

Darstellung von Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen über das Skull-Schmelz-Verfahren und deren Charakterisierung

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Stefan Manfred Heinz Berendts

Berlin

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

Gutachter: Prof. Dr. Martin Lerch

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Grohmann

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.11.2010

Berlin 2010

D83

Abstract

Es wurden gering Yttrium-substituierte Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle mit Yttriumsesquioxid-Gehalten von 2, 3, 4 und 6 mol-% über das Skull-Schmelz-Verfahren und einer anschließenden direkten Nitridierung dargestellt. Hierbei konnten erstmals kubisch vollstabilisierte Einkristalle im System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$ mit Y_2O_3 -Gehalten unterhalb von 8 mol-% erhalten werden. Die Kristalle weisen einen maximalen Stickstoffgehalt von 2,55 m.-% auf. Die effektive Gesamtleerstellenkonzentration der Einkristalle befindet sich hierbei im Maximalbereich der elektrischen Leitfähigkeit.

Das entwickelte Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren, bei dem die Darstellung der Einkristalle und die direkte Nitridierung in einem Verfahrensschritt durchgeführt wird, führte zu tetragonal stabilisierten Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen mit einem maximalen Stickstoffgehalt von 0,58 m.-%. Bei den Versuchen zeigte sich, dass die Stickstofflöslichkeit in der Schmelze einen entscheidenden Einfluss auf den resultierenden Stickstoffgehalt in den Kristallen hat.

Zusätzlich wurden Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle mit einem Yttriumoxid-Gehalt von 9,5 mol-% und unterschiedlichen Stickstoffgehalten durch eine direkte Nitridierung der oxidischen Einkristalle unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erhalten.

Bei den Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit an den kubisch vollstabilisierten unterschiedlich Yttrium- und Stickstoff-substituierten Zirkoniumdioxid-Einkristallen zeigte sich ein unterschiedliches Verhalten. Während bei den 9,5 mol-% Y_2O_3 -substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit mit steigendem Stickstoffgehalt im Temperaturbereich bis 1000°C im Vergleich zum reinen 9,5 mol-% Y_2O_3 -substituierten Zirkoniumdioxid beobachtet werden konnte, so übertrifft die Leitfähigkeit oberhalb von 1000°C diejenige des reinen Oxides. Dieses Verhalten kann auf die Entstehung von Defektassoziaten zurückgeführt werden, die im unteren Temperaturbereich zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit führen, bei höheren Temperaturen dissoziieren und eine Erhöhung bewirken. Mikrokontaktmessungen ergaben eine Überföhrungszahl der Elektronen von höchstens 0,004. Dies lässt auf eine fast reine ionische Leitfähigkeit schließen. Bei den Versuchen konnte erstmals gezeigt werden, dass schnelle Nitridionenleitfähigkeit in Festkörpern mit einer Überföhrungszahl der Nitridionen von 0,17 realisiert werden kann.

Bei den gering Yttriumoxid-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen konnte durch den Stickstoffeinbau eine ungefähr 100-fache Erhöhung der Leitfähigkeit im Temperaturbereich bis 300°C im Vergleich zum 9,5 mol-% Y_2O_3 -substituierten Zirkoniumdioxid erreicht werden. Dies resultiert aus der Kombination zweier Effekte in den nitridoxidischen Kristallen, die zu einer ausgezeichneten ionischen Leitfähigkeit führen. Zum einen existieren aus kristallchemischer Sicht bei den gering Yttriumoxid-substituierten Kristallen weniger Zr-Y- bzw. Y-Y-Tetraederkanten, die normalerweise zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie des Anionensprungprozesses führen. Zum anderen bedingt der Stickstoffeinbau eine hohe Leerstellenkonzentration, die zu einer hohen ionischen Leitfähigkeit führt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Aufgabenstellung	4
2.	Theoretische Grundlagen.....	5
2.1.	Defekte in Festkörpern und deren elektrische Leitfähigkeit	5
2.2.	Reines und Kationen-substituiertes Zirkoniumdioxid	11
2.3.	Reine und Kationen-substituierte Zirkoniumnitridoxide.....	16
2.3.1.	Reine Zirkoniumnitridoxide.....	16
2.3.2.	Kationen-substituierte Zirkoniumnitridoxide.....	17
2.3.2.1.	Langreichweitige Ordnungen, Fluorit-Typ Überstrukturen	18
2.3.2.2.	Defekte in Anionen-defizitären Fluorit-Strukturen	19
2.3.2.3.	Kurzreichweitige Ordnungen in Fluorit- Strukturtypen	26
2.4.	Das Skull-Schmelz-Verfahren	29
2.5.	Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverbeugungsdiagrammen	34
3.	Apparativer Teil.....	39
3.1.	Darstellung der oxidischen und nitridoxidischen Festkörper	39
3.1.1.	Die Skull-Schmelz-Anlage	39
3.1.2.	Das Skull-Schmelz-Verfahren	40
3.1.2.1.	Das klassische Skull-Schmelz-Verfahren	42
3.1.2.2.	Das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren	44
3.1.3.	Darstellung keramischer nitridoxidischer Materialien	45
3.1.4.	Nachträgliche direkte Nitridierung oxidischer Materialien.....	46
3.2.	Kristallpräparation	46
3.3.	Elementaranalytische Untersuchungen.....	47
3.3.1.	Stickstoff- und Sauerstoffanalyse (Heißgasextraktion).....	47
3.3.2.	Röntgenfluoreszenzanalyse RFA.....	47
3.4.	Röntgenographische Untersuchungen.....	48
3.5.	Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen.....	49
3.5.1.	Impedanzspektroskopie - Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit	49
3.5.2.	Bestimmung der elektronischen Teilleitfähigkeiten	50
4.	Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse.....	52
4.1.	Übersicht der experimentellen Arbeiten	52
4.2.	Kationen- und Anionen-Substitutionen in Zirkoniumdioxid	52

4.2.1.	Reaktions-Skull-Schmelzen von Zirkoniumdioxid	53
4.2.2.	Zusammenfassung der Reaktions-Skull-Schmelz-Versuche	81
4.2.3.	Konzept zur Darstellung kubisch stabilisierter gering Yttrium-substituierter Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle	84
4.2.3.1.	Das Skulls-Schmelz-Verfahren zur Darstellung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristalle.....	85
4.2.3.2.	Nachträgliche Nitridierung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristalle	90
4.2.3.3.	Nachträgliche Nitridierung von kubisch vollstabilisierten Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Einkristallen	97
4.2.4.	Leitfähigkeitsmessungen an nitridierten, kubisch vollstabilisierten Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Einkristallen	99
4.2.5.	Leitfähigkeitsmessungen an gering Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen	104
5.	Zusammenfassung und Ausblick	113
5.1.	Zusammenfassung.....	113
5.2.	Ausblick	116
6.	Anhang.....	118
6.1.	Übersicht der Skull-Schmelz-Versuche und Betriebsparameter	118
6.1.1.	Reaktions-Skull-Schmelzen	118
6.1.2.	Skull-Schmelz-Versuche gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Einkristalle	124
6.2.	Übersicht der kristallographischen Ergebnisse	127
6.2.1.	Reaktions-Skull-Schmelzen	127
6.2.2.	Skull-Schmelz-Versuche zur Darstellung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Einkristalle.....	171
6.2.3.	Nachträgliche Nitridierung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Einkristalle	174
6.2.4.	Leitfähigkeitsuntersuchungen an gering Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen	180
6.3.	Berechnungen der Y-Zr-O-N-Stöchiometrie	185
6.4.	Übersicht der verwendeten Materialien.....	187
6.5.	Literaturübersicht	188

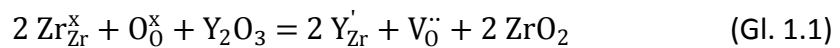
1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Einleitung

In der heutigen Zeit besteht die schwierige Aufgabe, den stetig wachsenden Energiebedarf auf der Erde zu decken und gleichzeitig der zivilisatorisch bedingten Klimaerwärmung entgegenzuwirken. Problematisch ist hierbei die Verwendung nicht erneuerbarer Energieträger wie z.B. Erdöl/Erdgas oder Kohle, die zusätzlich zu ihrer endlichen Verfügbarkeit zu hohen Emissionen von Treibhausgasen führen. Die Staaten dieser Welt haben sich deshalb im *Protokoll von Kyoto* (1998)^[1] und im *Kopenhagen-Abkommen* (2009)^[2] darauf geeinigt, die anthropogene Emission von Treibhausgasen drastisch zu reduzieren und die innovative Energiegewinnung aus erneuerbaren Rohstoffen zu fördern. Innovative Entwicklungen auf dem Gebiet der Energiegewinnung werden in der Bundesrepublik Deutschland durch das „*Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien* (EEG, 2009)“^[3] gefördert und gefordert. Dies führte beispielsweise zu umweltschonenden Windkraft- oder Photovoltaik-Anlagen, die im verstärkten Maße eingesetzt werden, um klassische stromerzeugende Anlagen wie Kohle-, Erdgas- oder Kernkraftwerke teilweise zu ersetzen. Ein großer Nachteil dieser neuen Systeme ist jedoch die im Verhältnis zu klassischen Anlagen geringe elektrische Leistung bei niedrigen Wirkungsgraden.^[4] Zusätzlich zu diesen Neuerungen bietet die Brennstoffzellentechnik ein erhebliches Potential zur Stromerzeugung ohne Emission von umweltschädlichen Gasen mit dem höchsten Wirkungsgrad von 80 % bei der Verwendung einer zusätzlichen Kraft-Wärme-Kopplung.^[4]

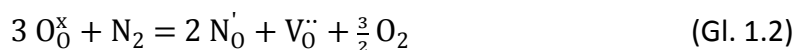
In der Brennstoffzellentechnik kommen Materialien zum Einsatz, die eine hohe ionische Leitfähigkeit im Bereich von $1 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweisen. Bei der zugrunde liegenden Brennstoffzellenreaktion werden zwei verschiedene Brenngase, meist Wasserstoff und Sauerstoff, umgesetzt und die dabei freiwerdende chemische Energie direkt in elektrische Energie ohne größere Verluste umgewandelt, wobei bei der Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff nur Wasser als „Abgas“ entsteht. Es können verschiedene Arten von Brennstoffzellen unterschieden werden, von denen zwei Arten große technische Relevanz aufweisen. Für den mobilen Einsatz werden bevorzugt Brennstoffzellen auf Polymerelektrolytbasis (PEM, proton exchange membrane) und im stationären Bereich auf oxidischer Festelektrolytbasis (SOFC, solid oxide fuel cell) eingesetzt. Bei der oxidischen

Festelektrolyt-Hochtemperaturbrennstoffzelle wird Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-1/2x}$ (YSZ; yttria stabilized zirconia) als keramische Festelektrolytmembran verwendet. Die für den Einsatz von YSZ als Festelektrolyt erforderliche hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit resultiert aus Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^\bullet$, die bei der Substitution von Zirkoniumdioxid ZrO_2 mit dem niedervalenten Yttriumsesquioxid Y_2O_3 entstanden sind (Gl. 1.1; Nomenklatur nach Kröger^[5]), und erreicht bei einem Substitutionsgehalt von 8 mol-% Y_2O_3 das Maximum.^[6]



Neben den Vorteilen der hohen ionischen Leitfähigkeit sowie ausgezeichneter mechanischer und chemischer Stabilität der YSZ-Festelektrolytmembran kann die relativ hohe Betriebstemperatur von ungefähr 800°C als Nachteil angeführt werden. Eine weitere Anwendung findet YSZ aufgrund der ausgezeichneten Sauerstoffionenleitfähigkeit im Sauerstoffsensor (λ -Sonde) des 3-Wege-Katalysators in Fahrzeugen.

Unter Berücksichtigung des Konzeptes der Erzeugung von Sauerstoffleerstellen in einem oxidischen Material (Gl. 1.1) und der daraus resultierenden Sauerstoffionenleitfähigkeit sollte die partielle Substitution von Oxid- gegen Nitridionen in einem oxidischen Material zu Nitridoxiden führen, die Oxid- und/oder Nitridionenleitfähigkeit zeigen könnten. Frühere Versuche haben gezeigt, dass die Substitution von Oxid- gegen Nitridionen in ZrO_2 mittels thermischer Behandlung mit Ammoniak oder durch die direkte Nitridierung mit Stickstoff möglich ist.^[7-10] Der Fluorit-Strukturtyp von ZrO_2 ist hierbei von entscheidendem Vorteil, da die Fluorit-Struktur ein großes Maß an Anionenleerstellen toleriert und die Aktivierungsenergie für einen Anionensprung nur ca. 1 eV beträgt.^[11,12] Hierbei kann die Substitutionsreaktion in der Nomenklatur von Kröger folgendermaßen formuliert werden:



Wie Gleichung 1.2 zu entnehmen ist, sollten bei der Substitution mit Stickstoff drei Oxid- gegen zwei Nitridionen ersetzt werden und zur Wahrung der Ladungsneutralität eine Oxidionenleerstelle entstehen, die für die Ionenleitfähigkeit in ZrO_2 notwendig ist. Neben den Oxidionen, die nachweislich hohe Beweglichkeit in YSZ aufweisen, sind durch den

Stickstoffeinbau Nitridionen im Anionenteilgitter enthalten, die ebenfalls zur ionischen Leitfähigkeit beitragen könnten.

Bis zum heutigen Zeitpunkt sind keine Festkörper bekannt, die hochbewegliche Nitridionen enthalten bzw. hohe Nitridionenleitfähigkeit aufweisen. Durch deren mögliche Erzeugung in Festkörpern könnten Anwendungsbereiche analog zum YSZ erschlossen werden. Hierbei wäre formal eine Ammoniak-produzierende Brennstoffzelle (Solid Nitride Fuel Cell, SNFC) denkbar, die zwei Vorteile in sich vereint. Für die weltweite Ammoniakproduktion von ungefähr 150 Mt (Stand 2009)^[13] wird 1 % der gesamten Energieweltjahresproduktion verwendet (45 GJ/Mt NH_3 ^[14]), die mit der entsprechenden Erzeugung von Treibhausgasen einhergeht. Bei der Verwendung einer Ammoniak-produzierenden Brennstoffzelle könnte der Energiebedarf für die Ammoniakproduktion eventuell drastisch gesenkt und als „Abgas“ der Brennstoffzellenreaktion das gewünschte Produkt Ammoniak ohne zusätzliche Emission von Treibhausgasen erhalten werden. Bedingt durch die Thermodynamik der Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak müsste diese Zelle bei Temperaturen unterhalb von 500°C betrieben werden um hohe Umsetzungsgrade zu erreichen. Weiterhin wäre ein Einsatz als Stickstoffsensor z.B. im Bereich der Stahlherstellung beim Frischen oder der Sekundärmetallurgie denkbar.

1.2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung von Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen über das Skull-Schmelz-Verfahren in Kombination mit einer direkten Nitridierung. Für dieses Ziel sollen unterschiedliche Syntheserouten entwickelt werden, die die Darstellung kubisch vollstabilisierter Einkristalle im System Y-Zr-O-N mit möglichst hohen Stickstoff- bei gleichzeitig geringen Yttriumgehalten ermöglichen. Es wird eine resultierende Gesamtleitfähigkeit im Bereich der von 8 mol-% Y_2O_3 substituierten ZrO_2 angestrebt, da in diesem Konzentrationsbereich die höchste Ionenleitfähigkeit bei einer zusätzlich hohen Nitridionenkonzentration zu erwarten ist. Die erhaltenen Einkristalle sollen strukturell sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. Die Darstellung nitridoxidischer Einkristalle ausreichender Größe soll im Rahmen dieser Arbeit ermöglicht werden, um exakte Bestimmungen der Volumeneigenschaften durchführen zu können. Hierfür werden in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen temperaturabhängige impedanzspektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Art und Größe der elektrischen Gesamtleitfähigkeit und Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen mit ionenblockierenden Elektroden zur Bestimmung der elektronischen Teilleitfähigkeit durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen soll geklärt werden, ob eine hohe Nitridionenleitfähigkeit erstmals in einem Festkörper realisiert und wie diese durch verschiedene physikalisch-chemische Parameter wie z.B. Temperatur, Stickstoffgehalt oder Sauerstoffpartialdruck beeinflusst werden kann. Zusätzlich soll untersucht werden, welchen Einfluss die durchgeführten Substitutionen auf die temperaturabhängige Gesamtleitfähigkeit haben und wie diese aus einzelnen Teilleitfähigkeiten zusammengesetzt ist.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Defekte in Festkörpern und deren elektrische Leitfähigkeit

Die Betrachtung von Defekten in Festkörpern ermöglicht ein Verständnis vieler physikalisch-chemischer Eigenschaften. Hierbei kann unter Erhalt der Kristallstruktur bei physikalisch-chemischen Vorgängen das ideale Kristallgitter als unverändert angenommen werden und die physikalisch-chemischen Vorgänge idealerweise auf Defekte reduziert werden. In dieser Betrachtungsweise weisen die Defekte meist eine sehr geringe Konzentration auf und können ohne untereinander vorliegende Wechselwirkungen betrachtet werden. Bei höheren Konzentrationen müssen jedoch Wechselwirkungen verschiedenster Art wie z.B. Coulomb-Wechselwirkung mit in die Betrachtung einbezogen werden. Bei der theoretischen Beschreibung von Supraleitern ist dies sogar zwingend notwendig, da hier Elektronen-Phononen-Wechselwirkungen betrachtet werden müssen.

Klassischerweise lassen sich Festkörperdefekte hinsichtlich ihrer Dimensionalität einteilen (Tab. 2.1):

Tab. 2.1: Dimensionalität und Beispiele von Defekten in Festkörpern.

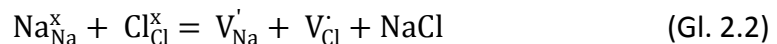
Dimensionalität	Beispiel
3	Poren und Einschlüsse
2	Korngrenzen und Stapelfehler
1	Versetzungen
0	Punktdefekte

Hierbei stehen die Punktdefekte im Gegensatz zu den höherdimensionalen Defekten im thermodynamischen Gleichgewicht. Die bekanntesten Punktdefekte in kristallinen Festkörpern sind Leerstellen, Zwischengitter- und Substitutionsteilchen. Hierbei beschreibt eine Leerstelle einen unbesetzten Gitterplatz des idealen Gitters, während ein Zwischengitterteilchen einen freien Platz im Zwischengitter und ein Substitutionsteilchen einen besetzten Platz fremderweise besetzt. Die wichtigsten intrinsischen Eigenpunktdefekte in Festkörpern können in den Frenkel- und den Schottky-Typ eingeteilt werden. Abbildung 2.1 zeigt schematisch beide Fehlordnungstypen.

Beim Frenkel-Typ sind Zwischengitterplätze mit Kationen besetzt, die vom regulären Gitterplatz stammen und somit eine Leerstelle im Kationengitter hinterlassen haben. Die Konzentrationen an Zwischengitterteilchen und Leerstelle sind gleich groß. Als Beispiele können hier die Silberhalogenide z.B. das Silberchlorid AgCl angeführt werden. Die folgende Defektgleichung (Gl. 2.1) in der Nomenklatur nach Kröger^[5] beschreibt dieses Phänomen unter Berücksichtigung der fehlgeordneten Atome.



Bei dem Schottky-Typ sind Kationen- und Anionenleerstellen vorhanden, die die gleiche Konzentration aufweisen. Hierbei ist das Defektpaar aus Kation und Anion unter Erzeugung der beiden Leerstellen formal an die Oberfläche des Festkörpers gewandert. Als Beispiele für Ionenkristalle, in denen Schottky-Defekte auftreten, können die Alkalimetallhalogenide angeführt werden. Folgende Defektgleichung kann für diesen Prozess in Natriumchlorid NaCl formuliert werden (Gl. 2.2).



Die Gleichgewichtskonzentration dieser intrinsischen Defekte ist thermodynamisch bedingt und wird durch den Druck, die Temperatur und die Art der Kristallzusammensetzung beeinflusst. In binären Ionenkristallen werden meist keine Substitutionsteilchen beobachtet, da diese Substitution einen höheren Energiebetrag als die beiden beschriebenen intrinsischen Defekttypen erfordert.

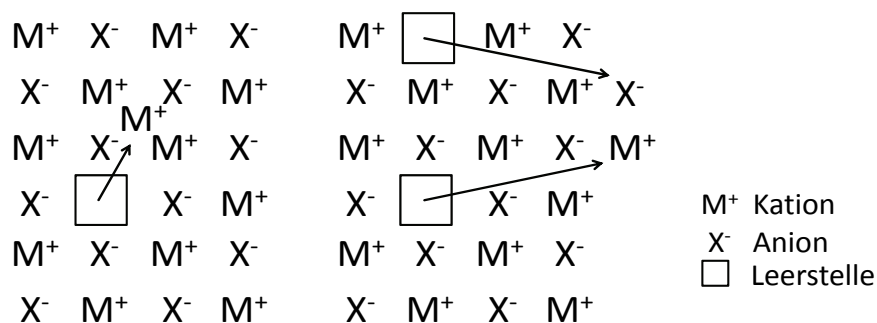
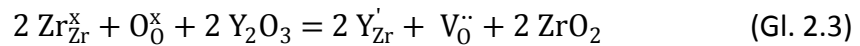


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines Frenkel- (links) und eines Schottky-Defekts (rechts).

Transportvorgänge in Festkörpern wie Ionenleitung oder atomare Diffusion sind durch die oben beschriebenen Defekte bedingt. Ein idealer Kristall würde keine Ionenleitung oder

Diffusion zeigen, da ideale Kristalle keine Defekte aufweisen. Die Eigenionenleitung und Eigendiffusion kann durch extrinsisch bedingte Defekte wie z.B. der Zusatz an niedervalenten Kationen in oxidischen Materialien erheblich erhöht werden. Als prominentestes Beispiel kann das bereits erwähnte Yttrium-stabilisierte Zirkoniumdioxid angeführt werden. Der Substitutionsmechanismus kann mit der folgenden Defektgleichung (Gl. 2.3) beschrieben werden:



Aus Gleichung 2.3 ist ersichtlich, dass der Einbau von zwei im Vergleich zum Zr^{4+} -niedervalenten Y^{3+} -Kationen zu einer Sauerstoffleerstelle führt, die durch Wahrung der Ladungsneutralität im Kristallgitter bedingt und für den Sauerstoffionentransport in diesem Material essentiell ist. Abbildung 2.2 zeigt die Ionenleitfähigkeit als Funktion des Yttrium-Gehalts und der Temperatur.

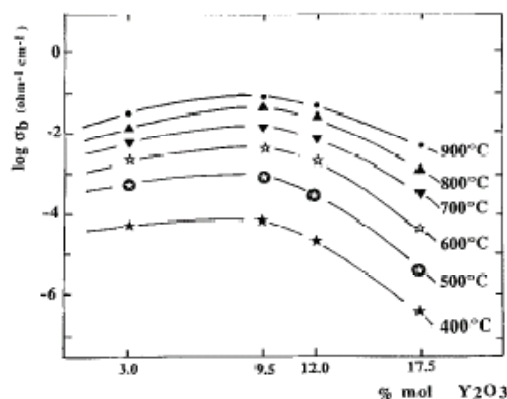


Abb. 2.2: Ionenleitfähigkeit von verschieden Yttrium-substituiertem Zirkoniumdioxid als Funktion des Yttriumoxid-Gehalts und der Temperatur.^[15]

Wie Abbildung 2.2 zu entnehmen ist, steigt die Ionenleitfähigkeit zuerst mit steigendem Yttrium-Gehalt an, um bei einem Substitutionsgehalt von 8 mol-% Y_2O_3 ihr Maximum zu finden, und fällt dann bei höheren Gehalten wieder ab. Dieses Verhalten kann durch mindestens zwei entgegengesetzt wirkende Effekte erklärt werden. Zum einen führt die anfängliche Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration zu einer erhöhten Anzahl an möglichen „Sprungplätzen“ für die Sauerstoffionen. Zum anderen können hohe Defektkonzentrationen zu dem Phänomen der Überstrukturbildung und/oder der Defektassoziat-Bildung führen, die beide zu einer Erniedrigung der ionischen Leitfähigkeit

führen. Im quasibinären System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ wird bis zu einem Substitutionsgehalt von 17,5 mol-% Y_2O_3 keine Überstrukturordnung, sondern ausschließlich Defektassoziat-Bildung beobachtet.^[16] Hohe ionische Leitfähigkeit erfordert eine statistische Verteilung der entsprechenden Ladungsträger, die jedoch bei Ausbildung einer Überstruktur praktisch vollständig verschwindet. Daraus resultieren wesentlich höhere Aktivierungsenergien E_a für den Ionen-Sprung-Prozess und daraus eine wesentlich schlechtere Ionenleitfähigkeit.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Hierbei entspricht σ der spezifischen Leitfähigkeit, σ_0 der Grenzleitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur T , E_a der Aktivierungsenergie, R der universellen Gaskonstante und T der absoluten Temperatur.

Die Bildung der Defektassoziate ist durch eine erhöhte Defektkonzentration und einer daraus resultierenden starken Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Defekten sowie spezifisch kovalenten Wechselwirkungseffekten (elektronische Polarisierbarkeit) bestimmt. Die Assoziation kann strukturell bedeuten, dass sich die Leerstellen bevorzugt in unmittelbarer Nachbarschaft zum Substitutionsatom aufhalten und somit die Assoziate nicht mehr zur Leitfähigkeit beitragen können. Es wird eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit beobachtet. Die folgende formale Defektgleichung am Beispiel des YSZ kann diesen Sachverhalt veranschaulichen (Gl. 2.5):



Allgemein lässt sich sagen, dass die Ionenleitfähigkeit ihr Maximum in dem Bereich findet, indem ein optimales Verhältnis zwischen der Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und der Bildung von Überstrukturen (langreichweitige Ordnung) sowie Defektassoziaten besteht. Das genaue Verständnis dieser Phänomene kann zu einer gezielten Modifikation der Festkörper führen um deren leitfähige Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungsbereich einzustellen.

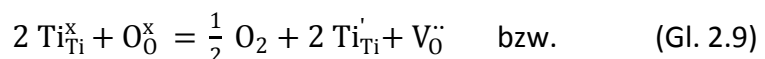
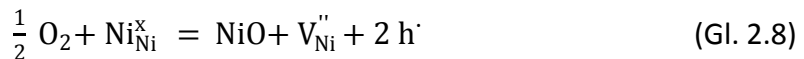
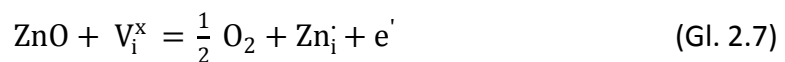
Zusätzlich zur Ionenleitfähigkeit kann ebenfalls elektronische Leitfähigkeit in Festkörpern beobachtet werden, die auf die elektronische Struktur zurückgeführt werden kann. Die elektronische Struktur eines Festkörpers bedingt seine elektrischen, optischen und

magnetischen Eigenschaften. Analog zur Ionenleitung können gezielte elektronische Defekte die elektronische Leitfähigkeit beeinflussen und die optischen sowie magnetischen Eigenschaften verändern. Zur Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern müssen Bandstrukturechnungen herangezogen werden, aus denen die Zustandsdichte abgeleitet werden kann. Die Zustandsdichte $N(E)$ gibt die Anzahl der Energiezustände in einem Energieintervall E und $E + dE$ an. Beträgt der Wert der Zustandsdichte $N(E) = 0$, so liegt eine Bandlücke vor. Die Größe der Bandlücke zwischen dem Valenz- und Leitungsband definiert Isolatoren, Halbleiter und Leiter. Ein klassischer Isolator ist Diamant, der eine Bandlücke von 5 eV aufweist. Eigenhalbleitung tritt bei kleineren Bandlücken um 1 eV auf (z.B. Si oder Ge). Die obere Energiegrenze der Energieniveaus, die bei $T = 0$ K mit Elektronen gefüllt sind, wird als Fermi-Niveau E_f bezeichnet. Der innere Übergang eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband kann analog zu ionischen Defekten ebenfalls mit einer Defektgleichung beschrieben werden (Gl 2.6):

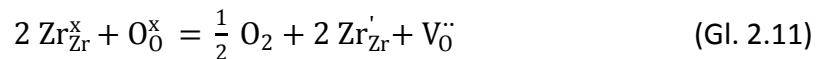
$$\text{Null} = e' + h' \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Hierbei bezeichnet e' das Elektron im Leitungsband und h' ein Defektelektron im Valenzband, also eine überschüssige positive Ladung.

Beispielsweise kann in Übergangsmetalloxiden die elektronische Teilleitfähigkeit maßgeblich durch den Sauerstoffpartialdruck und die Temperatur beeinflusst werden. Es können hier beispielsweise Zink-, Nickel- und Titanoxid angeführt werden, die in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur unterschiedliche Stöchiometrie und daraus resultierende modifizierte elektronische Eigenschaften haben. Im Folgenden sind die Defektgleichungen für die einzelnen Verbindungen angegeben (Gl. 2.7 bis 2.10):



Wie aus den Defektgleichungen ersichtlich ist, handelt es sich bei Zinkoxid Zn_{1+x}O und Titandioxid TiO_{2-x} um n-Halbleiter, während das Nickeloxid Ni_{1-x}O ein p-Halbleiter ist. Es kann ebenfalls erkannt werden, dass die elektronische Leitfähigkeit beim Zink- und Titanoxid mit steigendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt, während diese beim Nickeloxid steigt. Ein zum Titandioxid ähnliches Verhalten kann für Zirkoniumdioxid beobachtet werden. Die Defektgleichung für diesen Vorgang lautet dann (Gl. 2.11 und 2.12):



bzw.



Aus diesem Sachverhalt ergibt sich, dass Zirkoniumdioxid bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken eine erhöhte elektronische Teilleitfähigkeit aufweisen wird.

2.2. Reines und Kationen-substituiertes Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid ZrO_2 kommt in der Natur als Mineral Baddeleyit vor, ist farblos und hat einen Schmelzpunkt von ungefähr 2800°C . Aufgrund seiner hohen chemischen, thermischen und mechanischen Beständigkeit wird Zirkoniumdioxid als feuerfester sowie mechanisch belastbarer Werkstoff und als Weißpigment in Porzellan eingesetzt. Es sind drei Modifikationen von Zirkoniumdioxid bekannt, die sich temperaturabhängig reversibel ineinander umwandeln lassen (Abb. 2.3). Zusätzlich ist eine orthorhombische Hochdruckmodifikation beschrieben.^[17]

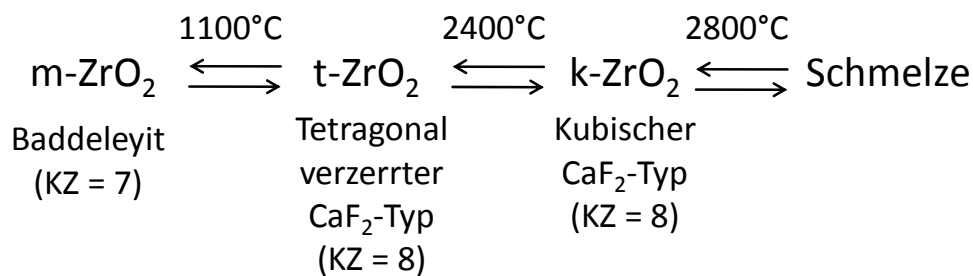


Abb. 2.3: Temperaturabhängigkeit der ZrO_2 -Modifikationen.

Monoklines ZrO_2 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), tetragonales in der Raumgruppe $P4_2/nmc$ (Nr. 137) und kubisches in $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225). Bei den beiden letzten Modifikationen handelt es sich um einen tetragonal verzerrten bzw. kubischen Fluorit-Strukturtyp (Aristotyp). Die kristallographischen Daten aller drei Modifikationen sind in den Tabellen 2.2 bis 2.4 und die graphische Darstellungen der Elementarzellen in den Abbildungen 2.4 bis 2.6 gegeben.

Tabelle 2.2a: Ausgewählte kristallographische Daten der monoklinen ZrO_2 -Modifikation.^[18]

m-ZrO ₂	Raumgruppe $P2_1/c$
a / pm	514,4(1)
b / pm	513,3(1)
c / pm	534,7(1)
$\beta / ^\circ$	98,88(2)
Z	4
$V / 10^{-6} \text{pm}^3$	139,49
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5,87

Tabelle 2.2b: Ausgewählte kristallographische Daten der monoklinen ZrO_2 -Modifikation.^[18]

Atomsorte	Wyckoff-Position	x / a	y / b	z / c	SOF
Zr1	4e	0,2734(2)	0,0395(2)	0,2083(2)	1
O1	4e	0,0700(3)	0,3327(3)	0,3347(3)	1
O2	4e	0,4496(3)	0,7569(3)	0,4792(3)	1

SOF: site occupation factor

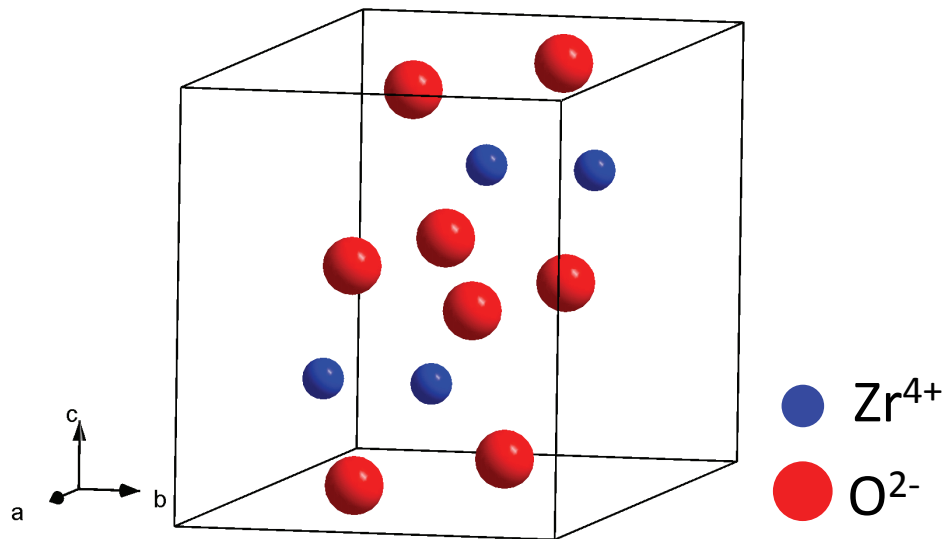

Abb. 2.4: Graphische Darstellung der Elementarzelle von monoklinem ZrO_2 .

Tabelle 2.3a: Ausgewählte kristallographische Daten der tetragonalen ZrO_2 -Modifikation.^[19]

t-ZrO_2	Raumgruppe $P4_2/nmc$
a / pm	359,61(2)
c / pm	517,70(4)
Z	2
$V / 10^{-6} \text{pm}^3$	66,95
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6,11

Tabelle 2.3b: Ausgewählte kristallographische Daten der tetragonalen ZrO_2 -Modifikation.^[19]

Atomsorte	Wyckoff-Position	x / a	y / b	z / c	SOF
Zr1	$2a$	0	0	0	1
O1	$4d$	0	0,5	0,203(1)	1

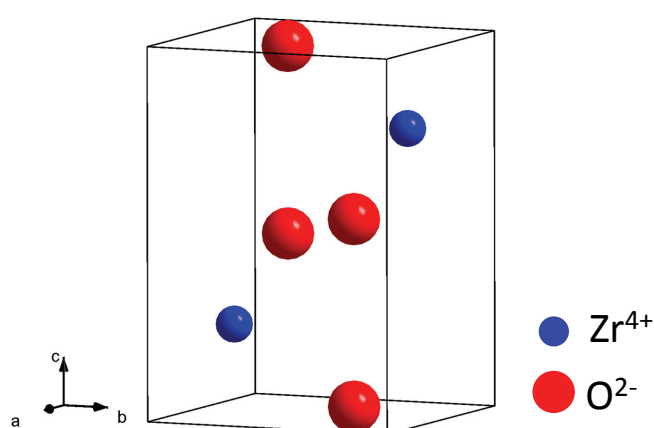

Abb. 2.5: Graphische Darstellung der Elementarzelle von tetragonalem ZrO_2 .

Tabelle 2.4a: Ausgewählte kristallographische Daten der kubischen ZrO_2 -Modifikation.^[20]

k-ZrO_2	Raumgruppe $Fm\bar{3}m$
a / pm	513,5(9)
Z	4
$V / 10^{-6} \text{pm}^3$	135,4
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6,04

Tabelle 2.4b: Ausgewählte kristallographische Daten der kubischen ZrO_2 -Modifikation.^[20]

Atomsorte	Wyckoff-Position	x / a	y / b	z / c	SOF
Zr1	$4a$	0	0	0	1
O1	$8c$	0,25	0,25	0,25	1

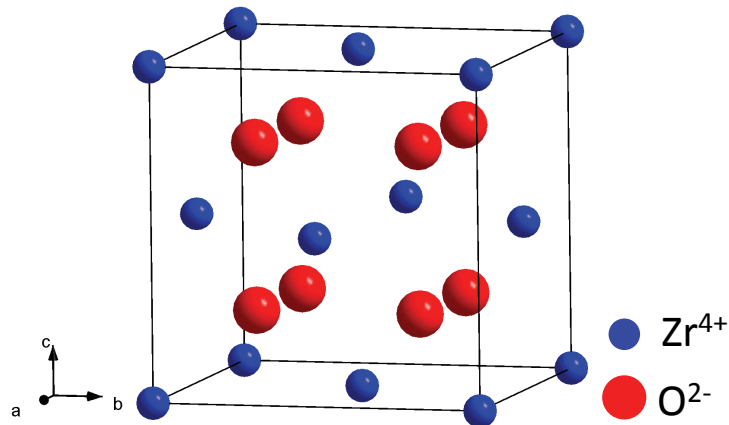
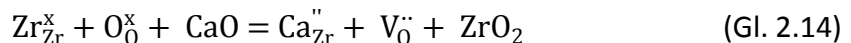


Abb. 2.6: Graphische Darstellung der Elementarzelle von kubischem ZrO_2 .

Bei der Phasenumwandlung von tetragonalem zu monoklinem ZrO_2 tritt eine starke Volumenvergrößerung von ungefähr 5 % auf, die zu einem Reißen eines Sinterkörpers bzw. eines Einkristalls führt. Zur Unterdrückung des Reißen werden Zusätze zum ZrO_2 gegeben, die je nach Substitutionsgehalt die tetragonale oder die kubische Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur stabilisieren können. Eine Phasenumwandlung zwischen der tetragonalen bzw. kubischen und der monoklinen Modifikation wird dann nicht mehr beobachtet. Es werden bevorzugt Calcium- CaO oder Yttriumoxid Y_2O_3 als Zusätze verwendet. Neben dem stabilisierenden Effekt werden bei diesen Substitutionen Sauerstoffleerstellen erzeugt, die zu einer wesentlich höheren Sauerstoffionenleitfähigkeit des Materials führen. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen den Substitutionsvorgang (Gl. 2.13 und 2.14):



Aus den vorherigen Ergebnissen ist ersichtlich, dass eine Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikationen, die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen und eine erhöhte Sauerstoffionenleitfähigkeit durch die Substitutionen gleichzeitig bedingt sind. Für Yttriumsubstituierte Zirkoniumdioxide sind eine Vielzahl an Phasendiagrammen in der Literatur bekannt, die sich wesentlich voneinander unterscheiden können (Abb. 2.7).^[21] Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die experimentellen Bedingungen einen erheblichen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse haben.

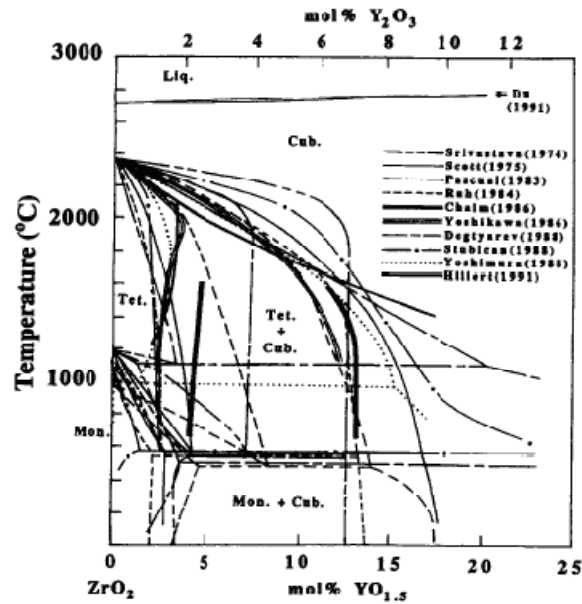


Abb. 2.7: Übersicht der in der Literatur berichteten einzelnen Phasendiagramme im ZrO_2 -reichen Bereich des quasibinären Systems Y_2O_3 - ZrO_2 .^[21]

Wie bereits erwähnt ist die Leitfähigkeit von substituiertem ZrO_2 von der Art und dem Gehalt der Substitution abhängig. Diesen Sachverhalt veranschaulicht Abbildung 2.8. Hierbei können jedoch keine systematischen Aussagen darüber getroffen werden, wie ein entsprechendes Substitutionselement die Leitfähigkeit beeinflusst. Es wird angenommen, dass die lokalen Verzerrungen der Kristallstruktur durch die Substitutionselemente, sowie die dadurch bedingten Aktivierungsenergien des Sprungprozesses, einen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit haben.

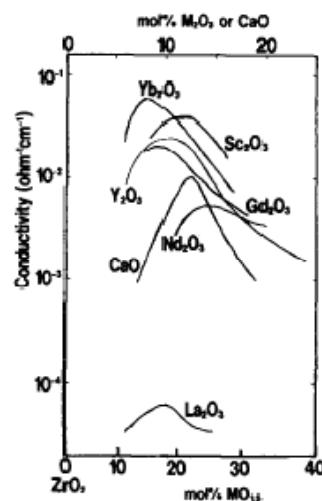


Abb. 2.8: Elektrische Leitfähigkeit bei 800°C in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt bei unterschiedlich substituierten Zirkonumdioxiden.^[21]

2.3. Reine und Kationen-substituierte Zirkoniumnitridoxide

2.3.1. Reine Zirkoniumnitridoxide

Unterschiedliche ternäre Nitridoxide sind im quasi-binären System $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$ bekannt. Die ersten Zirkoniumnitridoxide wurden über eine Hochtemperaturreaktion eines ZrO_2/ZrN -Gemenges mit Ammoniakgas oder unter Stickstoff dargestellt. Hierbei konnten drei unterschiedliche Nitridoxide charakterisiert werden, die als γ - (Zr_2ON_2), β - ($\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$) und β' -Phase ($\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$) bezeichnet werden.^[7-9] Die erste direkte carbothermische Nitridierung von reinem ZrO_2 führte zu monoklinem ZrO_2 und der sogenannten β'' -Phase ($\approx \text{Zr}_7\text{O}_5\text{N}_2$).^[10] Die erwähnten Nitridoxide können ebenfalls aus Zirkonium(IV)chlorid ZrCl_4 mit leicht feuchtem, gasförmigem Ammoniak NH_3 in einer Ammonolysereaktion oder mit einem Gemenge an ZrO_2 und Zr_3N_4 in einer keramischen Reaktion dargestellt werden. Zusätzlich zu den oben erwähnten Nitridoxiden konnte das Nitridoxid der chemischen Zusammensetzung $\text{Zr}_4\text{O}_5\text{N}_2$ dargestellt werden.^[22] Eine detaillierte Übersicht der einzelnen Phasen und deren Darstellungsmöglichkeiten wird an einer anderen Stelle gegeben.^[23] In den vergangenen Jahren wurden weiterführende Untersuchungen und theoretische Berechnungen zur Struktur der unterschiedlichen Zirkoniumnitridoxide durchgeführt, wobei insbesondere die Anionen- bzw. Leerstellenordnung untersucht wurde.^[22,24-30] Alle bekannten Zirkoniumnitridoxide weisen eine Kristallstruktur auf, die kristallographisch vom Fluorit-Typ abgeleitet werden kann. Hierbei bilden systematische Anionenleerstellenordnungen spezielle Anionen-defizitäre Baueinheiten aus. Anionenleerstellen mit einer langreichweitigen Ordnung führen in Fluorit-Typ-Phasen zu einer drastischen Erniedrigung der ionischen Leitfähigkeit.^[31-33] Diese Verbindungen weisen keine Eigenschaften schneller Ionenleiter auf und können somit nicht in den entsprechenden Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Zusätzlich zerfallen die Stickstoff-reichen Zirkoniumnitridoxide bei höheren Temperaturen in Stickstoff- und Sauerstoff-reiche Phasen, wobei die entstandene Sauerstoff-reiche Phase einen Ordnungs-Unordnungsübergang zum Fluorit-Typ mit einer statistischen Verteilung der Anionenleerstellen oberhalb von 1000°C zeigt. Daraus folgt, dass nur der Hochtemperaturbereich dieser Verbindungen überhaupt als Anionenleiter in Betracht kommt.

2.3.2. Kationen-substituierte Zirkoniumnitridoxide

Quaternäre Zirkoniumnitridoxide mit der kubischen Fluorit-Struktur bei Raumtemperatur können durch direkte Nitridierung Kationen-substituierter Zirkoniumdioxid-Keramiken dargestellt werden, die normalerweise in oxidischen Hochtemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden. Die stabilisierenden Effekte des Yttriums und des Stickstoffs sind additiv, bezogen auf die Stabilisierung der kubischen Hochtemperaturmodifikation des Zirkoniumdioxids bei Raumtemperatur.^[34,35] Zusätzlich wurden weiterführende Untersuchungen in den quaternären Systemen Y-Zr-O-N, Ca-Zr-O-N und Mg-Zr-O-N durchgeführt, die bewiesen, dass die Leerstellenordnung stark vom Stickstoff- zu Sauerstoffverhältnis und der Art des Substitutionskations abhängig ist.^[36-38] Aufgrund der statistischen Verteilung der Leerstellen im System Y-Zr-O-N über einen weiten Bereich der chemischen Zusammensetzung, ebenfalls bei hohen Stickstoff- und niedrigen Yttrium-Gehalten, eignet sich dieses System hervorragend zur Untersuchung der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten in Abhängigkeit vom Yttrium- und Stickstoff-Gehalt. Erste Leitfähigkeitsuntersuchungen an keramischen Proben haben gezeigt, dass es sich bei den Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxiden um schnelle Ionenleiter handelt, bei denen der Stickstoffgehalt einen erheblichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat.^[39,40] Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Untersuchungen an keramischen bzw. pulverförmigen Proben eine eindeutige Korrelation der Transporteigenschaften mit strukturellen Eigenschaften der Nitridoxide, besonders der komplexen Defektstruktur, nicht zulassen. Für genauere Untersuchungen müssen quaternäre Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle gezüchtet werden, da bei den Kristallen ein sehr geringes Oberfläche zu Volumenverhältnis vorliegt und somit fast ausschließlich die Volumeneigenschaften bestimmt und direkt mit der Kristallstruktur korreliert werden können. Bei keramischen oder pulverförmigen Proben werden im erheblichen Maße Oberflächeneffekte zusätzlich detektiert.

Im Folgenden wird eine Übersicht über die in Kationen-substituierten Zirkoniumnitridoxiden M-Zr-O-N auftretenden Effekte der Ordnungsphänomene gegeben. Allgemein können alle auftretenden Kristallstrukturen vom Fluorit-Typ abgeleitet werden. Die erhaltenen Strukturen können grob in zwei Klassen eingeteilt werden.

- 1.) Kristallstrukturen, die langreichweitige Ordnungen (LRO; long range order, Überstrukturen) der Leerstellen und/oder der Kationen und Anionen ausbilden. Hierbei treten diese Effekte besonders bei Substitutionskationen auf, die einen vergleichbaren Ionenradius zum Zr^{4+} aufweisen z.B. Mg^{2+} und Sc^{3+} .
- 2.) Kristallstrukturen, die die kubischen Fluorit-Typ oder tetragonal verzerrte Varianten der Fluorit-Typ-Struktur aufweisen. Diese werden besonders bei Substitutionen mit größeren Kationen wie z.B. Ca^{2+} oder Y^{3+} erhalten. Hierbei beobachtet man lokale Verzerrungen, die durch kurzreichweitige Ordnungen (SRO, short range order) der Kationen und Anionen um die erzeugten Leerstellen bedingt sind.

Diese Unterteilung gilt nicht streng und der vorliegende Ordnungstyp ist von der Art und dem Gehalt der Substitutionselemente abhängig. Im System Y-Zr-O-N kann die Entstehung von LRO-Überstrukturen beobachtet werden, wenn sehr geringe Yttrium-Substitutionsgehalte verwendet werden, während bei höheren Yttrium-Gehalten auch bei geringen Stickstoff-Gehalten SRO-Strukturen entstehen. Zusätzlich wurde im System Mg-Zr-O-N für die β' -Phase eine lokale N/O-Ordnung gefunden.^[41]

2.3.2.1. Langreichweitige Ordnungen, Fluorit-Typ Überstrukturen

Überstrukturen des Fluorit-Typs existieren in Systemen M-Zr-O-N für die Zusammensetzungen $\text{MX}_{1,5}$, $\text{MX}_{1,71}$ und $\text{MX}_{1,86}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sc}$; $\text{X} = \text{N}, \text{O}$). Die auch als M_2X_3 (Bixbyit-Typ), M_7X_{12} (UY_6O_{12} -Strukturtyp) und M_7X_{13} ($\text{Sc}_2\text{Zr}_5\text{O}_{13}$ -Strukturtyp) beschrieben werden können. Alle diese Verbindungen zeigen eine statistische Verteilung der Kationen und Anionen, aber eine langreichweitige Leerstellenordnung. Die Gruppe-Untergruppe Beziehung der einzelnen Strukturen zum kubischen Fluorit-Typ nach dem Bärnighausen-Formalismus ist in Abbildung 2.9 gegeben und ermöglicht einen strukturchemischen Vergleich der einzelnen Phasen.^[42] Zusätzlich können aus den kristallographischen Beziehungen Strukturmodelle für die Rietveld-Verfeinerung der Fluorit-Typ verwandten Anionen-defizitären Strukturen hergeleitet werden. Für die isomorphen Transformationen in der trigonal rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ gelten für die Berechnung der resultierenden Gitterparameter die folgenden Formeln: $\mathbf{a}' = q\mathbf{a} + r\mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = -r\mathbf{a} + (q-r)\mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ mit $q, r = 1, 2, \dots$; $q \neq r$; $q + r = 3n + 1$ oder $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = p\mathbf{c}$ mit $p = 2$ ($p = \text{Index der Transformation}$).

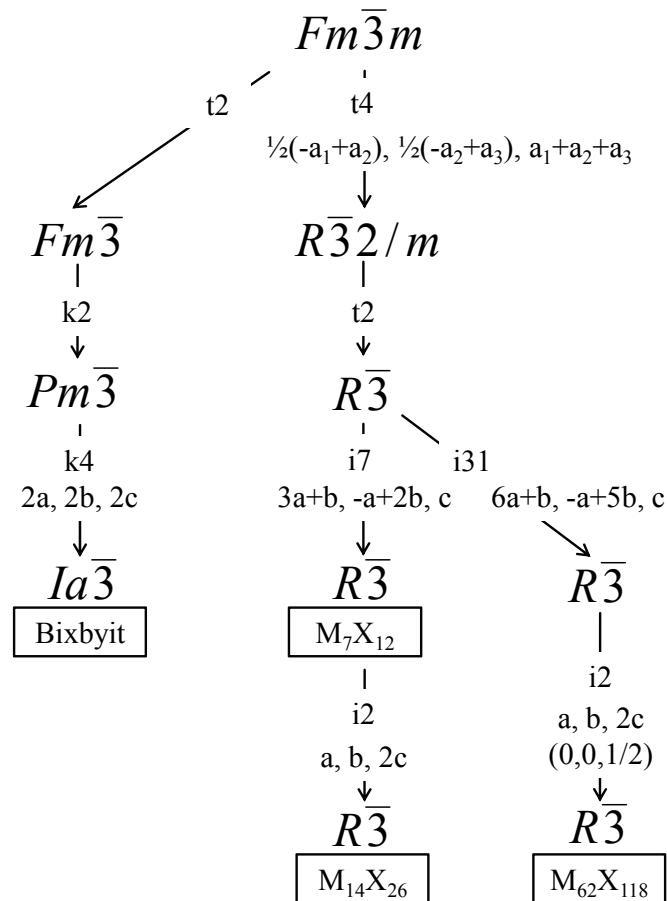


Abb. 2.9: Gruppe-Untergruppe Beziehung verschiedener Strukturen mit langreichweitiger Leerstellenordnung zum kubischen Fluorit-Typ.^[42]

2.3.2.2. Defekte in Anionen-defizitären Fluorit-Strukturen

Alternativ zu einer einfachen Leerstelle in einer Fluorit-Struktur kann ein Defekt auch als ein Cluster relaxierender Atome um diese Leerstelle verstanden werden. Dieser Defekt kann auf zwei mögliche Arten kristallographisch interpretiert werden. Die erste Möglichkeit der Beschreibung beinhaltet vier Anionen-Würfel mit einem zentralen Metallatom, die wie in Abbildung 2.10 dargestellt zu einem Defektcluster zusammengesetzt werden. Hierbei befindet sich die Anionenleerstelle im Schnittpunkt der vier Würfel. Die vier Kationen, die die Leerstelle tetraedrisch koordinieren, relaxieren von der Leerstelle weg, während die Anionen der ersten (Abstand zur Leerstelle = $\frac{1}{2} \langle 100 \rangle_{F(\text{Fluorit})}$) und zweiten Anionenkoordinationssphäre (Abstand zur Leerstelle = $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle_F$) zur Leerstelle hin relaxieren. Hierbei koordinieren die Anionen der ersten Koordinationssphäre die Leerstelle in oktaedrischer und die der zweiten Koordinationssphäre in kuboktaedrischer Form.

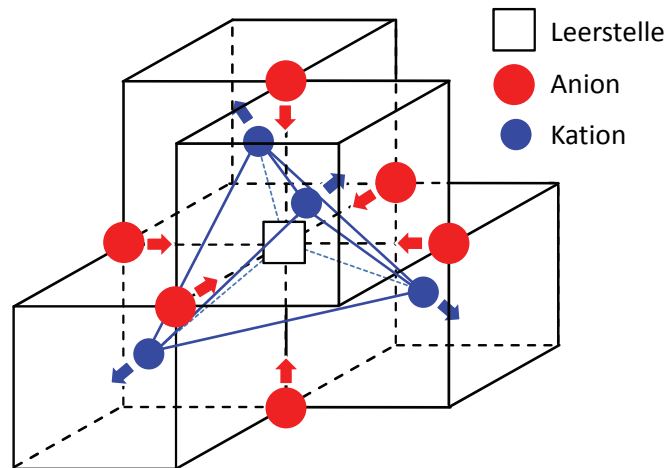


Abb. 2.10: Darstellung des Defektclusters in Anionen-defizitären Fluorit-Strukturtypen und der entsprechenden Relaxationsrichtungen der Ionen in Bezug auf die Leerstelle
(Zur besseren Übersicht sind nur die relevanten Atome eingezeichnet).

In vielen Fällen kann beobachtet werden, dass die Leerstellen in den $\langle 111 \rangle_F$ Richtungen gepaart vorliegen. Dieses Defektpaar wird als Bevan-Cluster bezeichnet (Abb. 2.11).^[43] Der zentrale Anionen-Würfel mit einem Kation in der Mitte enthält zwei Anionenleerstellen, die entlang der Raumdiagonalen gepaart vorliegen. Das innere Metallatom hat die Koordinationszahl 6, während die weiteren sechs Metallatome mit einem Abstand von $1/2 \langle 110 \rangle_F$ zum Zentralatom die Koordinationszahl 7 haben.

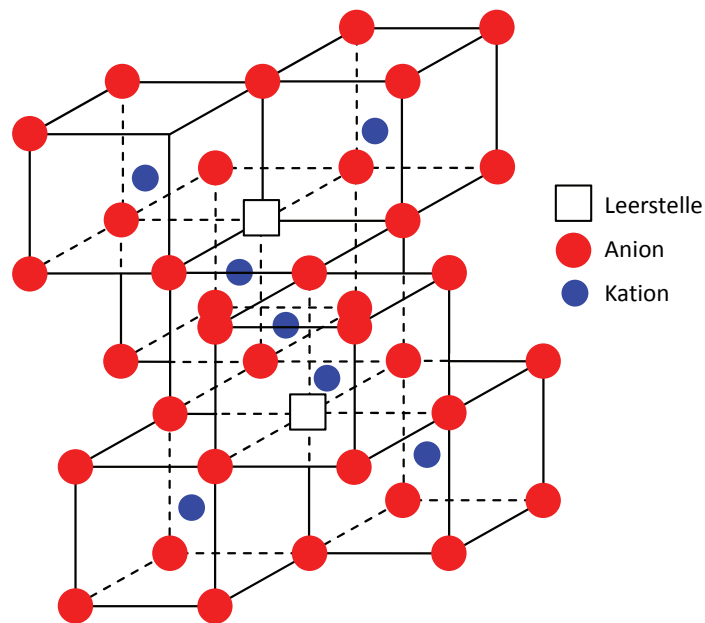


Abb. 2.11: Bevan-Cluster der nominellen Zusammensetzung $M_7X_{12}[]_2$ konstruiert aus zwei gepaarten Defekt-Clustern in $[111]_F$ -Richtung.^[43]

Die zweite Möglichkeit der kristallographischen Beschreibung des Defekt-Clusters beruht auf einer Beschreibung mit Metalltetraedern als dessen Baueinheiten, die Anionen bzw. Leerstellen im Zentrum koordinieren. Hierbei wird als zentrale Baueinheit des Defekt-Clusters ein Metalltetraeder angenommen, der die Anionenleerstelle koordiniert. Die sechs Kanten dieses theoretischen Tetraeders sind gleichzeitig die Kanten der benachbarten sechs Metalltetraeder, die Anionen koordinieren. Abbildung 2.12 veranschaulicht diese Tetraederverknüpfung. Dieser Defekt-Cluster wird als Koordinationsdefekt (CD, coordination defect) bezeichnet.

Die Koordinationsdefekte können auf zwei unterschiedliche Arten im Fluorit-Strukturtyp miteinander verknüpft sein (Abb. 2.13 und 2.14). In beiden Fällen sind die Koordinationsdefekte entlang des $1/2\langle 111 \rangle_F$ -Vektors miteinander verknüpft. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass nicht alle acht $\langle 111 \rangle$ -Richtungen ausgehend von einer Anionenposition äquivalent sind. Es werden zwei Gruppen von Vektoren unterschieden, bei denen die erste Gruppe die Vektoren $1/2[111]_F$, $1/2[\bar{1}\bar{1}1]_F$, $1/2[\bar{1}1\bar{1}]_F$ und $1/2[1\bar{1}\bar{1}]_F$ zusammenfasst, die durch einen Anionenwürfel mit Kation als Zentralatom weisen. Die zweite Gruppe der Vektoren, die die Vektoren $1/2[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_F$, $1/2[\bar{1}11]_F$, $1/2[1\bar{1}1]_F$ und $1/2[11\bar{1}]_F$ beinhaltet, weist durch Anionenwürfel ohne Zentralatom. Dies gilt für den Ursprung der Anionen im Punkt $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ und umgekehrt für den Ursprung im Punkt $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$. Die entsprechenden Leerstellenpaare sind dann entlang $1/2\langle 111 \rangle_F$ angeordnet und führen je nach Verknüpfungsvektor entweder durch besetzte oder unbesetzte Anionenwürfel. Die Paarung der Koordinationsdefekte kann als dichteste Anordnung in Anionen-defizitären Fluorit-Strukturen angenommen werden.

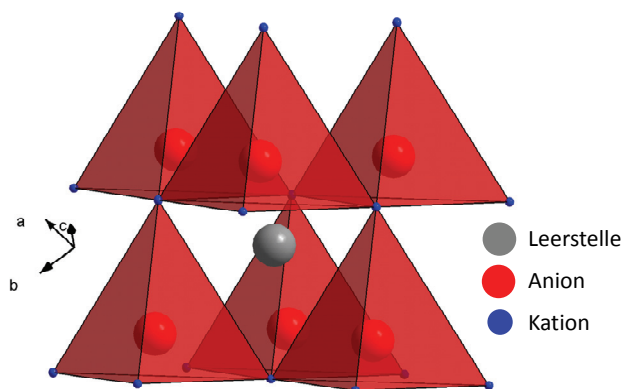


Abb. 2.12: Darstellung des Koordinationsdefektes (CD) in Anionen-defizitären Fluorit-Strukturen.

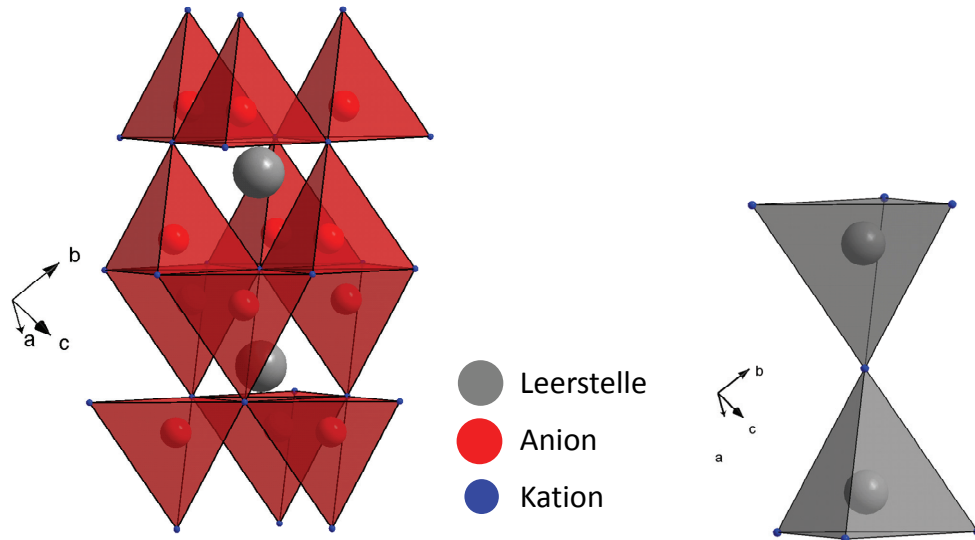


Abb. 2.13: Darstellung der Verknüpfung der Koordinationsdefekte (CD) in Anionen-defizitären Fluorit-Strukturen im Falle verknüpfter Metalltetraeder mit Leerstelle im Zentrum.

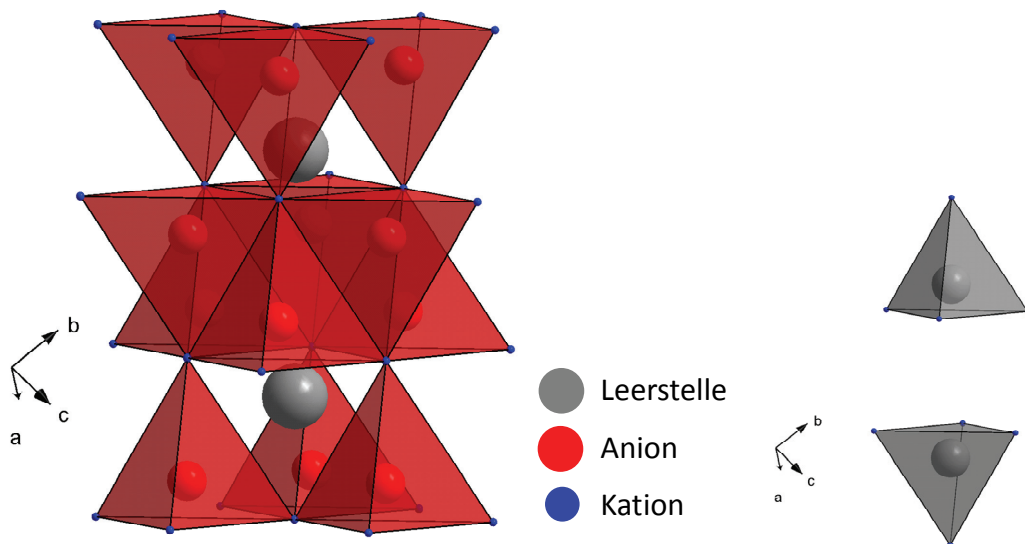


Abb. 2.14: Darstellung der Verknüpfung der Koordinationsdefekte (CD) in Anionen-defizitären Fluorit-Strukturen im Falle isolierter Metalltetraeder mit Leerstelle im Zentrum.

- Phasen mit der Zusammensetzung $\text{MX}_{1,5}$

Der Bixbyit-Strukturtyp, benannt nach dem Mineral der Zusammensetzung $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$, wird bei den Lanthanoidsequioxiden Ln_2O_3 auch als C-Typ bezeichnet. Bixbyit kristallisiert in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ mit dem Gitterparameter $a = 941,26(3) \text{ pm}$.^[44] Der Bixbyit-Strukturtyp kann ausgehend vom kubischen Fluorit-Typ derart beschrieben werden, dass alle drei Achsen verdoppelt werden und die resultierende Elementarzelle ein achtfach größeres

Volumen im Vergleich zur der Fluorit-Typ-Elementarzelle hat. In jeder der acht kubischen Fluorit-Typ-Untereinheiten sind die zwei enthaltenen Anionenleerstellen durch den Vektor $1/2\langle 111 \rangle_F$ voneinander getrennt. Die Kationen in der Bixbyit-Struktur besetzen die Wyckoff Positionen $8a$ und $24d$, während die Anionen die Position $24e$ besetzen. Daraus folgt eine Elementarzelle der stöchiometrischen Zusammensetzung $M_{32}X_{48}[]_{16}$ in der die Metallatome von den Sauerstoffionen sechsfach verzerrt oktaedrisch koordiniert sind. Eine andere Beschreibungsweise der Kristallstruktur beruht auf einer linearen Anordnung kubisch innenzentrierter Baueinheiten (Stränge), die Anionenleerstellenpaare enthalten, die wiederum durch zwei verschiedene $1/2\langle 111 \rangle_F$ -Vektoren miteinander verknüpft sind (Abb. 2.15).

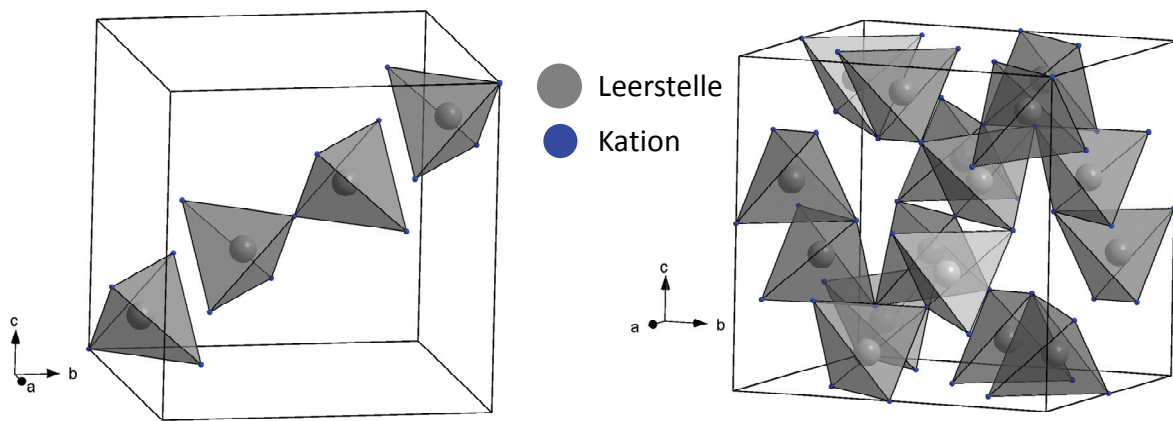


Abb. 2.15: Darstellung der Bixbyit-Struktur anhand der Anionenleerstellen. Links: Lineare Anordnung der Leerstellentetraeder in der Raumdiagonalen. Rechts: Elementarzelle mit allen Leerstellentetraedern (Zur besseren Übersicht wurden Anionen bzw. Kationen nicht dargestellt).

- Phasen mit der Zusammensetzung $MX_{1,71}$

In Verbindungen mit M_7X_{12} -Struktur, die in der trigonal rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisieren (UY_6O_{12} -Strukturtyp), sind die Defektpaare entlang $[001]$ als alternierende Abfolge der beiden möglichen Verknüpfungen der Koordinationsdefekte gestapelt (Abb. 2.16, links). Diese Verknüpfung ist ebenfalls im Bixbyit-Strukturtyp in $[111]$ -Richtung zu beobachten (Abb. 2.15, links). Hierbei ist anzumerken, dass die $[001]$ -Richtung in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallographisch der $[111]_F$ -Richtung des kubischen Bixbyit-Strukturtyps entspricht. Die Defekt-Stränge aus gepaarten Koordinationsdefekten sind im UY_6O_{12} -Strukturtyp hexagonal gepackt (Abb. 2.16, rechts).

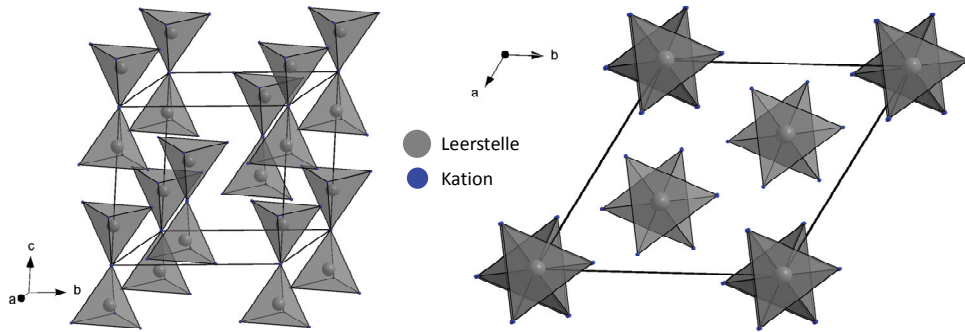


Abb. 2.16: Anordnung der Koordinationsdefektpaare innerhalb der $M_7X_{12}[]_2$ -Struktur (Anionen und weitere Kationen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt).

Zusätzlich zu den Phasen mit der Zusammensetzung $MX_{1,71}$ (M_7X_{12}) ist noch das Zirkoniumnitridoxid der stöchiometrischen Zusammensetzung $Zr_4O_5N_2$ ($MX_{1,75}$, M_4X_7 -Typ) bekannt, das in einer eigenen Kristallstruktur in der Raumgruppe $I4cm$ mit den Gitterparametern $a = 1017,27(5)$ pm und $c = 1012,12(5)$ pm kristallisiert.^[22] Das Elementarzellenvolumen dieser Verbindung hat, wie die Pyrochlor-Struktur, das achtfache Volumen der Fluorit-Struktur, jedoch ist hierbei die Kristallstruktur durch Metalltetraeder aufgebaut, die im Zentrum mit Anionen besetzt sind bzw. Anionenleerstellen enthalten und abwechselnd als Schichten senkrecht zur $[001]$ -Richtung angeordnet sind. Abbildung 2.17 zeigt die Verteilung der Koordinationsdefekte innerhalb der Elementarzelle.

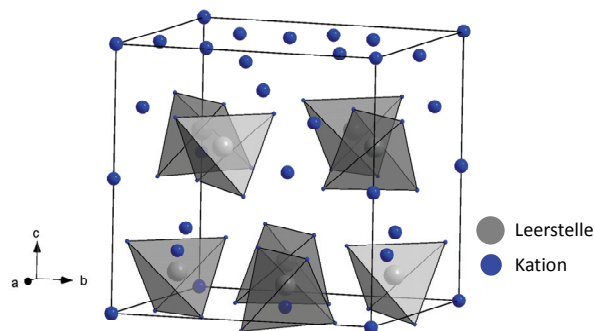


Abb. 2.17: Elementarzelle von $Zr_4O_5N_2$ mit Koordinationsdefekten (Anionen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt).

Es existieren weitere Zirkoniumnitridoxid-Phasen, die eine ähnliche Stöchiometrie wie die oben besprochenen Verbindungen aufweisen. Hierbei wären die $MX_{1,78}$ -Phasen ($\approx Zr_7O_{9,5}N_3$) zu nennen, deren Struktur leicht stöchiometrisch variiert und moduliert vorliegen kann.^[45,46] Diese Modulation resultiert aus unterschiedlichen Stapelfolgen von $Zr_7O_{14}^{4-}$ und $Zr_7O_8N_4[]_2$ -Baueinheiten (Bevan-Cluster).^[29,30]

- Phasen mit der Zusammensetzung $\text{MX}_{1,86}$

Bei geringeren Leerstellenkonzentrationen tritt eine andere Art der Leerstellenordnung auf. Diese Ordnung ist z.B. bei der Verbindung $\text{Sc}_{0,19}\text{Zr}_{0,81}\text{O}_{1,75}\text{N}_{0,11}$ zu beobachten. Die Kristallstrukturlösung der $\text{M}_{14}\text{X}_{26}$ -Phase, die zuerst an $\text{Sc}_4\text{Zr}_{10}\text{O}_{26}$ ^[43] durchgeführt wurde, zeigt, dass die Leerstellen entlang $1/2\langle 111 \rangle_F$ über Anionenwürfel mit Metallzentrum gepaart vorliegen. Abbildung 2.18 stellt die gepaarten Koordinationsdefekte innerhalb der Elementarzelle graphisch dar.

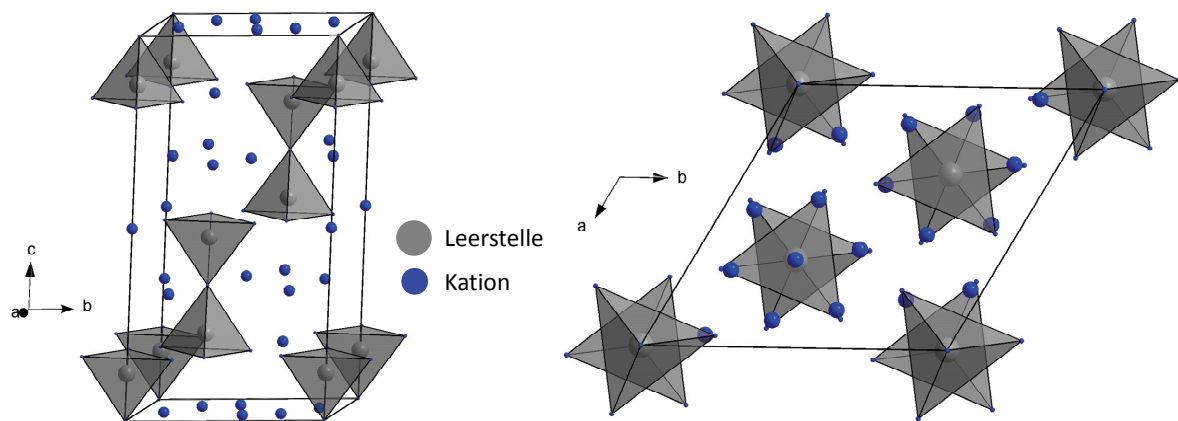


Abb. 2.18: Elementarzelle von $\text{Sc}_4\text{Zr}_{10}\text{O}_{26}$ mit gepaarten Koordinationsdefekten
(links: Ansicht in Richtung $[1\bar{1}0]$; rechts: Ansicht in Richtung $[00\bar{1}]$;
Anionen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt).^[47]

Bei Zirkoniumnitridoxiden der Zusammensetzungen $\text{MX}_{>1,86}$ treten inkommensurabel modulierte Strukturen auf, deren Modulation wahrscheinlich auf pseudoperiodische Zusammensetzungsfluktuationen des Stickstoffs in bezug auf den Sauerstoff zurückgeführt werden kann. Die durch hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) gelöste Struktur legt eine komplett kohärente Mischung von kubischen ZrO_2 -Schichten mit abwechselnden $\text{Zr}_{14}\text{O}_{22}\text{N}_4$ -Schichten nahe, die sich senkrecht zur dreizähligen Achse des trigonal rhomboedrischen Kristallgitters anordnen. Die Inkommensurabilität resultiert aus lokalen Abweichungen von einheitlichen Schichtabständen und der nichteinheitlichen Orientierung dieser Schichten.^[48]

- Phasen mit der Zusammensetzung $\text{MX}_{1,90}$

In dem Sc-Zr-O-N-System konnte eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{MX}_{1,9}$ identifiziert werden, die in keinem anderen M-Zr-O-N-System zu beobachten war. Bei der Verbindung $\text{Sc}_{12}\text{Zr}_{50}\text{O}_{18}$ handelt es sich ebenfalls um eine langreichweitig geordnete Überstruktur des Fluorit-Typs, die in der trigonal rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den Gitterparametern $a = 1981,70(5)$ pm und $c = 1805,59(6)$ pm kristallisiert. Die Koordinationsdefekte sind innerhalb der Elementarzelle über den Vektor $1/2\langle 210 \rangle_F$ miteinander verknüpft.^[49]

2.3.2.3. Kurzreichweitige Ordnungen in Fluorit- Strukturtypen

Zusätzlich zu den oben ausführlich besprochenen langreichweitigen Ordnungen sind ebenfalls kurzreichweitige Ordnungen in Fluorit-Strukturtypen bekannt. Diese treten bevorzugt in den kubischen oder tetragonal verzerrten Fluorit-Strukturtypen auf. Analog zur Gruppe-Untergruppe-Beziehung bei langreichweitiger Ordnung kann ebenfalls für den kristallographischen Zusammenhang zwischen kubischen und tetragonalen Fluorit-Strukturen ein Stammbaum erstellt werden (Abb. 2.19).

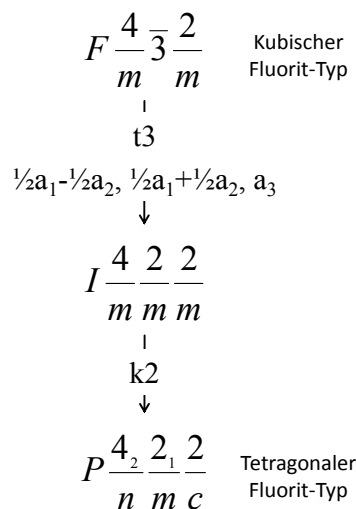


Abb. 2.19: Gruppe-Untergruppe Beziehung der kubischen und tetragonal verzerrten Fluorit-Typen.^[42]

Dieser kristallographische Zusammenhang ermöglicht eine röntgenographische Überprüfung wie groß die tetragonale Verzerrung in unterschiedlich substituierten Zirkonumdioxiden ist. Hierfür können die Anpassungen der Röntgenbeugungsdiagramme mittels Rietveld-Verfeinerung in einer tetragonalen Aufstellung durchgeführt und der *pseudo*-kubische

Faktor $\frac{\sqrt{2}a}{c}$ bestimmt werden, der ein Maß für die tetragonale Verzerrung ist. Bei einem Wert von 1 liegt eine vollständig kubische Metrik vor. Abbildung 2.20 stellt den geometrischen Zusammenhang zwischen kubischem und tetragonalem Fluorit-Typ dar.

Der $c_{tetr.}$ -Parameter der tetragonal aufgestellten Struktur entspricht dem $a_{kub.}$ -Parameter der kubischen Variante und der $a_{tetr.}$ -Parameter ist $\frac{2a_{tetr.}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}a_{tetr.} = c_{tetr.} = a_{kub.}$. Bei einer tetragonalen Verzerrung der untersuchten Kristallstruktur ist diese Beziehung nicht mehr erfüllt und es kann der *pseudo*-kubische Faktor $f = \frac{\sqrt{2}a_{tetr.}}{c_{tetr.}}$ bestimmt werden, der in Abhängigkeit von der Art und dem Gehalt der Substitutionselemente betrachtet werden kann, um Rückschlüsse auf unterschiedliche stabilisierende Effekte der Fremdatome zu ziehen.

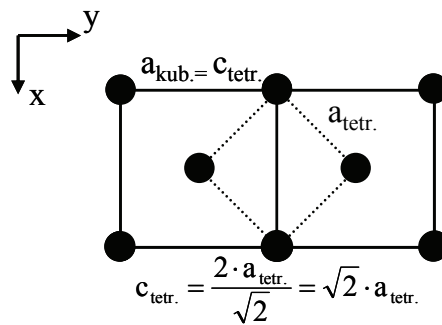


Abb. 2.20: Geometrischer Zusammenhang zwischen kubischem und tetragonalem Fluorit-Strukturtyp (Darstellung der (001)-Ebene).

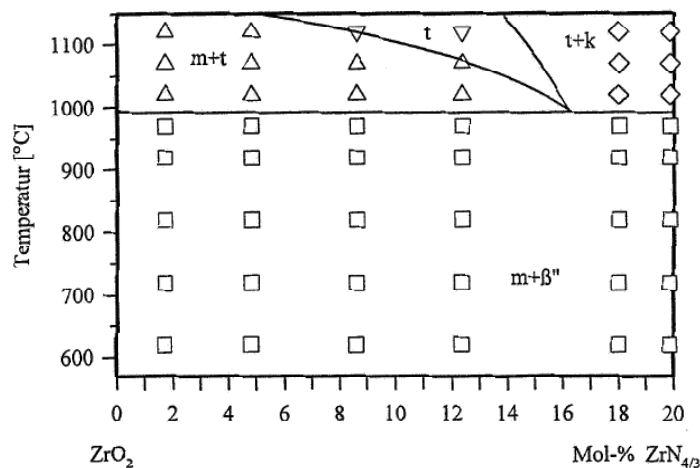


Abb. 2.21: Übersicht der röntgenographisch beobachteten Phasen im quasibinären System ZrO_2 - Zr_3N_4 (m = monokline Baddeleyit-Phase, t = tetragonal verzerrte Fluorit-Phase, k = kubische Fluorit-Phase).^[16]

Im System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}_3\text{N}_4$ wurden verschiedene Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und der Temperatur durchgeführt.^[16] Beispielhaft sollen hier die Phasenzusammensetzungen im System $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$ betrachtet werden, die bei Raumtemperatur im Bereich bis 20 mol-% $\text{ZrN}_{4/3}$ nur die Koexistenz der monoklinen Baddeleyit- und β'' -Phase zeigen (Abb. 2.21). Aufgrund dieser Ergebnisse muss für die Darstellung bei Raumtemperatur vollständig kubisch stabilisierter Zirkoniumnitridoxide ein Mindestanteil an Yttriumoxid, der vom Stickstoffgehalt abhängig ist, eingesetzt werden.

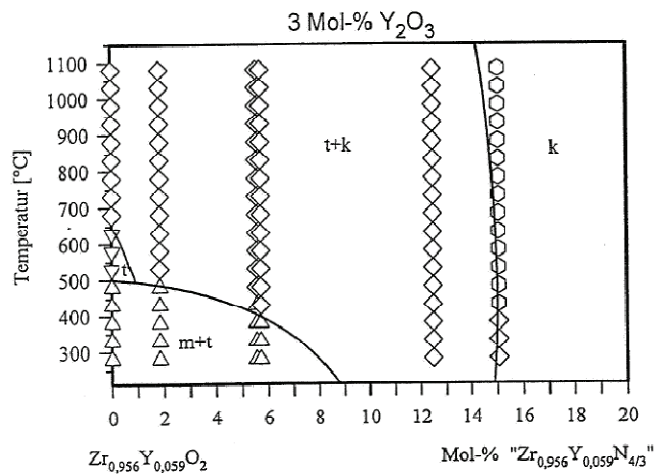


Abb. 2.22: Übersicht der röntgenographisch beobachteten Phasen im quasibinären System $\text{Zr}_{0,956}\text{Y}_{0,059}\text{O}_2\text{-Zr}_{0,956}\text{Y}_{0,059}\text{N}_{4/3}$ unter N_2 -Atmosphäre (3 mol-% Y_2O_3) (m = monokline Baddeleyit-Phase, t = tetragonal verzerrte Fluorit-Phase, k = kubische Fluorit-Phase).^[16]

Abbildung 2.22 zeigt die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stöchiometrie im vereinfachten, quasibinären System $\text{Zr}_{0,956}\text{Y}_{0,059}\text{O}_2\text{-Zr}_{0,956}\text{Y}_{0,059}\text{N}_{4/3}$ (3 mol-% Y_2O_3). Bei einem stöchiometrischen Anteil von ungefähr 0,85 $\text{Zr}_{0,956}\text{Y}_{0,059}\text{O}_2$ und 0,15 $\text{Zr}_{0,956}\text{Y}_{0,059}\text{N}_{4/3}$ kann unterhalb von 200°C die Bildung der kubisch vollstabilisierten Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Phase erkannt werden. Dies entspricht, nach Korrekturen hinsichtlich realer Stöchiometrie unter Berücksichtigung der Substitutionsmechanismen, einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Zr}_{0,942}\text{Y}_{0,058}\text{O}_{1,675}\text{N}_{0,197}$ und einem daraus resultierenden Stickstoffanteil von 2,29 m.-%. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass für die Darstellung bei Raumtemperatur kubisch vollstabilisierter Yttrium-substituierter Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle mit 3 mol-% Yttriumoxid Y_2O_3 als Kationensubstitution zusätzlich 2,3 m.-% Stickstoff in das Kristallgitter substituiert werden müssen.

2.4. Das Skull-Schmelz-Verfahren

Das Skull-Schmelz-Verfahren kann zur Züchtung von Einkristallen hoch- oder höchstschmelzender Oxide eingesetzt werden. Die Züchtung von Einkristallen verschiedener Metalle oder Legierungen wird ebenfalls durchgeführt, wobei dies ausführlich theoretisch untersucht und beschrieben worden ist.^[50-54] Das Skull-Schmelz-Verfahren ist eine Hochfrequenz-Induktions-Methode, bei der normalerweise elektromagnetische Felder im Bereich zwischen 500 kHz und 5 MHz angelegt werden. In Abbildung 2.23 ist ein schematischer Teilaufbau des Verfahrens dargestellt.

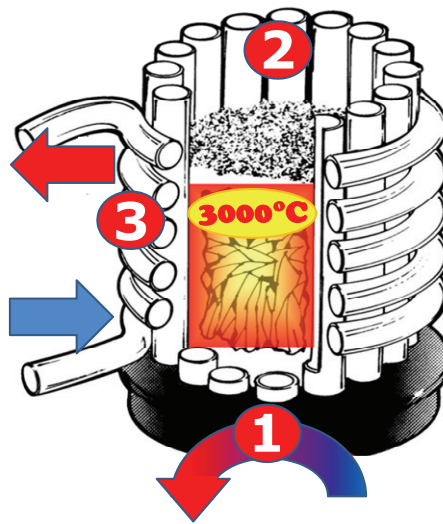


Abb. 2.23: Schematischer Teilaufbau des Skull-Schmelz-Verfahrens.

- 1) Wassergekühlter, zweigeteilter Tiegel; 2) Einzeln angeordnete Kühlfinger;
3) Wassergekühlte Induktionsspule.

Der Kristallzüchtungsteil der Skull-Schmelz-Anlage besteht aus einem vollständig wassergekühlten, zweigeteilten Kupfertiegel mit einzeln angeordneten Kühlfingern und der ebenfalls wassergekühlten Induktionsspule, durch die das für das Kristallzüchtungsverfahren benötigte elektromagnetische Feld angelegt werden kann. Das Verfahren wird, obwohl ein Tiegel zur Kristallzüchtung verwendet wird, als quasi-tiegelfrei bezeichnet. Diese Bezeichnung resultiert aus dem technischen Aufbau und dem Verhalten des aufgeschmolzenen Materials während der Kristallzüchtung. Während der Kristallzüchtung entsteht zwischen dem im Inneren des Tiegels aufgeschmolzenen Material und dem gekühlten Tiegel eine Sinterkruste aus arteigenem Material, der sogenannte Skull, der die Schmelze vor Verunreinigungen durch das Tiegelmateriale schützt. Dadurch bedingt, können

Einkristalle höchster Reinheit erhalten werden, die ein Volumen von 1 cm^3 bis hin zu 1 dm^3 haben können. Das Volumen der resultierenden Kristalle hängt von der Menge und Art des eingesetzten Materials sowie von den Kristallzuchtungsbedingungen ab. Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen dieser Hochfrequenz-Induktionsmethode dargestellt:

Die meisten Untersuchungen zu induktiv beheizten Kristallzuchtungsverfahren wurden an Metallen durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können jedoch auch auf nichtmetallische Materialien problemlos übertragen werden. Induktions-Heizung basiert auf der Wechselwirkung des angelegten elektromagnetischen Wechselfeldes mit dem zu erwärmenden Material ohne direkten elektrischen Kontakt. Die Änderung des induzierten elektromagnetischen Flusses Φ mit der Zeit t im Material führt zu einer resultierenden induzierten Spannung U_{ind} , die durch das elektromagnetische Induktionsgesetz nach Faraday bestimmt ist (Gl. 2.15).

$$U_{ind} = - \frac{d\Psi}{dt} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

In Gleichung 2.15 entspricht U_{ind} dem Wert der induzierten Spannung in Volt [V], $\Psi = \omega \cdot \Phi$ ist hierbei die übertragende Gesamtflusszahl der Spule, bestehend aus ω Windungen und dem in die Spule eindringenden magnetischen Flusses Φ in Weber [Wb]. Das Minuszeichen bestimmt die Richtung des induzierten Flusses in Einklang mit der Lenz'schen Regel.

Die induzierte Spannung ist gleich der Arbeit, die in einem Volumenelement eines geschlossenen Stromkreises durch die Kraft eines elektromagnetischen Feldes verrichtet wird. Ist die zeitliche Abhängigkeit des magnetischen Flusses $\Phi_M(t)$ annähernd sinusförmig ($\Phi_M(t) = \sin(2\pi \cdot f \cdot t)$, f = Frequenz des angelegten elektromagnetischen Feldes in Hertz [Hz = s^{-1}]), so ist die induzierte Spannung U_{ind} im Material durch die folgende Formel gegeben (Gl. 2.16):

$$U_{ind} = 4,44 \cdot f \cdot \omega \cdot \Phi_m \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Wobei Φ_m die Amplitude des magnetischen Flusses im Material in der Einheit Weber [Wb] ist.

Daraus folgt mit dem Joule-Lenz-Gesetz, dass die thermische Energie (Leistung P in Watt [W]), die in einem Material erzeugt wird, folgendermaßen bestimmt ist (Gl. 2.17):

$$P = U_{ind} \cdot I \cdot \cos\varphi = 4,44 \cdot f \cdot \omega \cdot I \cdot \Phi_m \cdot \cos\varphi \quad (\text{Gl. 2.17})$$

In der Gleichung entspricht I der in das Material induzierten Stromstärke in Ampere [A].

Aus den hergeleiteten Gleichungen ist ersichtlich, dass die induzierte Leistung P proportional zur angelegten Frequenz des Schwingkreises ist, wenn die anderen Parameter konstant gehalten werden. Die induzierte Leistung in einem Volumensegment ist demnach größer, je höher die Frequenz des angelegten elektromagnetischen Feldes ist.

Zusätzlich zur frequenzabhängigen Absorption des elektromagnetischen Feldes muss die Absorption des Feldes in Abhängigkeit von den temperaturabhängigen elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Materials betrachtet werden. Normalerweise sind die eingesetzten hochschmelzenden Oxide wie z.B. ZrO_2 , Al_2O_3 oder MgO bei Raumtemperatur elektrische Isolatoren, die jedoch sehr gute Dielektrika sind. Für die Erwärmung der Dielektrika durch Absorption eines elektromagnetischen Wechselfeldes werden sehr hohe Frequenzen benötigt. Als Beispiel kann hier angeführt werden, dass ein Oxid in einem zylindrischen Tiegel des Durchmessers $d_z = 0,1$ m und einem elektrischen Widerstand ρ von $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ eine Frequenz von ungefähr $4,5 \cdot 10^7$ MHz zur Erwärmung benötigen würde. Diese Frequenzen sind in der Praxis nicht realisierbar. Es werden Frequenzen bis 10 MHz verwendet, da höhere Frequenzen große Probleme bei ihrer Erzeugung und während des Energieübertrags aufweisen. Dadurch bedingt, kann bei den technisch relevanten Frequenzen keine ausreichende Erwärmung des Material erreicht werden. Dieses Verhalten ändert sich jedoch bei höherer Temperatur des Materials, bei der diese Materialien dann halbleitende Eigenschaften zeigen und geringere Frequenzen im technisch realisierbaren Bereich ausreichen, um das Material ausreichend zu erwärmen und eine Schmelze zu erzeugen. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ kann durch den folgenden physikalischen Zusammenhang dargestellt werden (Gl. 2.18):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{T_\Delta}{T}} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Hierbei sind σ_0 und T_Δ spezifische Materialparameter, die empirisch bestimmt werden müssen, und T die absolute Temperatur in Kelvin [K].

Die Eindringtiefe d des elektromagnetischen Feldes in das Material ist über die Kreisfrequenz ω des angelegten Feldes und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ des Material über

den folgenden physikalischen Zusammenhang miteinander verbunden (μ_0 bzw. μ ist die elektromagnetische Permeabilität des Vakuums bzw. des Materials, Gl. 2.19):

$$d = \left(\frac{2}{\omega \cdot \sigma \cdot \mu \cdot \mu_0} \right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Aus Gleichung 2.19 ist zu entnehmen, dass die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes reziprok zur Frequenz des angelegten Feldes ist. Zusammen mit Gleichung 2.18 für die elektrische Leitfähigkeit kann der folgende Ausdruck für die Eindringtiefe d erhalten werden (Gl. 2.20):

$$d = \left(\frac{2}{\omega \cdot \mu \cdot \mu_0 \cdot \sigma_0 \cdot e^{-\frac{T_A}{T}}} \right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Zusätzlich zu der Frequenz des angelegten Feldes ist die elektrische Leitfähigkeit σ ebenfalls für die Eindringtiefe zuständig. Die Eindringtiefe bestimmt wieviel elektrische Energie in ein bestimmtes Volumensegment induziert werden kann. Bei sehr kleinen Eindringtiefen kann nicht genügend Energie in das Material zur Erwärmung induziert werden, während zu große Eindringtiefen zu einem geringen Energie zu Volumen-Verhältnis führen und dadurch ein ausreichendes Erwärmen des Materials bis hin zur Schmelze ebenfalls nicht eintreten kann. Die bei Raumtemperatur isolierenden Materialien werden bei höheren Temperaturen halbleitend und können ab der sogenannten Kopplungstemperatur genügend Leistung aus dem angelegten elektromagnetischen Feld aufnehmen um sich weiter bis hin zur Schmelze zu erwärmen. In diesem Fall gilt, dass die eingebrachte bzw. absorbierte Leistung größer ist als der Verlust an Leistung durch Wärmeaustrag. Die Kopplungstemperatur für Zirkondioxid bei 3 MHz ist ungefähr 1400°C. Um diese Temperatur zu erreichen wird zu Beginn des Skull-Schmelz-Versuches metallisches Zündmaterial verwendet, das bei Raumtemperatur genügend Leitfähig ist um Leistung aus dem elektromagnetischen Feld aufzunehmen und sich und das umgebende nicht leitende Material hin zur Kopplungstemperatur zu Erwärmen.

Unter Berücksichtigung der physikalischen Grundlagen für die Absorption eines elektromagnetischen Feldes in einem zylindrischen Körper des Durchmessers d_z in Abhängigkeit von der Frequenz f des angelegten Feldes und des spezifischen elektrischen

Widerstandes ρ des Materials, kann der folgende Ausdruck für die minimale Frequenz f_{min} erhalten werden, die für eine ausreichende Erwärmung benötigt wird (Gl. 2.21):

$$f_{min} \geq \frac{3 \cdot 10^6 \cdot \rho}{(d_z)^2} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Beispielsweise würde Zirkoniumdioxid bei 2000°C, das bei dieser Temperatur einen spezifischen elektrischen Widerstand ρ von 0,01 Ωm aufweist, in einem Tiegel des Durchmessers $d_z = 0,1$ m eine minimale Frequenz f_{min} von 3 MHz zur optimalen weiteren Erwärmung benötigen. Zur Abschätzung, welche Oxide für das Skull-Schmelz-Verfahren überhaupt zugänglich sind, müssen die elektrischen Eigenschaften des Festkörpers und der entsprechenden Schmelze bekannt sein. Hierbei ist die Eindringtiefe Δ , bis zu der 86,5 % der Leistung des elektromagnetischen Feldes absorbiert wird, und die Leitfähigkeit σ des Materials von besonderer Bedeutung. Allgemein lässt sich sagen, dass die Schmelze eines Materials einen spezifischen elektrischen Widerstandswert von 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ nicht überschreiten sollte, da dann die benötigten Frequenzen außerhalb des technisch realisierbaren Bereiches liegen würden. Es soll an dieser Stelle jedoch angemerkt werden, dass Widerstandswerte von Materialien in einem Temperaturbereich von 2000°C bis 3000°C experimentell sehr schwer zugänglich sind und ein Großteil der Skull-Schmelz-Methodik in diesen Temperaturbereichen auf empirischen Erfahrungswerten beruht.

Die technischen Daten der Skull-Schmelz-Anlage und genauen praktischen Vorgehensweisen während des Skull-Schmelzens werden im Kapitel 3 – Apparativer Teil ausführlich besprochen.

2.5. Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverbeugungsdiagrammen

Die Rietveld-Methode ist eine mathematisch-physikalische Anpassung eines theoretischen Kristallstrukturmodells an ein experimentell bestimmtes Röntgenpulverbeugungsdiagramm. Hierfür wird vorher eine Profilanpassung durchgeführt, bei der die gemessenen Beugungsreflexe mathematisch durch einfache Funktionen beschrieben werden. Standardmäßig wird für die Profilanpassung eine Pseudo-Voigt-Funktion verwendet, die sich aus einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion zusammensetzt. Hierbei beschreibt normalerweise der Gauß-Anteil die Reflexform, die aus der untersuchten Probe resultiert, und der Lorentz-Anteil die durch den Messaufbau bestimmte Profilform. Die Anpassung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die verwendeten Profilfunktionen werden durch unterschiedliche Parameter beschrieben, wobei die Reflexlage $2\theta_k$, die Integralintensität des Reflexes I_k , die Halbhöhenbreite $\text{FWHM} = \text{HB}_k$ und die Reflexverbreiterung in Abhängigkeit vom Beugungswinkel verwendet werden. Zusätzlich muss bei der Anpassung der Reflexe der Untergrund berücksichtigt und vor der Bestimmung der Parameter abgezogen werden. Hierbei kann der Untergrund standardmäßig durch eine Sechs-Koeffizienten-Polynom-Funktion oder durch lineare Interpolation zwischen per Hand ausgewählten Punkten des Beugungsdiagramms angepasst werden. Ein besonderer Vorteil der Profilanpassung liegt in der Möglichkeit überlappende Reflexe mathematisch einzeln zu beschreiben und deren integrale Intensität $I_k(2\theta_k)$ zuverlässig zu bestimmen. Im Folgenden werden die mathematischen Grundlagen der Profilanpassung und der Strukturverfeinerung ausführlich beschrieben.

Alle aufgeführten Profilfunktionen sind auf die gleiche Integralintensität I_k normiert. Die Reflexlage des k -ten Reflexes ist $2\theta_k$ und i die Nummer des Messpunktes, wobei $\delta_{ik} = \frac{2(2\theta_i - 2\theta_k)}{\text{HB}_k}$ zur Vereinfachung der Terme eingeführt wird. Es ergibt sich der folgende Ausdruck für y_{ik} mit den drei Profilparametern $2\theta_k$, HB_k und I_k des anzupassenden Reflexes k bei einer Beschreibung des Reflexes im Pseudo-Voigt-Profil (PV-Profil, Gl. 2.22). Hierbei entspricht y_{ik} der Höhe über dem Untergrund des Reflexes k an der Stelle i mit dem Maximum der Intensität an der Stelle $2\theta_k = I_{\max,k}$.

$$y_{ik}(\text{PV}) = w \cdot L_{ik} + (1 - w) \cdot G_{ik} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

mit der Beschreibung des Gauß-Profils G_{ik}

$$G_{ik} = y_{ik}(G) = \frac{I_k}{HB_k} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \cdot \exp[-\ln 2 \cdot \delta_{ik}^2]} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

und der Beschreibung des Lorentz-Profils L_{ik}

$$L_{ik} = y_{ik}(L) = \frac{I_k}{HB_k} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi} \cdot [1 + \delta_{ik}^2]} \quad (\text{Gl. 2.24})$$

Der Parameter w beschreibt eine variable Flankenbreite des Reflexes und ist im Bereich $0 \leq w \leq 1$ definiert. Bei einem Wert $w = 0$ ist der angepasste Reflex mathematisch vollständig Gauß-förmig und bei einem Wert $w = 1$ vollständig Lorentz-förmig beschreibbar. Die Integralintensität I_k der Reflexe kann durch den folgenden mathematischen Zusammenhang bestimmt werden (Gl. 2.25):

$$I_k = \frac{I_{\max,k} \cdot HB_k}{\text{Norm.-Faktor}} \quad (\text{Gl. 2.25})$$

Wobei der Normierungsfaktor im Falle der Gauss-Funktion 0,939 und im Falle der Lorentz-Funktion 0,637 beträgt.

Bei den Rietveld-Verfeinerungen wird bevorzugt die Vier-parametrig Pseudo-Voigt-Funktion verwendet, bei der zusätzlich die Beugungswinkelabhängigkeit der Halbhöhenbreite $HB_k(2\theta_k)$ durch die folgende mathematische Funktion berücksichtigt wird (Gl. 2.26):

$$HB_k^2 = U \cdot \tan^2 \theta_k + V \cdot \tan \theta_k + W \quad (\text{Gl. 2.26})$$

Dies führt dazu, dass nicht für jeden Reflex die Halbhöhenbreite bestimmt werden muss, sondern die drei Parameter U , V und W für die mathematische Beschreibung ausreichen.

Die Übereinstimmung der gemessenen Werte y_{oi} (o = observed) und der berechneten Werte y_{ci} (c = calculated) wird durch das sogenannte Residuum R bzw. das gewichtete Residuum R_w angegeben, das die mittlere Abweichung angibt. Die beiden folgenden Gleichungen 2.27 und 2.28 beschreiben diesen Sachverhalt.

$$R = \sum_i |y_{oi} - y_{ci}| / \sum_i y_{oi} \quad (\text{Gl. 2.27})$$

und

$$R_w = [\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 / \sum_i w_i (y_{oi})^2]^{1/2} \quad (\text{Gl. 2.28})$$

w_i ist der Wichtungsfaktor und wird durch die Statistik des Zählvorgangs als $1/y_{oi}$ festgelegt. Die R -Werte werden bei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate während der Anpassung minimiert. Durch die Gewichtung werden die Flankenregionen der Beugungsreflexe stärker in der Anpassung berücksichtigt. Die R -Werte sollten bei einer guten Anpassung im Bereich von 5-10 % liegen. Der Erwartungswert R_{exp} (exp = expected) für R , der sich aus der Messstatistik ergibt, kann nach Gleichung 2.29 berechnet werden.

$$R_{exp} = [(N - P) / \sum_i (y_{oi})^2]^{1/2} \quad (\text{Gl. 2.29})$$

Hierbei entspricht N der Anzahl der Messpunkte und P der Anzahl der variierbaren Parameter.

Bei guten Anpassungen sollte der Erwartungswert R_w nicht mehr als doppelt so hoch wie der erwartete Residualwert R_{exp} sein. Der Quotient aus R_w und R_{exp} kann als Güte der Verfeinerung S herangezogen werden (Gl. 2.30). Die S -Werte sollten somit nicht wesentlich oberhalb eines Wertes von 2 liegen.

$$S = \frac{R_w}{R_{exp}} \quad (\text{Gl. 2.30})$$

Anschließend kann mit der Rietveld-Verfeinerung versucht werden, das gesamte gemessene Röntgenpulverbeugungsdiagramm an ein gegebenes Strukturmodell anzupassen. Hierbei werden Reflexintensitäten aus vorgegebenen Strukturdaten, die Atompositionen, Gitterparameter und Raumgruppe enthalten, mathematisch berechnet und mit dem gemessenen Beugungsdiagramm iterativ verglichen. Aus den Reflexlagen können die Gitterparameter und aus den Integralintensitäten die Atomparameter, die mittleren Amplituden der thermischen Schwingung der Atome und die Besetzungszahl einer Atomposition bestimmt werden. Die Rietveld-Verfeinerung ist ebenfalls in der Lage quantitativ die einzelnen Phasenanteile eines Gemenges bei bekannten Kristallstrukturen aus einem gemessenen Röntgenpulverbeugungsdiagramm zu ermitteln.

Bei der Rietveld-Verfeinerung werden nacheinander zwei Schritte durchgeführt. Zum Anfang wird der Untergrund, die Reflexlagen (d.h. die Gitterparameter) und die Reflexform angepasst. Dieser Schritt wird als Profilanpassung bezeichnet. Danach wird die eigentliche

Rietveld-Anpassung durchgeführt, die die Bestimmung der Phasen- und Atomparameter aus den integralen Intensitäten der einzelnen Reflexe ermöglicht. Hierbei wird simultan weiterhin die Profilanpassung durchgeführt. Bei den mathematischen Berechnungen im Rahmen der Rietveld-Verfeinerungen ist der Strukturfaktor F_{hkl} die zu bestimmende Größe, die jedoch nur als Absolutwert $|F|$, der Strukturamplitude, zu bestimmen ist. Dies resultiert daraus, dass die integrale Intensität I_k proportional zum Quadrat des Betrages des Strukturfaktors F ist. Für den Strukturfaktor F_{hkl} gilt (Gl. 2.31):

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp\left(-B_j \cdot \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp\left(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right) \quad (\text{Gl. 2.31})$$

Wobei B_j der Temperatur- oder Auslenkungsfaktor des Atom j aus der Gleichgewichtslage und f_j der Atomformfaktor (Streufaktor) des Atomes j ist. Die Millerschen Indices des Reflexes sind durch h , k sowie l und die Position des Atomes j durch x , y und z gegeben. Die Wellenlänge der zur Untersuchung verwendeten Strahlung ist durch λ bestimmt. Die Atomformfaktoren f_j ergeben sich aus der radialen Elektronendichteverteilung der Atome j und können quantenmechanisch als Quadrat der Wellenfunktion berechnet werden. Die erhaltenen Werte sind in den International Tables, Vol. IV tabelliert und durch Funktionen angenähert. Durch die durchgeführten mathematischen Berechnungen ist die Anpassung eines Strukturmodells möglich.

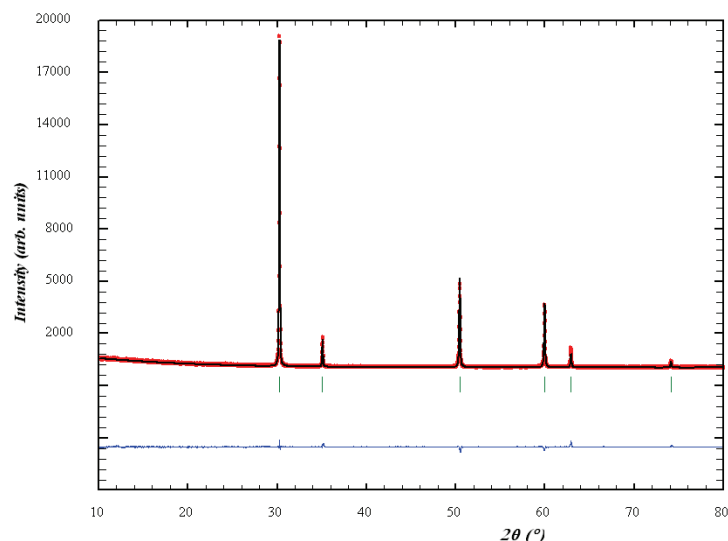


Abb. 2.24: Beispielhafte graphische Darstellung der Rietveld-Verfeinerung eines experimentell bestimmten Röntgenpulverbeugungsdiagramms von 9,5YSZ.

Zusätzlich zu der Beurteilung der Güte der Verfeinerung anhand numerischer Residualwerte wird bei Rietveld-Verfeinerungen die graphische Darstellung der Ergebnisse qualitativ bewertet. Abbildung 2.24 zeigt beispielhaft das graphische Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung eines experimentell bestimmten Röntgenpulverbeugungsdiagramms von 9,5YSZ.

In Abb. 2.24 entsprechen die roten Punkte den experimentell beobachteten Intensitäten y_{oi} bei einem definierten Beugungswinkel 2θ . Die schwarz gezeichnete Kurve ergibt sich aus den theoretisch berechneten Intensitäten y_{ci} , die sich aus den vollständigen Informationen der Kristallstruktur ergeben. Die grünen, vertikalen Striche entsprechen den theoretischen Bragg-Positionen der Reflexe, die sich aus der Metrik des Kristalls ergeben. Die blaue Kurve entspricht der Differenzkurve der beobachteten und theoretisch berechneten Intensitäten $\Delta y_i = y_{oi} - y_{ci}$ und wird als optisch qualitatives Maß für die Güte der Verfeinerung herangezogen. Bei sehr guten Anpassungen ($S < 2$) werden fast keine Abweichungen der Differenzkurve vom Nullwert beobachtet.

3. Apparativer Teil

3.1. Darstellung der oxidischen und nitridoxidischen Festkörper

3.1.1. Die Skull-Schmelz-Anlage

Zur Züchtung der verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Einkristalle wurde eine prototype Skull-Schmelz-Anlage verwendet. Die verwendete Skull-Schmelz-Anlage besteht aus einem primären und sekundären Kühlkreislauf, einem Hochfrequenzgenerator (HF-Generator) mit primären und sekundären Schwingkreis sowie einem gasdichten Kristallzüchtungsbehälter mit Gas- und Vakuumversorgung (Abb. 3.1).



Abb. 3.1: Skull-Schmelz-Anlage bestehend aus primären und sekundären Kühlkreislauf (hinten), HF-Generator mit primären (links) und sekundären (Mitte) Schwingkreis sowie Kristallzüchtungsbehälter mit Gas- und Vakuumversorgung (rechts).

Die Skull-Schmelz-Anlage wurde von der Firma SurfaceNet (SurfaceNet GmbH, Rheine, Deutschland) in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. W. Aßmus (Goethe Universität, Frankfurt a.M., Deutschland) konzipiert und realisiert. Hierbei wurde die Kühlwasserversorgung von der Firma Mercedöl (Mercedöl Feuerungsbau GmbH, Berlin, Deutschland) und der Generator vom Typ IG 60/3000 von der Firma Hüttinger (Hüttinger Elektronik GmbH + Co.KG, Freiburg, Deutschland) gebaut. Die Gas- und Vakuumversorgung ermöglicht das Skull-Schmelzen unter verschiedenen definierten Gasatmosphären oder reduziertem Druck.

In Tabelle 3.1 sind ausgewählte Leistungsmerkmale der Skull-Schmelz-Anlage zusammengefasst.

Tab. 3.1: Ausgewählte Leistungsmerkmale der Skull-Schmelz-Anlage.

Geräteteil	Beschreibung
Generator	Hüttinger Typ IG 60/3000
Kühlung (primäre Seite)	20000 l/h Wasser
Kühlung (sekundäre Seite)	10200 l/h Wasser
Netzaufnahmeleistung	126 kVA
Ausgangsleistung ($P_{\max}$)	72 kW
HF-Frequenz	1,61 MHz

3.1.2. Das Skull-Schmelz-Verfahren

In diesem Abschnitt wird, zusätzlich zu den bereits besprochenen theoretischen Grundlagen des Skull-Schmelzens, die praktische Realisierung einzelner Komponenten der Skull-Schmelz-Anlage und die Verfahrensweise während des klassischen und dem im Rahmen dieser Arbeit eingeführten Reaktions-Skull-Schmelzens besprochen.

In beiden Fällen wird standardmäßig ein zylindrischer Kupfertiegel mit einem Innendurchmesser von 60 mm, einer Höhe von 120 mm und einem resultierenden Volumen von $0,6 \text{ dm}^3$ verwendet. Der Tiegel ist vollständig aus Kupfer gebaut, um eine sehr gute thermische Leitfähigkeit für die Kühlung gepaart mit guter thermischer und mechanischer Stabilität zu gewährleisten. Der Tiegel ist zweigeteilt und die Kühlfinger sind separat angeordnet, um die Induktion eines Ringstroms direkt in den Tiegel und dem damit einhergehenden Leistungsverlust während des Skull-Schmelzens größtenteils zu unterdrücken. Zwischen den beiden Hälften des Tiegels werden im Basisbereich Platten aus Glimmer eingebracht, die den Stromfluss von einem zum anderen Teil des Tiegels verhindern sollen. Der Tiegel wird zusätzlich mit einem Kunststoffring aus perfluorierten Kohlenwasserstoffen umgeben, um einen Kontakt zwischen der dem Tiegel umgebenen Induktionsspule des sekundären Schwingkreises und der Basis des Tiegels zu verhindern. Bei einem Kontakt würde ein Kurzschlussstrom fließen, der zu der Zerstörung der Kondensatoren des Schwingkreises führen würde. Weiterhin ist zum Schutz der Skull-

Schmelz-Anlage ein Rohr aus Siliciumdioxid um den oberen Bereich des Tiegels angebracht, das eventuell aus dem Tiegel austretende Schmelze daran hindern soll, in den Kristallzuchtungsbehälter und/oder an die Induktionsspule zu gelangen. Zusätzlich wird der direkte Kontakt des möglicherweise während der Zündung ausgeworfenen Zündmaterials mit der Spule verhindert, was wiederum einen Kurzschluss zur Folge haben könnte. Die Induktionsspule des sekundären Schwingkreises, die direkt um den Tiegel angebracht ist, besteht ebenfalls aus Kupfer und ist innen wassergekühlt. Sie hat einen Durchmesser von 120 mm und drei Windungen, während deren Höhe zusammen ungefähr 60 mm beträgt. Abbildung 3.2 zeigt den Tiegel mit den besprochenen Komponenten während eines Skull-Schmelz-Versuches.



Abb. 3.2: Skull-Schmelz-Tiegel mit umgebender Induktionsspule, Kunststoffring und SiO₂-Schutzrohr während eines Skull-Schmelz-Versuches.

Für die Einkristallzüchtung der entsprechenden Kristalle wurde das benötigte Gemenge der einzelnen Komponenten für mehrere Stunden in einem „Pulvermischer“ (Eigenbau, Technische Universität Berlin, Berlin, Deutschland) homogenisiert und anschließend in den Tiegel unter manueller, mechanischer Verdichtung eingebracht. Das erforderliche Zündmaterial wurde wenige Zentimeter unter der Oberfläche des Materials im Tiegel mittig platziert und der Tiegel auf der im Inneren des Kristallzuchtungsbehälters enthaltenen Kühllanze wasserdicht verschraubt. Die Starthöhe des Tiegels wurde so gewählt, dass das

Zündmaterial auf der Höhe der mittleren Spulenwicklung war, da hier theoretisch der größte Energieeintrag zu erwarten ist (Abb. 3.3).



Abb. 3.3: Tiegel mit Material im Inneren des Kristallzuchtbehälters auf der Kühllanze mit Kunststoffring und Schutzrohr umgeben von der Induktionsspule.

3.1.2.1. Das klassische Skull-Schmelz-Verfahren

Das klassische Skull-Schmelz-Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Darstellung von oxidischen Einkristallen verwendet. Hierbei wurde zum Anfang der Skull-Schmelz-Versuche das Startmaterial für 20 min bei geringer Leistung des HF-Feldes unter Luftatmosphäre im Inneren des Kristallzuchtbehälters aufgewärmt. Anschließend wurde die Leistung sukzessive erhöht, bis das die Leistung aufnehmende Zündmaterial genügend Wärme an das umliegende Material abgeben konnte und die Kopplungstemperatur dessen erreicht wurde. Ab diesem Zeitpunkt konnte die Zündung des Systems beobachtet werden, die mit einem sehr starken exothermen Effekt während der Reaktion des Zündmaterials mit der umgebenen Gasatmosphäre einher geht. Nach dem sogenannten Ankoppeln der teilweise im Tiegel entstandenen Schmelze an das elektromagnetische Wechselfeld wurde der Tiegel in kleinen Schritten weiter in die Spule gefahren, um ein gleichmäßiges und langsames Aufschmelzen des Materials zu gewährleisten. Bei diesem Vorgang entsteht ein Gleichgewicht zwischen eingetragener und ausgetragener Leistung im Kühlbereich des Tiegels, das die Ausbildung der Sinterkruste zwischen der Schmelze im Inneren des Tiegels und den Tiegelrändern zur Folge hat. Es entsteht ebenfalls eine Sinterkruste im oberen

Bereich des Tiegels, die jedoch nicht durch aktive Kühlung, sondern durch den Wärmeverlust an die Gasatmosphäre entstanden ist. Nachdem der Tiegel vollständig in die Spule gefahren wurde (Tiegelbasis kurz unterhalb der Spule) und sich die Schmelze vollständig im unteren Teil des Tiegelinneren angesammelt hat, wurde die Schmelze für einen Zeitraum von 15 bis 30 min ruhen gelassen. Hierbei wurden die Betriebsparameter kontrolliert und eine etwaige Tendenz zum sogenannten Abkoppeln oder zum Schmelzaustritt über die Leistungsregelung kompensiert. Bei dem Abkoppeln handelt es sich um den Effekt, dass die eingetragene Leistung in die Schmelze nicht ausreicht, um die Temperatur der Schmelze oberhalb des Schmelzpunktes zu halten. In diesem Fall muss die Leistung erhöht werden. Bei der Gefahr eines Schmelzaustritts, die durch eine zu hohe induzierte Leistung in die Schmelze gegeben ist, reicht die Kühlleistung des Tiegels nicht aus, um eine stabile Sinterkruste zwischen Schmelze und Tiegel zu bilden bzw. zu erhalten, die ein Austreten der Schmelze zwischen den Kühlfingern verhindert. Zur Behebung dieses Problems muss die Leistung reduziert werden, jedoch noch oberhalb der Leistung liegen, die für den Erhalt der Schmelze notwendig ist. Nachdem die Schmelze im Tiegel für den entsprechenden Zeitraum ruhen gelassen wurde, beginnt die Kristallzüchtung durch Absenken des Tiegels mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit von normalerweise 3 mm/h für die ersten beiden Stunden, anschließend kann die Ziehgeschwindigkeit stetig erhöht werden. Die geringe Ziehgeschwindigkeit zum Anfang ist dadurch bedingt, dass während der Kristallisation der Schmelze, die im unteren Bereich und an den Rändern des Tiegels auftritt, zuerst viele kleine Kristallite entstehen, die durch die geringe Ziehgeschwindigkeit eine Selektion über das spezifische Kristallwachstum erfahren. Während der Kristallselektion setzen sich solche Kristalle gegenüber anderen Kristalle durch, die eine dem Kristallwachstum bevorzugte kristallographische Orientierung aufweisen. Nach einigen Stunden und dem anschließenden Ende der Kristallzüchtung, das mit dem Abschalten der Leistung verbunden ist, erhält man den Skull, der im unteren Bereich die gewünschten Einkristalle enthält. Abbildung 3.4 skizziert schematisch den Aufbau und die Bewegung des Tiegels während des Skull-Schmelzens.

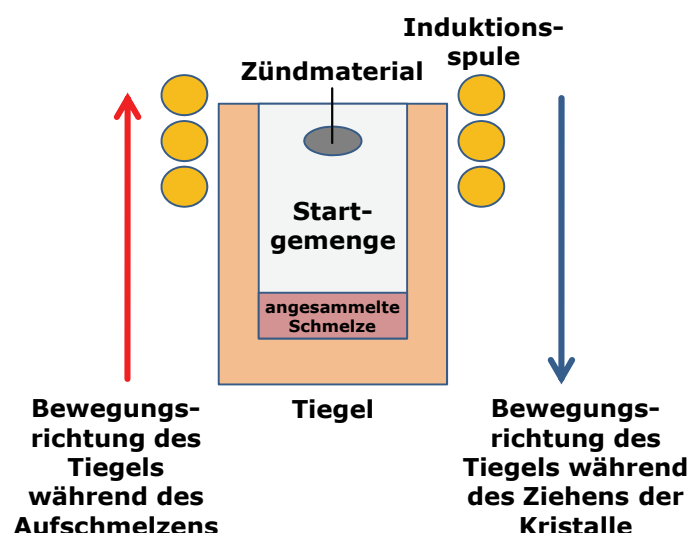


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Tiegels und dessen Bewegungsrichtung während des Skull-Schmelzens.

3.1.2.2. Das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren

Das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Darstellung nitridoxidischer Einkristalle entwickelt und erstmals eingesetzt. Im Gegensatz zu dem klassischen Verfahren für oxidische Materialien wurde bei diesen Versuchen nicht unter Luftatmosphäre bzw. synthetischer Luft, sondern unter Stickstoff- bzw. Formiergasatmosphäre ($N_2:H_2$ -Gasgemisch variabler Zusammensetzung) als Reaktionsgas gearbeitet. Zusätzlich wurde den oxidischen Startmaterialien noch eine rein nitridische Komponente, das Zirkoniumnitrid ZrN zugegeben, das im Laufe der Kristallzüchtung mit den eingesetzten Oxiden reagieren sollte. Das modifizierte Verfahren wird als Reaktions-Skull-Schmelzen bezeichnet, da nicht nur der reine physikalische Vorgang des Schmelzens und Rekristallisierens zur Einkristallzüchtung verwendet werden soll, sondern die gewünschten nitridoxidischen Einkristalle während des Skull-Schmelzens durch bzw. während einer chemischen Reaktion entstehen sollen. Die einzelnen Modifizierungen des Skull-Schmelz-Verfahrens und die eingesetzten Materialien werden bei den entsprechenden Versuchen ausführlich besprochen. Eine Übersicht der durchgeführten Versuche und der verwendeten Materialien befindet sich in Kapitel 6 - Anhang dieser Arbeit.

3.1.3. Darstellung keramischer nitridoxidischer Materialien

Das im Rahmen dieser Arbeit als Edukt für den Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch Skull9 eingesetzte keramische Zirkoniumnitridoxid wurde aus pulverförmigem Zirkoniumdioxid mit anschließender direkter Nitridierung erhalten. Hierfür wurde das pulverförmige Zirkoniumdioxid in eine Kautschuk-Form der Dimensionen 3 cm x 4 cm x 10 cm manuell verpresst, die Form mit einem Luftballon umschlossen, das innere Gasvolumen des Ballons mithilfe einer Vakuumpumpe evakuiert und der Ballon luftdicht verschlossen. Anschließend wurde die Probe bei 3,5 kbar kalt isostatisch für 10 min verpresst und der erhaltene Grünkörper im Kammerofen bei 1450°C an Luft für 16 h gesintert. Die gesinterte Probe wurde danach in Scheiben der Dicke $d = 0,5$ cm gesägt und die Scheiben vor der direkten Nitridierung im Trockenschrank bei 130°C an Luft für 3 h getrocknet. Die direkte Nitridierung wurde bei 1600°C für 4 h unter 1,02 bar Stickstoffatmosphäre in der Vakuumsinteranlage FSW 100/150-2200LA/SP der Firma FCT Anlagenbau (FCT Anlagenbau GmbH, Sonneberg, Deutschland, Abb. 3.5) durchgeführt. Die erhaltenen grauen Scheiben wurden manuell mechanisch in einem Stahl- und Achatmörser vor der Verwendung für das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren gemörsert. Der Stickstoffgehalt des entstandenen Zirkoniumnitridoxids wurde mittels Heißgasextraktion bestimmt.



Abb. 3.5: Vakuumsinteranlage FSW 100/150-2200LA/SP der Firma FCT Anlagenbau für die direkte Nitridierung der oxidischen Proben.

3.1.4. Nachträgliche direkte Nitridierung oxidischer Materialien

Die nachträgliche Nitridierung verschiedener oxidischer Materialien wurde in der Vakuumsinteranlage FSW 100/150-2200LA/SP der Firma FCT Anlagenbau (FCT Anlagenbau GmbH, Sonneberg, Deutschland, Abb. 3.5) unter 1,02 bar Stickstoff bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt. Bei der Vakuumsinteranlage handelt es sich um einen Widerstands-beheizten Graphitofen für Temperaturen bis 2100°C unter Stickstoff als Reaktionsgas, reduziertem Druck oder inerten Edelgasen.

3.2. Kristallpräparation

Die über das klassische bzw. reaktive Skull-Schmelzen erhaltenen Kristalle wurden für die weiteren unterschiedlichsten Untersuchungen nachträglich präpariert. Hierbei wurden die Kristalle für die röntgenographischen Untersuchungen entweder in einem Stahlmörser mechanisch pulverisiert und anschließend fein gemörsert oder nach Einbetten in eine Polymermatrix mit Mineralanteil in Scheiben definierter Dicke gesägt, die dann ebenfalls mechanisch in einem Stahlmörser pulverisiert und anschließend fein gemörsert wurden. Die röntgenographische Untersuchung eines einzelnen Kristalles ermöglichte die komplette Identifizierung der entstandenen Phasen, während die Untersuchung der einzelnen Scheiben darüber Auskunft gab, ob sich innerhalb eines Kristalles in Abhängigkeit vom Kristallwachstum die kristallographische Identität änderte. Das Kalteinbetten der Einkristalle erfolgte mit dem Acrylharz DuroFix der Firma Struers (jetzt DuroCit, Struers GmbH, Willich, Deutschland), das Sägen mit der Trennsäge Minitom der Firma Struers oder der Trennsäge Annular 40/50 der Firma IBS (IBS GmbH, Grafrath, Deutschland) beide mit Diamantsägeblatt und das Schleifen und Polieren mit der Naßschleif- und Poliermaschine LaboPol-5 der Firma Struers mit SiC-Schleifscheiben unterschiedlicher Körnung sowie 9 und 3 µm Diamant-suspensionen. Die gesägten, geschliffenen und polierten Kristallscheiben wurden ebenfalls für weitere Untersuchungen eingesetzt.

3.3. Elementaranalytische Untersuchungen

3.3.1. Stickstoff- und Sauerstoffanalyse (Heißgasextraktion)

Für die Bestimmung des Stickstoff- und Sauerstoff-Gehalts der entstandenen nitridoxidischen Verbindungen wurde der Stickstoff/Sauerstoffanalysator EF-TC 300 der Firma LECO (LECO Corp., St. Joseph, Michigan, U.S.A.) verwendet. Bei der Analysemethode handelt es sich um eine Verbrennungsmethode, bei der die entstandenen Gase, die aus dem Stickstoff bzw. dem Sauerstoff der Probe entstehen, mit einem Helium-Trägergasstrom durch eine IR-Zelle zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes als Kohlenstoffmonoxid CO und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes geführt werden.

3.3.2. Röntgenfluoreszenzanalyse RFA

Die Bestimmung der elementaren Gesamtzusammensetzung der einzelnen Kristalle bzw. Scheiben wurde an dem Röntgenfluoreszenzspektrometer Axios PW4400/24 der Firma PANalytical (PANalytical B.V., Almelo, Niederlande) mit einer Rh-Röntgenröhre als Röntgenfluoreszenz-Anregungsquelle und wellenlängendispersiver Detektion durchgeführt. Die wellenlängendispersive Detektion erfolgt in Abhängigkeit vom untersuchten Element über verschiedene Kristalle, Filter und Detektoren. Je nach Element wird ein LiF-Einkristall der kristallographischen Orientierungen (220) und (200), ein Ge-Einkristall der Orientierung (111), ein PE-Einkristall der Orientierung (002) und ein PX1 Multischicht-Monochromator, sowie ein Si(Li)-Szintillationsdetektor oder Gasflussdetektor (Ar/Methan 90:10) verwendet. Hierbei kommen je nach Element zusätzlich Messing- oder Aluminiumfilter bei der Detektion zum Einsatz. Als Bedienungs- und Auswertungsprogramm wurde das Programm SuperQ Version 4 mit IQ Plus von PANalytical verwendet.

Die orts aufgelösten Röntgenfluoreszenzanalysen wurden an den folgenden Geräten durchgeführt:

- Elektronenmikroskop Cameca Camebex Microbeam mit SAMx software (Cameca GmbH, München, Deutschland und Fa. SAMx, Levens, Frankreich) mit wellenlängendispersiver Detektion (WDX, Si(Li)-Szintillationsdetektor und Gasflussdetektor mit unterschiedlichen Kristallen zur Wellenlängenselektion).

- Elektronenmikroskop S-2700 der Firma Hitachi (Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Krefeld, Deutschland) mit SAMx EDX-System (Fa. SAMx, Levens, Frankreich) und einem energiedispersiven Si(Li)- Szintillationsdetektor.
- μ -RFA-Spektrometer ARTAX (jetzt Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) mit einer Rh-Röntgenröhre als Röntgenfluoreszenz-Anregungsquelle und einem energiedispersiven Si(Li)- Szintillationsdetektor.

3.4. Röntgenographische Untersuchungen

Die erhaltenen Kristalle wurden in den meisten Fällen pulverisiert und pulverröntgenographisch untersucht. Hierfür wurden die folgenden Röntgendiffraktometer verwendet:

- Röntgenpulverdiffraktometer D5000 der Firma Siemens (jetzt Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) mit einer Kupfer-Röntgenröhre, einem Ge(111)-Einkristall als Primärmonochromator und einem orts aufgelösten Detektor OED-Zählrohr mit einem Argon/Methan-Gasgemisch (90:10 V.-%) in Bragg-Brentano- und θ - 2θ -Geometrie.
- Röntgenpulverdiffraktometer StadiP der Firma STOE (STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland) mit einer Kupfer-Röntgenröhre, einem Graphit-Monochromator vor dem Si(Li)-Szintillations-Detektor in Bragg-Brentano- und θ - θ -Geometrie sowie der Reaktionskammer XRK 900 der Firma Anton Paar (Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, Deutschland) für Temperaturen bis 1000°C und separater Gasversorgung am Probenträger.

Die Auswertung der erhaltenen Pulverbeugungsdiagramme erfolgte mit den folgenden Programmen:

- Steuerungs- und Auswertungsprogramm *STOE Win XPOW* Version 1.08 (STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland) mit dem Powder Diffraction File PDF-2 (International Centre for Diffraction Data ICDD, Newtown Square, Pennsylvania, U.S.A.).
- Auswertungsprogramm *X'Pert HighScore* (PANalytical B.V., Almelo, Niederlande) mit dem Powder Diffraction File PDF-2 und der Inorganic Crystal Structure Database (FIZ Fachinformationszentrum Karlsruhe, Deutschland und dem U.S. Department of Commerce, U.S.A.).
- Programm zur Rietveld-Analyse *FullProf Suite Version Feb. 2007* (Univ. de la Laguna, Teneriffa, Spanien und Institut Laue-Langevin, Grenoble, Frankreich).^[55]

3.5. Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen

3.5.1. Impedanzspektroskopie - Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurden von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Janek des Physikalisch-Chemischen Instituts der Justus-Liebig Universität in Gießen durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der theoretischen Grundlagen wird an anderer Stelle gegeben.^[56-58]

Für die Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit der dargestellten Verbindungen wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen in standardmäßiger Zweielektrodenanordnung durchgeführt. Hierbei wurden die Messdaten mit einem Princeton Applied Research EG&G Potentiostaten Model 283 zusammen mit einem Frequenzgang-Analysator Model 1025 und einer Princeton Applied Research Parstat 2273 Impedanzmessbrücke im Frequenzbereich von 1,5 MHz bis 100 mHz aufgenommen. Die Auswertung der erhaltenen Spektren und deren Anpassungen an ein Ersatzschaltbild erfolgten mit den Programmen *PowerSine* und *ZSimWin*. Der experimentelle Aufbau ermöglicht Messungen bis zu einer Maximaltemperatur von 1600°C und ein Evakuieren des Probenraums. Die Untersuchungen an nitridoxidischen Proben erfordern einen maximalen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-4} mbar zur

Unterdrückung der Reoxidation. Die Proben wurden auf zwei unterschiedliche Arten kontaktiert:

- 1.) Bei den stäbchenförmigen, oxidischen Proben wurden die beiden kleinsten gegenüberliegenden Flächen mit Platinpaste versehen um einen größtmöglichen Abstand zwischen den Elektroden zu realisieren. Anschließend wurde die Paste für fünf Stunden bei 1200°C eingebrannt.
- 2.) Bei den nitridoxidischen Proben wurde Silberpaste verwendet, die bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Eine Verwendung von Platinpaste und ein Einbrennen sind hier aufgrund der nitridischen Komponente nicht möglich.

Die Kontaktierung wurde entsprechend dem verwendeten Elektrolytmaterial mit Platin- bzw. Silberblechen realisiert, die axial an die Seiten der Kristalle gedrückt und mit Federn fixiert wurden, um einen konstanten Anpressdruck zu gewährleisten. Zur Bestimmung der Temperatur wurde in der Meßkammer nahe der Probe ein Pt/PtRh-Thermoelement verwendet und das System thermisch mit einer Genauigkeit von 1 K vor dem Beginn der Messungen equilibriert. Zur Bestimmung der Elektrodenoberfläche wurde ein Messschieber verwendet, der die Probengeometrie mit einer Genauigkeit von 0,05 mm bestimmen kann. Die spezifische Leitfähigkeit σ wurde anschließend nach der folgenden Gleichung berechnet (Gl. 3.1):

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Wobei l dem Elektrodenabstand, A der Elektrodenfläche und R dem aus den Impedanzen ermittelten Volumenwiderstand des Kristalls entspricht.

3.5.2. Bestimmung der elektronischen Teilleitfähigkeiten

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Hebb-Wagner-Messungen wurden von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Wiemhöfer des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der theoretischen Grundlagen wird an anderer Stelle gegeben.^[56,57]

Die stationären Leitfähigkeitsmessungen nach dem Hebb-Wagner-Prinzip der ionenblockierenden Elektroden (Mikrokontaktmessungen) wurden zyklisch und in Stufen durchgeführt. Zum Anfang der Messungen wurden positive Spannungen an die Probe angelegt, die anschließend schrittweise zur negativsten Spannung hin verändert wurden. Die Haltezeit pro Messpunkt betrug gewöhnlich 30 Sekunden und wird über ein Abbruchkriterium definiert, das eine prozentuale Messwertabweichung enthält. Ein typischer experimenteller Messaufbau ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die vermessenen Kristalle wurden zuerst geschliffen und die komplette Unterseite mit einer planaren Cu/Cu₂O-Referenzelektrode versehen, die die Sauerstoffaktivität an der Probe fixieren sollte. Die Oberseite der Kristalle wurde mit einem Mikrokontakt aus Platin kontaktiert. Die Mikrokontaktspitze mit einem Durchmesser von 0,3 bis 0,7 mm wurde durch eine Feder mit konstantem Druck auf die Oberseite der Probe gedrückt. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 700°C bis 950°C in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Daten wurden mit einem Sourcemeter Modell 2601A der Firma Keithley detektiert und mit dem Programm *Eware* bearbeitet.^[59]

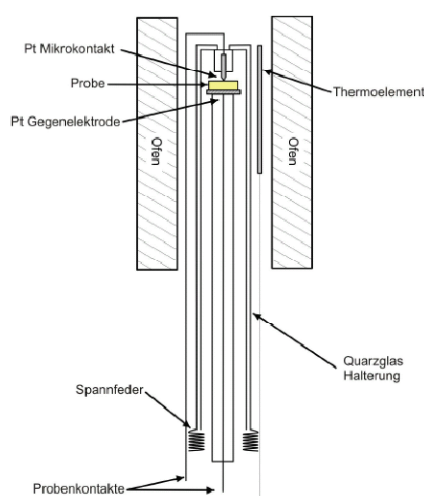


Abb. 3.6: Schematische Darstellung einer typischen Messanordnung für temperaturabhängige stationäre Leitfähigkeitsmessungen nach dem Hebb-Wagner-Prinzip (Abb. aus [59]).

4. Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

4.1. Übersicht der experimentellen Arbeiten

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche im quaternären System Zr-Y-O-N beziehen sich auf die Einkristallzüchtung mittels des Skull-Schmelz-Verfahrens und die Substitutionen im Anionen- und Kationengitter von Zirkondioxid, wobei das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren als spezielle Methode zur Einkristallzüchtung unter reaktiven Bedingungen eingesetzt wurde. Die durchgeführten Versuche und Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt und ausführlich diskutiert. Eine detaillierte Darstellung der Betriebsparameter der durchgeführten Skull-Schmelz-Versuche und der Analytik befindet sich in Kapitel 6 - Anhang.

4.2. Kationen- und Anionen-Substitutionen in Zirkondioxid

Ziel der durchgeführten experimentellen Arbeiten war die Darstellung von Stickstoff-substituierten Zirkondioxid-Einkristallen, die einen hohen Stickstoff-Gehalt aufweisen sollten und hierbei gleichzeitig im kubischen Fluorit-Strukturtyp kristallisieren. Für die gewünschte hohe ionische Leitfähigkeit sollten die resultierenden Zirkonnitridoxid-Einkristalle keine langreichweitige Ordnung bezüglich ihrer Substitutionselemente und den daraus resultierenden Leerstellen aufweisen. Zur Realisierung dieser Zielstellung wurden verschiedene experimentelle Routen durchgeführt:

- Der Einsatz von Zirkondioxid für das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren unter Formiergasatmosphäre mit und ohne zusätzliches Yttriumoxid bzw. Zirkonnitrid (Reaktions-Skull-Schmelzen).
- Der Einsatz von vornitridiertem Zirkondioxid, das durch die direkte Nitridierung unter Stickstoff-Atmosphäre erhalten wurde, für das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren unter Formiergasatmosphäre mit zusätzlichem Yttriumoxid und Zirkonnitrid (Reaktions-Skull-Schmelzen).

- Die nachträgliche Nitridierung unter Stickstoff-Atmosphäre von unterschiedlich Kationen-substituierten Zirkoniumdioxid-Kristallen, die über das Skull-Schmelz-Verfahren dargestellt wurden.

4.2.1. Reaktions-Skull-Schmelzen von Zirkoniumdioxid

Die Entwicklung des Reaktions-Skull-Schmelzen umfasste Modifizierungen des klassischen Verfahrens, die auf eine Nitridierung der entstehenden Kristalle während der Kristallzüchtung ausgerichtet waren. Hierbei musste die Gasatmosphäre im Kristallzüchtungsbehälter aus Stickstoff bestehen und der Sauerstoffpartialdruck auf ein Mindestmaß reduziert werden. Aus früheren Versuchen an keramischen Proben ist bekannt, dass der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Stickstoff-Atmosphäre höchstens 10^{-4} mbar betragen sollte, da sonst eine Nitridierung der oxidischen Probe nicht zu beobachten ist.^[16] Zur Erniedrigung des Restsauerstoffpartialdruckes wurde während weiterführender Reaktions-Skull-Schmelz-Versuche kein reiner Stickstoff, sondern ein Stickstoff-Wasserstoff-Gasgemisch verwendet (Formiergas; $N_2:H_2$; zwischen 95:5 und 90:10 V.-%), bei dem der Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen mit dem Restsauerstoff zu Wasser reagieren und der Sauerstoffpartialdruck im Kristallzüchtungsbehälter dadurch weiter reduziert werden sollte. Zusätzlich zu der für die Nitridierung notwendigen Stickstoffatmosphäre wurde bei einigen Versuchen Zirkoniumnitrid ZrN als feste Stickstoff-Quelle im Reaktionsgemenge verwendet. In diesen Fällen sollte der im ZrN enthaltene Stickstoff direkt in der Schmelze als Nitridion vorliegen bzw. an den entstehenden Kristallen als zusätzliche gasförmige Stickstoffquelle für die Nitridierung verfügbar sein. Unter dem Erhalt der Nitridionen in der Schmelze sollte theoretisch beim Unterschreiten der Schmelztemperatur direkt Stickstoff in die entstehenden Kristalle eingebaut werden. Bei allen durchgeführten Versuchen wurde Zirkonium-Metall im oberen Bereich des Tiegels als Zündmaterial eingebracht. Die eingesetzten Stoffe und entsprechenden Massen und Stoffmengen, sowie Reaktionsparameter und einzelne Beobachtungen während der Reaktionsführung sind in Kapitel 6 – Anhang ausführlich dargestellt.

4.2.1.1. Versuch Skull1

Im ersten Versuch wurde das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren an einem Zirkoniumdioxid-Zirkoniumnitrid-Gemenge ZrO_2/ZrN unter Stickstoff N_2 durchgeführt. Bei diesem ersten Versuch sollte die prinzipielle Möglichkeit des Reaktions-Skull-Schmelzes überprüft und Betriebsparameter für weitere Versuche erhalten werden.

Bei dem Versuch entstanden dunkelgraue und trübe Proben, die an der Oberfläche eine goldene Zr(O,N) -Schicht aufwiesen (Abb. 4.1). Die Identität dieser goldenen Zr(N,O) -Schicht ist aus vorherigen Nitridierungs-Versuchen^[60] und im Allgemeinen durch Ergebnisse bei industriellen ZrN -Coatings z.B. für Bohrer bestätigt. Die pulverröntgenographische Untersuchung der entstandenen dunkelgrauen Probe zeigte die Bildung der monoklinen und tetragonalen Zirkoniumdioxid-Modifikationen (Abb. 4.2) und die elementaranalytische Untersuchung der vorher von der Zr(N,O) -Schicht befreiten Probe einen Stickstoff-Gehalt von 0,02(1) m.-%. Der theoretische Stickstoff-Gehalt in diesen Proben müsste aufgrund des eingesetzten stöchiometrischen Verhältnisses an ZrO_2 und ZrN unter Erhalt des im ZrN enthaltenen Stickstoffs, ohne zusätzliche Nitridierung durch die Stickstoffatmosphäre, 1,21 m.-% betragen. Bei dem bestimmten geringen Stickstoff-Gehalt von 0,02(1) m.-% in der Probe sollte jedoch keine tetragonal stabilisierte Modifikation zu erwarten sein.

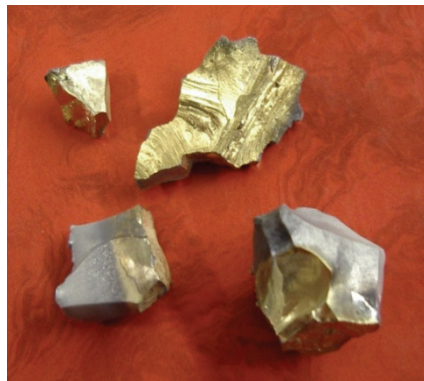


Abb. 4.1: Resultierende Proben des Reaktions-Skull-Schmelzens eines reinen ZrN/ZrO_2 -Gemenges unter Stickstoff-Atmosphäre.

Ein Reoxidations-Versuch der Stickstoff-haltigen Probe an Luft für 36 Stunden zeigt, dass der tetragonale Phasenanteil vollständig verschwindet und danach nur monoklines ZrO_2 vorliegt. Die Farbe der Probe veränderte sich von dunkelgrau nach weiß und es kann in der Probe kein Stickstoff mehr nachgewiesen werden. Abbildung 4.2. stellt beide Röntgenpulver-

beugungsdiagramme vergleichend dar. Die vollständigen Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen befinden sich in Kapitel 6 - Anhang.

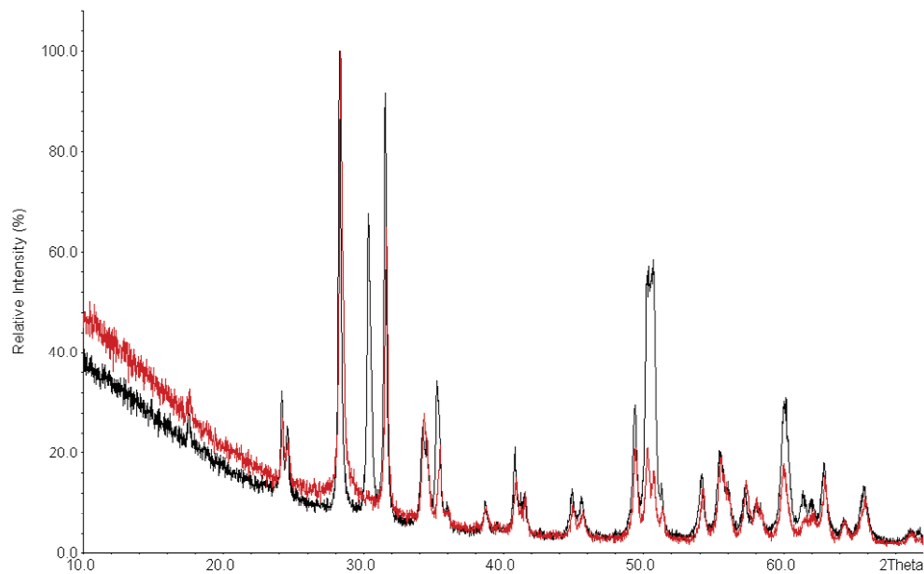


Abb. 4.2: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverbeugungsdiagramme der Probe nach dem Reaktions-Skull-Schmelzen (schwarz) und dem anschließenden Reoxidationsversuch (rot).

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Reaktionsparameter des Reaktions-Skull-Schmelzens und die Löslichkeit des Stickstoffs in der Schmelze maßgebliche Parameter für den Stickstoff-Gehalt in den resultierenden Kristallen und deren Kristallstruktur sind. Da der geringe N-Gehalt in der Probe nicht für eine tetragonale Teilstabilisierung verantwortlich sein kann, müssen die herrschenden Bedingungen während des Reaktions-Skull-Schmelzens zu dieser Teilstabilisierung geführt haben. Hier wäre eventuell die reduzierende Atmosphäre während des Versuches zu nennen, die zu einem Ausbau der Oxidionen als molekularen Sauerstoff unter gleichzeitiger Reduktion des Zr^{4+} und Entstehung von Anionenleerstellen führen kann. Dieses Hochtemperaturverhalten ist auch ohne reduktive Atmosphäre für andere Übergangsmetalloxide wie z.B. $\text{TiO}_{2-\delta}$ bekannt. Die Konzentration an Anionenleerstellen ist für den Grad der Stabilisierung höhersymmetrischer Modifikationen verantwortlich. Zusätzlich zeigt der Versuch, dass eine direkte Nitridierung der entstehenden Kristalle über die Gasatmosphäre prinzipiell möglich sein sollte. Diese Annahme wird durch die Bildung der goldenen ZrN-Schicht an der Oberfläche unterstützt.

4.2.1.2. Versuch Skull2

In weiterführenden Versuchen sollte die Stickstofflöslichkeit in der Schmelze in Abhängigkeit vom Yttriumgehalt untersucht werden. Zusätzlich diene der Zusatz an Yttrium zur teilweisen Unterdrückung der Ausscheidung monokliner Phasenanteile. Für den Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch wurde ein Reaktionsgemenge der chemischen Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{1,98}$ (2 mol-% Y_2O_3) verwendet, das mit einem zusätzlichen stabilisierenden Effekt des eventuell eingebauten Stickstoffs mindestens eine tetragonale Teilstabilisierung der resultierenden Kristalle bewirken sollte und dadurch das Reißen der Kristalle beim Abkühlen verhindert. Unter Beachtung der effektiven Leerstellenkonzentration V_{eff} in Yttrium- und Stickstoff-substituierten Zirkoniumdioxiden, die die unterschiedlichen Einflüsse, der durch die Substitutionselemente erzeugten Leerstellen, auf eine tetragonale bzw. kubische Stabilisierung berücksichtigt, sollte eine effektive Leerstellenkonzentration von mindestens 0,40 Anionen-% für eine tetragonale und 1,05 Anionen-% für eine kubische Vollstabilisierung in den resultierenden Kristallen erzielt werden. Die effektive Leerstellenkonzentration V_{eff} errechnet sich nach Gleichung 4.1, wobei V_Y bzw. V_N die Leerstellenkonzentration ist, die durch die Yttrium- bzw. Stickstoff-Substitution erzeugt wurde.^[16] Die Konzentrationen sind in Gleichung 4.1 in Anionen-% angegeben.

$$V_{\text{eff}} = \frac{V_Y}{4} + \frac{V_N}{7} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Nach Umstellen der Formel folgt für eine tetragonale bzw. kubische Stabilisierung eine chemische Zusammensetzung von $\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,917}\text{N}_{0,042}$ bzw. $\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,644}\text{N}_{0,224}$, die einem Stickstoff-Gehalt von 0,48 m.-% bzw. 2,60 m.-% entspricht.

Nach dem Reaktions-Skull-Schmelzen wurden größtenteils klar braune Kristalle mit Brüchen erhalten (Abb. 4.3). Es konnten im Bereich der anfänglichen Kristallisation mehrere kleine Kristallite beobachtet werden, die im Laufe der Kristallzüchtung zu Gunsten weniger und größerer Kristallsäulen eine Kristallselektion erfuhren. Im oberen Bereich, der in das Innere des Skulls ragt, sind die erhaltenen Kristallsäulen trüber und dunkler.



Abb. 4.3: Entstandene, größtenteils klar-braune Kristallsäulen mit Sinterkruste nach dem Reaktions-Skull-Schmelzen von 4 mol-% $\text{YO}_{1,5}$ und 96 mol-% ZrO_2 (2 mol-% Y_2O_3) unter N_2 -Atmosphäre.

Die pulverröntgenographischen Untersuchungen eines erhaltenen und in Scheiben gesägten Kristalls (Abb. 4.4) mit anschließenden Rietveld-Verfeinerungen bestätigen eine größtenteils tetragonale Teilstabilisierung der einzelnen Bereiche des Kristalls mit geringen monoklinen Phasenanteilen (Tab. 4.1). Ein Zusammenhang zwischen der Position der untersuchten Probe im Kristall und der röntgenographischen Identität ist eindeutig zu erkennen. Der mittels Heißgasextraktion bestimmte N-Gehalt, gemittelt über den gesamten Kristall, beträgt 0,15(1) m.-% und ist im Rahmen der Messgenauigkeit in den einzelnen Proben konstant. Die N-Gehalte der einzelnen Proben sind in Tabelle 4.1 gegeben.

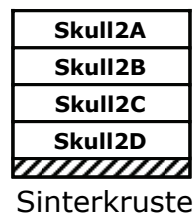


Abb. 4.4: Übersicht der Probenbezeichnungen des untersuchten Kristalls (Skull2).

Tab. 4.1: Bestimmte Phasenverhältnisse aus den Rietveld-Verfeinerungen (in m.-%) und N-Gehalte innerhalb der untersuchten Kristallscheiben (Skull2).

Probe	m- ZrO_2 $P2_1/c$	t- ZrO_2 $P4_2/nmc$	N-Gehalt / m.-%
Skull2A	12,1(4)	87,9(12)	0,13(4)
Skull2B	8,4(4)	91,6(10)	0,19(5)
Skull2C	7,3(5)	69,0(18)	0,12(2)
Skull2D	1<*	>99*	0,16(5)

*Monokliner Phasenanteil konnte nicht verfeinert werden.

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich ein klarer Verlauf des monoklinen Phasenanteils innerhalb einer Probe erkennen. Je weiter der untersuchte Bereich zur Sinterkruste hin reicht, desto geringer ist der entstandene monokline Phasenanteil. Dies ist ebenfalls mit der beobachteten starken Trübung im oberen Bereich des Kristalles, der in das Innere des Skulls ragt, in Einklang. Die Entstehung monokliner Ausscheidungen innerhalb der Kristalle führte zu einer Trübung in diesem Bereich. Da der N-Gehalt in den Teilbereichen annähernd konstant ist, kann dieser keinen signifikanten Einfluss auf die beobachteten Stabilisierungen der höhersymmetrischen tetragonalen Modifikationen haben. Die mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie untersuchten Teilbereiche der Probe zeigen keinen Unterschied in der elementaren Zusammensetzung hinsichtlich der Kationen und kann in Näherung mit $(\text{Zr,Hf})_{0,96}\text{Y}_{0,04}(\text{O,N})_{1,98-\delta}$ angegeben werden. Unter Berücksichtigung des enthaltenen Stickstoffgehaltes von 0,15 m.-% folgt die chemische Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{1,96}\text{N}_{0,01}$ mit einer effektiven Leerstellenkonzentration $V_{\text{eff.}} = 0,30$, die einer nur teilweisen tetragonalen Stabilisierung entspricht. Der eingesetzte Anteil an Yttriumoxid Y_2O_3 und der eingebaute Stickstoffgehalt, die beide in allen Proben im Rahmen der Messgenauigkeit konstant sind, führen neben der monoklinen Modifikation nur zu einer teilweisen tetragonalen Stabilisierung, wobei das Phasenverhältnis beider Phasen zueinander konstant sein müsste. Der Verlauf des Phasenanteils der tetragonalen Modifikation muss in diesem Falle ebenfalls auf die herrschenden Bedingungen während des Reaktions-Skull-Schmelzens zurückgeführt werden können. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die Phasenzusammensetzung oxidischer Verbindungen vom Sauerstoffkoexistenzdruck oberhalb der festen Phase abhängig ist (Phasengesetz von Gibbs). Dieser Sauerstoffkoexistenzdruck erreicht im Inneren des Skulls einen Gleichgewichtszustand, während im äußeren Bereich des Skulls dieser aufgrund des großen Volumens des Kristallzuchtungsbehälters mit ungefähr 1 m^3 gegen Null geht und dadurch eine starke Reduktion auftreten kann, die zu einer Stabilisierung der höhersymmetrischen Phasen durch den Ausbau von Sauerstoff aus der Probe und der Entstehung von Anionenleerstellen führt. In diesem und dem vorherigen Versuch konnte gezeigt werden, dass der Stickstoffeinbau und die reduktive Atmosphäre, die beide zur Entstehung von Anionenleerstellen führen, für die Stabilisierung höhersymmetrischer Modifikationen des Zirkoniumdioxids verantwortlich sind.

Es konnte nach der Reaktion keine Bildung einer ZrN-Schicht auf den Kristallen beobachtet werden. Dies resultiert aus dem Verzicht des Einsatzes von Zirkoniumnitrid ZrN als zusätzliche Stickstoff-Quelle. In den weiteren Versuchen soll ZrN wiederrum eingesetzt werden, um den Stickstoffpartialdruck im Inneren des Skulls zu erhöhen und einen größeren Stickstoffeinbau in die resultierenden Kristalle zu gewährleisten. Der im Vergleich zum ersten Versuch ohne zusätzlich eingesetztes Yttrium erhöhte Stickstoff-Gehalt in den Proben kann auf eine erhöhte Stickstoff-Löslichkeit in der Schmelze und/oder auf eine bessere Stickstoff-Diffusion in die bereits entstandenen Kristalle hinweisen. Aufgrund dieser Ergebnisse wird in den folgenden Versuchen ein erhöhter Yttriumoxid-Anteil in den Reaktionsgemengen eingesetzt, um einen erhöhten Stickstoff-Einbau in die Kristalle zu gewährleisten und die Bildung monokliner Ausscheidungen zu unterdrücken. Zusätzlich soll die Verwendung von Formiergas einen erhöhten Stickstoffeinbau durch weitere Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckes bewirken. Der Einsatz von Wasserstoff im Reaktionsgasgemisch wird ebenfalls aufgrund der bisherigen Erkenntnisse einen Einfluss auf die Reduktion der entstehenden Kristalle, die Entstehung von Anionenleerstellen und die Stabilisierung höhersymmetrischer Modifikationen haben.

4.2.1.3. Versuch Skull3

Bei diesem Versuch wurde ein ZrO_2/ZrN -Reaktionsgemenge mit zusätzlich 3 mol-% Y_2O_3 (6 mol-% $\text{YO}_{1,5}$) unter Formiergasatmosphäre bei dem Reaktions-Skull-Schmelzen eingesetzt. Der entsprechende Zusatz an Y_2O_3 sollte die Bildung monokliner Phasenanteile in den entstehenden Kristallen größtenteils unterdrücken und wurde im Verhältnis zum vorherigen Versuch um 1 mol-% erhöht. Die Erhöhung dient der Überprüfung, ob ein höherer Yttrium-Anteil zu einem höheren N-Gehalt in den resultierenden Kristallen führt.



Abb. 4.5: Entstandene braun-violette Kristallsäulen mit Sinterkruste nach dem Reaktions-Skull-Schmelzen von 6 mol-% $\text{YO}_{1,5}$ und 94 mol-% ZrO_2/ZrN (3 mol-% Y_2O_3) unter Formiergas-Atmosphäre.

Nach dem Reaktions-Skull-Schmelzen konnten dunkle braun-violette Kristallsäulen mit Brüchen erhalten werden. Hierbei ist auffällig, dass sich die Farbe des Reaktionsgemenges nahe den entstandenen Kristallen von grau nach weiß veränderte (Abb. 4.5). Die pulverröntgenographische Untersuchung eines in Scheiben gesägten Kristalls (Probenbezeichnungen in Abb. 4.6) mit anschließenden Rietveld-Verfeinerungen und die elementaranalytische Bestimmung der Stickstoff-Gehalte ergaben die in Tabelle 4.2 aufgeführten Ergebnisse. Die mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmte chemische Zusammensetzung beträgt $\text{Zr}_{0,937}\text{Y}_{0,063}\text{O}_{1,969-8}$ und ist über die gesamte Probe konstant.

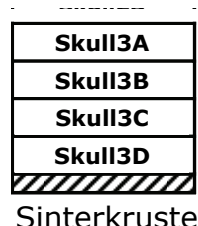


Abb. 4.6: Übersicht der Probenbezeichnungen des untersuchten Kristalls.

Tab. 4.2: Bestimmte Gitterparameter aus den Rietveld-Verfeinerungen, *pseudo*-kubischer Faktor und N-Gehalte innerhalb der untersuchten Kristallscheiben.

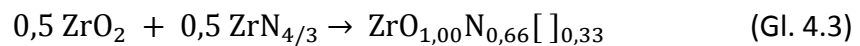
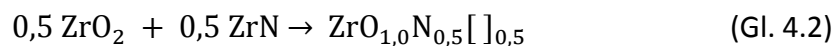
Probe	t-ZrO ₂ P4 ₂ /nmc		<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	N-Gehalt / m.-%
	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm		
Skull3A*	361,18(2)	516,63(4)	0,9887(2)	0,02(1)
Skull3B*	361,29(2)	516,55(3)	0,9891(2)	0,04(4)
Skull3C*	361,23(2)	516,60(4)	0,9889(2)	0,00(1)
Skull3D*	361,28(3)	516,49(5)	0,9892(3)	0,00(3)

* monokliner Phasenanteil konnte nicht angepasst werden (< 1 m.-%)

Wie bereits in den vorherigen Versuchen besprochen, führen monokline Ausscheidungen in den Kristallen zu Brüchen, die durch die große Volumenveränderung von 5 % bei der Umwandlung zwischen der tetragonalen und der monoklinen Modifikation auftreten. Der Verlauf des monoklinen Phasenanteils in der Probe konnte röntgenographisch nicht bestimmt werden, da der Anteil unterhalb von einem Masseprozent lag und die Anpassung der Gitterparameter zu Konvergenzproblemen während der strukturellen Anpassung führte. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die tetragonalen Phasenanteile in den Proben, deren tetragonale Verzerrung und die Stickstoffgehalte untereinander identisch. Der Stickstoffgehalt in den Proben beträgt im Mittel 0,01(1) m.-%. Die Farbe der erhaltenen Proben resultiert somit nicht ausschließlich aus dem enthaltenen Stickstoff-Gehalt, sondern

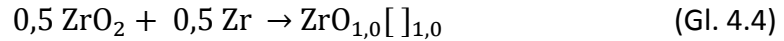
vermutlich zusätzlich aus der teilweisen Reduktion des Zr^{4+} . Diese Reduktion kann durch die erhöhte Stabilisierung der tetragonalen Phase, die durch die Entstehung von Anionenleerstellen bedingt ist, belegt werden. Der eingesetzte Yttriumgehalt würde nicht ausreichen, um eine fast vollständige tetragonale Stabilisierung zu gewährleisten.^[16] Der resultierende Stickstoffgehalt in den Proben ist wesentlich geringer als der stöchiometrisch eingesetzte. Der Stickstoffgehalt in der Probe würde unter Erhalt der eingesetzten chemischen Zusammensetzung 0,6 m.-% betragen ($\text{Zr}_{0,940}\text{Y}_{0,060}\text{O}_{1,863}\text{N}_{0,053}$). Da im Vergleich zum vorherigen Versuch eine zusätzliche Stickstoffquelle und Formiergas eingesetzt wurde und der resultierende Stickstoffgehalt wesentlich geringer ist, müssen die Betriebsparameter einen erheblichen Einfluss auf die kristallographische Identität der Proben haben.

Es sei zusätzlich darauf hingewiesen, dass der Einsatz von ZrN zwei weitere Effekte auf das resultierende Zirkoniumnitridoxid haben kann. Zum einen ist die Oxidationsstufe des Zirkoniums im ZrN nicht +4 und führt somit zu einem Mischkristall mit gemischter Valenz der Zirkoniumionen und einer erhöhten Anionenleerstellenkonzentration im Verhältnis zum theoretischen Einsatz von Zr_3N_4 (Anionenleerstellen in eckigen Klammern, Reaktionsgleichungen idealisiert aufgestellt, Gl. 4.2 und 4.3).



Die erhöhte Leerstellenkonzentration könnte sich derart nachteilig auswirken, dass die Diffusion des schon im entstandenen Kristall enthaltenen Stickstoffs stark erhöht ist und schon geringe Sauerstoffpartialdrücke zu einer Reoxidation führen können. Es ist ebenfalls bekannt, dass der Stickstoffeinbau von der vorhandenen Leerstellenkonzentration abhängig ist und bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum erfährt, jedoch bei hohen Leerstellenkonzentrationen stark verringert wird.^[16] Die relativ hohe Leerstellenkonzentration, die durch die Stabilisierung der höhersymmetrischen tetragonalen Modifikation eindeutig belegt ist, und der fehlende Stickstoffgehalt in den Kristallen kann auf den zweiten möglichen Effekt des Zirkoniumnitrids hinweisen. Zirkoniumnitrid kann sich bei hohen Temperaturen und unter geringen Stickstoffpartialdrücken zu elementarem Zirkonium und molekularem Stickstoff zersetzen. Das entstandene metallische Zirkonium würde anschließend mit dem vorliegenden Zirkoniumdioxid reagieren und einen

mischvalenten Kristall mit einer relativ hohen Anionenleerstellenkonzentration ohne Stickstoff bilden (Anionen-leerstellen in eckigen Klammern, Reaktionsgleichung idealisiert aufgestellt, Gl. 4.4).



Diese Anionenleerstellen würden in Abhängigkeit von ihrer Konzentration zu einer Stabilisierung der höhersymmetrischen Modifikationen führen, wobei jedoch der Effekt der zusätzlichen Substitution mit dem Yttriumoxid zu beachten ist. Es ist bislang nicht bekannt, welchen synergistischen Effekt die Bildung von Anionenleerstellen durch Reduktion des Zirconiums sowie durch Substitution des Kationengitters auf die Stabilisierung der höhersymmetrischen Phasen hat. Die Anionenleerstellenkonzentration in Bezug auf die Anionen im kubisch vollstabilisierten 8YSZ beträgt 3,7 %. Der theoretische Wert für das eingesetzte Reaktionsgemenge unter Annahme der vollständigen Zersetzung des Zirconiumnitrids beträgt 6,9 % wobei der Sauerstoffgehalt entsprechend 24,7 m.-% betragen würde ($\text{Zr}_{0,940}\text{Y}_{0,060}\text{O}_{1,863}$). Der elementaranalytisch bestimmte Sauerstoffgehalt liegt höher und beträgt 25,1 m.-%, dies würde einer Leerstellenkonzentration von 4,7 % entsprechen. Der Wert für die vollständig oxidierte Probe beträgt 25,7 m.-% ($\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$) und entspricht einer Leerstellenkonzentration von 1,5 %. Anhand der Daten lässt sich erkennen, dass die Probe teilweise durch den im Reaktionsbehälter enthaltenen Restsauerstoff reoxidiert wurde und dass die experimentell bestimmte Leerstellenkonzentration der Probe zwar oberhalb der Leerstellenkonzentration von 8YSZ ($\text{Zr}_{0,852}\text{Y}_{0,148}\text{O}_{1,926}$) liegt, das bereits vollständig kubisch stabilisiert ist, aber im vorliegenden Fall nicht für eine vollständige kubische Stabilisierung ausreicht. Diese Tatsache kann darauf zurückgeführt werden, dass die Stabilisierung der höhersymmetrischen tetragonalen und kubischen Modifikation des Zirconiumdioxids nicht von der gesamten Anionenleerstellenkonzentration $V_{\text{ges.}}$, sondern von der effektiven Leerstellenkonzentration $V_{\text{eff.}}$ abhängig ist, die eine Gewichtung der erzeugten Leerstellen von der Art der Erzeugung (Yttrium- oder Stickstoff-Substitution) vornimmt.

Im folgenden Versuch sollte der Einfluss der Stickstofflöslichkeit innerhalb der Schmelze, bei einem annähernd gleichbleibenden Reaktionsgemenge, auf den Stickstoffgehalt in den resultierenden Kristallen untersucht werden.

4.2.1.4. Versuch Skull4

Für diesen Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch wurde eine Stickstoff-Versorgung direkt in die Schmelze realisiert. Der schematische und reale Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Es wurde vergleichend zum vorherigen Versuch ebenfalls ein ZrO_2/ZrN -Gemenge mit 3 mol-% Y_2O_3 , bezogen auf einen Kationengehalt von eins, unter Formiergasatmosphäre eingesetzt. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Teilbereiche ist dem Anhang zu entnehmen. Die einzelnen Teilbereiche wurden derart mit Reaktionsgemenge gefüllt, dass der obere Zündbereich einen wesentlich höheren Yttriumoxidanteil aufwies, der für das Ankoppeln des Reaktionsgemenges vorteilhaft ist. Der äußere Bereich des Reaktionsgemenges wurde ZrN-frei gehalten, damit der größte Teil des zusätzlich in fester Form eingesetzten Stickstoffs direkt im Inneren des Tiegel entsteht und ein erhöhter Stickstoffpartialdruck erzeugt werden kann, der vorteilhaft für den Stickstoffeinbau ist. Für die direkte Stickstoff-Versorgung in die Schmelze wurde aus flüssigem Stickstoff gewonnener gasförmiger Stickstoff verwendet. Der direkte Stickstoffgasstrom wurde direkt unterhalb der entstehenden Schmelze realisiert. Auf die Verwendung von Formiergas für die direkte Gaseinleitung wurde verzichtet, da der Wasserstoffgehalt vermutlich eine zu starke Reduktion des Materials zur Folge hätte, die sich negativ auf den Stickstoffeinbau auswirken könnte.

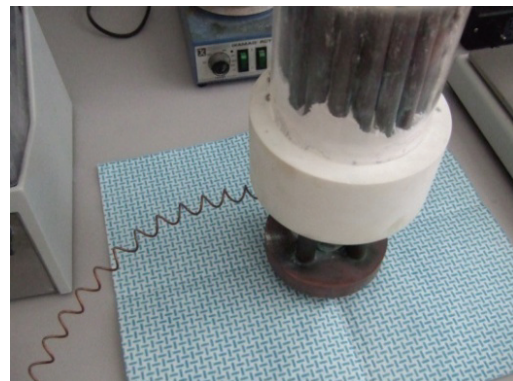
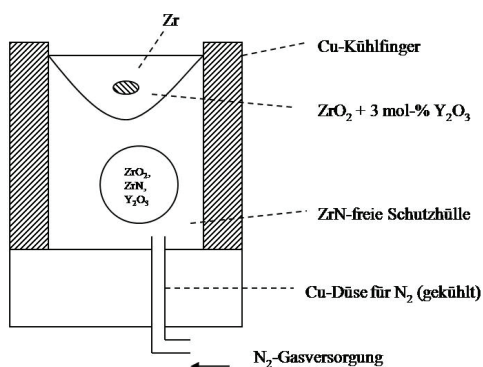


Abb. 4.7: Schematischer Aufbau des Tiegels mit direkter Gasversorgung (links) und Tiegel mit Kupferwendel für die direkte N_2 -Gasversorgung (rechts).

Bei diesem Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch konnten dunkelviolette Kristalle mit einer im oberen Bereich der Kristalle aufgewachsenen goldenen Schicht erhalten werden (Abb. 4.8 und 4.9). Im unteren Bereich sind die entstandenen Säulen eher grau und trüb. Es ist bei der

Probe ebenfalls auffällig, dass das eingesetzte, anfänglich graue Reaktionsgemenge der Sinterkruste in unmittelbarer Nähe zu den Kristallen weiß geworden ist.



Abb. 4.8: Entstandene Kristallsäule während des Reaktions-Skull-Schmelz-Versuches unter Formiergasatmosphäre und direkter N_2 -Versorgung mit kleineren Kristallen und Sinterkruste.



Abb. 4.9: Entstandener Skull des Reaktions-Skull-Schmelz-Versuches unter Formiergasatmosphäre und direkter N_2 -Versorgung in die Schmelze.

Skull4A1
Skull4A2
Skull4A3
Skull4A4
Skull4A5
Skull4A6
Sinterkruste

Abb. 4.10: Übersicht der Probenbezeichnungen des oberen, untersuchten Kristalls (Skull4A).

Die mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmte chemische Zusammensetzung kann mit $(Zr,Hf)_{0,944(3)}Y_{0,056(1)}O_{1,972-\delta}$ angegeben werden und ist durch die gesamten untersuchten Proben hinweg konstant. Der elementaranalytisch bestimmte Stickstoffgehalt in einem kompletten unteren, trüben Kristall beträgt 0,02(1) m.-% (Skull4B, Tab. 4.3), während der Gehalt des klaren aus dem Inneren Bereich des Skulls entnommen Kristalls im Mittel 0,01(1)

m.-% beträgt und in Näherung als Null betrachtet werden kann. Die pulverröntgenographische Untersuchung und anschließende Rietveld-Verfeinerungen der Proben zeigen, dass im oberen Bereich des untersuchten klaren Kristalls (Skull4A) ein stark erhöhter monokliner Phasenanteil von 45,1(4) m.-% zu beobachten ist, der in der Mitte des Kristalls ein Minimum von 6,0(3) m.-% erfährt und zur Sinterkruste hin wieder auf 12,3(2) m.-% ansteigt (Tab. 4.3). Diese Ergebnisse legen die Erklärung nahe, dass am oberen und unteren Bereich des Kristalls ein unterschiedlicher Grad der Reoxidation stattgefunden haben muss, der zusätzlich zum Ausbau des kompletten als Zirkoniumnitrid eingesetzten Stickstoffs, zu einer verringerten Stabilisierung der tetragonalen Modifikation führte. Aufgrund dieses Ergebnisses ist davon auszugehen, dass der Restsauerstoff im Stickstoff, der direkt an die Schmelze geführt wurde, zu hoch war und eine partielle Reoxidation der entstandenen Kristalle besonders im Randbereich eingetreten ist. Eine schematische Darstellung des beobachteten Effektes ist in Abbildung 4.11 gegeben. Der eingesetzte Wasserstoffgehalt im Formiergasgemisch war während des Versuches nicht in der Lage den Sauerstoffpartialdruck auf ein Mindestmaß zu reduzieren, das nicht zu einer Reoxidation der entstandenen Kristalle führt.

Da der genaue Einfluss des im Formiergas enthaltenen Wasserstoffs auf den Stickstoffeinbau und die Reoxidation der entstehenden Kristalle durch Restsauerstoff während der Versuche bisher nicht genau bestimmt werden konnte, wurde ein Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch mit einem Formiergasgemisch durchgeführt, das einen erhöhten Wasserstoffgehalt enthielt.

Tab. 4.3: Übersicht der Phasenanteile und Stickstoffgehalte der Proben Skull4A und Skull4B.

Probe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	N-Gehalt / m.-%
Skull4A1	45,1(4)	54,9(4)	0,00(1)
Skull4A2	31,6(3)	68,4(4)	0,01(1)
Skull4A3	25,3(4)	74,7(5)	0,02(2)
Skull4A4	13,2(4)	86,8(5)	0,02(1)
Skull4A5	6,0(3)	94,0(6)	0,01(1)
Skull4A6	12,3(2)	87,7(5)	0,01(1)
Skull4B	25,1(11)	74,9(11)	0,02(1)

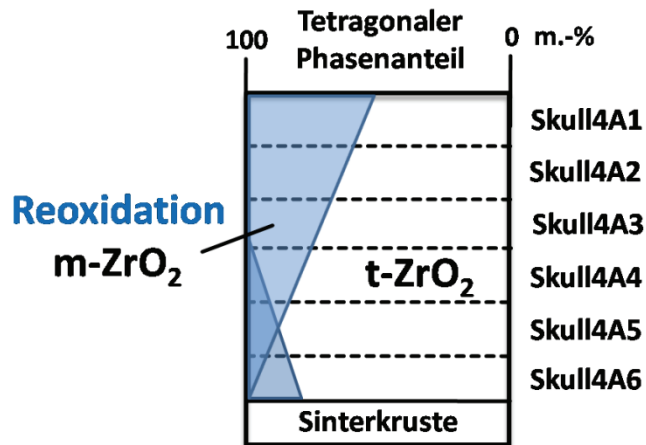


Abb. 4.11: Schematische Darstellung der monoklinen und tetragonalen Phasenanteile der Probe Skull4A in Abhängigkeit von der Reoxidation.

4.2.1.5. Versuch Skull5

Bei diesem Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch wurde ein $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Reaktionsgemenge der chemischen Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,94}$ unter einem Formiergasgemisch mit erhöhtem Wasserstoffgehalt ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 90:10 V.-%) eingesetzt. Dieser Versuch wurde zum besseren Verständnis des Einflusses des in der Reaktionsgasatmosphäre enthaltenen Wasserstoffs auf den in den entstehenden Kristallen resultierenden Stickstoffgehalt durchgeführt.

Bei dem Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch entstanden homogene schwarze und metallisch glänzende Kristalle (Abb. 4.12). Der innere, obere Bereich des Skulls zeigte eine orange Farbe (Abb. 4.13).

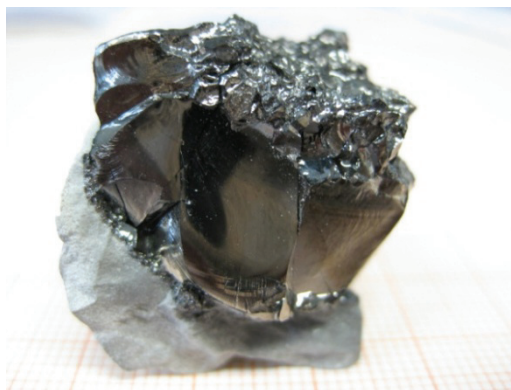


Abb. 4.12: Entstandener schwarz-glänzender Kristall mit Sinterkruste während des Reaktions-Skull-Schmelzens eines $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gemenges unter Formiergasatmosphäre ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 90:10 V.-%).

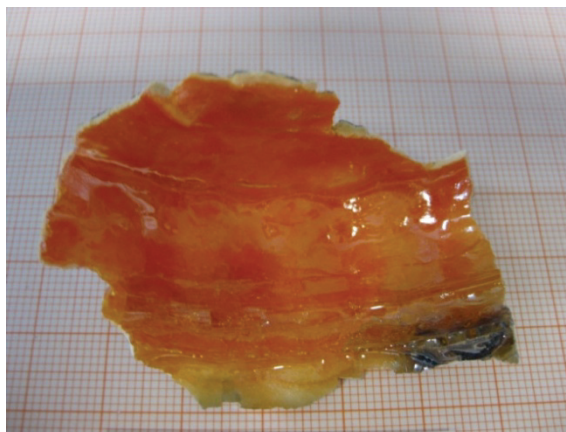


Abb. 4.13: Entstandener orangefarbener oberer, innerer Skull während des Reaktions-Skull-Schmelzens eines $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gemenges unter Formiergasatmosphäre ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 90:10 V.-%).

Die röntgenfluoreszenzspektroskopische Untersuchung der entstandenen Kristalle ergab eine chemische Zusammensetzung von $(\text{Zr},\text{Hf})_{0,888(3)}\text{Y}_{0,112(1)}\text{O}_{1,944-\delta}$. Eine Übersicht der untersuchten Scheiben eines Kristalls und deren Bezeichnung sind in Abbildung 4.14 gegeben. Die Scheiben wurden pulverröntgenographisch mit anschließender Rietveld-Verfeinerung und elementaranalytisch hinsichtlich des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes untersucht.

Skull5A
Skull5B
Skull5C
Skull5D
Skull5E
Skull5F
Skull5G
Skull5H
Sinterkruste

Abb. 4.14: Übersicht der Probenbezeichnungen des untersuchten Kristalls (Skull5).

Der Stickstoffgehalt in allen Proben beträgt Null, wobei jedoch Unterschiede in den Röntgenpulverbeugungsdiagrammen zu erkennen sind. Die schwarze Farbe der Kristalle resultiert demnach aus der Reduktion des Zirconiums bei gleichzeitiger Entstehung von Anionenleerstellen, die zu einer Stabilisierung der höhersymmetrischen Modifikationen des Zirconiumdioxids führen. Der eingesetzte Yttriumgehalt führt normalerweise ausschließlich zur Stabilisierung der tetragonalen Modifikation. Bei den pulverröntgenographischen Untersuchungen ist erkenntlich, dass die Beugungsprofile der Proben Skull5G und Skull5H keine eindeutige tetragonale Aufspaltung zeigen. Dies lässt qualitativ auf eine vollständige

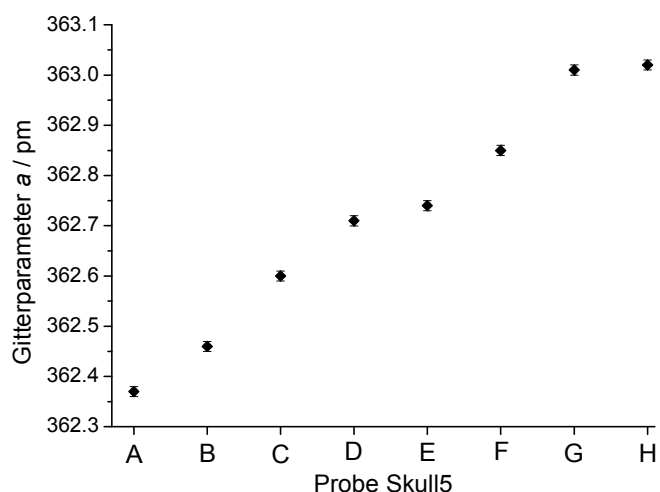
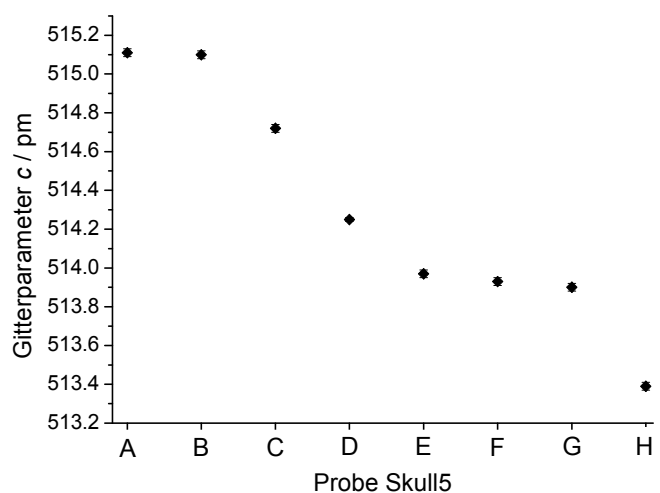
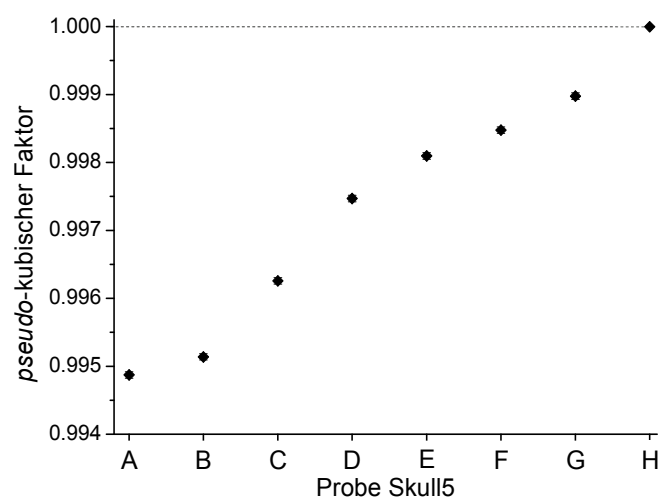
kubische Stabilisierung schließen. Dieser Sachverhalt wurde durch Rietveld-Verfeinerungen an den einzelnen Beugungsdiagrammen quantitativ untersucht. Die Anpassungen wurden mit einem tetragonal verzerrten bzw. kubischen Zirkoniumdioxid-Strukturmodell durchgeführt und im Falle der tetragonalen Anpassung der *pseudo*-kubische Faktor $\frac{\sqrt{2}a}{c}$ ermittelt, der bei einer kubischen Metrik einen Wert von Eins annimmt (Tab. 4.4). Weitere ausgewählte numerische Werte und graphische Ergebnisse der Verfeinerungen sind im Anhang gegeben.

Tab. 4.4: Übersicht der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung an Skull5 mit Sauerstoffgehalten.

Probe	a / pm	c / pm	<i>pseudo</i> - kubischer Faktor	O-Gehalt / m.-%
Skull5A	362,37(1)	515,11(2)	0,9949(1)	24,3(4)
Skull5B	362,46(1)	515,10(2)	0,9951(1)	24,6(4)
Skull5C	362,60(1)	514,72(2)	0,9963(1)	24,7(4)
Skull5D	362,71(1)	514,25(1)	0,9975(1)	24,7(4)
Skull5E	362,74(1)	513,97(2)	0,9981(1)	24,3(4)
Skull5F	362,85(1)	513,93(2)	0,9985(1)	24,7(4)
Skull5G	363,01(1)	513,90(2)	0,9990(1)	24,1(4)
Skull5H	363,02(1)	513,39(2)	1,0000(*)	23,0(3)
Skull5Orange	362,26(2)	515,44(2)	0,9939(1)	24,3(4)

* Probe wurde mit kubischem ZrO_2 -Strukturmodell angepasst.

Anhand der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen lässt sich sagen, dass der Kristall zur Sinterkruste hin vollständig kubisch stabilisiert vorliegt (Skull5H), während im oberen Bereich eine tetragonale Stabilisierung zu beobachten ist (Skull5A bis G). Das Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5H wurde im Vergleich zu allen anderen Diagrammen mit einem kubischen Zirkoniumdioxid-Strukturmodell angepasst, da diese Anpassung in diesem Fall zu wesentlich besseren Residualwerten führte. Die Probe Skull5G konnte nicht, wie vorher rein qualitativ angenommen, als vollständig kubisch stabilisiert identifiziert werden, da die Anpassung mit dem tetragonalen Strukturmodell im Vergleich zur Anpassung mit dem kubischen Strukturmodell zu besseren Residualwerten führte. Die tetragonale Verzerrung des Kristalls ist zum Inneren des Skulls hin stärker ausgeprägt und äußert sich in größer werdenden Abweichungen des *pseudo*-kubischen Faktors vom Wert Eins. In den Abbildungen 4.15 bis 4.17 sind der Verlauf der Gitterparameter a und c , sowie des *pseudo*-kubischen Faktors dargestellt.


Abb. 4.15: Verlauf des Gitterparameters a innerhalb der Probe Skull5.

Abb. 4.16: Verlauf des Gitterparameters c innerhalb der Probe Skull5.

Abb. 4.17: Verlauf des $pseudo$ -kubischen Faktors innerhalb der Probe Skull5.

Innerhalb des Kristalls kann eine Vergrößerung des Gitterparameters c bei gleichzeitiger Verkleinerung des Gitterparameters a hin zur Sinterkruste erkannt werden. Der Wert des Gitterparameters $a_{tetr.}$ in der tetragonalen Aufstellung der Probe Skull5H wurde aus dem Gitterparameter $a_{kub.}$ der kubischen Anpassung, der dann zum Gitterparameter $c_{tetr.}$ in der tetragonalen Aufstellung wird, über eine Division mit $\sqrt{2}$ berechnet. Dieser Sachverhalt folgt aus der geometrischen Betrachtung der Transformation der kubischen in eine tetragonale Elementarzelle. Die Sauerstoffgehalte der tetragonal verzerrten Bereiche des untersuchten Kristalls stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein, wobei der Wert für den kubisch vollstabilisierten Bereich signifikant kleiner ist (Tab. 4.4). Daraus resultiert, dass die kubische Modifikation in diesem Bereich des Kristalls durch die Entstehung von Anionenleerstellen stabilisiert wurde, die durch die Reduktion des Zirkoniumdioxids mit Wasserstoff entstanden sind. Die folgende Defektgleichung veranschaulicht diesen Zusammenhang (Gl. 4.4):



Aufgrund des Auftretens dieser starken Reduktion im äußeren Bereich des Skulls kann davon ausgegangen werden, dass der in der Formiergasatmosphäre enthaltene Wasserstoff für die Reduktion verantwortlich ist und im Inneren des Skulls während des Reaktions-Skull-Schmelzens einen geringeren Partialdruck hat. Daraus resultiert ein geringerer Grad der Reduktion bei den im Innern des Skulls entstehenden Kristallen, wobei jedoch auch beachtet werden sollte, dass es sich bei der Reduktion um eine partialdruckabhängige Gleichgewichtsreaktion handelt. Sollte während des Reaktions-Skull-Schmelzens kein weiterer Wasserstoff in das Innere des Skulls und kein Wasserdampf heraus gelangen, so würde sich ein Gleichgewichtszustand bei der oben beschriebenen Reaktion einstellen (Konzentrationen des $\text{Zr}_{\text{Zr}}^{\times}$ und $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ werden hierbei als annähernd konstant angesehen und die Gleichgewichtskonstante K'_p gezogen, Gl. 4.5):

$$K'_p = \frac{c[\text{Zr}'_{\text{Zr}}]^2 \cdot c[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] \cdot p[\text{H}_2\text{O}]}{p[\text{H}_2]} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Die Einstellung dieses Gleichgewichtes hätte zur Folge, dass eine im Vergleich zum äußeren Bereich eintretende Reduktion geringer ausfällt. Im äußeren Bereich kann der entstehende Wasserdampf-Partialdruck wesentlich geringer angenommen werden, da das umliegende Reaktionsvolumen ungefähr 1 m^3 beträgt und dadurch das Gleichgewicht stärker auf die

Seite der Reduktion des Zr^{4+} und der damit verbundenen Leerstellenbildung verschoben wird. Die orange Schicht im oberen Bereich des Skulls (Skull5Orange) konnte mittels Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen als tetragonal stabilisiertes Zirkoniumdioxid identifiziert werden. Die Farbe resultiert höchstwahrscheinlich aus einer sehr geringen Reduktion des Zirkoniumdioxids, die sich durch den bestimmten *pseudo*-kubischen Faktor und den Sauerstoffgehalt belegen lässt.

Auffällig bei diesem Versuch ist die Tatsache, dass kein Stickstoff in die entstandenen Kristalle eingebaut wurde. Dies muss auf den Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes im Reaktionsgasgemisch zurückgeführt werden, der dem Stickstoffeinbau offensichtlich entgegenwirkt. Diese Hinderung kann entweder aus Effekten innerhalb der Kristalle und/oder an der Oberfläche resultieren. Die Oberflächenreaktion an den Kristallen, die zu einer Hinderung des Stickstoffeinbaus führen würde, kann folgendermaßen diskutiert werden. Der eingesetzte hohe Wasserstoffpartialdruck führt zu einer erhöhten Physi- und Chemisorption des Wasserstoffs, die gegenüber denen des Stickstoffs erheblich erhöht sind. Daraus folgt, dass der Stickstoff an der Oberfläche des entstandenen Kristalls keinen Platz für eine Reaktion zur Verfügung hat und dadurch kein Stickstoff eingebaut werden konnte. Aus strukturemischer Sicht könnte eine hohe Anionenleerstellenkonzentration dem Stickstoffeinbau entgegenwirken, da resultierende Defektcluster und Leerstellenanordnungen zu einer Erniedrigung der Stickstoff-Diffusion führen. Bei den im Kristall vorliegenden geringen Leerstellenkonzentrationen kann dieser Effekt für die Erklärung des fehlenden Stickstoffeinbaus unberücksichtigt bleiben. Anscheinend ist der Effekt der Oberflächensättigung mit Wasserstoff bzw. Wasser entscheidend. Allgemein sollte angemerkt werden, dass *in situ*-Untersuchungen während des Reaktions-Skull-Schmelzens annähernd unmöglich sind, da bei den Versuchen Temperaturen um 3000°C herrschen und der Skull während des Versuches zur Wahrung der Prozessstabilität nicht aufgebrochen werden sollte. Dies schließt eine Gasanalytik direkt im Inneren des Skulls während des Prozesses aus.

Anhand des Versuches konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Wasserstoffanteil im Reaktionsgasgemisch zu einer verstärkten Reduktion des Zirkoniumdioxids führt, die zusätzlich zur Kationensubstitution unterhalb der kubischen Vollstabilisierung zu dieser führen kann. Der hohe Anteil an Wasserstoff im Reaktionsgasgemisch wirkt sich jedoch stark

nachteilig auf den Stickstoffeinbau aus, der in diesem Versuch Null betrug. Dies ist wahrscheinlich durch eine Konkurrenzreaktion an der Oberfläche der entstehenden Kristalle bedingt. In weiterführenden Versuchen soll der Wasserstoffgehalt des Reaktionsgases empirisch so eingestellt werden, dass er dem Stickstoffeinbau nicht entgegen wirkt und dennoch der Restsauerstoffpartialdruck im Inneren des Kristallzüchtungsbehälters signifikant reduziert werden kann.

4.2.1.6. Versuch Skull6

Bei diesem Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch wurde ein $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gemenge der chemischen Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ unter einer Formiergasatmosphäre mit verringertem Wasserstoffgehalt ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 94:6 V.-%) im Vergleich zum vorherigen Versuch verwendet.

Bei dem Versuch wurde ein bräunlich bis gelber, inhomogener Skull erhalten (Abb. 4.18) in dem unterschiedliche Kristalle enthalten waren (Abb. 4.19).



Abb. 4.18: Erhaltener Skull des Versuchs Skull6.



Abb. 4.19: Erhaltene braun-violette trübe Kristalle mit Sinterkruste (links) und braun-violetter klarer Kristall (rechts).

Die elementaranalytische Untersuchung mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie ergab die chemische Zusammensetzung $(\text{Zr,Hf})_{0,916(7)}\text{Y}_{0,084(7)}\text{O}_{1,958(4)}$, die innerhalb der untersuchten Proben im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ist. Es wurden zwei Kristalle röntgenographisch untersucht und die erhaltenen Beugungsdiagramme mittels Rietveld-Verfeinerung angepasst, wobei ein kompletter, trüber Kristall (Skull6A) und ein senkrecht zur Wachstumsrichtung in Teilen gesägter klarer Kristall (Skull6B, Abb. 4.20) verwendet wurden. Bei allen Proben konnte eine Stabilisierung der tetragonalen Phase erkannt werden. Bei dem untersuchten kompletten, trüben Kristall (Skull6A) konnte ein monokliner Phasenanteil von 20,2(4) m.-% bei einem Stickstoff-Gehalt von 0,06 m.-% bestimmt werden. Der monokline Phasenanteil resultiert aus einem unvollständigen Umsatz des eingesetzten Yttriumoxids im Bereich der Sinterkruste. Bei dem in Teilen untersuchten klaren Kristall konnte im Vergleich zum trüben Kristall eine vollständige tetragonale Stabilisierung beobachtet werden, bei der die tetragonale Verzerrung zur Sinterkruste hin leicht abnimmt (Tab. 4.5). Es konnte in diesem Kristall kein Stickstoffeinbau bestimmt werden.

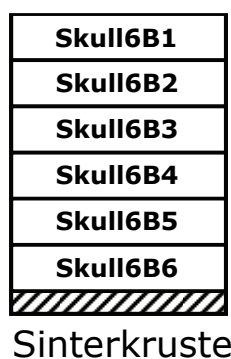


Abb. 4.20: Übersicht der Probenbezeichnungen der untersuchten Kristalls (Skull6B).

Tab. 4.5: Übersicht ausgewählter Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung, *pseudo*-kubischer Faktor und Stickstoffgehalt (Skull6B).

Probe	a / pm	c / pm	<i>pseudo</i> - kubischer Faktor	N-Gehalt / m.-%
Skull6B1	361,47(1)	516,58(2)	0,9896(1)	0,00(1)
Skull6B2	361,41(1)	516,43(2)	0,9897(1)	0,00(1)
Skull6B3	361,46(1)	516,76(2)	0,9892(1)	0,01(1)
Skull6B4	361,53(2)	516,77(3)	0,9894(1)	0,00(1)
Skull6B5	361,46(1)	516,36(1)	0,9900(1)	0,00(1)
Skull6B6	361,96(1)	516,60(2)	0,9909(1)	0,00(1)

Bei diesem Versuch konnte beobachtet werden, dass der verringerte Wasserstoff-Gehalt im Reaktionsgasgemisch ebenfalls nicht zu einem hohen Stickstoffeinbau in den entstandenen Kristallen geführt hat. Die untersuchten Kristalle sind entsprechend der Substitution mit 4 mol-% Y_2O_3 tetragonal stabilisiert, während der monokline Phasenanteil im Randbereich des komplett untersuchten Kristalls Skull6A auftrat. Dies resultiert aus einem nicht vollständigen Umsatz der eingesetzten Edukte in diesem Bereich. Die tetragonale Verzerrung des Kristalls Skull6B nahm, wie bereits im vorherigen Versuch beobachtet, zu Sinterkruste hin ab und resultiert aus der Reduktion des Kristalls durch Wasserstoff bzw. den niedrigen Sauerstoffpartialdruck der eingesetzten Gasatmosphäre und der dadurch bedingten Entstehung von Anionenleerstellen. Aufgrund der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Reduktion durch Wasserstoff eine Konkurrenzreaktion zum Stickstoffeinbau darstellen kann, in diesem Versuch aber beobachtet werden konnte, dass der eingesetzte Stickstoffpartialdruck nicht ausreichte um einen Stickstoffeinbau in die resultierenden Kristalle zu realisieren. Dementsprechend wurde in weiterführenden Versuchen der Stickstoff-Einbau in Abhängigkeit vom eingesetzten Zirkoniumnitrid als zusätzliche Stickstoffquelle zur Erhöhung des Stickstoffpartialdruckes direkt im Skull untersucht. Hierbei lag das Augenmerk auf einer vollständigen kubischen Stabilisierung der darzustellenden Kristalle.

4.2.1.7. Versuch Skull7

Bei diesem Versuch wurde ein $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrN}$ -Reaktionsgemenge der chemischen Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{N}_{0,10}\text{O}_{1,76}$ unter Formiergasatmosphäre ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 94:6 V.-%) bei dem Reaktions-Skull-Schmelzen eingesetzt. Der Versuch diente der Überprüfung des Stickstoffeinbaus in die entstehenden Kristalle in Abhängigkeit vom eingesetzten Zirkoniumnitrid-Anteil.

Bei dem Versuch konnten schwarze homogene Kristalle erhalten werden, die an der Oberfläche eine goldene $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ -Schicht aufwiesen (Abb. 4.21). An der Sinterkruste konnte eine Veränderung der Farbe des eingesetzten Eduktgemenges von grau nach weiß beobachtet werden. Es wurden zwei komplette Kristalle untersucht (Skull7A und Skull7D), die einen Stickstoffgehalt von 0,58(3) bzw. 0,43(3) m.-% aufwiesen. Der Stickstoffgehalt in diesen Proben ist wesentlich höher als der Stickstoffgehalt, der in den vorherigen Versuchen

realisiert werden konnte, jedoch geringer als der theoretisch im Eduktgemenge eingesetzte Stickstoffgehalt von 1,16 m.-%. Die Kristalle konnten röntgenographisch als tetragonal stabilisiertes Zirkoniumdioxid identifiziert werden. Der Stickstoffgehalt in der weißen Sinterkruste beträgt 0,97(1) m.-% und konnte röntgenographisch ebenfalls als tetragonal stabilisiertes Zirkoniumdioxid identifiziert werden (Skull7B), wobei die graue Sinterkruste als vollständig kubisch stabilisiertes Zirkoniumdioxid mit einem unvollständigen Umsatz des eingesetzten Zirkoniumnitrids und einem Stickstoffgehalt von 3,11(2) m.-% identifiziert werden konnte. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Reaktionsbedingungen im Inneren des Reaktionsbehälters ausreichen um theoretisch eine vollständige kubische Stabilisierung des eingesetzten Reaktionsgemenges mit Stickstoff zu realisieren. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die Temperatur der Schmelze bzw. der entstehenden Kristalle und die physikalisch-chemischen Eigenschaften des eingesetzten Stickstoffs sowie die Reaktionsdauer nicht zu vollständig kubisch stabilisierten Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen führten.



Abb. 4.21: Erhaltene Kristallsäulen mit Sinterkruste und Zwischenschicht (Skull7).

Skull7E1
Skull7E2
Skull7E3
Skull7E4
Skull7E5
Skull7E6


Sinterkruste

Abb. 4.22: Übersicht der Probenbezeichnungen des untersuchten Kristalls (Skull7E).

Die elementaranalytische und röntgenographische Untersuchung eines Kristalls (Skull7E, Abb. 4.22) zeigt einen Verlauf des Stickstoffgehaltes innerhalb des Kristalls. Hierbei kann beobachtet werden, dass der Stickstoffgehalt zum Inneren des Skulls hin abnimmt. Der Stickstoffgehalt und die röntgenographischen Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 4.6 gegeben. Der *pseudo*-kubische Faktor zeigt, dass eine stärkere tetragonale Verzerrung mit einem geringeren Stickstoffgehalt einhergeht. Dieser Effekt konnte schon in den vorherigen Versuchen beobachtet werden und unterstützt die Theorie der Stabilisierung höhersymmetrischer Modifikationen im Zirkoniumdioxid-System durch Ko-Substitutionen mit Yttrium und Stickstoff.

Tab. 4.6: Übersicht ausgewählter Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung, *pseudo*-kubischer Faktor und Stickstoffgehalt.

Probe	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>pseudo</i> - kubischer Faktor	N-Gehalt / m.-%
Skull7E1	361,65(1)	515,69(1)	0,9918	0,29(3)
Skull7E2	361,57(1)	515,56(1)	0,9918	0,31(1)
Skull7E3	361,66(1)	515,50(1)	0,9922	0,33(3)
Skull7E4	362,07(1)	515,82(2)	0,9927	0,38(2)
Skull7E5	361,88(1)	515,22(2)	0,9933	0,41(2)
Skull7E6	361,91(1)	515,32(1)	0,9932	0,41(6)

Da der Stickstoffgehalt zum Inneren des Skulls hin abnimmt, ist davon auszugehen, dass die Temperatur der Schmelze und die Dauer der Reaktionsführung bzw. der Kristallzüchtung einen entscheidenden Einfluss auf den in den resultierenden Kristallen enthaltenen Stickstoffgehalt haben. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen wurde ein weiterführender Versuch vorgenommen, der mit einer wesentlich geringeren Dauer der Kristallzüchtung realisiert werden sollte.

4.2.1.8. Versuch Skull8

Bei diesem Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch wurde ein $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrN}$ -Gemenge der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{N}_{0,12}\text{O}_{1,72}$ unter Formiergasatmosphäre ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 95:5 V.-%) eingesetzt. Dieser Versuch diente der Überprüfung, inwiefern sich eine kürzere Reaktionsdauer bzw. schnellere Kristallzüchtungsgeschwindigkeit auf den Stickstoffgehalt in den resultierenden Kristallen auswirkt.



Abb. 4.23: Resultierender Skull des Reaktions-Skull-Schmelzens von $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{N}_{0,12}\text{O}_{1,72}$ unter Formiergasatmosphäre (Skull8).

Bei dem Versuch wurden schwarze Kristalle erhalten, die an der Oberfläche eine goldene $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ -Schicht aufwiesen (Abb. 4.23). Das Eduktgemenge im Bereich der Sinterkruste hatte seine graue Farbe nicht verändert (Skull8H). Die elementaranalytischen und röntgenographischen Untersuchungen der erhaltenen Kristalle (Skull8A-G, I1 und 2) aus unterschiedlichen Bereichen des Skulls zeigen durchweg eine tetragonale Stabilisierung. Zusätzlich zur tetragonal stabilisierten Zirkoniumdioxid-Phase kann Zirkoniumnitrid in den Proben nachgewiesen werden. Der in den Proben bestimmte Stickstoffgehalt liegt jedoch unterhalb des eingesetzten Gehalts des Eduktgemenges, der 1,38(8) m.-% betrug. In Tabelle 4.7 sind die Phasenanteile der tetragonalen Zirkoniumdioxid-Phase und des Zirkoniumnitrids, sowie die Stickstoffgehalte angegeben.

Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass die höheren Stickstoffgehalte in den untersuchten Proben mit einem erhöhten ZrN -Phasenanteil einhergehen. Die bestimmten Stickstoffgehalte liegen jedoch unterhalb des anfänglich eingesetzten Gehaltes, obwohl das Zirkoniumnitrid nicht vollständig mit den entstandenen Kristallen reagierte. Dieser Sachverhalt führt zu der Annahme, dass bei einem vollständigen Umsatz des eingesetzten Zirkoniumnitrids der Stickstoffgehalt in den resultierenden Kristallen weiter reduziert werden würde. Eine vergleichende Betrachtung mit der Probe der Sinterkruste (Skull8H), die einen ZrN -Phasenanteil von 12,3(2) m.-% aufweist, zeigt, dass das Aufschmelzen während des Reaktions-Skull-Schmelzens zu einem verstärkten Stickstoff-Ausbau führt. Dieser Effekt konnte bei allen bisher durchgeführten Versuchen beobachtet werden und resultiert wahrscheinlich aus verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Stickstoffs

bzw. des Zirkoniumnitrids. Zum einen kann die Löslichkeit des Stickstoffs in der Schmelze angeführt werden, die bei Temperaturen um 2800°C sehr gering ist. Zum anderen trat die partielle thermische Zersetzung des eingesetzten Zirkoniumnitrids zu elementarem Zirkonium und molekularem Stickstoff während des Versuches auf, bevor der Schmelzpunkt des Zirkoniumnitrids von 2985°C erreicht werden konnte. Die nur teilweise Zersetzung des Zirkoniumnitrids kann auf die verringerte Reaktionszeit zurückgeführt werden und wird in vollständiger Form bei längeren Reaktionszeiten beobachtet. Das entstehende metallische Zirkonium reagiert nach der Zersetzung des Zirkoniumnitrids mit dem $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gemeinde zu einem Mischkristall der entsprechenden Zusammensetzung und der vorher abgegebene Stickstoff kann danach bei den extrem hohen Temperaturen im Inneren des Skulls nur mit der äußeren Schicht der entstandenen Kristalle zu einer $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ -Schicht reagieren, die eine weitere Stickstoff-Diffusion in den Kristall stark behindert.^[60] Diese Effekte erklären, warum die Stickstoffgehalte der untersuchten Proben aus kühleren Bereichen während des Skull-Schmelzens wesentlich höher als die aus heißen Bereichen sind. Beispielhaft kann hier die graue Sinterkruste des Versuches Skull7 angegeben werden, die einen Stickstoffgehalt von 3,11(2) m.-% enthält und sich im kühleren Bereich des Tiegels während des Schmelzens befand.

Tab. 4.7: Übersicht der Phasenanteile und Stickstoffgehalte mit *pseudo*-kubischem Faktor einzelner ausgewählter Proben (Skull8).

Probe	Phasenanteil / m.-%		Stickstoffgehalt	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor
	t-ZrO ₂	ZrN	m.-%	
Skull8A	91,6(4)	8,4(1)	0,73(2)	0,9900(1)
Skull8B	91,2(5)	8,8(2)	0,92(1)	0,9900(1)
Skull8C	92,8(5)	7,2(2)	0,57(5)	0,9898(1)
Skull8D	91,8(4)	8,2(1)	0,73(1)	0,9900(1)
Skull8E	94,4(5)	5,6(2)	0,57(1)	0,9897(1)
Skull8F	94,0(5)	6,0(2)	0,51(5)	0,9899(1)
Skull8G	94,4(7)	5,6(2)	0,55(1)	0,9896(1)
*Skull8H	87,7(4)	12,3(2)	1,35(1)	0,9898(1)
Skull8I1	94,5(9)	5,5(3)	0,56(3)	0,9891(1)
Skull8I2	95,0(6)	5,0(2)	0,47(7)	0,9892(1)

*Skull8H: Keramische Probe der Sinterkruste.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in einem weiteren Versuch vornitridiertes Zirkoniumdioxid als Edukt und zusätzliche Stickstoff-Quelle für das Reaktions-Skull-Schmelzen unter Formiergasatmosphäre mit Yttriumoxid eingesetzt.

4.2.1.9. Versuch Skull9

Bei diesem Reaktions-Skull-Schmelz-Versuch wurde vornitriertes Zirkoniumdioxid (1,50(1) m.-% N), 2 mol-% Yttriumoxid und Zirkoniumnitrid als Reaktionsgemenge unter Formiergasatmosphäre ($\text{N}_2\text{:H}_2$; 95:5 V.-%) eingesetzt ($\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,765}\text{N}_{0,139}$). Der Versuch wurde im Vergleich zum vorherigen Versuch mit vornitriertem Zirkoniumdioxid durchgeführt, um eine zusätzliche Stickstoff-Quelle für die Darstellung der gewünschten kubisch vollstabilisierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle bereitzustellen. Im Gegensatz zum Zirkoniumnitrid, sollte das Zirkoniumnitridoxid eher thermisch stabil sein und aufschmelzen. Entsteht aus dem Nitridoxid während des Versuches eine Schmelze, so sollten Oxid- und Nitridionen in der Schmelze existent sein, die anschließend bei der Kristallisation in die entstehenden Einkristalle eingebaut werden können.

Bei dem Versuch sind im Vergleich zu den vorherigen Versuchen große schwarze Kristalle mit einer teilweisen goldenen $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ -Schicht entstanden (Abb. 4.24). Die Farbe des eingesetzten Eduktgemenges änderte sich in der Nähe der Kristalle von olivgrün nach weiß. Die röntgenfluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Proben ergab eine Zusammensetzung von $(\text{Zr},\text{Hf})_{0,956(16)}\text{Y}_{0,044(3)}(\text{O},\text{N})_{2-\delta}$, die durch die gesamten Proben im Rahmen der Messgenauigkeit konstant ist. Die pulverröntgenographische Untersuchung einer entstandenen in Scheiben gesägten Kristallsäule (Abb. 4.25) mit anschließenden Rietveld-Verfeinerungen für die entsprechenden Bereiche des Kristalls zeigen monokline und tetragonale Zirkoniumdioxid-Phasenanteile (Tab. 4.8).

Anhand der röntgenographischen und elementaranalytischen Ergebnisse ist zu erkennen, dass der monokline Phasenanteil vom Inneren des Skulls hin zur Sinterkruste abnimmt und die Bereiche der Kristallsäule ebenfalls geringer tetragonal verzerrt sind. In der Kristallsäule sind neben der tetragonalen Phase monokline Ausscheidungen enthalten, die durch eine zur Sinterkruste hin höhere Reduktion verstärkt unterdrückt werden. Hierbei ist der enthaltene Stickstoffgehalt jedoch nicht in der Lage, eine vollständige tetragonale Stabilisierung zu gewährleisten. Der eingesetzte Yttriumgehalt führt lediglich zu einer teilweisen tetragonalen Stabilisierung. In diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass auch der Einsatz von vornitriertem Zirkoniumdioxid nicht zu einer Erhöhung des Stickstoffgehalts in den resultierenden Kristallen führt. Die Löslichkeit des Stickstoffs in der Zirkoniumdioxid-

Yttriumoxid-Schmelze als Funktion des Partialdruckes ist entscheidend für einen hohen Stickstoffgehalt in den resultierenden Kristallen. Die entstandene Zr(O,N)-Schicht an der Oberfläche zeigt jedoch die Möglichkeit der Nitridierung der Kristalle, wobei diese Schicht zu einer verminderten Stickstoffdiffusion in die entstandenen Kristalle führt.



Abb. 4.24: Aufsicht des entstandenen Skull (links) und Einkristalle mit Sinterkruste (rechts) des Reaktions-Skull-Schmelz-Versuches von $\text{Zr}(\text{O,N})_{2-\delta}$, ZrN und 2 mol-% Y_2O_3 unter Formiergasatmosphäre ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 95:5 V.-%).

Skull9A
Skull9B
Skull9C
Skull9D
Skull9E
Skull9F
Skull9G
Sinterkruste

Abb. 4.25: Übersicht der Probenbezeichnungen der untersuchten Kristallsäule (Skull9).

Tab. 4.8: Übersicht der Phasenanteile und Stickstoffgehalte mit *pseudo*-kubischem Faktor eines Kristalls (Skull9A).

Probe	Phasenanteil / m.-%		Stickstoffgehalt	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor
	m-ZrO ₂	t-ZrO ₂	m.-%	
Skull9A	68,5(5)	31,5(3)	0,09(2)	0,9856(1)
Skull9B	61,9(5)	38,1(3)	0,11(3)	0,9855(1)
Skull9C	56,0(5)	44,0(3)	0,10(3)	0,9859(1)
Skull9D	49,5(4)	50,5(3)	0,14(4)	0,9860(1)
Skull9E	45,4(5)	54,6(4)	0,17(3)	0,9863(1)
Skull9F	39,4(3)	60,6(4)	0,21(4)	0,9865(1)
Skull9G	21,9(4)	78,1(4)	0,25(6)	0,9877(1)

4.2.2. Zusammenfassung der Reaktions-Skull-Schmelz-Versuche

Bei den unterschiedlichen Reaktions-Skull-Schmelz-Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Phasenzusammensetzungen der resultierenden Kristalle von unterschiedlichen Reaktionsparametern abhängig sind. Hierbei hängt die grundlegende Stabilisierung höhersymmetrischer Zirkoniumdioxid-Modifikationen vom eingesetzten Yttriumgehalt ab. Zusätzlich zu diesem Stabilisationseffekt treten noch weitere Effekte auf, die zur Stabilisierung beitragen. Bei allen Reaktions-Skull-Schmelz-Versuchen wurden Yttriumgehalte eingesetzt, die unterhalb des Gehalts für eine vollständige kubische Stabilisierung lagen. Durch die Reaktions-Skull-Schmelz-Versuche sollten Stickstoffgehalte in den resultierenden Kristallen realisiert werden, die im besten Falle zu vollständig kubisch stabilisierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen führen.

Bei einer Reaktionsführung unter Stickstoff ohne den Einsatz von Zirkoniumnitrid kann in dem Bereich der Proben zur Sinterkruste hin ein verringerter monokliner Phasenanteil im Vergleich zu Bereichen im Inneren des Skulls beobachtet werden (Skull1 und Skull2). Die Verringerung des monoklinen Phasenanteils resultiert vermutlich aus der reduktiven Wirkung des niedrigen Sauerstoffpartialdruckes im verwendeten Stickstoff bei erhöhten Temperaturen und ist in den Randbereichen des Skulls stärker ausgeprägt, da hier, bedingt durch das große umliegende Reaktionsvolumen, der Sauerstoffpartialdruck sehr gering ist. Im Inneren des Skulls stellt sich der Gleichgewichtszustand aufgrund des geringeren Volumens eher zugunsten einer weniger reduzierten Phase ein, da hier der Sauerstoffpartialdruck lokal höher ist. Die Phasenzusammensetzung der entstandenen Probe ist hierbei als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur zu betrachten. Dieser Effekt ist auch bei anderen Übergangsmetalloxiden wie z.B. Vanadium- oder Titanoxiden zu beobachten. Der Einbau von Stickstoff in die resultierenden Kristalle, der ebenfalls zu einer Stabilisierung der höhersymmetrischen Modifikationen führt, kann als weiterer Stabilisierungseffekt angeführt werden. Hierbei konnte beobachtet werden, dass bei der Verwendung von Stickstoff oder Formiergas als Reaktionsgas ohne zusätzliche feste Stickstoffquelle, die resultierenden Stickstoffgehalte in den Kristallen sehr gering sind und in einem Bereich um 0,1 m.-% liegen (Skull1, Skull2 und Skull6). Eine ausreichende Stabilisierung der höhersymmetrischen Phasen der gering Kationen-substituierten Kristalle

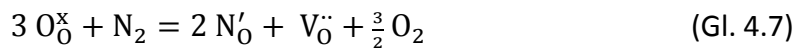
konnte hierbei nicht beobachtet werden. Die Verwendung von Zirkoniumnitrid als zusätzliche, feste Stickstoffquelle führt zu einem wesentlich höheren Stickstoffanteil um 0,6 m.-% und einer zusätzlichen Stabilisierung der höhersymmetrischen Phasen (Skull3, Skull4, Skull7 und Skull8). Es kann hierbei jedoch beobachtet werden, dass bei der Verwendung von Zirkoniumnitrid der Anteil an Stickstoff in der Probe zur Sinterkruste hin immer höher als im Inneren des Skulls ist. Dies kann auf die thermische Zersetzung des eingesetzten Zirkoniumnitrids zurückgeführt werden, die im inneren und heißeren Bereich des Skulls schneller eintritt. Die vorzeitige Zersetzung des Zirkoniumnitrids zu elementarem Zirkonium und molekularem Stickstoff verhindert einen Stickstoffeinbau aus der Schmelze in die resultierenden Kristalle, da durch die vorzeitige thermische Zersetzung keine Nitridionen in der Schmelze vorliegen, die bei der Unterschreitung der Schmelztemperatur in die kristallisierenden Proben eingebaut werden können. Zusätzlich konnte bei dem Einsatz von Zirkoniumnitrid beobachtet werden, dass eine erhöhte Stickstoffaktivität im Inneren des Skulls vorherrscht, die jedoch aufgrund ihrer starken Reaktivität nur zu einer oberflächlichen Reaktion des Zirkoniumdioxids zum Kochsalz-artigen Zirkoniumnitridoxid $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ führt und einer weiteren Stickstoffdiffusion in die resultierenden Kristalle stark entgegenwirkt. Die vollständige Zersetzung des eingesetzten Zirkoniumnitrids vor der Reaktion mit dem Zirkoniumdioxid konnte zwar bei schnellerer Reaktionsführung unterdrückt werden, führte jedoch in einer unvollständigen Reaktion zum Nitridoxid und einem Rest an Zirkoniumnitrid in den entstandenen Kristallen (Skull8). Hierbei ist zu beobachten, dass obwohl nur eine teilweise Zersetzung des Zirkoniumnitrids eingetreten ist, der in den Proben enthaltene Stickstoffgehalt unterhalb des eingesetzten Gehaltes lag. Diese Beobachtung legt die Aussage nahe, dass bei der Reaktionsführung mit Zirkoniumnitrid dessen thermischer Zerfall, der der Reaktion mit dem Zirkoniumdioxid vorgelagerte Reaktionsschritt ist und nicht während des Reaktions-Skull-Schmelzens bei den vorliegenden Bedingungen unterdrückt werden kann. Zusätzlich scheint die Löslichkeit des Stickstoffs in einer Zirkoniumdioxid-Schmelze sehr gering zu sein, wie es für unterschiedliche Gase bei höheren Temperaturen in Flüssigkeiten allgemein bekannt ist und durch den Versuch mit direkter Stickstoff-Versorgung in die Schmelze bestätigt wurde (Skull4). Der Einsatz eines erhöhten Wasserstoffanteils im Reaktionsgasgemisch ohne zusätzliche feste Stickstoffquelle ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 90:10 V.-%) führt zu einer vollständigen Unterdrückung des Stickstoffeinbaus. Die Reaktion mit einem erhöhten Wasserstoffanteil führt neben den beschriebenen Effekten der

Kationen- und Anionensubstitution ebenfalls zu einer Stabilisierung der höhersymmetrischen Zirkoniumdioxid-Phasen. Bei diesem Versuch konnten die erhaltenen Kristalle im Randbereich zur Sinterkruste hin vollständig kubisch stabilisiert werden. Dies resultiert aus der Reduktion des substituierten Zirkoniumdioxids und der dadurch bedingten Entstehung von Anionenleerstellen, die ebenfalls zur Stabilisierung beitragen. Neben den oben beschriebenen stabilisierenden Effekten kann das im Zirkoniumnitrid enthaltene Zirkonium ebenfalls stabilisierend unter der Entstehung von Sauerstoffleerstellen wirken. Hierfür wäre das bei der thermischen Zersetzung entstehende elementare Zirkonium verantwortlich, das bei der Reaktion mit dem Zirkoniumdioxid zu einem mischvalenten und anionendefizitären Kristall führt. Bei einem Aufschmelzen des Zirkoniumnitrids würden formal Zr^{3+} -Ionen und Nitrid-Ionen N^{3-} zur Stabilisierung beitragen. Die folgenden stabilisierenden Effekte durch Bildung von Anionenleerstellen konnten während der Reaktions-Skull-Schmelz-Versuche in unterschiedlichem Maße beobachtet werden. Die unterschiedlichen Reaktionen führen zu einer erhöhten ionischen und/oder elektronischen Leitfähigkeit (Gl. 4.6 bis 4.12).

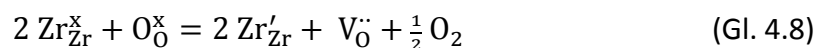
a) Kationensubstitution mit Yttriumsesquioxid



b) Anionensubstitution mit Stickstoff



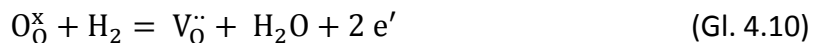
c) Sauerstoffausbau bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken



bzw.



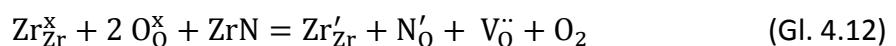
d) Reduktion mit Wasserstoff



e) Reaktion mit elementarem Zirkonium



f) Kationen- und Anionensubstitution mit Zirkoniumnitrid



Bei den durchgeführten Reaktions-Skull-Schmelz-Versuchen konnten vollständig tetragonal stabilisierte Yttrium-substituierte Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,88}\text{N}_{0,05}$ dargestellt werden. Der enthaltene Stickstoffgehalt entspricht einer Anionensubstitution von 2,5 %. Bei der Reaktion mit einem erhöhten Wasserstoffgehalt im Formiergas ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 90:10 V.-%) entstanden Yttrium-substituierte Zirkoniumdioxid-Kristalle der Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,888(3)}\text{Y}_{0,112(1)}\text{O}_{1,944-\delta}$, die zusätzlich zu ihrer tetragonalen, eine kubische Stabilisierung im Randbereich aufwiesen.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass das im Rahmen dieser Arbeit eingeführte Reaktions-Skull-Verfahren grundlegend verwendet werden kann, um Reaktionsgemenge während der Einkristallzüchtung zur Reaktion zu bringen und gleichzeitig Reaktionen der entstehenden Kristalle mit der Gasatmosphäre zu gewährleisten. Das Verfahren kann somit auch auf weitere Systeme erweitert werden und ermöglicht eine Vielzahl an möglichen Reaktionen bei gleichzeitiger Züchtung von Einkristallen.

4.2.3. Konzept zur Darstellung kubisch stabilisierter gering Yttrium-substituierter Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle

Da bei den durchgeführten Reaktions-Skull-Schmelz-Versuchen keine vollständig kubisch stabilisierten, gering Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle gezüchtet werden konnten, wurde die Darstellung der gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Kristalle und die Nitridierungsreaktion in zwei voneinander separaten Reaktionsschritten durchgeführt. Zuerst wurden die gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Kristalle mittels des Skull-Schmelz-Verfahrens dargestellt und anschließend nachträglich nitridiert. Für die Darstellung der gering Kationen-substituierten Zirkoniumdioxid-Kristalle wurden unterschiedliche Yttriumoxid-Gehalte von 2, 3, 4 und 6 mol-% eingesetzt. Die erhaltenen Proben wurden röntgenographisch und elementaranalytisch untersucht. Die direkte Nitridierung erfolgte unter 1,02 bar Stickstoff in einer Vakuumsinteranlage bei 1500°C für 4 und 6 Stunden. Die nitridierten Kristalle wurden abermals röntgenographisch und elementaranalytisch untersucht. Ziel dieser Versuchsreihe war es, den Yttrium-Anteil bei einem hohen Stickstoff-Gehalt möglichst gering zu halten und kubisch vollstabilisierte Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle darzustellen, die eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit

aufweisen. Die resultierende Leitfähigkeit sollte mittels Impedanzspektroskopie bestimmt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurden von Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. Janek des Physikalisch-Chemischen Instituts der Justus-Liebig Universität Gießen durchgeführt.

4.2.3.1. Das Skulls-Schmelz-Verfahren zur Darstellung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristalle

Die Skull-Schmelz-Versuche zur Darstellung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristalle wurden mit den entsprechenden stöchiometrischen Zusammensetzungen an Luft in der Skull-Schmelz-Anlage durchgeführt. Bei den Versuchen konnte beobachtet werden, dass geringe Substitutionsgehalte an Yttriumoxid zu einer verringerten Stabilität der Schmelze im angelegten elektromagnetischen Feld im Vergleich zum Einsatz hochsubstituierter Gemenge führten. Hierbei konnte ebenfalls bemerkt werden, dass die Zündung und das Ankoppeln der entstehenden Schmelze an das angelegte elektromagnetische Feld Schwierigkeiten aufwiesen. Zur Behebung dieser Probleme waren mehrere Versuche notwendig und im Falle des 2 mol-% Y_2O_3 substituierten Zirkoniumdioxid-Gemenge musste im oberen Zündbereich ein kleiner Anteil an Zirkoniumnitrid ZrN und ein Gemenge mit einem leicht erhöhten Yttriumoxid-Anteil der stöchiometrischen Zusammensetzung $Zr_{0,90}Y_{0,10}O_{1,95}$ eingesetzt werden. Im Folgenden werden die resultierenden Skulls und Kristalle bei den Skull-Schmelz-Versuchen mit 2, 3, 4 und 6 mol-% Y_2O_3 in ZrO_2 besprochen (Erklärung der Probenbezeichnung TZP: tetragonal zirconia polycrystal).

- 2 mol-% Y_2O_3 in ZrO_2 - $Zr_{0,96}Y_{0,04}O_{1,98}$ (2TZP)

Bei dem Skull-Schmelz-Versuch des Gemenges der Zusammensetzung $Zr_{0,96}Y_{0,04}O_{1,98}$ sind farblose und trübe Kristalle mit Brüchen entstanden (Abb. 4.26). Die Dimensionen der entstandenen Kristallsäulen betragen ungefähr 2,5 mm x 2,5 mm x 5,0 mm und sind für eine impedanzspektroskopische Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit ausreichend. Es können bei dem erhaltenen Skull mehrere unterschiedliche Bereiche erkannt werden, bei denen verschiedene Kristallisationseffekte aufgetreten sind. Im untersten Bereich des Skulls ist die Sinterkruste zu erkennen, die während des Skull-Schmelz-Versuches nicht

aufgeschmolzen wurde. Darüber befinden sich die gewünschten Kristallsäulen, die durch Kristallwachstum und Kristallkeimselektion während der Züchtung unter definierter Ziehgeschwindigkeit entstanden sind. Zwischen diesem und dem obersten kristallinen Bereich ist eine unregelmäßig kristallisierte Schicht zu erkennen, die Zwischenschicht. Die Zwischenschicht resultiert aus dem Aufeinandertreffen der beiden entgegengesetzt laufenden Wachstumsrichtungen der Kristalle des oberen und unteren kristallinen Bereiches und dem Unterschied in der Kristallgröße. In der oberen kristallinen Schicht kristallisieren die Kristalle von oben nach unten. Dies ist dadurch bedingt, dass oberhalb der entstandenen Schmelze ein hoher Temperaturverlust durch Wärmestrahlung auftritt, der zur Kristallisation der Schmelze an der Phasengrenze zur umgebenen Gasatmosphäre führt.



Abb. 4.26: Skull mit Sinterkruste, Zwischenschicht und Kristallsäulen des Versuches 2TZP ($\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{1,98}$).

Die röntgenfluoreszenzspektroskopische Untersuchung der erhaltenen Kristallsäulen ergibt eine chemische Zusammensetzung von $\text{Zr}_{0,956(2)}\text{Y}_{0,044(4)}\text{O}_{1,979(2)}$, die bei allen Proben konstant ist. Die pulverröntgenographische Untersuchung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung zeigt einen monoklinen und tetragonalen Phasenanteil in den entstandenen Kristallsäulen und entspricht der erwarteten Phasenzusammensetzung bei gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxiden. Der monokline Phasenanteil beträgt hier 49,0(9) m.-% und der tetragonale Phasenanteil 51,0(7) m.-% mit einem *pseudo*-kubischen Faktor von 0,9860, der eine starke tetragonale Verzerrung aufzeigt (Tab. 4.9).

- 3 mol-% Y_2O_3 in ZrO_2 - $\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ (3TZP)

Bei dem Skull-Schmelz-Versuch des Gemenges der Stöchiometrie $\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ sind farblose und trübe Kristalle mit Brüchen entstanden (Abb. 4.27). Die Dimensionen der Kristalle betragen ungefähr 4 mm x 4 mm x 5 mm. Die röntgenfluoreszenzspektroskopische Untersuchung der erhaltenen Kristallsäulen ergibt eine chemische Zusammensetzung von $\text{Zr}_{0,944(7)}\text{Y}_{0,056(7)}\text{O}_{1,972(4)}$, die bei allen Proben konstant ist. Die pulverröntgenographische Untersuchung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung zeigt einen monoklinen und tetragonalen Phasenanteil in den entstandenen Kristallsäulen und entspricht der erwarteten Phasenzusammensetzung bei gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxiden. Der monokline Phasenanteil beträgt hier 28,6(8) m.-% und der tetragonale Phasenanteil 71,4(7) m.-% mit einem *pseudo*-kubischen Faktor von 0,9875, der eine starke tetragonale Verzerrung aufzeigt (Tab. 4.9).



Abb. 4.27: Kristallsäulen des Versuches 3TZP mit Zwischenschicht ($\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$).

- 4 mol-% Y_2O_3 in ZrO_2 - $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ (4TZP)

Bei dem Skull-Schmelz-Versuch des Gemenges der Stöchiometrie $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ sind farblose und trübe Kristalle ohne Brüche entstanden (Abb. 4.28). Die Dimensionen der Kristalle betragen ungefähr 8 mm x 8 mm x 10 mm. Die röntgenfluoreszenzspektroskopische Untersuchung der erhaltenen Kristallsäulen ergibt eine chemische Zusammensetzung von $\text{Zr}_{0,916(7)}\text{Y}_{0,084(7)}\text{O}_{1,958(4)}$, die bei allen Proben konstant ist. Die pulverröntgenographische Untersuchung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung zeigt ausschließlich einen tetragonalen Phasenanteil in den entstandenen Kristallsäulen und entspricht der erwarteten Phasenzusammensetzung bei gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxiden. Der *pseudo*-kubische Faktor hat einen Wert von 0,9909 (Tab. 4.9).



Abb. 4.28: Kristallsäulen mit Sinterkruste des Versuches 4TZP ($\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$).

- 6 mol-% Y_2O_3 in ZrO_2 - $\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,94}$ (6TZP)

Bei dem Skull-Schmelz-Versuch des Gemenges der Stöchiometrie $\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,94}$ sind farblose und klare Kristalle mit wenigen Brüchen entstanden (Abb. 4.29). Die Dimensionen der Kristalle betragen ungefähr 7 mm x 7 mm x 8 mm. Die röntgenfluoreszenzspektroskopische Untersuchung der erhaltenen Kristallsäulen ergibt eine chemische Zusammensetzung von $\text{Zr}_{0,873(7)}\text{Y}_{0,127(6)}\text{O}_{1,937(4)}$, die bei allen Proben konstant ist. Die pulverröntgenographische Untersuchung mit anschließender Rietveld-Verfeinerung zeigt ausschließlich einen tetragonalen Phasenanteil in den entstandenen Kristallsäulen und entspricht der erwarteten Phasenzusammensetzung bei gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxiden. Der *pseudo*-kubische Faktor hat einen Wert von 0,9959 (Tab. 4.9).



Abb. 4.29: Skull mit Sinterkruste, Zwischenschicht und Kristallsäulen des Versuches 6TZP ($\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,94}$).

Tab. 4.9: Ausgewählte Ergebnisse von Rietveld-Verfeinerungen an den gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Kristallen.

Probe	2TZP	3TZP	4TZP	6TZP
Phasenanteil m-ZrO ₂ <i>P2₁/c</i>	49,0(9)	28,6(8)	0,0	0,0
<i>a</i> / pm	516,80(3)	517,14(4)	---	---
<i>b</i> / pm	519,39(4)	519,03(4)	---	---
<i>c</i> / pm	532,46(4)	532,25(4)	---	---
β / °	98,727(4)	98,522(6)	---	---
Phasenanteil t-ZrO ₂ <i>P4₂/nmc</i>	51,0(7)	71,4(7)	100	100
<i>a</i> / pm	360,73(3)	360,94(2)	361,26(3)	362,44(2)
<i>c</i> / pm	517,38(5)	516,89(4)	515,58(5)	514,69(3)
<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9860(1)	0,9875(1)	0,9909(1)	0,9959(1)

Bei den Versuchen ist ein klarer Verlauf der Phasenanteile und der tetragonalen Verzerrung der entstandenen Kristallsäulen zu erkennen. Bei Yttriumoxid-Anteilen unterhalb von 4 mol-% sind monokline Phasenanteile enthalten, die bei Anteilen von 4 und 6 mol-% verschwinden. Der *pseudo*-kubische Faktor, der den Grad der tetragonalen Verzerrung angibt, wächst mit steigendem Yttrium-Gehalt wie erwartet an und zeigt eine geringere tetragonale Verzerrung auf. Dies resultiert aus einem zunehmend größer werdenden Gitterparameter *a* bei gleichzeitiger Verringerung des Gitterparameters *c*. Im Folgenden sind der Verlauf der Phasenanteile (Abb. 4.30), der Gitterparameter und des *pseudo*-kubischen Faktors graphisch dargestellt (Abb. 4.31). In Tabelle 4.9 sind ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen angegeben.

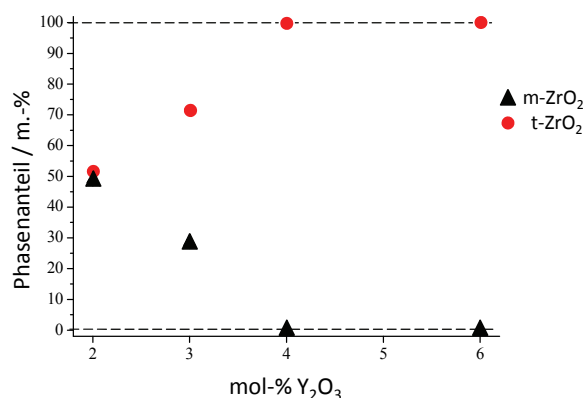


Abb. 4.30: Verlauf des monoklinen und tetragonalen Phasenanteils der gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Kristalle.

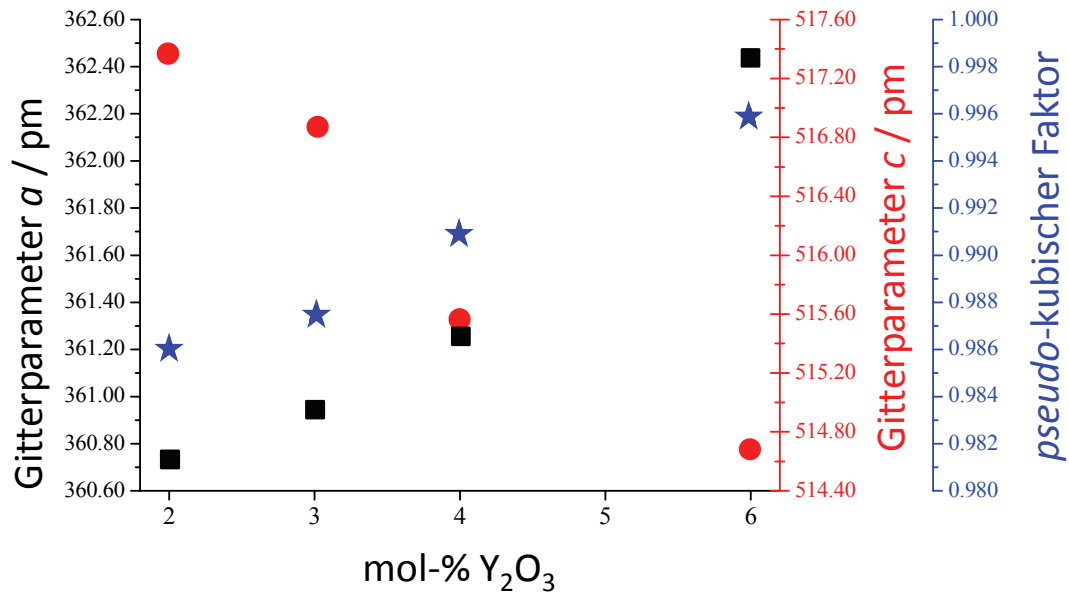


Abb. 4.31: Verlauf der Gitterparameter a und c sowie des $pseudo$ -kubischen Faktors der gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Kristalle.

4.2.3.2. Nachträgliche Nitridierung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristalle

Die dargestellten gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Proben (2, 3, 4 und 6TZP) wurden nachträglich für 4 und 6 Stunden bei 1500°C unter 1,02 bar Stickstoff nitridiert. Die farblosen Kristalle wiesen nach der Nitridierung eine rot-goldene Schicht an der Oberfläche auf, die in früheren Versuchen als Kochsalz-artige $Zr(O,N,C)$ -Schicht identifiziert werden konnte.^[60] Unterhalb dieser Schicht zeigten die Proben eine schwarze Farbe (Abb. 4.32).



Abb. 4.32: Gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristall vor (links) sowie nach der Nitridierung bei geringen Temperaturen (Mitte, ohne $Zr(O,N,C)$ -Schicht) und hohen Temperaturen (rechts, mit $Zr(O,N,C)$ -Schicht).

Die nach der Nitridierung erhaltenen Kristalle wurden pulverröntgenographisch mit anschließenden Rietveld-Verfeinerungen und elementaranalytisch hinsichtlich ihres Stickstoffgehalts untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt:

Die Nitridierungsreaktionen für 4 h bei 1500°C haben zu einem Stickstoffeinbau im Bereich von 1,45(1) bis 2,36(8) m.-% geführt. Hierbei ist keine eindeutige Abhängigkeit des eingebauten Stickstoffgehalts vom Yttrium-Anteil in den Kristallen zu erkennen. Bei der 2 mol-% Y_2O_3 -Probe (2TZP:N4h) ist nach der Nitridierungsreaktion noch ein monokliner Phasenanteil von 5,4(4) m.-% zu beobachten, während der überwiegende Teil kubisch vollstabilisiert mit einem Phasenanteil von 63,1(23) m.-% vorliegt. Der restliche Phasenanteil von 31,6(16) m.-% ist tetragonal mit einem *pseudo*-kubischen Faktor von 0,9891(1) stabilisiert. Der Stickstoffgehalt der Probe beträgt 1,45(1) m.-% und führt zu einer theoretischen Summenformel von „ $\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,791}\text{N}_{0,126}$ “, bei der der prozentuale Stickstoffanteil im Anionengitter 6,3 % beträgt. Die weiteren drei Kristalle (3, 4 und 6TZP:N4h) sind nach der Nitridierung vollständig kubisch stabilisiert. Die Anpassungen in einem tetragonalen Strukturmodell führten zu Konvergenzproblemen bei der Anpassung der Gitterparameter.

Bei den Nitridierungsreaktionen für 6 h bei 1500°C konnte ein Stickstoffeinbau im Bereich von 2,25(6) bis 2,55(10) m.-% bestimmt werden. Unter Beachtung der Stickstoffgehalte kann davon ausgegangen werden, dass ein Wert von ungefähr 2,55 m.-% dem Maximum des Stickstoffeinbaus bei 1500°C, 6 Stunden und 1,02 bar Stickstoff entspricht, wobei der Maximalgehalt offensichtlich mit einem erhöhten Yttrium-Gehalt verringert wird. Es konnte in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass der maximale Stickstoffgehalt in Kationen-substituierten Zirkoniumdioxiden neben dem Stickstoff- und Sauerstoffpartialdruck sowie der Temperatur von der Art und dem Gehalt des Kations abhängig ist.^[16] Höhere Temperaturen würden zu einer verstärkten Bildung der Kochsalz-artigen $\text{Zr}(\text{O},\text{N},\text{C})$ -Schicht führen, die einer weiteren Nitridierung des Kationen-substituierten Zirkoniumdioxids stark entgegenwirkt. Hierbei sei angemerkt, dass es sich bei der Nitridierung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, die in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Stickstoff- sowie Sauerstoffpartialdruck zu einer definierten Bildung der $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ -Schicht und einem Stickstoffprofil in der Probe führt. Durch ein Entfernen der gebildeten $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ -Schicht und einer weiteren thermischen Behandlung unter Stickstoff können die Stickstoff-Gehalte in

den Proben weiter erhöht werden. Diese Reaktion ist vergleichbar mit dem nochmaligen Mahlen von keramischen Proben zur Erhöhung der Phasenreinheit vor einer weiteren thermischen Behandlung. Abbildung 4.33 veranschaulicht dieses Phänomen.

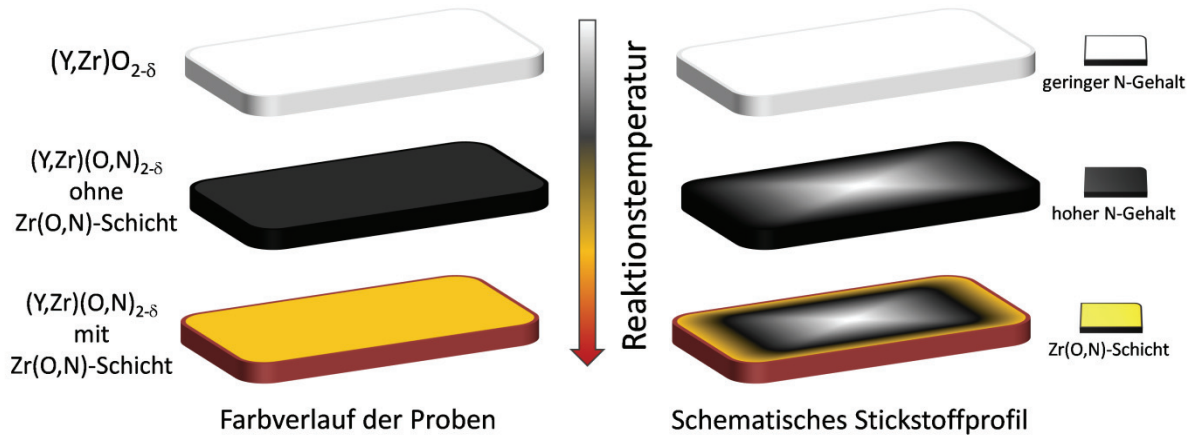


Abb. 4.33: Schematische Darstellung des Farbverlaufs und des Stickstoffprofils der Proben in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Die 2 mol-% Y_2O_3 -Probe (2TZP:N6h) konnte als fast vollständig kubisch stabilisiert identifiziert werden, wobei jedoch eine nähere Betrachtung des kubischen (311)-Reflexes eine Schulter (links) zeigt, die dem (103)-Reflex der tetragonalen Modifikation zugeordnet werden kann (Abb. 4.34). Die strukturelle Verfeinerung mit einer kubischen und tetragonalen Modifikation zur Bestimmung der Phasenanteile konnte nur durchgeführt werden, indem die bestimmten Profil- und Gitterparameter der tetragonalen Phase von Probe 2TZP:N4h verwendet und nicht während der Anpassung verfeinert wurden. Es konnte lediglich der Skalierungsfaktor, der maßgeblich für die Berechnung der Phasenanteile verantwortlich ist, angepasst werden. Das Ergebnis der Anpassung führt zu einem tetragonalen Phasenanteil von ungefähr 3,4 m.-%. Zur Unterdrückung dieses restlichen tetragonalen Phasenanteils wurde die Kochsalz-artige $\text{Zr}(\text{O},\text{N},\text{C})$ -Schicht entfernt und die Probe nochmals für 1 Stunde bei 1500°C und 1,05 bar N_2 nitridiert (2TZP:N6+1h). Die elementaranalytische Bestimmung des Stickstoffgehaltes und die pulverröntgenographische Untersuchung zeigen, dass ein leicht erhöhter Stickstoffgehalt von 2,59(3) m.-% in der nachbehandelten Probe enthalten ist und kubisch vollstabilisiertes Yttrium-substituiertes Zirkoniumnitridoxid mit einem Gitterparameter $a = 511,31(4)$ pm vorliegt (Abb. 4.35).

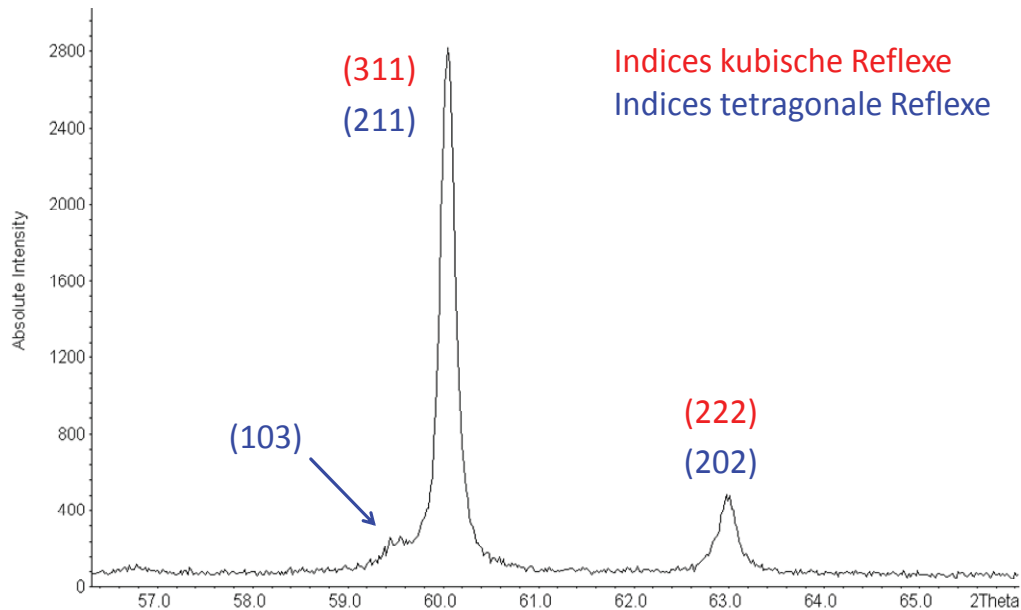


Abb. 4.34: Ausschnitt des Röntgenpulverbeugungsdiagramms von 2TZP:N6h mit den Indices der Reflexe der kubischen (rot) und tetragonalen (blau) Phasen.

Die weiteren nitridierten Kristalle mit 3, 4 und 6 mol-% Y_2O_3 (3, 4, und 6TZP:N6h) konnten als vollständig kubisch stabilisiertes Yttrium-substituiertes Zirkoniumnitridoxid identifiziert werden. Ein Vergleich des kubischen Gitterparameters a im Verhältnis zum Yttrium- und Stickstoff-Gehalt zeigt, dass mit einem steigenden Yttrium-Gehalt der Gitterparameter a und dementsprechend das Elementarzellenvolumen größer wird (Abb. 4.36). Höhere Stickstoff-Gehalte führen bei geringen Yttrium-Gehalten zu einer Verkleinerung des Gitterparameters a , wobei bei den Proben mit 4 mol-% Y_2O_3 eine Anomalie im Verlauf zu erkennen ist, die darauf zurückgeführt werden kann, dass 4 mol-% Y_2O_3 im oxidischen Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid gerade ausreichen, um die tetragonale Modifikation zu stabilisieren.^[16] Dies führt in diesem Grenzbereich zu einem nichtlinearen Verlauf des Gitterparameters in Abhängigkeit vom Yttrium- und Stickstoff-Gehalt. Anhand des Stickstoff-Gehalts von 1,78(10) m.-% der Probe 4TZP:N4h kann ebenfalls gezeigt werden, dass in diesem Bereich eine verminderter Anteil an Stickstoff unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei 3TZP:N4h (2,19(2) m.-%) und 6TZP:N4h (2,36(8) m.-%) eingebaut werden konnte. Eine Übersicht der bestimmten Phasenanteile und Gitterparameter sowie die bestimmten Stickstoffgehalte mit entsprechender Summenformel aller nitridierten Proben sind in den Tabellen 4.10 bis 4.12 gegeben.

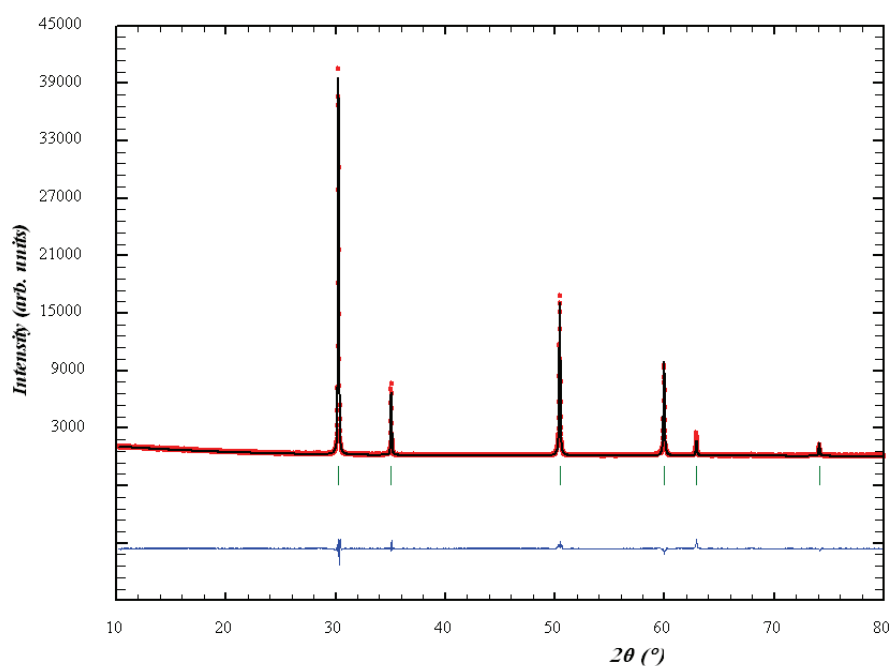


Abb. 4.35: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 2TZP:N6+1h ($\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,646}\text{N}_{0,223}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

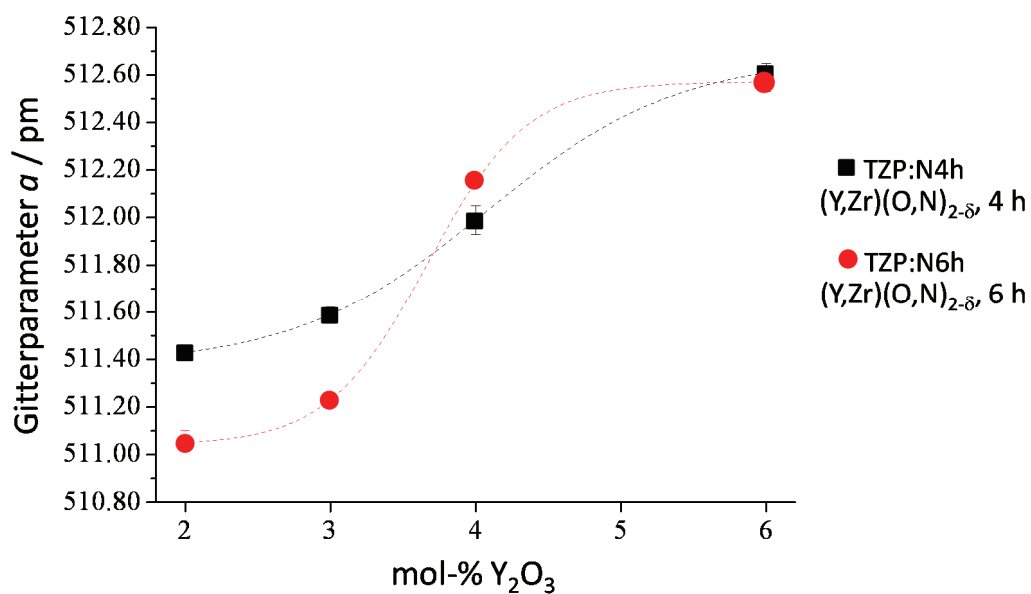


Abb. 4.36: Verlauf des Gitterparameters a der nitridoxidischen Proben TZP:N4h und TZP:N6h als Funktion des Yttrium-Gehalts mit den theoretischen Verläufen einer sigmodalen Anpassung.

Tab. 4.10: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung, Stickstoffgehalt und Summenformel der Probe 2TZP:N4h.

Probe	2TZP:N4h	Phase		
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$
1,45(1) m.-% N $Zr_{0,960}Y_{0,040}O_{1,791}N_{0,126}$	Anteil / m.-%	5,4(4)	31,6(16)	63,1(23)
	a / pm	517,8(2)	361,33(3)	511,43(2)
	b / pm	519,7(2)	361,33(3)	511,43(2)
	c / pm	529,4(2)	516,64(4)	511,43(2)
	β / °	98,22(2)	90	90
	<i>pseudo</i> - kubischer Faktor	0,9891(1)		

Tab. 4.11: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen, Stickstoffgehalte und Summenformeln der Proben TZP:N4h.

Probe	2TZP:N4h	3TZP:N4h	4TZP:N4h	6TZP:N4h
N-Gehalt / m.-%	1,45(1)	2,19(2)	1,78(10)	2,36(8)
N-Gehalt / Anion-%	6,3(1)	9,5(1)	7,7(4)	10,1(3)
Summenformel	$Zr_{0,960}Y_{0,040}O_{1,791}N_{0,126}$	$Zr_{0,940}Y_{0,060}O_{1,687}N_{0,189}$	$Zr_{0,920}Y_{0,080}O_{1,730}N_{0,154}$	$Zr_{0,880}Y_{0,120}O_{1,637}N_{0,202}$
Phasenanteil k- ZrO_2 $Fm\bar{3}m$	63,1(23)*	100	100	100
a / pm	511,43(2)	511,59(3)	511,99(6)	512,61(4)

* Restliche Phasenanteile in Tabelle 4.10.

Tab. 4.12: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen, Stickstoffgehalte und Summenformeln der Proben TZP:N6h.

Probe	2TZP:N6h	3TZP:N6h	4TZP:N6h	6TZP:N6h
N-Gehalt / m.-%	2,55(10)	2,51(10)	2,51(2)	2,25(6)
N-Gehalt / Anion-%	11,0(4)	10,8(4)	10,8(1)	9,7(3)
Summenformel	$Zr_{0,960}Y_{0,040}O_{1,651}N_{0,220}$	$Zr_{0,940}Y_{0,060}O_{1,646}N_{0,216}$	$Zr_{0,920}Y_{0,080}O_{1,637}N_{0,215}$	$Zr_{0,880}Y_{0,120}O_{1,651}N_{0,193}$
a / pm	511,05(5)	511,23(3)	512,15(3)	512,57(4)

Bei den Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Darstellung von gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxiden über das Skull-Schmelz-Verfahren und die nachträgliche Nitridierung der erhaltenen Proben zu den gewünschten vollständig kubisch stabilisierten Zirkoniumnitridoxiden führten. Hierbei liegt der Yttriumoxid-Gehalt mit 2 mol-% weit unter dem erforderlichen Gehalt für eine kubische Vollstabilisierung. Der zusätzlich eingebaute

Stickstoff führt bei den Kristallen zur Stabilisierung der kubischen Zirkoniumdioxid-Modifikation. Es konnte hiermit bestätigt werden, dass die stabilisierenden Effekte der Kationen- und Anionen-Substitution additiv sind. Bei den Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen konnte ein maximaler Stickstoffeinbau von 2,59(3) m.-% erreicht werden, der bei 2 mol-% Y_2O_3 (2TZP:N6+1h) in der chemischen Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,646}\text{N}_{0,223}$ resultiert. Dies entspricht einem Stickstoffanteil von 11,2(4) Anionen-%. Bei den 4 mol-% Y_2O_3 substituierten Kristallen konnte eine Anomalie im Verlauf des Gitterparameters beobachtet werden, die vermutlich durch strukturelle Effekte bei der Stabilisierung der tetragonalen Modifikation mit dem minimalen erforderlichen Gehalt an Yttriumoxid bedingt ist. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Stickstoffgehalt in den Kristallen bei einer definierten Reaktionstemperatur von der Reaktionsdauer abhängig ist und ein Maximum erfährt, das vom Stickstoffdiffusionsprofil abhängig ist. In Abbildung 4.37 sind zusammenfassend ausgewählte Ergebnisse dieser Versuchsreihe graphisch dargestellt. Die Werte für 8 mol-% sind der Literatur entnommen.^[16]

Es wurden von den erhaltenen nitridoxidischen Proben ausgewählte Einkristalle in weiterführenden Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie hinsichtlich ihrer elektrischen Gesamtleitfähigkeit untersucht. Ziel der nachträglichen Nitridierung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristalle war ein möglichst hoher Stickstoffgehalt in den Proben bei gleichzeitiger kubischer Vollstabilisierung zu realisieren, wobei die Kristalle eine hohe gemischte N/O-Leitfähigkeit aufweisen sollten. Da die Leitfähigkeit im System Y-Zr-N-O von der Leerstellenkonzentration abhängig ist, mussten die Proben vor der Nitridierung, der daraus resultierenden Entstehung von Anionenleerstellen und der einhergehenden Stabilisierung der kubischen Modifikation, einen möglichst geringen Anionenleerstellenanteil aufweisen. Dieses Ziel konnte im Rahmen dieser Arbeit realisiert werden und sollte zu einer hohen gemischten N/O-Leitfähigkeit in den dargestellten Kristallen führen. Die Darstellung nitridoxidischer Einkristalle wurde aufgrund der Möglichkeit zur besseren impedanzspektroskopischen Bestimmung der Volumenleitfähigkeitseigenschaften angestrebt und im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich realisiert.

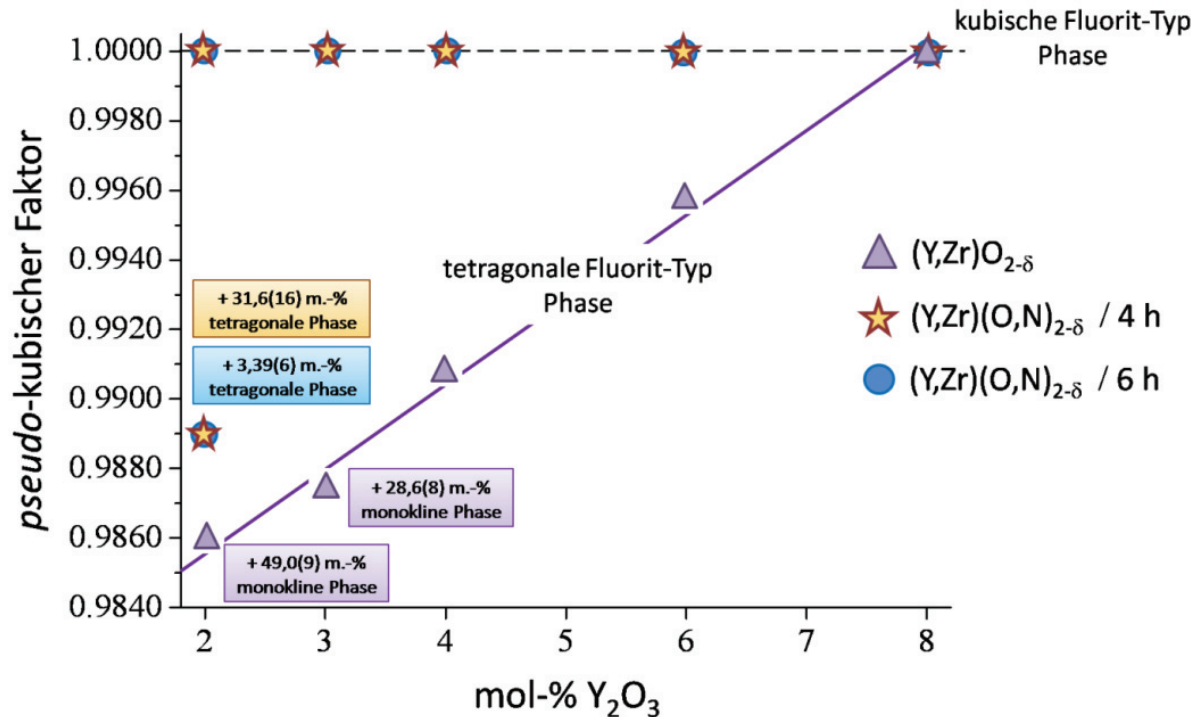


Abb. 4.37: Graphische Darstellung ausgewählter Ergebnisse der nachträglichen Nitridierung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristalle (Probe 2PSZN4h enthält zusätzlich 5,4(4) m.-% monoklinen Phasenanteil).

4.2.3.3. Nachträgliche Nitridierung von kubisch vollstabilisierten Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Einkristallen

Im Vorfeld zu den oben dargestellten Arbeiten wurden Nitridierungsreaktionen an kommerziell erworbenen 9,5 mol-% Yttriumoxid Y_2O_3 substituierten Zirkoniumdioxid-Einkristallen ($Y_{0,174}Zr_{0,826}O_{1,913}$) der kristallographischen Orientierungen (111) und (100) durchgeführt (Crystec GmbH, Berlin, Deutschland). Die Einkristalle wurden vom Hersteller über das Skull-Schmelz-Verfahren dargestellt, kristallographisch orientiert und entsprechend gesägt. Die Kristallscheiben der Dimensionen 10 mm x 10 mm x 1 mm wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten unter 1,02 bar Stickstoffatmosphäre nitridiert. Die erhaltenen Kristalle wurden elementaranalytisch hinsichtlich ihres Stickstoffgehalts und röntgenographisch hinsichtlich der kristallographischen Identität untersucht.

Die klaren und farblosen Kristalle änderten nach der Nitridierungsreaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ihre Farbe nach schwarz oder rot-gold (Abb. 4.38). Bei

höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten entstand eine rot-goldene $\text{Zr}(\text{O},\text{N},\text{C})$ -Schicht mit Kochsalz-Struktur an der Oberfläche der Kristalle, während bei geringen Temperaturen und Reaktionszeiten diese Schichtbildung nicht beobachtet wurde. Vor den röntgenographischen und elementaranalytischen Untersuchungen sowie den Bestimmungen der Leitfähigkeiten wurde die $\text{Zr}(\text{O},\text{N},\text{C})$ -Schicht durch Schleifen entfernt. Bei dem Schleifprozess kam es bei Proben mit einer starken $\text{Zr}(\text{O},\text{N},\text{C})$ -Schicht zu einem Brechen der Kristalle, das durch eine hohe mechanische Spannung zwischen der Kochsalz-Struktur der Zirkoniumnitrid-Schicht und der Fluorit-Struktur des substituierten Zirkoniumnitridoxids bedingt ist.^[60] Alle Kristalle konnten wie erwartet nach der Reaktion pulver-röntgenographisch als kubisch vollstabilisiertes Yttrium-substituiertes Zirkoniumnitridoxid identifiziert werden. Die Stickstoffgehalte in den Kristallen lagen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen in einem Bereich von 0,18(1) m.-% bis 1,70(3) m.-%. Hohe Reaktionstemperaturen und -zeiten führten zu einem erhöhten Stickstoffeinbau.

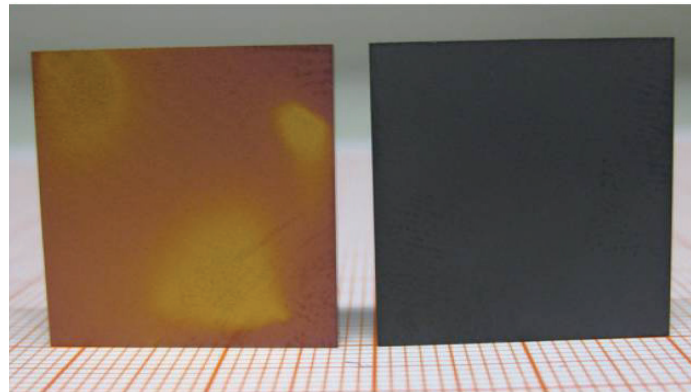


Abb. 4.38: Erhaltene Einkristallscheiben nach den Nitridierungsreaktionen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (links: hohe Temperatur; rechts: tiefe Temperatur).

4.2.4. Leitfähigkeitsmessungen an nitridierten, kubisch vollstabilisierten Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Einkristallen

Die elektrischen Gesamtleitfähigkeiten der im vorherigen Abschnitt (4.2.2.3) erhaltenen 9,5YSZ:N-Einkristalle mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten wurden mittels Impedanzspektroskopie und die elektronischen Teilleitfähigkeiten mit Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen an Ionenblockierenden Elektroden bestimmt. Die Impedanzspektroskopie wurde von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Janek am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig Universität in Gießen, die Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Wiemhöfer am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen-Wilhelms-Universität in Münster durchgeführt.

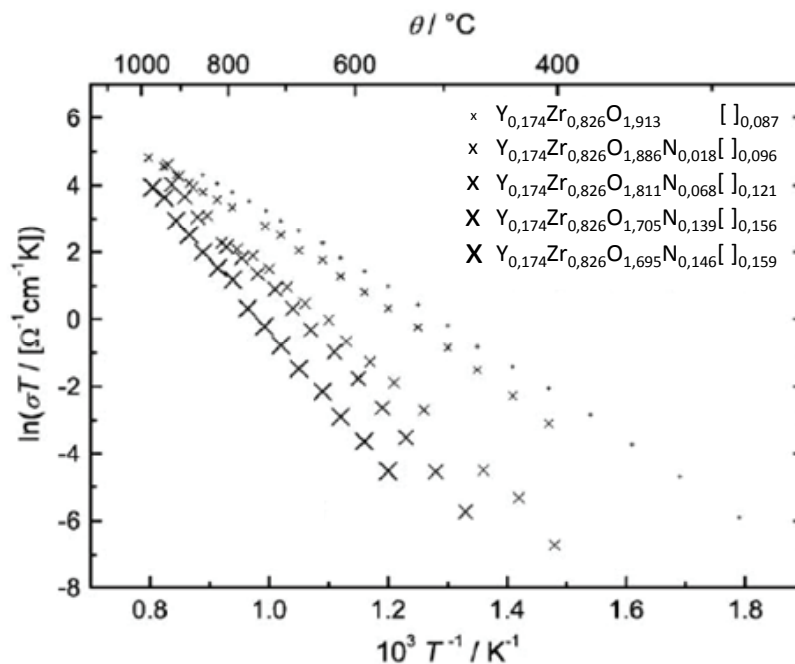


Abb. 4.39: Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeiten der YSZ:N-Einkristalle der kristallographischen Orientierung (111) und 9,5YSZ mit (100) Orientierung (Daten aus [56,57])

Die vollständigen Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen und Messbedingungen sind ausführlich in den entsprechenden Veröffentlichungen zu den hier dargestellten Ergebnissen gegeben.^[56,57] In den Arrhenius-Auftragungen der Gesamtleitfähigkeiten aus den Impedanzmessungen (Abb. 4.39 und 4.40) ist eindeutig zu erkennen, dass im Temperaturbereich von 400°C bis 1000°C die Gesamtleitfähigkeit mit steigendem Stickstoffgehalt abnimmt. Dieses

Verhalten ist zu erwarten, da durch den Stickstoffeinbau zusätzliche Anionenleerstellen entstehen und die Gesamtleerstellenkonzentration sich dadurch weiter vom Optimum (8 mol-% Y_2O_3) der ionischen Leitfähigkeit entfernt (Defektassoziate). Im Temperaturbereich oberhalb von 1000°C ist die Gesamtleitfähigkeit der untersuchten nitridoxidischen Proben höher als die Gesamtleitfähigkeit der Referenzprobe 9,5YSZ.

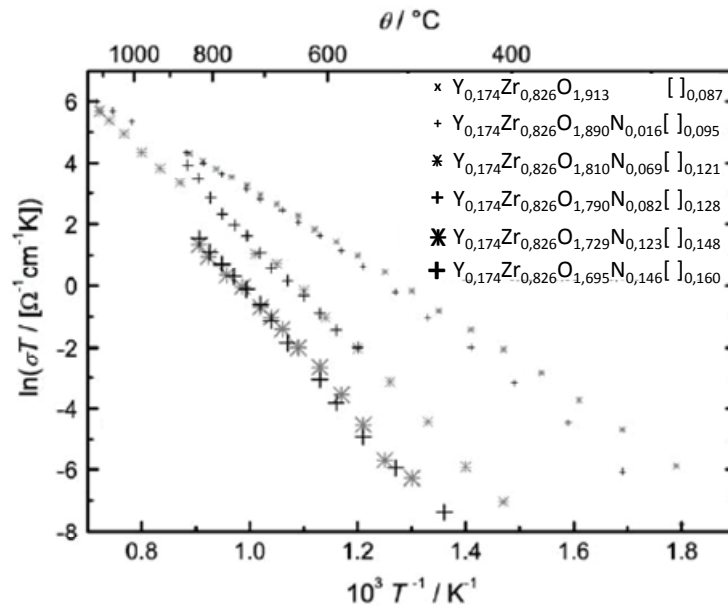


Abb. 4.40: Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeiten der YSZ:N-Einkristalle und des YSZ-Einkristalls der kristallographischen Orientierung (100) (Daten aus [56,57]).

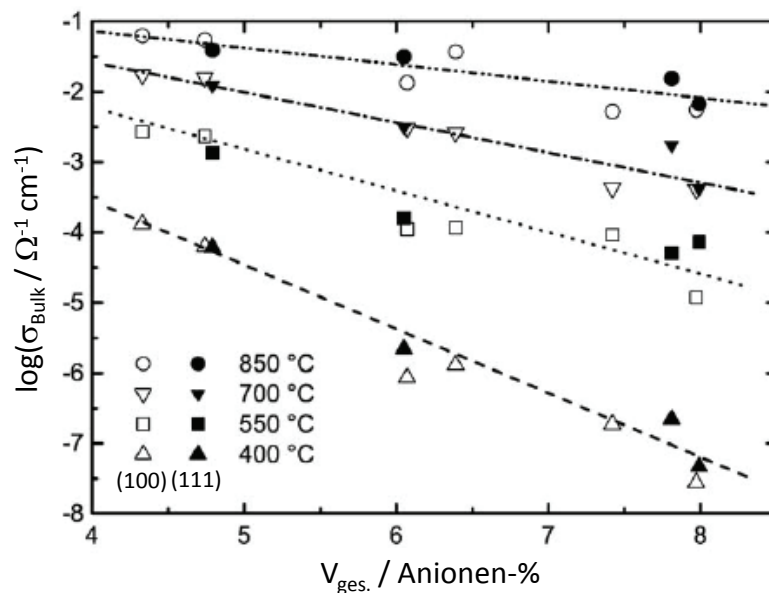


Abb. 4.41: Abhängigkeit der Gesamtvolumenleitfähigkeit der (100)-orientierten YSZ:N- (leere Symbole) und (111)-orientierten YSZ:N-Einkristalle (ausgefüllte Symbole) von der Anionenleerstellenkonzentration V_{ges} (Daten aus [56,57]).

Im Gegensatz zu den Defektassoziaten im reinen Oxid können im Nitridoxid thermodynamisch stabilere Defektassoziate gebildet werden, die aus einer höheren elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung zwischen Nitridion N'_O und einer Leerstelle $V_{\ddot{O}}$ im Vergleich zu dem Oxidion O_O^x resultiert. Dies führt im Temperaturbereich bis 1000°C zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration und dementsprechend der Gesamtleitfähigkeit. Bei hohen Temperaturen können diese Assoziate getrennt werden und es liegen mehr freie Ladungsträger im Festkörper vor, die zu einer erhöhten Gesamtleitfähigkeit im Temperaturbereich oberhalb von 1000°C im Vergleich zum 9,5YSZ führen. Neben den für die ionische Leitfähigkeit notwendigen Anionenleerstellen können in diesem Temperaturbereich die Nitridionen zur Leitfähigkeit beitragen. Hierfür ist jedoch eine hohe Aktivierungsenergie notwendig. Es konnte während der Leitfähigkeitsmessungen unter Vakuum gezeigt werden, dass der Stickstoff bei erhöhten Temperaturen aus den Kristallen ausgebaut und gegen Sauerstoff substituiert wurde. Der geringe Sauerstoffpartialdruck von ungefähr 10^{-4} mbar ist ausreichend um eine Substitution des Stickstoffs gegen Sauerstoff zu ermöglichen. Die Reoxidation der Proben zeigt eindeutig die Nitridionenbeweglichkeit bei hohen Temperaturen und beweist eine Nitrid- neben der Oxidionenleitfähigkeit in Stickstoff-substituierten Zirkoniumdioxiden. Bei den Untersuchungen konnte keine Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von der kristallographischen Orientierung im Rahmen der Messgenauigkeit bestimmt werden, wie es für eine kubische Verbindung zu erwarten ist. In der Auftragung der Gesamtvolumenleitfähigkeit σ_{Bulk} der untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Gesamtleerstellenkonzentration (Abb. 4.41) ist ersichtlich, dass hohe Stickstoff-Anteile, besonders im unteren Temperaturbereich, zu einer erheblichen Reduzierung der Leitfähigkeit σ_{Bulk} führen.

Die Hebb-Wagner-Messungen mit Ionenblockierenden Elektroden zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit zeigten (Abb. 4.42), dass die stickstoffhaltigen Einkristalle unterhalb einer Temperatur von 850°C die gleiche elektronische Leitfähigkeit wie das Stickstoff-freie 9,5YSZ aufwiesen. Oberhalb dieser Temperatur kann eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit bestimmt werden, die bei den Impedanzspektroskopischen Untersuchungen mit einer erhöhten Volumenionenleitfähigkeit einhergehen. Es kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Bereich der Ausbau von Stickstoff stattfindet, der zu

einer Reduktion der untersuchten Probe und somit zu einer erhöhten elektronischen Leitfähigkeit führt. Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt diese Reaktion (Gl. 4.13):



Hierbei sei jedoch angemerkt, dass für die stickstoffhaltigen Proben über den gesamten Temperaturbereich die Überföhrungszahl der Elektronen $t_{\text{e}'}$ nicht oberhalb von 0,004 lag und somit bei der bestimmten Gesamtleitfähigkeit von einer fast reinen ionischen Leitfähigkeit ausgegangen werden kann.

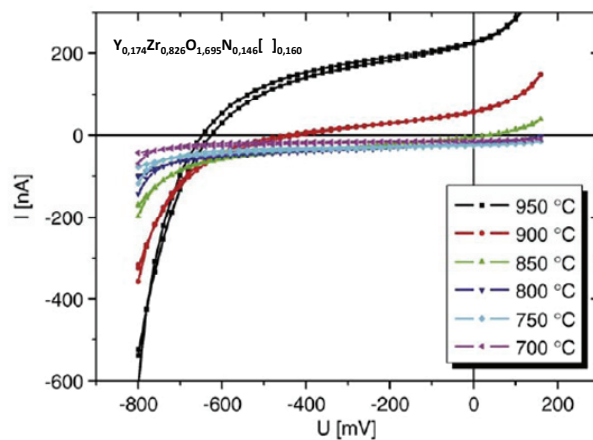


Abb. 4.42: Stationäre Strom-Spannungs-Kurven, gemessen mit Platin-Mikrokontakt unter N_2 -Atmosphäre an einem (100)-orientierten substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristall der chemischen Zusammensetzung $\text{Y}_{0,174}\text{Zr}_{0,826}\text{O}_{1,695}\text{N}_{0,146}$ (Daten aus [56,57]).

Bei den Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten der kubisch vollstabilisierten Stickstoff- und Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Einkristalle der kristallographischen Orientierungen (100) und (111) ihre Leitfähigkeiten in Abhängigkeit vom eingebauten Stickstoff-Gehalt veränderten. Höhere Stickstoff-Gehalte führten im Temperaturbereich bis 1000°C zu einer Verringerung der Ionenleitfähigkeit, die jedoch oberhalb dieser Temperatur höher als für reines 9,5 mol-% Y_2O_3 substituiertes Zirkoniumdioxid (9,5YSZ) ohne Stickstoff ist. Dies kann auf die durch den Stickstoffeinbau erhöhte Leerstellenkonzentration und das Vorliegen der Nitridionen als zusätzliche Ladungsträger zurückgeführt werden. Oberhalb von 850°C konnte vergleichend eine erhöhte elektronische Teilleitfähigkeit bestimmt werden, die bei den impedanzspektroskopischen Untersuchungen mit einer erhöhten Volumenionenleitfähigkeit einhergeht. Beide Ergebnisse zeigen, dass bei dieser Temperatur die Nitridionenleitfähigkeit

einsetzt. Bei allen Temperaturen und Sauerstoffaktivitäten konnte die Überföhrungszahl der Elektronen t_e kleiner 0,004 bestimmt werden. Dieser Wert lässt auf eine annähernd reine ionische Leitfähigkeit in den Einkristallen schließen. In den beiden beobachteten unterscheidbaren Temperaturbereichen der ionischen Leitfähigkeit, in denen die Ionenleitfähigkeit der stickstoffhaltigen Proben geringer bzw. höher als für reines 9,5YSZ ist, konnten unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Ionenleitfähigkeit bestimmt werden. Im unteren Temperaturbereich ist die Aktivierungsenergie höher, während sie im oberen Temperaturbereich kleiner ist. In beiden Temperaturbereichen konnte jedoch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie mit steigendem Stickstoff-Gehalt bestimmt werden. In den durchgeführten Untersuchungen wiesen die stickstoffhaltigen Proben im oberen Temperaturbereich eine geringe thermische Stabilität hinsichtlich des enthaltenen Stickstoffs auf. In diesem Temperaturbereich konnte, obwohl geringe Sauerstoffaktivitäten vorherrschten, eine Reoxidation bzw. ein Ausbau des Stickstoffs beobachtet werden. Diese Tatsache belegt jedoch zusätzlich, dass in den kubisch vollstabilisierten Stickstoff- und Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Einkristallen eine Nitridionen- zusätzlich zur Oxidionenleitfähigkeit vorliegt.

4.2.5. Leitfähigkeitsmessungen an gering Yttrium-substituierten

Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen

Zusätzlich zu den Leitfähigkeitsmessungen an den bereits durch den enthaltenen Yttrium-Anteil kubisch vollstabilisierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen an den durch den zusätzlichen Stickstoff-Einbau kubisch vollstabilisierten, gering Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen durchgeführt.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden 2 und 3 mol-% Y_2O_3 -substituierte Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle (2YSZ und 3YSZ), deren stickstofffreie Edukte (2YSZ und 3YSZ) und ein 9,5 mol-% Y_2O_3 -substituierter, kubisch vollstabilisierter Zirkoniumdioxid-Einkristall (9,5YSZ) als Vergleichsprobe verwendet. Die elementaren Zusammensetzungen wurden mittels Heißgasextraktion und Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt. In Tabelle 4.13 sind die aus den elementaranalytischen Messungen bestimmten chemischen Zusammensetzungen und die Stickstoffgehalte der untersuchten Kristalle angegeben. Die eingesetzten Proben wurden zusätzlich pulverröntgenographisch untersucht und die erhaltenen Beugungsdiagramme mittels Rietveld-Verfeinerungen strukturell angepasst.

Bei den stickstofffreien Proben handelt es sich im Falle des 2YSZ um eine zu 51,0(7) m.-% teilweise tetragonal stabilisierte Yttrium-substituierte Zirkoniumdioxid-Probe mit einem tetragonalen Phasenanteil von 51,0(7) m.-%, wobei die restlichen 49,0(9) m.-% der monoklinen Baddeleyit-Phase zugeordnet werden können. Bei der 3 mol-% Y_2O_3 -substituierten Probe konnte ein tetragonal stabiler Phasenanteil von 73(2) m.-% und ein monokliner Phasenanteil von 27(1) m.-% bestimmt werden. Der mit 9,5 mol-% Y_2O_3 -substituierte Einkristall konnte als kubisch vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid mit einem Gitterparameter $a = 514,59(7)$ pm röntgenographisch identifiziert werden. Die beiden gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxid-Proben wurden bei 1500°C für 6 Stunden unter 1,02 bar Stickstoffatmosphäre nitridiert. Die elementaranalytischen und röntgenographischen Ergebnisse zeigen, dass in beide Proben Stickstoff eingebaut werden konnte und dass die monoklinen und tetragonalen Phasenanteile in beiden Fällen durch einen Stickstoffeinbau von 2,55(5) m.-% (2YSZ:N1) bzw. 2,51(4) m.-% (3YSZ:N1) vollständig kubisch stabilisiert werden konnten (Abb. 4.43 und 4.44). Eine Übersicht der Probenbezeichnungen,

chemischen Zusammensetzungen und der Stickstoffgehalte ist in Tabelle 4.13 gegeben. Bei allen Proben wurden die Leerstellenkonzentrationen anhand der Stöchiometrie bestimmt. Hierbei wurden die Leerstellenkonzentrationen berechnet (Tab. 4.14), die durch den Yttrium-Einbau V_Y und den Stickstoff-Einbau V_N erzeugt wurden, sowie die Gesamt-leerstellenkonzentration $V_{ges.}$ und die effektive Leerstellenkonzentration $V_{eff.}$.

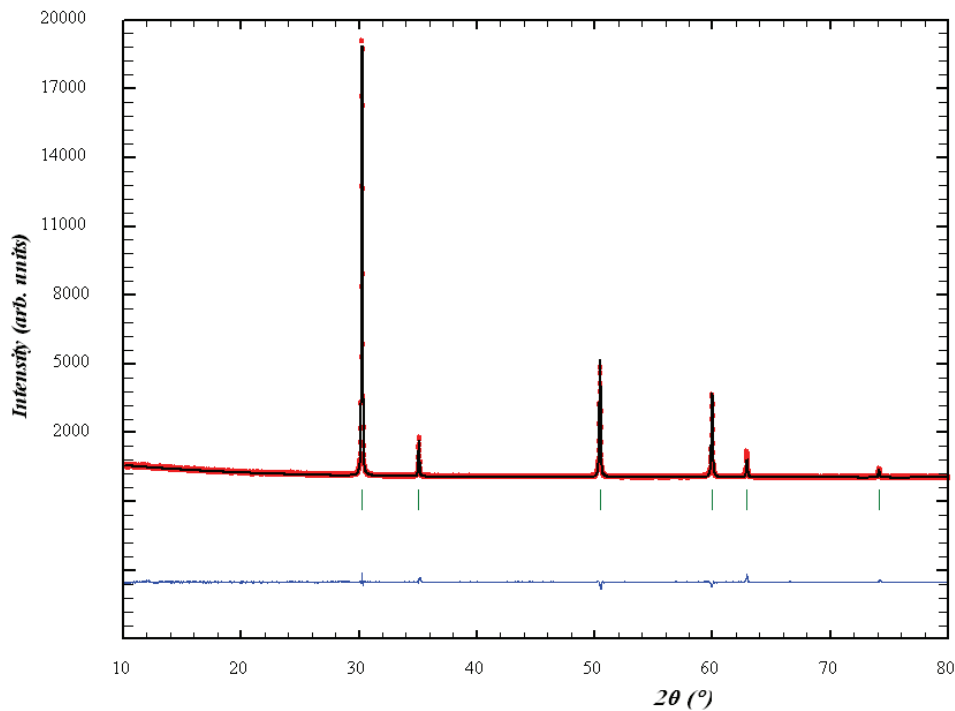


Abb. 4.43: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 2YSZ:N1 ($Zr_{0,956}Y_{0,044}O_{1,649}N_{0,220}$) vor der impedanzspektroskopischen Untersuchung mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

Tab. 4.13: Chemische Zusammensetzungen und Stickstoffgehalte der untersuchten Proben.

Probenbezeichnung	Summenformel	N-Gehalt / m.-%	N-Gehalt / Anionen-%
2YSZ	$Zr_{0,956(2)}Y_{0,044(4)}O_{1,979(2)}$	---	---
3YSZ	$Zr_{0,944(7)}Y_{0,056(7)}O_{1,972(4)}$	---	---
9,5YSZ	$Zr_{0,826}Y_{0,174}O_{1,913}^*$	---	---
2YSZ:N1	$Zr_{0,956(2)}Y_{0,044(4)}O_{1,649(2)}N_{0,220(4)}$	2,55(5)	11,0(2)
3YSZ:N1	$Zr_{0,944(7)}Y_{0,056(7)}O_{1,648(4)}N_{0,216(3)}$	2,51(4)	10,8(2)
2YSZ:N2	$Zr_{0,956(2)}Y_{0,044(4)}O_{1,659(2)}N_{0,213(3)}$	2,47(3)	10,7(1)
3YSZ:N2	$Zr_{0,944(7)}Y_{0,056(7)}O_{1,668(4)}N_{0,202(3)}$	2,35(4)	10,1(2)

* Durch den Hersteller zertifizierte Zusammensetzung.

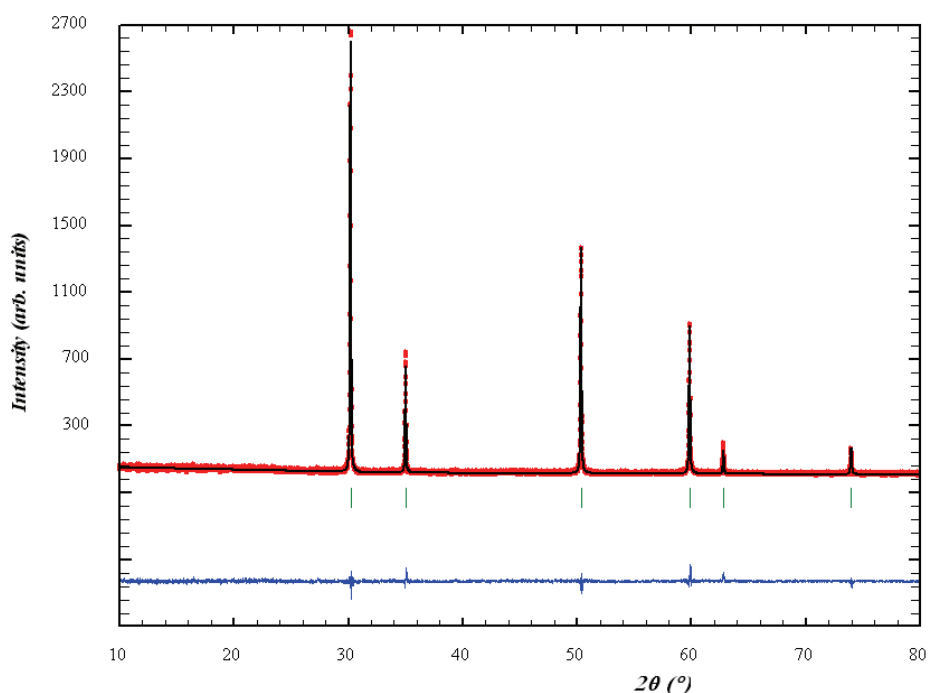


Abb. 4.44: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 3YSZ:N1 ($\text{Zr}_{0,944}\text{Y}_{0,056}\text{O}_{1,648}\text{N}_{0,216}$) vor der impedanzspektroskopischen Untersuchung mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

Eine Betrachtung der effektiven Leerstellenkonzentration V_{eff} zeigt, dass die kubisch vollstabilisierten Kristalle mindestens einen Wert von 1,05 aufweisen. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit früheren Ergebnissen (Abb. 4.45).^[16] Es sei hier darauf hingewiesen, dass die kubische Vollstabilisierung der 2YSZ:N1-Probe im Grenzbereich liegt und schon geringe reoxidative Stickstoff-Verluste zu einer teilweisen Destabilisierung der kubischen Phase führen könnten.

Tab. 4.14: Leerstellenkonzentrationen bedingt durch den Yttrium- V_Y und Stickstoffeinbau V_N sowie Gesamtkonzentration $V_{\text{ges.}}$ und effektive Gesamtkonzentration $V_{\text{eff.}}$ in Anionen-Prozent.

Probe	V_Y / Anionen-%	V_N / Anionen-%	$V_{\text{ges.}}$ / Anionen-%	$V_{\text{eff.}}$ / Anionen-%	a / pm
2YSZ	1,05	---	1,05	0,26	---
3YSZ	1,40	---	1,40	0,35	---
9,5YSZ	4,35	---	4,35	1,09	514,59(7)
2YSZ:N1	1,05	5,50	6,55	1,05	511,21(4)
3YSZ:N1	1,40	5,40	6,80	1,12	512,14(5)
2YSZ:N2	1,05	5,33	6,35	1,02	511,47(3)
3YSZ:N2	1,40	5,05	6,45	1,07	512,23(4)

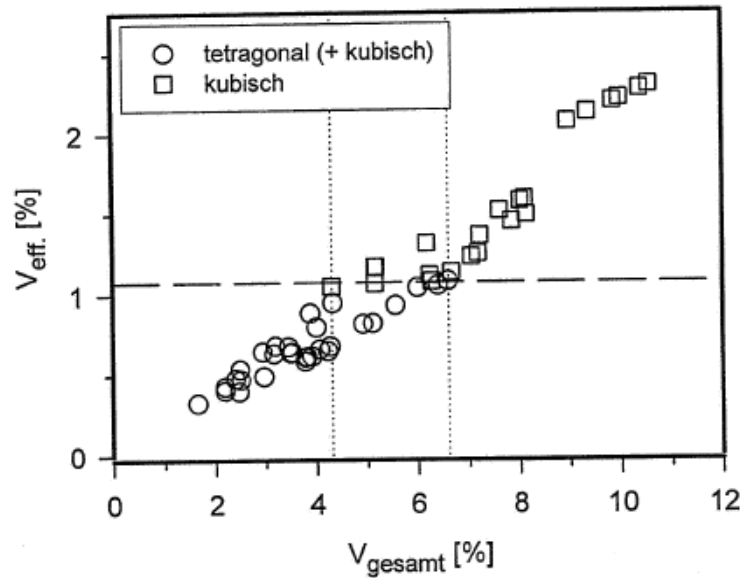


Abb. 4.45: Phasengehalte von Proben im System Y-Zr-O-N als Funktion der Gesamtleerstellenkonzentration $V_{\text{ges.}}$ und der effektiven Gesamtleerstellenkonzentration $V_{\text{eff.}}$ ^[16]

Den Leitfähigkeitsuntersuchungen mittels Impedanzspektroskopie können als Ergebnis entnommen werden, dass der zusätzliche Stickstoffeinbau in gering Yttrium-substituierte Zirkoniumdioxide zu einer erhöhten Gesamtleitfähigkeit im Vergleich zu den stickstofffreien Edukten und ebenfalls zu reinem 9,5YSZ im Temperaturbereich bis 300°C führt (Abb. 4.46). Die Leitfähigkeitsuntersuchungen der stickstoffhaltigen Proben konnten aufgrund messtechnischer Probleme nur bis 300°C durchgeführt werden. Oberhalb dieser Temperatur näherten sich die Zeitkonstanten ($\tau = \frac{1}{RC}$) der Bauelemente für Volumentransporteigenschaften und die der Elektrode zu stark an, was sich im Nyquist-Plot in einer nicht unterscheidbaren Messkurve äußerte. Im Vergleich zu den vorher durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen an zusätzlich nitridierten, bereits durch den Yttrium-Anteil kubisch vollstabilisierten Zirkoniumdioxiden, zeigt sich, dass der Stickstoff-Einbau in gering Yttrium-substituierte Zirkoniumdioxide zu einer Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit im niedrigen Temperaturbereich führt. Dieses Ergebnis ist mit früheren Ergebnissen in Einklang.^[39]

Ein Vergleich der bestimmten Aktivierungsenergien E_a aus der Arrhenius-Auftragung (Abb. 4.46) zeigt, dass die gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxide eine kleinere Aktivierungsenergie für die Gesamtleitfähigkeit als 9,5 mol-% Y_2O_3 -substituiertes Zirkoniumdioxid aufweisen (Tab. 4.15). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der präexponentielle Faktor $\ln \sigma_0$ bei den gering-substituierten Proben im Vergleich geringer ist.

Die Gesamtleitfähigkeit σ der Proben ist hierbei durch die folgenden Gleichungen gegeben (Gl. 4.14 und 4.15):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (\text{Gl. 4.14})$$

bzw. nach mathematischer Umformung:

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (\text{Gl. 4.15})$$

Hierbei entspricht in der Formel k der Boltzmann-Konstanten und T der absoluten Temperatur.

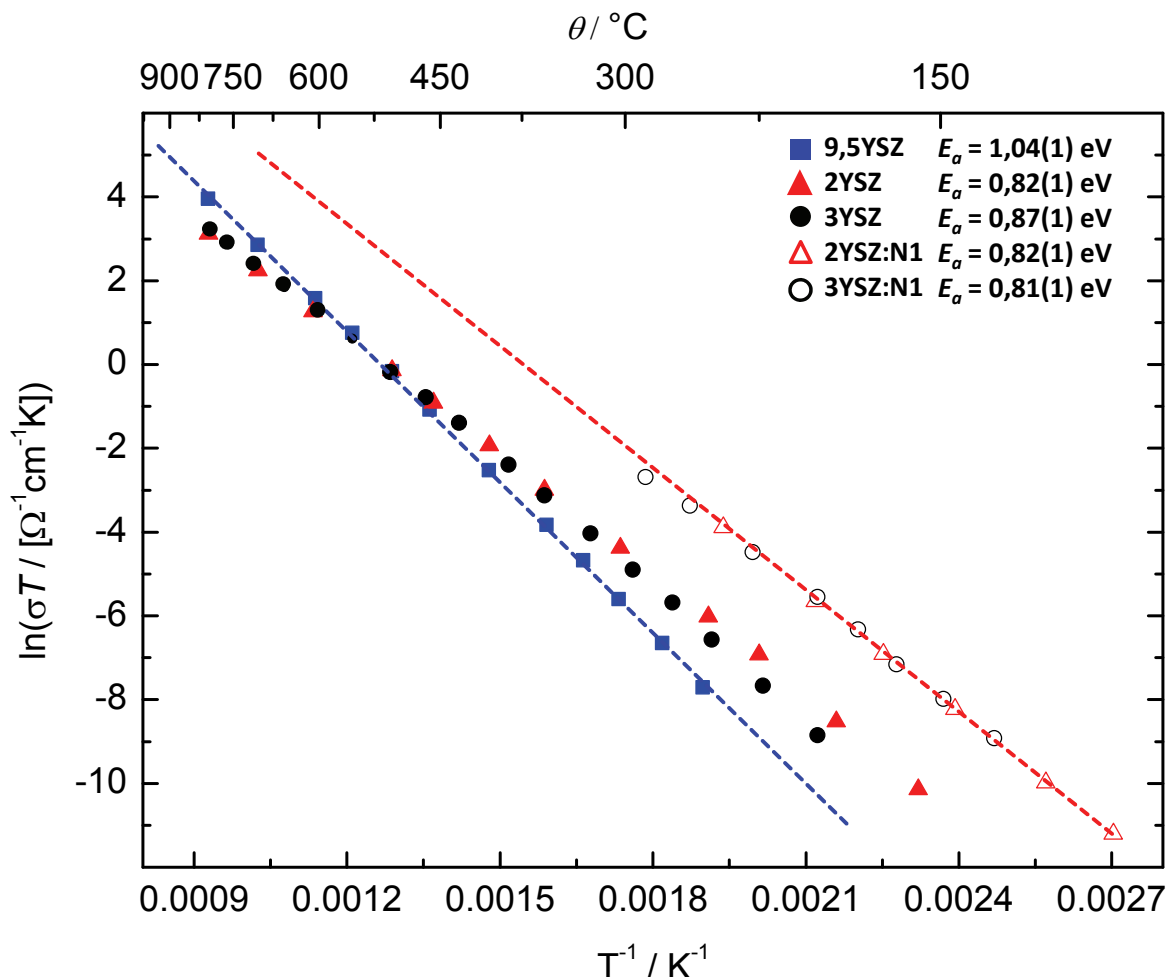


Abb. 4.46: Gesamtleitfähigkeit der oxidischen im Vergleich zu den nitridoxidischen Proben als Funktion der reziproken absoluten Temperatur mit den extrapolierten Geraden der Leitfähigkeiten für 9,5YSZ (blau) und 2YSZ:N1 (rot) (Daten aus [58]).

Tab. 4.15: Bestimmte Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren, sowie unterschiedliche Leerstellenkonzentrationen der Proben YSZ und YSZ:N.

Probe	Aktivierungs- energie E_a / eV	Präexponentieller Faktor $\ln \sigma_0$	V_Y / Anionen-%	V_N / Anionen-%	$V_{ges.}$ / Anionen-%	$V_{eff.}$ / Anionen-%
2YSZ	0,82(1)	12,0(1)	1,05	---	1,05	0,26
3YSZ	0,87(1)	12,7(1)	1,40	---	1,40	0,35
9,5YSZ	1,04(1)	15,2(1)	4,35	---	4,35	1,09
2YSZ:N1	0,82(1)	14,6(1)	1,05	5,50	6,55	1,05
3YSZ:N1	0,81(1)	14,2(3)	1,40	5,40	6,80	1,12

Die Aktivierungsenergie E_a hängt ab von der Energie, die von einem Ion benötigt wird, einen Sprungprozess innerhalb der Kristallstruktur zu vollziehen. Daraus lässt sich schließen, dass im 9,5YSZ kristallchemische Eigenschaften zu einer im Vergleich zu den YSZ:N-Proben erhöhten Aktivierungsenergie führen. Zur Erklärung dieses Phänomens ist eine nähere Betrachtung des kubischen Fluorit-Strukturtyps des substituierten Zirkoniumdioxids hilfreich. Im kubischen Fluorit-Typ sind die Kationen achtfach in Form eines Würfels von den Anionen koordiniert, während die Anionen von den Kationen vierfach tetraedrisch koordiniert sind (Abb. 4.47). Unter Berücksichtigung der Koordinationspolyeder und des direktesten Pfades der Bewegung eines Anions auf eine Leerstelle zeigt sich, dass die Bewegung des Anions direkt durch die Kantenmitten des Tetraeders erfolgt. Hierbei ist die Länge der Kante $d_{Kat.-Kat.} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ und somit der kürzeste Abstand der Kationen untereinander im Fluorit-Strukturtyp. Dadurch bedingt, muss der Anionensprung erheblich durch die Art der Kationen beeinflusst werden. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass die Aktivierungsenergie für einen Oxidionensprung von der Art der Kationen auf der Kante abhängig ist. Die Aktivierungsenergie entspricht für eine Zr-Zr-Kante 0,58 eV, für eine Zr-Y-Kante 1,29 eV und für eine Y-Y-Kante 1,86 eV.^[11,12] Dieser Sachverhalt erklärt die niedrigen Aktivierungsenergien bei geringen Yttrium-Substitutionsgehalten, da weniger Zr-Y- bzw. Y-Y-Kanten in der Kristallstruktur enthalten sind. Die vergleichende Betrachtung des präexponentiellen Faktors $\ln \sigma_0$, der die Ladungsträgerkonzentration beinhaltet, zeigt, dass höhere Werte bei höheren Leerstellenkonzentrationen zu beobachten sind. Es konnte somit bestätigt werden, dass der präexponentielle Faktor von der Leerstellenkonzentration abhängig ist. Bei den Betrachtungen der oxidischen Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxide kann davon ausgegangen werden, dass höhere Leerstellenkonzentrationen vermehrt zu der Bildung von

Defektassoziaten führen. Diese Defektassoziate reduzieren die Anzahl der freien Ladungsträger und benötigen zusätzliche Energie um zu dissoziieren. Dieses Verhalten kann jedoch nicht direkt in den Leitfähigkeitsmessungen erkannt werden. Zusammenfassend zeigt sich, dass ein hoher präexponentieller Faktor $\ln \sigma_0$ bei hohen Leerstellenkonzentrationen und eine geringe Aktivierungsenergie E_a bei geringen Yttrium-Substitutionsgehalten zu beobachten sind. Bei Effekte führen zu einer hohen Leitfähigkeit.

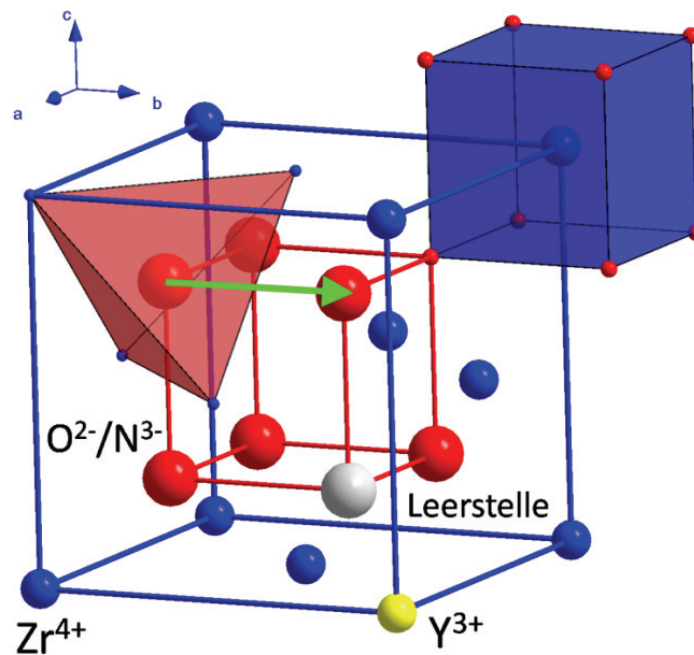


Abb. 4.47: Schematische Darstellung einer kubischen YSZ:N-Elementarzelle mit Koordinationspolyedern und Leerstelle. Der grüne Pfeil zeigt den Anionendiffusionspfad.

Die Betrachtung der gering Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxide mit den vorher diskutierten Oxiden zeigt, dass die nitridoxidischen Proben beide für eine hohe ionische Leitfähigkeit erforderlichen Effekte ineinander vereinen. Zum einen weisen die Nitridoxide eine hohe Anzahl an Leerstellen und zum anderen eine geringe Anzahl an Zr-Y- bzw. Y-Y-Kanten auf. Die Aktivierungsenergie E_a mit einem Wert von 0,81 eV ist im Vergleich zum 2YSZ gleich niedrig und der präexponentielle Faktor $\ln \sigma_0$ im Vergleich zum 9,5YSZ mit einem Wert von 14,6 ähnlich hoch. Da die Gesamtanionenleerstellenkonzentration $V_{ges.}$ mit 6,80 im Vergleich zu 9,5YSZ um 56 % erhöht ist, sollte eigentlich erwartet werden, dass der präexponentielle Faktor der nitridoxidischen Proben noch höher liegen sollte. Dies wird nicht beobachtet, da der enthaltene Stickstoff zwar zur Erzeugung von Anionenleerstellen führt,

jedoch nicht für die ionische Leitfähigkeit im untersuchten Temperaturbereich zur Verfügung steht und gleichzeitig die Anzahl der erzeugten Leerstellen durch Defektassoziatbildung teilweise wieder verringert. Theoretisch ist zu erwarten, dass die elektrostatische Wechselwirkung des Nitridions N'_O mit einer Anionenleerstelle $V_O^{\bullet}$ höher im Vergleich zur Wechselwirkung eines Oxidions O_O^x mit einer Anionenleerstelle ist und dieser Effekt zu einer stärkeren Bildung von Defektassoziaten sowie zu einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration im unteren Temperaturbereich führt. Dennoch ist die durch den Stickstoffeinbau erzeugte Ladungsträgerkonzentration in den Nitridoxiden ausreichend um eine 100-fach höhere Leitfähigkeit bei 300°C im Vergleich zum 9,5YSZ zu erzielen.

Die nitridoxidischen Einkristalle wurden nach den impedanzspektroskopischen Messungen nochmals hinsichtlich elementarer Zusammensetzung und kristallographischer Identität untersucht (2YSZ:N₂ und 3YSZ:N₂; Tab. 4.13 und 4.14). Bei beiden Proben konnte eine leichte Verringerung des Stickstoff-Gehalts bestimmt werden, die im Falle des 2 mol-% Y₂O₃-substituierten Zirkoniumnitridoxids nur zu einer leichten Vergrößerung des kubischen Gitterparameters a von 511,21(4) pm auf 511,47(3) pm führte. Der Gitterparameter der Proben 3YSZ:N₁ und 3YSZ:N₂ blieben im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Eine zusätzliche strukturelle Anpassung des Beugungsdiagramms der Probe 2YSZ:N₂ in einem tetragonalen Strukturmodell führte zu einem *pseudo*-kubischen Faktor von 0,9998(2), der eine kubische Vollstabilisierung der Probe bei einer effektiven Gesamtanionenleerstellenkonzentration $V_{\text{eff.}}$ von 1,02 aufzeigt. Der enthaltene Stickstoff ist somit im untersuchten Temperaturbereich größtenteils stabil und trägt in diesem Bereich nicht zur Ionenleitfähigkeit bei. Die elektronische Teilleitfähigkeit kann ebenfalls vernachlässigt werden, da in den vorher durchgeführten Versuchen die Überföhrungszahl der Elektronen nicht höher als $t_{e'} = 0,004$ bestimmt werden konnte.

Zusammenfassend betrachtet, ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, durch die nachträgliche Nitridierung der gering Yttrium-substituierten Zirkoniumdioxide, die über das Skull-Schmelz-Verfahren dargestellt wurden, kubisch vollstabilisierte Yttrium-substituierte Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle mit Stickstoffgehalten bis 2,55 m.-% darzustellen. Diese Nitridoxid-Einkristalle zeigen eine 100-fach höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit als kommerziell in der Technik eingesetztes Yttrium-substituiertes kubisch vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid im untersuchten Temperaturbereich. Die Nitridoxide kombinieren zwei

Vorteile, die zu einer hohen Ionenleitfähigkeit im Zirkoniumdioxid führen. Zum einen wurde durch den Stickstoffeinbau eine hohe Leerstellen- und somit eine hohe Ladungsträgerkonzentration erzeugt und zum anderen ist nur ein geringer Anteil an Yttrium in den Einkristallen enthalten, der die Aktivierungsenergie für die Ionenleitung gering hält. Die nitridoxidischen Einkristalle wurden dargestellt um verlässlichere impedanzspektroskopische Bestimmungen der Volumenleitfähigkeit im Vergleich zu keramischen Proben zu gewährleisten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Zusammenfassung

Die Darstellung gering Yttrium-substituierter und kubisch vollstabilisierter Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle zur besseren Bestimmung der Volumenleitfähigkeiten ist im Rahmen dieser Arbeit vollständig gelungen. Es konnte ebenfalls erstmals gezeigt werden, dass Festkörper grundsätzlich eine hohe Nitridionenleitfähigkeit aufweisen können. Im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Janek (JLU Gießen) konnte mit diesen Kristallen bereits ein Stickstoffsensor realisiert werden.^[57]

In der vorliegenden Arbeit konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das für die experimentellen Arbeiten eigens entwickelte Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren zur Darstellung von gering Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen erfolgreich eingesetzt werden konnte. Bei den Reaktions-Skull-Schmelz-Versuchen konnten 4 mol-% Yttriumsesquioxid-substituierte tetragonal stabilisierte Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle mit einem maximalen Stickstoffgehalt von 0,58 m.-% dargestellt werden. Dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Zr}_{0,920}\text{Y}_{0,080}\text{O}_{1,884}\text{N}_{0,050}$ und einem Stickstoffgehalt von 2,5 Anionen-%. Zusätzlich konnte anhand des Reaktions-Skull-Schmelzens bestimmt werden, welchen Einfluss die Zusammensetzung der Gasatmosphäre, die Verwendung von Zirkoniumnitrid als feste Stickstoffquelle, der Zusatz an Yttriumoxid und die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Reaktionszeit, auf den resultierenden Stickstoffgehalt und die strukturelle Identität der entstehenden Kristalle haben. Die Verwendung hoher Wasserstoffanteile ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 90:10 V.-%) im Reaktionsgas führte durch Reduktion im äußeren Randbereich der Kristalle zu einer vollständigen kubischen Stabilisierung. Die Verwendung von Zirkoniumnitrid als feste Stickstoffquelle, zusätzlich zu dem im Reaktionsgas enthaltenen Stickstoff, führte durch einen erhöhten Stickstoffpartialdruck im Inneren des Skulls zu wesentlich höheren Stickstoffgehalten in den entstandenen Einkristallen, die eine geringere tetragonale Verzerrung ergaben. Die in der Literatur beschriebenen Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit vom Yttriumgehalt konnten während der Reaktions-Skull-Schmelz-Versuche bestätigt werden. Die Variation der Reaktionsbedingungen zeigte, dass diese einen erheblichen Einfluss auf den Stickstoffgehalt in den Kristallen und deren strukturelle Identität haben. Der vorherrschende niedrige Sauerstoffpartialdruck führte zu einer

Stabilisierung höhersymmetrischer Phasen des Zirkoniumdioxids durch reduktiven Ausbau der Oxidionen als molekularer Sauerstoff bei gleichzeitiger Entstehung von Anionen-leerstellen. Zudem konnte beobachtet werden, dass die höheren Temperaturen im Inneren des Skulls zu einem verstärkten Ausbau des durch das Zirkoniumnitrid eingesetzten Stickstoffs führten. Kürzere Reaktionszeiten resultierten in einem geringeren Ausbau des Stickstoffs aus den erhaltenen Kristallen, jedoch konnte ein nicht vollständiger Umsatz des eingesetzten Zirkoniumnitrids beobachtet werden.

Die Reaktions-Skull-Schmelz-Versuche belegen, dass dieses Verfahren grundsätzlich zur Darstellung von Einkristallen bei gleichzeitiger Reaktion mit der Gasatmosphäre und zusätzlich eingebrachten Stoffen in das Reaktionsgemenge geeignet ist. Da jedoch das Ziel kubisch vollstabilisierter gering Yttrium-substituierter Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle über das Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahren nicht vollständig erreicht werden konnte, wurde deren Darstellung in zwei separate Reaktionsschritte unterteilt (Darstellung oxidischer Kristalle über das Skull-Schmelz-Verfahren und anschließende direkte Nitridierung).

Das Skull-Schmelz-Verfahren konnte erfolgreich zur Darstellung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Kristalle mit 2, 3, 4 und 6 mol-% Yttriumoxid eingesetzt werden. Bei den Versuchen wurden die in der Literatur beschriebenen Phasenzusammensetzungen entsprechend des Substitutionsgehaltes bestätigt. Die nachträgliche direkte Nitridierung der gering substituierten Kristalle führte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei gleichbleibender Reaktionstemperatur zu einem erhöhten Stickstoffgehalt in den entstandenen Nitridoxiden und einer Stabilisierung der höhersymmetrischen Zirkoniumdioxid-Modifikationen. Alle Kristalle konnten nach den bei 1500°C für sechs bzw. sieben Stunden durchgeführten Nitridierungsreaktionen als vollständig kubisch stabilisierte Zirkoniumnitridoxid-Einkristalle identifiziert werden. Hiermit gelang erstmals die Darstellung von kubisch vollstabilisierten, mit einem minimalen Yttriumoxidanteil von 2 mol-% substituierten, Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen. Die Zusammensetzung kann mit $\text{Zr}_{0,956}\text{Y}_{0,044}\text{O}_{1,649}\text{N}_{0,220}$ angegeben werden und entspricht einem Stickstoffgehalt von 11,0 Anionen-% bei einer effektiven Leerstellenkonzentration V_{eff} von 1,05. Die effektive Leerstellenkonzentration, die genau in den Bereich der höchsten Leitfähigkeit fällt, bestätigt zusätzlich zur röntgenographischen Bestimmung das Vorliegen einer kubisch vollstabilisierten Zirkoniumnitridoxid-Phase.

Bei den in Kooperation mit den Arbeitskreisen von Herrn Prof. Dr. Janek (JLU Gießen) und Herrn Prof. Dr. Wiemhöfer (WWU Münster) durchgeführten elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen an den nachträglich nitridierten Einkristallen konnten unterschiedliche Effekte in Abhängigkeit vom Yttrium- und Stickstoffgehalt sowie der Temperatur bestimmt werden. Während bei den nachträglich nitridierten, mit 9,5 mol-% Yttriumoxid-substituierten bereits vollständig kubisch stabilisierten Zirkoniumdioxid-Einkristallen (9,5YSZ:N) die Leitfähigkeit mit steigendem Stickstoffgehalt bei Temperaturen bis 1000°C abnahm, konnte bei dem gering Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristall (2YSZ:N) eine 100-fache Erhöhung der Leitfähigkeit im Temperaturbereich bis 300°C im Vergleich zum 9,5 mol-% Yttriumoxid-substituierten kubisch stabilisierten Zirkoniumdioxid beobachtet werden.

Die Erniedrigung der Leitfähigkeit in 9,5YSZ:N im Temperaturbereich bis 1000°C kann auf eine verstärkte Defektassoziatbildung zurückgeführt werden, die durch den eingebauten Stickstoff und der gleichzeitig entstandenen Anionenleerstellen bedingt ist und zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration führt. Bei Temperaturen oberhalb von 1000°C sind diese Defektassoziate vollständig dissoziiert und dementsprechend ist eine größere Ladungsträgerkonzentration vorhanden, die in einer erhöhten ionischen Leitfähigkeit resultiert. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Nitridionen bei erhöhten Temperaturen zur ionischen Teilleitfähigkeit beitragen. Die Überföhrungszahl der Nitridionen $t_{N^{3-}}$ konnte in einer anderen Arbeit zu 0,17 bestimmt werden.^[57] Die elektronische Teilleitfähigkeit kann bei den Nitridoxiden annähernd vernachlässigt werden, da die Überföhrungszahl der Elektronen t_{e^-} im untersuchten Temperaturbereich höchstens zu 0,004 bestimmt werden konnte. Eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der kristallographischen Orientierung der Einkristalle konnte in den Messungen nicht erkannt werden.

Die überragende Sauerstoffionenleitfähigkeit der (2,3)YSZ:N-Einkristalle vergleichend zu 9,5YSZ im Temperaturbereich bis 300°C ist dadurch bedingt, dass die YSZ:N-Einkristalle zwei Effekte in sich vereinigen, die zu einer hohen ionischen Leitfähigkeit führen. Zum einen ist die Aktivierungsenergie E_a mit einem Wert von 0,81 eV für einen Anionensprungprozess gering, da kein zusätzliches Yttriumoxid eingebracht wurde, das zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie durch eine größere Anzahl an Zr-Y- (1,29 eV) und Y-Y-Tetraederkanten

(1,86 eV) im Anionendiffusionspfad führt. Zum anderen ist durch den Stickstoffeinbau eine erhebliche Anzahl an zusätzlichen Anionenleerstellen entstanden, die die Ladungsträgerkonzentration erhöhen und sich im hohen präexponentiellen Faktor $\ln \sigma$ von 14,6 äußern. Zusammenfassend betrachtet kombinieren die (2,3)YSZ:N-Einkristalle die geringe Aktivierungsenergie gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxide mit der hohen Ladungsträgerkonzentration des 9,5YSZ.

5.2. Ausblick

Hinsichtlich der Modifizierung des Reaktions-Skull-Schmelz-Verfahrens wäre es sinnvoll, eine Reaktionsführung bei höheren Drücken im Reaktionsraum zu realisieren. Höhere Stickstoffpartialdrücke würden dem Stickstoffausbau aus den entstehenden Kristallen entgegenwirken und somit einen erhöhten Stickstoffgehalt in den Kristallen gewährleisten. Dadurch sollte es während des Reaktion-Skull-Schmelzens möglich sein, bei einem Yttriums Sesquioxid-Substitutionsgehalt von 2 mol-%, die für eine kubische Vollstabilisierung des Zirkoniumnitridoxid-Einkristalls theoretisch erforderlichen 2,6 mol-% Stickstoff zu erzielen.

Die bei den durchgeführten Untersuchungen bestimmte Nitridionenleitfähigkeit der kubischen Zirkoniumnitride sollte vergleichbare Anwendungen zum oxidischen Yttrium-substituierten kubisch vollstabilisierten Zirkoniumdioxid ermöglichen. Hierbei wäre aufgrund der Nitridionenleitfähigkeit die Bestimmung von Stickstoffpartialdrücken mit einem Stickstoffsensoren denkbar, der z.B. in der Stahlindustrie zur Qualitätssicherung eingesetzt werden kann. Zusätzlich sollte es prinzipiell möglich sein, eine Ammoniak-produzierende Brennstoffzelle (SNFC, Solid Nitrogen Fuel Cell) mit den dargestellten nitridoxidischen Materialien als Festelektrolytmembran zu entwickeln. Die Nitridionen- würde im Vergleich zur Oxidionenleitfähigkeit bei der Verwendung von Stickstoff anstatt Sauerstoff sowie Wasserstoff als Brenngas zur Bildung von Ammoniak anstelle von Wasser führen. Hierbei müsste jedoch in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden, ob mit den dargestellten Materialien die direkte Erzeugung von Ammoniak realisiert werden kann oder ob eventuell zusätzliche elektrische Energie zur Erzeugung des Ammoniaks notwendig ist. Ein Vorteil der nitridoxidischen Festelektrolytmembran wäre jedoch, dass sie aufgrund ihrer mechanischen Stabilität auch bei höheren Gasdrücken eingesetzt werden könnte, die die

Bildung von Ammoniak begünstigen. Die thermischen Eigenschaften, der Zirkoniumnitridoxide ergeben, dass der Anwendungsbereich als schneller Nitridionenleiter auf sehr geringe Sauerstoffpartialdrücke beschränkt ist. Dies ist bei zukünftigen, technisch realisierbaren Anwendungen zu berücksichtigen.

Da die dargestellten Zirkoniumnitridoxide eine gemischte Nitrid- und Oxidionenleitfähigkeit aufweisen, sollte es Gegenstand zukünftiger Forschung sein, reine Nitridionenleitfähigkeit in Festkörpern zu realisieren, um die oben besprochenen Anwendungsbereiche optimal zu erschließen. Hierbei wäre es denkbar, dass „Anti-Zeolith“-artige Strukturen entwickelt werden, die schwach gebundene Nitridionen im Inneren von Käfigen als Gegenion zum positiv geladenen Grundgerüst enthalten, die dann ausschließlich zur Ionenleitfähigkeit beitragen. Ein prominentes Beispiel ist hierbei Mayenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, bei dem das 33. Sauerstoffatom in Käfigen eines Calciumaluminatgerüsts schwach gebunden ist, eine hohe Beweglichkeit aufweist und für eine gute Oxidionenleitfähigkeit zur Verfügung steht. Der Austausch dieser Oxidionen gegen Nitridionen sollte zu einer reinen Nitridionenleitfähigkeit führen. Zusätzlich wären strukturelle Konzepte zur Darstellung verschiedenster „Anti-Zeolith“-Strukturen notwendig, die eine leichte Austauschbarkeit der zum positiv geladenen Grundgerüst enthaltenen negativ geladenen Gegenionen durch verschiedenste andere Anionen und der daraus entsprechenden Anionenleitfähigkeit ermöglichen. Durch die gezielte Anionensubstitution könnten dann Festelektrolytmembranen erzeugt werden, die neben den bekannten klassischen Oxid- und Fluoridionen „exotische“ Ionen wie z.B. Cyanid-, Sulfid- oder Iodidionen leiten können.

6. Anhang

6.1. Übersicht der Skull-Schmelz-Versuche und Betriebsparameter

6.1.1. Reaktions-Skull-Schmelzen

6.1.1.1 Versuch Skull1

Tab. 6.1: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull1.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	955,4	7,753
Zirkoniumnitrid ZrN	95,6	0,908
$\text{ZrO}_{1,790}\text{N}_{0,105}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	23,6	
Theor. N-Gehalt / m.-%	1,21	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	5,25	

Tab. 6.2: Betriebsparameter Versuch Skull1.

Zündmaterial	4,7 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1300 mbar N_2 , statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	60
Strom / %	26
Leistung / %	15

Tab. 6.3: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull1.

Ruhephase der Schmelze	30 min
6 mm/h	2 h
9 mm/h	1 h
12 mm/h	3 h

6.1.1.2 Versuch Skull2

Tab. 6.4: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull2.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	1414,8	11,520
Yttriumoxid Y_2O_3	58,9	0,240
$\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{1,98}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	25,8	
Theor. N-Gehalt / m.-%	---	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	1,00	

Tab. 6.5: Betriebsparameter Versuch Skull2.

Zündmaterial	4,7 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1300 mbar N ₂ , statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	58
Strom / %	25
Leistung / %	15

Tab. 6.6: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull2.

Ruhephase der Schmelze	20 min
6 mm/h	2 h
9 mm/h	1 h
12 mm/h	2,5 h

6.1.1.3 Versuch Skull3

Tab. 6.7: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull3.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO ₂	1177,3	9,553
Zirkoniumnitrid ZrN	60,1	0,571
Yttriumoxid Y ₂ O ₃	73,0	0,323
$\text{Zr}_{0,940}\text{Y}_{0,060}\text{O}_{1,863}\text{N}_{0,053}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	24,51	
Theor. N-Gehalt / m.-%	0,60	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	6,9	

Tab. 6.8: Betriebsparameter Versuch Skull3.

Zündmaterial	4,5 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1300 mbar Formiergas (N ₂ :H ₂ ; 95:5 V.-%), statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	60
Strom / %	22
Leistung / %	12

Tab. 6.9: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull3.

Ruhephase der Schmelze	30 min
3 mm/h	1,5 h
6 mm/h	2 h
9 mm/h	3 h

6.1.1.4 Versuch Skull4

Tab. 6.10: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull4.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	1035,3	8,402
Zirkoniumnitrid ZrN	126,1	1,198
Yttriumoxid Y_2O_3	79,4	0,352
$\text{Zr}_{0,932}\text{Y}_{0,068}\text{O}_{1,733}\text{N}_{0,116}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	23,00	
Theor. N-Gehalt / m.-%	1,35	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	7,6	
Reaktionsgemenge Schutzhülle		
Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	762,9	6,191
Yttriumoxid Y_2O_3	51,6	0,229
$\text{Zr}_{0,931}\text{Y}_{0,069}\text{O}_{1,966}$		
Reaktionsgemenge Zündbereich		
Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	47,1	0,382
Yttriumoxid Y_2O_3	6,2	0,027
$\text{Zr}_{0,875}\text{Y}_{0,125}\text{O}_{1,938}$		
Reaktionsgemenge Kern		
Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	225,3	1,828
Zirkoniumnitrid ZrN	126,1	1,198
Yttriumoxid Y_2O_3	21,6	0,096
$\text{Zr}_{0,940}\text{Y}_{0,060}\text{O}_{1,226}\text{N}_{0,372}$		

Tab. 6.11: Betriebsparameter Versuch Skull4.

Zündmaterial	5,4 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1400 mbar Formiergas ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 95:5 V.-%), statisch
Direkte Gasversorgung	1100 mbar Stickstoff, dynamisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	78
Strom / %	26
Leistung / %	20

Tab. 6.12: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull4.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	1 h
3 mm/h	3 h
6 mm/h	3 h
9 mm/h	1,25 h

6.1.1.5 Versuch Skull5

Tab. 6.13: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull5.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	1301,2	10,56
Yttriumoxid Y_2O_3	162,6	0,720
$\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,94}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	25,4	
Theor. N-Gehalt / m.-%	---	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	3,0	

Tab. 6.14: Betriebsparameter Versuch Skull5.

Zündmaterial	5,1 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1320 mbar Formiergas ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 90:10 V.-%), statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	49,5
Strom / %	22
Leistung / %	11

Tab. 6.15: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull5.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	30 min
3 mm/h	2 h
6 mm/h	1,5 h
9 mm/h	1,25 h

6.1.1.6 Versuch Skull6

Tab. 6.16: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull6.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	1473,7	11,96
Yttriumoxid Y_2O_3	117,4	0,520
$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	25,8	
Theor. N-Gehalt / m.-%	---	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	2,0	

Tab. 6.17: Betriebsparameter Versuch Skull6.

Zündmaterial	5,1 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1300 mbar Formiergas, statisch (500 mbar N ₂ und 800 mbar N ₂ :H ₂ ; 90:10 V.-%)
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	48,75
Strom / %	18,75
Leistung / %	9,25

Tab. 6.18: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull6.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	1 h
3 mm/h	2 h
6 mm/h	0,5 h
9 mm/h	2 h
12 mm/h	1 h

6.1.1.7 Versuch Skull7

Tab. 6.19: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull7.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO ₂	1414,6	11,48
Zirkoniumnitrid ZrN	147,3	1,40
Yttriumoxid Y ₂ O ₃	126,5	0,56
Zr _{0,92} Y _{0,08} N _{0,10} O _{1,76}		
Theor. O-Gehalt / m.-%	23,4	
Theor. N-Gehalt / m.-%	1,16	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	7	

Tab. 6.20: Betriebsparameter Versuch Skull7.

Zündmaterial	5,1 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1300 mbar Formiergas, statisch (500 mbar N ₂ und 800 mbar N ₂ :H ₂ ; 90:10 V.-%)
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	47,5
Strom / %	28
Leistung / %	13

Tab. 6.21: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull7.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	20 min
12 mm/h	4,5 h

6.1.1.8 Versuch Skull8

Tab. 6.22: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull8.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	1330,8	10,80
Zirkoniumnitrid ZrN	170,5	1,62
Yttriumoxid Y_2O_3	121,9	0,54
$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{N}_{0,12}\text{O}_{1,72}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	22,9	
Theor. N-Gehalt / m.-%	1,40	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	8	

Tab. 6.23: Betriebsparameter Versuch Skull8.

Zündmaterial	4,9 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1300 mbar Formiergas ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 95:5 V.-%), statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	49,75
Strom / %	27
Leistung / %	13,25

Tab. 6.24: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull8.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	20 min
12 mm/h	1 h
18 mm/h	1 h
24 mm/h	10 min

6.1.1.9 Versuch Skull9

Tab. 6.25: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch Skull9.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumnitridoxid $\text{ZrO}_{1,804}\text{N}_{0,131}$	2200,0	18,04
Zirkoniumnitrid ZrN	30,0	0,285
Yttriumoxid Y_2O_3	86,2	0,382
$\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{N}_{0,139}\text{O}_{1,765}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	23,3	
Theor. N-Gehalt / m.-%	1,60	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	4,8	

Tab. 6.26: Betriebsparameter Versuch Skull9.

Zündmaterial	5,0 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1400 mbar Formiergas (N ₂ :H ₂ ; 95:5 V.-%), statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	58
Strom / %	22
Leistung / %	13

Tab. 6.27: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch Skull9.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	1 h
6 mm/h	2,25 h
9 mm/h	2 h
12 mm/h	1 h
15 mm/h	30 min

6.1.2. Skull-Schmelz-Versuche gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Einkristalle

6.1.2.1. Skull-Schmelzen 2 mol-% Y₂O₃ (2TZP)

Tab. 6.28: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch 2TZP.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO ₂	1537,8	12,48
Yttriumoxid Y ₂ O ₃	58,7	0,26
Zr _{0,96} Y _{0,04} O _{1,98}		
Theor. O-Gehalt / m.-%	25,8	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	1,0	
Bemerkung	ZrN und Zr _{0,90} Y _{0,10} O _{1,95} im Zündbereich verwendet	

Tab. 6.29: Betriebsparameter Versuch 2TZP.

Zündmaterial	4,6 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1 bar Luft, statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	66
Strom / %	24
Leistung / %	16,5

Tab. 6.30: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch 2TZP.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	10 min
12 mm/h	20 min

6.1.2.2. Skull-Schmelzen 3 mol-% Y_2O_3 (3TZP)

Tab. 6.31: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch 3TZP.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	1505,8	12,22
Yttriumoxid Y_2O_3	88,1	0,39
$\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	25,7	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	1,5	

Tab. 6.32: Betriebsparameter Versuch 3TZP.

Zündmaterial	5,0 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1 bar Luft, statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	65
Strom / %	21
Leistung / %	15

Tab. 6.33: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch 3TZP.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	20 min
Bemerkung	Schmelze nach 20 min abgekoppelt

6.1.2.3. Skull-Schmelzen 4 mol-% Y_2O_3 (4TZP)

Tab. 6.34: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch 4TZP.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	1473,7	11,96
Yttriumoxid Y_2O_3	117,4	0,52
$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	25,6	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	2,0	

Tab. 6.35: Betriebsparameter Versuch 4TZP.

Zündmaterial	4,9 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1 bar Luft, statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	58
Strom / %	22,5
Leistung / %	13,5

Tab. 6.36: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch 4TZP.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	30 min
12 mm/h	1 h
24 mm/h	1,5 h

6.1.2.4. Skull-Schmelzen 6 mol-% Y_2O_3 (6TZP)

Tab. 6.37: Reaktionsgemenge, Stöchiometrie und Elementgehalte Versuch 6TZP.

Verbindung	Masse m / g	Stoffmenge n / mol
Zirkoniumdioxid ZrO_2	1409,7	11,44
Yttriumoxid Y_2O_3	176,1	0,78
$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$		
Theor. O-Gehalt / m.-%	25,4	
Leerstellenkonzentration / Anionen-%	3,0	

Tab. 6.38: Betriebsparameter Versuch 6TZP.

Zündmaterial	5,1 g Zirkonium
Gasatmosphäre	1 bar Luft, statisch
Geräteparameter in oberster Tiegelposition	
Spannung / %	60
Strom / %	21,5
Leistung / %	13

Tab. 6.39: Ziehgeschwindigkeiten und Zeiten Versuch 6TZP.

Ziehgeschwindigkeit	Dauer
Ruhephase der Schmelze	20 min
24 mm/h	1 h

6.2. Übersicht der kristallographischen Ergebnisse

6.2.1. Reaktions-Skull-Schmelzen

6.2.1.1. Versuch Skull1

Tab. 6.40: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull1A.

Probe	Skull1A	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,02(1) m.-% N	Anteil / m.-%	84,4(16)	15,6(5)
	a / pm	515,24(2)	360,83(3)
	b / pm	520,61(2)	360,83(3)
	c / pm	532,06(2)	512,66(11)
	β / °	99,16(1)	90
	R_{wp}	23,1	
	R_{exp}	10,93	
	S	2,1	

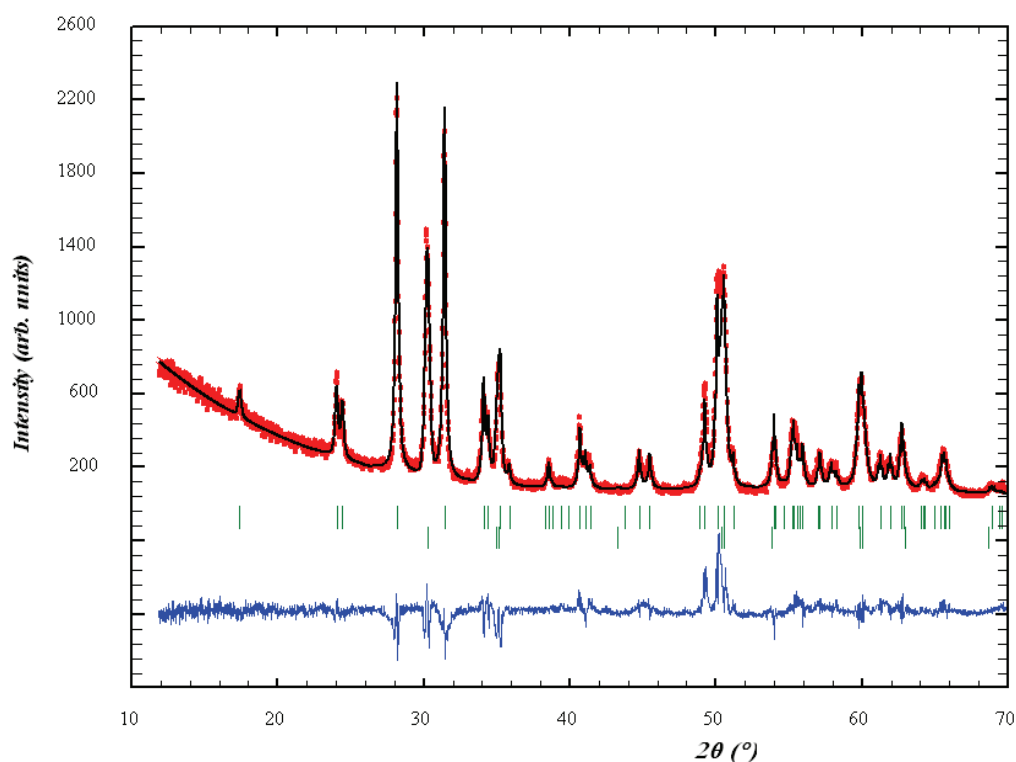


Abb. 6.1: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull1A mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

Tab. 6.41: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull1B.

Probe	Skull1B	Phase
	Raumgruppe	$P2_1/c$
0,00(1) m.-% N	Anteil / m.-%	100
	a / pm	515,42(3)
	b / pm	521,39(3)
	c / pm	532,25(3)
	β / °	99,150(3)
	R_{wp}	24,1
	R_{exp}	16,67
	S	1,4

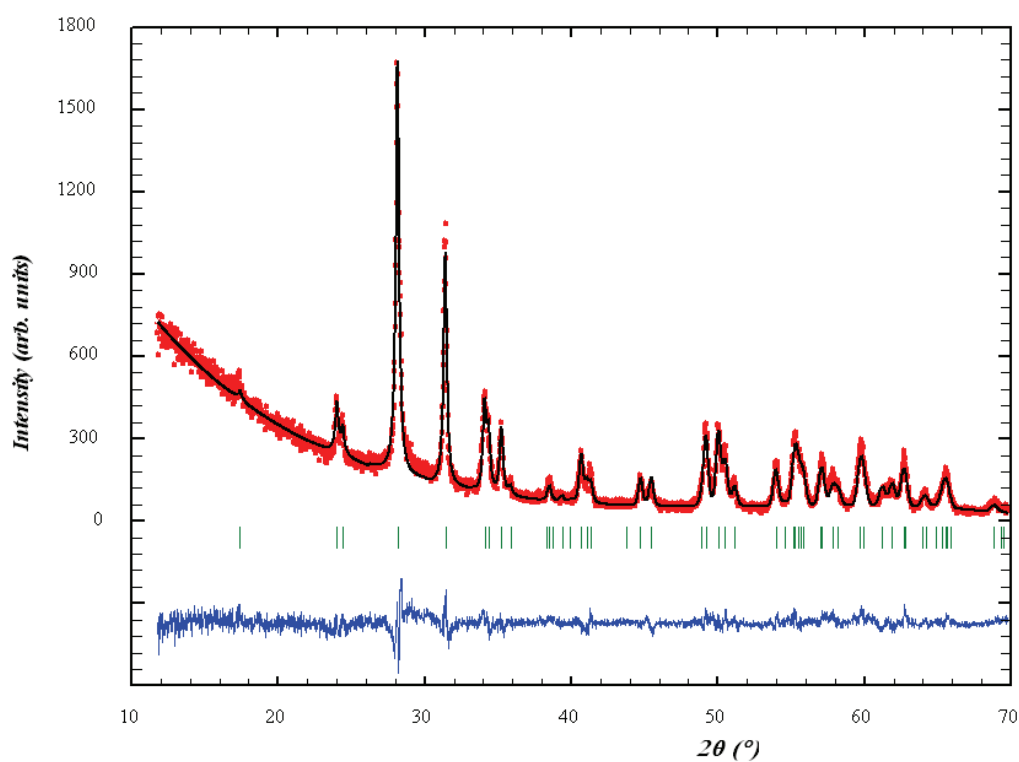


Abb. 6.2: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull1B mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.1.2. Versuch Skull2

Tab. 6.42: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull2A.

Probe	Skull2A	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,13(4) m.-% N	Anteil / m.-%	12,1(4)	87,9(12)
	a / pm	518,9(3)	361,09(2)
	b / pm	524,3(3)	361,09(2)
	c / pm	523,4(3)	517,13(3)
	β / °	98,15(2)	90
	R_{wp}	23,1	
	R_{exp}	9,39	
	S	2,5	

Tab. 6.43: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull2B.

Probe	Skull2B	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,19(5) m.-% N	Anteil / m.-%	8,4(4)	91,6(10)
	a / pm	519,8(2)	361,04(1)
	b / pm	520,3(3)	361,04(1)
	c / pm	524,8(3)	516,83(2)
	β / °	98,34(2)	90
	R_{wp}	17,8	
	R_{exp}	11,31	
	S	1,6	

Tab. 6.44: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull2C.

Probe	Skull2C	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,12(2) m.-% N	Anteil / m.-%	7,3(5)	92,1(9)
	a / pm	518,7(3)	361,12(1)
	b / pm	520,9(3)	361,12(1)
	c / pm	524,7(3)	516,75(2)
	β / °	98,35(4)	90
	R_{wp}	17,9	
	R_{exp}	9,96	
	S	1,8	

Tab. 6.45: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull2D.

Probe	Skull2D	Phase
	Raumgruppe	$P4_2/nmc$
0,16(5) m.-% N	Anteil / m.-%	>99*
	a / pm	361,27(3)
	b / pm	361,27(3)
	c / pm	516,78(5)
	β / °	90
	R_{wp}	28,7
	R_{exp}	7,76
	S	3,7

* Monokliner Phasenanteil konnte nicht strukturell verfeinert werden.

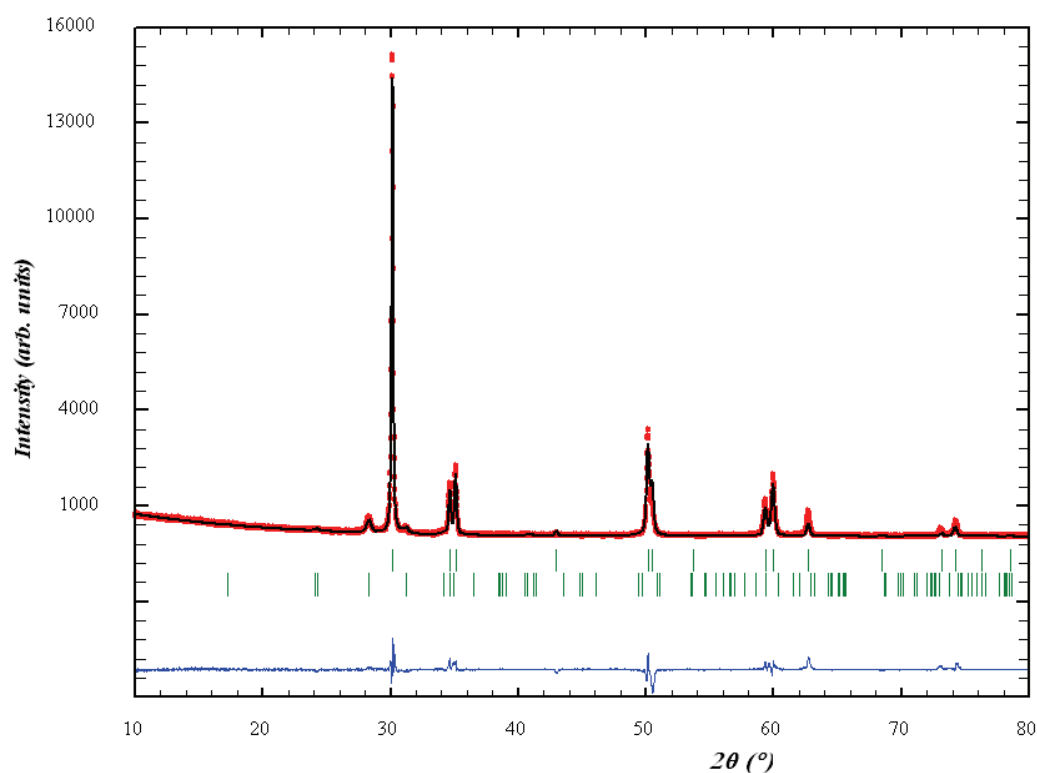


Abb. 6.3: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull2A mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

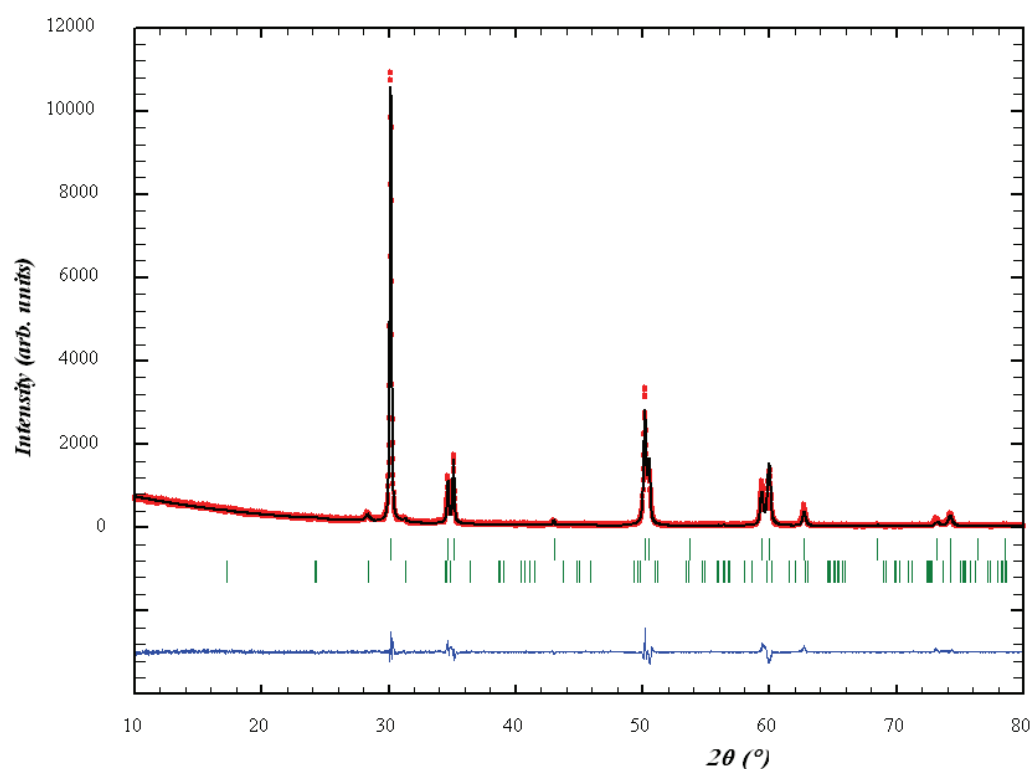


Abb. 6.4: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull2B mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

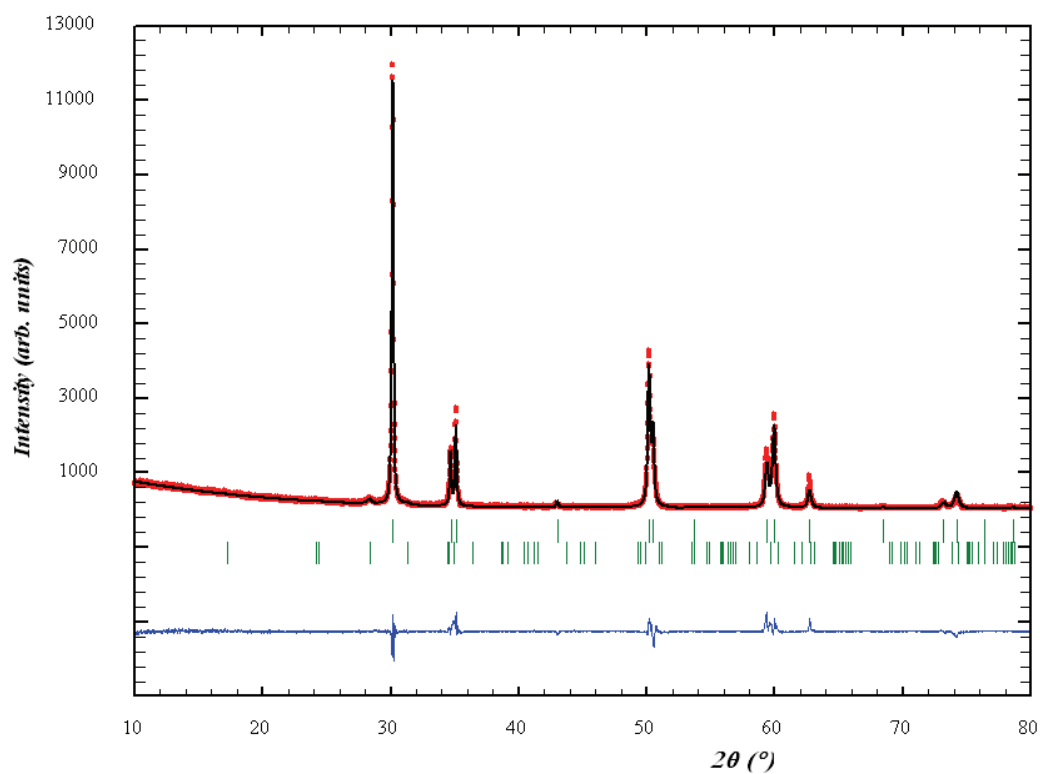


Abb. 6.5: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull2C mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

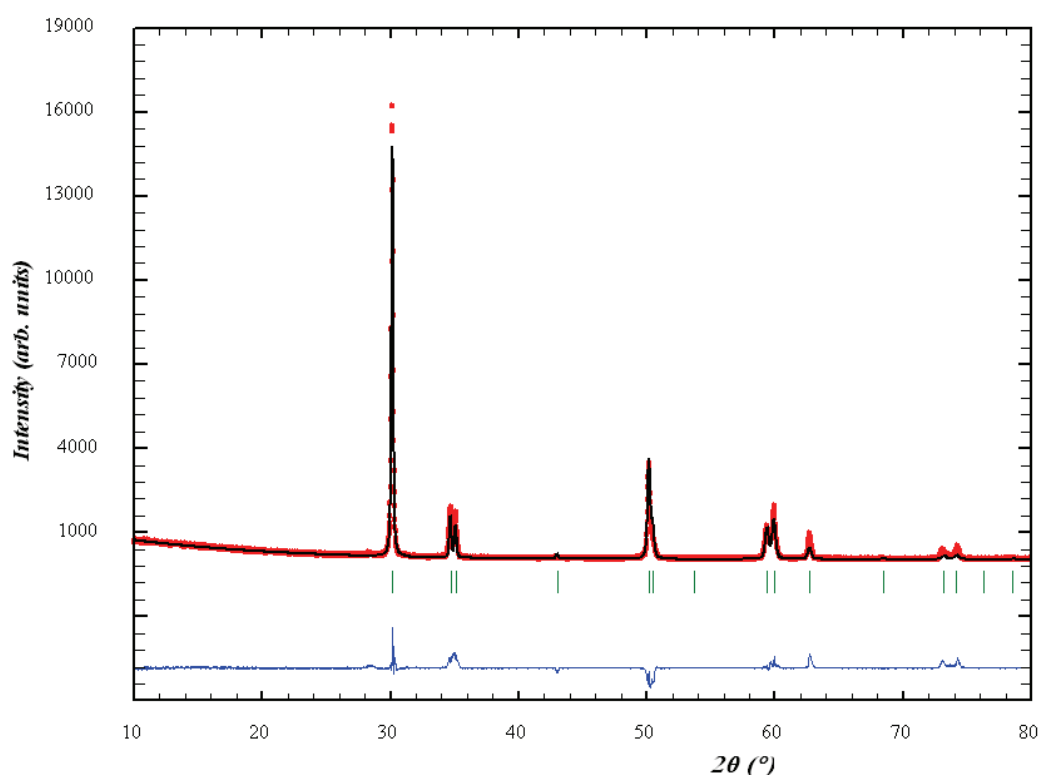


Abb. 6.6: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull2D mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.1.3. Versuch Skull3

Tab. 6.46: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen und Stickstoff-Gehalte der Proben Skull3A bis D.

Probe	$t\text{-ZrO}_2 P4_2/nmc$		<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	R_{wp}	R_{exp}	S	N-Gehalt / m.-%
	a / pm	c / pm					
Skull3A	361,18(2)	516,63(4)	0,9887(2)	17,6	8,20	2,1	0,02(1)
Skull3B	361,29(2)	516,55(3)	0,9891(2)	16,9	7,36	2,3	0,04(4)
Skull3C	361,23(2)	516,60(4)	0,9889(2)	17,6	8,07	2,2	0,00(1)
Skull3D	361,28(3)	516,49(5)	0,9892(3)	20,7	8,21	2,5	0,00(3)

* Der monokline Phasenanteil konnte bei allen Proben nicht angepasst werden < 1 m.-%.

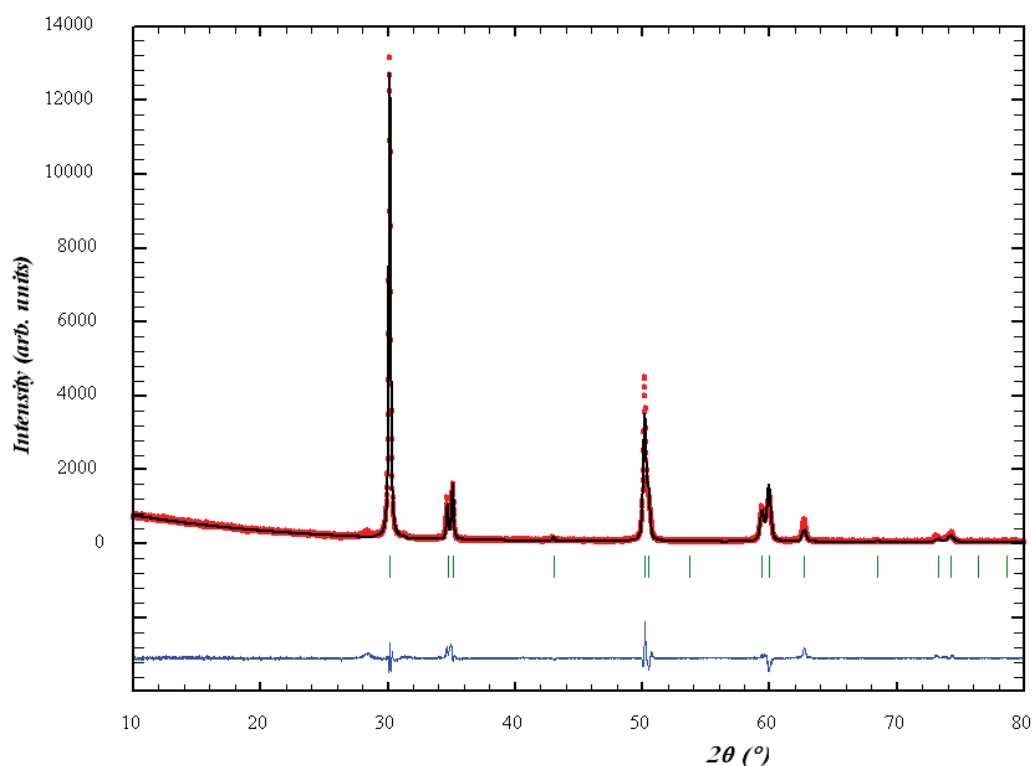


Abb. 6.7: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull3A mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

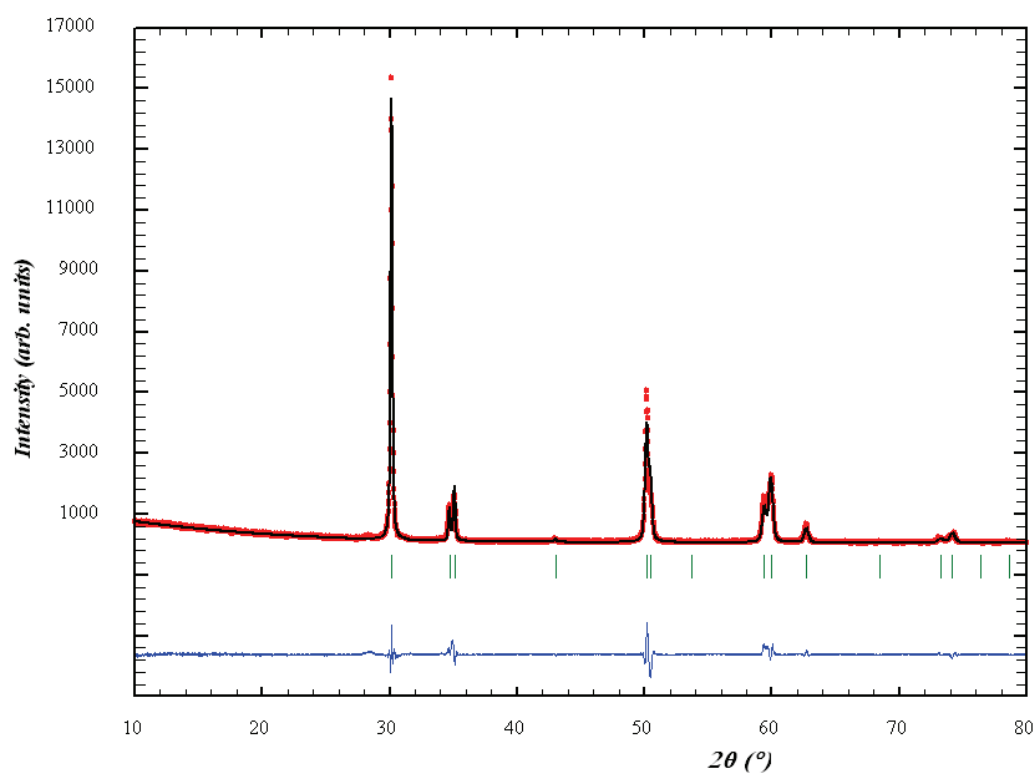


Abb. 6.8: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull3B mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

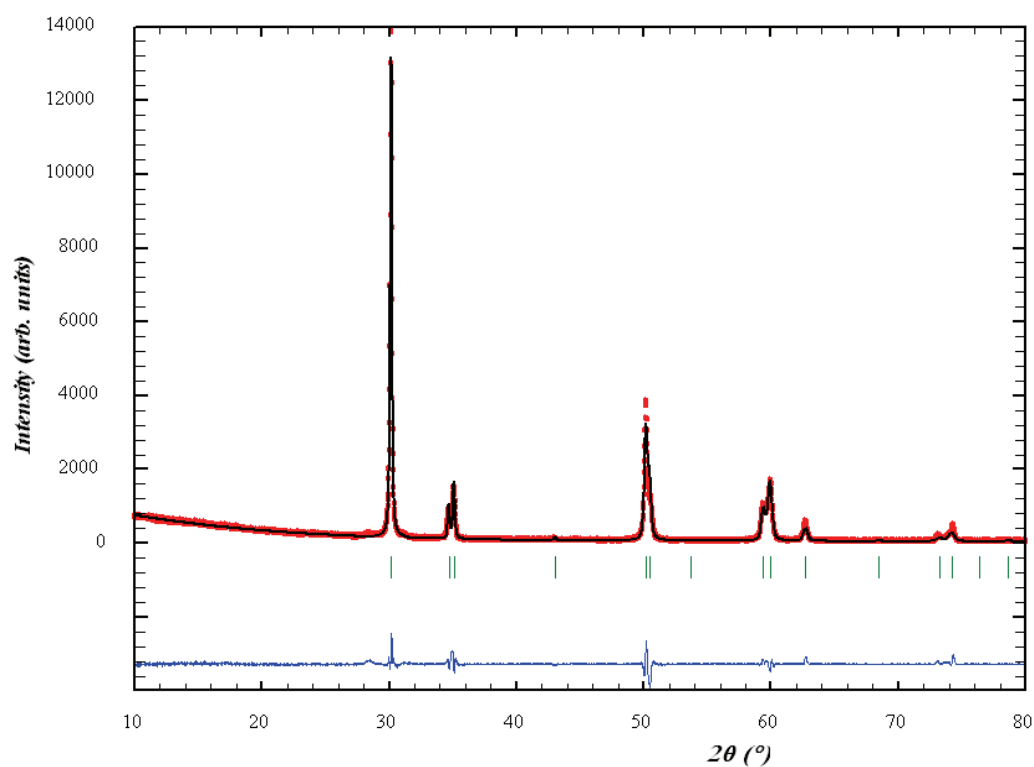


Abb. 6.9: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull3C mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

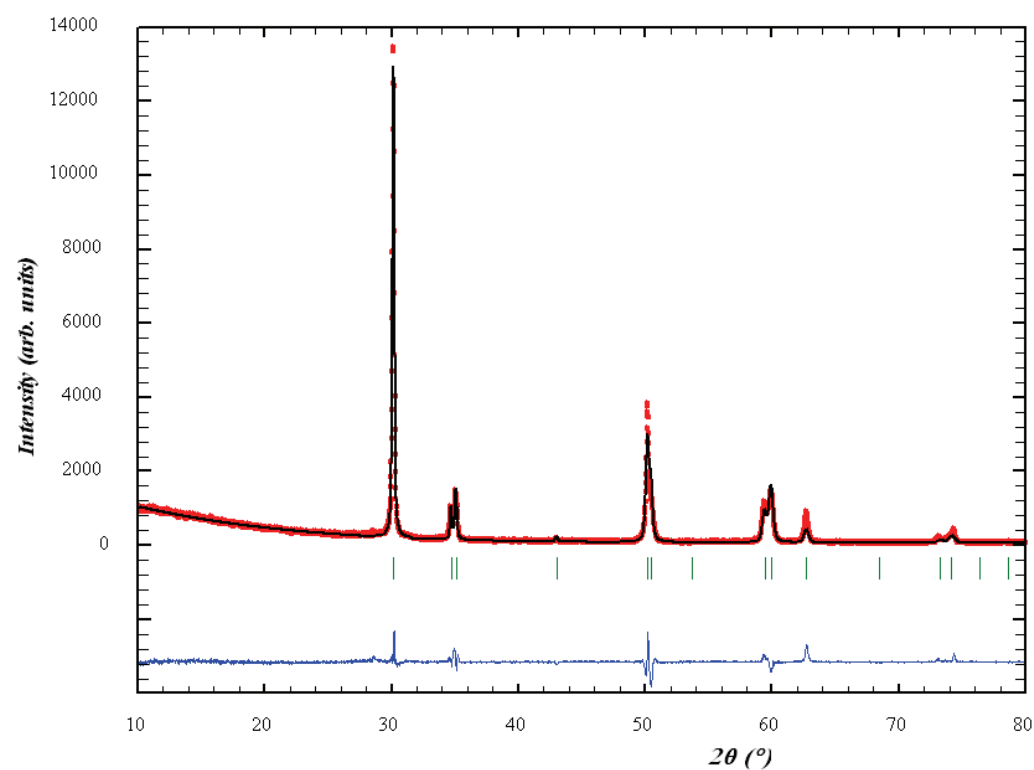


Abb. 6.10: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull3D mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.1.4. Versuch Skull4

Tab. 6.47: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull4A1.

Probe	Skull4A1	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,00(1) m.-% N Oberer Kristall	Anteil / m.-%	45,1(4)	54,9(4)
	a / pm	516,93(3)	360,92(2)
	b / pm	519,46(3)	360,92(2)
	c / pm	532,35(3)	517,42(3)
	β / °	98,687(3)	90
	R_{wp}	16,1	
	R_{exp}	7,07	
	S	2,3	

Tab. 6.48: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull4A2.

Probe	Skull4A2	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,01(1) m.-% N Oberer Kristall	Anteil / m.-%	31,6(3)	68,4(4)
	a / pm	517,13(5)	360,87(2)
	b / pm	518,56(5)	360,87(2)
	c / pm	532,12(4)	517,24(3)
	β / °	98,478(4)	90
	R_{wp}	14,3	
	R_{exp}	6,83	
	S	2,1	

Tab. 6.49: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull4A3.

Probe	Skull4A3	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,02(1) m.-% N Oberer Kristall	Anteil / m.-%	25,3(4)	74,7(5)
	a / pm	517,53(5)	361,05(2)
	b / pm	518,22(5)	361,05(2)
	c / pm	533,01(5)	517,38(3)
	β / °	98,478(5)	90
	R_{wp}	14,2	
	R_{exp}	7,24	
	S	2,0	

Tab. 6.50: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull4A4.

Probe	Skull4A4	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,02(1) m.-% N Oberer Kristall	Anteil / m.-%	13,2(4)	86,8(5)
	a / pm	518,17(8)	361,03(1)
	b / pm	516,99(8)	361,03(1)
	c / pm	532,41(8)	516,98(3)
	β / °	98,291(11)	90
	R_{wp}	16,9	
	R_{exp}	7,64	
	S	2,2	

Tab. 6.51: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull4A5.

Probe	Skull4A5	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,01(1) m.-% N Oberer Kristall	Anteil / m.-%	6,0(3)	94,0(6)
	a / pm	518,30(20)	361,11(1)
	b / pm	516,23(22)	361,11(1)
	c / pm	532,27(20)	516,86(2)
	β / °	98,091(27)	90
	R_{wp}	18,6	
	R_{exp}	7,39	
	S	2,5	

Tab. 6.52: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull4A6.

Probe	Skull4A6	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,01(1) m.-% N Oberer Kristall	Anteil / m.-%	12,3(2)	87,7(5)
	a / pm	517,62(9)	361,09(2)
	b / pm	516,72(9)	361,09(2)
	c / pm	532,80(9)	517,15(4)
	β / °	98,380(12)	90
	R_{wp}	18,6	
	R_{exp}	8,18	
	S	2,3	

Tab. 6.53: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull4B.

Probe	Skull4B	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,02(1) m.-% N Unterer Kristall	Anteil / m.-%	25,1(11)	74,9(11)
	a / pm	516,32(6)	360,72(2)
	b / pm	518,32(7)	360,72(2)
	c / pm	532,15(6)	516,66(3)
	β / °	98,394(6)	90
	R_{wp}	17,2	
	R_{exp}	11,27	
	S	1,5	

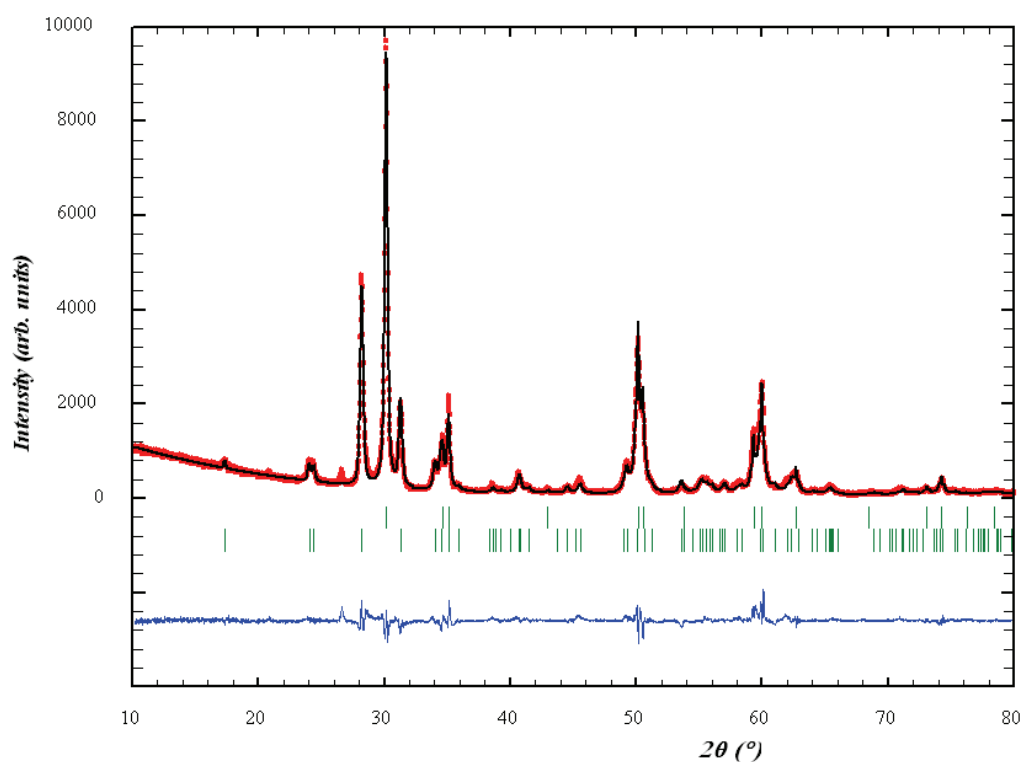


Abb. 6.11: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull4A1 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

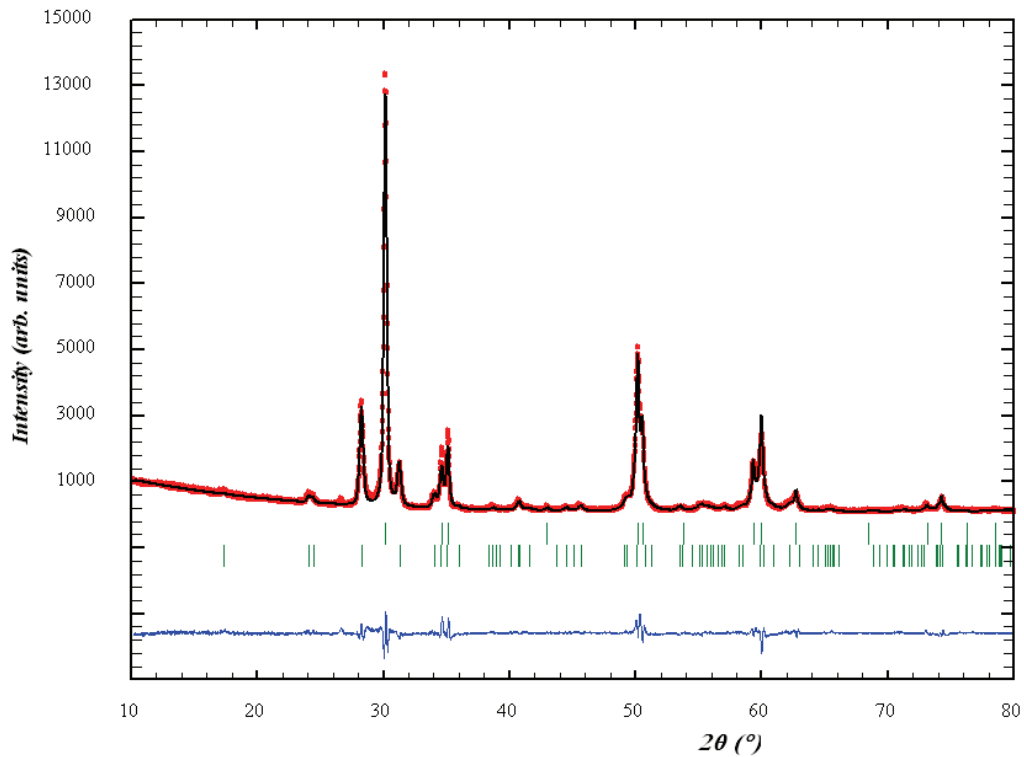


Abb. 6.12: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull4A2 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

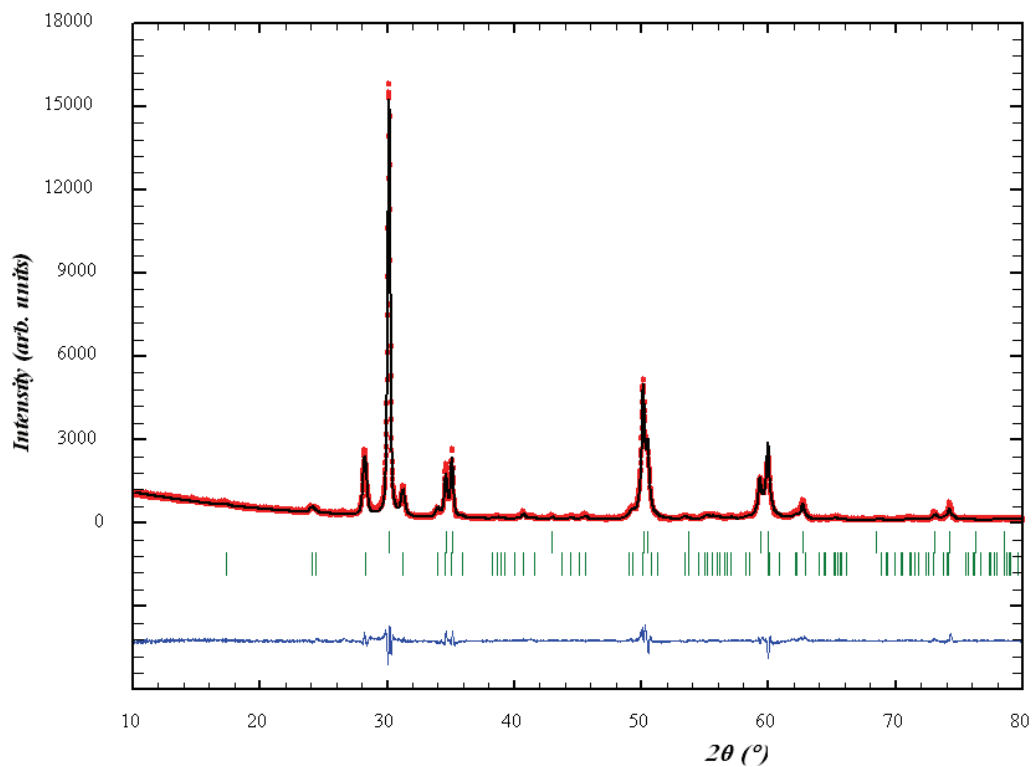


Abb. 6.13: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull4A3 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

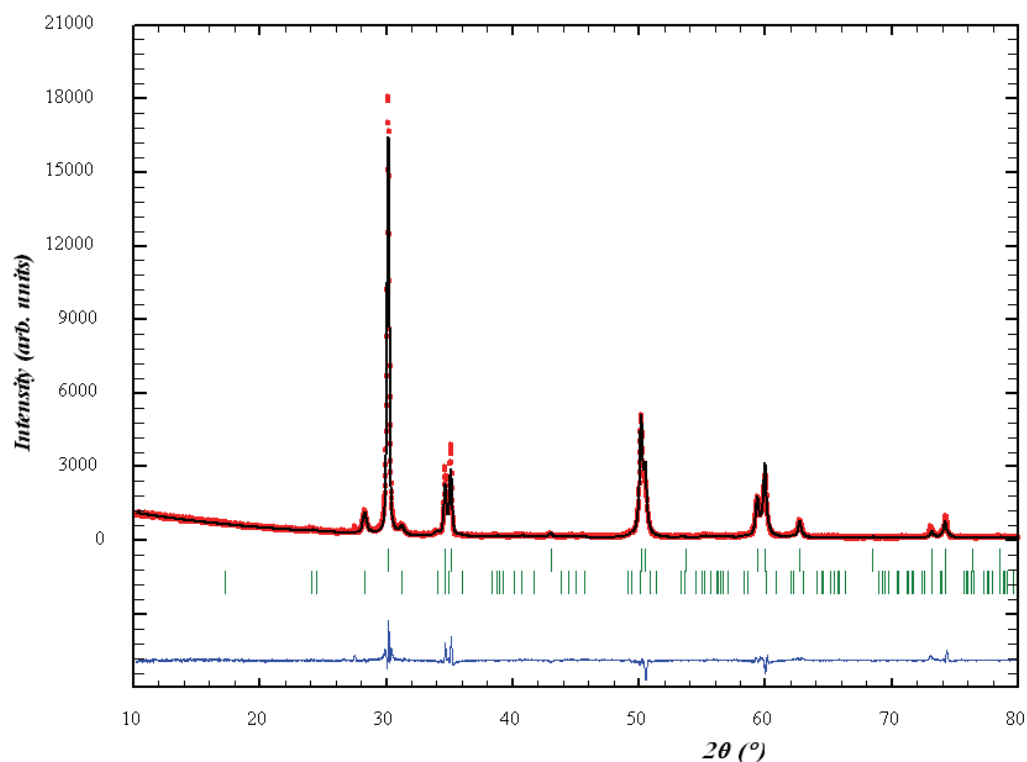


Abb. 6.14: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull4A4 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

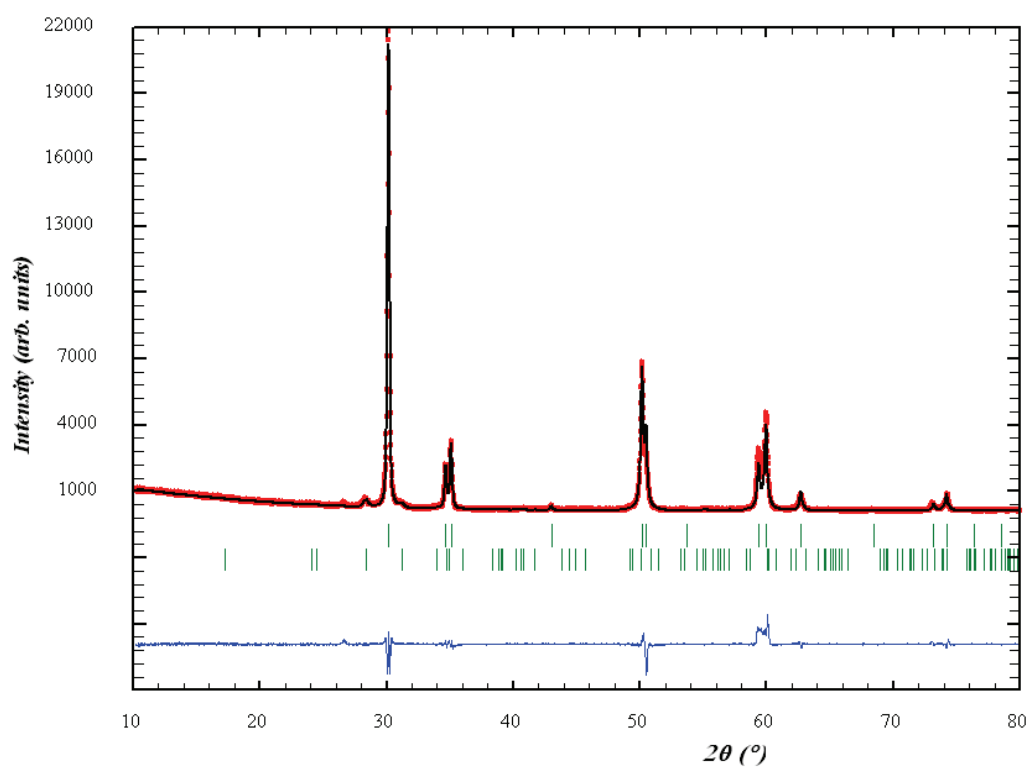


Abb. 6.15: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull4A5 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

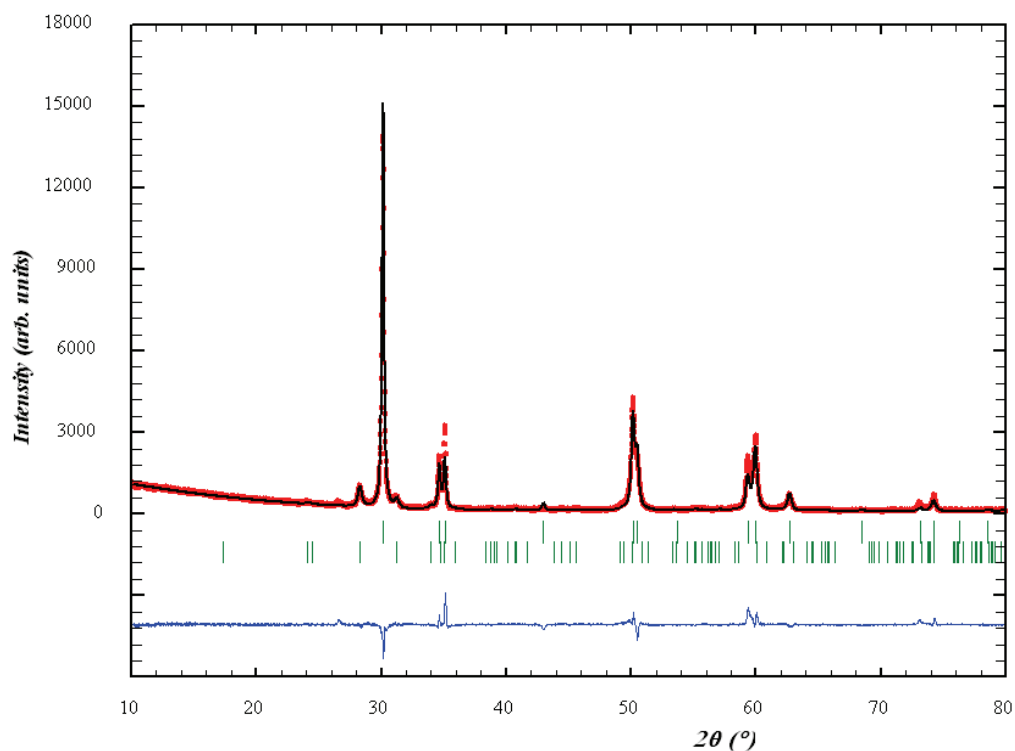


Abb. 6.16: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull4A6 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

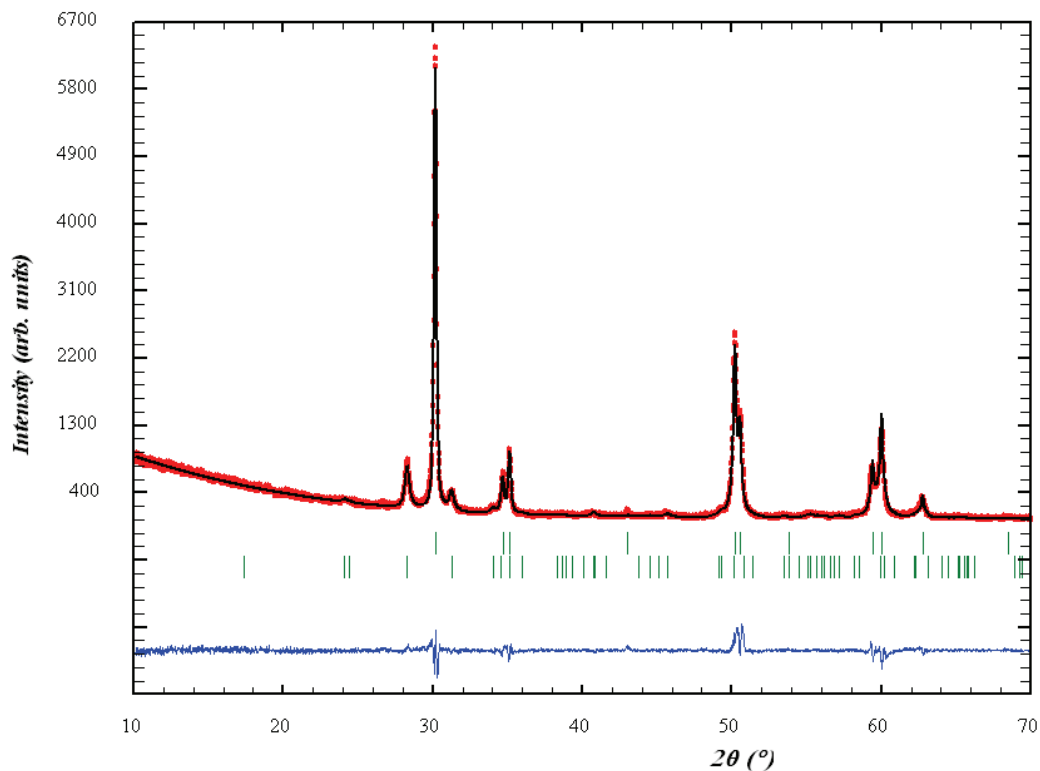
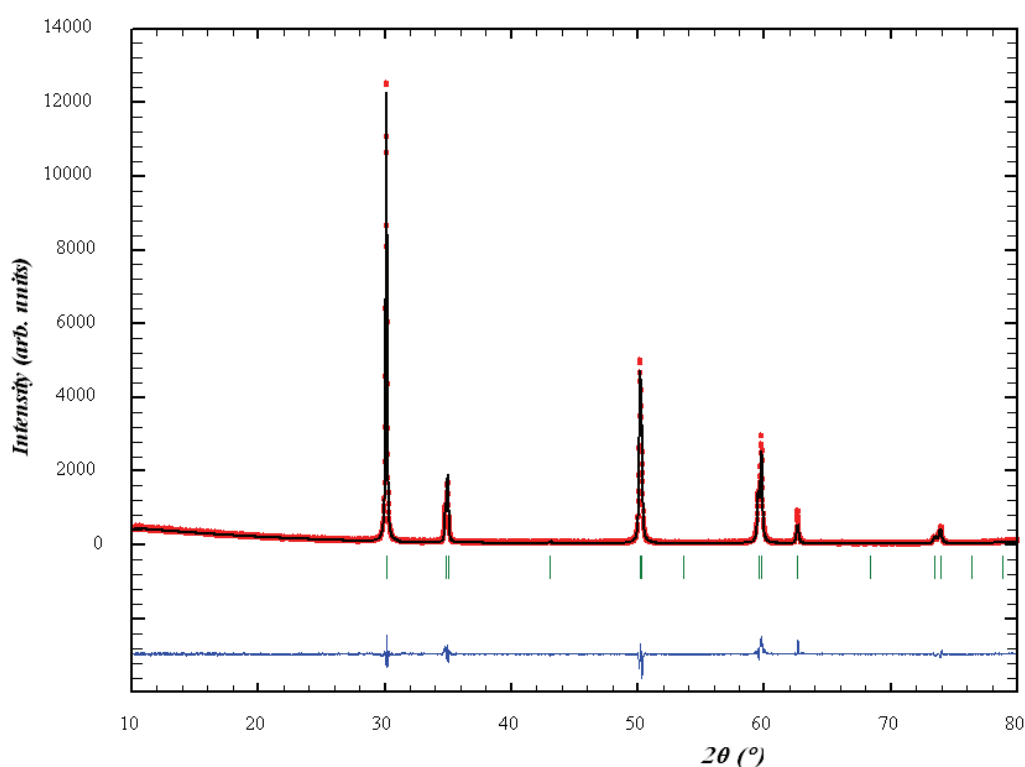


Abb. 6.17: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull4B mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.1.5. Versuch Skull5

Tab. 6.54: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen und Sauerstoff-Gehalte der Proben Skull5A bis H und Skull5Orange.

Probe	a / pm	c / pm	<i>pseudo</i> - kubischer Faktor	R_{wp}	R_{exp}	S	O-Gehalt / m.-%
Skull5A	362,37(1)	515,11(2)	0,9949(1)	15,2	7,76	2,0	24,3(4)
Skull5B	362,46(1)	515,10(2)	0,9951(1)	14,4	7,41	1,9	24,6(4)
Skull5C	362,60(1)	514,72(2)	0,9963(1)	17,3	7,62	2,3	24,7(4)
Skull5D	362,71(1)	514,25(1)	0,9975(1)	13,7	7,03	2,0	24,7(4)
Skull5E	362,74(1)	513,97(2)	0,9981(1)	14,2	6,82	2,1	24,3(4)
Skull5F	362,85(1)	513,93(2)	0,9985(1)	14,2	6,84	2,1	24,7(4)
Skull5G	363,01(1)	513,90(2)	0,9990(1)	16,7	6,75	2,5	24,1(4)
Skull5H	363,02(1)	513,39(2)	1,0000(*)	12,7	5,67	2,2	23,0(3)
Skull5Orange	362,26(2)	515,44(2)	0,9939(1)	16,7	6,75	2,5	24,3(4)

* Probe wurde mit kubischem ZrO_2 -Strukturmodell angepasst.Abb. 6.18: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5A mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

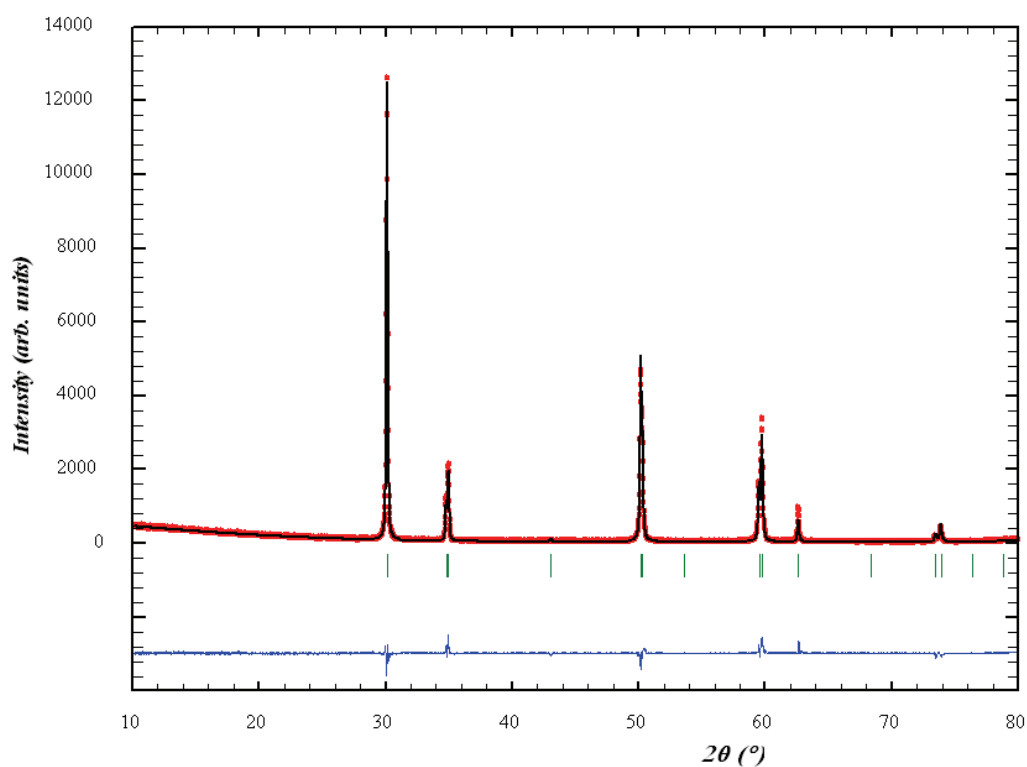


Abb. 6.19: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5B mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

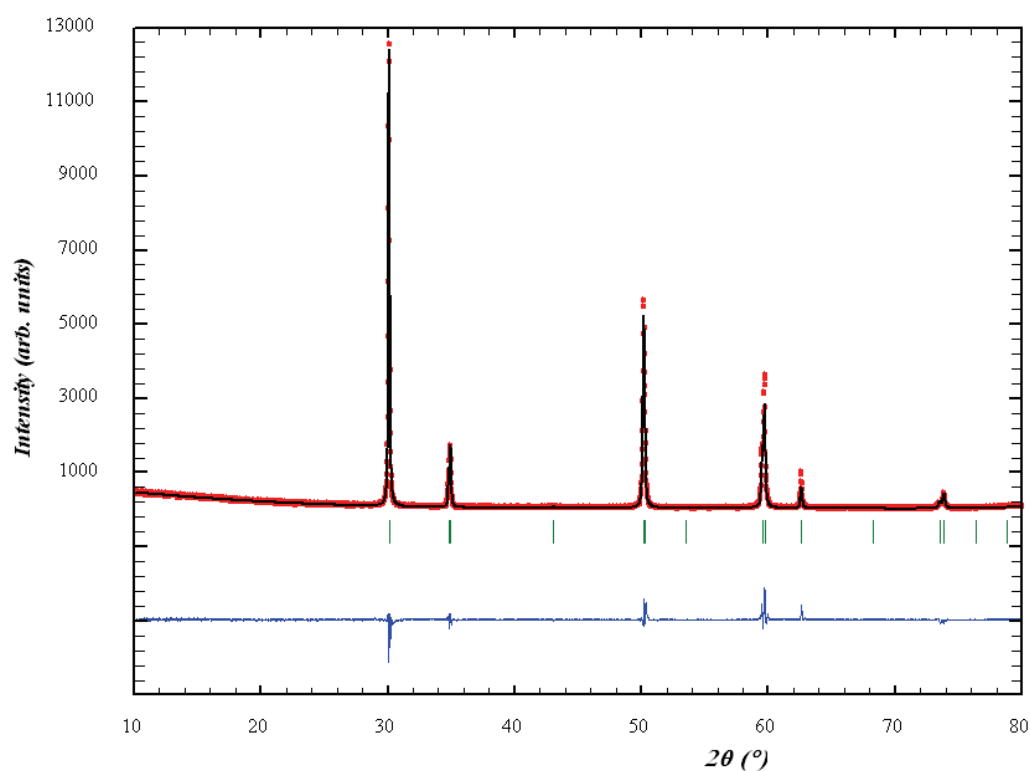


Abb. 6.20: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5C mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

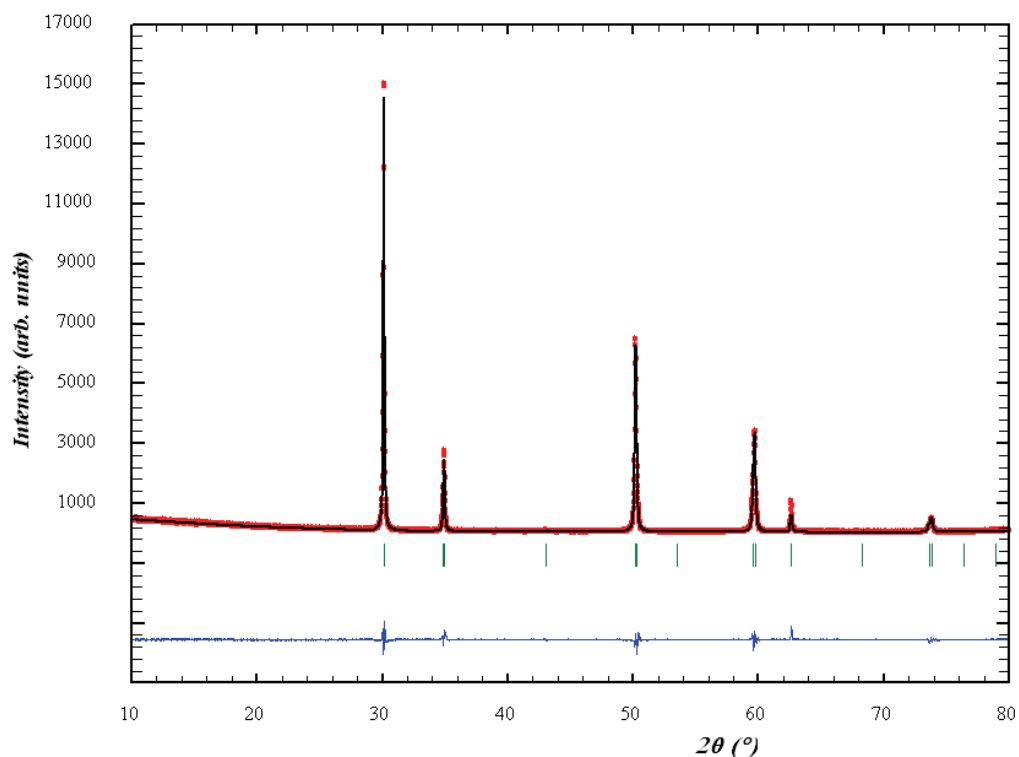


Abb. 6.21: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5D mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

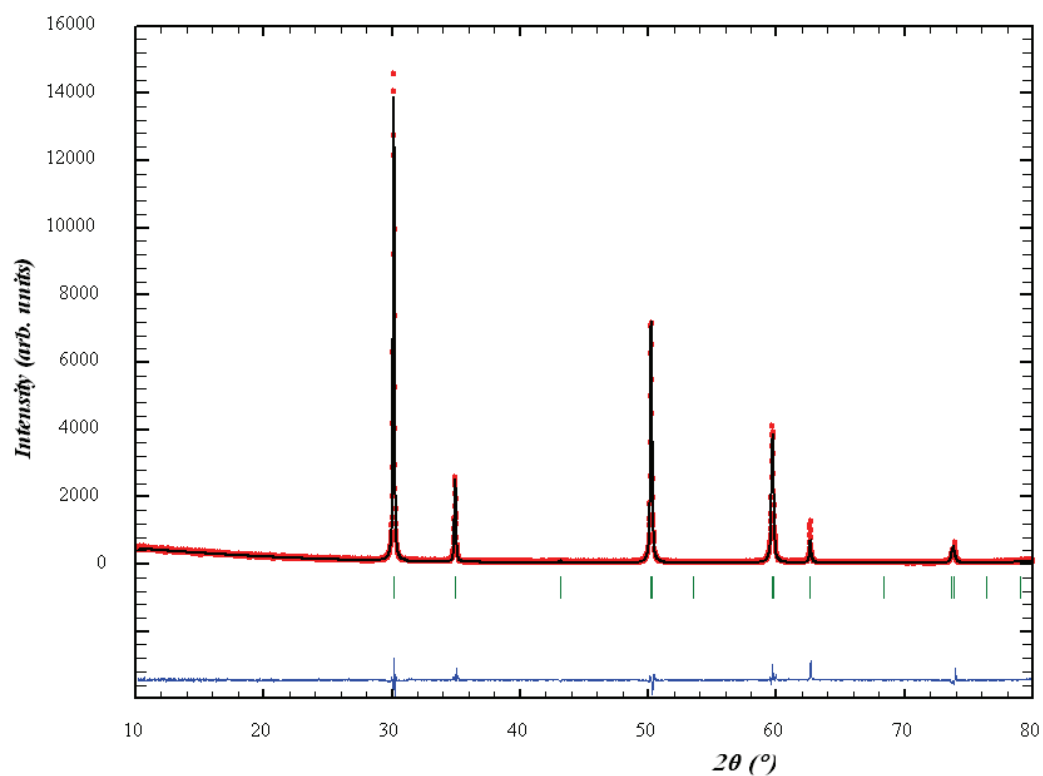


Abb. 6.22: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5E mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

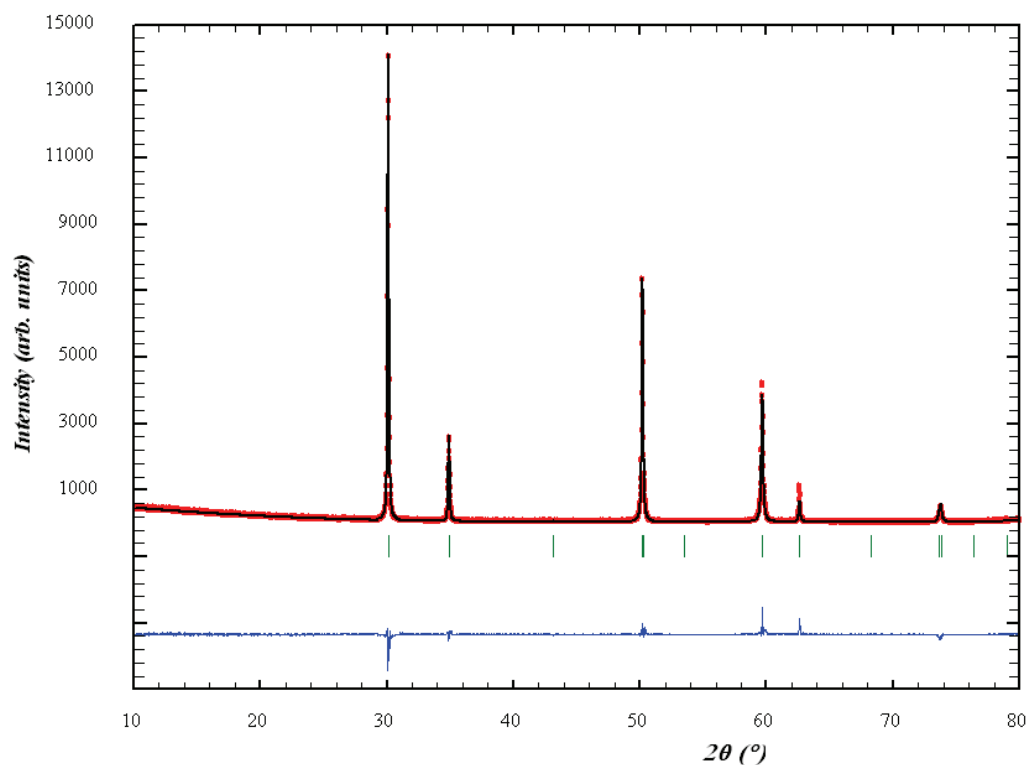


Abb. 6.23: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5F mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

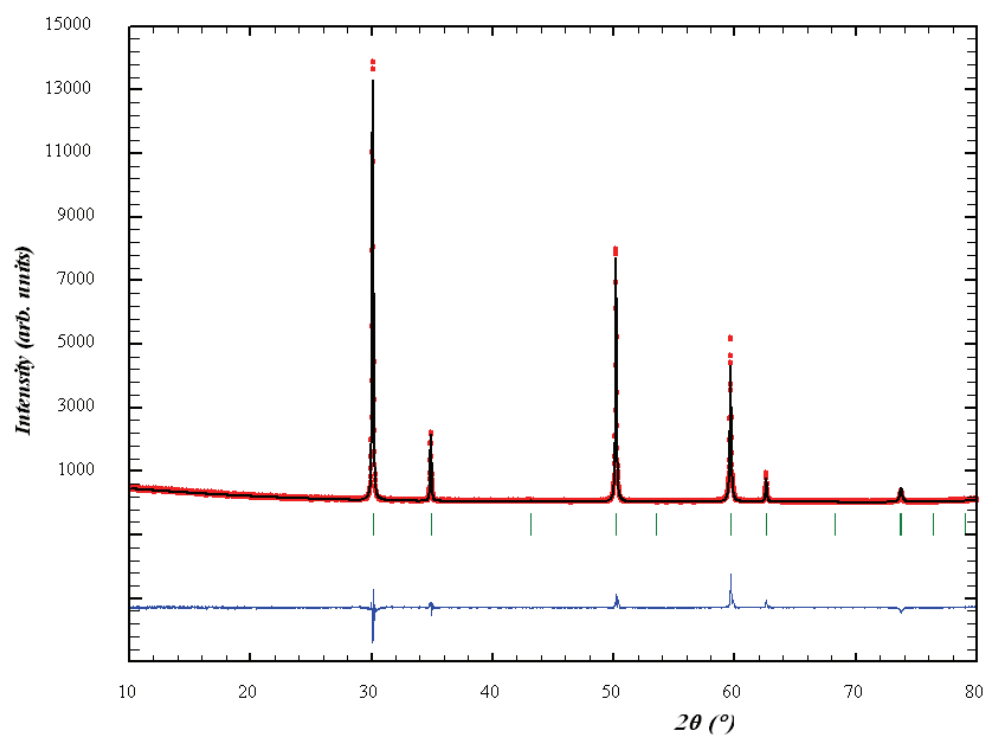


Abb. 6.24: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5G mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

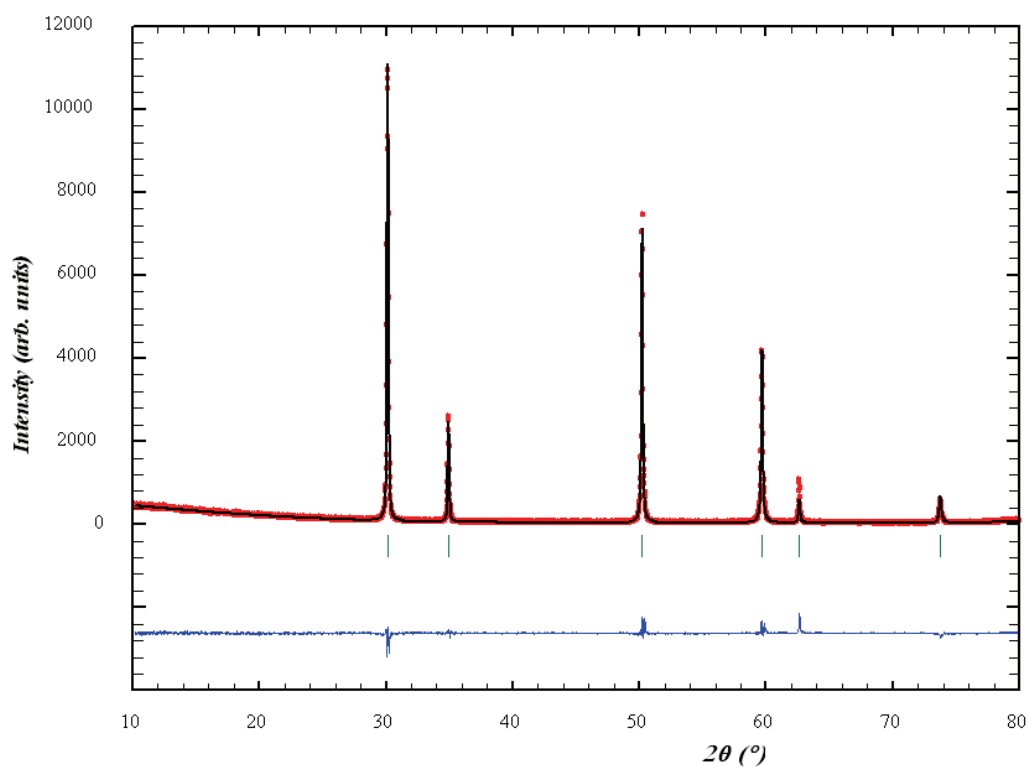


Abb. 6.25: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5H mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

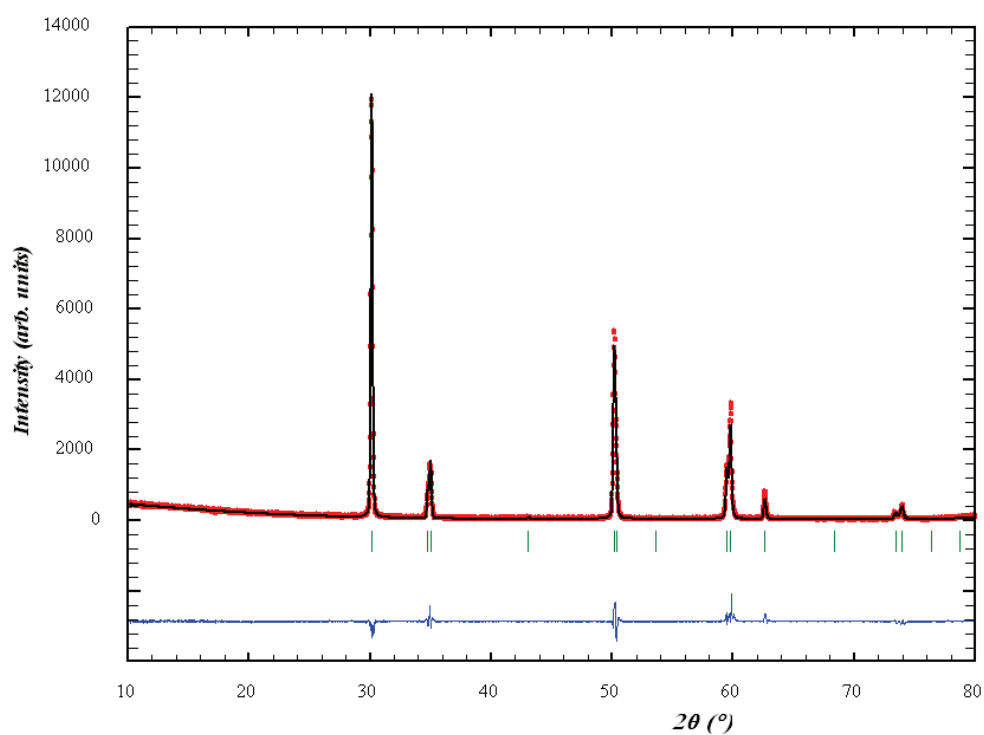
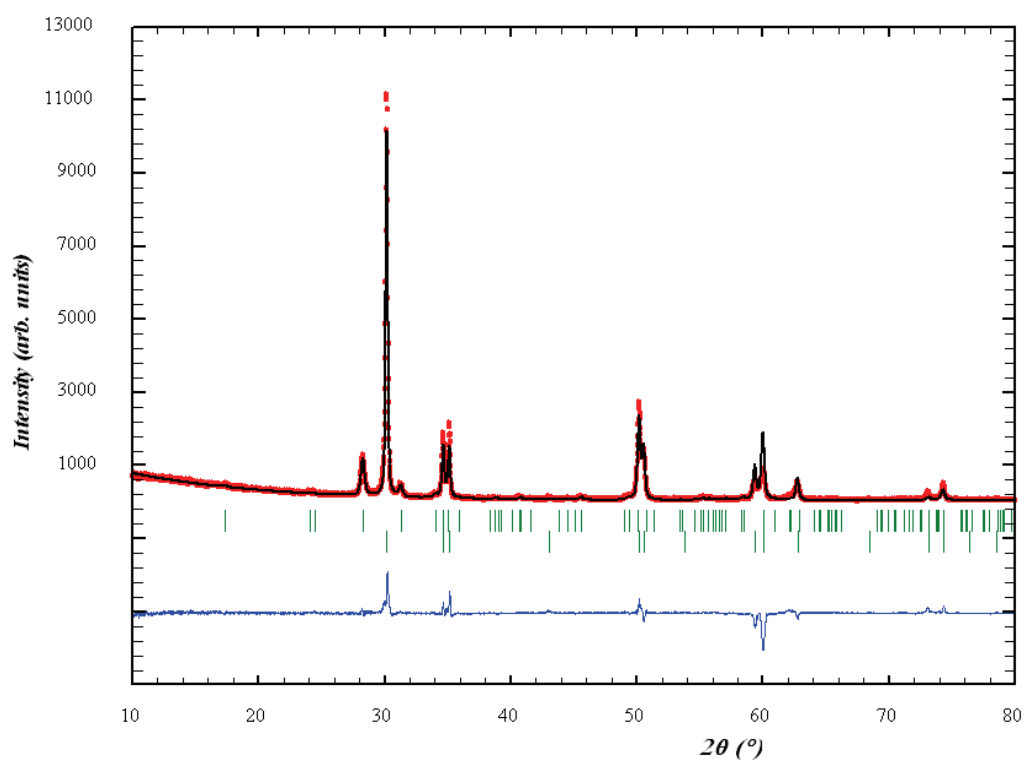


Abb. 6.26: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull5Orange mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.1.6. Versuch Skull6

Tab. 6.56: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull6A.

Probe	Skull6A	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,06(2) m.-% N Kompletter Kristall	Anteil / m.-%	20,2(4)	79,8(3)
	a / pm	517,83(11)	360,82(2)
	b / pm	517,15(9)	360,82(2)
	c / pm	532,41(11)	517,15(4)
	β / °	98,50(13)	90
	R_{wp}	29,1	
	R_{exp}	9,96	
	S	2,9	

Abb. 6.27: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull6A (kompletter Kristall) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

Tab. 6.57: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen und Stickstoff-Gehalte der Proben Skull6B1 bis 6.

Probe	a / pm	c / pm	<i>pseudo</i> - kubischer Faktor	R_{wp}	R_{exp}	S	N-Gehalt / m.-%
Skull6B1	361,47(1)	516,58(2)	0,9896	16,4	7,03	2,3	0,00(1)
Skull6B2	361,41(1)	516,43(2)	0,9897	21,2	6,53	3,2	0,00(1)
Skull6B3	361,46(1)	516,76(2)	0,9892	15,4	6,51	2,4	0,01(1)
Skull6B4	361,53(2)	516,77(3)	0,9894	23,2	7,86	3,0	0,00(1)
Skull6B5	361,46(1)	516,36(1)	0,9900	16,8	6,44	2,6	0,00(1)
Skull6B6	361,96(1)	516,60(2)	0,9909	21,6	6,87	3,1	0,00(1)

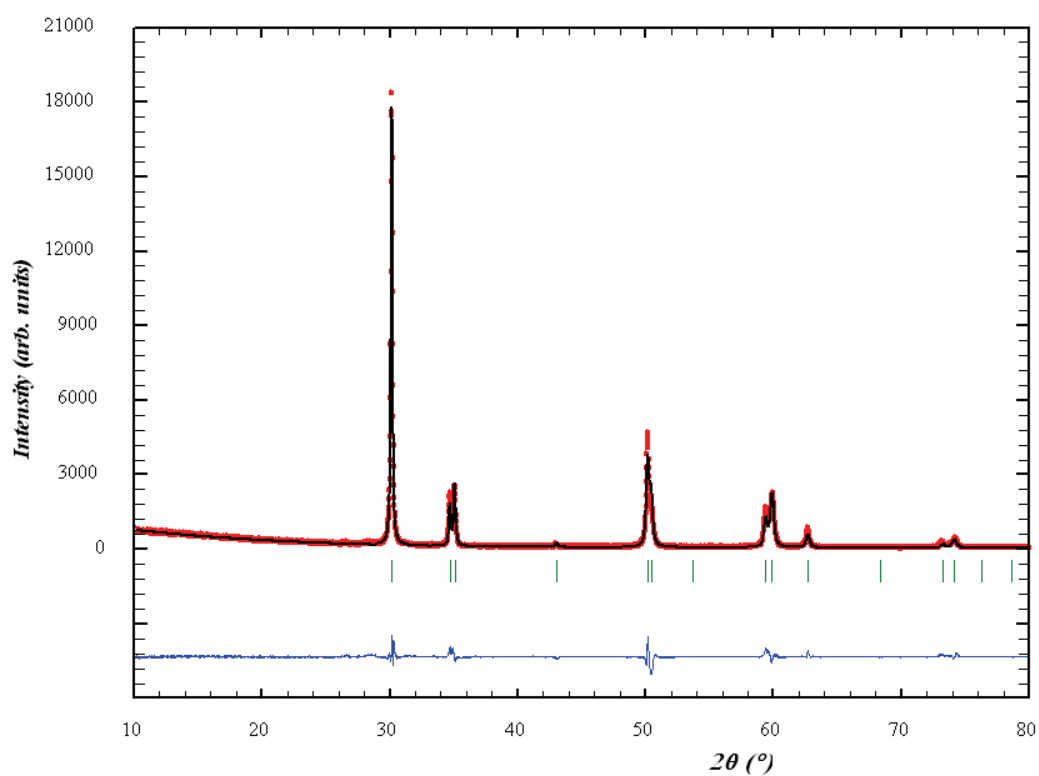


Abb. 6.28: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull6B1 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

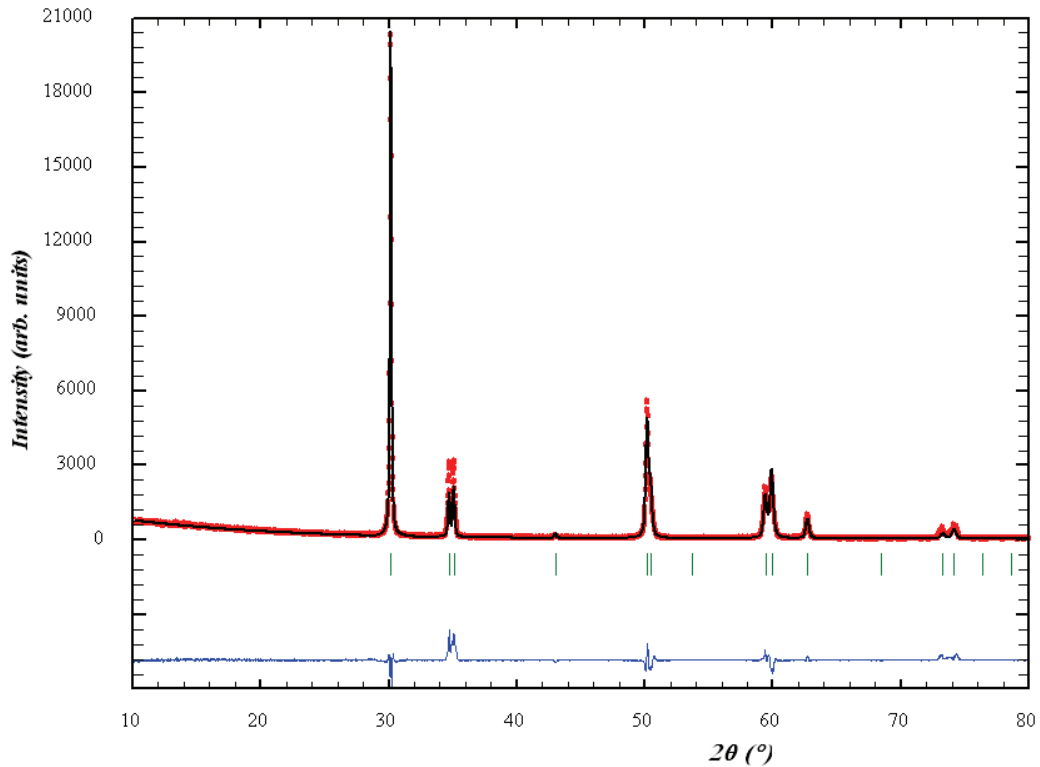


Abb. 6.29: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull6B2 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

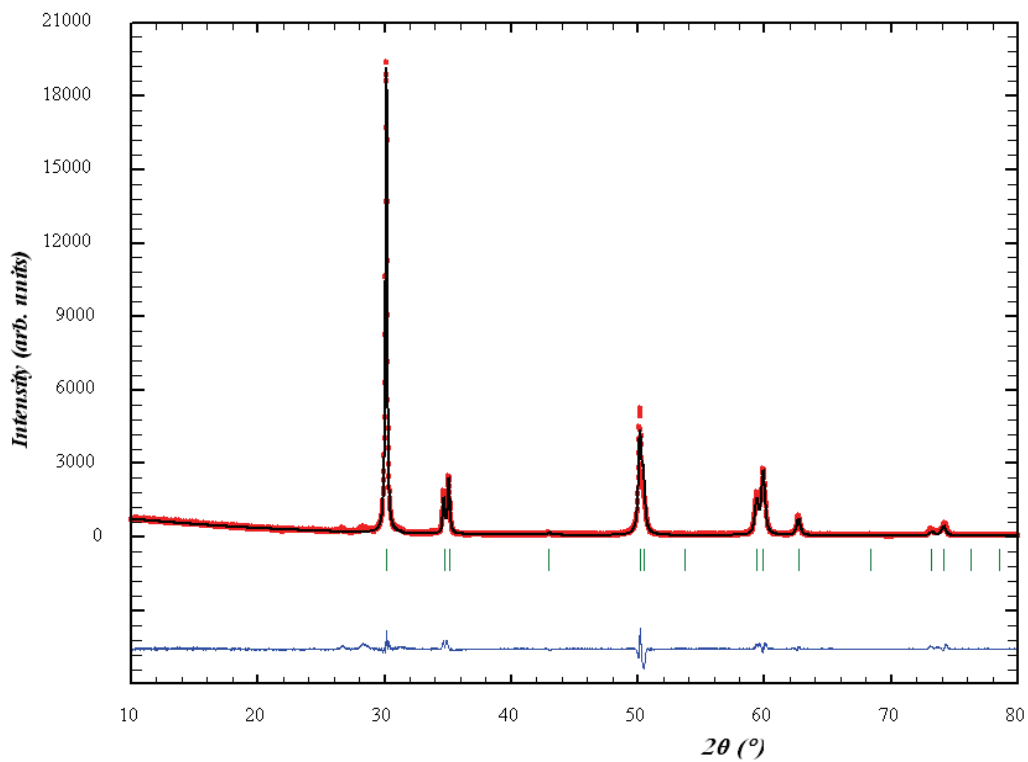


Abb. 6.30: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull6B3 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

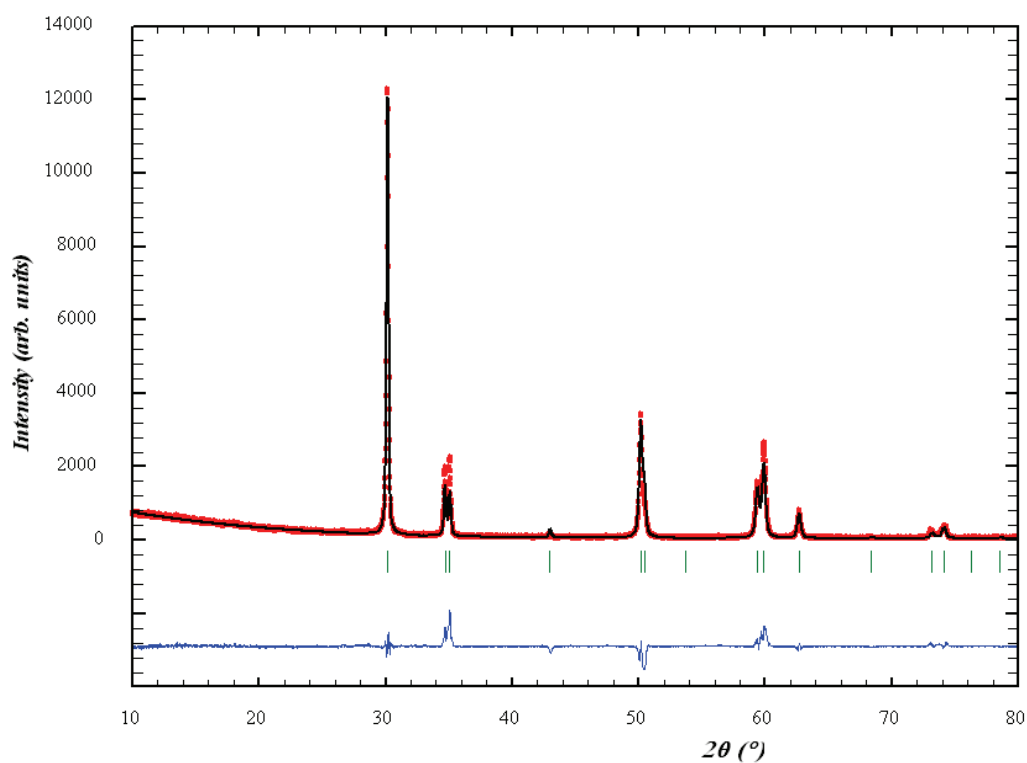


Abb. 6.31: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull6B4 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

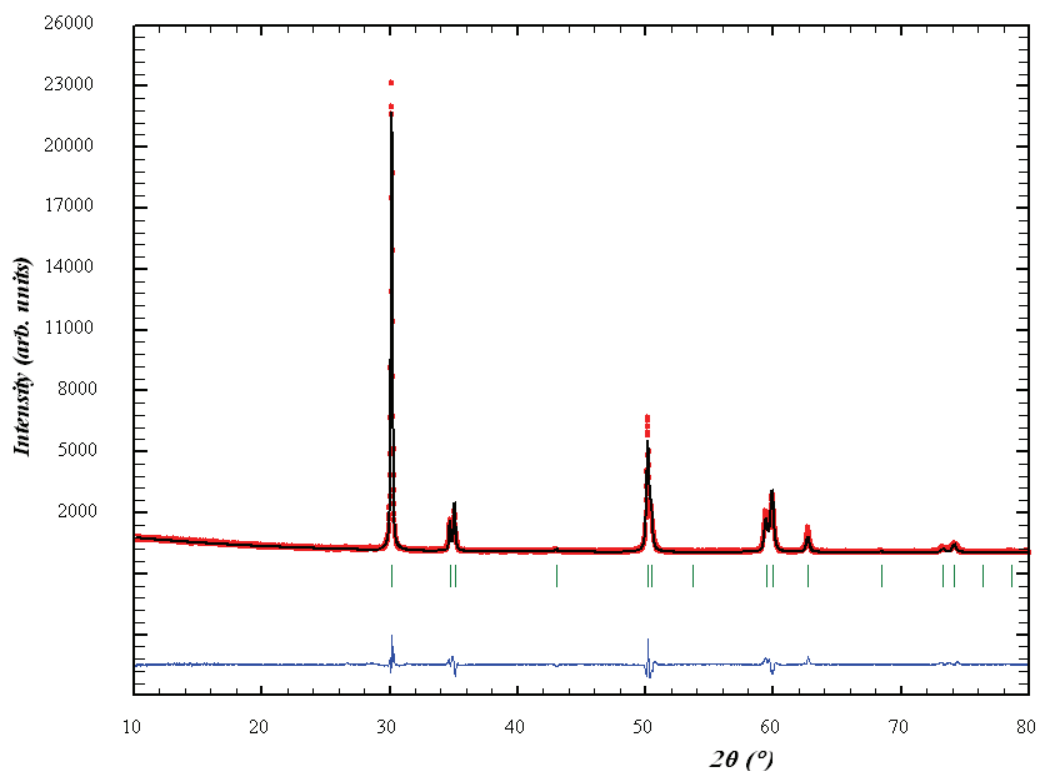


Abb. 6.32: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull6B5 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

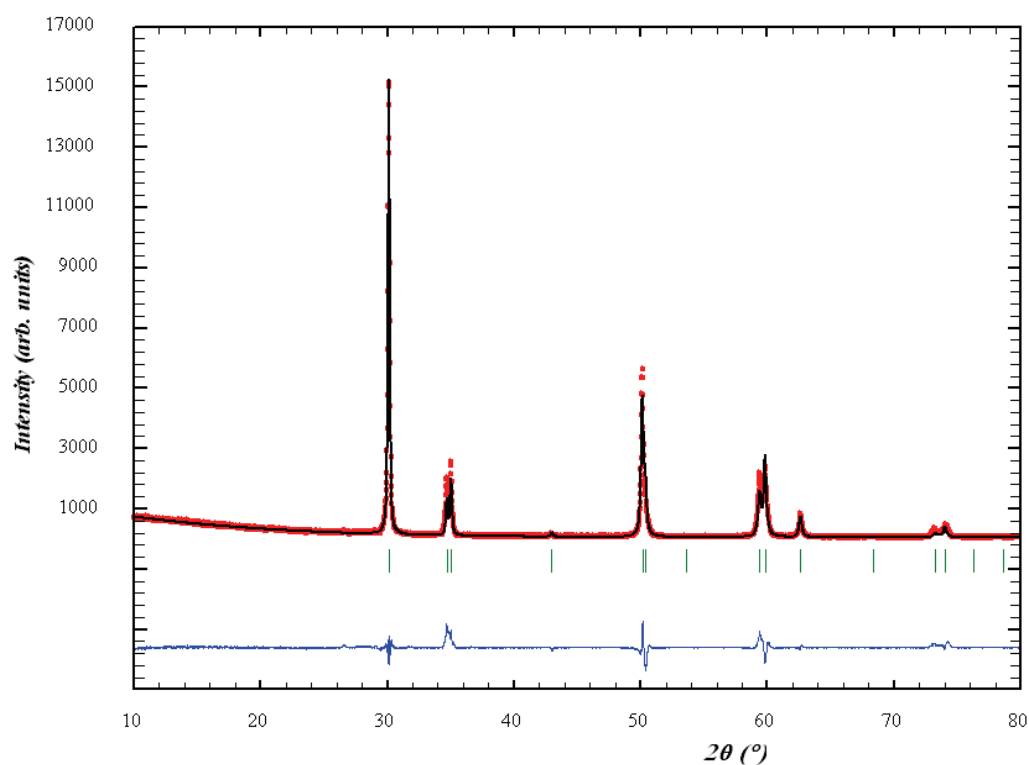


Abb. 6.33: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull6B6 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.1.7. Versuch Skull7

Tab. 6.58: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen und Stickstoff-Gehalte der Proben Skull7A bis E(1-6).

Probe	a / pm	c / pm	<i>pseudo</i> - kubischer Faktor	R_{wp}	R_{exp}	S	N-Gehalt / m.-%
Skull7A	361,86(1)	515,27(1)	0,9932	16,6	5,87	2,8	0,58(3)
Skull7B	361,87(1)	514,90(1)	0,9939	16,9	5,30	3,2	0,97(1)
Skull7C	s.u.	s.u.	s.u.	s.u.	s.u.	s.u.	s.u.
Skull7D	361,67(1)	515,65(1)	0,9919	21,2	6,97	3,0	0,43(3)
Skull7E1	361,65(1)	515,69(1)	0,9918	15,3	6,32	2,4	0,29(3)
Skull7E2	361,57(1)	515,56(1)	0,9918	14,8	6,62	2,2	0,31(1)
Skull7E3	361,66(1)	515,50(1)	0,9922	17,6	6,85	2,6	0,33(3)
Skull7E4	362,07(1)	515,82(2)	0,9927	13,9	6,09	2,3	0,38(2)
Skull7E5	361,88(1)	515,22(2)	0,9933	16,7	6,11	2,7	0,41(2)
Skull7E6	361,91(1)	515,32(1)	0,9932	14,5	6,32	2,3	0,41(6)

Tab. 6.59: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull7C.

Probe	Skull7C	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
	Anteil / m.-%	93,0(7)	7,0(2)
	a / pm	512,14(1)	457,51(2)
3,11(2) m.-% N	R_{wp}	16,7	
	R_{exp}	5,41	
	S	3,1	

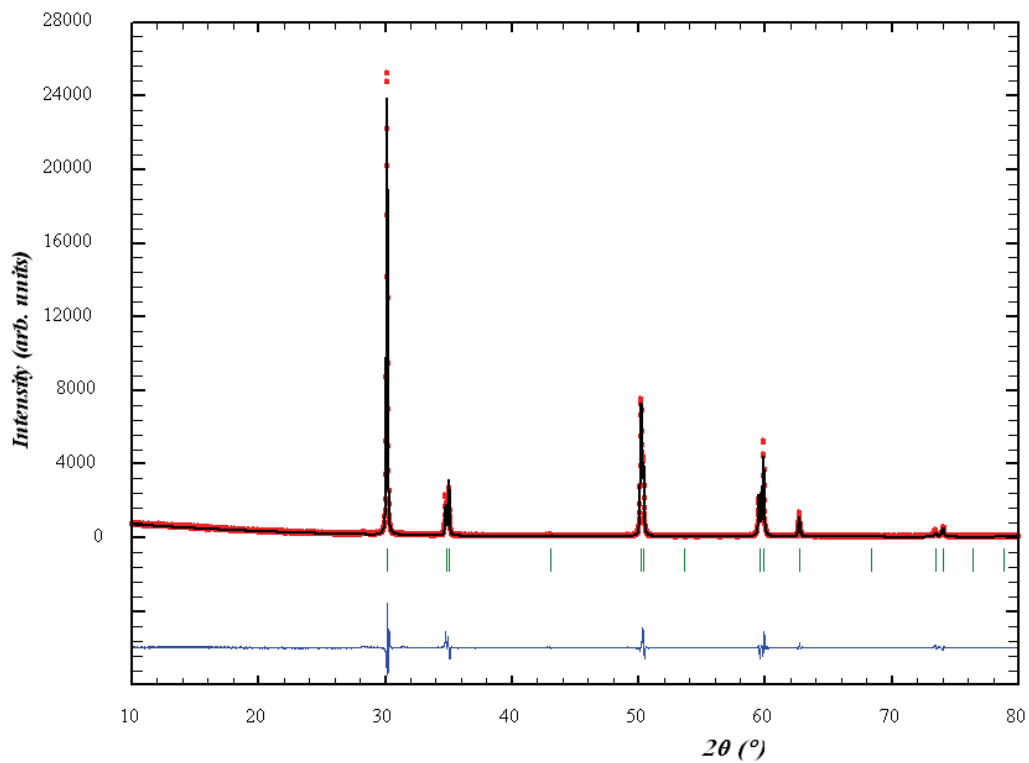


Abb. 6.34: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7A (kompletter Kristall) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

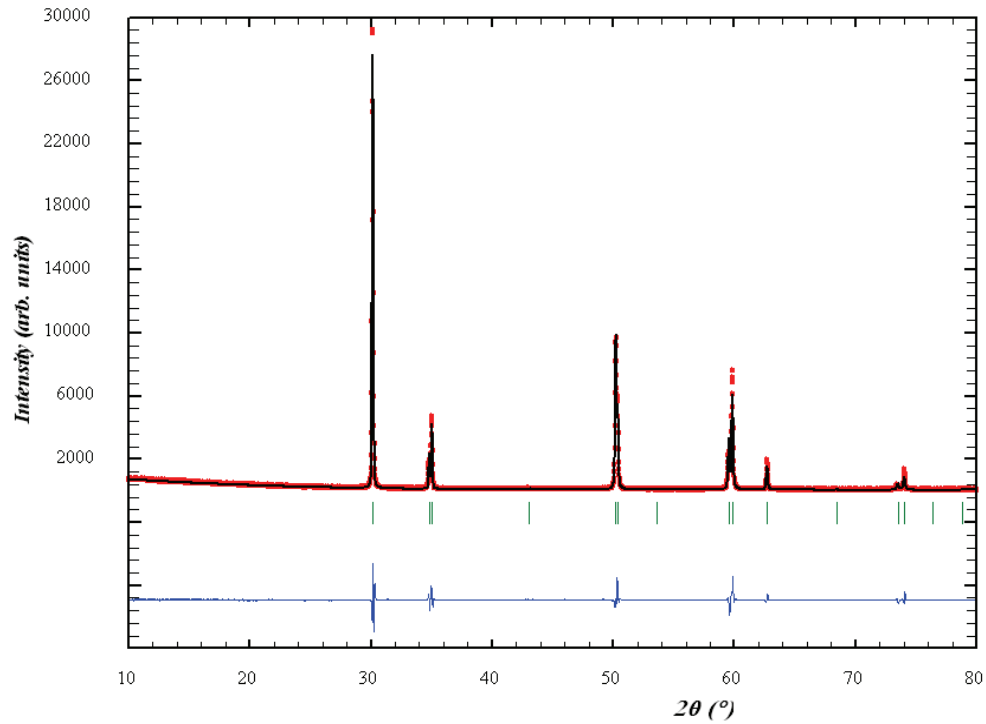


Abb. 6.35: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7B (Sinterkruste, weiß) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

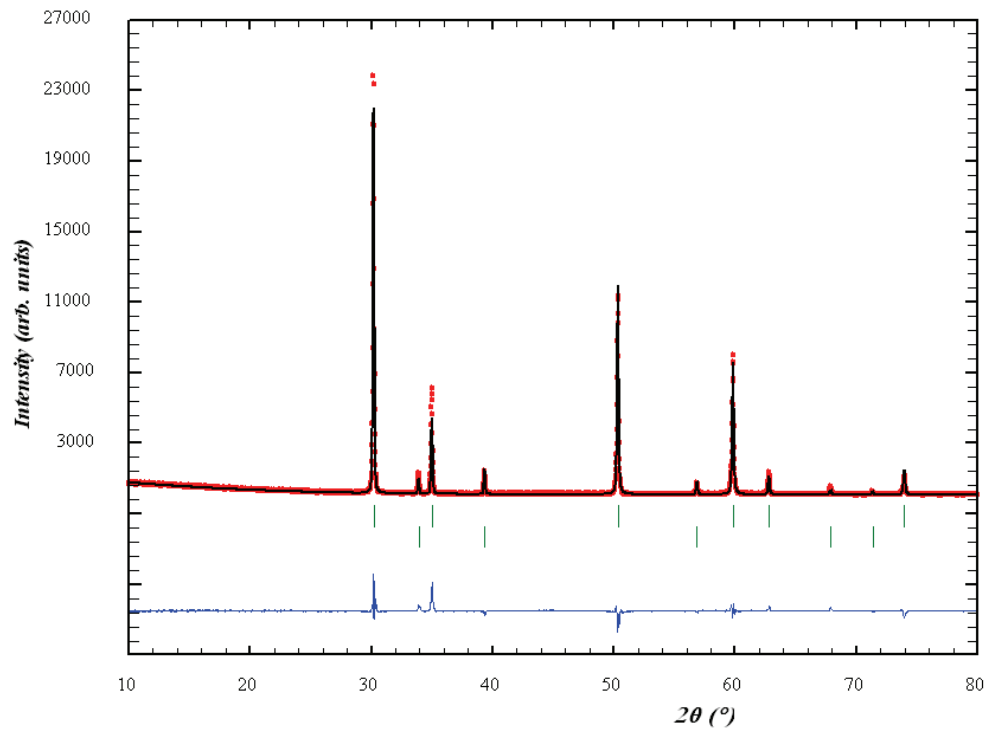


Abb. 6.36: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7C (Sinterkruste, grau) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

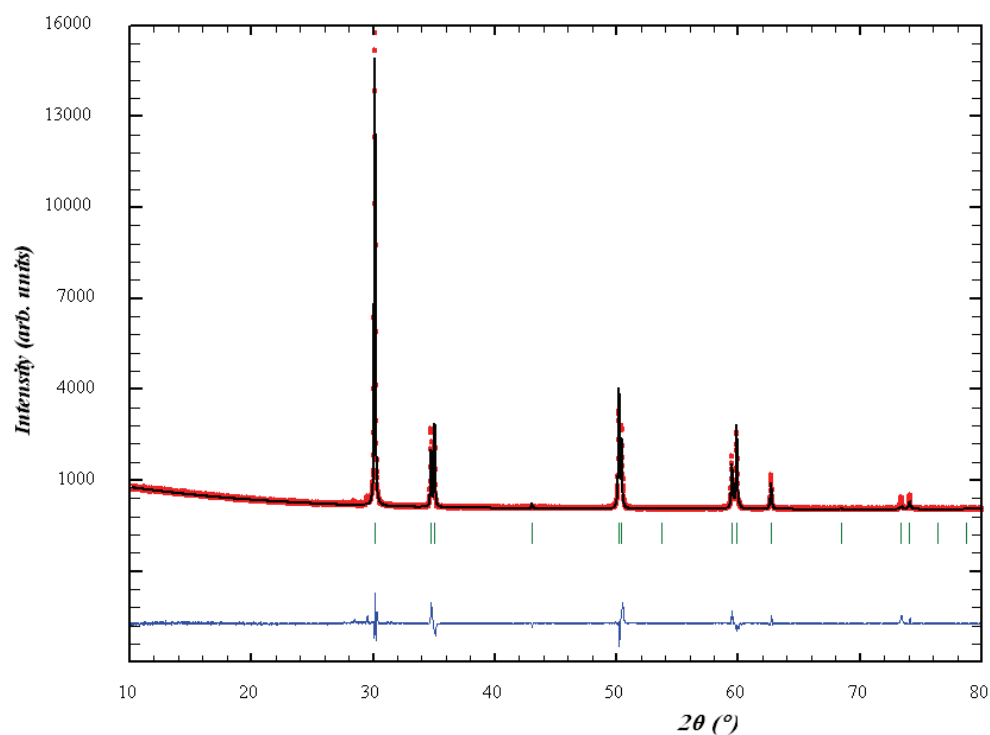


Abb. 6.37: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7D (kompletter Kristall) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

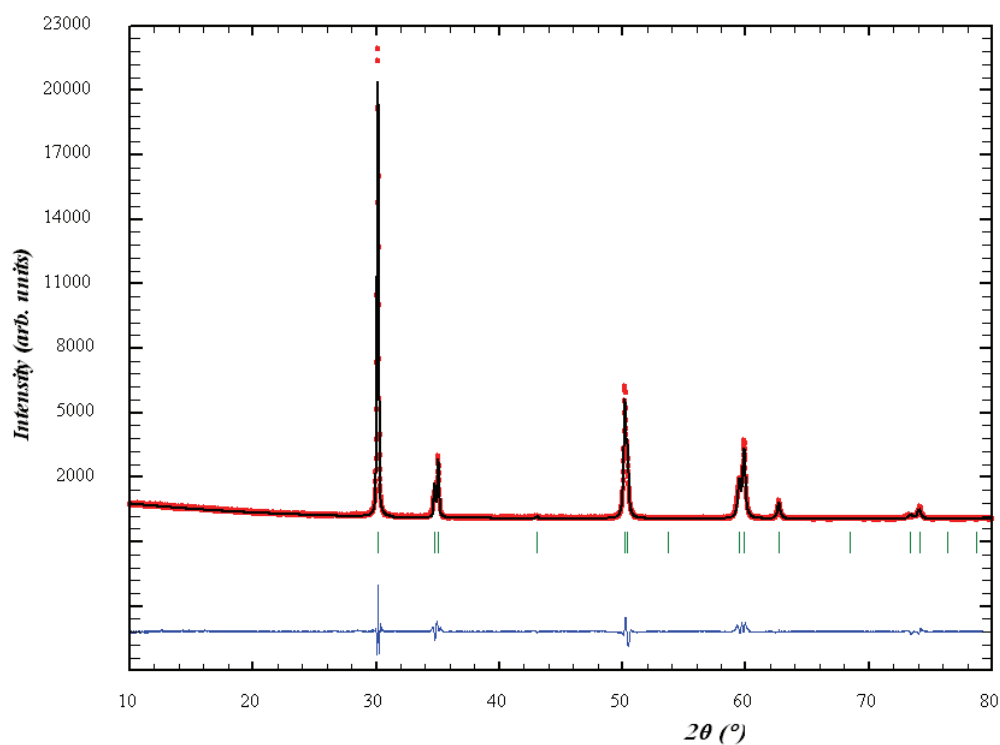


Abb. 6.38: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7E1 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

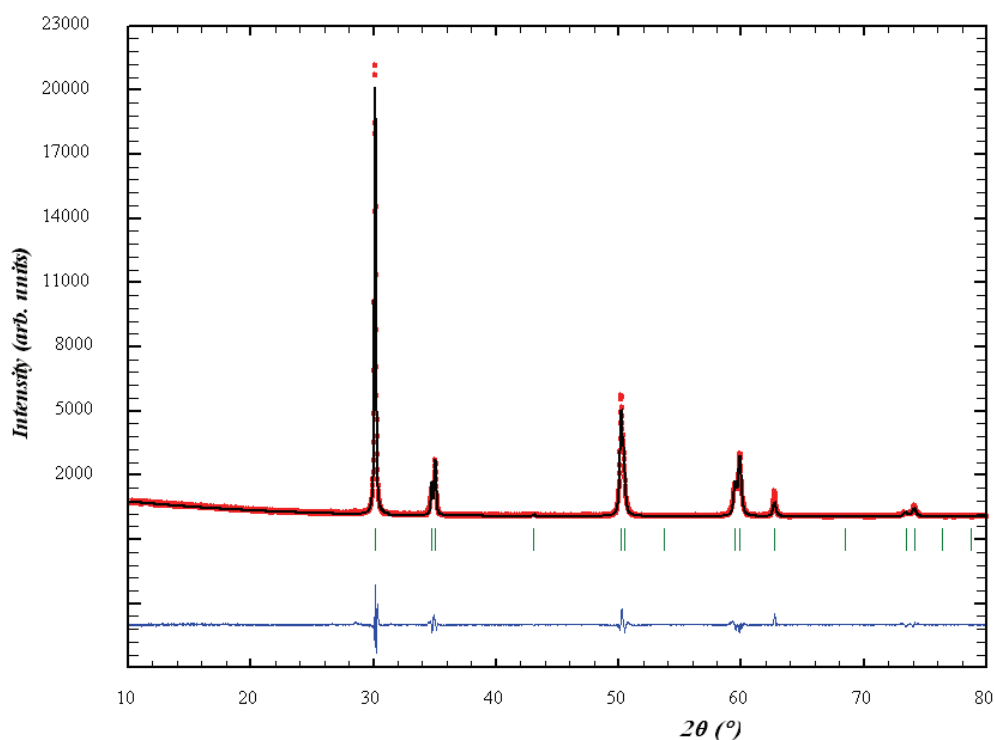


Abb. 6.39: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7E2 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

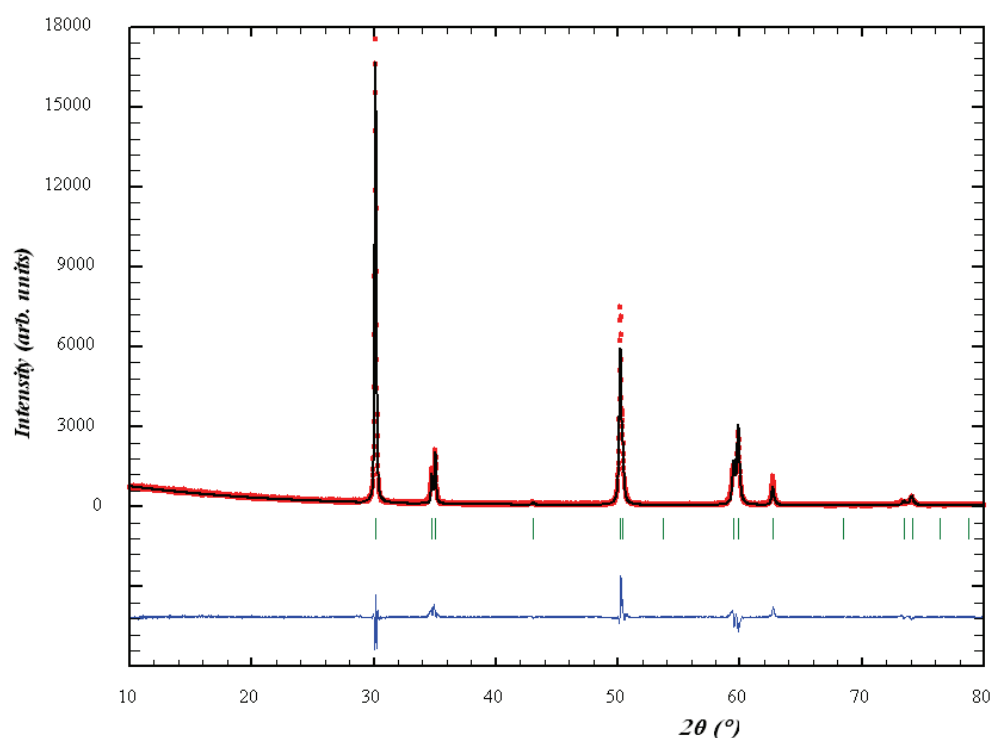


Abb. 6.40: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7E3 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

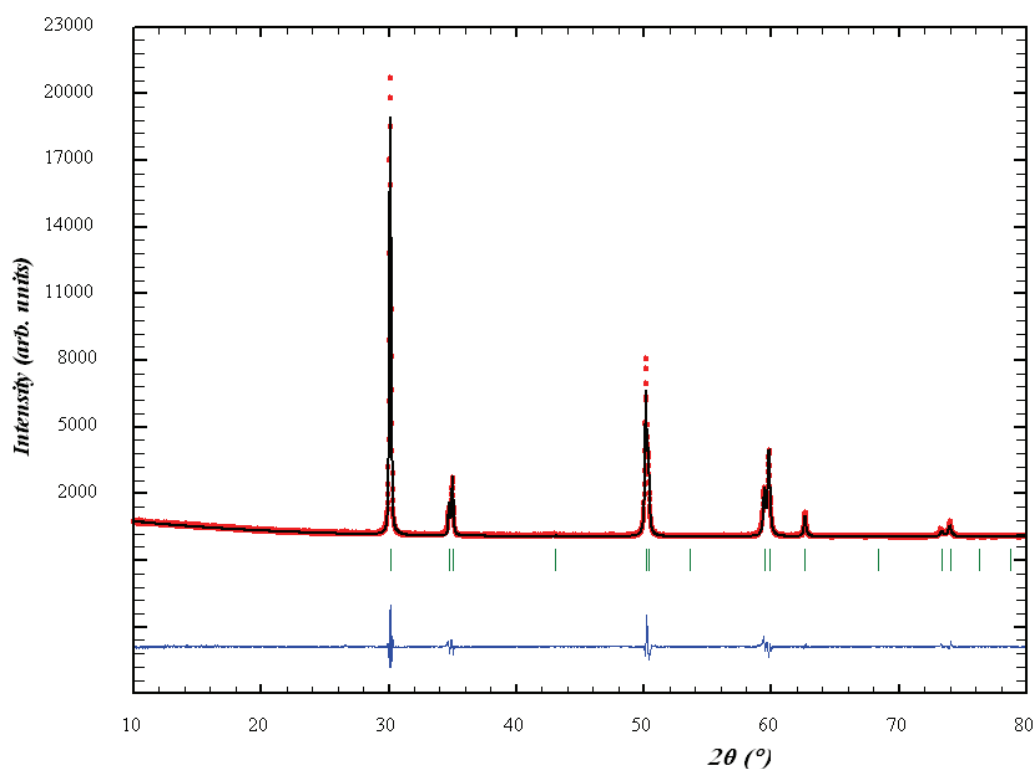


Abb. 6.41: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7E4 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

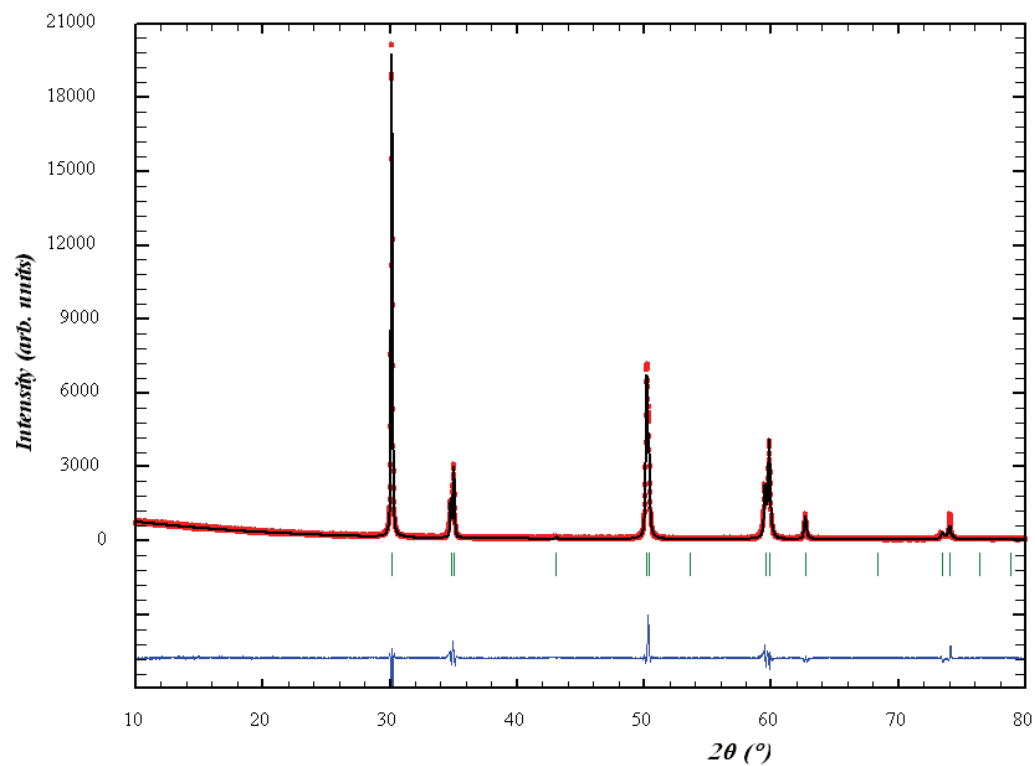


Abb. 6.42: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7E5 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

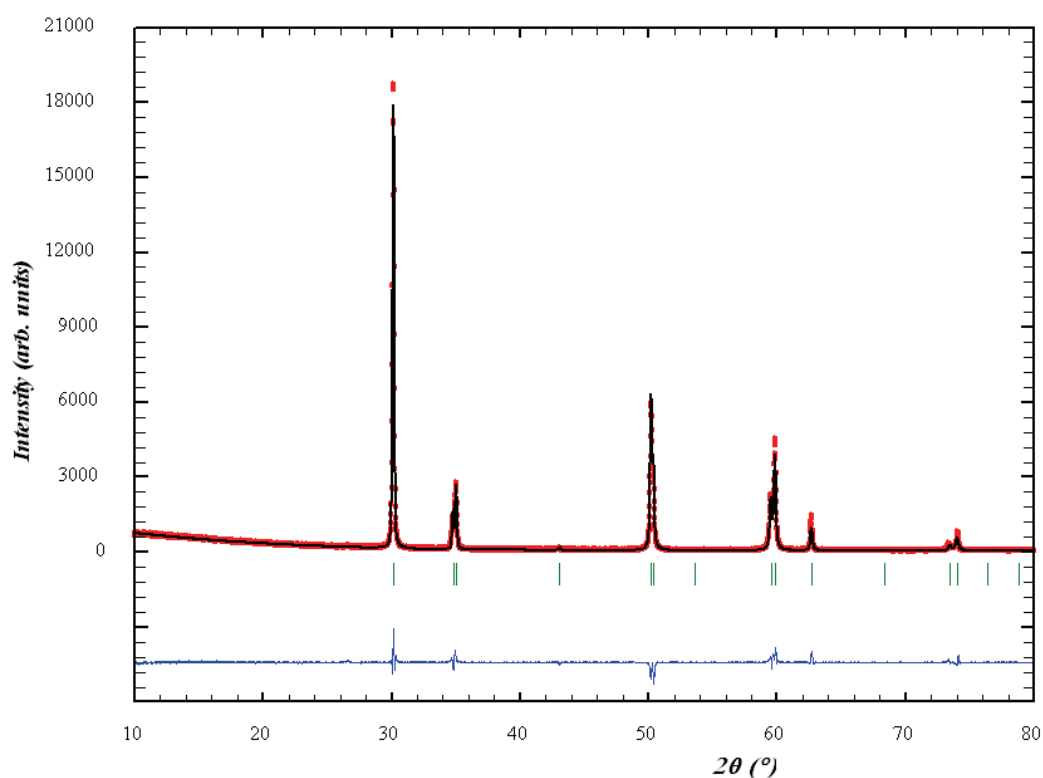


Abb. 6.43: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull7E6 mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.1.8. Versuch Skull8

Tab. 6.60: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8A.

Probe	Skull8A	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
0,73(2) m.-% N	Anteil / m.-%	91,6(4)	8,4(1)
	<i>a</i> / pm	361,53(1)	457,66(2)
	<i>c</i> / pm	516,43(2)	457,66(2)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9900(1)	
	<i>R</i> _{wp}	11,6	
	<i>R</i> _{exp}	6,16	
	S	1,9	
Ort	Mitte unten		

Tab. 6.61: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8B.

Probe	Skull8B	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
0,92(1) m.-% N	Anteil / m.-%	91,2(5)	8,8(2)
	<i>a</i> / pm	361,53(1)	457,46(3)
	<i>c</i> / pm	516,43(2)	457,46(3)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9900(1)	
	<i>R_{wp}</i>	16,1	
	<i>R_{exp}</i>	7,66	
	S	2,1	
Ort	Zwischenschicht		

Tab. 6.62: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8C.

Probe	Skull8C	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
0,57(5) m.-% N	Anteil / m.-%	92,8(5)	7,2(2)
	<i>a</i> / pm	361,45(1)	457,64(3)
	<i>c</i> / pm	516,42(2)	457,64(3)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9898(1)	
	<i>R_{wp}</i>	14,3	
	<i>R_{exp}</i>	8,40	
	S	1,7	
Ort	Rand unten		

Tab. 6.63: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8D.

Probe	Skull8D	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
0,73(1) m.-% N	Anteil / m.-%	91,8(4)	8,2(1)
	<i>a</i> / pm	361,59(1)	457,71(2)
	<i>c</i> / pm	516,55(2)	457,71(2)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9900(1)	
	<i>R_{wp}</i>	12,9	
	<i>R_{exp}</i>	7,88	
	S	1,6	
Ort	Innen oben		

Tab. 6.64: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8E.

Probe	Skull8E	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
0,57(1) m.-% N	Anteil / m.-%	94,4(5)	5,6(2)
	<i>a</i> / pm	361,35(1)	457,64(4)
	<i>c</i> / pm	516,33(2)	457,64(4)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9897(1)	
	<i>R_{wp}</i>	14,7	
	<i>R_{exp}</i>	7,33	
	S	2,0	
Ort	Rand außen		

Tab. 6.65: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8F.

Probe	Skull8F	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
0,51(5) m.-% N	Anteil / m.-%	94,0(5)	6,0(2)
	<i>a</i> / pm	361,41(1)	457,60(4)
	<i>c</i> / pm	516,33(2)	457,60(4)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9899(1)	
	<i>R_{wp}</i>	15,2	
	<i>R_{exp}</i>	8,08	
	S	1,9	
Ort	Rand außen		

Tab. 6.66: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8G.

Probe	Skull8G	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
0,55(1) m.-% N	Anteil / m.-%	94,4(7)	5,6(2)
	<i>a</i> / pm	361,36(1)	457,66(6)
	<i>c</i> / pm	516,41(2)	457,66(6)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9896(1)	
	<i>R_{wp}</i>	17,4	
	<i>R_{exp}</i>	7,94	
	S	2,2	
Ort	Rand außen		

Tab. 6.67: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8H.

Probe	Skull8H	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
1,35(1) m.-% N	Anteil / m.-%	87,7(4)	12,3(2)
	<i>a</i> / pm	361,54(1)	457,53(2)
	<i>c</i> / pm	516,57(2)	457,53(2)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9898(1)	
	<i>R_{wp}</i>	12,1	
	<i>R_{exp}</i>	8,39	
	S	1,4	
Ort	Sinterkruste		

Tab. 6.68: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8I1.

Probe	Skull8I1	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
0,56(3) m.-% N	Anteil / m.-%	94,5(9)	5,5(3)
	<i>a</i> / pm	361,32(2)	457,90(7)
	<i>c</i> / pm	516,60(3)	457,90(7)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9891(1)	
	<i>R</i> _{wp}	21,1	
	<i>R</i> _{exp}	9,03	
	S	2,3	
Ort	Oberer Bereich eines Kristalls		

Tab. 6.69: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull8I2.

Probe	Skull8I2	Phase	
		ZrO ₂	ZrN
	Raumgruppe	<i>P4₂/nmc</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
0,47(7) m.-% N	Anteil / m.-%	95,0(6)	5,0(2)
	<i>a</i> / pm	361,11(1)	457,44(6)
	<i>c</i> / pm	516,24(2)	457,44(6)
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9892(1)	
	<i>R_{wp}</i>	13,1	
	<i>R_{exp}</i>	10,52	
	S	1,2	
Ort	Unterer Bereich eines Kristalls		

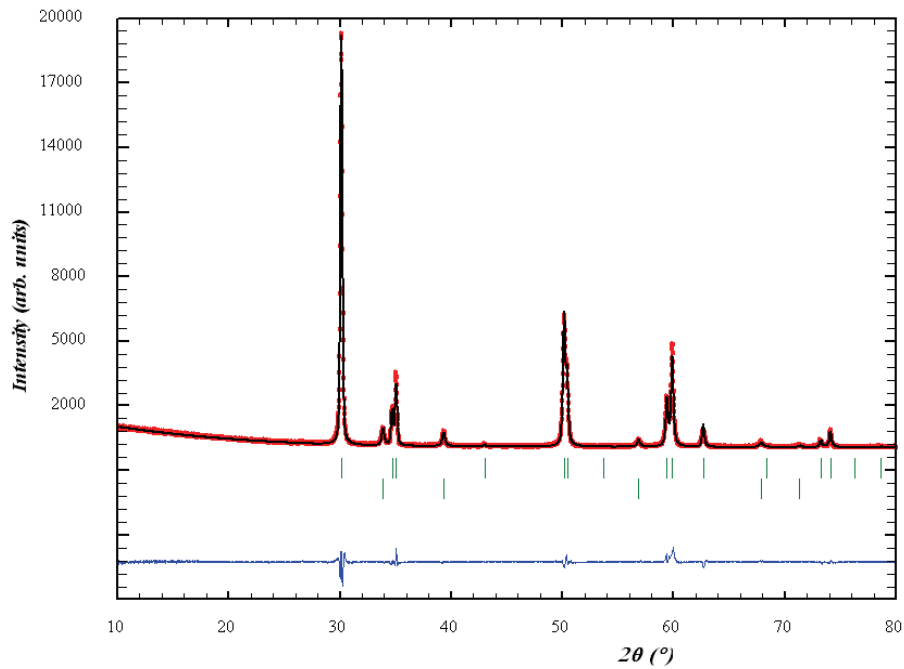


Abb. 6.44: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8A (Kristall) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

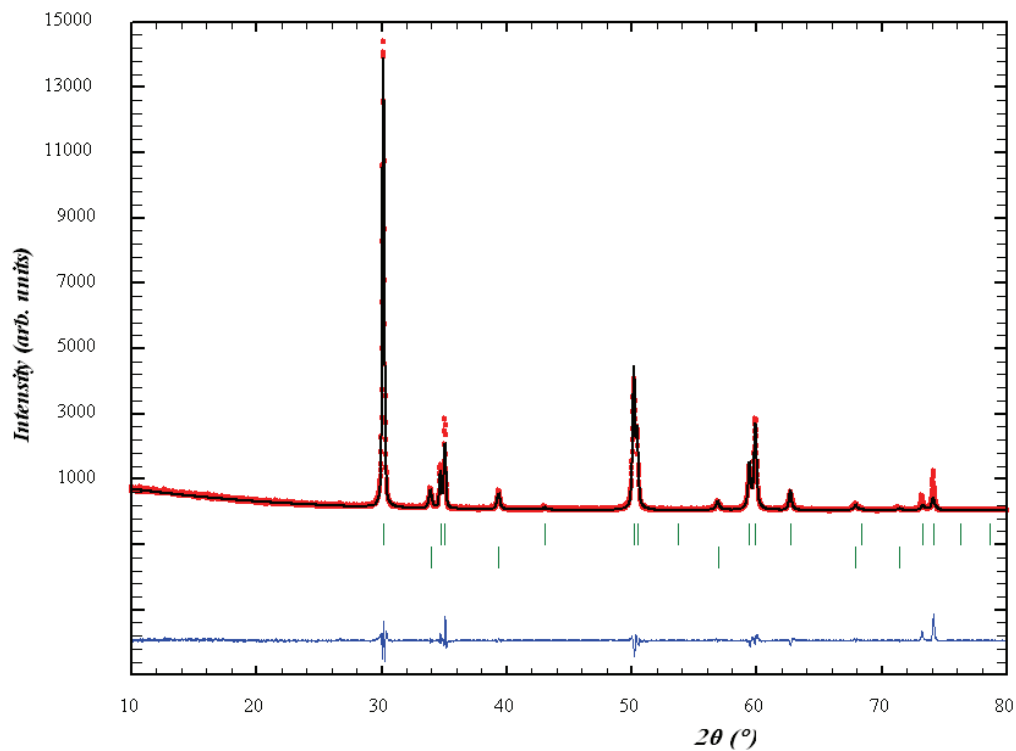


Abb. 6.45: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8B (Kristall, Zwischenschicht) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

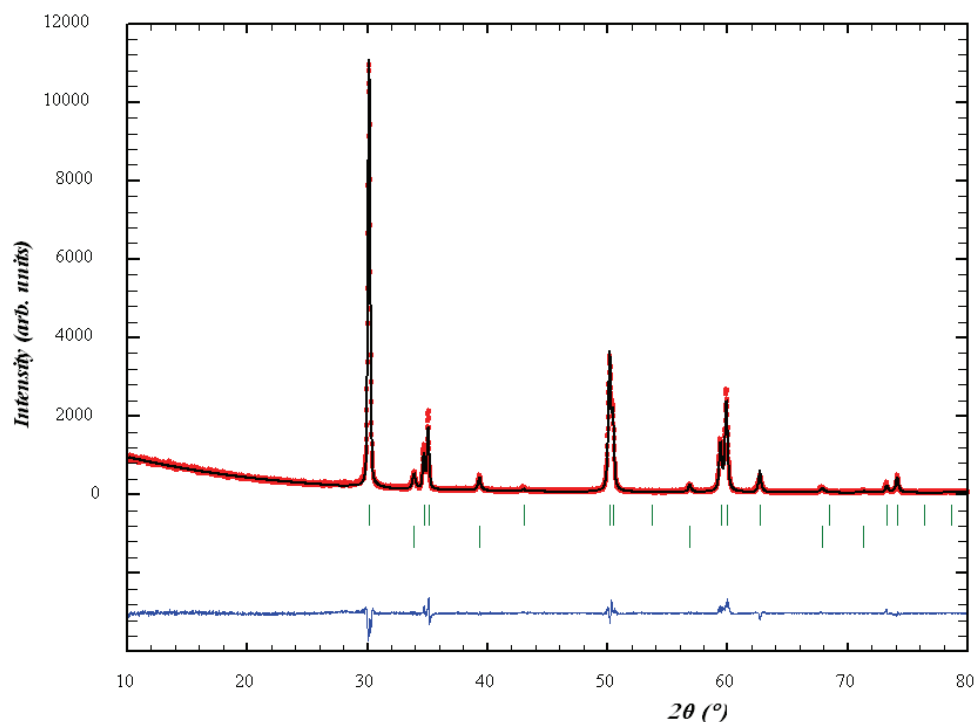


Abb. 6.46: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8C (Kristall, Rand Mitte) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

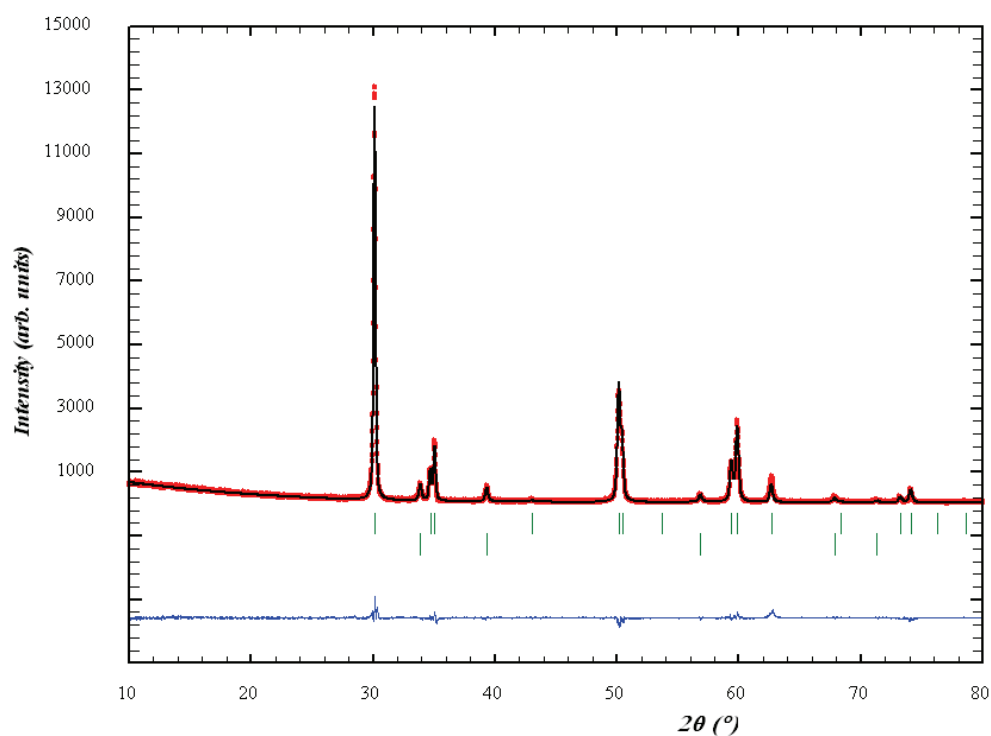


Abb. 6.47: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8D (Kristall, Innen oben) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

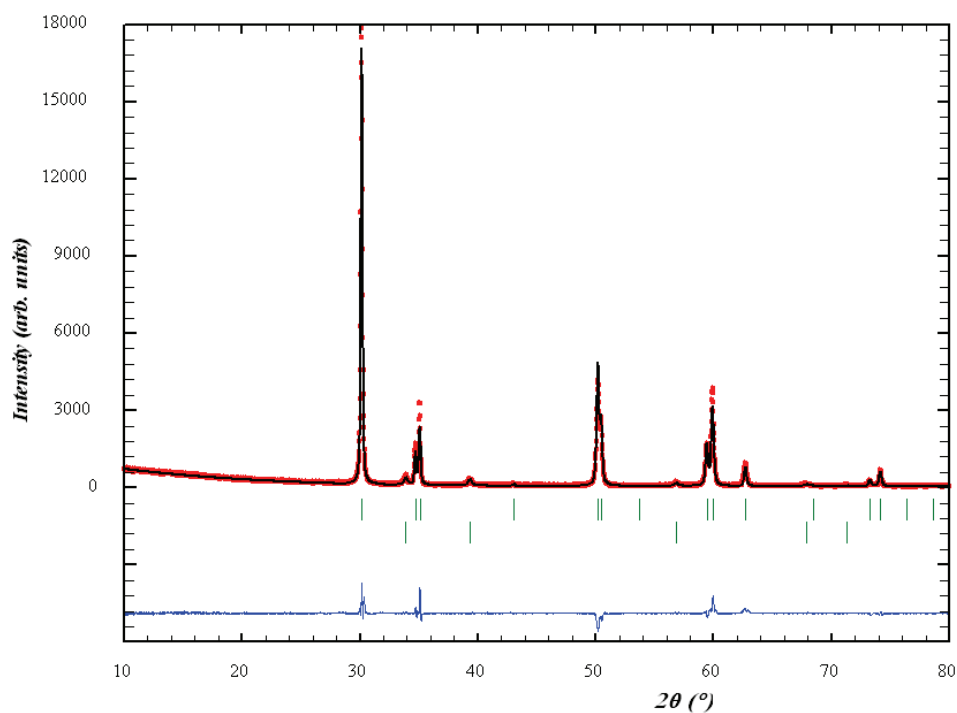


Abb. 6.48: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8E (Kristall, Rand außen) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

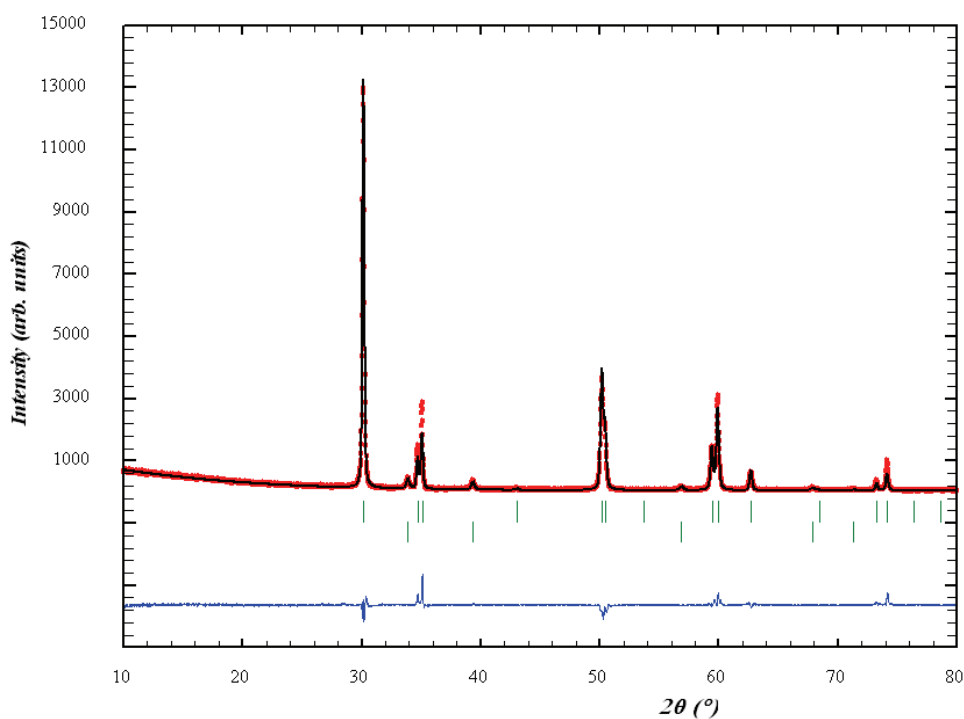


Abb. 6.49: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8F (Kristall, Rand außen) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

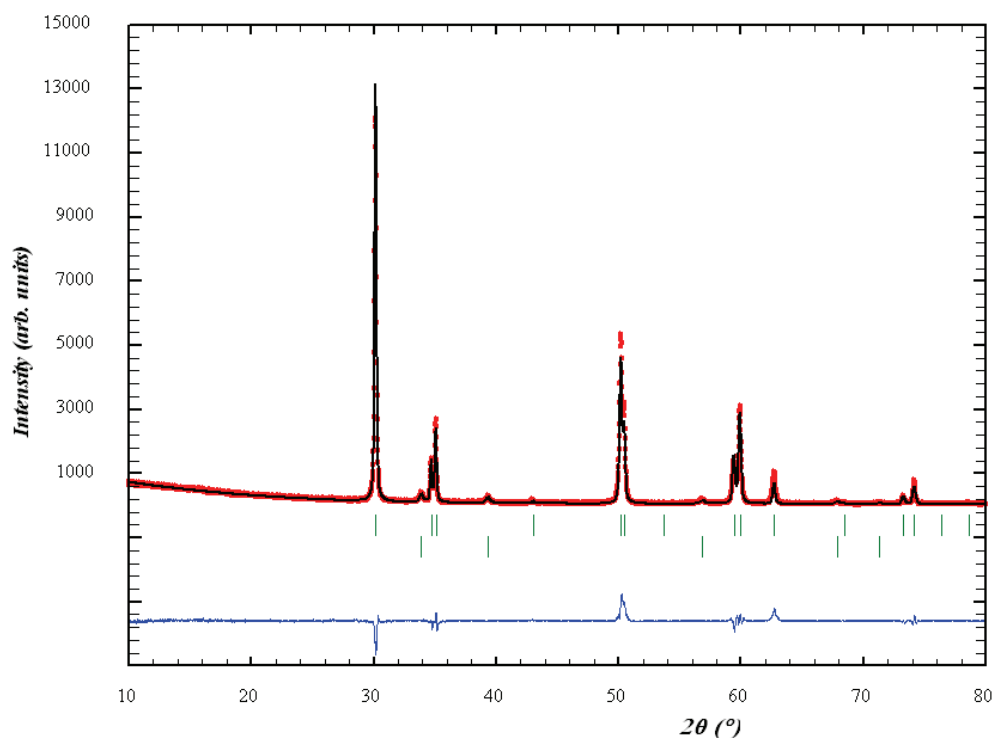


Abb. 6.50: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8G (Kristall, Rand außen) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

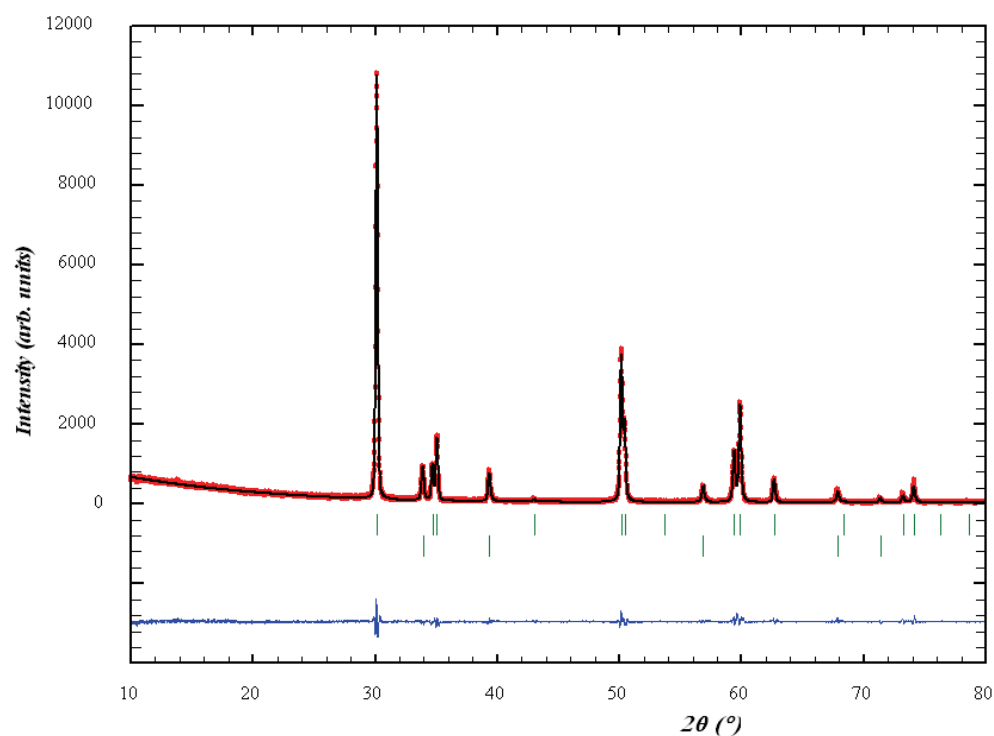


Abb. 6.51: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8H (Sinterkruste) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

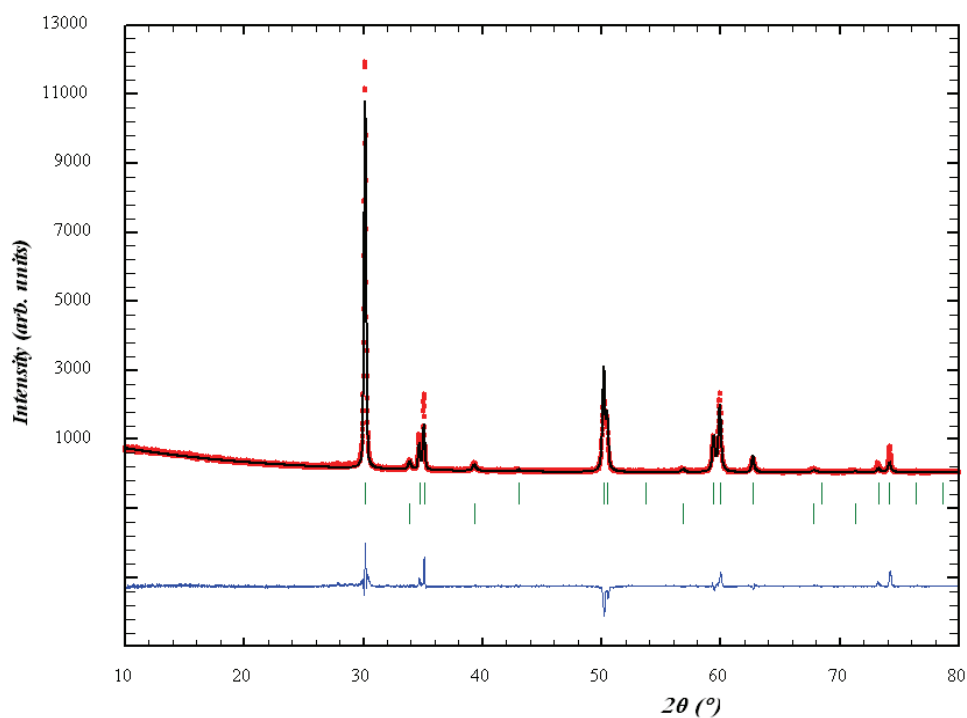


Abb. 6.52: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8I1 (Kristallscheibe oben) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

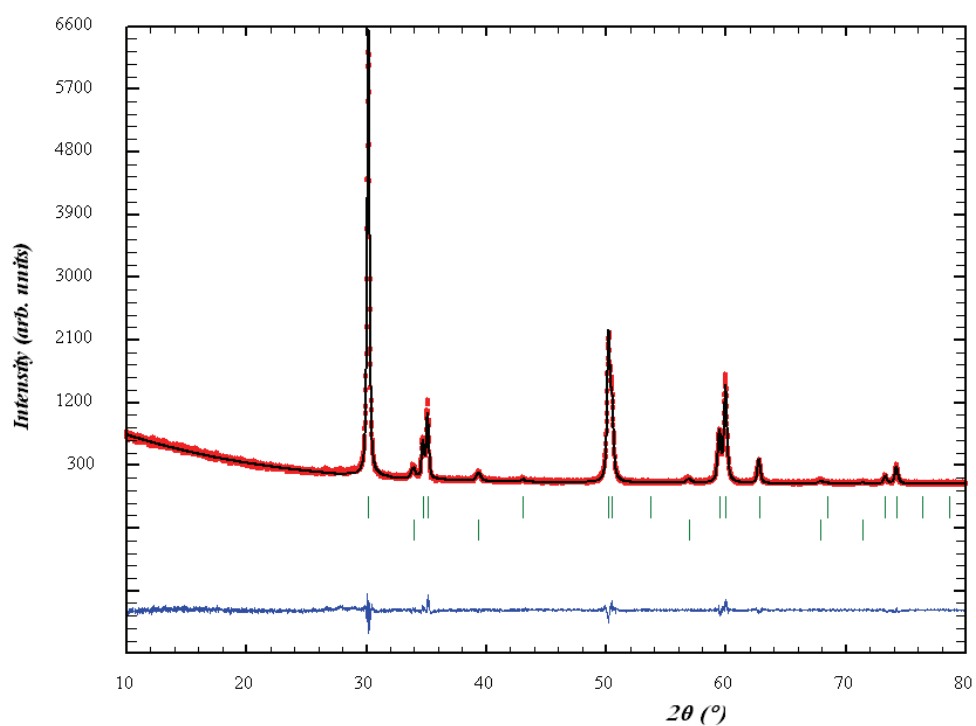


Abb. 6.53: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull8I2 (Kristallscheibe unten) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.1.9. Versuch Skull9

Tab. 6.70: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull9A.

Probe	Skull9A	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,09(2) m.-% N	Anteil / m.-%	68,5(5)	31,5(3)
	a / pm	516,34(3)	360,58(3)
	b / pm	519,61(3)	360,58(3)
	c / pm	531,80(3)	517,40(6)
	β / °	98,745(2)	90
	R_{wp}	15,1	
	R_{exp}	6,93	
	S	2,2	

Tab. 6.71: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull9B.

Probe	Skull9B	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,11(3) m.-% N	Anteil / m.-%	61,9(5)	38,1(3)
	a / pm	516,57(3)	360,58(2)
	b / pm	519,51(3)	360,58(2)
	c / pm	531,82(3)	517,43(4)
	β / °	98,711(3)	90
	R_{wp}	16,1	
	R_{exp}	7,32	
	S	2,2	

Tab. 6.72: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull9C.

Probe	Skull9C	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,10(3) m.-% N	Anteil / m.-%	56,0(5)	44,0(3)
	a / pm	516,69(3)	360,63(2)
	b / pm	519,15(4)	360,63(2)
	c / pm	532,06(3)	517,32(4)
	β / °	98,717(3)	90
	R_{wp}	17,6	
	R_{exp}	7,33	
	S	2,4	

Tab. 6.73: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull9D.

Probe	Skull9D	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,14(4) m.-% N	Anteil / m.-%	49,5(4)	50,5(3)
	a / pm	516,73(3)	360,70(2)
	b / pm	519,17(3)	360,70(2)
	c / pm	53,07(3)	517,37(3)
	β / °	98,642(3)	90
	R_{wp}	16,7	
	R_{exp}	7,44	
	S	2,2	

Tab. 6.74: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull9E.

Probe	Skull9E	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,17(3) m.-% N	Anteil / m.-%	45,4(5)	54,6(4)
	a / pm	516,98(4)	360,90(2)
	b / pm	518,93(4)	360,90(2)
	c / pm	532,52(4)	517,50(4)
	β / °	98,567(4)	90
	R_{wp}	17,3	
	R_{exp}	7,38	
	S	2,3	

Tab. 6.75: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull9F.

Probe	Skull9F	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,21(4) m.-% N	Anteil / m.-%	39,4(3)	60,6(4)
	a / pm	516,74(3)	360,88(2)
	b / pm	519,26(4)	360,88(2)
	c / pm	532,24(3)	517,34(4)
	β / °	98,538(4)	90
	R_{wp}	14,1	
	R_{exp}	6,95	
	S	2,0	

Tab. 6.76: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stickstoff-Gehalt der Probe Skull9G.

Probe	Skull9G	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
0,25(6) m.-% N	Anteil / m.-%	21,9(4)	78,1(4)
	a / pm	517,54(6)	361,13(2)
	b / pm	518,21(7)	361,13(2)
	c / pm	532,43(6)	517,10(4)
	β / °	98,547(7)	90
	R_{wp}	15,5	
	R_{exp}	7,09	
	S	2,2	

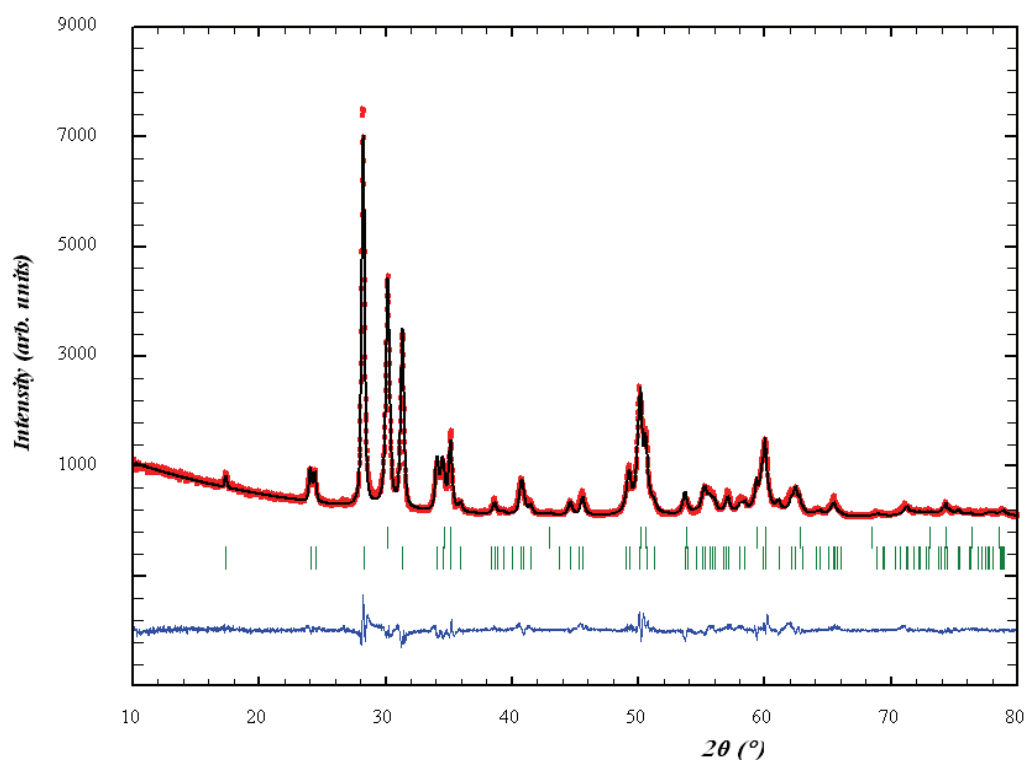


Abb. 6.54: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull9A mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

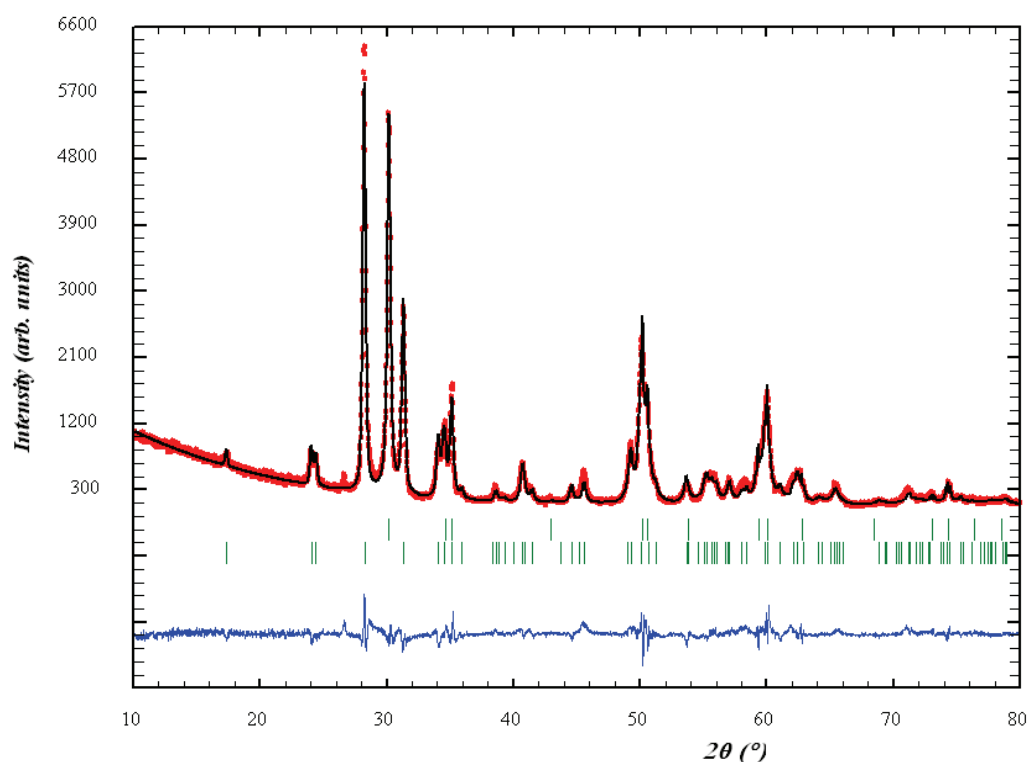


Abb. 6.55: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull9B mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

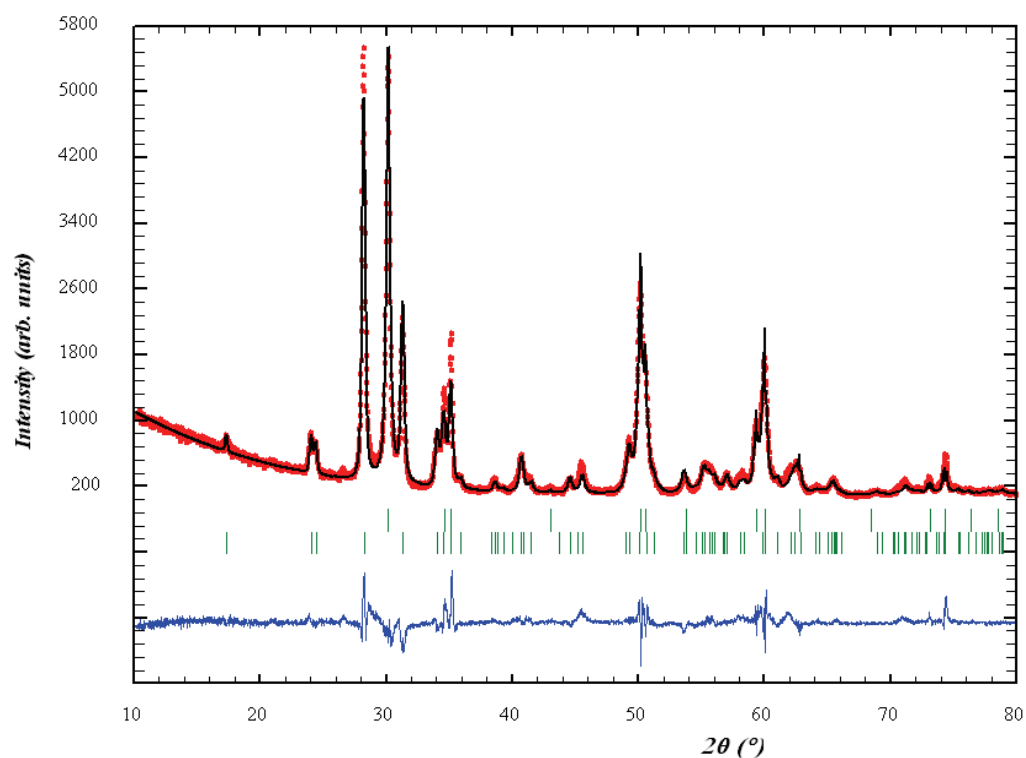


Abb. 6.56: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull9C mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

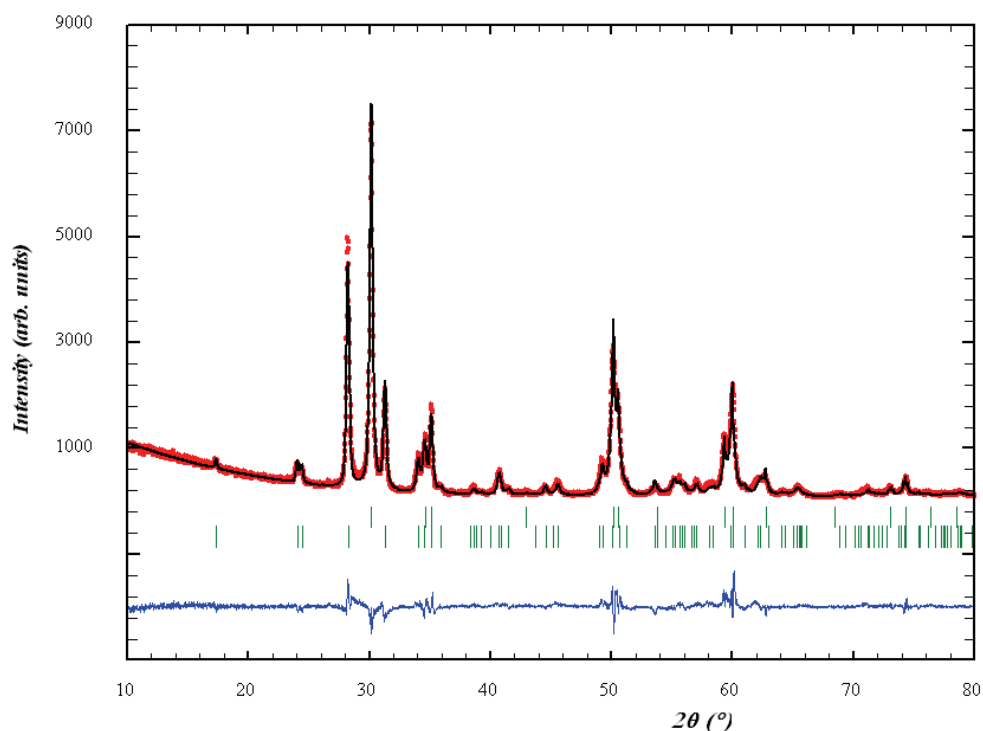


Abb. 6.57: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull9D mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

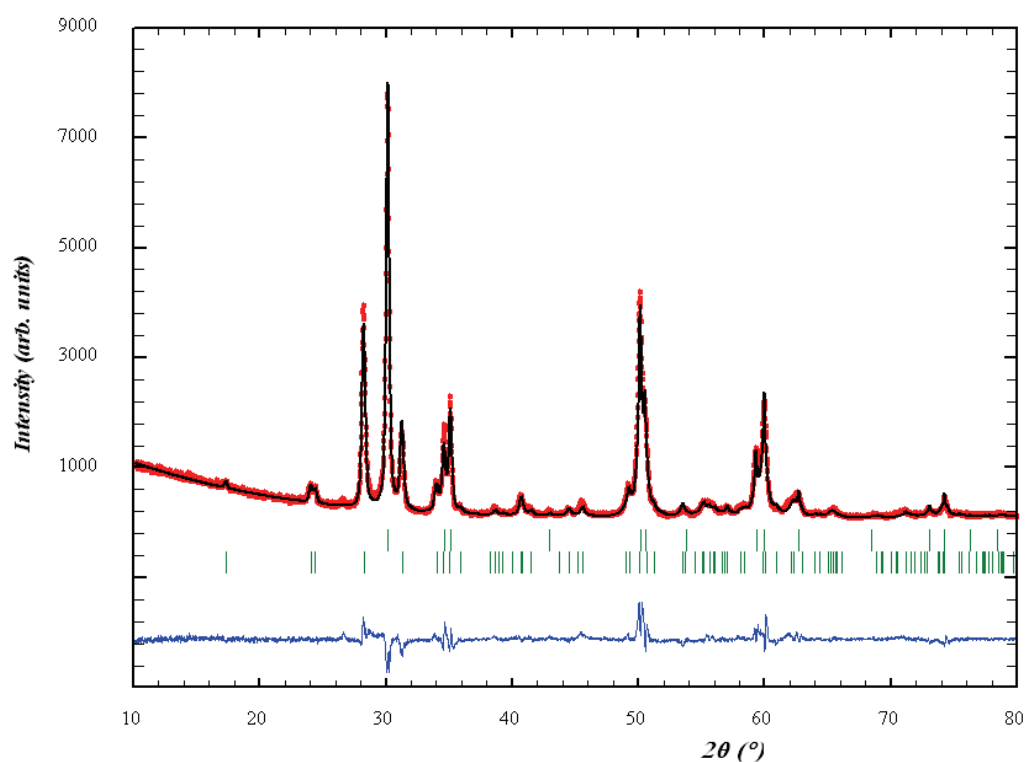


Abb. 6.58: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull9E mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

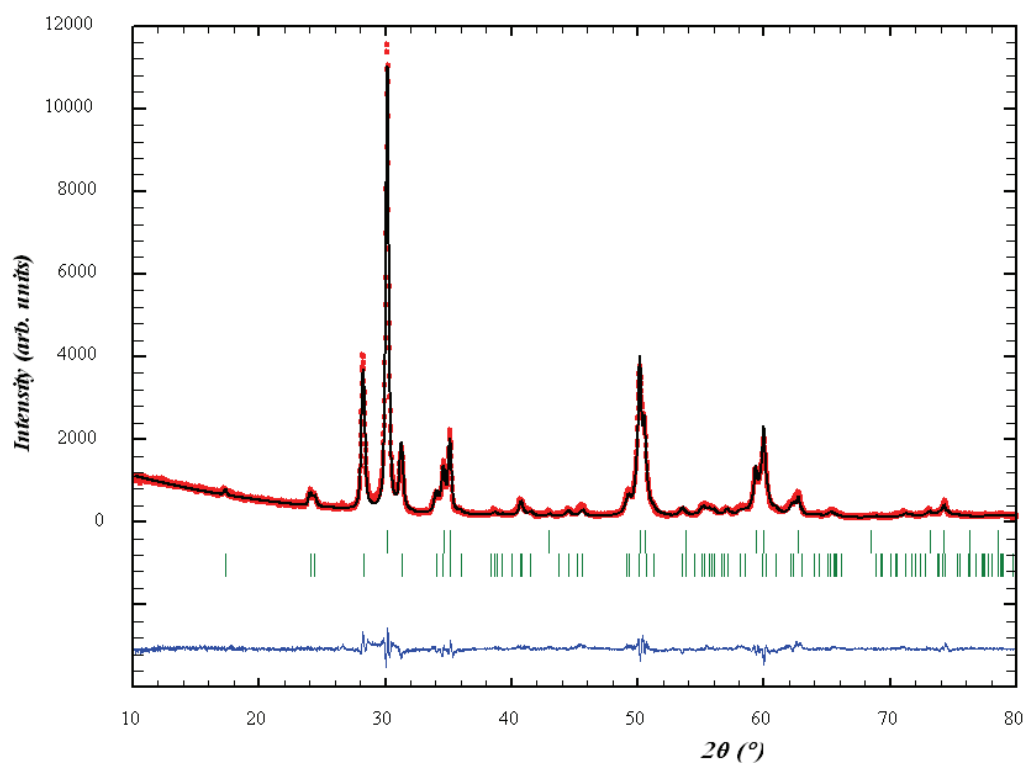


Abb. 6.59: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull9F mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

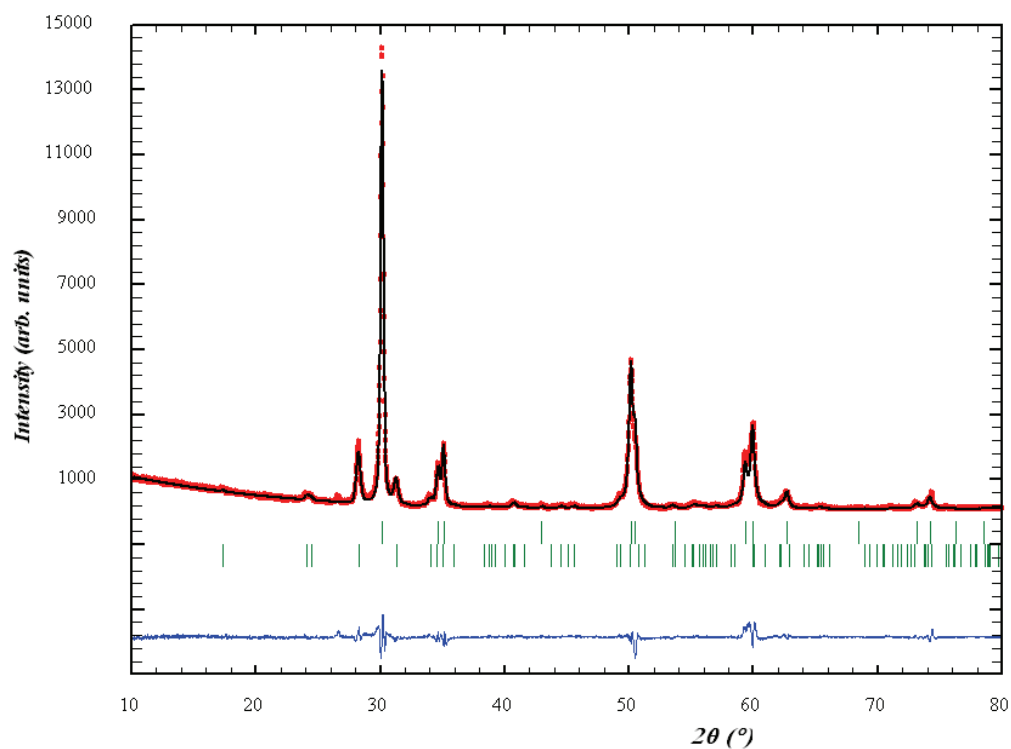


Abb. 6.60: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe Skull9G mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.2. Skull-Schmelz-Versuche zur Darstellung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Einkristalle

6.2.2.1. 2TZP (2 mol-% Y_2O_3 ; $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{1,98}$)

Tab. 6.77: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stöchiometrie der Probe 2TZP.

Probe	2TZP	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
2 mol-% Y_2O_3 $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{1,98}$	Anteil / m.-%	49,0(9)	51,0(7)
	a / pm	516,80(3)	360,73(3)
	b / pm	519,39(4)	360,73(3)
	c / pm	532,46(4)	517,38(5)
	β / °	98,727(4)	90
	R_{wp}	16,7	
	R_{exp}	11,09	
	S	1,5	
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9860	

6.2.2.2. 3TZP(3 mol-% Y_2O_3 , $\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$)

Tab. 6.78: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stöchiometrie der Probe 3TZP.

Probe	3TZP	Phase	
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$
3 mol-% Y_2O_3 $\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$	Anteil / m.-%	28,6(8)	71,4(7)
	a / pm	517,14(4)	360,94(2)
	b / pm	519,03(4)	360,94(2)
	c / pm	532,25(4)	516,89(4)
	β / °	98,522(6)	90
	R_{wp}	19,0	
	R_{exp}	14,86	
	S	1,3	
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9875	

6.2.2.3. 4TZP (4 mol-% Y_2O_3 , $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$)

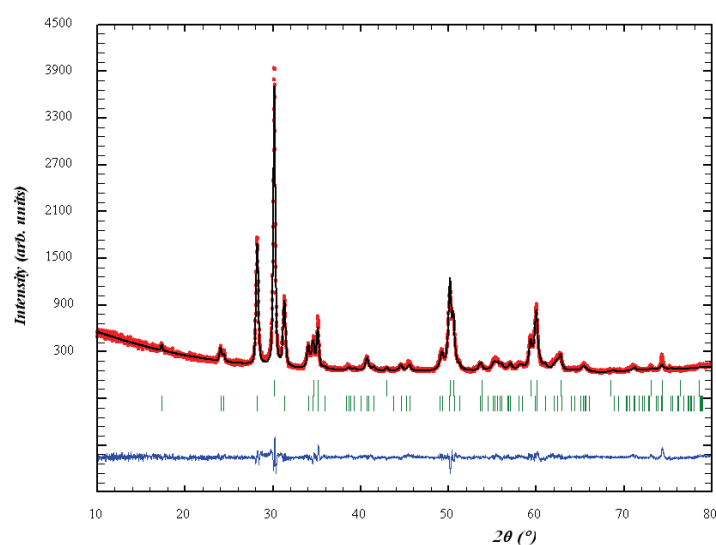
Tab. 6.79: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stöchiometrie der Probe 4TZP.

Probe	4TZP	Phase
	Raumgruppe	$P4_2/nmc$
4 mol-% Y_2O_3 $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$	a / pm	361,26(3)
	c / pm	515,58(5)
	R_{wp}	13,7
	R_{exp}	8,70
	S	1,6
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9909

6.2.2.4. 6TZP (6 mol-% Y_2O_3 , $\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,94}$)

Tab. 6.80: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung und Stöchiometrie der Probe 6TZP.

Probe	6TZP	Phase
	Raumgruppe	$P4_2/nmc$
6 mol-% Y_2O_3 $\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,94}$	a / pm	362,44(2)
	c / pm	514,69(3)
	R_{wp}	16,2
	R_{exp}	7,27
	S	2,2
	<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9959

Abb. 6.61: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 2TZP ($\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{1,98}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

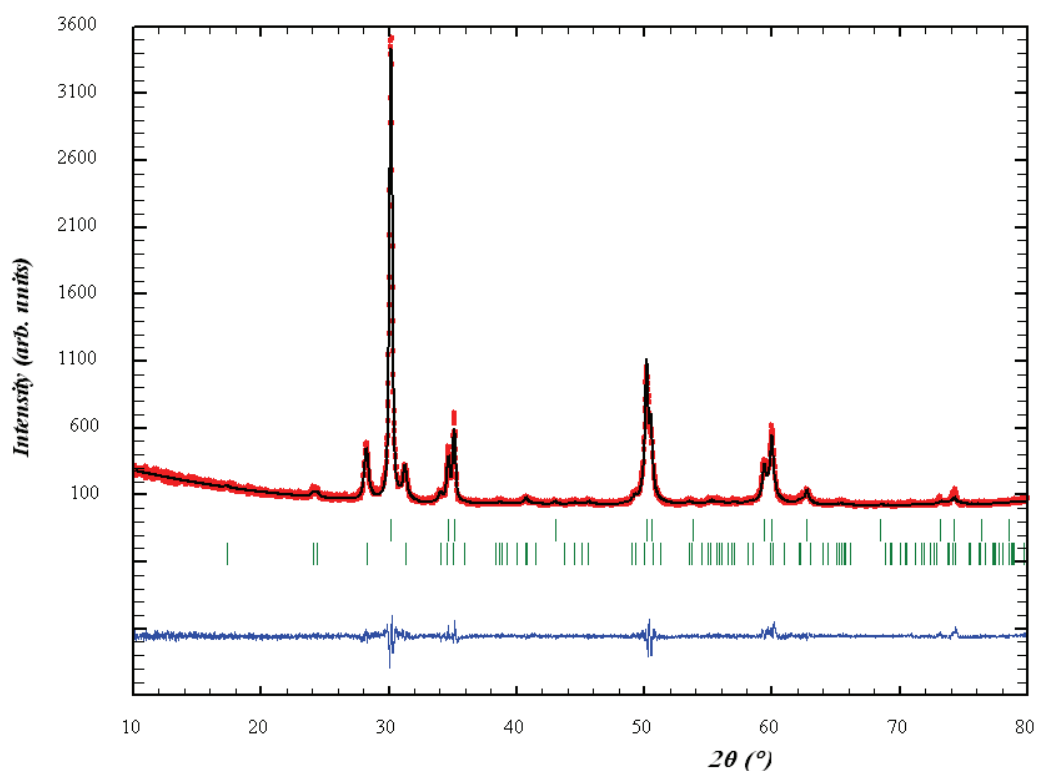


Abb. 6.62: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 3TZP ($\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.97}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

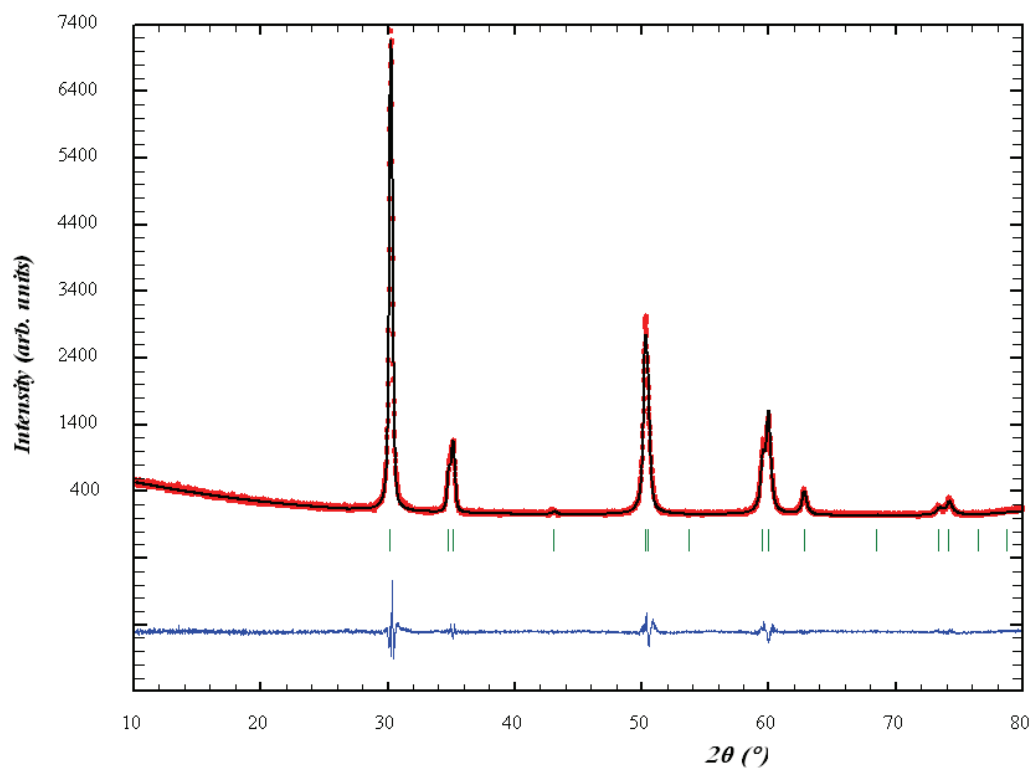


Abb. 6.63: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 4TZP ($\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

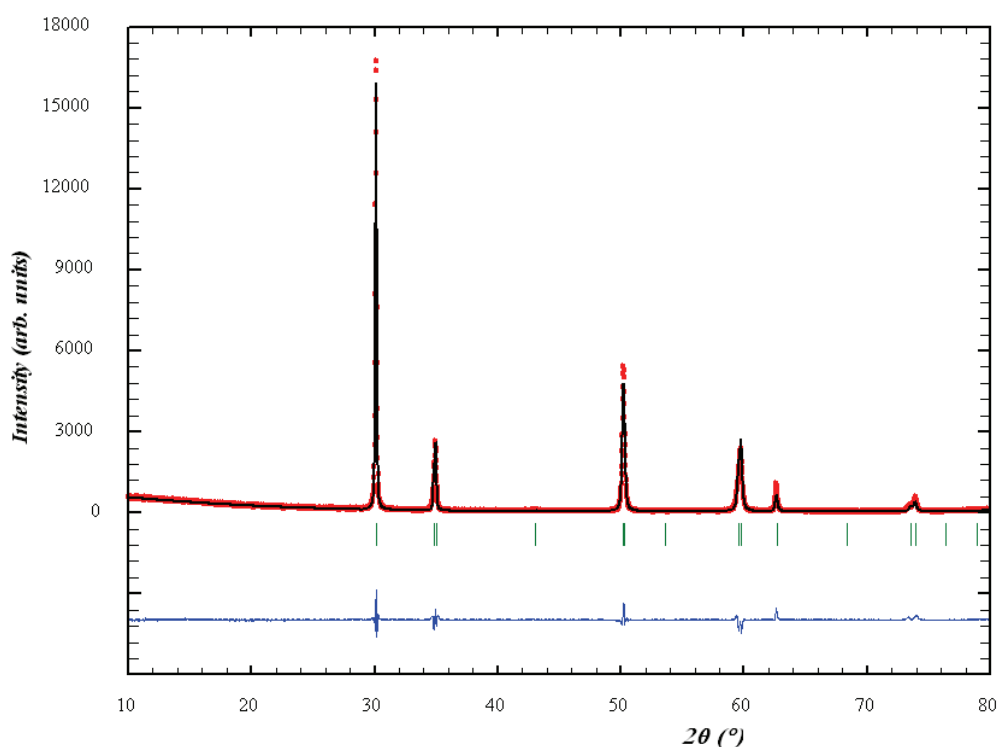


Abb. 6.64: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 6TZP ($\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,94}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.2.3. Nachträgliche Nitridierung gering Yttrium-substituierter Zirkoniumdioxid-Einkristalle

6.2.3.1. Versuch TZP:N4h

Tab. 6.81: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung, Stickstoff-Gehalt und Stöchiometrie der Probe 2TZP:N4h.

Probe	2TZP:N4h	Phase		
	Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$
1,45(1) m.-% N $\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,791}\text{N}_{0,126}$	Anteil / m.-%	5,4(4)	31,6(16)	63,1(23)
	a / pm	517,8(2)	361,33(3)	511,43(2)
	b / pm	519,7(2)	361,33(3)	511,43(2)
	c / pm	529,4(2)	516,64(4)	511,43(2)
	β / °	98,22(2)	90	90
	R_{wp}	13,0		
	R_{exp}	9,88		
	S	1,3		

Tab. 6.82: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen, Stickstoff-Gehalte und Stöchiometrie der Proben 3, 4 und 6TZP:N4h ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

Probe	Phase $Fm\bar{3}m$	R_{wp}	R_{exp}	S	N / m.-%	Summenformel
	a / pm					
3PSZN4h	511,59(3)	10,5	4,48	2,3	2,19(2)	$Zr_{0,940}Y_{0,060}O_{1,687}N_{0,189}$
4PSZN4h	511,99(6)	16,6	5,14	3,2	1,78(10)	$Zr_{0,920}Y_{0,080}O_{1,730}N_{0,154}$
6PSZN4h	512,61(4)	14,0	6,12	2,3	2,36(8)	$Zr_{0,880}Y_{0,120}O_{1,637}N_{0,202}$

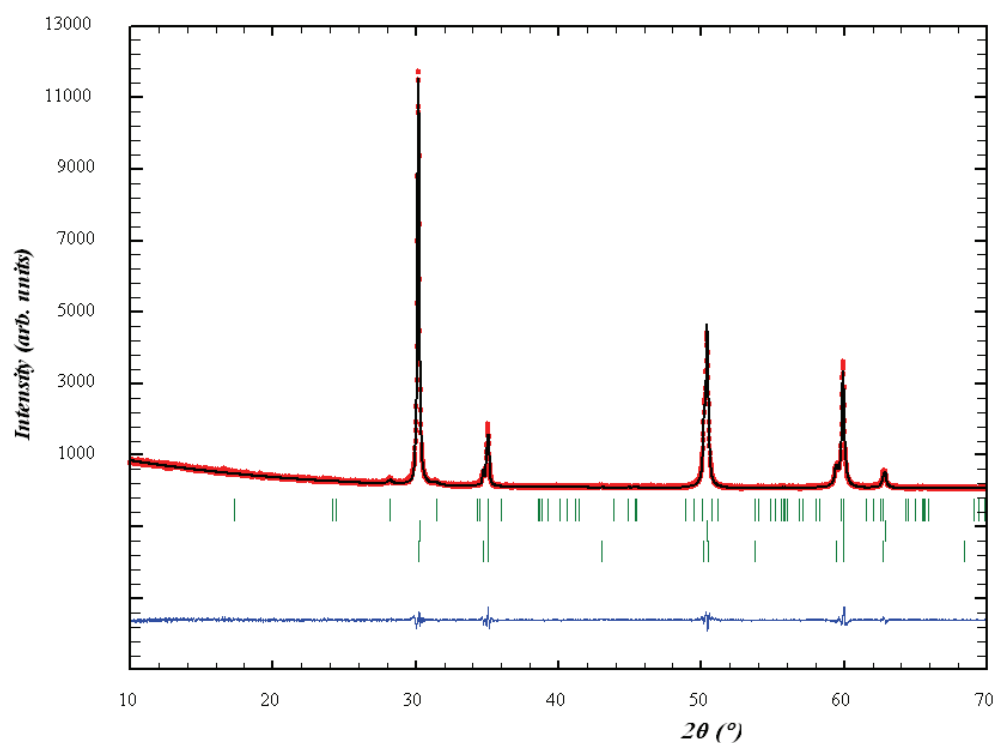


Abb. 6.65: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 2TZP:N4h ($Zr_{0,960}Y_{0,040}O_{1,791}N_{0,126}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

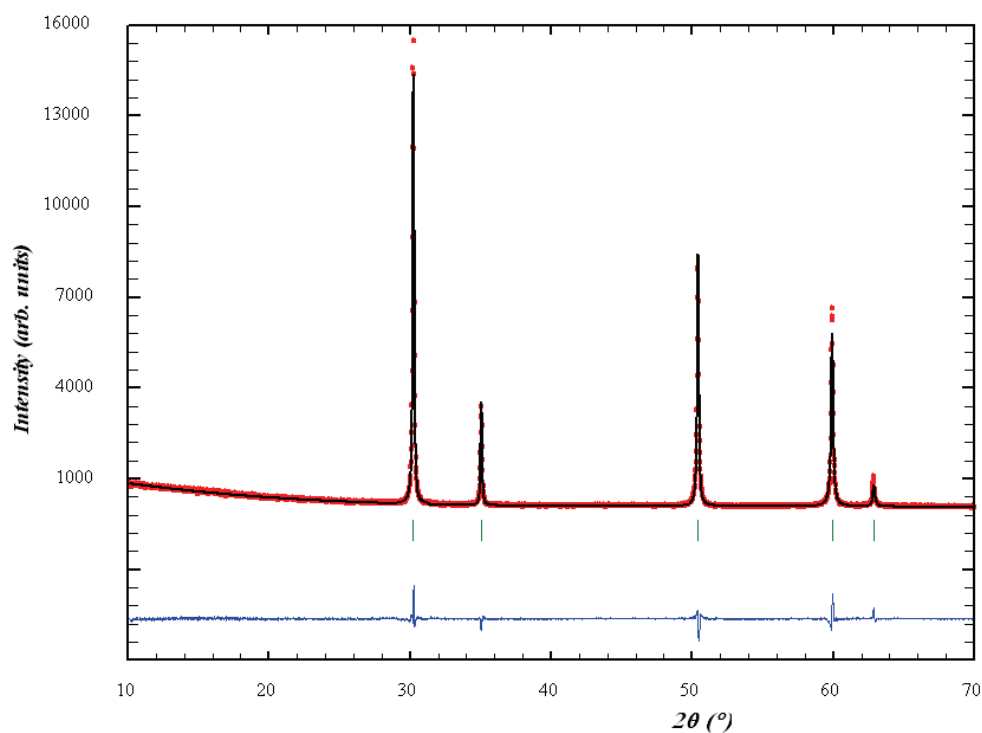


Abb. 6.66: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 3TZP:N4h ($\text{Zr}_{0,940}\text{Y}_{0,060}\text{O}_{1,687}\text{N}_{0,189}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

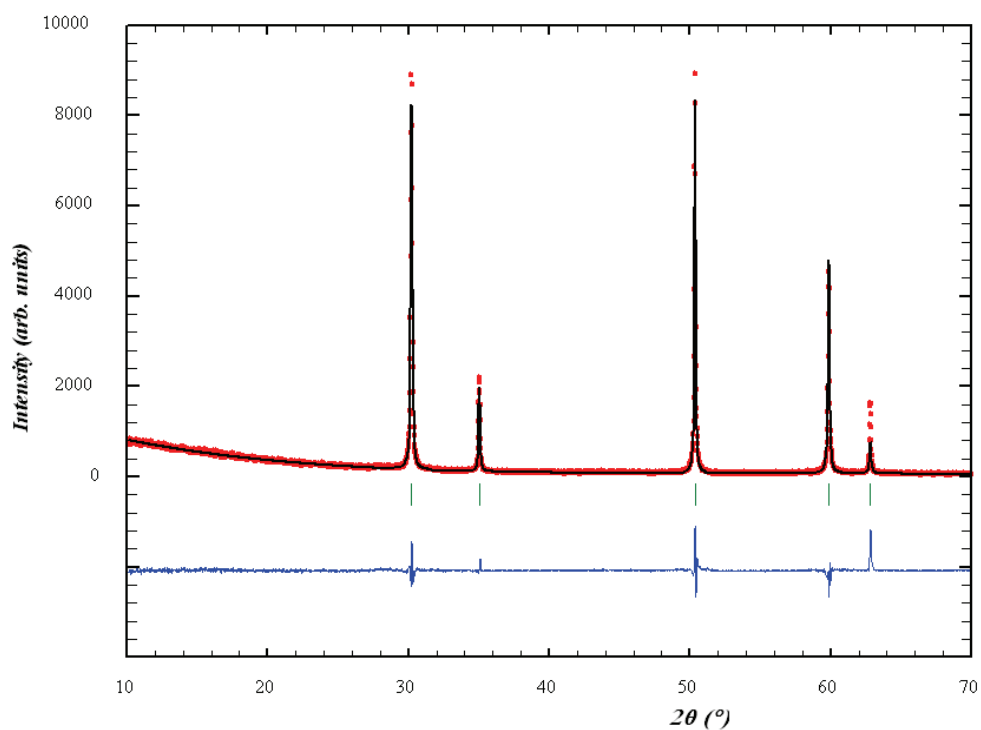


Abb. 6.67: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 4TZP:N4h ($\text{Zr}_{0,920}\text{Y}_{0,080}\text{O}_{1,730}\text{N}_{0,154}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

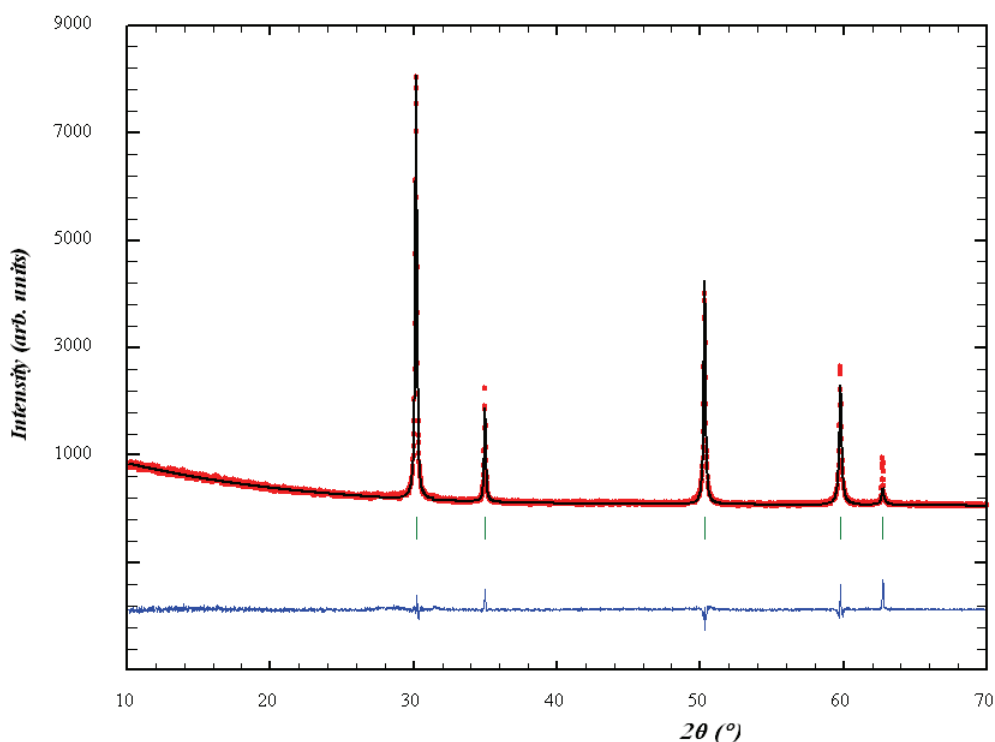


Abb. 6.68: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 6TZP:N4h ($\text{Zr}_{0,880}\text{Y}_{0,120}\text{O}_{1,637}\text{N}_{0,202}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053 \text{ pm}$, Siemens D5000).

6.2.3.2. Versuch TZP:N6h und 2TZP:N6+1h

Tab. 6.83: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen, Stickstoff-Gehalte und Stöchiometrie der Proben 2, 3, 4 und 6TZP:N6h.

Probe	Phase $Fm\bar{3}m$	R_{wp}	R_{exp}	S	N / m.-%	Summenformel
	a / pm					
2TZP:N6h	511,05(5)	11,8	6,58	1,8	2,55(10)	$\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,651}\text{N}_{0,220}$
3TZP:N6h	511,23(3)	13,4	6,72	2,0	2,51(10)	$\text{Zr}_{0,940}\text{Y}_{0,060}\text{O}_{1,646}\text{N}_{0,216}$
4TZP:N6h	512,15(3)	13,4	5,78	2,3	2,51(2)	$\text{Zr}_{0,920}\text{Y}_{0,080}\text{O}_{1,637}\text{N}_{0,215}$
6TZP:N6h	512,57(4)	11,5	6,69	1,7	2,25(6)	$\text{Zr}_{0,880}\text{Y}_{0,120}\text{O}_{1,651}\text{N}_{0,193}$

Tab. 6.84: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung, Stickstoff-Gehalt und Stöchiometrie der Probe 2TZP:N6+1h.

Probe	2TZP:N6+1h	Phase
	Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$
2,59(3) m.-% N $\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,646}\text{N}_{0,223}$	a / pm	511,31(4)
	R_{wp}	11,5
	R_{exp}	3,33
	S	3,5

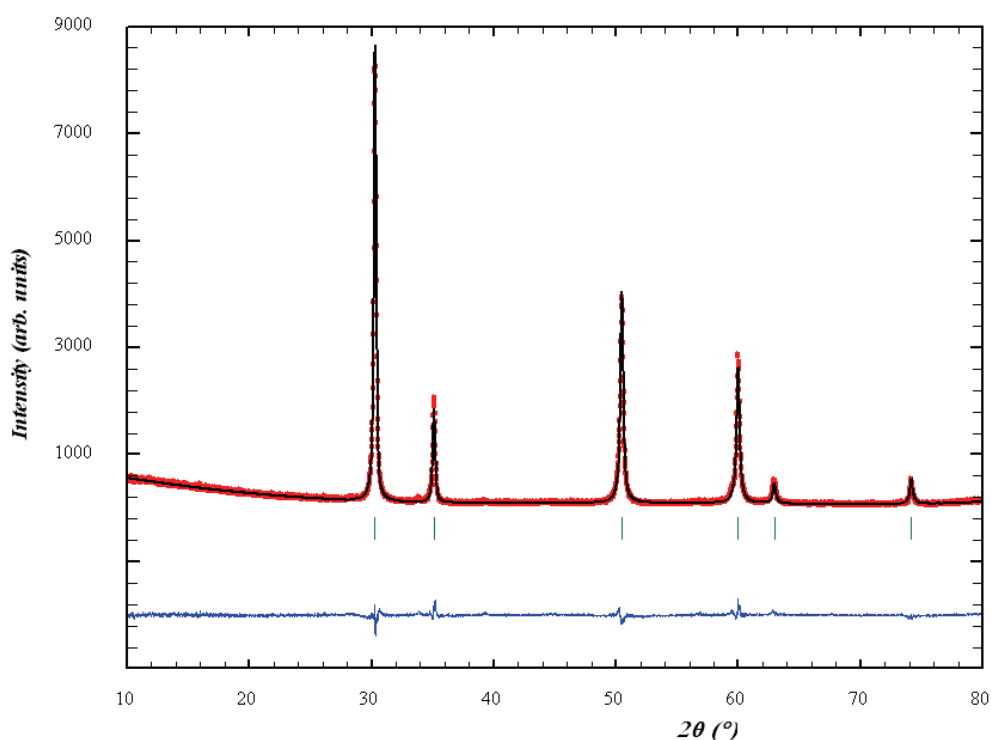


Abb. 6.69: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 2TZP:N6h ($\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,651}\text{N}_{0,220}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung mit einem kubischen Strukturmodell ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

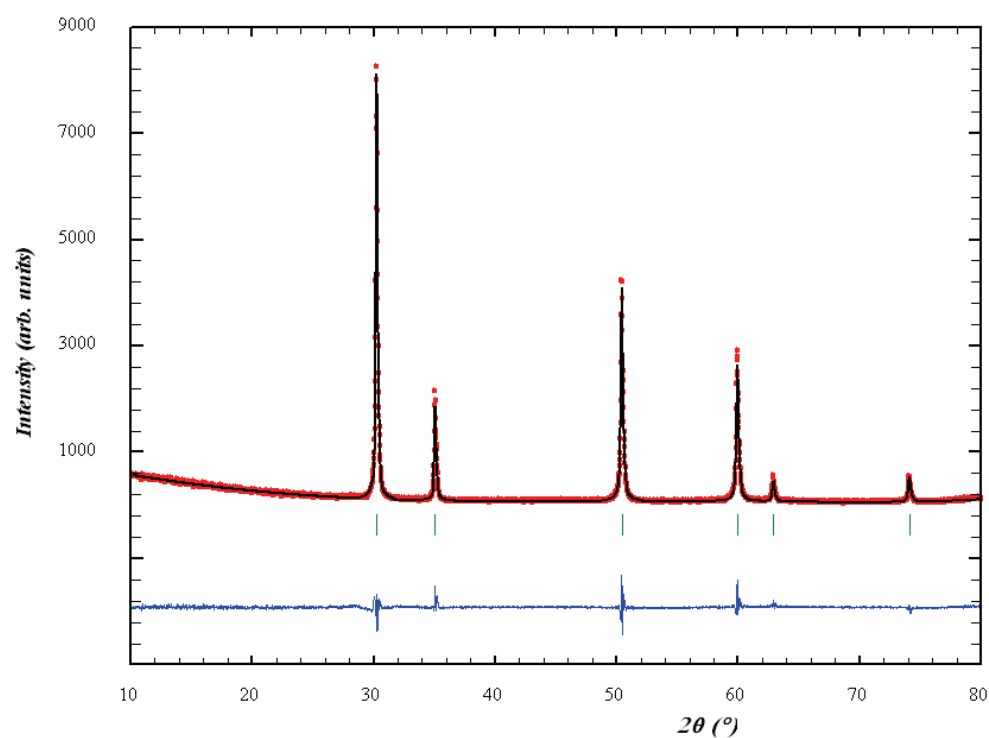


Abb. 6.70: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 3TZP:N6h ($\text{Zr}_{0,940}\text{Y}_{0,060}\text{O}_{1,646}\text{N}_{0,216}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

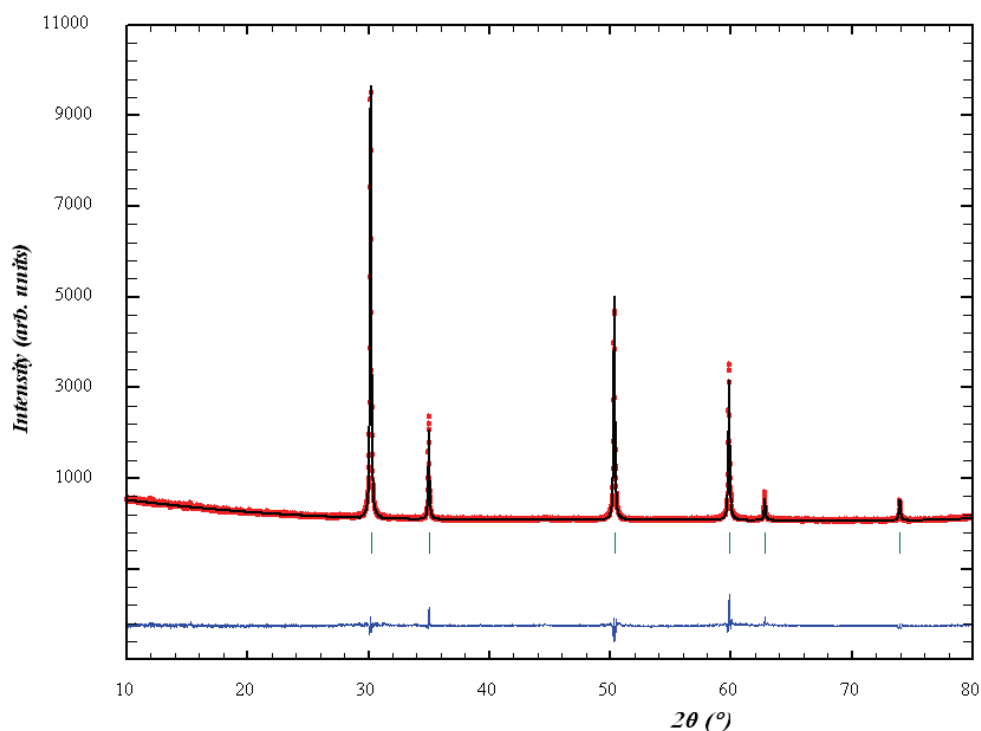


Abb. 6.71: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 4TZP:N6h ($\text{Zr}_{0,920}\text{Y}_{0,080}\text{O}_{1,637}\text{N}_{0,215}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

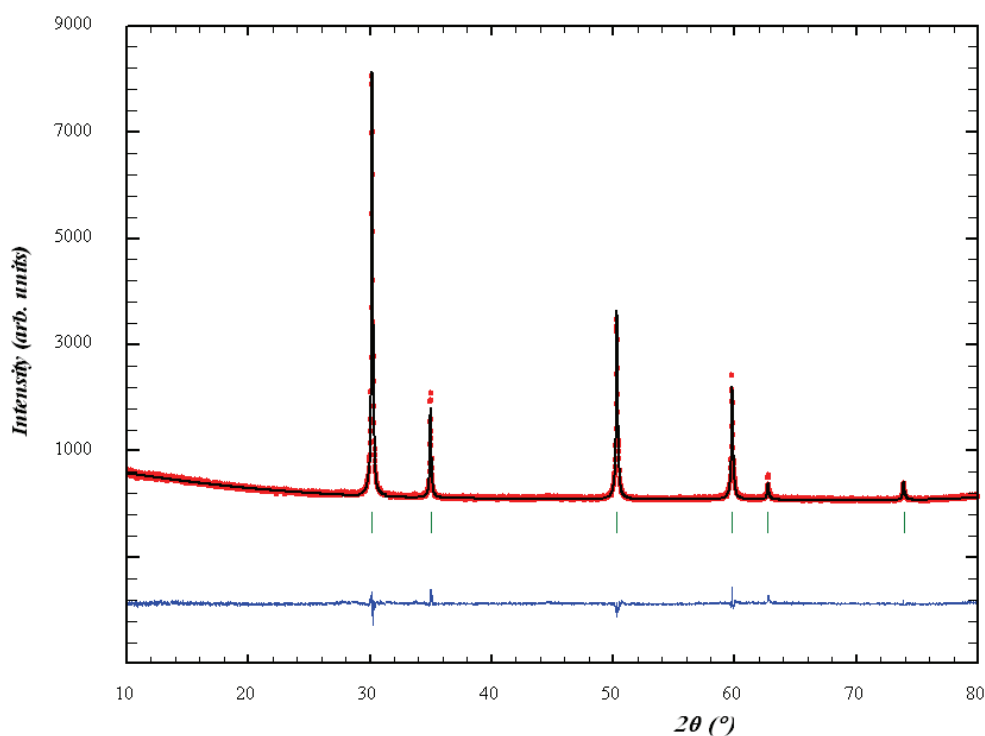


Abb. 6.72: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 6TZP:N6h ($\text{Zr}_{0,880}\text{Y}_{0,120}\text{O}_{1,651}\text{N}_{0,193}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

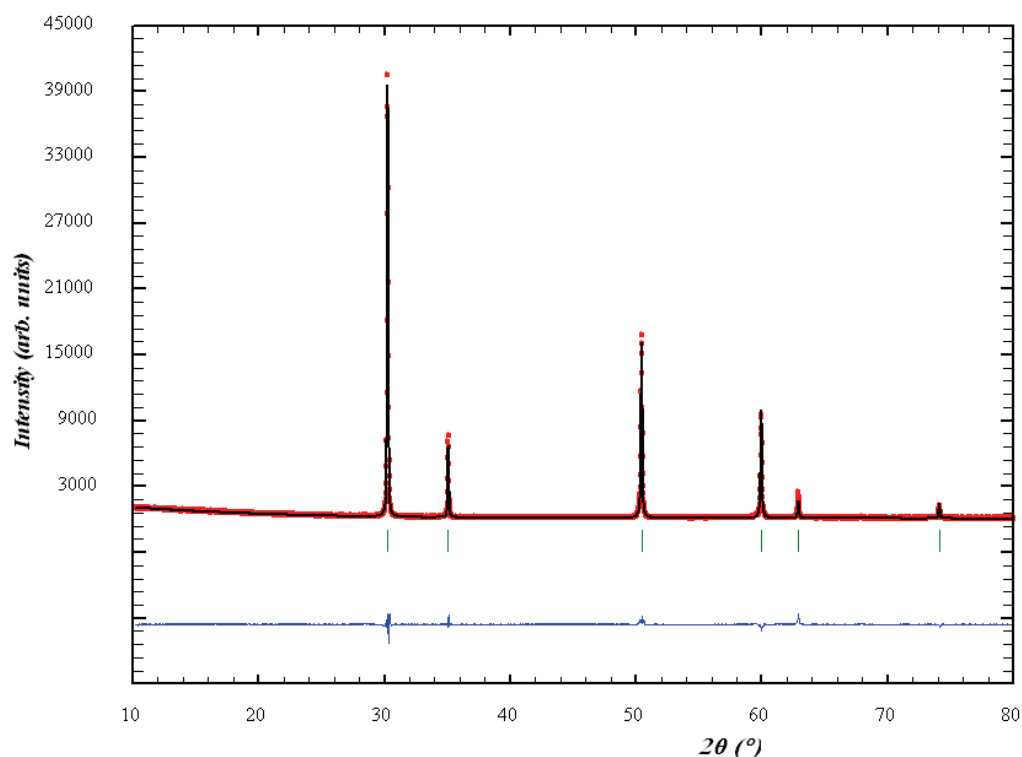


Abb. 6.73: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 6TZP:N6+1h ($\text{Zr}_{0,960}\text{Y}_{0,040}\text{O}_{1,646}\text{N}_{0,223}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053 \text{ pm}$, Siemens D5000).

6.2.4. Leitfähigkeitsuntersuchungen an gering Yttrium-substituierten Zirkoniumnitridoxid-Einkristallen

Tab. 6.85: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Proben 2 und 3YSZ.

Probe	2YSZ	3YSZ
Phasenanteil m-ZrO ₂ <i>P2₁/c</i>	49,0(9)	26,8(14)
<i>a</i> / pm	516,80(3)	517,2(2)
<i>b</i> / pm	519,39(4)	516,9(2)
<i>c</i> / pm	532,46(4)	532,0(2)
β / °	98,727(4)	98,54(2)
Phasenanteil t-ZrO ₂ <i>P4₂/nmc</i>	51,0(7)	73,2(19)
<i>a</i> / pm	360,73(3)	360,82(4)
<i>c</i> / pm	517,38(5)	517,10(6)
<i>pseudo</i> -kubischer Faktor	0,9860(1)	0,9868(1)

Tab. 6.86: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Proben 9,5YSZ, 2YSZ:N1 und 2 sowie 3YSZ:N1 und 2, Stickstoffgehalte und chemische Zusammensetzungen.

Probe	Phase $Fm\bar{3}m$	R_{wp}	R_{exp}	S	N / m.-%	Summenformel
	a / pm					
9,5YSZ	514,59(7)	17,2	7,68	2,2	---	$Zr_{0,826}Y_{0,174}O_{1,913}$
2YSZN1	511,21(4)	10,2	5,36	1,9	2,55(5)	$Zr_{0,956(2)}Y_{0,044(4)}O_{1,649(2)}N_{0,220(4)}$
3YSZN1	512,14(5)	13,6	11,84	1,3	2,51(4)	$Zr_{0,944(7)}Y_{0,056(7)}O_{1,648(4)}N_{0,216(3)}$
2YSZN2	511,47(3)	10,0	4,49	2,2	2,47(3)	$Zr_{0,956(2)}Y_{0,044(4)}O_{1,659(2)}N_{0,213(3)}$
3YSZN2	512,23(4)	11,5	4,26	2,7	2,35(4)	$Zr_{0,944(7)}Y_{0,056(7)}O_{1,668(4)}N_{0,202(3)}$

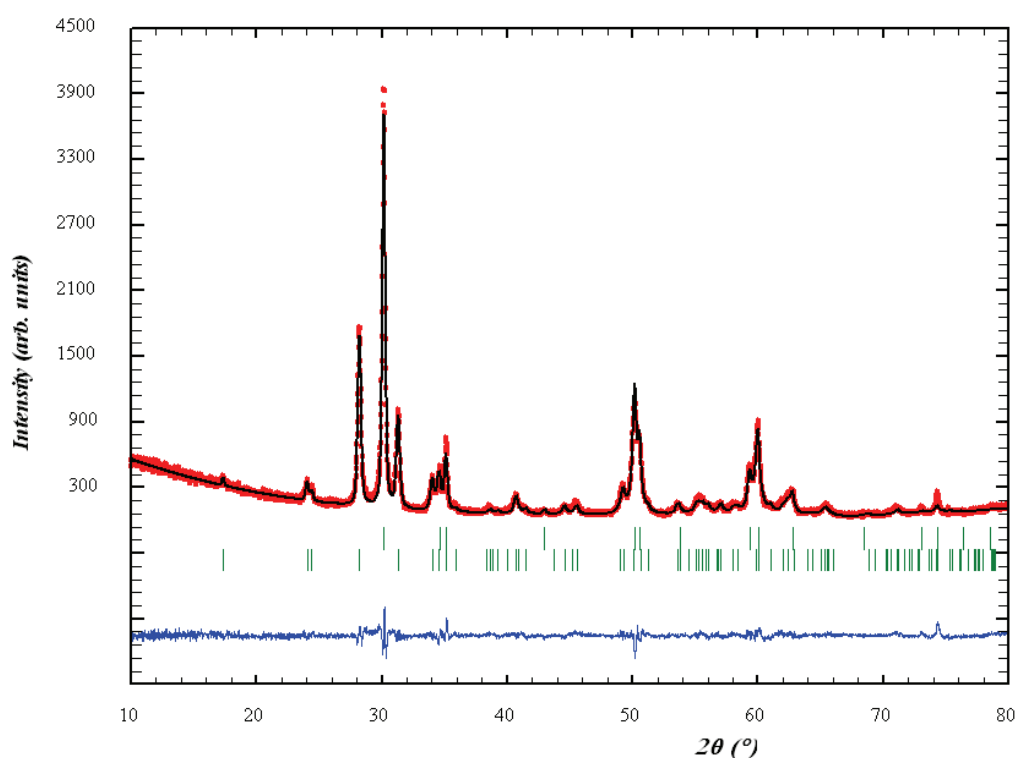


Abb. 6.74: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 2YSZ ($Zr_{0,956}Y_{0,044}O_{1,979}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

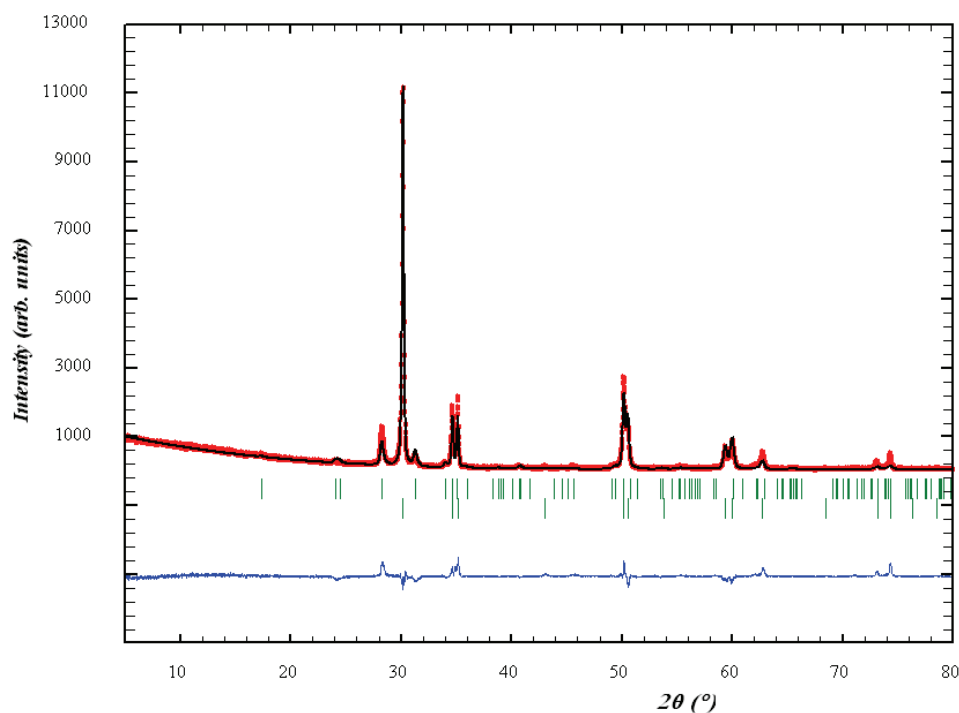


Abb. 6.75: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 3YSZ ($\text{Zr}_{0,944}\text{Y}_{0,056}\text{O}_{1,972}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

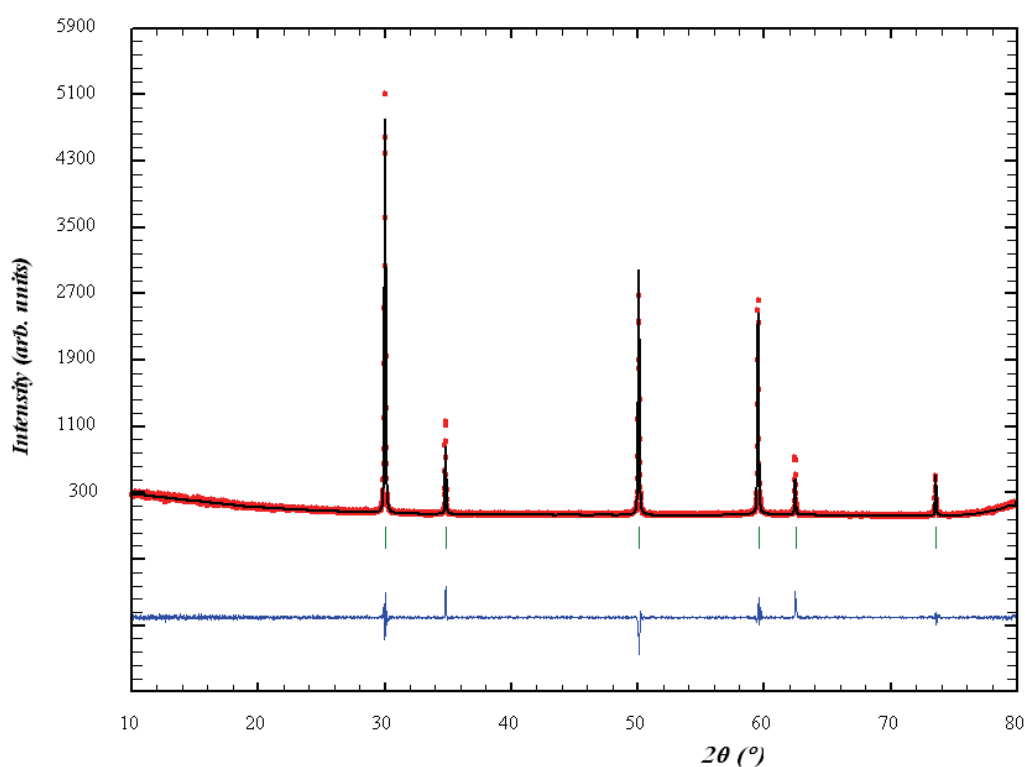


Abb. 6.76: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 9,5YSZ ($\text{Zr}_{0,826}\text{Y}_{0,174}\text{O}_{1,913}$) mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

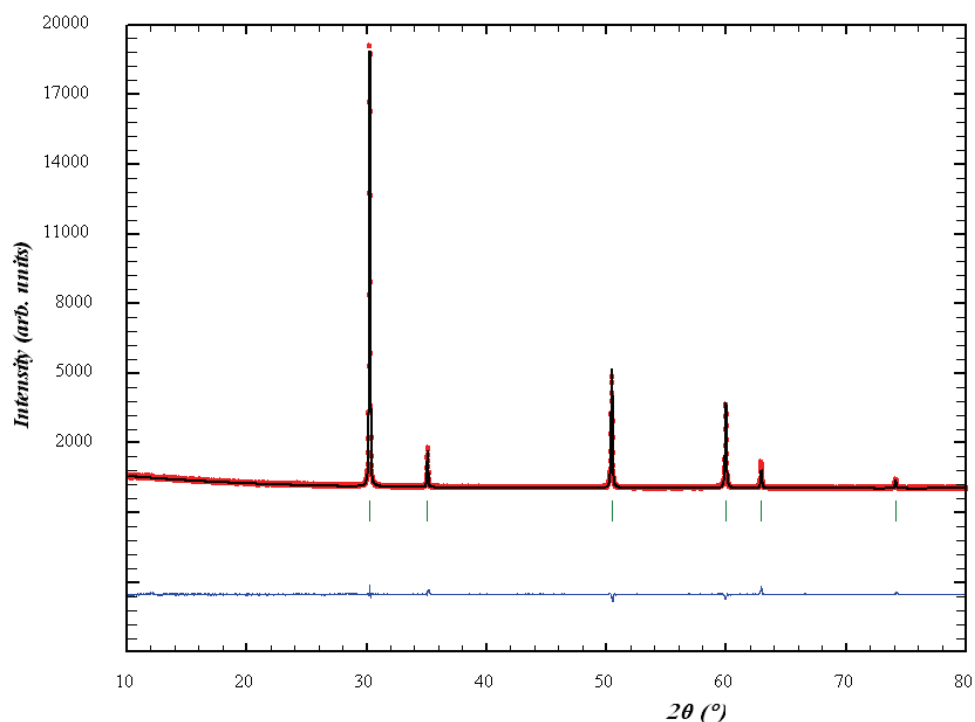


Abb. 6.77: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 2YSZ:N1 ($\text{Zr}_{0,956}\text{Y}_{0,044}\text{O}_{1,649}\text{N}_{0,220}$) vor der impedanzspektroskopischen Untersuchung mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

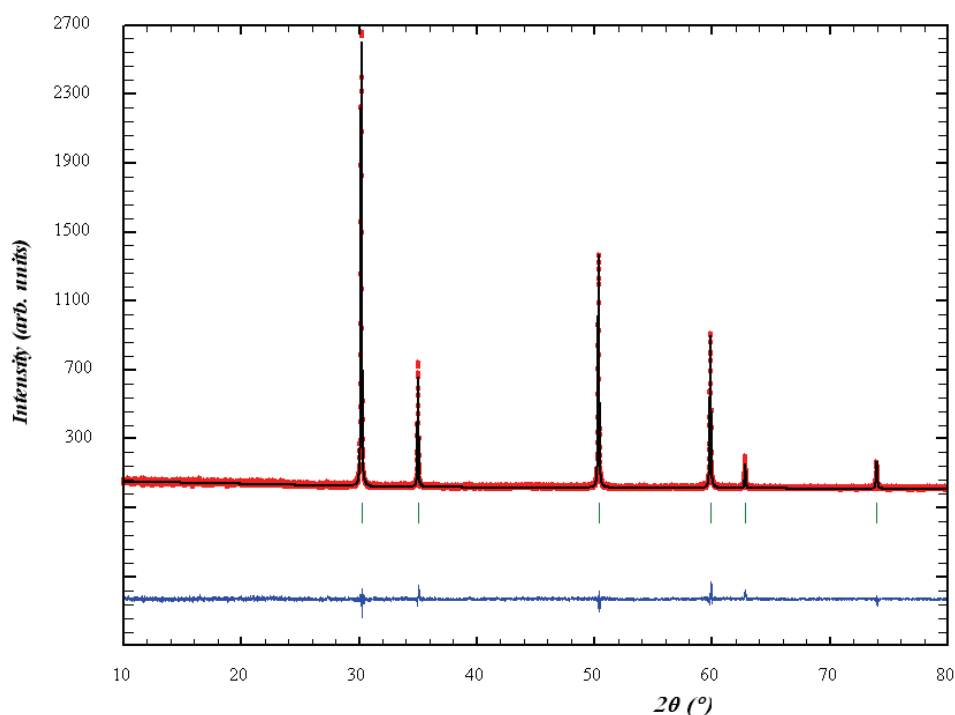


Abb. 6.78: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 3YSZ:N1 ($\text{Zr}_{0,944}\text{Y}_{0,056}\text{O}_{1,648}\text{N}_{0,216}$) vor der impedanzspektroskopischen Untersuchung mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, STOE StadiP).

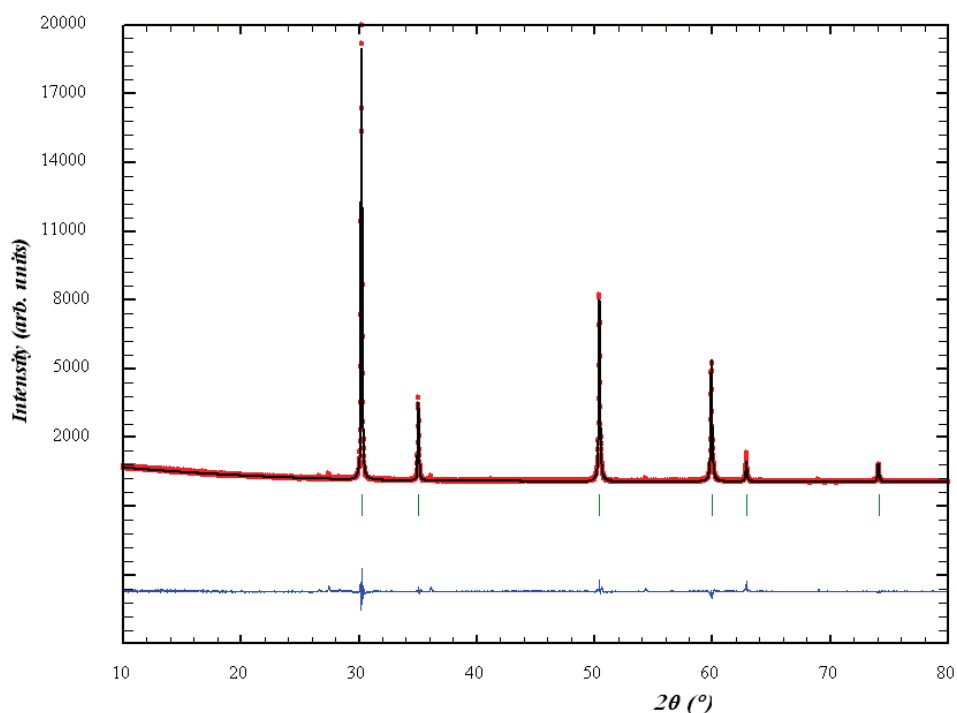


Abb. 6.79: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 2YSZ:N2 ($\text{Zr}_{0.956}\text{Y}_{0.044}\text{O}_{1.659}\text{N}_{0.213}$) nach der impedanzspektroskopischen Untersuchung mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

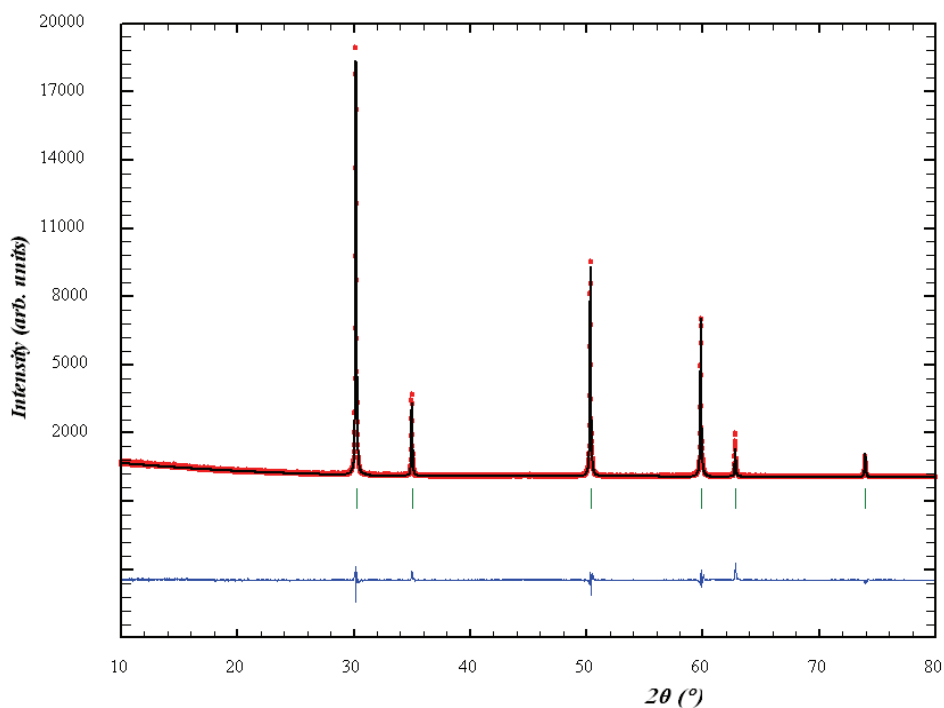


Abb. 6.80: Röntgenpulverbeugungsdiagramm der Probe 3YSZ:N2 ($\text{Zr}_{0.944}\text{Y}_{0.056}\text{O}_{1.668}\text{N}_{0.202}$) nach der impedanzspektroskopischen Untersuchung mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung ($\lambda = 154,053$ pm, Siemens D5000).

6.3. Berechnungen der Y-Zr-O-N-Stöchiometrie

Für die Berechnung der Stöchiometrie aus den elementaranalytischen Ergebnissen werden die in Kapitel 2 beschriebenen Substitutionsmechanismen verwendet.

Unter Berücksichtigung der Substitutionsmechanismen folgt für die allgemeine Summenformel eines Yttrium- und Stickstoff-substituierten Zirkoniumdioxids (YSZ:N):

$$\text{Zr}_{(1-a)}\text{Y}_a\text{O}_{(2-\frac{1}{2}a-\frac{3}{2}b)}\text{N}_b \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Wobei a bzw. b die stöchiometrischen Koeffizienten der Substitutionselemente Yttrium bzw. Stickstoff sind.

Dementsprechend folgt die molare Masse $M[\text{YSZ:N}]$ mit:

$$M[\text{YSZ:N}] = (1-a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2}a - \frac{3}{2}b\right) \cdot M[\text{O}] + b \cdot M[\text{N}] \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Der durch Heißgasextraktion elementaranalytische masseprozentuale Stickstoffgehalt $m\text{.}\%(\text{N})$ ist folgendermaßen definiert:

$$m\text{.}\%(\text{N}) = \frac{m(\text{N})}{m_{\text{ges}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Hierbei entspricht $m(\text{N})$ der Masse des bestimmten Stickstoffs und m_{ges} der eingesetzten Probenmasse. Diese Gleichung bezogen auf die molare Masse des YSZ:N lautet:

$$m\text{.}\%(\text{N}) = \frac{b \cdot M[\text{N}]}{M[\text{YSZ:N}]} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Einsetzen von $M[\text{YSZ:N}]$ und umstellen nach b liefert nach den unten aufgeführten mathematischen Operationen eine Formel zur Bestimmung des stöchiometrischen Stickstoff-Koeffizienten.

$$m\text{.}\%(\text{N}) = \frac{b \cdot M[\text{N}]}{(1-a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2}a - \frac{3}{2}b\right) \cdot M[\text{O}] + b \cdot M[\text{N}]} \cdot 100 \%$$

$$m\text{.}\%(\text{N}) = \frac{b \cdot M[\text{N}]}{(1-a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2}a\right) \cdot M[\text{O}] - \frac{3}{2}b \cdot M[\text{O}] + b \cdot M[\text{N}]} \cdot 100 \%$$

$$\frac{m\text{.}\%(\text{N})}{M[\text{N}] \cdot 100 \%} \left((1-a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2}a\right) \cdot M[\text{O}] - \frac{3}{2}b \cdot M[\text{O}] + b \cdot M[\text{N}] \right) = b$$

Zur Vereinfachung wird der Term $\frac{m\text{.}\%(\text{N})}{M[\text{N}] \cdot 100 \%}$ als Δ definiert.

$$\Delta \cdot \left((1-a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2}a\right) \cdot M[\text{O}] - \frac{3}{2}b \cdot M[\text{O}] + b \cdot M[\text{N}] \right) = b$$

$$\Delta \cdot \left((1-a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2}a\right) \cdot M[\text{O}] \right) + \Delta \cdot \left(-\frac{3}{2}b \cdot M[\text{O}] + b \cdot M[\text{N}] \right) = b$$

$$\Delta \cdot \left((1-a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2}a\right) \cdot M[\text{O}] \right) = b - \Delta \cdot \left(-\frac{3}{2}b \cdot M[\text{O}] + b \cdot M[\text{N}] \right)$$

$$\Delta \cdot \left((1-a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2}a\right) \cdot M[\text{O}] \right) = b + \Delta \cdot \left(\frac{3}{2}b \cdot M[\text{O}] - b \cdot M[\text{N}] \right)$$

$$\Delta \cdot \left((1 - a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2} a \right) \cdot M[\text{O}] \right) = b \cdot \left(1 + \Delta \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot M[\text{O}] - M[\text{N}] \right) \right)$$

Daraus folgt nach abschließender Umstellung der folgende Ausdruck zur Bestimmung des stöchiometrischen Stickstoff-Koeffizienten im YSZ:N (Gl. 6.5):

$$b = \frac{\Delta \cdot \left((1 - a) \cdot M[\text{Zr}] + a \cdot M[\text{Y}] + \left(2 - \frac{1}{2} a \right) \cdot M[\text{O}] \right)}{1 + \Delta \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot M[\text{O}] - M[\text{N}] \right)} \quad (\text{Gl. 6.5})$$

mit

$$\Delta = \frac{m. - \%(\text{N})}{M[\text{N}] \cdot 100 \%} \quad (\text{Gl. 6.6})$$

Zur Bestimmung der Summenformel des Yttrium- und Stickstoff-substituierten Zirkoniumdioxids muss hierbei der Koeffizient a , der den Yttrium-Anteil angibt, und der masseprozentuale Stickstoffgehalt der Probe bekannt sein. Die Berechnung folgte unter der Annahme, dass alle Kationen in ihrer höchsten Oxidationsstufe Zr^{4+} und Y^{3+} vorliegen. Bei teilreduzierten Kationen müsste der Sauerstoffgehalt über einen Faktor c entsprechend korrigiert werden.

6.4. Übersicht der verwendeten Materialien

Tab. 6.87: Übersicht der verwendeten Materialien.

Substanz	Reinheit	Hersteller
Zirkoniumdioxid ZrO_2	99,9 %	SurfaceNet GmbH, Rheine, Deutschland
Yttriumsesquioxid Y_2O_3	99,99 %	SurfaceNet GmbH, Rheine, Deutschland
Zirkoniumnitrid ZrN	99,8 %	H.C. Stark GmbH, Goslar, Deutschland
Zirkonium Zr	99,9 %	Haines & Maassen, Metallhandelsgesellschaft mbH, Bonn, Deutschland
Stickstoff (gasförmig) N_2	5.0	AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland
Formiergas ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 90:10 V.-%)	$\text{O}_2 = 20 \text{ ppm}$	AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland
Formiergas ($\text{N}_2:\text{H}_2$; 95:5 V.-%)	$\text{O}_2 = 20 \text{ ppm}$	AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland

6.5. Literaturübersicht

- [1] United Nations (UN), United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), *Kyoto Protocol* (**1998**), www.UN.org.
- [2] United Nations (UN), United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), *Copenhagen Accord* (**2009**), www.UN.org.
- [3] Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien* (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG, **2009**), www.bmu.de.
- [4] Forschungszentrum Jülich, Institut für Energieforschung (IEF), www.fz-juelich.de.
- [5] F. C. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland (**1964**).
- [6] P. Kontouros, G. Petzow in *Science and technology of zirconia V* (Hrsg. S.P.S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannik) Technomic Publishing AG, Basel, Schweiz (**1993**).
- [7] J. C. Gilles, Préparation par reaction à l'état solide et structure des oxynitrures de zirconium, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 22 (**1962**) 2118-2122.
- [8] J. C. Gilles, Solid state preparation and structure of zirconium oxynitrides, *Corros. Anticorros.* 12 (**1964**) 15-22.
- [9] R. Collongues, J. C. Gilles, A. M. Lejus, M. Perez y Yorba, D. Michel, Recherches sur les oxynitrures métallique, *Mater. Res. Bull.* 2 (**1967**) 837-848.
- [10] Y. Cheng, D. P. Thompson, The nitriding of zirconia, *Special. Ceram.* 9 (**1992**) 149-162.
- [11] F. Shimojo, H. Okazaki, Molecular Dynamics Studies of Yttria Stabilized Zirconia. II. Microscopic Mechanism of Oxygen Diffusion, *J. Phys. Soc. Jpn.* 61 (1992) 4106-4118.
- [12] M. Martin, On the ionic conductivity of strongly acceptor doped, fluorite-type oxygen ion conductors, *J. Electroceram.* 17 (**2006**) 765-773.
- [13] International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, Frankreich, *Fertilizer supply statistics* (**2010**), www.fertilizer.org.
- [14] International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, Frankreich, *Energy Efficiency and CO2 Emissions in Ammonia Production: 2008 – 2009 Summary Report* (**2009**), www.fertilizer.org.
- [15] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, J. L. Carpentier, Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the “composite effect”, *Solid State Ionics* 80 (**1995**) 27-35.
- [16] M. Lerch, Neue Anionendefizit-Materialien auf der Basis von ZrO₂: Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von ternären und quaternären Nitridoxiden des Zirkoniums, *Habilitationsschrift* (**1997**) Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

- [17] A. H. Heuer, L. K. Lenz, Stress-Induced Transformation During Subcritical Crack Growth in Partially Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) c192-c194.
- [18] C. J. Howard, E. H. Kisi, R. B. Roberts, R. J. Hill, Neutron diffraction studies of phase transformations between tetragonal and orthorhombic zirconia in magnesia-partially stabilized zirconia, *J. Amer. Cer. Soc.* 73(10) (1990) 2828-2833.
- [19] L. Lutterotti, P. Scardi, Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method, *J. App. Cryst.* 23 (1990) 246-252.
- [20] P. E. Tomaszewski, Structural phase transitions in crystals. I. Database, *Phase Transition* 38 (1992) 127-220.
- [21] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1131-1149.
- [22] C. W. Michie, J. B. Claridge, S. J. Clarke, M. J. Rosseinsky, $Zr_4O_5N_2$ – intergrowth of fluorite and bixbyite anion layers formed by coupled site-selective anion and vacancy ordering, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1547-1553.
- [23] M. Lerch, Phase relationships in the ZrO_2 - Zr_3N_4 system, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 441-443.
- [24] E. Füglein, R. Hock, M. Lerch, Über Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten von Zr_2ON_2 , *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 304-308.
- [25] S. J. Clarke, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky, Structure of Zr_2ON_2 by neutron powder diffraction: the absence of nitride-oxide ordering, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 399-405.
- [26] T. Bredow, M. Lerch, Anion distribution in Zr_2ON_2 , *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 2262-2266.
- [27] T. Bredow, M. Lerch, On the anion distribution in $Zr_7O_8N_4$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 2598-2602.
- [28] M. Lerch, O. Rahauser, Subsolidus phase relationship in the ZrO_2 -rich part of the system ZrO_2 - Zr_3N_4 , *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 1357-1363.
- [29] A. T. Tham, C. Rödel, M. Lerch, D. Wang, D. S. Su, A. Klein-Hoffmann, R. Schlögl, Electron microscopy investigations on structures of ZrO_2 -rich phases in the quasi-binary system ZrO_2 - Zr_3N_4 , *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004) 421-428.
- [30] A. T. Tham, C. Rödel, M. Lerch, D. Wang, D. S. Su, A. Klein-Hoffmann, R. Schlögl, A TEM study on ZrO_2 -rich phases in the quasi-binary system ZrO_2 - Zr_3N_4 : comparison between fast and slowly cooled samples, *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 193-198.
- [31] Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando, M. Masuda, Cation interdiffusion in polycrystalline fluorite-cubic solid solutions, *J. Nucl. Mater.* 96 (1981) 23-28.
- [32] Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando, Cation interdiffusion in polycrystalline fluorite-cubic magnesium oxide-stabilized zirconium dioxide solid solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 420-422.

- [33] Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando, M. Masuda, Cation interdiffusion in polycrystalline fluorite-cubic C-type yttria-zirconia-hafnia solid solutions, *J. Am. Cer. Soc.* 72 (1989) 2121-2125.
- [34] B. A. Shaw, Y. Cheng, D. P. Thompson, Nitrogen stabilization of tetragonal zirconias, *Br. Ceram. Proc.* 50 (1993) 143-152.
- [35] Y. Cheng, D. P. Thompson, Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized zirconia, *J. Am. Cer. Soc.* 76 (1993) 683-688.
- [36] M. Lerch, J. Wrba, J. Lerch, Vacancy ordering in the ZrO_2 -rich part of the systems Ca-Zr-O-N, Mg-Zr-O-N, and Y-Zr-O-N, *J. Solid State Chem.* 125 (1996) 153-158.
- [37] M. Lerch, J. Lerch, R. Hock, J. Wrba, Synthesis and characterization of oxy-nitrides in the ZrO_2 -rich part of the systems Ca-Zr-O-N and Mg-Zr-O-N, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 282-288.
- [38] J. Wrba, M. Lerch, Phase relationship in the ZrO_2 -rich part of the systems Y-Zr-O-N, Ca-Zr-O-N, and Mg-Zr-O-N up to temperatures of 1150°C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1787-1793.
- [39] J. Wendel, M. Lerch, W. Laqua, Novel zirconia-based superionic conductors: the electrical conductivity of Y-Zr-O-N materials, *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 1631-1667.
- [40] J. S. Lee, M. Lerch, J. Maier, Nitrogen-doped zirconia: a comparison with cation stabilized zirconia, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 270-277.
- [41] M. Lerch, H. Boysen, P. Radaelli, High-temperature neutron-scattering investigation of the β' phase in the Mg-Zr-O-N system, *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997) 1557-1568.
- [42] H. Bärnighausen, Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry. *MATCH, Commun. Math. Chem.* 9 (1980) 139-175.
- [43] M. R. Thornber, D. J. M. Bevan, J. Graham, Mixed oxides of the type MO_2 (fluorite)- M_2O_3 , III. Crystal structures and intermediate phases $\text{Zr}_5\text{Sc}_2\text{O}_{13}$ and $\text{Zr}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, *Acta Crystallogr.* B24 (1968) 1183-1190.
- [44] S. Geller, Structures of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $(\text{Mn}_{0.983}\text{Fe}_{0.017})_2\text{O}_3$, $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$ and relation to magnetic ordering, *Acta Crystallogr.* B27(4) (1971) 821-828.
- [45] D. Walter, M. Lerch, W. Laqua, Thermal stability of the β'' phase in the $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$ system, *J. Therm. Anal.* 48 (1997) 709-716.
- [46] M. Lerch, F. Krummeich, R. Hock, Diffusion controlled formation of the β -phases in the system $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$, *Solid State Ionics* 95 (1997) 87-93.
- [47] S. Meyer, E. Schweda, N. J. M. Meta, H. Boysen, M. Hoelzel, T. Bredow, Neutron powder diffraction study and DFT calculations on the structure of $\text{Zr}_{10}\text{Sc}_4\text{O}_{26}$, *Z. Krist.* 224 (11) (2009) 539-543.
- [48] G. van Tendeloo, G. Thomas, High resolution microscopy investigations of the system $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}$. In: Science and technology of zirconia. Advances in ceramics, vol. 12, American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, USA (1993) 164-173.

- [49] K. Wurst, E. Schweda, D. J. M. Bevan, J. Mohyla, K. S. Wallwork, M. Hofmann, Single-crystal structure determination of $\text{Zr}_{50}\text{Sc}_{12}\text{O}_{118}$, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1491-1497.
- [50] Yu. S. Kuz'minov, E. E. Lomonova, V. V. Osiko, *Cubic Zirconia and Skull Melting*, Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge, UK (2008).
- [51] H. Römer, K. D. Luther, W. Assmus, Coloured zirconia, *Cryst. Res. Technol.* 29 (6) (1994) 787-794.
- [52] W. Assmus, N. Whippley, Über das Skull-Schmelzen, *Chem. Ing. Tech.* 55 (1983) 716-717.
- [53] R. F. Sekerka, R. A. Hartzell, B. J. Farr, Instability phenomena during RF heating and melting of ceramics, *J. Cryst. Growth* 50 (4) (1980) 783-800.
- [54] V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prohorov, V. M. Tatarintsev, Synthesis and crystal growth of refractory materials by RF melting in a cold container, In: *Current topics in materials science*, Editor: E. Kaldis, vol. 1, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland (1978).
- [55] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, *EPDIC7* (2000) 118-123.
- [56] I. Valov, V. Rührup, R. Klein, T.-C. Rödel, A. Stork, S. Berendts, M. Dogan, H.-D. Wiemhöfer, M. Lerch, J. Janek, Ionic and electronic conductivity of nitrogen-doped YSZ single crystals, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1463-1470.
- [57] M. Lerch, J. Janek, K. D. Becker, S. Berendts, H. Boysen, T. Bredow, R. Dronskowski, S. G. Ebbinghaus, M. Kilo, M. W. Lumey, M. Martin, C. Reimann, E. Schweda, I. Valov, H. D. Wiemhöfer, Oxide nitrides: From oxides to solids with mobile nitrogen ions, *Prog. Solid State Chem.* 37 (2009) 81-131.
- [58] S. Berendts, J. P. Eufinger, I. Valov, M. Lerch, J. Janek, Manuskript in Vorbereitung.
- [59] L. Kogel, Messungen mit Mikrokontakten: Elektronenkonzentrationen in Ceroxiden, *Dissertation* (2009) Westfälische Wilhelms-Universität Münster.
- [60] T. C. Rödel, Synthese und Charakterisierung von Einkristallen in den Systemen Y-, Sc-, Ca-, Mg-Zr-O-N, *Dissertation* (2005) Technische Universität Berlin.