die jeweilige Intensität der Spektrallinien gemessen. Da die Energie der Röntgenstrahlung von der Ordnungszahl der Atome abhängt (Mosleysches Gesetz), kann anhand der Röntgenspektren auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Aus der spektralen Intensität wird auf die Häufigkeit der Atome (halbquantitative Analyse) zurückgerechnet.

Grundsätzlich ist EDX für Atome mit niedrigen Ordnungszahlen problematisch. Qualitativ nachweisbar sind (je nach Gerätebauart) Atome ab etwa Ordnungszahl 3 bis 4 quantitativ (z.B. mit einer Nachweisgrenze von 0,1 Gew. %) erst ab Ordnungszahl 7 (Stickstoff). Kohlenstoff nimmt durch oberflächliche Kontaminationen eine Sonderstellung in der Analyse ein. EDX wird üblicherweise in Kombination mit Rasterelektronenmikroskopen (REM) oder Transmissionselektronenmikroskopen eingesetzt.



Abbildung 4.3 Transmissionselektronenmikroskop

Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt. Mit der Raman-Spektroskopie werden die Wellenlängen und die Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht gemessen. Das Raman-Streulicht wird bei Wellenlängen beobachtet, die durch Molekül- oder Kristallgitterschwingungen gegenüber dem einfallenden Licht verschoben sind. Im Gegensatz zur Absorption von Molekülschwingungen im infraroten Spektralbereich beruht der Raman-Effekt auf einem anderen physikalischen Elementarprozess. Jedoch ergänzen sich die Infrarot- und Raman-Spektroskopie in ihrem Informationsgehalt. Anhand von Auswahlregeln kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen Infrarot- bzw. Raman-aktiv sind.

Bestrahlt man Moleküle mit monochromatischem Licht, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Die letzteren Linien nennt man Raman-Linien. Sie sind nach dem indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman benannt, der im Jahr 1928 als erster über die experimentelle Entdeckung dieser Linien berichtete.

Die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht kann als ein Stoßvorgang angesehen werden. Dabei ergeben sich drei Möglichkeiten:

Beim elastischen Stoß eines Photons mit der Energie $h\nu_0$ (heller Pfeil) verändert sich der Energiezustand des Moleküls nicht. Auch die Frequenz der Streustrahlung verändert sich nicht zur Frequenz der Lichtquelle. Diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.

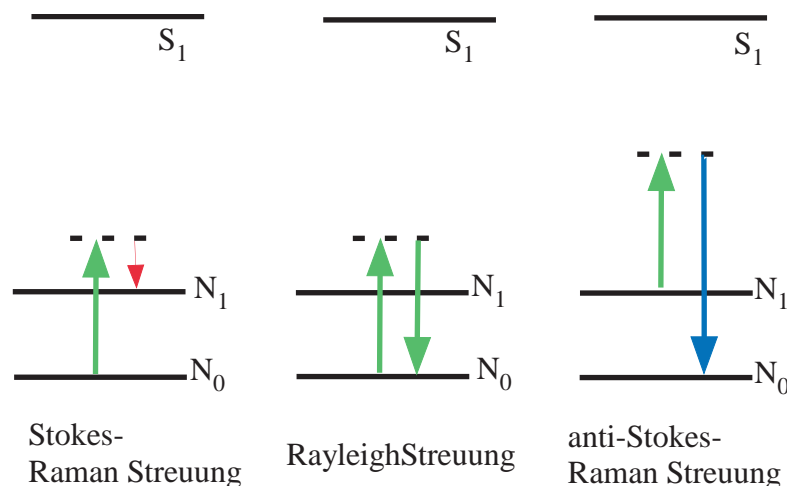


Abbildung 4.4. Grundlage zur Ramanspektroskopie

Die beiden anderen Möglichkeiten stellen den Raman-Effekt dar, der als unelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefasst werden kann. Die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer

Molekülschwingung.

Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie. Das Streulicht ist dabei energieärmer geworden (roter Pfeil) und weist damit eine geringere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet.

Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie. Die Energie des gestreuten Lichts ist dabei größer geworden (blauer Pfeil) und weist eine höhere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Dieser Fall ist nur möglich, wenn das Molekül vor dem Stoß sich in einem höheren Energiezustand befindet.

Das folgende Bild zeigt das zur Analyse von Zirconium-Scandium-Oxiden benutzte Gerät.



Abbildung 4.5.

Ramanspektrometer zur Probenanalyse

4.7 Nitridierungs Anlage [79].

Abb. 4.6 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. Des Weiteren 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 Probe bringt. Gleichzeitig dient dieses Einleitungsrohr dazu, das Reaktionsschiffchen in den Ofen und aus diesem heraus zu bringen. Die Spitze des Einleitungsrohres wurde mit schmalen Schlitz versehen, die als „Ammoniak Dusche“ fungieren. Unterhalb dieser Schlitz ist das Quarzschiffchen angebracht, in welches das eigentliche Reaktionsschiffchen 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.

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

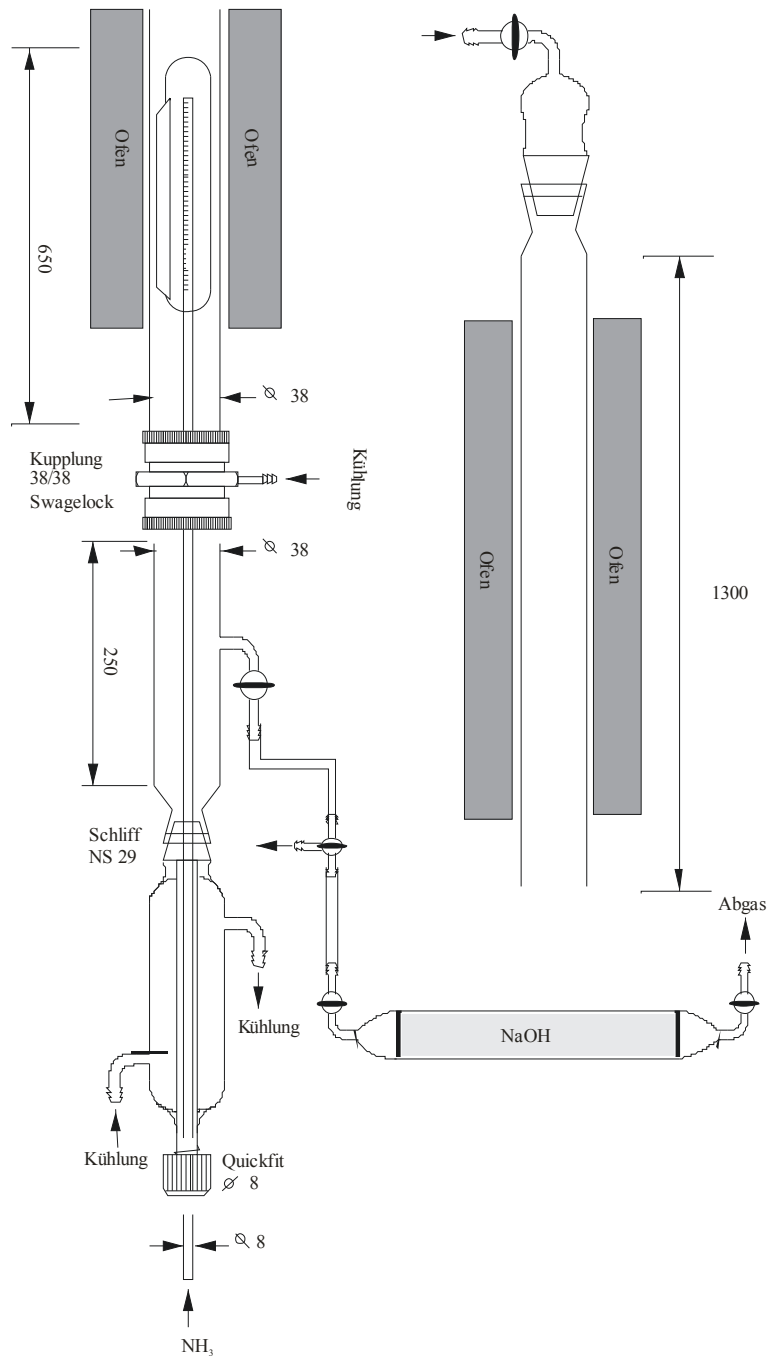
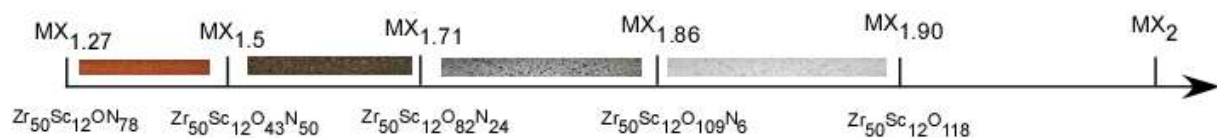


Abbildung 4.6. Nitridierung Anlage

Zusammenfassung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthese und die Stabilitäten von neuen Oxidnitriden im System der Zirconium-Scandium-Oxide untersucht. Schwerpunktmäßig sollte untersucht werden, ob in diesen Verbindungen Zirconium und Scandium in den Kationengittern und Sauerstoff und Stickstoff in den Anionengittern ausordnen. Auftretende Überstrukturen hervorgerufen durch eine Fehlstellordnung sollten ebenso erfasst werden. Dazu wurden die Proben einmal mittels Neutronenbeugung und zum anderen mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Stabilität der Verbindungen wurde durch das Erfassen ihres Zersetzungsverhaltens mit in situ Methoden wie der zeit- und temperatur aufgelösten Röntgenbeugung und durch thermogravimetrische Untersuchungen erfasst.

Setzt man $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ im Ammoniakstrom um, kommt es gemäß dem Schema N° 1



Schema N° 1. Bildung von Oxidnitriden aus $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$

zur Bildung von verschiedenen Zirconium-Scandium-Nitrid-Oxiden. Bis zu einer Temperatur von 1200 °C ergibt sich die Bildung von verschiedenen Produkten mit einer Fehlstellenordnung innerhalb der Fluoritstruktur. Die Bildung solcher Oxidnitride unter NH_3 Atmosphäre aus $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ beginnt zwischen 760°C und 780°C mit der Nitridierung des kubischen $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$. Dabei wird zunächst $Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ und bei höherer Temperatur 780 °C $Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ gebildet. Beide Produkte sind isostrukturell mit den Verbindungen $Zr_{10}Sc_4O_{26}$ ($MX_{1.86}$) und $Zr_3Sc_4O_{12}$ ($MX_{1.71}$), die von Bevan et.al charakterisiert wurden. Bei noch höherer Temperatur 1100 °C bildet sich eine Verbindung mit Bixbyitstruktur $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ ($MX_{1.5}$). Sie ist isostrukturell mit der Verbindung Zr_2ON_2 . Die weitere Erhöhung der Temperatur auf 1200°C führt zur vollständigen Nitridierung und es entsteht ein Nitrid der ungefähren Zusammensetzung $Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$, das in einer kationendefizitären Kochsalzstruktur kristallisiert.

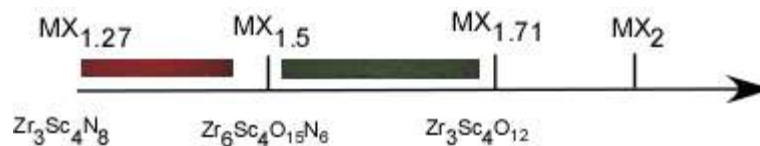
$Zr_{50}Sc_{12}O_{109}N_6$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und ist isostrukturell mit $Zr_{10}Sc_4O_{26}$. Diese Struktur besitzt die Gitterkonstanten $a = 951,9(9)$ pm und $c = 1750,(5)$ pm. Die Fehlstellen ordnen aus und bewirken so eine Überstruktur zum Fluorittyp.

$Zr_{50}Sc_{12}O_{82}N_{24}$ kristallisiert isostrukturell zu $Zr_3Sc_4O_{12}$ in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den Gitterkonstanten $a = 949.77$ pm und $c = 877,5(2)$ pm. Die Struktur leitet sich ebenfalls vom Fluorittyp ab. Die Fehlstellen ordnen dabei auf den 3-zähligen Achsen aus. Betrachtet man den eigentlichen Defekt nicht als Fehlstelle sondern als Koordinationsdefekt so repräsentiert diese Struktur die dichteste Packung solcher Koordinationsdefekte.

$Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}$ mit der Gitterkonstante $a = 1007.84(4)$ pm. Die Elementarzelle entspricht einer Verdoppelung der Fluoritzelle in alle drei Richtungen. In den acht Anionenwürfeln, der so erweiterten Fluoritzelle sind dann jeweils entlang einer der vier Raumdiagonalen zwei Anionenplätze nicht besetzt. Die Sauerstoff und Stickstoffatome sind auf den restlichen Anionengitterplätzen statistisch verteilt.

$Zr_{50}Sc_{12}ON_{78}$ kristallisiert in der Kochsalzstruktur (NaCl-Typ) in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und den Gitterkonstanten $a = 454,9(9)$ pm. Sowohl das Kationen wie das Anionengitter sind in der Struktur kubisch dicht gepackt. Die Metallkationen sowie die Anionen befinden sich in den jeweiligen Oktaederlücken.

Ebenso wurden Nitridierungen mit Ammoniak und $Zr_3Sc_4O_{12}$ (δ -Phase) untersucht. Bei der Umsetzung der δ -Phase bilden sich zwei neue Verbindungen gemäß Schema N° 2



Schema N° 2. Bildung von Oxidnitriden aus $Zr_3Sc_4O_{12}$

Das Edukt wurde bei einer Temperatur von 1100 °C mit NH_3 nitridiert. Das erhaltene Produkt weist eine ungefähre Zusammensetzung von $Zr_6Sc_4O_{15}N_6$ auf. Die Struktur ist isostrukturell zu $Zr_{50}Sc_4O_{43}N_{50}$ und Zr_2ON_2 . Danach wurde bei 1200 °C nitridiert und es bildete sich $Zr_3Sc_4N_8$ das im NaCl-Typ kristallisiert.

$Zr_6Sc_4O_{15}N_6$ kristallisiert wie $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$ in der Struktur des C-Typs der Selten-Erd-Sesquioxide in der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}$ mit den Gitterkonstante $a = 999,(4)$ pm.

Bei 1200 °C bildet sich aus $Zr_3Sc_4O_{12}$ und NH_3 ein Produkt mit der Zusammensetzung $Zr_3Sc_4N_8$. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Defekt NaCl-Struktur) mit der Gitterkonstante $a = 453,36(6)$ pm. Im Neutronen Pulverdiffraktogramm der Verbindung wurden zusätzliche intensitätsschwache Reflexe gefunden, die einer evtl. Überstruktur nicht zugeordnet werden konnten.

Die so erhaltenen Produkte wurden bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht. Das Zersetzungsverhalten dieser Nitride bzw. Oxidnitride in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurde mit zeit- und temperaturlöser Röntgendiffraktometrie und TG/DTA Analysen untersucht. Dabei zeigte sich, dass das Zersetzungsverhalten der Verbindungen mit Bixbyit und der Defekt NaCl Struktur verschieden sind.

Literaturverzeichnis

- [1] WWW.Brevier Technische Keramik.
- [2] S. Tsunekawa, Asami, S. Ito, M. Yashima and T. Sigimoto. *XPS study of the phase transition in pure zirconium oxide nanocrystallites*. Applied Surface Science., **252** [5] (2005) 1651-1656.
- [3] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana. *Oxygen- Induced Structural Change of the Tetragonal Phase Around the Tetragonal-Cubic Phase Boundary in ZrO_2 - $YO_{1.5}$ Solid Solutions*. Acta Cryst., **B50** (1994) 663-672.
- [4] R. Ruh, H.J. Garret, R. F. Domagala and V. A. Patel. *The System Zirconia- Scandia*. J.Am.Ceram. Soc., **60** [9-10] (1977)399-403.
- [5] J. D. McCullough and K. N. Trueblood. *Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2)*. Acta Crystallogr., **12**[7] (1959) 507-511.
- [6] G. Teufer. *Crystal Structure of tetragonal ZrO_2* . Acta Crystallogr., **15**[11] (1962) 1187.
- [7]
- (a) M.R. Thornber, D.J.M. Bevan. *Mixed Oxides of the Type MO_2 (Fluorite)- M_2O_3 III. Crystal Structures of the intermediate Phases $Zr_{10}Sc_4O_{26}$ and $Zr_3Sc_4O_{12}$* . Acta Cryst. **B** [24] (1968) 1183-1190.
- (b) J. Lef evre, Ann. Chim. **8**, **117** (1963)
- [8] K. Wurst, E. Schweda, D.J.M. Bevan, J. Mohyla, K.S. Wallwork, M Hofmann. *Single-Crystal structure determination of $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$* . Solid State Sciences., **5** (2003) 1491-1497.
- [9] C.H. Steele and A. Heinzl. *Materials for fuel-cell technologies*. Nature., **414**(2001) 345.
- [10] Y. W. Zhang, Y. Yang, S. Jin, S.J. Tian et. al. *Sol-Gel Fabrication and Electrical Property of Nanocrystalline $(RE_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ ($RE= Sc, Y$) Thin.*, Chem. Mater. **12** (2001) 372-378.
- [11] D. S. Lee, W. S. kim, S.H Choi, K. Kim, H.W. Lee et. al. *Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs.*, Solid State Ionics **176** (2005) 33-39.
- [12] S.B. Yu, Q.H. Tabib-Azarad and C.C. Liu. *Development of a Silicon-Based Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ), amperometric Oxygen Sensor.*, Sens. Actuators, **B 85** (2002) 212.
- [13] R.H. J. Hannik, P.M. Kelly, B.C. *Middle Transformation Toughening in Zirconia containing ceramics.*, **83** (2000) 461.
- [14] M.P. Kapoor; A. Ryand, Y. Matzumura. *Methanol decomposition overpalladium Supported mesoporous CeO_2 - ZrO_2 mixed oxide*. Microporous Mesoporous Mater., **44-45** (2001) 565.
- [15] Y.W. Zhang, S. Jin, S. Jin, C. S. Liao and C.H. Yan. *Microstructures and optical properties of nanocrystalline rare earth stabilized zirconia thin films deposited simple Sol- Gel method*. Mater. Letters., **56**[5] (2002) 1030-134.
- [16] D.M. Owenand, A.H. Choschi. *The high temperature mechanical characterics of superplastic 3 mol % yttria stabilized zirconia*. Acta Materialia., [46] **2** (1998) 667.
- [17] G.W. Drasmann, R. W. Stenbrech, A. Pajares D. F. Guiberteau, A. D. Rodriguez and A.H Heuer. *Indentation Studies on Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 : II, Toughness Determination from Stable Growth of Indentation- Induced Cracks*. J. Am. Ceram. Soc., **77** [5] (1994) 1194-1201.

- [18] M. Hirano, M. Inagaki, Y. Mutani, K. Nomura, M. Kawai and Y Nakamura. *Mechanical and Electrical Properties of Sc₂O₃ doped Zirconia ceramics improved by Postfiring with HIP*. Solid State Ionics., **133** (2000).
- [19] S.P.S. Badwal. *Effect of dopant concentration on electrical conductivity in the Sc₂O₃-ZrO₂ system*. J. Mater. Sci., **22** (1987) 4125.
- [20] G. Xu, Y.W. Zhang, C. Sheng Liao and C.H. Yan. *Grain size-dependent electrical conductivity in sandia-stabilized zirconia prepared by a mild urea-based hydrothermal method*. Solid State Ionics., **166** (2004) 391.
- [21] H.U. Anderson, Y. Mizutani and K. Ukai. *Nonstoichiometry and electrical transport in Sc-doped Zirconia*. Solid State Ionics., **152-153** (2002) 431.
- [22] Y.W. Zhang, S. Jin, Y. Yang, G.B. li, S.J. Tian, J.T. Jia, C.H Yan. *Electrical conductivity enhancement in nanocrystalline (Re₂O₃)_{0.08} (ZrO₂)_{0.92}(RE = Sc, Y) thin films.*, Applied Physics Letters ., **77 [21]** (2000) 3409-3411.
- [23] D.J.M Bevan, J. Mohyla, S. Walwork. H.J. Rossell, E. Schweda. *Structural Principles for Anionen- Deficient, Fluorite. Related Superstructures in the Zirconia-Scandia System*. Z. Anorg Allg Chem., **628** (2002), 1180-1186.
- [24] D.J.M. Bevan, R.L. Martin. *Rare-earth of the Homologous series R_nO_{2n-2m} a New Structural Principles*. Z. Anorg. Allg.Chem., **57** (1999) 625.
- [25] R.L Martin. *Structural Theory for no stoichiometry. Part I. Defect Fluorit Type Structures: lanthanoid oxide MO_x with 1,7 ≤ x ≤ 2.0* . J. chem. Soc.Trans., (**1974**) 1335.
- [26] J. Zhang, R.B. Von Dreele, L. Eyring. *The Structure of Tb₇O₁₂ and Tb₁₁O₂₀*. J. Solid State Chem., **104** (1993) 21.
- [27] G. Auffermnn, Yurii Prots und R. Kniep. *SrN und SrN₂: Diazenide durch Synthese unter hohen N₂-Drücken*. Angew. Chem., **113[3]** (2001) 565-567.
- [28] J.C. Gilles. *Préparation par reaction à l'état solide et structures des Oxynitrides de zirconium*. Bull. Soc. Chim. Fr., **22** (1962) 2118 2122.
- [29] R. Hock, M. Lerch, K. S Knight, and H. Boysen, Z. Krist. Supl. **9**, (1995) 298.
- [30] A.T. Tham, C. Rödel. *Electron microscopy investigations on structures of ZrO₂-Rich phases in the quasibinary system ZrO₂-Zr₃N₄*. Cryst. Res. Technol. **39[5]** (2004) 421-428.
- [31]
- (a) E. Füglein, R. Hock und M. Lerch. *Über Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten von Zr₂ON₂*. Z. anorg. Allg. Chem., **623** (1997) 304-308.
- (b) S.J. Clarke, C.W. Michie, M.J. Rosseinsky. *Structure of Zr₂ON₂ by Neutron Powder Diffraction: The Absence of Nitride-Oxide Ordering.*, J.Solid State Chem. **146** (1999) 399-405.
- [32] M. ohashi, H. Yamamoto, S. Yamanaka, M Hattori. *Preparation and properties oxynitrides by the reaction of zirconia with layer structured zirconium nitrochloride*. Mat. Res. Bull. **28 [6]** (1193) 513-521.
- [33] Fu and L. Gao. *Synthesis of Nanocrystalline Zirconium Nitride Powders Reduction- Nitridation of Zirconium Oxide*. J.Am. Ceram. Soc., **87[4]** (2004) 696-698.
- [34] M. Lerch, J. lerch, R. Hock and Wrba. *Synthesis and Characterization of Oxynitrides in the ZrO₂ –Rich Part of the Systems Ca-Zr-O-N and Mg-Zr-O-N*. Journal of Solid State Chemistry., **128** (1997) 282-288
- [35] G. Brunauer, H Boysen F. Frey and H. Ehrenberg. *Domain structure and phase transtition in Sc-doped zirconia*. Journal of physics: Condensed Matter., **14** (2002) 135-144.
- [36] D. Nädele, Dissertation Universität Tübingen, 2002.
- [37] EVA; Programmpaket zur Evaluierung von Röntgendiffraktogrammen, Bruker AXS, 1999.
- [38] P. M. Werner, Z.Krist., **120**, 375-87 (1969).
- [39] N. Nasif, S. B. Hanna. *High Temperature Corrosion of Reaction-Sintered Silicon Nitride.*, Thermochemica acta. **79** (1984) 305-314.

- [40] R. Carvajal. *FULLPROF, Programmpaket zur Verfeinerung der Strukturdaten*. 1998.
- [41] A. le Bail. *Mater.Res.Bull.*, **23** (1198) 447.
- [42]
- (a) S. Gambarotta, J. Scott. *Kooperative Distickstoff-Aktivierung durch mehrere Metallzentren*. *Angew.chem.* **116** (2004) 5412-5422.
- (b) J. Guan, T. Dubé, S. Gambarotta, and G.P.A. Yap. *Dinitrogen Labile Coordination versus Four-Electron Reduction, THF Cleavage, and Fragmentation Promotes by a (calyx-tetrapyrrole) Sm (II) Complex.*, *Organometallics* 19 (2000) 4820-4827.
- [43]
- (a) S. Shimada and M. Inagaki. *A kinetic Study on Oxidation of niobium carbide*. *Solid.State Ionics.*, **63-65** (1993) 312-317.
- (b) L. Le Gendre, R. Marchand and B. Piriou. *Raman scattering investigations of dinitrogen entities in Oxidized LaTiO₂N perovskite*. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **34** (1997) 973 -982.
- [44] J. G. Desmason, M. Billy and W.W. Smeltzer. *Oxidation Behavior of Zirconium Nitride In Oxygen.*, *Journal de Chimie Physique* **72** (1976) 107-111.
- [45] A. Rachel, S.G. Ebbinghaus et. al. *Tantalum and niobium perovskite oxynitride: Synthesis and analysis of the thermal behaviour*. *Thermochimica Acta.*, **438** (2005) 134-143.
- [46] J. V. Sharp. *Electronmicroscopy of oxidized silicon nitride.*, *J. of Materials Sciences.* **8** (1973) 1755-1758.
- [47] S.C. Singhal. *Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride*. *J. of Materials Science.*, **11** (1976) 500-509.
- [48] G.C. Mather, C. Dussarrat, J. Etourneau, A.R. West. *A Review of cation-ordered rock-salt superstructures oxides*. *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 2219-2230
- [49] Y. Prots, R. Niewa, W. Schnelle and Rüdiger Kniep. *New Ternary Alkaline Earth Metal cerium (IV) Nitride: CaCeN₂ and SrCeN₂*. *Z.Anorg.Allg. Chem.*, **628** (2002) 1590-1596.
- [50] J. Li, D. Dzivenko, A. Zerr, C. Asel, Y. Zhou R. Riedel. *Synthesis of Nanocrystalline Zr₃N₄ Powders from metal Dialkylamides*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 1449-1455.
- [51] H. Wiame et al. *Thermal Oxidation Under Oxygen of Zirconium Nitride Studied by XPS, DRIFTS, TG-MS*. *Journal of the European Ceramic Society.*, **18** (1998) 1293-1299.
- [52] M. Kakihama and M. Yoshimura. *Synthesis and Characteristic of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method*. *Bull.Chem. Jpn.*, **72** (1999) 1427-1443.
- [53] N. Hüsigg und U. Schubert. *Aerogele - Luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften*. *Angew.Chem.*, **110** (1998) 22-47.
- [54] Y. Yamashita, K. Yoshida, M. Kakihama, S. Uchida and T. Sato. *Polymerizable Complex Synthesis of RuO₂/ BaTi₄O₉ Photocatalysts at Reduced Temperatur: Factors Affecting the Photocatalytic Activity fo Decomposition of Water.*, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 61.
- [55] W. Walter. Bayer. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Verlag Stuttgart 1991.
- [56] S.G. Cho, P.F. Johnson and R.A. Condrate. *Thermal decomposition of (Sr, Ti) organics precursors during the Pechini process*. *J. Mater.Sci.*, **25** (1990) 4738.
- [57] S.C. Zhang, G. L. Messing, W. Huebner and M. Coleman. *Synthesis of YBa₂C₃O_{7-x} fiber from an organic acid solution*. *J. Mater. Res.*, **5 [9]** (1990) 1806.
- [58] M. Kakihama, *J. Sol-Gel Sci. Technol. Invited review "sol-gel" preparation of high temperaure superconducting oxides.*, **6 [1]** (1996) 7-55 .
- [59] S.J. Lee, C.H. Lee and W. M. Kriven. *Synthesis of oxide ceramic by polymerized*

- organic inorganic complex route*. J. Ceramic Processing Research., **1** [2] (2000) 92-95.
- [60] N. Hüsiger und U. Schubert. *Synthesis of Inorganic Materials*. Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [61] K. Tokutome and T. Yamaguchi. *Effect of Solvent Species on the Hydrolysis Behavior of Zr-Butoxide*., J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., [97] (1989) 568-572.
- [62] M. Akarsu, H. Sayilkan and et.al. *Synthesis, Characterization and Applications of Sol-Gel Derived Zirconium Oxide Adsorbent Powder: Removal from Aqueous Solution of Phenol and p-Chlorophenol*. Turk. J. Chem., **27** (2003) 477-486.
- [63] M.W. Jung, H. J. Oh, J. C. Yang and Y. G. Shul. *Structural Investigations of the Hydrolysis-condensation Process of Modified Titanium Isopropoxide*. Bull. Korean Chem. Soc., **20** [12] (1999) 1394-1398.
- [64] S. Sener, H. Sayilkan and E. Sener. *Synthesis of Some New Sol-Gel Derived Metal-Organic Compounds and their Hydrolysis- Condensation Reactions*. Bull. Chem. Soc. Jpn., **73** (2000) 1419-1423.
- [65] M. Yasima and S. Tsunekawa. *Structure and the Oxygen deficiency of tetragonal and monoclinic zirconium oxide nanoparticles*. Acta Cryst., **B62** (2006) 161-164.
- [66] D.S. Todorovsky, M.M. Getsova, M.A. Vasileva. *Thermal decomposition of lanthanum-titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium*. J. Mater. Science., **37** (2002) 4029-4039.
- [67] J.W. Gilman, D.L. Vander Hart, T. Kashiwagi. *Thermal Decomposition of Poly(vinyl alcohol)*. American Chemical Society. A.C.S. Symposium Series **599**., (1994) 21-26.
- [68] Y. Arachi, M. Suzuki, T. Asai, S. Emura, T. Kamiyama, F. Izumi. *High-temperature structure of Sc₂O₃-doped ZrO₂*. Solid State Ionics., **175** (2004) 119-121.
- [69] M.Y. Osendi, J. S. Moya, C. J. Serna, J. Soria. *Metastability of tetragonal zirconia powders*. Journal of the American Ceramic Society., Vol. 68. [3] (1985) 135-139.
- [70] M.j. Torralvo, M.A. Alario. *Crystallization Behavior of Zirconium Oxide Gels*. Journal of Catalysis., **86** (1984) 473-476.
- [71] D.E. Collins, K. J. Bowman. *Influence of atmosphere on crystallization of zirconia from a zirconium alkoxide*. Journal Materials Research., [13 5] (1998) 1230-1237.
- [72] [http:// www.bruker-axs.com](http://www.bruker-axs.com).
- [73] [http:// Edmund Bühler GmbH](http://EdmundBuehlerGmbH)
- [74] Rudolf Allman, „Röntgen-Pulver-Diffraktometrie“, Verlag Sven von Loga, Köln (1994).
- [75] [http:// FRM-II](http://FRM-II).
- [76] [http:// Netzsch Instrument.com](http://NetzschInstrument.com).
- [77] Elektron Mikroskopie.
- [78] J. Weidlein, U. Müller. K. Dehnicke. Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1998**.
- [79] Dissertation Dirk Nädele, Universität Tübingen (2002)

Anhang A

Beugungsdaten.

A1. $Zr_3Sc_4N_8$.

No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	2theta	Icalc	Iobs	Sigma	HwG	HwL	ETA	d-hkl
1	1	1	1	1	8	0.371109	34.429	206.5	0.0	26.826	0.338412	0.060593	0.210801	2.617224
2	1	2	0	0	6	0.366791	39.965	61148.4	60999.7	156.890	0.332511	0.063420	0.222502	2.266582
3	1	2	2	0	12	0.355576	57.800	64327.3	63746.4	563.042	0.315188	0.074167	0.265177	1.602716
4	1	3	1	1	24	0.351570	69.041	48.5	204.3	636.282	0.306286	0.082617	0.296101	1.366801
5	1	2	2	2	8	0.351033	72.584	30426.1	31071.6	639.568	0.303985	0.085630	0.306445	1.308612
6	1	4	0	0	6	0.353832	86.231	18518.5	18309.3	202.934	0.298705	0.099271	0.348146	1.133291
7	1	3	3	1	24	0.363404	96.283	0.0	3.5	411.684	0.300620	0.112056	0.379103	1.039979
8	1	4	2	0	24	0.368760	99.661	65830.4	66754.2	901.179	0.302979	0.117049	0.389074	1.013646
9	1	4	2	2	24	0.408818	113.665	63429.7	63928.1	483.758	0.327521	0.143026	0.424263	0.925328
10	1	3	3	3	8	0.476978	125.209	9.7	0.0	7.400	0.377397	0.174211	0.440685	0.872408
11	1	5	1	1	24	0.476978	125.209	29.0	0.0	22.199	0.377397	0.174211	0.440685	0.872408
12	1	4	4	0	12	0.921573	150.287	49294.6	48646.5	614.346	0.737172	0.324190	0.426328	0.801358

A. 2. $Zr_{50}Sc_{12}O_{43}N_{50}$.

No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl
1	1	2	0	0	6	0.343630	0.071916	17.671	200.3	40.6	40.559	2.4221	5.039194
2	1	2	1	1	24	0.342461	0.098215	21.686	5171.1	5320.1	162.720	23.3154	4.114484
3	1	2	2	0	12	0.341710	0.120523	25.091	57.9	75.8	28.909	0.6918	3.563248
4	1	2	2	2	8	0.340966	0.158291	30.857	21848.5	21983.2	146.568	580.7793	2.909380
5	1	2	3	1	24	0.340861	0.174941	33.399	5732.1	5688.6	49.293	58.8967	2.693562
6	1	3	2	1	24	0.340861	0.174941	33.399	2700.7	2680.2	23.225	27.7495	2.693562
7	1	4	0	0	6	0.340892	0.190539	35.780	1729.5	1772.6	50.310	80.7386	2.519597
8	1	4	1	1	24	0.341041	0.205285	38.031	363.3	336.7	30.358	4.7403	2.375499
9	1	2	4	0	12	0.341297	0.219324	40.175	203.9	267.7	83.716	5.8731	2.253596
10	1	4	2	0	12	0.341297	0.219324	40.175	288.5	378.9	118.468	8.3111	2.253596
11	1	3	3	2	24	0.341648	0.232767	42.227	17432.1	16836.5	574.412	274.4234	2.148719
12	1	4	2	2	24	0.342090	0.245698	44.201	693.7	811.9	138.670	11.8358	2.057242
13	1	3	4	1	24	0.342616	0.258187	46.108	1448.9	1474.0	26.748	26.6023	1.976534
14	1	4	3	1	24	0.342616	0.258187	46.108	3483.1	3543.3	64.300	63.9498	1.976534
15	1	2	5	1	24	0.343907	0.282047	49.750	1752.8	1870.6	125.454	36.6265	1.840053
16	1	5	2	1	24	0.343907	0.282047	49.750	2462.0	2627.5	176.217	51.4470	1.840053
17	1	4	4	0	12	0.344668	0.293501	51.499	53952.5	54420.1	473.381	2388.4043	1.781624
18	1	4	3	3	24	0.345503	0.304684	53.206	670.7	875.8	266.526	15.6619	1.728429
19	1	4	4	2	24	0.346412	0.315623	54.876	164.1	158.8	6.086	4.0278	1.679731
20	1	6	0	0	6	0.346412	0.315623	54.876	163.8	158.5	6.075	16.0840	1.679731
21	1	3	5	2	24	0.347395	0.326343	56.512	1901.5	1876.1	27.082	48.9071	1.634930
22	1	5	3	2	24	0.347395	0.326343	56.512	1205.4	1189.3	17.168	31.0034	1.634930
23	1	6	1	1	24	0.347395	0.326343	56.512	1944.9	1919.0	27.701	50.0247	1.634930
24	1	2	6	0	12	0.348452	0.336863	58.118	23.1	30.0	8.927	1.2430	1.593533
25	1	6	2	0	12	0.348452	0.336863	58.118	851.8	1106.2	328.780	45.7799	1.593533
26	1	4	5	1	24	0.349582	0.347203	59.697	1158.4	1144.7	14.695	32.4383	1.555129
27	1	5	4	1	24	0.349582	0.347203	59.697	3762.7	3718.3	47.733	105.3674	1.555129
28	1	6	2	2	24	0.350788	0.357379	61.250	12099.5	12195.6	101.780	352.2423	1.519374
29	1	3	6	1	24	0.352070	0.367406	62.781	3474.4	3394.5	78.647	104.9184	1.485977

No.	Code	H	K	L	Mult	Hw	ETA/M	2theta/TOF	Icalc	Iobs	Sigma	StrFactor^2	d-hkl
30	1	6	3	1	24	0.352070	0.367406	62.781	4482.0	4378.9	101.456	135.3460	1.485977
31	1	4	4	4	8	0.353429	0.377296	64.291	370.7	375.4	13.519	34.7659	1.454690
32	1	4	5	3	24	0.354867	0.387063	65.782	963.8	986.7	28.038	31.1295	1.425299
33	1	5	4	3	24	0.354867	0.387063	65.782	82.8	84.8	2.410	2.6759	1.425299
34	1	4	6	0	12	0.356386	0.396717	67.256	398.4	415.0	17.741	26.5456	1.397621
35	1	6	4	0	12	0.356386	0.396717	67.256	816.4	850.5	36.356	54.4004	1.397621
36	1	2	7	1	24	0.357989	0.406268	68.714	11839.6	11895.9	62.135	406.1881	1.371495
37	1	5	5	2	24	0.357989	0.406268	68.714	1498.1	1505.2	7.862	51.3969	1.371495
38	1	6	3	3	24	0.357989	0.406268	68.714	271.0	272.3	1.422	9.2979	1.371495
39	1	7	2	1	24	0.357989	0.406268	68.714	4876.0	4899.2	25.590	167.2845	1.371495
40	1	4	6	2	24	0.359676	0.415725	70.158	405.5	392.4	14.322	14.3043	1.346781
41	1	6	4	2	24	0.359676	0.415725	70.158	499.6	483.4	17.646	17.6237	1.346781
42	1	3	7	2	24	0.365282	0.443616	74.416	2832.8	2792.3	40.888	107.7284	1.279956
43	1	5	6	1	24	0.365282	0.443616	74.416	20.7	20.4	0.299	0.7888	1.279956
44	1	6	5	1	24	0.365282	0.443616	74.416	32.2	31.8	0.465	1.2261	1.279956
45	1	7	3	2	24	0.365282	0.443616	74.416	6688.0	6592.3	96.533	254.3379	1.279956
46	1	8	0	0	6	0.367343	0.452778	75.814	9280.3	9192.6	91.245	1443.8192	1.259798
47	1	4	7	1	24	0.369505	0.461883	77.204	104.8	107.3	2.714	4.1631	1.240564
48	1	5	5	4	24	0.369505	0.461883	77.204	46.5	47.7	1.205	1.8482	1.240564
49	1	7	4	1	24	0.369505	0.461883	77.204	660.0	676.2	17.092	26.2246	1.240564
50	1	8	1	1	24	0.369505	0.461883	77.204	2393.0	2451.8	61.982	95.0843	1.240564
51	1	2	8	0	12	0.371774	0.470939	78.587	775.1	769.3	13.443	62.8569	1.222184
52	1	6	4	4	24	0.371774	0.470939	78.587	154.1	152.9	2.672	6.2469	1.222184
53	1	8	2	0	12	0.371774	0.470939	78.587	135.1	134.1	2.344	10.9592	1.222184
54	1	5	6	3	24	0.374154	0.479951	79.963	642.1	634.6	12.172	26.5421	1.204598
55	1	6	5	3	24	0.374154	0.479951	79.963	562.1	555.5	10.655	23.2340	1.204598
56	1	6	6	0	12	0.376650	0.488925	81.333	493.4	496.4	6.406	41.5354	1.187749
57	1	8	2	2	24	0.376650	0.488925	81.333	941.2	947.0	12.220	39.6186	1.187749
58	1	3	8	1	24	0.379268	0.497866	82.698	866.2	886.2	21.904	37.0971	1.171589
59	1	4	7	3	24	0.379268	0.497866	82.698	589.2	602.8	14.900	25.2346	1.171589
60	1	7	4	3	24	0.379268	0.497866	82.698	520.3	532.2	13.155	22.2801	1.171589
61	1	8	3	1	24	0.379268	0.497866	82.698	73.7	75.4	1.863	3.1549	1.171589
62	1	6	6	2	24	0.382013	0.506780	84.058	6020.1	5940.5	82.113	262.0392	1.156070
63	1	5	7	2	24	0.384893	0.515671	85.416	424.1	440.2	16.936	18.7441	1.141153
64	1	7	5	2	24	0.384893	0.515671	85.416	2325.0	2413.3	92.849	102.7633	1.141153
65	1	4	8	0	12	0.387913	0.524546	86.771	62.8	80.9	23.615	5.6310	1.126798
66	1	8	4	0	12	0.387913	0.524546	86.771	59.5	76.7	22.364	5.3326	1.126798
67	1	8	3	3	24	0.391082	0.533410	88.124	817.0	863.0	51.065	37.1358	1.112972
68	1	4	8	2	24	0.394407	0.542266	89.476	978.3	901.1	71.310	45.0349	1.099642
69	1	8	4	2	24	0.394407	0.542266	89.476	545.4	502.4	39.759	25.1090	1.099642
70	1	2	9	1	24	0.397899	0.551120	90.828	99.6	95.0	4.414	4.6414	1.086780
71	1	6	5	5	24	0.397899	0.551120	90.828	5413.8	5160.5	239.847	252.2070	1.086780
72	1	6	7	1	24	0.397899	0.551120	90.828	912.8	870.1	40.439	42.5230	1.086780
73	1	7	6	1	24	0.397899	0.551120	90.828	41.5	39.6	1.840	1.9350	1.086780
74	1	9	2	1	24	0.397899	0.551120	90.828	812.5	774.5	35.998	37.8532	1.086780
75	1	6	6	4	24	0.401566	0.559978	92.180	1729.4	1599.3	120.064	81.4636	1.074360

76	1	5	7	4	24	0.405420	0.568843	93.533	192.6	190.8	2.293	9.1660	1.062355
77	1	5	8	1	24	0.405420	0.568843	93.533	170.6	169.0	2.032	8.1211	1.062355
78	1	7	5	4	24	0.405420	0.568843	93.533	2210.4	2189.2	26.318	105.1912	1.062355
79	1	8	5	1	24	0.405420	0.568843	93.533	399.1	395.3	4.752	18.9950	1.062355
80	1	3	9	2	24	0.413734	0.586618	96.247	188.1	186.4	1.723	9.1149	1.039506
81	1	6	7	3	24	0.413734	0.586618	96.247	7244.6	7180.1	66.362	351.0223	1.039506
82	1	7	6	3	24	0.413734	0.586618	96.247	4319.5	4281.1	39.568	209.2939	1.039506
83	1	9	3	2	24	0.413734	0.586618	96.247	107.7	106.7	0.986	5.2171	1.039506
84	1	8	4	4	24	0.418221	0.595537	97.608	15363.7	15335.3	43.866	750.2839	1.028621
85	1	4	9	1	24	0.422948	0.604485	98.974	708.5	779.5	77.287	34.8406	1.018071
86	1	5	8	3	24	0.422948	0.604485	98.974	4747.0	5222.7	517.860	233.4480	1.018071
87	1	8	5	3	24	0.422948	0.604485	98.974	334.0	367.4	36.432	16.4235	1.018071
88	1	9	4	1	24	0.422948	0.604485	98.974	193.9	213.4	21.157	9.5375	1.018071
89	1	6	8	0	12	0.427933	0.613467	100.346	1446.2	1547.2	107.353	143.1240	1.007839
90	1	8	6	0	12	0.427933	0.613467	100.346	842.9	901.8	62.571	83.4208	1.007839
91	1	10	0	0	6	0.427933	0.613467	100.346	236.1	252.6	17.524	46.7270	1.007839
92	1	7	7	2	24	0.433194	0.622488	101.723	5456.7	5551.9	98.628	271.4649	0.997909
93	1	10	1	1	24	0.433194	0.622488	101.723	14.2	14.4	0.256	0.7047	0.997909
94	1	2	10	0	12	0.438751	0.631555	103.107	1369.0	1345.9	23.167	136.8432	0.988267
95	1	6	8	2	24	0.438751	0.631555	103.107	700.7	688.8	11.856	35.0177	0.988267
96	1	8	6	2	24	0.438751	0.631555	103.107	3529.5	3469.9	59.727	176.4002	0.988267
97	1	10	2	0	12	0.438751	0.631555	103.107	349.2	343.3	5.910	34.9097	0.988267
98	1	4	9	3	24	0.444629	0.640672	104.499	78.5	76.7	1.714	3.9355	0.978899
99	1	9	4	3	24	0.444629	0.640672	104.499	3457.6	3382.2	75.558	173.4506	0.978899
100	1	6	6	6	8	0.450853	0.649848	105.900	340.2	322.7	16.466	51.3394	0.969793
101	1	10	2	2	24	0.450853	0.649848	105.900	3909.1	3708.2	189.231	196.6674	0.969793
102	1	3	10	1	24	0.457451	0.659087	107.310	715.8	698.1	17.182	36.0854	0.960937
103	1	5	9	2	24	0.457451	0.659087	107.310	4791.1	4672.4	115.002	241.5198	0.960937
104	1	6	7	5	24	0.457451	0.659087	107.310	3833.8	3738.8	92.024	193.2618	0.960937
105	1	7	6	5	24	0.457451	0.659087	107.310	2224.0	2168.8	53.382	112.1104	0.960937
106	1	9	5	2	24	0.457451	0.659087	107.310	2848.9	2778.3	68.383	143.6144	0.960937
107	1	10	3	1	24	0.457451	0.659087	107.310	699.3	682.0	16.786	35.2535	0.960937
108	1	7	7	4	24	0.471904	0.677789	110.165	360.6	355.3	5.560	18.2038	0.943927
109	1	7	8	1	24	0.471904	0.677789	110.165	345.1	339.9	5.319	17.4171	0.943927
110	1	8	5	5	24	0.471904	0.677789	110.165	2484.8	2447.8	38.305	125.4206	0.943927
111	1	8	7	1	24	0.471904	0.677789	110.165	1457.1	1435.4	22.462	73.5471	0.943927
112	1	4	10	0	12	0.479837	0.687266	111.612	526.0	517.3	8.770	53.0608	0.935755
113	1	6	8	4	24	0.479837	0.687266	111.612	2058.9	2024.9	34.327	103.8491	0.935755
114	1	8	6	4	24	0.479837	0.687266	111.612	736.5	724.3	12.279	37.1478	0.935755
115	1	10	4	0	12	0.479837	0.687266	111.612	1936.0	1904.1	32.278	195.2995	0.935755
116	1	6	9	1	24	0.488301	0.696839	113.074	1916.6	2043.9	134.107	96.5003	0.927791
117	1	9	6	1	24	0.488301	0.696839	113.074	4812.4	5131.8	336.723	242.2977	0.927791
118	1	10	3	3	24	0.488301	0.696839	113.074	783.1	835.1	54.796	39.4300	0.927791
119	1	4	10	2	24	0.497350	0.706517	114.551	3757.8	3723.4	39.698	188.6734	0.920027
120	1	10	4	2	24	0.497350	0.706517	114.551	153.9	152.5	1.626	7.7289	0.920027

121	1	5	9	4	24	0.507044	0.716311	116.046	1721.3	1747.0	27.877	86.0905	0.912454
122	1	7	8	3	24	0.507044	0.716311	116.046	824.0	836.3	13.344	41.2098	0.912454
123	1	8	7	3	24	0.507044	0.716311	116.046	790.3	802.0	12.798	39.5234	0.912454
124	1	9	5	4	24	0.507044	0.716311	116.046	407.2	413.2	6.594	20.3635	0.912454
125	1	2	11	1	24	0.528661	0.736290	119.096	6444.8	6449.2	17.141	318.7037	0.897854
126	1	5	10	1	24	0.528661	0.736290	119.096	4156.4	4159.3	11.055	205.5393	0.897854
127	1	6	9	3	24	0.528661	0.736290	119.096	606.4	606.8	1.613	29.9862	0.897854
128	1	9	6	3	24	0.528661	0.736290	119.096	103.2	103.3	0.275	5.1041	0.897854
129	1	10	5	1	24	0.528661	0.736290	119.096	2623.4	2625.2	6.977	129.7320	0.897854
130	1	11	2	1	24	0.528661	0.736290	119.096	888.3	888.9	2.363	43.9268	0.897854
131	1	8	8	0	12	0.540762	0.746502	120.655	3848.2	3700.6	141.697	377.7289	0.890812
132	1	8	8	2	24	0.568110	0.767444	123.852	154.4	151.2	3.429	7.4316	0.877211
133	1	10	4	4	24	0.568110	0.767444	123.852	1707.5	1671.7	37.925	82.1900	0.877211
134	1	3	11	2	24	0.583649	0.778211	125.496	2295.0	2299.7	7.375	109.1362	0.870640
135	1	5	10	3	24	0.583649	0.778211	125.496	1.5	1.5	0.005	0.0726	0.870640
136	1	7	7	6	24	0.583649	0.778211	125.496	348.4	349.1	1.120	16.5688	0.870640
137	1	7	9	2	24	0.583649	0.778211	125.496	1911.4	1915.3	6.142	90.8965	0.870640
138	1	9	7	2	24	0.583649	0.778211	125.496	659.3	660.6	2.119	31.3521	0.870640
139	1	10	5	3	24	0.583649	0.778211	125.496	152.2	152.5	0.489	7.2363	0.870640
140	1	11	3	2	24	0.583649	0.778211	125.496	10270.8	10291.8	33.004	488.4201	0.870640
141	1	6	10	0	12	0.600675	0.789202	127.174	160.0	155.5	4.529	15.0035	0.864215
142	1	8	6	6	24	0.600675	0.789202	127.174	3.2	3.1	0.089	0.1479	0.864215
143	1	10	6	0	12	0.600675	0.789202	127.174	1697.7	1649.9	48.067	159.2325	0.864215
144	1	4	11	1	24	0.619422	0.800444	128.890	684.2	704.2	20.987	31.5794	0.857929
145	1	7	8	5	24	0.619422	0.800444	128.890	1539.8	1584.9	47.234	71.0730	0.857929
146	1	8	7	5	24	0.619422	0.800444	128.890	143.9	148.1	4.414	6.6415	0.857929
147	1	11	4	1	24	0.619422	0.800444	128.890	413.0	425.1	12.669	19.0629	0.857929
148	1	6	10	2	24	0.640177	0.811964	130.649	1273.1	1328.3	57.791	57.7036	0.851779
149	1	10	6	2	24	0.640177	0.811964	130.649	1273.5	1328.8	57.810	57.7219	0.851779
150	1	6	9	5	24	0.663300	0.823796	132.455	183.6	187.2	4.259	8.1540	0.845759
151	1	9	6	5	24	0.663300	0.823796	132.455	1199.4	1222.5	27.816	53.2544	0.845759
152	1	8	8	4	24	0.689247	0.835979	134.315	0.0	0.0	0.001	0.0006	0.839866
153	1	12	0	0	6	0.689247	0.835979	134.315	152.2	140.0	11.650	26.4083	0.839866
154	1	4	11	3	24	0.718609	0.848562	136.236	550.4	553.4	3.497	23.2431	0.834093
155	1	7	9	4	24	0.718609	0.848562	136.236	380.6	382.6	2.418	16.0710	0.834093
156	1	8	9	1	24	0.718609	0.848562	136.236	289.9	291.5	1.842	12.2437	0.834093
157	1	9	7	4	24	0.718609	0.848562	136.236	1097.4	1103.3	6.972	46.3405	0.834093
158	1	9	8	1	24	0.718609	0.848562	136.236	7452.9	7492.8	47.353	314.7162	0.834093
159	1	11	4	3	24	0.718609	0.848562	136.236	264.9	266.3	1.683	11.1863	0.834093
160	1	12	1	1	24	0.718609	0.848562	136.236	0.0	0.0	0.000	0.0001	0.834093
161	1	2	12	0	12	0.752162	0.861602	138.227	1752.3	1727.8	25.292	143.5452	0.828438
162	1	12	2	0	12	0.752162	0.861602	138.227	2396.3	2362.8	34.587	196.2982	0.828438
163	1	5	11	2	24	0.790958	0.875171	140.298	2494.6	2473.4	21.511	98.6584	0.822897
164	1	7	10	1	24	0.790958	0.875171	140.298	1169.5	1159.6	10.085	46.2542	0.822897
165	1	10	5	5	24	0.790958	0.875171	140.298	849.8	842.6	7.327	33.6069	0.822897
166	1	10	7	1	24	0.790958	0.875171	140.298	2041.2	2023.9	17.601	80.7254	0.822897
167	1	11	5	2	24	0.790958	0.875171	140.298	8576.3	8503.6	73.952	339.1820	0.822897

168	1	6	10	4	24	0.836454	0.889358	142.464	3052.0	3126.0	75.478	116.0609	0.817465
169	1	10	6	4	24	0.836454	0.889358	142.464	13.0	13.4	0.323	0.4960	0.817465
170	1	12	2	2	24	0.836454	0.889358	142.464	3516.9	3602.2	86.975	133.7398	0.817465
171	1	3	12	1	24	0.890748	0.904281	144.742	40.6	40.6	0.207	1.4757	0.812140
172	1	8	9	3	24	0.890748	0.904281	144.742	2467.0	2469.7	12.592	89.7658	0.812140
173	1	9	8	3	24	0.890748	0.904280	144.742	1785.8	1787.8	9.116	64.9801	0.812140
174	1	12	3	1	24	0.890748	0.904280	144.742	710.2	711.0	3.625	25.8417	0.812140
175	1	6	11	1	24	1.040155	0.937017	149.740	13050.4	13395.1	341.584	427.5877	0.801793
176	1	7	10	3	24	1.040155	0.937017	149.740	137.1	140.8	3.589	4.4932	0.801793
177	1	10	7	3	24	1.040155	0.937017	149.740	1.1	1.1	0.028	0.0345	0.801793
178	1	11	6	1	24	1.040155	0.937017	149.740	4647.5	4770.2	121.645	152.2722	0.801793
179	1	4	12	0	12	1.148730	0.955363	152.541	3936.8	3889.2	45.694	248.5854	0.796766
180	1	12	4	0	12	1.148730	0.955363	152.541	3781.5	3735.8	43.892	238.7835	0.796766

Veröffentlichungen und Posterbeiträge

Veröffentlichungen

N.J.Martinez Meta, E.Schweda. *Zirconium scandium oxide nitride: Formation and decomposition followed in situ by XRD and thermal analysis*. Journal of Solid State Chemistry., **179** (2006) 1486-1489.

N. J. Martinez Meta, E. Schweda, H. Boysen, A. Haug and T. Chassé. *Zr₅₀Sc₁₂O₄₃N₅₀ and Zr₅₀Sc₁₂N₈: Synthesis, Neutron Powder Diffraction and Raman spectroscopy*. Z. Anorg. Allg. Chem. (Accepted 2007).

Posterbeiträge

DGK, 13 Jahrestagung, März 2005 in Köhl. In Situ Untersuchung von Zirconium-Scandium-Oxiden.

DGK, 14 Jahrestagung, März 2006 in Freiburg. In Situ Untersuchung von Zirconium-Scandium-Oxiden II.

Workshop im Rahmen des Schwerpunktprogramms
“ Substitutionseffekte in ionische Festkörpern“, März 2006
Giessen.

Meine akademischen Lehrer waren

E. Schweda, G. Dassori, F. Machado, A. Arce, L. de Ornelas, C. Urbina, E. Pietri, C. M. Lopez, N. Carrion, M.A. Alvarez, M. Masahisa, E. Gaston, R. Compagnone, M. Goldwasser, J. Goldwasser, E. Juri, E. Leal, J. Torres, M. Araujo, M.A. Giron, J. Escalona .

- Geburtsdatum: 15.12.1969
- Persönliche Informationen** Familienstand: Verheiratet mit Francis Cordero de Martinez, eine Töchter Maria Jesus Martinez Cordero.
- Nationalität: Venezolaner
- Geburtsort: Monagas. Venezuela.
- Studium** 1978-1983 Grundschule in Caracas, Venezuela.
- 1983- 1987 Gymnasium in Caracas, Venezuela.
- 1989-1997: „Universidad Central de Venezuela“, Wissenschaft Fakultät. Diplom.Chemiker (Licenciado en Quimica). Hauptfach Technologie. Diplomarbeit unter Anleitung von Dr. Alejandro Arce mit dem Titel: *Síntesis y Caracterización de nuevos agregados Carbonílicos de Rutenio con ligandos heterocíclicos que contienen Nitrógeno y Oxígeno.*
- 1998-2000: Universidad Central de Venezuela, Chemieingenieurwissen Fakultät. Student an der Chemieingenieurwissen Fakultät.(Master)
- 2001-2003: Universität Karlsruhe, Chemieingenieurwissen Fakultät. Doktorand.
- 2004-2007 Universität Tuebingen. Dissertation unter Anleitung von E. Schweda mit dem Titel: *In situ Untersuchung der Nitridierung von β und δ Zirconium-Scandium-Oxiden.*
- Berufserfahrungen** 1993-1997: Universität “Universidad Central de Venezuela”. Wissenschaft Fakultät. Assistent im Physikalische Chemie Praktikum, Chemie Praktikum für Chemie Studierenden, und Analytische Chemie (Quantitave).
- Universität „Antonio José de Sucre”
- 2000-2001: Dozent an den Vorlesungen: Chemie Praktikum und Grundlagen in Chemie für Ingenierstudierenden.
- 97 -98 „Warner Lambert“. „Substantias Laboratorio C.A”
- Mieterarbeiter im Physikalische Chemie Laboratorium
- 1998 - 1999 „ Loginca C.A.“ Spektroskopiegeräte Vertreter.

2001-2003 DAAD-Fundayacucho Stipendiat.

2004-2007. Wissenschaftliche Hilfskraft / wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tuebingen

Akademische

„Moment Übertragung“, „Chemische Verfahrens Technik“, „Höher

Kursen nach dem

Mathematik“, „Polymer Charakterisierung“, „Modellierung und

Diplom

Simulierung in Verfahren Technik“, und „Trennverfahren

Technik“, „Spektroskopie Analyse“, „Elektron Mikroskopie“.