Eigenschaften der N³⁻-Ionen im System Zr-O-N

dem Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Justus-Liebig-Universität Gießen

> zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften -Dr. rer. nat.-

> > vorgelegte

Inaugural-Dissertation von Dipl.-Chem. Frank Schneider

geb. am 8. Juli 1971 in Lich

Gießen 2004

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1	Motivation	•	•		•	1
1.2	Nitridoxide des Zirkoniums					2
1.3	Aufgabenstellung .					4

2 Grundlagen

2.1	Strukturchemie	•	•	•	•	•	6
2.1.1	Das System Zr-O						6
2.1.2	Struktur von monoklinem ZrO ₂						7
2.1.3	Struktur von tetragonalem ZrO ₂						8
2.1.4	Struktur von kubischem ZrO_2 .						9
2.1.5	Struktur von orthorhombischem ZrO2	•					10
2.1.6	Eigenschaften von ZrO_2 .						12
2.1.7	Das System ZrO_2 - Y_2O_3 .						13
2.1.8	Eigenschaften von yttriumdotiertem Z	rO_2					15
2.1.9	Das System $Zr-Zr_3N_4$.						17
2.1.10	Struktur und Eigenschaften von ZrN						18
2.1.11	Struktur und Hochtemperaturverhalten	n von Z	r_3N_4				18
2.1.12	Die Strukturen der Nitridoxide im Sys	stem Zr	O_2 - Zr_3N	4 •			21
2.1.13	Hochtemperaturverhalten der Phasen	im Syst	em ZrO ₂	$_2$ -Zr ₃ N ₄			23
2.1.14	Das System Y-Zr-O-N: Kristallstrukt	ur und					
	Hochtemperaturverhalten der yttriume	lotierter	n Nitrido	xide			24
2.1.15	Zusammenfassung der Strukturchemie	.	•	•	•	•	26
2.2	Leitfähigkeiten und Defektordnun	g					28
2.2.1	Anionenleitfähigkeit in yttriumstabilisie	ertem Zr	O_2	•	•	•	28
2.2.2	Elektronische Leitfähigkeit in yttriums	tabilisier	tem ZrC	2			30
2.2.3	Elektronische Struktur von yttriumstal	oilisierte	m ZrO ₂	•	•	•	34
2.3	Sensorik						36
2.3.1	Einleitung						36
2.3.2	Potentiometrische Gas-Sensoren			•	•	•	38
2.3.3	Amperometrische Gas-Sensoren						40
2.3.4	Oberflächenresistive Gas-Sensoren						41

	2.4	Analytik		•	•	•	•	42
	2.4.1	Impedanzspektroskopie			•			42
	2.4.2	Lumineszenz		•				47
	2.4.3	Stickstoffanalytik			•		•	50
3	Appar	rativer Teil						
	3.1	Stickstoffanalytik .						52
	3.1.1	Heißgasextraktionsanlage			•			52
	3.1.2	Simultane DTA / TG - Apparati	ur	•	•			52
	3.1.3	Anlagen zur Elektronenstrahlana	alyse		•			52
	3.1.4	Plasma-SNMS-Anlage	,			•		56
	3.2	Produktmorphologie .						56
	3.2.1	Rasterelektronenmikroskope .					•	56
	3.2.2	Röntgendiffraktometer .			•			56
	3.2.3	Optische Mikroskope .						57
	3.2.4	Rasterkraftmikroskop .			•		•	57
	3.3	Bestimmung optischer Eigen	schafte	en				57
	3.3.1	Photolumineszenzanlage .			•		•	57
	3.4	Öfen und Gasanlagen						58
	3.4.1	Öfen bis 1000 °C Betriebstemn	eratur					58
	3.4.2	Hochtemperaturöfen mit SiC-He	eizeleme	ent				58
	3.4.3	Gasmischanlagen .			•		•	58
	3.5	Elektrochemische Zellen						59
	3.5.1	Zelle des Typs $(Ar/N_2) Ag Y$	SZIA9	r (Ar/N	(2)			59
	3.5.2	Zelle des Typs ((Ar/N_2) -Plasma	ı) YSZ	Z Ag ((Ar/N_2)			59
	3.5.3	Anlage zur Impedanzspektrosko	opie		•			60

Inha	ltsverz	eicl	nnis

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

4.1	Stabilität und Synthese von Verbindungen des Systems Zr-O-N	
4.1.1	Literaturdaten und Vorversuche	62 62
	4.1.1.1 Oxidation von β = $2iO_2$ = Gemischen	62 68
	4.1.1.2 Oxidation von Zitter 4.1.1.3 Zusammenfassung	72
4.1.2	Versuche	74
	Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermonalyse (DTA) 4.1.2.2 Untersuchung der Oxidation von β " / ZrO ₂ Gemischen mittels	74
	Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermonalyse (DTA)	83
	4.1.2.3 Reaktion von ZrO_2 / Fe_3O_4 - Gemischen im Ammoniakstrom	86
	4.1.2.4 Zusammenfassung und Fazit	90
4.2	Leitfähigkeit und elektronische Struktur der carbothermisch	
	synthetisierten Nitridoxide	
4.2.1	Literaturdaten und Vorversuche	93 93
	4.2.1.2 Untersuchung einer β "-ZrO ₂ - Probe auf Photolumineszenz .	102
	4.2.1.3 Untersuchung der Probenstabilität mittels Impedanzspektroskopie	103
	4.2.1.4 Zusammenfassung	106
	4.2.1.5 Konzeption der Versuchsparameter	106
4.2.2	Versuche	107
	4.2.2.1 Untersuchung der β "-ZrO ₂ - Proben auf Photolumineszenz 4.2.2.2 Untersuchung verschiedener β "-ZrO ₂ - Proben mit variiertem	107
	Suckston- und Yttriumgehalt mittels Impedanzspektroskopie	108
	4.2.2.5 Zusammenfassung und Fazit	110

4.3 Nitridierung von kationendotiertem, kubischem ZrO₂ durch

elektrochemische Reduktion

4.3.1	Literat	urdaten und Vorversuche			112
	4.3.1.1	Reduktion von kationendotiertem ZrO_2 in einer			
		Zelle des Typs $N_2 Pt Ag ME-ZrO_2 Ag Pt N_2$.			112
	4.3.1.2	Zusammenfassung	•	•	119
4.3.2	Versuc	he			120
	4.3.2.1	Reduktion von Ca^{2+} -dotiertem ZrO ₂ (CSZ) in einer			
		Zelle des Typs N ₂ Pt Ag CSZ N ₂ -Plasma Pt			120
	4.3.2.2	Reduktion von Y^{3+} -dotiertem ZrO ₂ (YSZ) in einer			
		Zelle des Typs $N_2 Pt Ag YSZ N_2$ -Plasma Pt .			124
	4.3.2.3	Zusammenfassung und Fazit	•		128
	5	Zusammenfassung und Ausblick	•	•	130
	6	Literaturverzeichnis		•	134
	7	Anhang	•	•	151

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Motivation

Wegen ihrer nützlichen Eigenschaften erregten die Verbindungen der Übergangsmetalle bereits früh das Interesse der Wissenschaft. So wurde von Nernst [1] mit Yttriumoxid (Y_2O_3) dotiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2) gegen Ende des 19. Jahrhunderts wegen seiner Thermolumineszenz als Leuchtmittel für Glühbirnen verwendet. ZrO_2 -Keramik zeichnet sich außerdem durch ihre Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen, der guten Temperaturwechselbeständigkeit, der hohen Härte, der hohen optischen Dichte und der Anionenleitfähigkeit aus. Daher begegnet sie uns in Hochdruckventilen, Schleifmitteln, Farbpigmenten, Diamantimitationen, Sauerstoffsensoren oder auch als Heizelement in Hochtemperaturöfen [2].

Neben den Oxiden besitzen auch die Nitride der Übergangsmetalle attraktive Eigenschaften: Sie sind extrem hart, besitzen sehr hohe Schmelzpunkte, intensiv metallisch glänzende Farben und einfache Strukturen, verknüpft mit hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten [3]. Viele Nitridphasen ähneln in räumlichem Aufbau und Stöchiometrie metallischen Legierungen. Ihre Struktur leitet sich direkt von der des entsprechenden Metalls ab, und die Phasenbreiten erstrecken sich über weite Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung. Mit anderen strukturell verwandten Nitriden bzw. Carbiden ergeben sich häufig feste Lösungen. Die Mononitride des Titans (TiN), Zirkoniums (ZrN) und Hafniums (HfN) sind gegen nicht oxidierende Säuren und Basen beständig und schmelzen unter N₂-Atmosphäre um 2700 °C kongruent ohne Stickstoffabgabe. Je größer die Anzahl der Valenzelektronen des Metalls ist, desto instabiler werden die Nitride der Übergangsmetalle. Chemisches und physikalisches Verhalten wird entscheidend durch das Stickstoff/Metall-Verhältnis und Verunreinigungen (bzw. Dotierungen) beeinflusst.

Die Vermutung, dass Kombinationen der Eigenschaften beider Systeme bei einem Nitridoxid zu finden sind, wird durch Arbeiten der letzten Jahre bestätigt [9]. Für den praktischen Einsatz der Nitridoxide ist jedoch eine genauere Untersuchung ihrer physikochemischen Eigenschaften notwendig.

1.2 Nitridoxide des Zirkoniums

Zur Synthese der Nitridoxide aus dem Oxid ZrO_2 und zu ihren strukturchemischen Eigenschaften liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor (z. B. [4 - 9];[13];[16]). Die Nitridoxide werden dabei stets bei einer Temperatur oberhalb 800 °C unter reduzierenden Bedingungen hergestellt. Der benötigte Stickstoff wird über ein Nitrid und/oder die Gasphase geliefert. So gelang Gilles et al. [4] die Synthese von schwarz-grauen Nitridoxiden durch Reaktion eines ZrO_2/ZrN -Gemisches bei 1000 °C im Ammoniakstrom. Claussen [5] entdeckte, dass bereits 1,5 mol% Mg₃N₂ ausreichen, um ZrO_2 in der kubischen Struktur zu stabilisieren. Er schloss daraus, dass Nitridanionen und die zugehörigen Leerstellen ähnlich wirksam sind wie Dotierungen mit hypovalenten Metalloxiden.

Formel	Bezeichnung	Sticktstoffgehalt / mol%	Einteilung
$\begin{array}{c} Zr \ N_{1,33} \\ Zr \ N_1 O_{0,5} \\ Zr \ N_{0,57} \ O_{1,14} \\ Zr \ N_{0,5} O_{1,25} \\ Zr \ N_{0,46} \ O_{1,31} \\ Zr \ N_{0,43} \ O_{1,36} \end{array}$	Zirkonium(IV)nitrid γ-Phase [4] β-Phase [4] β'''-Phase [14] β''-Phase [14] β''-Phase [4]	$ \begin{array}{c} 50 \\ 40 \\ 30 \\ 20 \\ \end{array} $	γ-Phase β-artige
$Zr\;N_{0,28}O_{1,57}$	β '-Phase [7]	10^{-10}	Phasen
Zr O ₂	Zirkonium(IV)oxid		

Abb. 1: Einteilung der verschiedenen in der Literatur erwähnten Nitridoxide des Systems $Zr^{(IV)}N_xO_{2-1,5x}$ in zwei Gruppen

Wie Abb. 1 veranschaulicht, finden sich in der Literatur teils gleich benannte Nitridoxide, die in 2 Gruppen eingeteilt werden können: die β -artigen Phasen mit einem Stickstoffgehalt zwischen 10 und 21 mol% und die γ -Phase der Zusammensetzung ZrN₁O_{0,5}. Die Nitridoxide fallen bei Synthesen aus dem Oxid in einem Graphitofen (N₂-Atmosphäre; *T* > 1400 °C; sog. *carbothermische Synthese* [11]) stets in einem Gemisch mit monoklinem ZrO₂ und ZrN an. Carbothermisch hergestellte Proben enthalten bei längerer Reaktionszeit neben rhomboedrischer β -artiger Phase häufig noch eine kubische Zr-N-O-C-Phase. Chung et al. [9] konnten durch carbothermische Nitridierung von yttriumdotierten ZrO₂-Presslingen schwarze Oberflächen aus kubischer Y-Zr-O-N-Phase erzeugen. Dadurch erhöhte sich die Vickers-Härte der Keramik, und der zuvor an feuchter Luft beobachtbare Alterungsprozess wurde unterbunden. Die Synthese eines phasenreinen, einkristallinen Nitridoxids des Typs Zr^(IV)-O-N ist bis heute nicht berichtet worden.

Ab etwa 500 °C reagieren die Nitridoxide rapide mit Sauerstoff, und es entsteht wieder ZrO_2 . Unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, zerfällt die orthorhombische γ -Phase ab ca. 800 °C in ZrN, ZrO₂, Stickstoff und β -Phase. Oberhalb von 1000 °C bilden die β -Phasen mit monoklinem ZrO₂ eine tetragonale Hochtemperaturphase, welche während des Abkühlens wieder ZrO₂ und ein Oxidnitrid des β -Typs liefert. Ähnlich wie in den yttriumdotierten Keramiken wechselt die Symmetrie der Hochtemperaturphase mit steigendem Stickstoffgehalt von tetragonal zu kubisch.

Zwischen 800 °C und 1000 °C zeigen die Nitridoxide einen röntgendiffraktometrisch und differenzthermoanalytisch nachweisbaren Ordnungs-Unordnungs-Übergang, bei dem eine fest geordnete Struktur der Leerstellen zu Gunsten einer statistischen Verteilung aufbricht. An durch Ammonolyse hergestellter γ - und β -Phase von Ohashi [8] durchgeführte Leitfähigkeits-messungen ergaben eine geringe Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Anionleerstellenkonzentration, was durch geordnete, fest gebundene Leerstellen erklärbar ist.

Wird die Anzahl der Anionleerstellen in einem Oxidnitrid durch Dotierung mit Yttriumoxid stark erhöht, geht die Fernordnung des Oxidnitrids verloren: Sämtliche Leerstellen sind nun auch unterhalb von 800 °C in einer kubischen Y-Zr-O-N-Phase ungeordnet verteilt.

Mit steigendem Gehalt an Yttriumoxid nimmt der Stickstoffanteil nach carbothermischer Nitridierung ab. Lerch [16] erklärt dies mit einer maximalen Leerstellenkonzentration im System Y-Zr-O-N. Die durch Yttrium- und Stickstoffeinbau im Kristallgitter erzeugten Leerstellen stabilisieren zwar den gleichen Strukturtyp, sind aber unterschiedlich wirksam. Eine empirisch gewichtete Konzentration der beiden Leerstellensorten (0,15 : 0,25; Leerstelle durch N^2 : Leerstelle durch Y^{3+}) erlaubte die Angabe eines Grenzwerts, ab dem die Verbindung kubische Metrik aufweist (s. 2.1.14).

1.3 Aufgabenstellung

Durch die Dotierung von ZrO_2 mit Y_2O_3 erhält man pro Y_2O_3 -Formeleinheit enstprechend der folgenden Kröger-Vink-Gleichung [23] einen freien Platz im Anionengitter:

(G. 1):
$$Y_2O_3 = 2Y'_{Zr} + V_0^{\bullet \bullet} + 3O_0^x$$

 $V_0^{\bullet \bullet} = \text{Leerstelle im } O^{2^2}\text{-Gitter}$
 $O_0^x = O^{2^2}$ auf seinem Gitterplatz

Diese Leerstellen ermöglichen ab 400 °C eine so hohe Anionenleitfähigkeit, dass die Überführungszahl für die O^2 -Ionen näherungsweise 1 wird. Für eine Sauerstoffmesszelle des Typs po_2^{II} Pt | ZrO_2/Y_2O_3 | Pt | po_2^{I} ergibt sich die elektromotorische Kraft (= EMK) zu:

(G. 2):
$$EMK = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} ln \left(\frac{p_{O_2}^{I}}{p_{O_2}^{II}} \right)$$
mit:

$$R = ideale Gaskonstante = 8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$T = \text{Temperatur in Kelvin}$$

$$F = \text{Faradaykonstante} = 96487 \text{ Cmol}^{-1}$$

$$p_{O_2} = \text{Sauerstoff partial druck}$$

Potentialdifferenz einer Sauerstoffmesszelle

Einbau von N₂ in ZrO₂ mit:

Durch den Austausch von O²⁻ gegen N³⁻ entstehen ebenso Leerstellen im Anionengitter:

(G.3):
$$3O_0^{X} + N_2 = 1\frac{1}{2}O_2 + 2N'_0 + V_0^{\bullet \bullet}$$

 $N_0^{2} = Stickstoff in der Gasphase$
 $N'_0 = N^{3-}$ auf einem O²⁻-Gitterplatz
 $V_0^{\bullet \bullet} = Leerstelle auf einem O^{2-}$ -Gitterplatz
 $O_2 = Sauerstoffgas$

Nitridoxide zur Konstruktion eines Stickstoffsensors bzw. einer Stickstoffkonzentrationszelle zu verwenden, ist daher naheliegend. Impedanzspektroskopische Leitfähigkeitsmessungen von J.Wendel [175] haben ergeben, dass die Ionenleitfähigkeit sowohl bei Kationendotierung als auch bei der Dotierung mit N³⁻-Ionen mit der Konzentration der Leerstellen im Anionengitter steigt. Dem steht die unterschiedliche Wirksamkeit der Dotierungen bei der Stabilisierung der kubischen Hochtemperaturphase gegenüber. Zeigen Nitridoxide des Zirkoniums als Stickstoffionenleiter einen messbaren Sensoreffekt? Eine Antwort auf diese Frage muss die unterschiedlichen Funktionsprinzipien heute gebräuchlicher Gassensoren berücksichtigen.

Ein klassischer potentiometrischer Sensor, wie die bereits genannte Sauerstoffmesszelle, besteht aus einem ionenleitenden, gasdichten Festelektrolyten, der die Räume mit Referenzgas und Probegas voneinander trennt. Der Eigendiffusionskoeffizient der Nitridanionen ist aber im Vergleich zu dem der ebenso vorhandenen O^2 -Ionen um 2 Größenordnungen kleiner ([28], [123], [126]).

Ist die Überführungszahl der Nitridanionen ausreichend, um ein messbares Signal zur Bestimmung eines Stickstoffpartialdrucks zu erhalten?

Bei einem resistiven Sensor wird nur die Änderung seiner Oberflächenleitfähigkeit durch eine reversibel adsorbierte Spezies detektiert. Die Kenntnis der elektronischen Struktur des Sensormaterials erlaubt hier sinnvolle Abschätzungen über die Art des zu erwartenden Signals.

Kommt es jedoch zum Ein- und Ausbau von Ionen, so verändert sich die Volumenleitfähigkeit des Elektrolyten. Während Ein- und Ausbau von Stickstoff mit der Frage nach Stabilität und möglichen neuen Synthesewegen verknüpft werden können, bietet eine partielle Ionenleitfähigkeit immer noch die Möglichkeit, ein Sensorsignal zu erhalten. Wird der Partialdruck eines Gases für den Ladungstransport einer der beteiligten Spezies bei einem angelegten elektrischen Strom limitierend, so ist damit eine deutliche Änderung des Messsignals verbunden. Die Aktivität des limitierenden Gases über dem Festelektrolyten kann dann aus charakteristischen Strom-Spannungswerten bestimmt werden. Voraussetzung für solch einen amperometrischen Sensor ist wieder ein gasdichter Elektrolyt.

Die Untersuchung der Eigenschaften der Nitridanionen im Hinblick auf einen neuen Stickstoffionenleiter bzw. -sensor wird daher in folgende Bereiche eingeteilt:

- 1) Die Stabilität bzw. Synthese der Nitridoxide
- 2) Die elektronische Strukur der Nitridoxide verknüpft mit ihrer Leitfähigkeit
- Die Überführungszahl der Nitridanionen unter potentiometrischen bzw. amperometrischen Bedingungen.

Dies sind die Themen der vorliegenden Arbeit.

2 Grundlagen

2.1 Strukturchemie

2.1.1 Das System Zr-O



Abb.2: Phasen im System Zr-O nach Ruh und McPherson [33]

Bis 860 °C besitzt Zirkonium eine hexagonale Metrik (α -Zr). Oberhalb dieser Temperatur findet sich eine kubische Kristallstruktur (β -Zr). Bei höheren Temperaturen löst sich Sauerstoff irreversibel in Zirkonium auf, und statt eines scharfen Umwandlungspunktes für den Übergang α -Zr $\rightarrow \beta$ -Zr findet sich nun bis zu einem Sauerstoffgehalt von etwa 17 mol% ein Umwandlungs-gebiet, in welchem α -Zr und β -Zr nebeneinander vorliegen. Ab 30 mol% Sauerstoff erhält man feste Lösungen von α -Zr in ZrO₂, das, abhängig von der Temperatur, in monokliner, tetragonaler oder kubischer Struktur vorliegt. Der Verlauf der bekannten Phasengrenzen innerhalb des Systems Zr-O ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

2.1.2 Die Struktur von monoklinem ZrO₂





Abb. 3: Elementarzelle des monoklinen ZrO₂

Abb. 4: 6+1 Koordination des Zr⁴⁺ mit O²⁻ im monoklinen ZrO₂

Bei Raumtemperatur besitzt ZrO_2 folgende Metrik: monokline Struktur (m-ZrO₂), Raumgruppe Nr. 14 (P21/c), a = 5,145 Å, b = 5,2075 Å, c = 5,3107 Å, Z = 4, Zr⁴⁺ auf (4e): 0,2578x/0,0411y/ 0,2082z und O²⁻ auf (4e): 0,07x/0,342y/0,341z und 0,442x/0,755y/0,179z (Quelle: [34]).

Wie Abbildung 4 veranschaulicht, wird Zr^{4+} von 7 O²⁻ umgeben. Die Abstände Zr^{4+} -O²⁻ liegen zwischen 2,05 Å und 2,285 Å, wobei die größere Distanz nur für das einzelne, am weitesten entfernte O²⁻-Ion gilt (6+1-Koordination des Zr^{4+}). 6 O²⁻-Ionen bilden ein verzerrtes, trigonales Prisma mit dem 7. Sauerstoffanion über einer der Flächen (s. Abb. 5). Die Verschiebung des Zr^{4+} aus der Mitte des Prismas heraus kann durch Wechselwirkung mit dem 7. O²⁻-Ion erklärt werden. Innerhalb des Kristalls bilden die ecken- und kantenverknüpften Prismen das in Abb. 7 dargestellte Netzwerk. Das 7. Sauerstoffanion gehört bereits einem benachbarten Prisma an.



Abb. 5, 6, 7: 6+1 Koordination des Zr^{4+} mit O^{2-} resultierendes trigonales Prisma Verknüpfung d

Verknüpfung der Prismen im Kristall

2.1.3 Die Struktur von tetragonalem ZrO₂





Abb. 8: Elementarzelle des tetragonalen ZrO₂

Abb. 9: Koordination des Zr⁴⁺ mit O²⁻ im tetragonalen ZrO₂

Ab ca. 1200 °C bis etwa 2400 °C liegt ZrO₂ in tetragonaler Struktur (t-ZrO₂) mit folgender Metrik vor: Raumgruppe Nr. 137 (P4_{2/nmc}), a = 3,64 Å, c = 5,27 Å, Z = 2, Zr⁴⁺ auf (2a): 0,75x/0,25y/0,75z und O²⁻ auf (4d): 0,75x/0,75y/0,93z (Quelle: [34]). Die martensitische Umwandlung der monoklinen zur tetragonalen Struktur ist gekennzeichnet durch Hysterese, athermale Kinetik und kooperativen Mechanismus [71]. Abb. 9 verdeutlicht den Unterschied zwischen der monoklinen und der tetragonalen Struktur. Zr⁴⁺ befindet sich in der Mitte eines verzerrten Quaders. Die Abstände Zr⁴⁺-O²⁻ betragen 2,06 und 2,45 Å. Sauerstoffanionen liegen in Schichten parallel zur c-Achse des Kristalls. Wie Abb. 10 lehrt, geht die höhere Symmetrie der tetragonalen Struktur mit einer regelmäßigeren Anordnung der Ionen im Raum einher. Analog zu der monoklinen Ausgangsverbindung sind die Zr-O₈-Polyeder innerhalb des Kristalls ecken- und kantenverknüpft (siehe Abb. 11).



Abb. 10: Koordination des Zr^{4+} mit O^{2-} innerhalb des t- ZrO_2 Ab

Abb. 11: Verknüpfung der Zr-O₈-Polyeder im t-ZrO₂

2.1.4 Die Struktur von kubischem ZrO₂



Abb. 12: Elementarzelle des kubischen ZrO₂



Abb. 13: Koordination des Zr^{4+} mit O^{2-} im kubischen ZrO_2

Ab ungefähr 2400 °C besitzt ZrO₂ bis zum Schmelzpunkt (um 2700 °C) eine kubische Struktur (c-ZrO₂) mit folgender Metrik: Raumgruppe Nr. 225 (Fm-3m), a = 5,07 Å, Z = 4, Zr⁴⁺ auf (4a): 0x/0y/0z und O²⁻ auf (8c): 0,25x/0,25y/0,25z (Quelle: [34]).

Wie in der tetragonalen Struktur wird das Zr^{4+} -Ion von acht O²⁻-Ionen umgeben. Die höhere Symmetrie der Struktur zeigt sich in Abb. 13 in der Würfelform des Zr-O₈-Polyeders. Die Sauerstoffanionen bilden Schichten parallel zu allen drei Hauptachsen (s. Abb. 14). Der Abstand der O²⁻-Anionen zu ihrem benachbarten Zr⁴⁺ beträgt 2,19 Å. Abbildung 15 veranschaulicht die aus ecken- und kantenverknüpften Zr-O₈-Polyedern bestehende Kristallstruktur.





Abb. 14: Koordination des Zr⁴⁺ mit O²⁻ innerhalb des c-ZrO₂

Abb. 15: Verknüpfung der Zr-O₈-Polyeder im c-ZrO₂

2.1.5 Die Struktur von orthorhombischem ZrO₂



Abb. 16: Elementarzelle des orthorhombischen ZrO₂

Abb. 17: Koordination des Zr⁴⁺ mit O²⁻ im orthorhombischen ZrO₂

Die orthorhombische Modifikation des ZrO₂ (o-ZrO₂) war lange unbekannt. Die ersten Strukturdaten wurden 1985 durch TEM-Aufnahmen an ZrO₂-Schichten zugänglich (Heuer et al. (vgl. [35] und [37])). Man erkannte in magnesiumdotiertem ZrO₂ neben den bis dahin bekannten Modifikationen zwei verschiedene orthorhombische Phasen. Seitdem berichteten mehrere Arbeiten von orthorhombischen Strukturen in dünnen Schichten verschieden dotierter Zirkoniumdioxidproben. Die Entstehung dieser Phasen wurde auf die Präparation der Oxidschichten für TEM-Aufnahmen zurückgeführt. So fanden Hannik [35] et al. die orthorhombische Phase stets in den dünneren und mechanisch weniger unter Spannung stehenden Bereichen ihrer TEM-Proben. Durch mechanische Belastung der Probe konnte in einigen Kristallen eine reversible Umwandlung der orthorhombischen Struktur in die monokline erreicht werden. Lokales Erhitzen führte zur irreversiblen Umwandlung des orthorhombischen Anteils in die tetragonale Struktur. Orthorhombische Symmetrie konnte nicht mehr gefunden oder wiederhergestellt werden. Die Annahme, es handele sich um einen Effekt der Probenpräparation, wurde durch Marshall et al. (vgl. [37]) durch Röntgenstrukturanalyse widerlegt. Mit flüssigem Stickstoff gekühlt zeigt magnesiumdotiertes Zirkoniumdioxid auch bei größeren Probenabmessungen einen Anteil mit orthorhombischer Struktur. Argyriou [37] et al. bestätigten dieses Ergebnis und bestimmten mit Neutronenbeugungsexperimenten die Metrik der orthorhombischen Struktur:

Raumgruppe Nr. 29 (Pbc2₁), a = 5,071(1) Å, b = 5,2637(4) Å, c = 5,0803(5) Å, Z = 4, Zr⁴⁺ auf (4a): 0,267x/0,03y/0,249z; O²⁻(1) auf (4a): 0,074x/0,366y/0,107z; O²⁻(2) auf (4a): 0,535x/0,227y/0z.

Die in Abb. 17 gezeigte siebenfache Koordination eines Zt^{4+} mit O²⁻-Anionen erinnert an das monokline ZrO_2 . Die Abstände der O²⁻-Anionen zum zentralen Zirkoniumion zeigen einen deutlichen Unterschied:

Atom (Typ)	Abstand zum Zr ⁴⁺ -Ion in Å
O(1)	2,1
O(1)	2,1
O(1)	2,1
O(1)	3,2
O(2)	2,1
O(2)	2,1
O(2)	2,3
O(2)	2,3

Tabelle 1: $Zr^{4+}-O^{2-}$ -Abstände im orthorhombischen ZrO_2

Nur das vierte in Abb. 17 eingezeichnete O(1)-Sauerstoffion liegt mit 3,2 Å deutlich weiter entfernt. Deshalb kann bei der orthorhombischen Struktur von einer (7+1)-Koordination des Zr^{4+} gesprochen werden, während bei der monoklinen Modifikation eine (6+1)-Koordination vorliegt.

Strukturell kann die orthorhombische Modifikation des ZrO_2 als eine Übergangsform zwischen monoklinem und tetragonalem ZrO_2 betrachtet werden. Wie Abb. 18 und 19 lehren, liegen die $Zr^{4+}(O^{2-})_7$ -Polyeder gleich den Polyedern der anderen Modifikationen als ecken- und kantenverknüpfte Einheiten im Kristallgitter vor. Die Sauerstoffanionen bilden gewellte Schichten parallel zur Ebene (110).





Abb. 18: Koordination des Zr⁴⁺ mit O²⁻ im o-ZrO₂

Abb. 19: Verknüpfung der Zr⁻O₇-Polyeder im o-ZrO₂

2.1.6 Eigenschaften von ZrO₂

Die Mohssche Härte von natürlichem ZrO₂ (Baddeleyit) liegt zwischen 8 und 9 [32], seine Wärmeleitfähigkeit bei 2 WK⁻¹m⁻¹[177, 194], seine Dichte zwischen 5,5 g/cm³ und 5,8 g/cm³. Die Dichte der tetragonalen Hochtemperaturmodifikation ist knapp 5% größer [39]. Der martensitische Charakter der Umwandlung von monoklinem ZrO₂ in tetragonales ZrO₂ macht eine Verwendung von reinem ZrO₂ als keramischem Werkstoff unmöglich. Die schnelle, athermale Kinetik und die auftretende Hysterese erzeugen zusammen mit der Dichtedifferenz enorme Scherspannungen innerhalb dichter Strukturen [71]. Daher kommt es bei dem Erhitzen oder Abkühlen von ZrO₂ zur Rissbildung und oft zum explosiven Bersten gesamter Werkstücke. Durch mechanischen Druck oder Torsionsspannung wird die Anteilsmenge von monokliner zu tetragonaler Phase verändert, weil die martensitische Umwandlung durch äußeren Druck induziert werden kann [36]. Die Umwandlung der tetragonalen in die kubische Phase zeigt keinen martensitischen Charakter und erzeugt wegen eines geringen Dichteunterschieds kaum Spannungen im Kristall. Wird die Leerstellenkonzentration innerhalb des Anionengitters durch Dotierung mit heterovalenten Oxiden erhöht, so erhält man bei Raumtemperatur stabile Gemische der verschiedenen Modifikationen. Diese werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert [39]:

PSZ = partially stabilized zirconia	= teilstabilisiertes Gemisch zweier Modifikationen
FSZ = fully stabilized zirconia	= voll stabilisierte Modifikation
TZP = tetragonal zirconia polycrysta	l = tetragonale, polykristalline ZrO ₂ -Keramik
CZP = cubic	= kubische, polykristalline ZrO ₂ -Keramik

Das Metall des zugesetzten Oxids wird oft mit seiner molaren Konzentration vorangestellt. So steht 9.5 Y-FSCZP für eine mit 9.5 mol% Yttriumoxid voll stabilisierte, kubische, polykristalline Keramik. Hafnium ist als Begleiter des Zirkoniums stets mit einem Anteil von 0,1 bis 5,0 mol% in natürlichen Verbindungen des Zirkoniums enthalten. Materialeigenschaften wie Leitfähigkeit, Stabilität oder Zellkonstante werden durch diesen Hafniumgehalt nicht messbar beeinflusst [40]. Daher wird der Hafniumgehalt bei Untersuchungen des ZrO₂ häufig vernachlässigt.

2.1.7 Das System ZrO₂-Y₂O₃



Abb. 20: Phasen im System ZrO₂-Y₂O₃ nach Yoshimura [42]

Durch Variation der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten sind bei gleicher Y₂O₃-Konzentration unterschiedliche Phasen zugänglich [39]. Vorhersagen sind nur unter Berücksichtigung von Zeit (time), Temperatur (temperature) und Umwandlungspunkt (transition), zusammengefasst in ttt-Diagrammen, möglich ([58],[59]). Entsprechend gehen einige Phasenbereiche in Abb. 20 diffus ineinander über. Mehrere Untersuchungen [42] stimmen in folgenden Punkten überein: Feste Lösungen von Y2O3 in ZrO2 zeigen mit zunehmendem Y2O3-Gehalt zuerst tetragonale und dann kubische Phasenanteile bis zur vollständigen Stabilisierung der kubischen Struktur. Die Verbindung Zr₃Y₄O₁₂, in Abb. 20 mit 'D' gekennzeichnet, besitzt eine geringe Phasenbreite und findet sich je nach Y₂O₃-Anteil in Gemischen neben $c-ZrO_2$ oder Y_2O_3 . $Zr_3Y_4O_{12}$ zeigt in

Röntgenbeugungsaufnahmen Überstruktursignale, die durch die Ordnung der Leerstellen zustande kommen. ZrY_6O_{11} wurde von Pascual und Duran ([42]) als weitere geordnete Phase nachgewiesen und charakterisiert. Ab einem ZrO_2 -Gehalt kleiner 10 mol% liegen feste Lösungen von ZrO_2 in Y_2O_3 (in Abb. 20 mit 'Y' gekennzeichnet) vor. Reines Y_2O_3 zeigt eine kubische Struktur mit folgender Metrik [41]: Raumgruppe Nr. 206 (Ia3) , a = 10,604 Å , Z = 16, Y³⁺(1) auf (8b): 0,25x/0,25y/0,25z; Y³⁺(2) auf (24d): -0,0314x/0,0y/0,25z; O²⁻ auf (48e): 0,389x/0,15y/0,377z.



Wie Abb. 21 veranschaulicht, kann die Koordination der Y^{3+} -Ionen mit O^{2-} als verzerrt oktaedrisch (Y1) bzw. verzerrt trigonal antiprismatisch (Y2) beschrieben werden. Innerhalb des Kristalls sind die Polyeder über Ecken und Kanten verknüpft und bilden ein durchgehendes Netzwerk. Das Strukturelement des verzerrten Oktaeders findet sich auch im kubischen ZrO₂.



Es wird als Bevancluster bezeichnet und ist in Abb. 22 dargestellt. Ein oktaedrisch sechsfach koordiniertes Kation mit zwei Anionenleerstellen (grün markiert) entlang der Raumdiagonalen wird von 6 ZrO₇-Polyedern umgeben. Ishizawa [22] zeigte in Synchrotronstrahlexperimenten, dass Y³⁺-Ionen in 12 mol%-YSZ-Einkristallen bevorzugt diese sechsfach koordinierten

Abb. 22: Bevancluster im kubischen ZrO2

Kationenplätze einnehmen. Durch lokale Relaxation des Gitters ergibt sich eine (7+1)-Koordinierung des Zr^{4+} und eine sechsfache Koordinierung des Y^{3+} mit O^{2-} . Andere Arbeiten weisen die exakt entgegengesetzte Kationenanordnung nach (s. 2.2.1), bestätigen aber die Stabilität und das Auftreten von Bevanclustern. Die symmetrische Anordnung von Bevanclustern innerhalb des Kristalls erzeugt die erwähnten Überstrukturen.

2.1.8 Eigenschaften von yttriumdotiertem ZrO₂



Abb. 23: Phasen im System ZrO₂-Y₂O₃ nach Valentine und Subbarao [42]

Wie Abb. 23 erkennen lässt, reichen bereits wenige mol% Y_2O_3 aus, um ein Gemisch aus monoklinem und kubischem ZrO_2 zu erhalten. Die tetragonale Modifikation ist nur bei erhöhter Temperatur oder als metastabile Phase zugänglich [160]. Erst wenn der Y_2O_3 -Gehalt etwa ein Zehntel der gesamten Stoffmenge beträgt, erhält man einphasiges, kubisches ZrO_2 , das bei Erwärmung keinen Strukturwechsel mehr zeigt. Obwohl das System ZrO_2 - Y_2O_3 im Bereich geringer Y_2O_3 -Konzentration oft untersucht worden ist, sind die Phasengrenzen nicht eindeutig bestimmt. Dies kann durch die um sechs Größenordnungen unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen im kubischen ZrO₂ erklärt werden ([28]-[31]). Thermodynamische Gleichgewichtsphasen erfordern deshalb extrem langsame Temperaturwechsel und sind praktisch schwer zugänglich.

Die Molvolumina von kubischer und tetragonaler Modifikation unterscheiden sich bei yttriumdotiertem ZrO₂ nur um 0,02 %. Ca-PSZ bzw. Mg-PSZ zeigen Unterschiede von 0,6 bzw. 2 vol% und besitzen bei schnellen Temperaturwechseln eine geringere mechanische Stabilität. Erstaunlicherweise zeigen teilstabilisierte ZrO₂-Keramiken (z. B. 4-6 mol% Y₂O₃) trotz des Wechsels von der monoklinen zur tetragonalen Struktur die beste Temperaturwechselbeständigkeit [24]. Dies ist auf den martensitischen Charakter der Umwandlung m-ZrO₂ \rightarrow t-ZrO₂ zurückzuführen. Entstehen bei raschen Temperaturwechseln Druckspannungen zwischen monoklinen und tetragonalen Kristallen, so induziert diese mechanische Belastung die Umwandlung zur tetragonalen Struktur. Durch die höhere Dichte der tetragonalen Modifikation wird Spannung abgebaut, und das Bersten der Keramik wird verhindert. Bei Zugspannungen kehrt sich der Prozess um, und entstehende Risse schließen sich selbst.

In feuchter Atmosphäre altert teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid und verliert innerhalb weniger Tage seine mechanische Stabilität vollständig. Auf der Oberfläche entstehen Risse und dringen entlang der Korngrenzen in den Kristallverband vor, während sich ein Teil der Kristalle in die monokline Modifikation umwandelt [17]. Beständige, tetragonale Kristalle lassen sich als mikrokristalliner Niederschlag gewinnen. Garvie [43] erklärte die Stabilität der tetragonalen Kristalle durch unterschiedliche Oberflächenenergien der monoklinen und tetragonalen Modifikation. Außerdem benötigt die martensitische Umwandlung eine konkrete Domäne definierter Größe. Liegt die Kristallgröße unterhalb dieses Schwellenwerts, so findet die Umwandlung nicht statt. Garvie errechnete eine Größe von 300 Å, oberhalb derer ein Kristall wieder die monokline Struktur aufweisen würde. Diesen Wert konnte er durch Versuche praktisch bestätigen. Clearfield bestätigte die zu Grunde liegende Theorie, ermittelte aber in analogen Versuchen in wässrigem Medium eine kritische Kristallgröße von 120 Å. Untersuchungen anderer Gruppen ([17] - [20]; [25] - [27]) ergaben, dass der Verfall an feuchter Luft zwischen 200 °C und 300 °C am schnellsten ist. Je geringer der Yttriumgehalt und je größer die mittlere Korngröße, desto größer wird der Anteil der Kristalle, welche die Umwandlung erfahren. In wässrigem Medium altert eine teilstabilisierte Keramik bereits ab 61 °C schneller, als eine identische Probe bei 300 °C an feuchter Luft [19]. Winnubst [20] fand durch AugerElektronenspektroskopie heraus, dass sich bei dem Zerfallsprozess Yttriumionen an den Grenzen der Kristalle anreichern. Hughes [44] stellte durch Röntgenstrahl-Photo-Elektronenspektroskopie fest, dass die Atomlagen an der Kristalloberfläche stark erhöhte Konzentrationen von Zr^{3+} , Anionenleerstellen, und OH-Gruppen aufweisen. Dies untermauert die Schlussfolgerung von Io [21] et al., nach der der Alterungsprozess nur in Gegenwart von Wasser möglich ist: Wurde Wasser durch Sauerstoffgetter (hier: Ti bzw. Fe) aus der Gasphase entfernt, so zeigte Y-TZP-Keramik in dieser trockenen Atmosphäre nur einen geringfügigen Anstieg des Anteils an m-ZrO₂ und blieb mechanisch stabil. Sutija [162] zeigt, wie sich für kubisches ZrO_2 ein Modell als gemischter Anionen/Protonen-Leiter entwickeln lässt und wie eine entsprechende Wasserstoffmesszelle mit einem YSZ-Elektrolyten aufgebaut werden kann.

2.1.9 Das System Zr-Zr₃N₄



Abb. 24: Phasen im System Zr-Zr₃N₄ nach King [3]

Die feste Lösung von N in Zr kann als Einlagerungsverbindung von Stickstoffatomen in metallischem Zirkonium beschrieben werden. Diese besitzt je nach Temperatur hexagonale (α -Zr) oder kubische (β -Zr) Metrik. Ab etwa 45 mol% Stickstoffgehalt erhält man das kubische ZrN_{1-x}. Wie Abb. 24 erkennen lässt, ist das kubische ZrN_{1-x} die einzige Verbindung im System mit einer großen Phasenbreite. Subnitridphasen wie in den Systemen Ti-N oder Hf-N sind nicht bekannt.



2.1.10 Struktur und Eigenschaften von ZrN

Abb. 25: Elementarzelle des ZrN und der ZrN₆-Oktaeder innerhalb der Struktur

Das Zirkonium-Mononitrid ZrN besitzt goldgelben, metallischen Glanz, hohe Härte und schmilzt unter Stickstoff kongruent bei 2980 °C. Innerhalb der Gruppe der Übergangsmetalle bildet Zirkonium eines der stabilsten Mononitride mit metallischer Leitfähigkeit. Unterhalb von 8 K ist ZrN supraleitend ([165], [167]). Seine NaCl-Struktur erfährt beim Erwärmen bis zum Erreichen des Schmelzpunktes keine Umwandlungen. Sie besitzt folgende Metrik: Raumgruppe Nr. 225 (FM-3M), a = 4,61 Å, Z = 4, Zr³⁺ auf (4a):0x/0y/0z und N³⁻ auf (4b): 0,5x/0,5y/0,5z (Quelle: [41]). Abb. 25 veranschaulicht die oktaedrische Koordination der Kationen bzw. Anionen am Beispiel des ZrN₆-Oktaeders.

2.1.11 Struktur und Hochtemperaturverhalten von Zr₃N₄

Neben ZrN entsteht bei der Ammonolyse von Zirkoniumhalogeniden auch braunes Zr₃N₄ [14/15]. Im Gegensatz zum ZrN ist Zr₃N₄ ein Isolator [113, 168]. Reaktionstemperatur und Temperaturwechsel dürfen bei der Synthese von den geeigneten Bedingungen nur wenig abweichen, da sonst nur das stabilere ZrN bzw. nur amorphe Produkte entstehen. Lerch et al. [17] gelang die Synthese von ca. 100 mg Zr₃N₄. Eine damit durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab folgende Daten: Orthorhombische Struktur, Raumgruppe Nr. 62 (Pnam), a = 9,72 Å, b = 10,81 Å, c = 3,28 Å, Z = 4, Zr⁴⁺ auf (Zr1):0,43x/0,62y/0,25z und (Zr2):0,39x/0,09y/0,25z und (Zr3):0,27x/0,35y/0,25z sowie N²⁻ auf (N1):0,24x/0,71y/0,25z und (N2):0,14x/0,98y/0,25z und (N3):0,99x/0,23y/0,25z und (N4):0,61x/0,02y/0,25z.



Tabelle 2: Koordinationspolyeder und Zr-N-Abstände im Zr₃N₄

Die in Tabelle 2 zusammengefasste Koordination der einzelnen Zr^{4+} mit N^{3-} im Zr_3N_4 erinnert an verschiedene, bereits bekannte Strukturtypen. Der Zr-N₆-Oktaeder des Zr(1) entspricht dem des ZrN. Die 6+1 Koordination des Zr(2) in einem verzerrten trigonalen Prisma mit einem Nitridanion über einer der quadratischen Flächen entspricht dem Zr-O₆₊₁ Polyeder des monoklinen ZrO₂, und der verzerrte Zr(3)-N₆-Oktaeder mit einem siebten N³⁻-Ion über einer Dreiecksfläche ähnelt dem Polyeder des orthorhombischen ZrO₂.

Bei Raumtemperatur ist Zr_3N_4 stabil. Bei erhöhten Temperaturen muss Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. An Luft wird das rotbraune Zr_3N_4 oberhalb von 500 °C rasch zum monoklinen ZrO_2 oxidiert. In einer Schutzgasatmosphäre wandelt sich Zr_3N_4 bereits ab 800 °C irreversibel unter Stickstoffabgabe in das stabilere ZrN um.



Abb. 26: Verknüpfung der verschiedenen Polyeder im Zr_3N_4 mit Zr(1) = grau, Zr(2) = rot und Zr(3) = grün

Die Verknüpfung der Polyeder innerhalb des Kristalls lässt sich folgendermaßen beschreiben (siehe Abb. 26): Entlang der c-Achse liegen Doppelketten von kantenverknüpften Zr(1)-Oktaedern (hellgrau), Einfachketten von kantenverknüpften Zr(3)-Oktaedern (grün) und Doppelketten von kantenverknüpften Zr(2)-Prismen (rot). Die Zr(1)-Zr(2)-Ketten sind über gemeinsame Ecken verknüpft, die Zr(1)-Zr(3)-Ketten über gemeinsame Kanten und Ecken. Die Zr(2)-Zr(3)-Ketten haben gemeinsame Flächen und Ecken.

2.1.12 Die Strukturen der Nitridoxide im System ZrO2-Zr3N4

I) Die β -Phasen

Alle β -Phasen lassen sich vereinfachend als Schichtstrukturen beschreiben, in denen Bevancluster entlang der Raumdiagonalen [111] der kubischen Struktur gestapelt werden.

Röntgenstrukturanalyse dieser Phasen ergab jedoch, dass die Leerstellen innerhalb der Cluster eine Relaxation des Gitters zur Folge haben. Der Abstand zwischen Kation und Anionenleerstelle wird dadurch größer als der mittlere Zr-(N,O)-Abstand. Die kubische Symmetrie geht deshalb in die rhomboedrische über. Die Raumdiagonale des kubischen Systems wird zur c-Achse der hexagonal aufgestellten Elementarzelle. Die Zr⁴⁺-Ionen sind in den Nitridoxiden kubisch verzerrt von 6, 7 oder 8 Anionen umgeben. Die einzelnen β -Phasen unterscheiden sich nur in der Stapelfolge der Bevancluster und im Stickstoffgehalt.

Die **b-Phase** ($\mathbf{Zr}_7\mathbf{O}_8\mathbf{N}_4$) besitzt eine geringe Phasenbreite und tritt immer gemeinsam mit γ - oder β'' -Phase auf. Sie besteht aus Ketten von kantenverknüpften Bevanclustern, welche entlang der c-Achse des trigonal-rhomboedrischen Gitters angeordnet sind.

Die **b**¢Phase ($\mathbf{Zr}_7\mathbf{O}_{11}\mathbf{N}_2$) zeigt analog zur β -Phase ein trigonal-rhomboedrisches Gitter. Es besteht aus kantenverknüpften Bevanclustern und (\mathbf{Zr})₇(\mathbf{O}/\mathbf{N})₁₄-Einheiten mit vollständig besetzten Anionenplätzen. Beide Baueinheiten wechseln sich entlang [001] ab.

bCPhase (**Zr**₇**O**_{9,2}**N**_{3,2}) **und bCPhase** (**Zr**₇**O**_{8,75}**N**_{3,5}) lassen sich nur durch ihren leicht verschiedenen Stickstoffgehalt unterscheiden. Beide Verbindungen weisen rhomboedrische Kristallsymmetrie auf. Leerstellencluster und vollständig besetzte Struktureinheiten sind ähnlich der β' -Phase entlang der c-Achse des Kristallsystems angeordnet. Der höhere Stickstoffgehalt führt jedoch zu einer unregelmäßigen Abfolge. TEM-Aufnahmen dieser Nitridoxide lassen durchgängige Schichten von 3, 4 oder 5 Bevanclustern erkennen. Diese sind durch je eine (Zr)₇(O/N)₁₄-Schicht voneinander getrennt.

II) Die γ-Phase

Die **g**Phase (Zr₂ON₂) ist das Nitridoxid mit dem höchsten Stickstoffgehalt. Es besitzt im Gegensatz zu den schwarzen β -Phasen eine zitronengelbe Farbe. Eine von Lerch [16] et al. durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab folgende Metrik: kubische Struktur, Raumgruppe Nr. 206 (Ia3), a = 10,13 Å, Z = 16, Zr⁴⁺ auf (Zr1): 0x/0y/0z und (Zr2): 0,28x/0y/0,25z; O²⁻ bzw. N³⁻ auf 0,36x/0,13y/0,09z. Die Koordinationszahl des Zr⁴⁺ in dieser Struktur ist 6. Die Zr(N/O)₆-Polyeder entsprechen den in Abschnitt 2.1.7 dargestellten Y-O₆-Polyedern des Y₂O₃: Zr⁴⁺ ist kubisch von 6 Anionen umgeben. Die beiden Anionenleerstellen sind entlang der Raumdiagonalen oder entlang einer Flächendiagonalen des Würfels angeordnet. Der mittlere Zr-(O,N)-Bindungsabstand liegt mit 2,19 Å zwischen dem von Zr₃N₄ (2,24 Å) und dem der β -Phase (2,16 Å). Allerdings ist diese Strukturlösung nicht die einzig mögliche. Eine Strukturlösung von gleicher Qualität wurde mit orthorhombischer Metrik unter der Annahme geordneter Nitridanionen und Anionenleerstellen gefunden [16].



2.1.13 Hochtemperaturverhalten der Phasen im System ZrO₂-Zr₃N₄

Abb. 27: In Stickstoffatmosphäre (p = 1,013 bar) röntgenographisch beobachtbare Phasen im System ZrO₂-Zr₃N₄ nach Lerch [16]

Die Nitridoxide des Zirkoniums sind bei Raumtemperatur metastabil. Abb. 27 zeigt die von Lerch [16] röntgenographisch beobachteten Phasen im System ZrO_2 - Zr_3N_4 .

Die kubische γ -Phase zerfällt oberhalb 840 °C irreversibel in eine β -Phase, kubisches ZrN und Stickstoff. Alle β -Phasen zeigen um 950 °C den bereits erwähnten Ordnungs-Unordnungs-Übergang von geordneter Fehlstellenstruktur zur statistischen Verteilung der Anionenleerplätze [16],[34]. Oberhalb von 1000 °C haben die Nitridoxide mit eventuell noch vorhandenem monoklinem ZrO₂ (in Abb. 27 mit 'm' bezeichnet) eine Hochtemperaturphase gebildet, in der die Sauerstoff- und Stickstoffanionen frei beweglich sind.

Welche der verschiedenen β -Phasen während eines Abkühlvorgangs gebildet wird, ist von der Abkühlgeschwindigkeit und nicht vom Stickstoffgehalt abhängigig. Wird die tetragonale / kubische Hochtemperaturmodifikation schnell in Wasser abgekühlt, so zeigt das erkaltete Gemisch β' -Phase neben m-ZrO₂. Langsames Abkühlen liefert β'' -Phase neben m-ZrO₂.

Mit sinkendem Stickstoffgehalt unterliegt die Umwandlungen m- $ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ einer zunehmenden Hysterese, was durch den martensitischen Mechanismus bedingt wird.

2.1.14 Das System Y-Zr-O-N:

Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten der yttriumdotierten Nitridoxide

Durch Nitridieren yttriumdotierter ZrO₂-Proben konnte Lerch [16] bei nur 4 mol% Y₂O₃-Gehalt ein einphasiges, rhomboedrisches Nitridoxid erhalten (s. Abschnitt 2.1.7). Die strukturchemischen Effekte von Kationen- und Anionendotierung sind somit ähnlich [5]. Mit steigendem Yttriumgehalt fand Lerch [16] nach der carbothermischen Nitridierung (1900 °C, $p(N_2) = 1$ bar, 2 h) neben monoklinem ZrO₂ zunächst β'' -Phase, dann β' -Phase und schließlich eine Phase mit Fluoritstruktur, in der Spuren einer kubischen Zr-N-C-O-Phase mit Kochsalzstruktur vorlagen. β -Phasen und monoklines ZrO₂ konnten in Gegenwart der kubischen Fluoritstruktur nicht mehr nachgewiesen werden. Im quaternären System Y-Zr-N-O sind somit keine anderen Strukturtypen als die der Systeme Y-Zr-O und Zr-O-N bekannt.



Abb. 28: Anion-Leerstellenkonzentration in carbothermisch nitridiertem ZrO₂ als Funktion des Yttriumgehalts nach Lerch [16]

Betrachtet man die in Abb. 28 aufgetragene Konzentration aller erzeugten Anion-Leerstellen in dem hergestellten Nitridoxid in Abhängigkeit von dem Gehalt an Yttriumoxid, so wird deutlich, dass die Leerstellen zwar ähnlich stabilisierende Effekte aber unterschiedlichen Charakter besitzen. Je höher der Y₂O₃-Gehalt, desto weniger Stickstoff wird bei der Nitridierung aufgenommen. Um mit Hilfe der Anion-Leerstellenkonzentration eine sinnvolle Vorhersage über zu erwartende Strukturen machen zu können, musste Lerch [16] die Leerstellenkonzentrationen entsprechend ihres Ursprungs empirisch gewichten.



Abb. 29: Effektive Anion-Leerstellenkonzentration und die Existenzbereiche von kubischer und tetragonaler Phase bei 1080 °C in Abhängigkeit von der Anion-Leerstellenkonzentration in mol% im System Y-Zr-O-N nach Lerch [16]

Ab einem Grenzwert von 1,1 mol% für die effektive Leerstellenkonzentration kann in dem yttriumdotierten Nitridoxid eine kubische Hochtemperaturphase gefunden werden. Wie Abb. 29 veranschaulicht, reicht die Anion-Leerstellenkonzentration allein nicht aus, um sinnvolle strukturchemische Vorhersagen zu machen.

Das Hochtemperaturverhalten der quaternären Phasen des Systems Y-Zr-N-O ist als Kombination aus den verschiedenen Eigenschaften der ternären Randsysteme beschreibbar. Mit zunehmendem Yttriumgehalt sinkt die Temperatur, bei der die Nitridoxide den Ordnungs-Unordnungs-Übergang erfahren. Parallel dazu wird auch die Temperatur der martensitischen Umwandlung der monoklinen in die tetragonale Phase herabgesenkt. Die Phasengrenzen zwischen den Bereichen tetragonaler und kubischer Struktur verschieben sich mit steigender Yttriumdotierung zu kleineren Stickstoffgehalten.

An Luft erhitzt reagieren die quaternären Nitridoxide, ebenso wie die Phasen des Systems Zr-O-N, oberhalb von 500 °C mit Sauerstoff zu den entsprechenden Oxiden. Die Dotierungs-konzentration hat auf diese Temperaturschwelle keinen nennenswerten Einfluss.





Abb. 30: Zusammenstellung der Kristallsymmetrie der verschiedenenen Phasen im System ZrO2-Zr3N4 und der binären Randsysteme

Wie man in Abbildung 30 nachvollziehen kann, zeigen die nicht yttriumdotierten Systeme folgende Parallele: Alle orthorhombischen Strukturen sind instabil und erzeugen bei Erwärmung irreversibel die stabileren Phasen.

Der Zerfall der γ -Phase zeigt deutlich, welche Phasen der verschiedenen Randsysteme des Systems Zr-O-N bei Raumtemperatur stabil sind: monoklines ZrO₂, rhomboedrische β -Phasen und kubisches ZrN. Im Gegensatz zu den anderen zwei Verbindungen erfährt ZrN bis zum Erreichen des Schmelzpunkts keinen Strukturwechsel. Dies kann auf den stärker kovalent ausgeprägten Bindungscharakter zwischen Anion und Kation im ZrN zurückgeführt werden.

Bei ausreichend hoher Temperatur zeigen sowohl die Nitridoxide als auch das reine Oxid des Zirkoniums die kubische Struktur. Die Differenz von Anionen- und Kationendiffusionskoeffizient von 6 Größenordnungen ([28]-[31]) in den tetragonalen bzw. kubischen oxidischen Phasen dieses Systems verzögert die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts. Deshalb entstehen bei der Synthese von Nitridoxiden aus dem Oxid meistens Produktgemische mit den drei stabilsten

Verbindungen. Stickstoffgehalt, Abkühlgeschwindigkeit, Leerstellenkonzentration und Korngröße beeinflussen die Phasenanteile der einzelnen Strukturtypen des bei Raumtemperatur vorliegenden Produktgemisches. Bei den quaternären Verbindungen des Systems Y-Zr-O-N wurden bis heute noch keine orthorhombischen Strukturtypen gefunden. Es finden sich lediglich β -Phasen bzw. Nitridoxide mit statistisch verteilten Anionenleerstellen und kubischer Struktur. Dies wird verständlich, wenn man die Nahordnung im reinen Yttriumoxid mit den Strukturelementen der Nitridoxide vergleicht. Das zentrale, sechsfach koordinierte Kation des Bevanclusters entspricht dem kubischen Y-O₆-Polyeder, der zwei Leerstellen entlang der Raumdiagonalen aufweist. Allerdings sind im Y₂O₃ Anionenleerstellen auch entlang einer Flächendiagonalen des kubischen Strukturelements angeordnet. Daher sinkt mit zunehmendem Yttriumgehalt die Temperatur, bei der der Ordnungs-Unordnungs-Übergang stattfindet und die Temperatur der Strukturwechsel monoklin \rightarrow tetragonal und tetragonal \rightarrow kubisch wird analog erniedrigt. Mit steigendem Yttriumgehalt verschieben sich die Phasengrenzen der rhomboedrischen und kubischen Existenzbereiche zu kleineren Stickstoffgehalten. Um die unterschiedlichen Einflüsse der Dotierungsionen Y^{3+} und N^{3-} zu berücksichtigen, muss die jeweilige Leerstellenkonzentration unterschiedlich gewichtet werden. Nur mit dieser 'effektiven' Konzentration sind zutreffende Vorhersagen der zu erwartenden Strukturtypen möglich.

Im Gegensatz zu den YPSZ-Keramiken zeigen nitridierte YPSZ-Proben keinerlei Abnahme ihrer mechanischen Belastbarkeit unter feuchter Atmosphäre zwischen 200 °C und 300 °C. Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang der undotierten Nitridoxide des Zirkoniums zeigt, dass die durch Stickstoffdotierung erzeugten Leerstellen stärker dazu neigen sich in symmetrischen Strukturen anzuordnen. Eine Nahordnung der Leerstellen in der Nähe eines Nitridanions und eine schlechtere Anionenbeweglichkeit sind auch für eine nitridierte YPSZ-Keramik wahrscheinlich. Wie entscheidend der Einfluss dieser Nahordnungseffekte auf den Zerfallsprozess ist, ist noch ungeklärt.

Oberhalb 500 °C werden alle ternären und quaternären Nitridoxide von Sauerstoff angegriffen. Sie bilden Stickstoff und das reine Oxid. Ein wesentlicher Einfluss von Nahordnung, Leerstellenkonzentration oder Yttriumgehalt ist dabei nicht bekannt.

2.2 Leitfähigkeiten und Defektordnung



2.2.1 Anionenleitfähigkeit in yttriumstabilisiertem ZrO₂

Abb. 31: Aktivierungsenergien der Anionenleitfähigkeit in ZrO_2 in Abhängigkeit von dem Y_2O_3 -Dotierungsgrad nach Wendel [175]; T = 950 - 1050° C

Die tetragonale und die kubische Modifikation des ZrO2 sind gute Ionenleiter. Ausreichend Y2O3dotiertes ZrO2 kann ab 350 °C als O2-Ionenleiter verwendet werden. Das bekannte Leitfähigkeitsmaximum bei einer Y2O3-Konzentration von etwa 10 mol% wird meistens durch Assoziate der Leerstellen, wie dem bereits erwähnten Bevancluster, erklärt (siehe z. B. [2], [137], [153]). Die Assoziate behindern bei höheren Dotierungen die Sprungprozesse der Sauerstoffionen und erniedrigen trotz steigendem Anionenleerstellengehalt die Beweglichkeit in diesem Teilgitter. Die Aktivierungsenergie des Leitfähigkeitsprozesses ist dabei proportional zur steigenden Migrationsenthalpie der Sauerstoffionen in eine benachbarte Leerstelle. Die in Abb. 31 wiedergegebene Übersicht nach [175] macht die stark unterschiedlichen Ergebnisse verschiedener Gruppen deutlich. Die Energien unterscheiden sich hier teilweise um den Faktor 2,5, obwohl sämtliche Werte in einem ähnlichen Temperaturbereich und im gleichen System gewonnen wurden. Korngrenzeffekte polykristalliner Proben oder Verunreinigungen durch andere heterovalente Oxide im Bereich < 1 mol% können diese extremen Unterschiede nicht schlüssig erklären. Für eine Klärung dieses Aspekts wird im Folgenden die in der Literatur beschriebene Defektordnung in Anionenund Kationengitter eingehender betrachtet.

Neutronenbeugungsexperimente von Goff et al. [157] lassen bei Y2O3-Gehalten um 10 mol% tetragonal verzerrte Regionen mit 20 Å Ausdehnung und geringem Leerstellengehalt erkennen. Mit steigender Yttriumkonzentration verschwinden diese Bereiche zu Gunsten assoziierter Bevan-Cluster, welche sich schließlich entlang <112> dichtest anordnen, analog der Verbindung Zr₃Y₄O₁₂. Ab etwa 700 °C brechen die geordneten Leerstellenassoziate auf. Dies korelliert mit den Ergebnissen von Manning [154], der ab 700 °C einen sprunghaften Anstieg der Aktivierungsenergie für den Oberflächenaustausch von Sauerstoff verbunden mit einer Segregation von Y^{2+} beobachtet. Die Aktivierungsenergie steigt hierbei von 0,7 eV auf 2,3 eV an, während die Volumenleitfähigkeit unbeeinflusst bleibt ($E_A \approx 1 \text{ eV}$; T = 1000 °C; 10 mol% Y₂O₃; D = 10⁻⁷ cm² s⁻¹). Verschiedene Berechnungen zur Fehlordnung der Kationen und Sauerstoffleerstellen ([146] bis [148]) ergeben ein mit zwei Sauerstoffleerstellen entlang <111> direkt koordiniertes Zr⁴⁺-Ion. In zweiter Kationen-Koordinationssphäre zu den Leerstellen finden sich achtfach koordinierte Y³⁺-Ionen. Islam [178] berechnete für ein Y^{3+} -Ion auf dieser Position einen Energiegewinn von 0,44 eV relativ zur direkten Nachbarschaft zur Leerstelle. Li [135] gelangte durch Röntgenabsorptionsexperimente an koprezipitierten, gesinterten Proben zu ähnlichen Ergebnissen. Ishizawa [22] ermittelte in Synchrotronstrahlexperimenten an Einkristallen genau die entgegengesetzte Kationenanordnung.

Während die Anordnung zweier Sauerstoffleerstellen entlang <111> in einem Assoziat durchgehend bestätigt wird, bietet die Literatur zur Fehlordnung der Kationen ein sehr uneinheitliches Bild. Eine sinnvolle Erklärung ist die sehr viel geringere Beweglichkeit dieser Spezies. Untersuchungen zur Beweglichkeit von Zr⁴⁺ in kubischem, Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ ([122], [131], [150], [155] und [156]) nennen übereinstimmend über einen weiten Temperaturbereich (600 K bis 1700 K) Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10^{-16} cm² s⁻¹, was bis zu neun Größenordnungen unter den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff liegt. Auch die damit verbundenen Aktivierungsenergien liegen mit 4 - 5 eV bedeutend höher.

Die Anionenleitfähigkeit von kubischem ZrO_2 wird daher beträchtlich von der Anordnung der stabilisierenden Kationen im Kristallgitter beeinflusst. Die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen bedingt jedoch häufig Anordnungen, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht bzw. den theoretischen Modellen entsprechen. Ähnlich den Stabilitätsbereichen der Verbindungen im System ZrO_2 - Y_2O_3 (s. 2.1.7) kann diese Eigenschaft im Voraus nur grob im Bereich von Größenordnungen abgeschätzt werden.

2.2.2 Elektronische Leitfähigkeit in yttriumstabilisiertem ZrO₂

Sinkt der Sauerstoffpartialdruck über einer kationenstabilisierten ZrO₂-Keramik unter einen kritischen Wert, so wird die Konzentration von freien Elektronen stark erhöht. Damit verbunden sind Sauerstoffabgabe, Erzeugung einer Leerstelle im Anionengitter und Verfärbung der Keramik:

(G.5):
$$O_0^x = 2e' + \frac{1}{2}O_2 + V_0^{\bullet \bullet}$$
 Sauerstoffabgabe von ZrO₂ bei niedriger Sauerstoffaktivität

Die elektronische Leitfähigkeit wird dadurch gegenüber der Ionenleitfähigkeit groß und die Stromstärke steigt relativ zur angelegten Spannung exponentiell an.



Abb. 32:Übergang vom hauptsächlich ionenleitenden Bereich zum elektronenleitenden Bereich in Sc 2O3-
stabilisiertem ZrO2 in Abhängigkeit von der Aktivität des Sauerstoffs nach Kosacki [132]

Dieser Effekt wird durch Verunreinigungen, welche die elektronische Leitfähigkeit begünstigen, ausgeprägter. Beispielsweise zeigt das Scandiumoxid ScO metallische Leitfähigkeit, da das Kation als Sc^{3+} vorliegt und sein Elektron an das Leitungsband abgegeben hat [181]. Entsprechend verdeutlichen die in Abb. 32 wiedergegebenen Ergebnisse von Kosacki [132], dass Sc_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 bei 900 °C unterhalb einer Sauerstoffaktivität von 10^{-15} bar überwiegend elektronenleitend ist. Hartmanova et al. [121] stellten an eisenhaltigem, stabilisiertem ZrO_2 ([Fe^{II / III}] \geq 1 mol%; T > 600 °C) schon unter Luft Mischleitung fest (s. ebenso [69,70]).


Abb. 33: schematischer Aufbau einer Hebb-Wagner-Polarisationszelle mit ionenblockierender Elektrode und YSZ als Festelektrolyt

Um elektronische Leitfähigkeit in Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO₂ zu untersuchen, wurde von Burke et al. [134] die in Abb. 33 schematisch dargestellte Hebb-Wagner-Polarisationszelle mit ionenblockierender Elektrode verwendet. Der Elektrolyt trennte hierbei gasdicht zwei Kompartimente voneinander ab, sodass eine Zelle des Typs $p(O_2)'_{Laft} | Pt | YSZ | Pt | p(O_2)''_{N_2}$ entsteht. Wurde nun eine Spannung angelegt, die eine reine Polarisation bewirkte, so waren elektrische Potentialdifferenz im äußeren Stromkreis und chemische Potenialdifferenz im Elektrolyten gleich groß und entgegengesetzt. Die Potentiale fielen nur an den Phasengrenzen ab und das Innere des polarisierten Elektrolyten konnte als feldfrei angesehen werden. Gereinigter Stickstoff diente im Experiment als Inertgas für die ionenblockierende Kathode, damit nur Elektronen als Ladungsträger zur Verfügung stehen. Messbare stationäre Ströme sind damit rein elektronischer Natur und geben Aufschluss über die Elektronen- bzw. Lochleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität über einer Probe.

Stetig steigende kathodische Spannungen erzeugen bei sehr niedrigen, elektrochemisch eingestellten Sauerstoffaktivitäten einen exponentiell ansteigenden elektronischen Stromfluss. Burke et al. unterbrachen an diesem Punkt den äußeren Stromkreis und verfolgten die Änderung der EMK in Abhängigkeit von der Zeit. Diese instationären Messungen charakterisieren die Relaxation des Systems. Der Verlauf der EMK ist nun direkt mit dem Ausgleich der Potentialgradienten über den Elektrolyten verknüpft. Daher war es Burke et al. möglich, den Diffusionskoeffizienten der Elektronen aus diesen Relaxationsmessungen zu D_e (T = 1012 °C) = 5,2.10⁻³ cm²s⁻¹ (10 mol% Y₂O₃) zu bestimmen.



Abb. 34: Teilleitfähigkeiten in ZrO₂ (10 mol% Y₂O₃) bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Sauerstoffaktivität nach Burke et al. [134]; durchgezogene Linien entsprechen experimentellen Ergebnissen, gestrichelte Linien entsprechen dem Defektmodell

Wie Abb. 34 lehrt, ist nach Burke et al. in ZrO_2 (10 mol% Y_2O_3) bei T = 900 °C ab Sauerstoffaktivitäten kleiner als ca. 10^{-35} überwiegend elektronische Leitfähigkeit zu erwarten. Dies liegt 15 Größenordnungen unter dem Wert von Sc_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 . Der Einfluss des stabilisierenden Kations auf die elektronische Leitfähigkeit des ZrO_2 ist daher erheblich. Die in Abb. 34 gestrichelt eingezeichneten Linien entsprechen dem etablierten Defektmodell, welches im Folgenden kurz erläutert wird (s. z. B. Park und Blumental [187]).

Die Anionenleerstellenkonzentration ist durch die Dotierung mit 10 mol% Y_2O_3 so hoch, dass sie durch wechselnde Sauerstoffaktivitäten in der Gasphase nicht nennenswert beeinflusst wird. Sie kann wie die Konzentration an O^2 -Ionen näherungsweise als konstant angenommen werden. Für die Konzentration von freien Elektronen unter reduzierenden Bedingungen kommt jedoch folgende Reaktion zum Tragen:

(G. 6):
$$\frac{1}{2}O_2 + V_0^{\bullet\bullet} + 2e' = O_0^X$$

$$V_0^{\bullet\bullet} = Ce^X = C_0^X$$

$$V_0^{\bullet\bullet} = Ce^X = C_0^X$$

$$V_0^{\bullet\bullet} = Ce^X = C^X = C_0^X$$

$$V_0^{\bullet\bullet} = Ce^X = C^X = C_0^X$$

$$V_0^{\bullet\bullet} = Ce^X = C^X = C^X$$

Für das Massenwirkungsgesetz (MWG) dieser Reaktion gilt:

(G. 7):
$$p_{O_{2}}^{\left(\frac{1}{2}\right)} \cdot \left[V_{O}^{\bullet\bullet}\right] \cdot \left[e'\right]^{2} = K_{1}$$

$$MWG \ f \ ür \ G.6 \ \left(\left[V_{O}^{\bullet}\right] \approx \text{konst.}; \left[O_{O}^{X}\right] \approx \text{konst.}\right) \ mit:$$

$$p_{O_{2}} = \text{Sauerstoff partial druck}$$

$$K_{1} = \text{Gleichgewichtskonstante (enthält [O_{O}^{X}])}$$

Einbau von O₂ in ZrO₂ unter oxidierenden Bedingungen mit:

Für den Bereich der Lochleitung unter stark oxidierenden Bedingungen (hoher Sauerstoffpartialdruck) wird analog folgende Gleichung formuliert:

(G. 8):
$$\frac{1}{2}O_{2}(g) + V_{0}^{\bullet\bullet} = O_{0}^{X} + 2h^{\bullet}$$
$$O_{2} = Sauerstoffgas$$
$$h^{\bullet} = Defektelektron$$
$$V_{0}^{\bullet} = Leerstelle im Sauerstoffgitter$$
$$O_{0}^{X} = O^{2}-Anion auf seinem Gitterplatz$$

Das Massenwirkungsgesetz (MWG) ergibt sich zu:

(G. 9):
$$p_{O_2}^{\left(\frac{1}{2}\right)} \cdot \left[V_{O}^{\bullet\bullet}\right] \cdot \left[h^{\bullet}\right]^{-2} = K_2$$

$$MWG \ für \ G.8 \ ([V_{O}^{\bullet}] \approx \text{konst.}; \ [O_{O}^{X}] \approx \text{konst.}) \ mit$$

$$p_{O_2} = \text{Sauerstoffpartialdruck}$$

$$K_2 = \text{Gleichgewichtskonstante (enthält [O_{O}^{X}])}$$

Dadurch ergeben sich für die Ionen-, Elektronen- und Lochleitfähigkeit folgende Abhängigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck:

(G. 10):
$$\boldsymbol{s}_{o^{2-}} \propto \begin{bmatrix} V_0^{\bullet \bullet} \end{bmatrix} \approx konst.$$
Unabhängigkeit der Anionenleitfähigkeit $\boldsymbol{s}_{o^{2-}}$ von p_{O_2} (G. 11): $\boldsymbol{s}_{e'} \propto p_{O_2}^{-\left(\frac{1}{4}\right)}$ Abhängigkeit der Elektronenleitfähigkeit $\boldsymbol{s}_{e'}$ von p_{O_2} (G. 12): $\boldsymbol{s}_{h^{\bullet}} \propto p_{O_2}^{\left(\frac{1}{4}\right)}$ Abhängigkeit der Lochleitfähigkeit $\boldsymbol{s}_{h^{\bullet}}$ von p_{O_2}

Die direkte Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der reziproken, vierten Wurzel der Sauerstoffaktivität spiegelt sich in der Steigung von -0.25 der in Abb. 34 dargestellten Datenreihen von Burke et al. wider. Dies wird zusammen mit der Konstanz der Ionenleitfähigkeit auch in den Ergebnissen von Kosacki [132] in Abb. 32 deutlich.

Die Aktivierungsenergien für die Loch- bzw. Elektronenleitung werden im Wesentlichen durch die Enthalpien der Defektbildungsreaktionen bestimmt (G. 6 und G.8). Nicoloso [90] gelangt bei einem Vergleich eigener Messungen mit Literaturdaten zu konsistenten mittleren Werten von $E_A(\boldsymbol{s}_{e'}) = 3,7 \pm 0,2$ eV und $E_A(\boldsymbol{s}_{h'}) = 1,4 \pm 0,3$ eV. Der Anteil der Migration an der Aktivierungsenergie war so gering, dass er relativ zu den Defektbildungsenthalpien nicht separiert werden konnte.

Über den Charakter der freien Elektronen in stabilisiertem ZrO₂ in Bezug auf ihr Leitfähigkeitsverhalten geben Literaturdaten zur Bandlücke und den darin den Elektronen möglichen Energieniveaus Aufschluss.



2.2.3 Elektronische Struktur von yttriumstabilisiertem ZrO₂

Abb. 34: Übersicht über Bandlücken und Energieniveaus in kubischem ZrO₂ (9,5 mol% Y₂O₃) entnommen aus [77], [91] und [92]

Bei Raumtemperatur zeigt Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 Isolatoreigenschaften. Seine Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband ist so groß, dass Elektronen im Valenzband nicht thermisch auf höher gelegene Niveaus angeregt werden können. Die in Abb. 34 C wiedergegebenen, von Soriano et al. [92] aus verschiedenen Quellen zusammengestellten und berechneten Werte für die Bandlücke reichen von 3,7 eV bis 7,1 eV. Dies wird durch wechselnde Anordnung der Leerstellen in unterschiedlichen Assoziaten erklärt, da die Valenzbandkante neben O2p-Zuständen auch Anteile von Zr4d-Zuständen zeigt, die wiederum die Eigenschaften der Leitungsbandkante bestimmen. Durch ihre verschiedenen möglichen Anordnungen im Raum entartete ZrO_{8-n} ($1 \le n \le 4$) Assoziate verbreitern daher sowohl Valenz- als auch Leitungsbandkante, wodurch die Bandlücke selbst verkleinert wird [161]. Orera et al. [77] erzeugten freie Elektronen durch γ-Strahlen-Beschuss bzw. durch chemische Reduktion. ESR-Untersuchung der Elektronen ergab in beiden Probensorten zwei paramagnetische Zentren mit einer Gesamtkonzentration von maximal 0,1 at%, die breiten optischen Absorptionsmaxima zugeordnet wurden. Dabei wurde der 465 nm-Bande ein mit Y^{3+} assoziiertes Elektron zugeordnet, während das Signal bei 375 nm mit einem Zr^{3+} -Assoziat erklärt wurde. Das aus diesen Daten entwickelte Modell und die internen Übergänge sind in Abb. 34 A dargestellt. Mansour [93] gelang die Verfärbung von Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ durch einen 2-Photonenabsorptionsprozess mittels eines Lasers (532 nm; 2,3 eV) bei ausreichend hoher Strahlungsintensität. Zwei paramagnetische Absorptionsmaxima wurden von Savoini [76] und Azzoni [83, 84, 87, 88] auch an mit anderen Kationen dotiertem kubischem ZrO₂ ermittelt. Des Weiteren berichten Orera et al. von einer starken Absorptionsbande bei 480 nm, die nicht mit ESR-Signalen verknüpft war und nur bei starker, chemischer Reduktion beobachtet werden konnte. Berechnungen von Stapper [94] bestätigen die Stabilität von neutralen Leerstellen im Anionengitter, welche zwei gepaarte, ESR-inaktive Elektronen enthalten. Morell [81] zeigt durch Vergleich von ESR-Daten mit Raman-Spektren, dass die Anzahl symmetrisch angeordneter Sauerstoffleerstellen während der Reduktion stark zunimmt.

Ben-Michael et al. [80] entwickelten für die ESR-aktiven Zentren ein Modell, das die freien Elektronen mit Verunreinigungen im Kristall assoziiert und erklären dadurch das Auftreten ähnlicher Absorptionsmaxima bei unterschiedlichen Dotierungen. Diesem Modell stehen die Ergebnisse von Nicoloso gegenüber, der in 99,99 % reinen reduzierten Einkristallen die Konzentration an ESR-Zentren zu 0,1 at% bestimmte, was durch Verunreinigung nicht erklärt werden kann. Welchen entscheidenden Einfluss Verunreinigungen auf das elektronische Verhalten von reduziertem ZrO₂ haben, zeigen die Werte von Sasaki [91] in Abb. 34 B. Heterovalente Kationen erzeugen innerhalb der Bandlücke zusätzliche Energieniveaus und verändern dadurch elektronische Strukturen (s. auch [170] und [173]).

Für die Natur der Elektronen in Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO₂ ergibt sich folgendes Bild: Im unreduzierten Zustand erlaubt eine flache Haftstelle um 530 nm / 2,3 eV einen 2-Photonenabsorptionsprozess. Dieser führt wie die chemische Reduktion zu zwei paramagnetischen, ESR-aktiven Zentren mit etwa 2 eV Abstand und einer maximalen Konzentration von 0,1 at%. Weitere Reduktion erzeugt bis zu 1 at% Elektronen diamagnetischer Natur [120]. Gemischt valente Kationen beeinflussen das elektronische Leitfähigkeitsverhalten erheblich und erzeugen in der Bandlücke zusätzliche Energieniveaus.

2.3 Sensorik

2.3.1 Einleitung



Abb. 35: Schematische Darstellung des Signalwegs von der Aufnahme bis zur Ausgabe in einem Sensorsystem mit den verschiedenen etablierten Betriebsmodi elektrochemischer Sensoren nach Maier [136] und Weppner [180]

Sensorik im Sinne von Nachweis und Charakterisierung einzelner Atome oder Verbindungen ist heute für Naturwissenschaft und Technik von großem Interesse. Die Verarbeitung des Sensorsignals bis hin zur Anzeige und Auswertung entspricht dabei stets dem in Abb. 35 schematisch dargestellten Signalweg, der in seiner Gesamtheit als Messkette bezeichnet wird. Die zu untersuchende Substanz verändert den Sensor auf chemische, physikalische oder auch biochemische Weise. Ein Transducer wandelt diese Veränderung in eine technisch einfacher messbare Signalform (meistens Strom oder Spannung) um. Ein nachgeschalteter Wandler verändert dieses Signal schließlich so, dass es ausgewertet bzw. ausgegeben werden kann.

Ein idealer Sensor ist selektiv, schnell, empfindlich, verfügt über einen großen Messbereich und liefert stets ein replizierbares, stabiles Signal. Diese Anforderungen werden nur bedingt erfüllt. Deshalb werden Sensoren gemäß ihrer Verwendbarkeit wie folgt charakterisiert ([136]):

Die Empfindlichkeit bezeichnet die untere / obere Nachweisgrenze des Sensors.

Die Querempfindlichkeit bezeichnet die Veränderung bzw. Verfälschung des Signals durch ähnliche Spezies.

Die Antwortzeit beschreibt die Dauer der Anpassung des Sensorsystems auf eine sprunghafte Änderung der zu bestimmenden Eigenschaft/Konzentration bis zur Signalkonstanz.

Die Drift beschreibt die kontinuierliche, monotone Veränderung des Sensorsignals.

Das im Rahmen dieser Doktorarbeit relevante Gebiet der elektrochemischen Gassensoren wird in zwei grundsätzlich verschiedene Gebiete eingeteilt.

Die elektrochemischen Messzellen basieren auf der direkten Umwandlung der chemischen Energie einer Reaktion der entsprechenden Gassorte in elektrische Energie oder umgekehrt. Im Falle der potentiometrischen Betriebsweise wird aus einer chemischen Potentialdifferenz eine messbare elektrische Potentialdifferenz, während in amperometrischen Sensoren ein elektrischer Strom eine Reaktion erzwingt. Dabei beobachtbare Grenzströme erlauben Aussagen über Gassorte und Aktivität des betreffenden Gases.

Resistive Gassensoren zeigen eine Änderung ihrer Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Aktivität des Gases über dem Sensor und entsprechen in ihrer Funktion **Widerstandsmessbrücken** Solche Sensoren verfügen meist über Halbleitereigenschaften gekoppelt mit relativ großen Bandlücken und zeigen eine partialdruckabhängige Veränderung der Besetzungsdichte der Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Je nach Lage und Besetzung dieser Niveaus zeigen die Sensoren n- oder p-Leitung.

Erfolgt die Wechselwirkung mit der Gassorte nur durch reversible Redoxprozesse auf der Elektrolytoberfläche so ist nur die Oberflächenleitfähigkeit betroffen. Ionenleitung und damit verknüpfter Einbau von Molekeln aus der Gasphase in den Kristall führt hingegen zur Veränderung der Volumenleitfähigkeit. Welche Sorte von Leitfähigkeit für ein Sensorsignal geeignet ist hängt von dem verwendeten Elektrolyten ab. Häufig führt die Überlagerung der beiden kinetisch stark unterschied-lichen Prozesse zu einer Drift im Sensorsignal oder zu längeren Antwortzeiten.

In den folgenden Abschnitten werden für diese unterschiedlichen Betriebsweisen relevante, etablierte elektrochemische Gassensoren auf der Basis von Festkörperelektrolyten eingehender betrachtet.

2.3.2 Potentiometrische Gassensoren

Potentiometrische Gasmesszellen sind erst seit den 60'er Jahren des 20. Jahrhunderts in nennenswertem Ausmaß Gegenstand der Forschung (siehe z. B. [1]). Der zu Grunde liegende Aufbau hat sich bis heute nicht verändert: Ein gasdichter, ionenleitender Festkörperelektrolyt trennt das zu untersuchende Gas unbekannter Aktivität von dem Referenzgas bekannter Aktivität. Im Falle der klassischen Sauerstoffmesszelle ergibt sich die messbare elektrische Potentialdifferenz aus der chemischen Potentialdifferenz des Sauerstoffs:

$$\mathrm{EMK} = \frac{1}{4F} \int_{\mathbf{m}_{0_2}}^{\mathbf{m}_{0_2}'} t_{0^2} d\mathbf{m}_{0_2} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{EMK} = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{0_2}^{\mathrm{I}}}{p_{0_2}^{\mathrm{II}}}\right)$$

Zusammenhang der elektrischen und chemischen Potentialdifferenz bei einer Messzelle des Typs $p(_{02})^{II}|Pt|YSZ|Pt|p(_{02})^{I}$ Mit einer Überführungszahl von $t_{_{02^{-}}}=1$ ergibt sich G.1 aus Abschnitt 1.3.

Bedingt durch die logarithmische Abhängigkeit des Messsignals von der relativen Aktivität des zu untersuchenden Gases umfasst der Messbereich amperometrischer Sensoren häufig mehrere Größenordnungen. Geringfügige Änderungen der Sauerstoffaktivität sind jedoch nur mit sehr präzisen Messgeräten wahrzunehmen. Für ausreichende Ionenleitung sind erhöhte Betriebstemperaturen notwendig. Die Antwortzeit liegt meist im Sekundenbereich und eine Drift des Signals ist bei chemisch stabilem Elektrolyt und Elektrodenmaterial selten.

Nennenswerte elektronische Leitfähigkeit verfälscht das Sensorsignal und lässt keine exakte Auswertung mehr zu. Daher wird für Sauerstoffmesszellen als charakteristischer Wert häufig der Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2}^*$ angegeben, bei dem die Überführungszahlen der O²⁻-Ionen und Elektronen gleich groß sind (Schmalzried et al. [133]). Nimmt man die Beweglichkeit von Sauerstoffionen und Elektronen in Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ als konstant an, so sind die Leitfähigkeiten der beiden Spezies direkt proportional zu ihrer Konzentration. Für die Überführungszahl der O²⁻-Ionen gilt:

(G. 13):
$$t_{0^{2^-}} = \frac{\boldsymbol{s}_{0^{2^-}}}{\boldsymbol{s}_{0^{2^-}} + \boldsymbol{s}_{e^-}} = \frac{1}{1 + u'[e^-]}$$

Überführungszahl der O²⁻-Ionen mit: $\mathbf{s}_{0^{2-}} = Anionenleitfähigkeit$ $\mathbf{s}_{e^-} = Elektronenleitfähigkeit$ $u' = Beweglichkeit der e^{-} sowie Konstanten$ $[e^{-}] = Konzentration der Elektronen im Elektrolyt$

Die Konzentration der Elektronen wird durch die Defektbildungsreaktion in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bestimmt (vergleiche (G. 7) in 2.2.2). Mit einer durch die Y_2O_3 -Dotierung konstant gehaltenen Anionenleerstellenkonzentration gilt daher für [e⁻]:

Konzentration der e in Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks mit konstanter \vec{O} -Ionenkonzentration und konstanter Konzentration an

(G. 14):
$$[e^{-}] = k \cdot p_{O_2}^{-\left(\frac{1}{4}\right)}$$

Dies eingesetzt in (G. 13) ergibt:

$$t_{O^{2-}} = \frac{1}{1 + \left(u \cdot k \cdot p_{O_2}^{-\left(\frac{1}{4}\right)}\right)}$$
 Überführungszahl der O²⁻-Ionen in Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂,
erhalten aus G.13 und G.14

Anionenleerstellen

In dieser Gleichung besitzt (u'k)⁴ die Dimension eines Drucks, da die Überführungszahl selbst dimensionslos ist. Es sei: u'k = $p_{O_2}^{III+\left(\frac{1}{4}\right)}$. Mit $p_{O_2}^{III} = p_{O_2}$ wird die Überführungszahl der O²-Ionen 0,5 und es gilt $p_{O_2}^{III} = p_{O_2} = p_{O_2}^*$. Mit der hergeleiteten Beziehung für $t_{O^{2-}}$ gilt für die EMK:

(G. 15)
$$EMK = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} ln \left(\frac{p_{O_2}^* + p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^* + p_{O_2}^{II}} \right)$$
EMK einer YSZ-Sauerstoffmesszelle mit nennenswerten elektronischer Teilleitfähigkeit.

Wird die Bestimmung der elektrischen Potentialdifferenz unter Bedingungen durchgeführt, bei denen $p_{O_2}^{II} \ll p_{O_2}^* \ll p_{O_2}^{I}$ ist, so vereinfacht sich (G. 15) zu:

(G. 16)
$$EMK = \frac{RT}{4F} ln \left(\frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^{*}} \right)$$
 EMK einer YSZ-Sauerstoffmesszelle mit nennenswerter elektronischer Leitfähigkeit und unter der Bedingung $p_{O_2}^{II} << p_{O_2}^{*} << p_{O_2}^{I}$

Unter der Bedingung $p_{O_2}^{II} \ll p_{O_2}^* \ll p_{O_2}^{I}$ durchgeführte Experimente erlauben die Bestimmung von $p_{O_2}^*$. Die so gewonnenen Daten von Schmalzried [133], Guo [95], Etsell [96] und Swinkels [97] zeigen übereinstimmend, dass bei 1000 °C und ab einer Sauerstoffaktivität unterhalb von 10⁻²⁷ 50 % Elektronenleitung vorliegt. Dieser Grenzwert wird mit sinkender Temperatur kleiner. Liegt die Sauerstoffaktivität mindestens drei Größenordnungen über dem genannten Wert, liegt der relative Messfehler noch um ± 3 %. Guo [95] empfiehlt daher die regelmäßige Reoxidation von Sauerstoffmesszellen um Signalschwankungen durch anreduzierte, elektronenleitende Elektrolytmaterialien zu vermeiden.

2.3.3 Amperometrische Gassensoren



Abb. 36: Schematischer Aufbau und Strom-Spannungskurve eines amperometrischen Sauerstoffsensors auf YSZ-Basis nach Liaw [172] H = Diffusionsbohrung für das Gas O₂; Pt = poröse Platinelektrode; C = gasdichte Keramikabdeckung; G = Glasdichtung YSZ = Y₂O₃-stabilisierter ZrO₂-Elektrolyt; V = gemessene Spannung in Volt; A = gemessener Strom in Ampere

Amperometrische Sensoren besitzen gegenüber potentiometrischen einen eingeschränkten Messbereich, nehmen aber geringe Schwankungen besser wahr. In Abb. 36 ist die prinzipielle Bauweise eines amperometrischen Sensors sowie eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie wiedergegeben. Ein starkes elektrisches Feld erzwingt die Diffusion der elektroaktiven Spezies (hier: O²⁻-Ionen) durch den Elektrolyt (hier: YSZ). Mit stetig steigendem elektrischem Potential lassen sich im Signalverlauf verschiedene Bereiche erkennen. Diesen werden verschiedene limitierende Faktoren zugeordnet (Liaw [172]):

- 1 erste Polarisation; die Phasendurchtrittsreaktion des Sauerstoffs wird ermöglicht
- 2 linearer Bereich, der mit begrenzter Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten korelliert
- 3 durch die Menge an einströmendem Gas limitierter Grenzstrom
- 4 einsetzende Elektronenleitung und elektrochemische Reduktion des Elektrolyten

Wird der Grenzstrom in Bereich drei nur durch die Menge an durch die Diffusionsbohrung H einströmendem Sauerstoff O_2 limitiert, so kann aus der Größe des Stroms der Partialdruck des Sauerstoffs im Gasgemisch berechnet werden. Dabei müssen der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs, die Dimensionen der Bohrung und die Temperatur in die Berechnung des Partialdrucks eingehen. Alternativ kann auch ein gemischt leitender Elektrolyt zur Begrenzung des Ionenstroms verwendet werden (Garzon [139]), was nichtlineare Effekte durch Druckdifferenzen vermeidet.

Die Betriebstemperatur amperometrischer Sensoren liegt häufig niedriger als die ihrer potentiometrischen Verwandten, da es bei zu hoher Ionenleitfähigkeit innerhalb des Elektrolyten zu einem elektrischen Kurzschluss kommt. Ein ionenleitender Elektrolyt mit metallischer Leitfähigkeit ist deshalb für amperometrische Sensoren vollkommen ungeeignet.

2.3.4 Oberflächenresistive Gassensoren

Oberflächenleitfähigkeitssensoren bestehen aus einem Elektrolyten mit großer Bandlücke und zeigen bei erhöhter Temperatur Halbleitereigenschaften. Die Leitfähigkeit wird durch die Dichte an reversibel adsorbierten Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren auf der Elektrolytoberfläche bestimmt. Wird nun die Aktivität einer redoxaktiven Komponente im Gas geändert so ändert sich die betreffende Besetzungsdichte auf der Elektrolytoberfläche. Dies erhöht oder erniedrigt die Leitfähigkeit durch die Veränderung der Ladungsträgerdichte, je nachdem, ob ein n-leitender oder p-leitender Elektrolyt vorliegt. Es gilt:

Änderung der Oberflächenleitfähigkeit mit:

 Δs_{Ob} : Differenz der Oberflächenleitfähigkeit

(G. 17)
$$\Delta \mathbf{s}_{\text{Ob.}} = e \cdot u_{\text{Ob.}} \cdot \Delta n_{\text{Ob.}}$$

e: Ladung des Ladungsträgers = z · e (hier: ein Elektron) $u_{Ob.}$: elektrochemische Beweglichkeit des Ladungsträgers Δn_{Ob} : Änderung der Ladungsträgerdichte durch adsorbierte Gase

Ein etabliertes Messsystem für redoxaktive Gase ist der so genannte Taguchi-Sensor auf SnO_2 -Basis. Untersuchungen von Kamp, Merkle und Maier [179] an einkristallinen SnO_2 -Schichten ergaben deutliche Drift-Effekte, die mit überlagerten Austausch-Reaktionen des Sauerstoffs auf der Kristalloberfläche erklärt werden. Außerdem zeigte SnO_2 zusätzlich noch einen geringen Anteil an Volumenleitfähigkeit.

Für die Sensoreigenschaften sind deshalb möglichst dünne Elektrolytschichten mit möglichst geringer Volumen- und Ionenleitfähigkeit von Vorteil. Polykristalline Elektrolyte besitzen eine größere Oberfläche, zeigen aber durch Korngrenzeffekte zusätzlich veränderte Leitfähigkeiten. Die Antwortzeiten solcher resistiven Sensorsysteme sind stark von der Betriebstemperatur abhängig und reichen von 0,1 s bis hin zu mehreren Minuten.

Ein Grundproblem dieser Sensoren besteht in der geringen Selektivität: Jede redoxaktive Komponente in einem Gasgemisch kann eine Veränderung der Leitfähigkeit bewirken. Daher werden in der Praxis meist mehrere Sensoren mit unterschiedlichen Betriebstemperaturen gleichzeitig verwendet (so genannte Sensor-Arrays). Die unterschiedliche Wirksamkeit der einzelnen Gaskomponenten bei verschiedenen Temperaturen erlaubt dann das Kalibrieren der Sensoren auf spezifische Gassorten. Die Identifikation Anschluss charakteristische einzelner Gase ist im über Leitfähigkeitsmuster möglich.

2.4 Analytik

2.4.1 Impedanzspektroskopie

Elektrische Wechselstrommessung im Bereich niedriger Frequenzen von 10⁻² bis 10⁶ Hz ist eine gängige Methode zur Charakterisierung fester Elektrolyte. Ein Ersatzschaltbild, das gleiches Wechselstromverhalten wie der untersuchte Elektrolyt zeigt, wird im Rahmen der Auswertung mit Eigenschaften bzw. Reaktionen des Elektrolyten verknüpft. So lassen sich aus den Wechelstromeigenschaften Aussagen über den Beitrag einzelner physiko-chemischer Prozesse zum elektrischen Gesamtverhalten separieren. Allerdings kann ein komplexes Wechselstromverhalten durch sehr verschiedene Ersatzschaltbilder simuliert werden, sodass die Separation und Zuordnung nicht immer eindeutig ist.

Die zur Beschreibung des Wechselstromverhaltens notwendigen Größen werden in diesem Abschnitt kurz erläutert und separierbare Beiträge zum Gesamtsignal werden mit Elementen verschiedener Ersatzschaltbilder verglichen. Abschließend wird ein praktisches Beispiel aus der Literatur vorgestellt und bekannte Effekte daran erläutert.

Begriffsdefinitionen

Die **Impedanz Z** ist der Widerstand in einem Wechselstromkreis. Sie wird häufig als komplexe Größe formuliert, da mit Z = U/I Strom I und Spannung U phasenverschoben sein können.

Die Admittanz Y ist der Kehrwert der Impedanz, also die Wechselstromleitfähigkeit. Analog zur Impedanz wird die Admittanz als komplexe Größe dargestellt.

Die **Permittivität** $\mathbf{\hat{I}}^*$ ist die komplexe Dielektrizität. Der dielektrische **Modul M** ist der Kehrwert der komplexen Dielektrizität.

Sind die **Kapazität** C der leeren Messzelle sowie die **Kreisfrequenz w** bekannt, so lassen sich die verwandten Funktionen, wie in Tabelle 3 angegeben, umrechnen.

Tabelle 3: Beziehungen	zwischen den	n vier verwandten	Impedanzs	nektrosko	piefunktionen	1751
rabelle 5. Dellenangen	LWISCHCH UCH		mpedanzo	pertuosito		115

	Z	Y	\in^*	М
Z =	Z	$(Y)^{-1}$	$(i\omega C)^{-1} (\in {}^{*})^{-1}$	$(i\omega C)^{-1}M$
Y =	$(Z)^{-1}$	Y	$i\omega C \in *$	$i\omega C (M)^{-1}$
e*=	$(i\omega C)^{-1}(Z)^{-1}$	(i\omega C) ⁻¹ Y	€*	$(M)^{-1}$
M =	iw C Z	$i\omega C (Y)^{-1}$	(€ [*]) ⁻¹	М

Mit **Impedanzspektroskopie** wird die direkte Bestimmung von Real- und Imaginärteil von Spannung und Strom in Abhängigkeit von der Frequenz bezeichnet. Im Messsignal eines festen Elektrolyten in einer Messzelle sind folgende Anteile enthalten:

- I) Volumenimpedanz des Elektrolyten selbst
 Ein homogener isotroper Elektrolyt verhält sich wie ein Ohmscher Widerstand.
 Häufig zeigen Proben zusätzliche kapazitive sowie induktive Beiträge, die separierbare
 Signale liefern, wenn sich die Relaxationsfrequenzen der Anteile um zwei Größenordnungen unterscheiden.
- II) Grenzflächenimpedanz der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt
 Übliche Modellvorstellungen sind die vollständig blockierende Elektrode, der
 aktivierte Elektrodenprozess sowie der diffusionskontrollierte Elektrodenprozess.
- III) Impedanz der Anschlusskabel
 Nicht ausreichend abgeschirmte Leitungen zeigen im Bereich hoher Frequenzen induktive
 Effekte, die zu Abweichungen proportional zum Quadrat der Frequenz führen.
- Impedanz der Messzelle selbst
 Eine Messzelle mit zwei Elektroden entspricht in ihrem Aufbau einem einfachen
 Plattenkondensator und leistet einen kapazitiven Beitrag zum Gesamtsignal.

Wie bei der Beschreibung der Anteile am Gesamtsignal bereits deutlich wurde, setzt sich ein Ersatzschaltbild aus Spulen (induktiven Beiträgen), Kondensatoren (kapazitiven Beiträgen) und Ohmschen Widerständen (resistiven Beiträgen) zusammen. Die Strom-Spannungs-Beziehung dieser einzelnen Bauteile in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz sind in Tabelle 4 angegeben.

Bezeichnung	Spule	Kondensator	Widerstand
Abkürzung	L	С	R
Symbol			
Strom- Spannungs- Beziehung	$I = I_0 \sin (\omega t + \phi U - \pi/2)$	$I = CU_0 \omega \sin (\omega t + \phi U + \pi/2)$	$U_0/I_0 = R$

 Tabelle 4:
 Strom-Spannungs-Beziehung einzelner Elemente eines Ersatzschaltbilds

Tabelle 5: Nyquist-, Admittanz- und Bode-Plots für einige Ersatzschaltbilder nach Jiang et al. [184]; der Pfeil zeigt in Richtung zunehmender Frequenz ω

Ersatzschaltbild	Nyquist-Plot Impedanz - $Im(Z) = y / Re(Z) = x$	Admittanz - $Im(Y) = y/Re(Y) = x$	Bode-Plot Phasenwinkel $\phi = y_1$ Impedanz Z = y_2	
			$\log(\omega) = x$	
2		F 。	- pp000000	
	a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	τ - Υ - Υ - Υ		
3	ſ			
4 	→(U) 	¢ ↑ ↑ω		
5 	Le Coord	- ↑ () - • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		
6 				

Tabelle 5 fasst einfache, häufig verwendete Ersatzschaltbilder und ihre graphische Repräsentation in verschiedenen Auftragungsmodi beispielhaft zusammen.

Schaltbild 1 entspricht z. B. vollständig blockierenden Elektroden und einem Elektrolyten mit rein Ohmschem Charakter. Der Widerstand des Elektrolyten entspricht im Nyquist-Plot dem Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse.

Schaltbild 2 ist durch einen Elektrolyten mit kapazitivem und resistivem Volumenwiderstand erklärbar. Der Widerstandswert R entspricht dem Realteil der Impedanz für $\omega \rightarrow 0$. Die Kapazität des Kondensators kann aus der Kreisfrequenz ω_0 bestimmt werden, bei der der Nyquist-Plot sein Maximum zeigt. Es gilt: $\tau = R \cdot C = 1/\omega_0 = 1/(2 \cdot \pi \cdot v)$ mit v = Frequenz in Hz.

Schaltbild 3 wird oft zur Simulation eines kapazitiven / Ohmschen Elektrolyten mit aktiviertem Leitfähigkeitsprozess verwendet. Unter aktiviertem Leitfähigkeitsprozess wird hierbei eine temperaturabhängige Reaktion verstanden, die mit der Ionenleitung im Elektrolyten selbst zusammenhängt. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ resultiert bei festen Ionenleitern aus der Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Beweglichkeit.

Es gilt: $\sigma = (\sigma_o/T) \cdot \exp(-\Delta H_m/k \cdot T)$. Die Migrationsenthalpie ΔH_m kann durch Auftragen von $\ln(\sigma T)$ gegen (1/T) aus der Steigung der resultierenden Geraden ermittelt werden. Wird die Aktivierungsenergie durch Auftragen von $\ln(\sigma)$ gegen (1/T) gewonnen, so wurde der präexponentielle Faktor σ_o als nicht temperturunabhängig betrachtet, und es ergeben sich etwas kleinere Aktivierungsenergien [175].

Schaltbild 4 entspricht einem kapazitiv / Ohmschen Elektrolyten mit blockierenden Elektroden.

Schaltbild 5 zeigt zwei kapazitive / Ohmsche Elemente, die beide dem Elektrolyten (z. B. Volumen- und Korngrenzleitfähigkeit) oder dem Elektrolyten (einkristalline Probe) und einem Elektrodenprozess (z. B. Phasendurchtrittsreaktion eines adsorbierten Gases) zugeschrieben werden können.

Schaltbild 6 zeigt die Auswirkung von induktiven Elementen (z. B. Kabelinduktivität) auf die Messkurven. Chemische oder elektrochemische rein elektrolytbezogene Modellvorstellungen versagen bei der Simulation solcher Beiträge.

Bei Ionenleitern kommt es häufig zur Überlappung von Halbkreisen, wie die zweite Kurve in Schaltbild 5 verdeutlicht (volle Messpunkte). Daher ist ein vollständiges Separieren aller Beiträge selbst bei ähnlich großen Einzelbeiträgen schwierig.



Abb. 37: Nyquist-Plot für eine polykristalline Y₂O₃-stabilisierte ZrO₂-Probe bei Raumtemperatur nach Vitins [182]

Abweichungen und Effekte in der Praxis

Abb. 37 zeigt einen der Literatur [182] entnommenen Nyquist-Plot eines so genannten unterdrückten Halbkreises, dessen Kreismittelpunkt in den vierten Quadranten der Gaußschen Zahlenebene verschoben ist. Dieser Effekt wird in der Literatur ([184 - 186]) durch Inhomogenitäten im Elektrolyten erklärt, was eine Streuung der Relaxationsfrequenz um einen Mittelwert zur Folge hat. Kennzeichnend für die Verschiebung ist der eingezeichnete Winkel ϕ , über den eine mathematische Beschreibung der Abweichung möglich ist.

Ein anderer Effekt ist das konstante Phasenelement, das im Nyquist-Plot eine Gerade mit positiver Steigung erzeugt, wie es sich im niederfrequenten Bereich von Abb. 37 andeutet. Zur Charakterisierung dieser Abweichung wird der von Gerade und x-Achse eingeschlossene radiale Winkel θ angegeben, über den ebenfalls eine vollständige mathematische Beschreibung möglich ist. Das Ersatzschaltbild ist ein R/C-Glied, bei dem der Ohmsche Widerstand gegen ein konstantes Phasenelement ausgetauscht wurde. Beträgt der eingeschlossene Winkel $\pi/4 = 45^{\circ}$, so spricht man von einer Warburg-Impedanz, die mit diffusionskontrollierten Reaktionen verknüpft wird.

Asymmetrische Verzerrungen eines Halbkreises im Nyquist-Plot führen zu mathematisch komplexeren Modellen, wie sie z. B. von Cole und Davidson entwickelt wurden ([186]).

2.4.2 Lumineszenz

Lumineszenz bezeichnet das Aussenden von Lichtquanten nach einer nichtthermischen Anregung (vgl. z. B. [108]). Die Intensität der Lumineszenz ist proportional zur Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Elektrons und dessen strahlender Relaxation an einem Lumineszenzzentrum. Der Lumineszenzprozess ist häufig ein Übergang innerhalb der Elektronenschalen eines Atoms, kann aber auch mit Donor-Akzeptor- oder Valenzband-Leitungsband-Übergängen zusammenhängen. Meistens erfährt das Elektron vorher eine strahlungslose Relaxation in einen energetisch tiefer liegenden Zustand. Daher ist der spektrale Schwerpunkt langwellig zur Anregungswellenlänge verschoben. Nicht verschobene Emissionsprozesse werden nicht zur Lumineszenz gezählt. Ist die Anregung mit spontaner Emission verbunden, spricht man von Fluoreszenz, während die stark temperaturabhängige, verzögerte Lumineszenz als Phosphoreszenz bezeichnet wird. Die verschiedenen Lumineszenzarten werden entsprechend der Art der Anregung unterschieden:

Chemolumineszenz bezeichnet Lumineszenz, die während einer chemischen Reaktion von einer der beteiligten Teilchensorten ausgeht (vgl. z. B. [166]).

Elektrolumineszenz entsteht durch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren, die durch ein äußeres elektrisches Feld erzeugt worden sind.

Photolumineszenz ist durch die Anregung der Elektronen mit Lichtquanten gekennzeichnet. Mehrquantenanregungen über Zwischenniveaus sind bekannt (vgl. 2.2.3).

Bei der **Radiolumineszenz** erfolgt die Anregung durch hoch energetische Strahlung. Je nach Art der Strahlung spricht man von **Kathodo-**, **Iono-** oder **Röntgenlumineszenz**.

Thermolumineszenz bezeichnet das thermische Ablösen von Elektronen aus angeregten, langlebigen, metastabilen Zuständen (Haftstellen). Die Anregung der Elektronen hat vor der Thermolumineszenz bereits stattgefunden und ist *nicht* thermischer Natur (Glühemission zählt *nicht* zur Lumineszenz).

Lumineszenzprozesse erlauben Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons auf ein höheres Energieniveau und über Art und Stabilität des besetzten Niveaus. Dies wird im Folgenden an Literaturdaten zur Photo- und Thermolumineszenz verschieden dotierter ZrO₂-Proben gezeigt.



Abb. 38: Energiediagramm und Photolumineszenzspektren zweier thermisch gekoppelter, angeregter Zustände

Wird stabilisiertes ZrO_2 mit Ho³⁺ oder Eu³⁺ im Prozentbereich dotiert, so dominieren diese Ionen mit ihren intraatomaren Übergängen das Photolumineszenzspektrum ([86]). Lage und Intensität der Signale sind dabei abhängig von der Umgebung der Ionen und der daraus resultierenden Punktsymmetrie. Gutzov [82] gelangte so zu der Aussage, dass in Eu₂O₃-dotiertem ZrO₂ durch karbothermischen Einbau von Stickstoff die Anzahl an Eu³⁺-Zentren ohne Inversionszentrum zunimmt.

Während die intraatomaren Übergänge durch relativ schmale Signale ($\Delta\lambda \approx 30$ nm) im Spektrum gekennzeichnet sind, zeigen reines ([174]) und auch Y₂O₃-stabilisiertes ([79]) ZrO₂ ein breites Signal, das von 400 nm bis 700 nm reicht (Maximum um 550 nm). Die Breite wird mit assoziierten Sauerstoffleerstellen begründet, deren unterschiedliche Koordination zu einer starken Entartung des Energieniveaus führt. Das Signal lässt sich mathematisch am passendsten durch zwei überlagerte Gaußkurven beschreiben. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Signal zu größeren Wellenlängen hin ([85]). Abb. 38 zeigt das Energiediagramm und die Photolumineszenzspektren eines Modells, das diese Verschiebung erklärt: Die Anregung erfolgt zunächst nur in einen Zustand (rote Kurve). Koppelt dieser nun thermisch mit einem zweiten (grüne Kurve), so ist ein Übergang möglich, der zu einem höheren Energieniveau führt. Wird die Temperatur gesenkt, so wird die Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand 1 nach Zustand 2 geringer, da die thermische Kopplung seltener stattfindet. Torres et al. [78-79] bestätigen für CaO-stabilisiertes ZrO₂ die Beteiligung mindestens zweier angeregter Zustände durch eine asymmetrische Signalverschiebung bei Anregung mit höherer Energie.



Abb. 39: Thermolumineszenz von Eu³⁺-dotiertem ZrO₂ nach Azorin [74]

Im Gegensatz zur Photolumineszenz erfolgt bei der Thermolumineszenz die strahlende Relaxation der angeregten Elektronen erst bei ausreichend hoher Temperatur. Ein Thermolumineszenz-spektrum charakterisiert metastabile Zustände der Elektronen. Bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahltes ZrO_2 zeigt Rekombinationsprozesse bei 120 °C und 290 °C [73-75]. Abb. 39 zeigt das von Azorin [74] gemessene Thermolumineszenzspektrum der Rekombinationsprozesse. Intraatomare Relaxationen der Eu³⁺-Ionen sind im Bereich 580 - 640 nm nicht vorhanden. Die Haft-stellen lassen sich mit energetisch ähnlichen Prozessen vergleichen:

Signal A liegt mit 6 eV im Bereich der Bandlücke für stabilisiertes ZrO₂.

- **Signal B** kann mit 4,6 eV auch der Bandlücke oder einem Elektron-O²⁻-Leerstellen-Assoziat zugeschrieben werden ([174]).
- **Signal C** liegt mit 3,8 eV im Bereich des Maximums der Anregungsspektren substöchiometrischer ZrO₂-Proben und ist sehr breit ([76]).
- Signal Dliegt mit etwa 2 eV im Bereich der Photolumineszenz Y2O3-dotierterZrO2-Proben und ist wie Signal C breit bzw. energetisch entartet.

Im Vergleich mit den Photolumineszenzdaten zeigt sich, dass intraatomar angeregte Elektronen schnell relaxieren, während energetisch entartete Zustände metastabil sind. Die Entartung kann auf die Assoziation mit Sauerstoffleerstellen zurückgeführt werden.

2.4.3. Stickstoffanalytik

Für den Stickstoffgehalt in Keramiken hat sich bis heute keine Analysemethode etabliert. Die bekannten Methoden zur Quantifizierung von Stickstoff haben ihren Ursprung in der Analytik deutlich anderer Substanzklassen. So wurde die Kjeldahl-Titration zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen entwickelt, während die Heißgasextraktion zur Charakterisierung von stickstoffgehärteten Legierungen dient. In diesem Abschnitt werden übliche Analysemethoden vorgestellt und ihre Übertragbarkeit auf teilnitridierte Keramiken erläutert.

Die Kjeldahl-Titration wurde von U. Nolte [188] zur Analyse von Zirkoniumnitridoxiden in modifizierter Form verwendet. Um die Nitridoxide vollständig innerhalb von 24 Stunden aufzuschließen, wurde statt reiner Schwefelsäure ein Gemisch aus Schwefelsäure und Flusssäure verwendet. Anschließend wurde aus dem entstandenen Ammoniumsulfat mit konzentrierter Natronlauge Ammoniak gasförmig ausgetrieben, in verdünnter Borsäure aufgefangen und mit Schwefelsäuremaßlösung gegen einen Mischindikator rücktitriert. Der relative Methodenfehler lag bei ± 15 %.

Bei der Heißgasextraktion wird eine in Zinn gekapselte Probe mit etwas Nickel in einem Graphittiegel unter konstantem Heliumfluss innerhalb einer Minute auf über 2700 °C erhitzt. Nickel dient hierbei als Flussmittel und beschleunigt die Metallcarbidbildung, während Sauerstoff als CO und Stickstoff als N₂ freigesetzt wird. Nach der Oxidation des CO zum CO₂ über CuO wird CO₂ IR-spektroskopisch quantitativ erfasst und über einen Absorber entfernt. Der verbleibende Stickstoff wird in einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle quantifiziert. Die Messzelle wird vorher mit einem geeigneten Standard kalibriert. Da diese Methode zur Analyse stickstoffarmer Legierungen entwickelt wurde, reichen oft wenige Milligramm Nitridoxid als Probe aus. Diese geringe Menge erschwerte Wendel [175] et al. die exakte Probenahme, sodass sich ein Fehler von ± 1,5 at% für den Stickstoffgehalt ergab.

Thermogravimetrie (**TG**) wurde von D. Walter [55] zur Untersuchung von ZrO_2 / Zr-O-N (β "-Phase)-Gemischen eingesetzt. Die Reoxidation bei 1400 °C unter Stickstoff ($p(O_2) = 10^{-3}$ atm) führte dabei zu einer Masseänderung, die den Ergebnissen der Heißgasextraktion entsprach. Die Genauigkeit lag mit $\pm 1,5$ at% im gleichen Bereich.

Sekundärionenmassenspektrometrie (**SIMS**) wird zur Oberflächenanalyse von Festkörpern verwendet. Dabei werden im Hochvakuum mit einem Primärionenstrahl geladene Teilchen aus der Oberfläche herausgeschlagen. Diese Sekundärionen werden in einem Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert. Ohne zusätzliche Informationen besitzen so erstellte Tiefenprofile jedoch nur qualitative Aussagekraft, da die abgetragene Probenmenge bzw. die Eindringtiefe des Ionenstrahls unbekannt sind. Dauchot [169] prüfte mittels SIMS eine 200 nm dicke ZrN-Schicht auf ihre Homogenität. Dabei wurde der Stickstoffgehalt über das ionisierte Fragment ZrN⁺ bestimmt. Die Nachweisgrenze wird mit 0,1 at% angegeben.

Röntgendiffraktometrie kann nach der Methode von Garvie et al. [189] zur Bestimmung der Phasenanteile eines binären Phasengemisches einer Verbindung verwendet werden. Voraussetzung sind zwei durch eine Symmetrieerhöhung oder -reduktion ineinander überführbare Phasen. Der Anteil am Gemisch ist proportional zur integralen Intensität des von der Symmetrieoperation betroffenen Reflexes im Röntgendiffraktogramm. Für ein Gemisch aus monoklinem ZrO_2 und rhomboedrischer Zr-O-N-Phase werden zur Berechnung die integralen Intensitäten der monoklinen Reflexe (11-1)_m und (111)_m und des rhomboedrischen Reflexes (111)_r verwendet. Der Stoffmengenanteil an β "-Phase entspricht dann der Intensität des rhomboedrischen Reflexes (111)_r geteilt durch die Summe der Intensitäten aller drei Reflexe.

Lerch [16] konnte so den Stickstoffgehalt pulverförmiger β " / ZrO₂-Gemische zerstörungsfrei mit einer Genauigkeit von ± 1,5 at% bestimmen.

Elektronenstrahlanalysen sind Methoden aus dem Bereich der Röntgenspektroskopie. Die in der Probe vorliegenden Elemente werden mit einem fokussierten Elektronenstrahl angeregt und können im Röntgenspektrum über ihre charakteristischen Linien identifiziert werden. Die Signalintensitäten führen zu quantitativen Aussagen mit einer Genauigkeit von ungefähr ± 1 at %. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls wird von Dauchot [169] bei einer Beschleunigungsspannung von 4 kV für eine ZrN-Schicht mit 100 nm angegeben. Von Lerch et al. [16] durchgeführte Untersuchungen ergaben, dass Nitridoxide des Zirkoniums bei Beschuss mit Elektronenstrahlung höherer Energie unter Stickstoffabgabe zerfallen. Unter welchen Bedingungen eine solche Stickstoffanalyse Aussagekraft besitzt hängt in hohem Ausmaß von den verwendeten Geräten ab. Genauere Informationen zu den Elektronenstrahlanalysen finden sich deshalb im anschließenden apparativen Teil dieser Arbeit.

3 Apparativer Teil

3.1 Stickstoffanalytik

3.1.1 Heißgasextraktionsanlage

Die N-O-Analyse von Proben erfolgte in einem Elektrodenofen EF400 der Fa. LECO (Italien). CO wurde mittels Kupferoxid zu CO_2 oxidiert und in dem nachgeschalteten IR-Analysator TC 436 des gleichen Herstellers quantifiziert. Als CO_2 -Absorber diente ein NaOH/Mg(ClO₄)₂-Gemisch. Zur Kalibrierung der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle auf Stickstoff wurde ZrN (LOT Nr. 31991508) der Fa. Alfa (Karlsruhe / Deutschland) verwendet (vgl. 2.4.3 S. 50).

3.1.2 Simultane Differenzthermoanalyse (DTA) / Thermogravimetrie (TG) - Apparatur

DTA / TG - Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage vom Typ L 81 der Fa. Linseis (Selb, Deutschland) durchgeführt. Eine Probenhalterung für Probe und Vergleichssubstanz (hier: Al_2O_3) erlaubte die simultane Aufnahme von DTA / TG -Kurven bis 1500 °C.



3.1.3 Anlagen zur Elektronenstrahlanalyse

Abb. 40: Schematische Darstellung des verwendeten Systems zur energiedispersiven Elementanalyse und der Strahlengeometrie eines wellenlängendispersiven Systems mit Q = Strahlenquelle, S = Elektronenstrahl, P = Probe, D = Detektor, $N_{2(1.)}$ = flüssiger Stickstoff, V = Verstärker, A/D = Analog-Digital-Wandler, M = Monochromatorkristall, R = Radius des Rowland-Kreises

Zur Elementanalyse wurden ein Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO Gemini 982 (Fa. Leo, Deutschland) mit dem EDX-System INCA der Fa. Oxford (Fa. Oxford, Deutschland) und eine CAMECA CAMEBAX SX 50 Elektronenstrahlmikrosonde der Fa. Cameca (Frankreich) benutzt. Beide Systeme verwenden die durch den Elektronenstrahl erzeugten charakteristischen Röntgenspektren zur quantitativen Elementanalyse (s. Abb. 40).



Abb. 41 A: Normiertes Spektrum der energiedispersiven Elementanalyse einer 99,9 % ZrN-Probe der Fa. Alfa (Karlsruhe / Deutschland)



Abb. 41 B: Normiertes Spektrum der energiedispersiven Elementanalyse eines ZrO_2 / β "-Gemisches

Das energiedispersive EDX-System bestimmt mit einem Detektor den Energiegehalt der einfallenden Röntgenquanten und liefert als Ergebnis eine Intensitätsverteilung über die bestimmten Energiewerte. Als Referenz dient ein Kobaltstandard. Das zugehörige INCA-Softwarepaket quantifiziert die Elementsignale mit Hilfe der korrigierten, integralen Signal-intensitäten der elementspezifischen Übergänge. Die Nachweisgrenze liegt um 0,1 mol%. Wie Abb. 41 A zeigt, liegen die Signale von Stickstoff und Sauerstoff nahe nebeneinander. Bei hohen Sauerstoffgehalten führt dies zu einem schwer separierbaren Stickstoffsignal (Abb. 41 B), was einen Fehler von bis zu ± 5 mol% in der Quantifizierung bedingt.



Funktionsweise des CAMECA CAMEBAX SX-50 Softwarepakets

Abb. 42: Schematische Darstellung der Vorgehensweise des CAMECA-CAMEBAX SX-50 Softwarepakets bei der Elementanalyse

Bei der wellenlängendispersiven Elementanalyse wird die Intensität der Streustrahlung nach der Beugung an einem Monochromatorkristall gemessen (s. Abb. 40). Dabei wird der Monochromatorkristall um den Winkel Theta gedreht, sodass man eine Intensitätsverteilung Wellenlängenbereich über einen begrenzten erhält. Der Netzebenenabstand des Monochromatorkristalls sollte deshalb in der Nähe der Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente liegen. Für die Elemente der zweiten Periode stand ein PC2-Kristall mit alternierenden Ni-C-Schichten zur Verfügung. Wie Abb. 42 zeigt, erfolgt die Auswertung der wellenlängendispersiven Beugungsaufnahme (1) in vier Schritten: Nachdem Peakanfang (A), -maximum (B) und -ende (C) mit einer geeigneten Referenz ermittelt worden sind, analysiert die Software die überlagerte Bremsstrahlung und zieht diese ab (2). Anschließend wird die integrale Intensität des Signals nebst prozentualem Fehler berechnet (3). Nun erfolgt eine iterative Matrixkorrektur (4), die den Einfluss von Fremdatomen in den Referenzverbindungen berücksichtigt. Der Elementanteil wird in Gewichtsprozent (4) und Atomprozent (5) ausgegeben. Die qualitative Nachweisgrenze für Stickstoff entspricht mit \pm 1 at% auch der quantitativen Genauigkeit.

Für die Elemente O, Zr und Y wurde ein mit 9,5 mol% Y_2O_3 stabilisierter ZrO₂-Einkristall als Vergleichssubstanz verwendet. Für Stickstoff diente ZrN-Pulver (99,9%; LOT Nr. 31991508) der Fa. Alfa (Karlsruhe / Deutschland), für Ca ein Diopsid (CaMgS½O₆) als Referenz.



Abb. 43: Vergleich der normierten Rohdaten der wellenlängendispersiven Elementanalyse für verschiedene Verbindungen.
 Al-O-N = eine unter N₂ via PLD hergestellte Al₂O₃-Schicht; Si-Al-O = eine Gebrauchskeramik, ZrN = 99,9 % reines ZrN.
 Das Inset zeigt jeweils eine Vergrößerung des Bereichs, in dem das Stickstoffsignal auftritt.

Die in Abb. 43 dargestellten wellenlängendispersiven Beugungsaufnahmen verschiedener analysierter Verbindungen zeigen, dass bei dieser Methode Sauerstoff- und Stickstoffsignal deutlich voneinander getrennt sind. Der Fehler der Quantifizierung ist deshalb klein.

Nachteile der wellenlängendispersiven Analyse sind die sehr genaue Geometrie des Strahlengangs und die Schwächung der Signalintensität proportional zur quadrierten Ordnungszahl enthaltener Elemente [190]. Im μ m-Bereich unebene Proben mit unregelmäßig verteilten Verunreinigungen wie Hf⁴⁺ zeigen stark schwankende Signalintensitäten.

Während die energiedispersive Elementanalyse für erste qualitative Aussagen geeignet ist, erlaubt die wellenlängendispersive Methode bei geeigneter Probengeometrie und -reinheit exaktere quantitative Aussagen.

3.1.4 Plasma-SNMS-Anlage

Qualitative Tiefenprofilanalysen wurden an der Leybold INA 3 Apparatur des Instituts für Oberflächen- und Schichtanalytik der Universität Kaiserslautern von Dr. W. Bock durchgeführt. Der Probenabtrag erfolgt hier durch Beschuss mit Ar-Ionen. Die so erzeugten, ungeladenen Probenfragmente werden im Ar-Plasma nachionisiert und in einem Quadrupol-Massenspektrometer identifiziert. Im Vergleich zur Sekundärionenmassenspektrometrie zeigt die Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie eine verbesserte Empfindlichkeit und Tiefenauflösung. Für genaue quantitative Aussagen ist die Bestimmung der insgesamt abgetragenen Probenmenge notwendig. Dies geschieht beispielsweise durch Vermessen des bei der Analyse entstandenen Kraters auf der Probe.

3.2 Produktmorphologie

3.2.1 Rasterelektronenmikroskope

Für elektronenmikrokopische Untersuchungen wurde ein LEO Gemini 982 (Fa. LEO, Deutschland) mit Sekundär- und Rückstreuelektronendetektor sowie der bereits erwähnten energiedispersiven Elementanalyse verwendet. Vergleichsaufnahmen wurden mit einem Stereoscan 360 FE der Firma Leica (Deutschland) erstellt.

3.2.2 Röntgendiffraktometer

Röntgenbeugungsaufnahmen wurden mit einem MK IV Röntgendiffraktometer der Fa. Seifert (Deutschland) mit Bragg-Brentano-Aufnahmegeometrie mit Sekundärstrahlmonochromator (Graphiteinkristall; Cu-K α_1 -Strahlung) erstellt und dem XDAL-Softwarepaket der Fa. Seifert ausgewertet.

Eine Guinier-Kammer der Fa. Enraf-Nonius mit Guinier-de-Wolff Aufnahmegeomtrie (Cu-K α_1 -Strahlung) erlaubte das Erstellen von zeitaufgelösten Röntgenbeugungsaufnahmen auf einem Film unter gleichzeitigem Erhitzen pulverförmiger Proben bis auf 1000 °C.

3.2.3 Optische Mikroskope

Für die optische Charakterisierung von Proben wurde ein BHSM-NL Mikroskop der Fa. Olympus (Deutschland) mit PM-10ADS Kamerasteuerung und Spiegelreflexkamera für Kleinbildfilme verwendet. Digitale Aufnahmen wurden mit einem LEICA DMR Mikroskop (Fa. Leica, Deutschland) mit EHD Kampro 04 CCD Kamera der Fa. EHD (Deutschland) erstellt.

3.2.4 Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop Typ I der Fa. Quesant Instrument Corp. (USA) mit optischer Qscope 250 CCD Probenjustierung wurde für die Oberflächencharakterisierung verwendet.

3.3 Bestimmung optischer Eigenschaften

3.3.1 Photolumineszenzanlage

Photolumineszenzmessungen wurden von Herrn H. Alves am 1. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität ausgeführt. Ein Blockschaltbild der Anlage ist in Abb. 44 wiedergegeben.



Abb. 44: Blockschaltbild der Photolumineszenzanlage entnommen aus [192]

Als Anregungsquelle dient ein 325 nm He/Cd-Laser der Fa. LASER 2000 mit einer Leistung von 30 mW pro cm². Die mit einem Interferenzfilter isolierte Eigenfrequenz des Lasers wird mit einem selektiven 325 nm Filter (cut-off-filter) absorbiert, bevor das Lumineszenzsignal in einem SPEX 25 cm Monochromator mit 500 nm Gitter monochromatisiert und in einem Hamanatsu 160-850 nm Photomultiplier detektiert wird. Der Kryostat macht Messungen bei Probentemperaturen von 4 K möglich. Details finden sich in [192].

3.4 Öfen und Gasanlagen

3.4.1 Öfen bis 1000 °C Betriebstemperatur

Für Temperaturen bis zu 1000 °C wurden horizontal gelagerte Rohröfen mit monofilar gewickeltem Heizwiderstand der Fa. Kanthal (Schweden) verwendet. Reglersysteme der Fa. Eurotherm (England) mit Pt/PtRh(10 %)-Thermoelementen des Typs S erreichen eine Temperaturkonstanz von \pm 3 °C. Das Innenrohr dieser Öfen besteht aus einer Quarz (SiO₂)-Korund (Al₂O₃)-Keramik der Fa. Haldenwanger (Berlin, Deutschland) und ist für Betriebstemperaturen bis 1200 °C geeignet.

3.4.2 Hochtemperaturöfen mit SiC-Heizelementen

Eine Probentemperatur bis 1450 °C konnte mit SiC-Heizelementen der Fa. Kanthal eingestellt werden. Sämtliche Keramik in der Nähe der heißen Zone wie z. B. Probenhalterung, Innenrohr, Thermoelementgehäuse oder auch Andruckstäbe sind aus Sinterkorund (Al₂O₃) gefertigt. Regler der Fa. Eurotherm (England) mit Thyristor-Heizung und Phasenanschnittssteuerung erreichen eine Genauigkeit von \pm 5 °C bei einer Temperaturkonstanz von \pm 1 °C. Das zur Temperatur-regelung verwendete Thermoelement Typ S liegt außen am Keramikrohr des Ofens an. Deshalb ist die separate Kontrolle der Probentemperatur mit einem im Innenraum platzierten Thermoelement notwendig.

3.4.3 Gasmischanlagen

Konstante Gasmischungsverhältnisse und -strömungsgeschwindigkeiten wurden mit Gasmischpumpen vom Typ Digamix SA der Fa. Wösthoff (Deutschland) gewährleistet. Mischungsverhältnisse von 1 : 1 bis 1 : 99 Volumenanteilen sind über unterschiedliche Antriebsübersetzungen einstellbar. Die Fördervolumen 315, 630 und 1533 sccm können verwendet werden.

In den elektrochemischen Experimenten wurden Gaszusammensetzung und Gasflussgeschwindigkeit mit magnetischen Ventilreglern des Typs Massflo-Controller der Fa. MKS (Deutschland) variiert. Flussgeschwindigkeiten von 0,1 - 20 sccm und Gasanteile von (0,1 - 100) vol% sind digital an einer MultiGasController 647b Steuereinheit des gleichen Herstellers einstellbar.

3.5 Elektrochemische Zellen



3.5.1 Zelle des Typs $(Ar/N_2) | Ag | YSZ | Ag | (Ar/N_2)$

Abb. 45: Schematischer Aufbau der zur elektrochemischen Nitridierung verwendeten Zelle

Für elektrochemische Experimente wurde die in Abb. 45 schematisch dargestellte symmetrische Zelle mit Platindrahtnetzelektroden verwendet. Die Seitenflächen des Elektrolyten wurden mit Silberpaste (dmc², Deutschland) beschichtet um einen gleichmäßigen elektrischen Kontakt sicherzustellen. Außerdem wurde so das Entstehen von Zr-Pt-Phasen (vgl. [55]) oder hohen Überspannungen durch niedrige Löslichkeit der Gase im Elektrodenmaterial (vgl. [100], [138], [191]) vermieden. Als Spannungsquelle wurde ein Galvanostat des Typs Heinzinger HNC 1200-100 der Fa. Heinzinger (Deutschland) verwendet. Strom und Spannung wurden mit Multimetern des Typs Keithley 2000 der Fa. Keithley (Ohio, USA) kontrolliert.

3.5.2 Zelle des Typs ((Ar/N₂)-Plasma) | YSZ | Ag | (Ar/N₂)

Versuche mit Plasmakathoden wurden von H. Reinshagen in einer von ihm konstruierten Plasmakammer (vgl. [193]) durchgeführt. Die Probe lag dabei in einer Plasmakammer mit Downstream-Geometrie, in der 3 individuell regelbare Gase bei einem Betriebsdruck von 5 - 1000 Pa mit Hilfe eines Mikrowellengenerators der Fa. Muegge (Deutschland) mit einer maximalen Leistung von 1,2 kW bei 2,45 GHz (entspricht 12,23 cm) ein Plasma bilden konnten. Im Wesentlichen enstpricht die elektrische Kontaktierung der in Abb. 45 wiedergegebenen Zelle. Leitsilber und Platinelektrode sind auf der Kathodenseite durch ein Gasplasma $(N_2 \text{ oder Ar}; 20 \text{ Pa}; 200 \text{ W})$ zu ersetzen.



3.5.3 Anlage zur Impedanzspektroskopie

Abb. 46: Blockschaltbild der verwendeten Anlage zur Impedanzspektroskopie

Über eine IEEE 488 Schnittstellenkarte (s. Abb. 46) wurden mit einem programmierbaren Softwarepaket (Analyzer V 3.2 von C. Stüber, D. Schönfeld und O. Krämer, Justus-Liebig-Universität Giessen) ein HP 4192A Impedance Analyzer der Fa. Hewlett Packard (USA), ein Regler Typ 2404 der Fa. Eurotherm (England) und ein Multimeter des Typs 199 System DMM



der Fa. Keithley (USA) angesteuert bzw. ausgelesen. Impedanz, Probentemperatur, und Sauerstoffgehalt der Gasatmosphäre konnten so gleichzeitig erfasst werden. Die Messzelle bestand aus einem Korundrohr, in dem die Proben zwischen zwei Platinelektroden fixiert werden konnten (vgl. Abb. 47). Die Platinleitungen der Messelektroden waren mit Korundschutzhülsen isoliert. In dem zur Probenfixierung verwendeten Korund-Vierlochstab befand sich die Gaszuführung und das Thermoelement zur Kontrolle der Probentemperatur.

Abb. 47: Messzelle für die Impedanzspektroskopie



Abb. 48: Nyquist-Plot der Daten der Kontrollmessung eines YSZ-Einkristalls (9.5 mol % Y_2O_3), Ersatzschaltbild und Simulation ; R = Ohmscher Widerstand; CPE = konstantes Phasenelement

Das Impedanzmessgerät wurde mit einer 100 k Ω R/C-Referenz in einer HP 16047 A Testmesszelle geprüft. Die Anlage wurde anschließend mit einer nicht orientierten Y₂O₃-dotierten (9,5 mol%) ZrO₂-Einkristallscheibe (r = 3,8 mm d = 3mm) mit platinbeschichteten Kontaktflächen (Sputteranlage Edwards Scancoat Six der Fa. Edwards (England)) getestet. Abb. 48 zeigt exemplarisch die bei 1200 °C gewonnenen Daten im Nyquist-Plot. Alle Messungen zwischen 900 °C und 1400 °C lassen einen unterdrückten Halbkreis der Volumenleitfähigkeit erkennen, was den Ergebnissen von Vitins [182] (vgl. Abb. 37 in 2.4.1) entspricht. Der einzelne, unterdrückte Halbkreis kann nach Macdonald [186] mit geringer Abweichung als ein konstantes Phasenelement parallel zu einem Widerstand beschrieben werden.

Tabelle 6: Messdaten der impedanzspektroskopischen Untersuchung des YSZ-Einkristalls

				0		
$T / ^{\circ}\mathrm{C} \qquad \Delta T = \pm 3 ^{\circ}\mathrm{C}$	900	1000	1100	1200	1300	1400
R_1 / Ohm $\Delta R_1 = \pm 0,1$ Ohm	9,3	4,5	2,9	2,4	1,8	1,4
R_2 / Ohm $\Delta R_2 = \pm 0,1$ Ohm	678	305	133	55	12,4	6,5

Die Aktivierungsenergie beträgt für 900 °C bis 1100 °C $E_A = 1,2 \pm 0,08$ eV (Auftragen von ln(*s*) gegen (1/*T*); s. 2.4.1), was im oberen Bereich der Literaturwerte liegt (vgl. 2.2.1).

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

4.1 Stabilität und Synthese von Verbindungen des Systems Zr-O-N

4.1.1 Literaturdaten und Vorversuche

4.1.1.1: Oxidation von β " - ZrO₂-Gemischen

Die Nitridoxide des Zirkoniums werden ab 500 °C von Sauerstoff oxidiert, und es entsteht ZrO₂ und Stickstoff. Experimente mit stabilen Proben bei Temperaturen oberhalb von 500 °C sind nur bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten möglich. So erzielte Wendel [175] erst unter Hochvakuum mit einer Sauerstoffaktivität um (a(O₂ / bar)) = $10^{-(14 \pm 3)}$ reproduzierbare Ergebnisse (400 °C $\leq T \leq 1000$ °C). Lerch et al. [16] berechneten im Rahmen thermodynamischer Überlegungen zur Sauerstoffaktivität in einem beheizten Graphitofen eine Gleichgewichtsaktivität von ($a(O_2 / bar)$) = $8 \cdot 10^{-(15)}$ (($a(N_2 / bar)$) = 1 - 4; (CO/C+O₂)-Gleichgewicht; T = 2100 °C; kubische Hochtemperaturmodifikation vgl. S. 23). Die Bestimmung der Sauerstoffaktivität ergab über β "-ZrO₂-Gemischen bei 900 °C Werte um ($a(O_2 / atm)$) = $10^{-(19 \pm 0.2)}$ [34].

Oxidationsexperimente von Walter et al. [55] mit schwarzen, dichten β "-ZrO₂-Tabletten zeigten an Luft bis 200 µm Produktschichtdicke eine linear zunehmende, weiße Oxidschicht (850 °C $\leq T \leq 1000$ °C). Die Aktivierungsenergie der Reaktion betrug 0,85 eV. Als geschwindigkeitsbestimmender Faktor wurde das Adsorptionsverhalten des Sauerstoffs an der Probenoberfläche angenommen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die im Folgenden beschriebenen Oxidationsexperimente durchgeführt.

ZrO₂ wurde entsprechend der Vorgehensweise von Wendel [175] aus einer Zirkoniumpropoxidlösung (70 Gewichts-% (Zr(OC₃H₇)₄) in Propanol; 99,9 % rein; Alfa) ausgefällt und zusammen mit variierten Mengen an Y₂O₃ (Korngröße $\leq 1,5 \ \mu\text{m}$; 99,99 % rein; Alfa) 20 Minuten lang in einer Kugelmühle homogenisiert. Die fünf Gemische wurden in einer Heißpresse der Fa. Weber (Deutschland) (*T* = 1350 °C; *t* = 10 min.; *p* = 2,77 kN/cm²) zu Tabletten verpresst und am Frauenhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg in einem Graphitofen der Fa. KCE Roedental (Deutschland) (*T* = 1750 °C; *t* = 3 h; *p*(N₂) = 1,2 bar; ($\Delta T/t$) = 5 °C/min) gleichzeitig nitridiert (vgl. [34]).

Nr.	Zusammensetzung des reinen Oxids vor der Nitridierung (m-ZrO ₂)	Gehalt an β "-Phase nach der Nitridierung $[\beta"] = [Zr_7O_{9,2}N_{3,2}]$ mol%	[N ³⁻] _{im Anionengitter} mol%	$\begin{bmatrix} V_0^{\bullet \bullet} \end{bmatrix}$ im Anionengitter mol%
0	ZrO_2	23 ± 1	5,3±0,2	$2,6 \pm 0,1$
1	Zr _{0,999} Y _{0,001} O _{1,9995}	25 ± 1	$6,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$
2	$Zr_{0,998}Y_{0,002}O_{1,999}$	43 ± 1	9,8±0,2	5,0±0,1
3	Zr _{0,995} Y _{0,005} O _{1,9975}	47 ± 1	$10,7 \pm 0,2$	5,6±0,1
4	$Zr_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$	55 ± 1	12,6±0,2	6,8±0,1

Tabelle 7: Kationen- und β "-Gehalt der carbothermisch synthetisierten Nitridoxide

Die nitridierten Presslinge wurden mit einer Diamantsäge in je zwei gleich große Teile zerteilt und die eine Hälfte in einem Stahlmörser zerkleinert, bis eine Korngröße $\leq 224 \ \mu m$ vorlag. Zur Kontrolle der Korngröße diente ein DIN-Prüfsieb. Der Gehalt an β "-Phase der Zusammensetzung Zr₇O_{9,2}N_{3,2} konnte aus Röntgendiffraktometeraufnahmen der Probenpulver bestimmt werden. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die resultierenden Kationen-, Stickstoff- und Leerstellenkonzentrationen der so hergestellten polykristallinen ZrO₂- β "-Gemische.



Je 0,6 g der Mischung Nr. 0 wurden in einseitig verschlossenen Quarzglasampullen (4 mm / 2 mm Außen- / Innendurchmesser) mit Platindraht an einem Thermoelement Typ S befestigt und unter Raumluft in einen horizontalen SiC-Ofen eingebracht (s. Abb. 49). Rasches Erwärmen bzw. Abkühlen der Probe war durch Positionieren an der entsprechenden Stelle des Ofens möglich.

Abb. 49: Schematische Darstellung der zur Oxidation verwendeten Apparatur mit 1 = Isolation; 2 = SiC-Heizelement; 3 = Thermoelement in Korundschutzhülse; 4 = Al_2O_3 -Rohr; 5 = Quarzglasampulle mit β "-ZrO₂-Gemisch

Nach 5 Minuten bei T = 300 °C wurde die Probe innerhalb von 90 Sekunden auf Reaktionstemperatur (T = 956 °C) gebracht, nach Verstreichen der Reaktionszeit (0, 2, 4, 8, 30 und 60 Minuten) innerhalb von 50 Sekunden auf T < 500 °C abgekühlt und entnommen.



Abb. 50: A) Digitale Aufnahme (Maßstab 1:1) der Glasampullen mit β"-ZrO₂-Gemisch Nr. 0 nach der Oxidation bei 956 °C an Luft ; die Reaktionszeiten betrugen (von links nach rechts) 0, 2, 4, 8, 30 und 60 Minuten
B) digitale Aufnahme zum Vergleich der Produktschichtdicke

C) = Aufnahme B mit digital verstärktem Kontrast

D) graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit

Abb. 50 A) zeigt die Ampullen direkt nach der Reaktion in Originalgröße. Das weiße Oxidationsprodukt liegt unregelmäßig verteilt und teilweise sehr nahe an der Ampullenöffnung. Die mit der Oxidation verbundene Umwandlung der β "-Phase in monoklines ZrO₂ mit geringerer Dichte führte zum Bersten größerer Kristallite und hatte die Produktschicht auseinandergerissen. Vorsichtiges Erschüttern der senkrecht gehaltenen Ampullen (1) führte zur in

Abb. 50B) dargestellten Situation, in der die stetig größer gewordene Oxidschicht zu erkennen ist. Der Kontrast dieser Aufnahme wurde digital verstärkt (2) und in der resultierenden Abbildung 50 C) sind die Oxidschichten deutlich erkennbar. Auftragen der Oxidschichtdicke in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (3) zeigt innerhalb der Ungenauigkeit von 0,5 mm einen linearen Reaktionsverlauf. Die Dicke des Übergangsbereichs zwischen Oxid und Nitridoxid entspricht dabei der maximal möglichen Diffusionsstrecke des Sauerstoffs, bevor es zur Reaktion kommt.



Abb. 51: 1:1 Digitale Aufnahme der Quarzglasampullen mit $\beta^{\prime\prime}\text{-}ZrO_2\text{-}Gemisch$ Nr. 0 nach 30 Minuten Oxidation unter Raumluft in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 51 veranschaulicht das Ergebnis des Experiments bei variierter Oxidationstemperatur. Die Oxidschichtdicken sind gleich, und die Reaktion verlief innerhalb des Temperaturbereichs (749 °C $\leq T \leq$ 956 °C) mit konstanter Geschwindigkeit. Unter Berücksichtigung der Daten von Walter et al. [55] kann dieses Ergebnis erklärt werden:

Eine Volumendiffusionskontrolle innerhalb einzelner Kristallite kann in den hier durchgeführten Versuchen mit einer Korngröße $\leq 224 \ \mu m$ ausgeschlossen werden, da Walter et al. [55] von einem linearen Produktschichtwachstum bis 200 μm Produktschichtdicke berichten. Das Adsorptionsverhalten des Sauerstoffs ist bei der sehr viel größeren Oberfläche des Pulvers nicht mehr limitierend. Durch die exotherme Reaktion wird die Temperatur innerhalb des Übergangsbereichs stark erhöht und die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Gasphase nimmt entsprechend zu. Beide Effekte verstärken sich, bis eine maximale Reaktionstemperatur und -geschwindigkeit erreicht worden sind. Entsprechend diesem Erklärungsmodell herrschte im hier durchgeführten Versuch im Übergangsbereich, in dem die Oxidation stattfand, trotz unterschiedlicher Ofentemperatur stets die gleiche Reaktionstemperatur.

Überschreiten Sauerstoffaktivität, Oberfläche und Reaktionstemperatur einen Grenzwert, so zeigen die Nitridoxide des β "-Typs eine sich selbst beschleunigende Oxidation. Weitere geschwindigkeitsbestimmende Faktoren wurden nicht gefunden. Die Aussage von Walter et al. [55], die Oxidationsgeschwindigkeit dichter β "-ZrO₂-Proben werde durch das Adsorptionsverhalten des Sauerstoffs bestimmt, ist zulässig.



Abb. 52: Lichtmikroskopische Aufnahme des Übergangsbereichs nach der Oxidation bei T = 956 °C an Raumluft für 8 Minuten (Mischung Nr. 0); 50-fache Vergrößerung; die Bildhöhe entspricht etwa 2mm

Bei den oxidierten β "-ZrO₂-Gemischen (Nr. 0) konnten bei lichtmikroskopischen Untersuchungen im Übergangsbereich gelbbraune Partikel gefunden werden (vgl. Abb. 52). Dabei handelt es sich um Verbindungen des Typs Zr^{III}-O-N [16]. Um eine bedeutende Verfälschung der experimentellen Daten auszuschließen, wurden einzelne Proben aus dem Übergangsbereich näher untersucht.



Abb. 53: Lichtmikroskopische Aufnahme (s. Abb. 52) mit zugehörigen Röntgendiffraktogrammen und REM-Bildern
Die mit einem Rasterelektronenmikroskop erstellten Aufnahmen in Abb. 53 lassen einen deutlichen Unterschied in der mittleren Korngröße erkennen. Durch die Oxidation ist der Anteil an Partikeln mit einer Größe ≤ 30 µm gestiegen. Dies bestätigt die Annahme, dass es während des Wechsels der Kristallstruktur zur monoklinen Metrik zum Bersten größerer Kristallite kommt. Mit dem Wechsel von Farbigkeit und Korngrößenverteilung verschwinden auch die Signale der β "-Phase in den Beugungsaufnahmen der Proben aus Übergangsbereich und Oxidationsprodukt. Die in Abb. 50 (S. 64) optisch erkennbare Oxidschichtdicke spiegelt den Reaktionsverlauf wider.

In dem Röntgendiffraktogramm des β "-ZrO₂-Gemisches (Mischung Nr. 0) sind keine Signale von ZrN oder der strukturchemisch gleichartigen Zr^{III}-O-N-Phase zu erkennen. Die Konzentration der optisch sichtbaren gelbbraunen Partikel ist somit $\leq 1 \mod \%$. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Synthese von Verbindungen des Typs Zr^{IV}-O-N durch die Oxidation von Zr^{III}-O-N gelingen kann. Zur Klärung dieses Aspekts wurde eine carbothermisch nitridierte ZrO₂-Tablette (d = 1mm; r = 1 cm; freundliche Spende von Dr. M. Lerch), deren Oberfläche goldgelbe Zr^{III}-O-N-Partikel erkennen ließ (5 ± 3 mol%), in zwei Hälften zersägt. Eine der Hälften wurde bei 1000 °C in der bereits beschriebenen Weise fünf Minuten lang an Luft oxidiert.

Nun wurde röntgendiffraktometrisch der Gehalt an β "-Phase bestimmt. Anschließend wurde an beiden Hälften mit SiC-Nassschleifpapier (3000 grit; Fa. Wirtz-Buehler, Deutschland) die obere Schicht entfernt, der Pressling mit Aceton abgespült, getrocknet und mit einer Mikrometerschraube vermessen. Dies wurde so lange wiederholt, bis die Proben die Hälfte ihrer ursprünglichen Dicke hatten.

Tablette 1	$d / \text{mm} (\Delta d = \pm 0.01 \text{ mm})$	1	0,85	0,7	0,65	0,45
(unbehandelt)	$[\beta"] / \operatorname{mol}\% (\Delta[\beta"] = \pm 3 \operatorname{mol}\%)$	36	33	38	35	36
Tablette 2	$d / \text{mm} (\Delta d = \pm 0,01 \text{mm})$	1	0,95	0,80	0,61	0,5
(0,1 h/Luft/1000 °C)	$[\beta"] / \operatorname{mol}\% (\Delta[\beta"] = \pm 3 \operatorname{mol}\%)$	26	46	31	32	37

Tabelle 8: röntgendiffraktometrisch bestimmter β "-Gehalt einer Zr^{III}-O-N-haltigen Probe

Die Konzentration von β "-Phase beträgt 0,05 mm unter der oxidierten Oberfläche 46 mol%, wobei hier optisch keine braungelben Partikel mehr sichtbar sind. Dies zeigt, dass Verbindungen des Typs Zr^{III}-O-N während der Reaktion mit Sauerstoff Nitridoxide des Typs Zr^{IV}-O-N bilden. Inwiefern dies auf reines ZrN übertragen werden kann ist Thema des nächsten Abschnitts.

4.1.1.2 Oxidation von ZrN

Der Reaktionsverlauf der Oxidation von polykristallinen ZrN-Beschichtungen ($d \le 0,1$ mm) wird in der Literatur sehr unterschiedlich beschrieben. Während Luridiana et al. [48] von einer unregelmäßig zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit berichten, gelingt Panjan et al. [49] die mathematische Beschreibung ihrer Daten mit einem parabolischen Zeitgesetz. Desmaison et al. [52] verwenden hingegen ein Reaktionsmodell, das einen autokatalytischen Mechanismus voraussetzt. Dadurch gelingt ihnen die Beschreibung der erhaltenen sigmoiden Umsatzkurven.

Die für die Reaktion bestimmten Aktivierungsenergien sind hingegen ähnlich. Bei Versuchen an ZrN-Schichten mit einer Dicke unterhalb des µm-Bereichs werden Aktivierungsenergien zwischen 2,1 eV und 2,5 eV genannt, während deutlich dickere ZrN-Schichten Werte zwischen 1,4 eV und 1,8 eV ergeben [49, 50, 52].

Mehrere Artikel erwähnen einen Stickstoffgehalt von bis zu 5 at% im Oxidationsprodukt [47; 49; 51; 124]. Teilweise wird dieser jedoch als molekularer, absorbierter Stickstoff identifiziert, der einen überproportionalen Anstieg des Gewichts bewirkt und durch Temperaturen ≥ 500 °C irreversibel entfernt werden kann. Desmaison et al [52] fanden mit sinkender Oxidationstemperatur ansteigende kubische Phasenanteile im Produkt (500 °C < T < 900 °C). Daher wurde für den folgenden Vorversuch ein Bereich von 100 °C $\leq T \leq 500$ °C gewählt.



Ein Quarzglasrohr, das in ein Korundsackrohr in einem horizontalen SiC-Ofen eingeschoben wurde, diente als Reaktionsraum. Jeweils 0,5 g ZrN (Alfa; 99,9%; Korngröße $\leq 5 \mu$ m) wurden gleichzeitig an unterschiedlichen Stellen des Rohres unter fließendem Sauerstoff (60 sccm) eine Stunde lang oxidiert (s. Abb. 54). Glaswollepfropfen zu beiden Enden des Rohres gewährleisteten einen steten Gasfluss.

Abb. 54: Schematische Darstellung der zur Oxidation verwendeten Apparatur mit 1 = Isolation; 2 = SiC-Heizelement; 3 = Quarzglasrohr; $4 = Al_2O_3$ -Sackrohr; 5 = Glaswolle; 6 = Gaszufuhr

β -artiger Phase der im Sauerstoffstrom oxidierten ZrN-Proben (1 h; 60 sccm O ₂)										
Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$[\beta] / mol\%$ $\Delta[\beta] = \pm 3 mol\%$	13	22	19	19	16	0	0	0	0	0
$T / ^{\circ}\mathrm{C}$ $\Delta T = \pm 5 ^{\circ}\mathrm{C}$	516	477	429	400	358	300	249	195	148	103

Tabelle 9:Reaktionstemperatur und röntgendiffraktometrisch bestimmter Gehalt an
β-artiger Phase der im Sauerstoffstrom oxidierten ZrN-Proben (1 h: 60 sccm)

 Tabelle 10: Produktmorphologie der Proben 1, 5 und 10



Die Analyse des Gehalts an β -artiger Phase im Oxidationsprodukt mittels Röntgenbeugungsaufnahmen (vgl. S. 51) zeigt, dass bei Temperaturen ≤ 300 °C keine Reaktion stattgefunden hat. Ab 350 °C Reaktionstemperatur kann bis zu 20 mol% β -artige Phase im Produkt nachgewiesen werden. Die Pulver besitzen im Gegensatz zu dem goldgelben ZrN eine graue, rissige Oberfläche (s. Tabelle 10 Probe 5), die aus einer inhomogenen Mischung von schwarzen und weißen Partikeln resultiert. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Proben eins und fünf zeigt im Vergleich zum Edukt, dass auch hier größere Kristallite während der Reaktion zersprungen sind. Um mehr über den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu erfahren, wurden zeitaufgelöste Röntgenbeugungsaufnahmen von ZrN-Proben in offenen Quarzglaskapillaren (r = 0,05 mm) unter Luft erstellt (400 °C < T < 600 °C).



Abb 55: Röntgendiffraktogramm von ZrN im Vergleich mit der digitalisierten und kontrastverstärkten zeitaufgelösten Beugungsaufnahme während der Reaktion bei 600 °C an Luft und einem Röntgendiffraktogramm des Reaktionsprodukts

Die fünf erstellten Beugungsaufnahmen ($T_{1-5} = 350$ °C; 400 °C; 450 °C; 500 °C; 600 °C) sind einander sehr ähnlich und lassen bei Reaktionszeiten um 24 Stunden schwache Produktsignale erkennen. Vor und nach der Reaktion wurde zusätzlich ein Diffraktogramm von Edukt bzw. Produkt erstellt. Da die zeitaufgelöste Aufnahme mit T = 600 °C die deutlichsten Signale zeigt, werden an dieser die Ergebnisse exemplarisch erläutert.

Das in Abb. 55 wiedergegebene Röntgendiffraktogramm des Oxidationsprodukts zeigt sehr breite Produktsignale mit schwacher Intensität. Dies kann mit kleinen Domänen schlechter Kristallinität in Verbindung gebracht werden. Entsprechend schwach ist auch die Intensität der Produktsignale in der zeitaufgelösten Röntgenbeugungsaufnahme. Die Filmaufnahme wurde digitalisiert und der Kontrast verstärkt. Zu Beginn und Ende der kontrastverstärkten Aufnahme ist in Abb. 55 zum Vergleich ein Ausschnitt der unveränderten Filmaufnahme abgebildet. Das Röntgendiffraktogramm lässt neben den intensitätsstärksten Signalen der rhomboedrischen Metrik keine weiteren erkennen. Ob es sich bei dem Produkt um eine oder mehrere der bekannten β -Phasen handelt, kann nicht festgestellt werden. Die durch Überstrukturen hervorgerufenen, charakteristischen Signale im Bereich kleiner Winkel sind ob der schlechten Kristallinität des Produkts nicht nachweisbar.

Neben den Signalen von ZrN und β -artiger Phase werden keine weiteren in der zeitaufgelösten Beugungsaufnahme sichtbar. Die Lage der ZrN-Signale erfährt während der Reaktion keine nachweisbare Veränderung. Daher können größere Anteile von Verbindungen des Typs Zr^{III}-O-N mit Kochsalzstruktur als Zwischenprodukt ausgeschlossen werden. Die veränderte Gitterkonstante dieser Verbindungsklasse bewirkt eine Verschiebung bzw. Verbreiterung der ZrN-Signale [16].

Der Anteil an β -artiger Phase lag mit (58 ± 3) mol% relativ hoch. Die Oxidation von ZrN ist als Synthesemethode für pulverförmige Gemische von β -artiger Phase und monoklinem ZrO₂ geeignet. Welche weiteren Synthesemethoden möglich sind und wie sich die Oxidation von ZrN bzw. Verbindungen des Typs Zr^{III}-O-N im Vergleich dazu einordnen lassen, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

4.1.1.3 Zusammenfassung



Abb. 56: Überblick über in der Literatur beschriebene Synthesewege und zugängliche Verbindungen im System Zr-O-N mit den beiden binären Randsystemen Zr-O und Zr-N

Die direkte Nitridierung von ZrO₂ mit N₂ oder NH₃ gelingt bei Temperaturen ≥ 1300 °C nur in Gegenwart eines Sauerstoffgetters wie ZrN, BN oder C (vgl. Abb. 56 Syntheseweg A). Ohne stabilisierende, hypovalente Kationen zerfällt die gebildete Hochtemperaturphase während des Abkühlens in ein Gemisch aus ZrO₂, β -Typ Phasen und der γ -Phase Zr₂ON₂ (Syntheseweg B). Reaktionstemperaturen um 1000 °C erlauben nur mit metastabilen Edukten wie nanometergroßen ZrO₂-Partikeln [114] oder unter drastisch reduzierenden Bedingungen (H₂-Atmosphäre) die Synthese von Nitridoxiden und führen im Produktgemisch häufig zu höheren Anteilen an goldgelber Zr^(III/IV)-O-N-Phase. Sämtliche Synthesemethoden erzeugen bei langen Reaktionszeiten über Verbindungen des Typs Zr^(III / IV)-O-N die thermodynamisch stabile Verbindung ZrN (Syntheseweg C und D).

Mit elementarem Zr als Edukt erhält man mit Plasmamethoden in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre Zr^(III / IV)-O-N-Phasen (Syntheseweg C') bzw. ZrN (Syntheseweg D').

Rotbraunes Zr_3N_4 ist nur unter extremen Bedingungen wie der Ammonolyse von $ZrCl_4$ oder der N_2^+ -Ionenimplantation von ZrN (Syntheseweg E) herstellbar und bildet in äquimolaren Mischungen mit ZrO₂ die hellgelbe γ -Phase (Syntheseweg F).

Die Synthese von Nitridoxiden aus reinem ZrN wurde in der Literatur nicht beschrieben. Die Oxidation von ZrN unter Sauerstoff ist im Vergleich zu den bekannten Synthesemethoden mit T = 600 °C bei deutlich niedrigerer Temperatur möglich. Die Ergebnisse der Vorversuche und die Literaturdaten lassen jedoch keine Aussage zum Reaktionsmechanismus oder der Stöchiometrie des Oxidationsprodukts zu.

Das von Desmaison et al. [52] zur mathematischen Beschreibung des Oxidationsverlaufs von ZrN verwendete Modell einer sich selbst beschleunigenden Reaktion erinnert an die Ergebnisse der Vorversuche zur Oxidation der β "-ZrO₂-Gemische. Sowohl ZrN als auch Nitridoxid zeigen eine Verringerung der mittleren Korngröße während der Reaktion. Folgende Aspekte sind somit in den Versuchen zu klären:

- der Reaktionsmechanismus der ZrN-Oxidation zur Synthese von Nitridoxiden
- Stöchiometrie und Stabilität der gebildeten β-artigen Phasen
- Vergleich mit der Stabilität carbothermisch hergestellter β "-ZrO₂-Gemische

Einen Hinweis auf eine andere mögliche Synthesemethode bei niedriger Temperatur liefert eine Veröffentlichung von Houmes et al. [10]: Bei 700 °C bilden Niob- bzw. Tantaloxide unter fließender NH₃-Atmosphäre in der Gegenwart von Eisenoxiden Nitridoxide. Diese Reaktion verläuft unter der zwischenzeitlichen Bildung von Subnitriden des Eisens (vgl. z. B. [129]). Die Synthese von Nitridoxiden des Zirkoniums auf dem Wege der heterogenen Katalyse wurde in der Literatur noch nicht berichtet. Daher soll die Übertragbarkeit der Methode auf pulverförmiges ZrO₂ im Kontakt mit nanometergroßen Magnetitpartikeln überprüft werden.

4.1.2 Versuche

4.1.2.1: Untersuchung der Oxidation von ZrN mittels Thermogravimetrie (TG)

und Differenzthermoanalyse (DTA)

Bis zu 0,25 g ZrN (99,9% rein; Alfa) wurde in den Korundaufstecktiegel der verwendeten TG-Apparatur gefüllt und 24 Stunden über P_4O_{10} getrocknet. Anschließend wurde der Tiegel gewogen, in die Apparatur eingebracht und 24 Stunden lang mit getrocknetem Sauerstoff (1 sccm; 99,99%) gespült, bevor jede Probe einem digital geregelten Temperaturprogramm ausgesetzt wurde (70 % Schüttungsdichte; Reaktionsparameter s. Tabelle 11).

Abb. 57 gibt die drei beobachteten charakteristischen Umsatzkurven A), B) und C) wieder; im Folgenden auch mit Typ I, Typ II und Typ III bezeichnet:

A) **TYP I:** Bei Reaktionstemperaturen unterhalb 450 °C konnte eine parabolisch verlaufende Zunahme der Probenmasse beobachtet werden, die nach ein bis anderthalb Tagen Reaktionszeit in eine lineare Massezunahme überging. Dies kann als Wechsel von einer diffusionskontrollierten Reaktion zu einer oberflächenkontrollierten Reaktion interpretiert werden. Ein ähnliches Verhalten wurde von Valot et al. [53] für die Oxidation von reinem Zirkonium berichtet. Dieser Typ von Reaktionsverlauf wird dort durch unregelmäßig abplatzende Produktschichten erklärt, die schließlich die Oberflächenkontrolle bedingen.

Bei der Oxidation von ZrN stimmt dies mit der in den Vorversuchen festgestellten Produktmorphologie überein (vgl. S. 69 Tabelle 10).

B) TYP II: Bei Zieltemperaturen ≥ 550 °C stieg die Probemasse während der Aufheizphase mit wachsender Geschwindigkeit an, bis die Reaktion durch einen explosionsartigen Massezuwachs beendet wurde. Die um 20 °C angestiegene Temperaturkurve belegt den exothermen Charakter der Reaktion. Je größer die Menge an ZrN und die Aufheizrate waren, desto niedriger war die Temperatur T_A , bei der der schlagartige Massezuwachs begann (vgl. Nr. 6 - 8 in Tabelle 11).

C) **TYP III:** Die Reaktion der in B) oxidierten Probe zeigt bei höheren Temperaturen während der Aufheizphase einen sigmoiden Anstieg der Masse. Reaktionstemperatur und Verlauf gleichen den Ergebnissen von Walter et al. [55] zur Stabilität der β "-Phase. Die Massezunahme beginnt bei (450 ± 5) °C und ist mit dem Erreichen von (780 ± 5) °C abgeschlossen.

In dem weißen Produkt war röntgendiffraktometrisch keine β -artige Phase mehr nachweisbar. Der Gesamtumsatz von 100 % bestätigt die Stöchiometrie des Edukts (apparativer Fehler ± 1 %).



Abb. 57: Graphische Darstellung der drei charakteristischen TG-Messkurven der ZrN-Oxidation im Sauerstoffstrom
A) TYP I: parabolisch-lineare Messkurve bei der Oxidation T ≤ 450 °C (Probe 4)
B) TYP II: sigmoide/unstete Messkurve bei der Oxidation T ≥ 550 °C (Probe 6)
C) TYP III: sigmoide Messkurve bei der Oxidation des Produkts aus B) (Probe 6)

Tabelle 11:	Reaktionsparameter der thermogravimetrischen Untersuchung der Oxidation von
	ZrN unter getrocknetem Sauerstoff (1sccm) und beobachteter Reaktionsverlauf

Nr.	Einwaage	Heizrate	$T_{\rm Ziel}$	Halte-	Reaktionsverlauf	$T_{\rm A}$ / °C
	<i>m</i> / mg	$(\Delta T/t)$ /	/	zeit /	(vgl. Abb. 57)	$\Delta T_{\rm A} = \pm 5 \ ^{\circ}{\rm C}$
	$\Delta m = \pm 1 \text{mg}$	°C/min	°C	min		(beginnende Massezu-
	Ũ					nahme; vgl. B) TYP II)
1	228	5	400	60	A)	
2	217	10	400	1440	A)	
3	224	10	500	1440	B)	480
4	245	10	450	5500	A)	
5	40	10	450	1440	A)	
6	231	5	500	30	B)	480
		-5	50	0	keine Reaktion	
	231 + 36,5	5	950	0	C)	
7	112	5	600	0	B)	520
8	210	5	470	0	C)	
		2	550		B)	540
		2				



Abb. 58: Schematische Darstellung der makroskopischen Produktmorphologie nach der Oxidation von ZrN in Korundtiegeln mit ortsabhängigem röntgendiffraktometrisch bestimmtem Gehalt an β-artiger Phase in den Oxidationsprodukten (β-artige Phase und m-ZrO₂) sowie charakteristischen Röntgendiffraktogrammen

Die verschiedenen Reaktionsverläufe der ZrN-Oxidation zeigten auch deutliche Unterschiede in der in Abb. 58 schematisch wiedergegebenen makroskopischen Produktmorphologie.

Eine Reaktion des Typs I ging einher mit einem Farbwechsel des ZrN-Pulvers von metallisch goldgelb nach braunschwarz. Im oberen Bereich des Tiegels war der Farbwechsel am deutlichsten und es kam zu leichten Sintereffekten. Bis zu 0,5 mm große, inhomogene, spröde Konglomerate konnten im Gemisch gefunden werden werden. In der Nähe des Tiegelbodens lag lockeres, pulverförmiges Produkt von dunklerer Farbe. Röntgendiffraktogramme dieser Oxidationsprodukte zeigen alle noch Signale des Edukts neben sehr breiten Produktsignalen (β -artige Phase und m-ZrO₂) von geringer Intensität. Je deutlicher der Farbwechsel war, desto schwächer wurden die Eduktsignale und desto höher war der Anteil an β -artige Phase.

Eine Reaktion des Typs II ergab stets deutliche Sintereffekte im Produkt. Es entstand ein großes, hellgraues, inhomogenes Konglomerat, dessen Oberfläche grauschwarz war. Röntgenbeugungsaufnahmen dieses Produkts zeigen keine Eduktsignale mehr. Die Signale des monoklinen ZrO_2 sind intensiv und schmal, was auf eine gute Kristallinität schließen lässt. Die Signale der β -artigen Phase sind breit und von geringer Intensität.

Die in Abb. 58 wiedergegebenen Konzentrationen an β -artiger Phase in Abhängigkeit von der Position innerhalb des Produktgemisches lassen Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf zu.

Bei der Reaktion des Typs I unterliegt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst einer Diffusionskontrolle innerhalb der gebildeten Produktschicht, bis es stellenweise zum Abplatzen von Produktpartikeln kommt (β -artige Phase und m-ZrO₂). Durch Mitreissen von Eduktphase wird die zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert. Die Massezunahme spiegelt nun immer mehr die im zeitlichen Mittel zur Verfügung stehende aktive Oberfläche wieder und wird linear. Innerhalb des Pulvers bildet sich ein Gradient der Sauerstoffaktivität aus und bedingt entsprechend einen Gradienten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zu Beginn der Reaktion des Typs II unterliegt die Reaktionsgeschwindigkeit den bereits genannten Faktoren. Durch ausreichend hohe Aufheizrate, Probentemperatur und freigesetzte Reaktionswärme erreicht die Mitte der Probe eine kritische Temperatur. Sehr gute Beweglichkeit der Anionen in der Produktschicht führt in Kombination mit der Vergrößerung der Eduktkoberfläche zur maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit. Sämtlicher Sauerstoff kann verbraucht werden. Die dabei freigesetzte Reaktionswärme erhöht die Probentemperatur stark, sodass ein immer größerer Anteil des Pulvers entsprechend reagiert. Es entsteht monoklines ZrO_2 als thermodynamisch stabilste Verbindung. Am Rand der Probe kann die freigesetzte Reaktionswärme über die Wand des Korundtiegels und die Gasphase abgeleitet werden, sodass eine grauschwarze Deckschicht mit hohem Gehalt an β -artiger Phase entsteht.

 β -artige Phasen entstehen bei beiden Reaktionsverläufen. Während der Anteil am Produktgemisch bei Reaktionen des Typs I höher ist, sind die Reaktionen des Typs II bereits nach wenigen Minuten beendet und es liegen keine nachweisbaren Mengen an ZrN mehr vor.

Zur differenzthermoanalytischen Untersuchung der ZrN-Oxidation wurden bis zu 0,25 g ZrN in den Korundaufstecktiegel der verwendeten DTA/TG-Apparatur gefüllt. Im differenzthermoanalytischen Betriebsmodus verwendet die vorhandene Anlage eine Tiegelhalterung mit zwei symmetrisch angeordneten Korundtiegeln, wobei der zweite Tiegel mit der gleichen Masse einer Referenz-substanz befüllt wird (hier: Al₂O₃). Eine exotherme oder endotherme Reaktion der Probe wird von der Anlage als Thermospannung zwischen Referenz- und Probentiegel detektiert und digital erfasst. Die integrale Intensität dieses Signals ist direkt proportional zur abgegebenen bzw. aufgenommenen Wärmemenge und lässt sich mit einem geeigneten Standard quantifizieren.



Abb. 59: DTA-Signal von a) reinem ZrO_2 b)einer ZrN-Oxidation des Typs III ($\Delta T/t = 1$ K/min; getr. O_2) sowie c) der unterschiedlichen Bestimmung der integralen Intensität des DTA-Signals der Oxidation durch den Vergleich von a) mit b)

Das in Abb. 59a) dargestellte DTA-Signal des reinen ZrO₂ zeigt, dass sich Probe und Referenz in ihrer Wärmekapazität erheblich unterscheiden. Man erhält ein exothermes DTA-Signal ohne eine beteiligte chemische Reaktion. Die entsprechende Drift der Basislinie muss bei der Bestimmung der integralen Intensität eines DTA-Signals einer Reaktion der Probe berücksichtigt werden. Ein Vergleich mit Abb. 59b) (DTA-Signal einer Oxidation) zeigt, dass die normalerweise linear angenommene Verbindungslinie zwischen Start- und Endpunkt der Reaktion zu einer kleineren integralen Intensität führt. Um die daraus entstehende Abweichung der Messdaten abschätzen zu können, wurde jeweils Integral A und zum Vergleich die Summe aus Integral A und B bestimmt.



Abb. 60: DTA-Signal und DDTA-Signal einer ZrN-Oxidation des Typs II ($\Delta T/t = 8 \text{ K} / \text{min}$) das Inset zeigt eine Vergößerung des DDTA-Signals zwischen Signal A und D

Asymmetrische und unregelmäßige DTA-Signale deuten auf mehrere überlagerte Teilreaktionen hin. Die zu diesen Teilreaktion zugehörigen Temperaturwerte lassen sich sehr viel einfacher in der ersten Ableitung des DTA-Signals, der DDTA-Kurve erkennen. In Abb. 60 werden im DDTA-Signal einer ZrN-Oxidation des Typs II vier Teilreaktionen deutlich (gekennzeichnet mit A, B, C und D). Teilreaktion D besitzt stark endothermen Charakter. Eine Quantifizierung des DTA-Signals ist daher wenig sinnvoll. Die integralen DTA-Signalintensitäten können nur für qualitative, vergleichende Aussagen verwendet werden. Um gut vergleichbare differenzthermoanalytische Daten zu erhalten. wurde nur die Aufheizgeschwindigkeit als Reaktionsparameter variiert. Von Interesse ist der Übergang der Reaktion des Typs I zur Reaktion des Typs II. Daher wurde die Menge an Edukt mit 210 mg etwas erniedrigt, um den Temperaturpunkt der Unstetigkeit zu höheren Werten zu verschieben (vgl. Probe 6 und 7 der TG-Untersuchung). Praktische Vorgehensweise und Gasatmosphäre entsprachen der thermogravimetrischen Untersuchung. Nach der Reaktion wurde das Produkt im Achatmörser homogenisiert und der Gehalt an β-artiger Phase röntgendiffraktometrisch bestimmt.

Reaktions-												
para	meter	Г	rG - Ergebnisse		DTA - Ergebnisse		DTA - Ergebnisse			XRD	ТҮР	
Heiz- rate	Masse v und F	on Edukt Temperaturen für rodukt beginnende, maximale und beendete Massezunahme		Temperaturen der im DDTA Signal erkennbaren Reaktionen $(T_{\rm D} \text{ entspricht } T_{\rm ENDE})$		normierte Werte der DTA-Integrale		[β] im Pro- dukt				
	ZrN	Produkt										
$\Delta(T/t)$	т	т	$T_{\rm START}$	$T_{\rm MAX}$	$T_{\rm ENDE}$	$T_{\rm A}$	$T_{\rm B}$	$T_{\rm C}$	А	A + B	[β]	
°C/min	mg	mg	°C	°C	°C	°C	°C	°C	%	%	mol	
		(Umsatz)									%	
1	212 ± 1	250±1 (105±3%)	292 ± 2	560 ± 2	650 ± 2	?	566 ± 2	?	100± 5	100± 5	40 ± 3	III
2	209 ± 1	243 ± 1 (95±3 %)	303 ± 2	540 ± 2	552 ± 2	538 ± 2	554 ± 2	554 ± 2	31± 5	30± 5	12 ± 3	Π
4	211 ± 1	246±1 (96±3%)	325 ± 2	506 ± 2	528 ± 2	502 ± 2	523 ± 2	529 ± 2	23± 5	27± 5	18 ± 3	Π
8	212±1	246±1 (93±3%)	340 ± 2	479 ± 2	527 ± 2	477 ± 2	513 ± 2	525 ± 2	35± 5	21± 5	14 ± 3	ΙΙ

Tabelle 12: Ergebnisse der DTA/TG-Untersuchung der Oxidation von ZrN im Sauerstoffstrom und Gehalt an β-artiger Phase im entsprechenden Oxidationsprodukt

Die thermogravimetrisch bestimmte Temperatur T_{START} zeigt mit ansteigender Aufheizrate eine größer werdende Hysterese, was ein Hinweis auf einen beteiligten kooperativen Strukturwechsel ist (vgl. 2.1.3 S. 8). Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit zunehmender Aufheiz-rate bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Gleiches gilt für die Teilreaktionen A, B und C. Bemerkenswert ist das Reaktionsverhalten bei einer Aufheizrate von 1 °C / min. Im Gegensatz zu allen anderen Proben kam es hier nicht zur schlagartigen Massezunahme. Der Gesamtumsatz betrug 105 %, und in der DTA-Kurve ist nur eine exotherme Reaktion bei T = 566 °C erkennbar (vgl. DTA-Kurve in Abb. 59 S.78). Die Zunahme der Probemasse zeigt entsprechend einer Reaktion des Typs III (vgl. Abb. 57 S.75) in Abhängigkeit von der Zeit einen sigmoiden Verlauf ohne erkennbare Unstetigkeit. Dies stimmt mit dem in der Literatur erwähnten Modell einer sich selbst beschleunigenden Reaktion überein [52].

Die Massezunahme von 105 % korelliert mit dem von Wiame et al. [124] berichteten Phänomen des im Kristallverband verbleibenden Stickstoffs, der teilweise molekular (N₂), teilweise in Baugruppen des Typs $Zr^{(IV)}-N=N-Zr^{(IV)}$ mit assoziierten O²⁻-Ionen vorliegt. Um dies näher zu untersuchen wurden 207 mg ZrN mit $\Delta(T/t) = 1$ °C/min bei 550 °C oxidiert, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend mit $\Delta(T/t) = 8$ °C / min auf 800 °C erwärmt (1 sccm getr. O₂).



Abb. 61: DTA / TG - Untersuchung eines zuvor mit 1 °C / min bis 550 °C in getrocknetem Sauerstoff oxidierten ZrN-Pulvers (8 °C / min; bis 800 °C; 1 sccm getr. O₂)

Bestimmung des Stickstoffgehalts (Heißgasextraktion) des Produkts der ZrN-Oxidation ergibt eine Zusammensetzung von $Zr_1N_{(0,15 \pm 0,01)}O_{(1,95 \pm 0,04)}$, was die Hypothese von in der Struktur vorhandenen hypovalenten Stickstoffspezies stützt. Die in Abb. 61 wiedergegebenen DTA/TG-Daten veranschaulichen, wie dieses weiße Gemisch (60 % ZrO₂, 40 % β-artige Phase) in einem endothermen Prozess an Masse verliert. Dabei sinkt der Gehalt an β-artiger Phase auf 34 %. Die integralen DTA-Peakintensitäten der Reaktionen des Typs II (s. Tab. 12) belegen den stark endothermen Charakter der Teilreaktion D: Es wurde nur ein Drittel der Wärmemenge der Reaktion, die bei einer Aufheizrate von 1 °C/min stattfand, freigesetzt. Dies mit dem endothermen Zerfall von hypovalenten Stickstoffspezies wie Zr^(IV)-N=N-Zr^(IV)-Einheiten zu erklären, ist nicht zulässig. Die betrachteten Reaktionen erreichten maximal einen Umsatz von 96 %, und die Produkte waren stets grau, was ein Hinweis auf Verbindungen des Typs Zr^(III)-Zr^(IV)-O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾ ist. Außerdem verläuft die in Abb. 61 charakterisierte Reaktion über 1,5 h hinweg schwach endotherm, während Teilreaktion D in der DDTA-Kurve (s. Abb. 60) durch ein intensives, stark endothermes Signal von kurzer Dauer (einige Minuten) gekennzeichnet ist.

Wiame et al.[124] berichten von massenspektrometrisch nachgewiesenen Stickstoffoxiden, die während der Oxidation von ZrN frei werden ($\Delta T/t = 5$ °C/min; Reaktion des Typs III; 5/95 O₂/He-Gemisch). NO und N₂O machen dabei die Hälfte der gasförmigen Oxidationsprodukte aus. Teilreaktion D lässt sich mit dem Entstehen von Stickstoffoxiden erklären. Die mit dem rapiden Massezuwachs verbundene Wärmeabgabe verlief explosionsartig und machte das Entstehen von endothermen Verbindungen in unmittelbarer Umgebung der Reaktionsfront möglich, wie Vergleichsmessungen von Sazama et al.[196] bestätigen.

Der rasterelektronenmikroskopische Vergleich der verschiedenen Reaktionsprodukte ließ keine Unterschiede zu der in Tabelle 10 (S. 69) wiedergegebenen Produktmorphologie erkennen. Das Abplatzen von Partikeln einer mittleren Größe kann deshalb als strukturchemisch bedingt betrachtet werden und wird auf einen Wechsel der Kristallstruktur zurückgeführt. Die nachgewiesene Hysterese des Reaktionsbeginns ist mit dem martensitischen Charakter des Strukturwechsels (β -artige Phase \rightarrow m-ZrO₂) erklärbar (vgl. 2.1.3 S.8).

Die Untersuchungen von Walter et al.[55] belegen, dass carbothermisch synthetisierte $ZrO_2-\beta^{"}$ -Gemische sowohl einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang innerhalb des Anionengitters als auch einen Wechsel in ihrer Kristallstruktur zeigen. Beide unterliegen ob ihres kooperativen Charakters einer Hysterese. Während der Ordnungs-Unordnungs-Übergang mit 965 °C / 949 °C eine Hysterese von $\Delta T = \pm 16$ °C zeigte, war der Effekt während des Wechsels der Kristallstruktur mit $\Delta T = \pm 122$ °C sehr viel deutlicher (1115 °C / 993 °C; ($\Delta T/t$) = 5 °C/min).

Da die mittlere Korngröße der in den Vorversuchen oxidierten β "-ZrO₂-Gemischen während der Reaktion abnahm, liegt die Vermutung nahe, dass sich ZrN und ZrO₂- β "-Gemische in ihrem Oxidationsverhalten stark ähneln. Dies wird im Folgenden untersucht.

4.1.2.2: Untersuchung der Oxidation von β " / ZrO₂ Gemischen mittels Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermonalyse (DTA)

Die Probenpräparation wurde entsprechend der auf S. 74 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Von jedem der carbothermisch synthetisierten β "-ZrO₂-Gemische (s. Tabelle 7 S. 63) wurden etwa 0,5 g mit einer Aufheizrate von 8 °C/min unter getrocknetem Sauerstoff bis auf 1000 °C erhitzt und dann mit der gleichen Geschwindigkeit wieder abgekühlt. Der Gehalt an rhomboedrischer-Phase wurde nach der Reaktion röntgendiffraktometrisch überprüft.



Abb. 62: TG-Kurven für die Oxidation verschiedener ZrO_2 - β "-Proben (S. Tabelle 13 S. 84)

Die in Abb. 62 wiedergegebenen thermogravimetrischen Messdaten beschreiben für sämtliche ZrO_2 - β "-Proben ähnliche Reaktionsverläufe. Bei (334 ±5) °C setzt die Oxidation der Nitridoxide ein. Der damit verbundene Anstieg der Probemasse verläuft sigmoid, bis die Reaktion bei (787 ± 5) °C beendet ist.

Ähnliche Experimente von Walter et al.[55] ergaben mit einer Aufheizrate von 5 °C/min bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) = 0,001$ bar (fließende Stickstoffatmosphäre) den gleichen Wert für das Ende der beobachteteten Reaktion, während der Beginn der Masseänderung mit (450 ± 5) °C erst bei sehr viel höheren Temperaturen festgestellt wurde.

Nr.	N-freies Oxid	N-haltiges Edukt	Oxidations	Edukt		
		-	-produkt	Einwaage	Massend	theoret.
			_	_	ifferenz	Umsatz
	Zusammensetzung	Gehalt an β "-Phase	Gehalt an			
	vor der Nitridierung	nach Nitridierung	β-artiger			
			Phase			
		mol%	mol%	mg	mg	%
0	ZrO_2	23 ± 1	8 ± 1	556 ± 1	$5,5 \pm 0,1$	108 ± 3
1	$Zr_{0,999}Y_{0,001}O_{1,9995}$	25 ± 1	8 ± 1	556 ± 1	5,6±0,1	100 ± 3
2	$Zr_{0,998}Y_{0,002}O_{1,999}$	43 ± 1	13 ± 1	521 ± 1	6,8±0,1	76±3
3	$Zr_{0,995}Y_{0,005}O_{1,9975}$	47 ± 1	21 ± 1	662 ± 1	8,7±0,1	$\overline{70\pm 3}$
4	Zr _{0,99} Y _{0,01} O _{1,995}	55 ± 1	21 ± 1	618 ± 1	8,1±0,1	60 ± 3

Tabelle 13: Einwaage, Massezunahme, Umsatz und Gehalt an β "-Phase bei der DTA/TG-Untersuchung von ZrO₂- β "-Gemischen (1 sccm getr. O₂; 8 °C/min; T_{MAX} = 1000 °C)

Alle Reaktionsprodukte waren weiß und nicht zusammengesintert. Der gravimetrisch bestimmte Umsatzgrad von 108% bei Mischung 0 kann unter Berücksichtigung der verbleibenden β -artigen Phase analog zu den Ergebnissen der ZrN-Oxidation erklärt werden. Auch hier verblieb ein Teil des Stickstoffs in den Kristallen und stabilisierte die rhomboedrische Metrik. Auch der Restgehalt von 8 mol% β -artiger Phase im Oxidationsprodukt von Mischung 1 bei 100% Umsatz wird unter Annahme dieses Effekts erklärbar.

Bei den Mischungen 2 und 3 wurde mehr β -artige Phase im Produkt nachgewiesen, als entsprechend der Massedifferenz zu erwarten war. Im Kristall verbliebener Stickstoff kann auch hier nicht ausgeschlossen werden.

Erst das Ergebnis der Oxidation von Mischung Nr. 4 zeigt in sich konsistente Werte. Der röntgendiffraktometrisch bestimmte Gehalt an β -artiger Phase korrelliert mit der Massedifferenz und dem Umsatzgrad. Die Zusammensetzung der β -artigen Phase im Oxidationsprodukt entspricht daher der Zusammensetzung der β "-Phase (Zr₇O_{9,2}N_{3,2}) des Edukts.

Da die Mischungen 2 bis 4 ähnliche Konzentrationen an Nitridoxid aufweisen und die übrigen Reaktionsparamter gleich waren, verbleibt die Konzentration an Y^{3+} als entscheidendes Kriterium für das unterschiedliche Reaktionsverhalten. Je höher die Konzentration an Y^{3+} war, desto höher fiel die Menge an stabil im Produkt verbleibenden Nitridanionen aus und desto kleiner war die Menge an zurückgehaltenem Stickstoff.



Abb. 63: Zwei DTA-Kurven der Oxidation der carbothermisch synthetisierten ZrO₂-β"-Gemische 0 und 4 (S. Tabelle 13 S. 84)

Die in Abb. 63 für die Mischungen Nr. 0 und 4 abgebildeten differenzthermoanalytischen Daten zeigen die wesentlichen Merkmale des Reaktionsverlaufs aller β "-ZrO₂-Gemische. Ein mit einem exothermen Prozess assoziiertes Minimum findet sich stets bei (716 ± 5) °C, ein Maximum mit endothermem Charakter bei (825 ± 5) °C. Die den Mischungen 1 bis 3 zugehörigen Graphen verlaufen zwischen den beiden abgebildeten Datenreihen. Die integralen Intensitäten der DTA-Signale der Reaktion sind innerhalb der relativen Genauigkeit von ± 5% gleich groß.

Das im Bereich der Abkühlphase auftretende schwach exotherme Signal kann dem von D. Walter et al.[55] nachgewiesenen Ordnungs-Unordnungs-Übergang zugeordnet werden. Ausgehend von 257 °C (Mischung 0) verschiebt sich die Temperatur dieses Übergangs über 245 °C (Mischung 1) nach 162 °C (Mischung 2), um schließlich mit 628 °C (Mischung 3) und 431 °C (Mischung 4) bei sehr viel höheren Temperaturen zu erscheinen.

Die ausgeprägte Hysterese der Mischungen 1 und 2 des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs ist mit steigendem Stickstoffgehalt erklärbar, da die Nitridanionen geordnete Assoziate mit den Leerstellen im Anionengitter bevorzugen [4,16]. Höhere Konzentrationen an Y^{3+} erzeugen hingegen schwach assoziierte Leerstellen im Anionengitter, die der Hysterese entgegenwirken. Deshalb ist eine minimale Hysterese bei Mischung 4 zu erwarten. Die minimale Hysterese bei Mischung 3 weist auf eine unregelmäßige Anordnung von Y^{3+} , N^{3-} und $V_0^{\bullet\bullet}$ innerhalb der Gemische hin (vgl. 2.2.1 S. 28-29).





Abb. 64: Richardson-Diagramm zur Stabilität verschiedener Mononitride nach King [3]

Wie Abb. 64 lehrt, bildet Eisen unter NH₃-Atmosphäre ab T > 800 K die Eisennitride Fe₈N und Fe₄N. Houmes et al.[10] führen die Bildung von Tantalnitridoxiden in Gemischen von Eisen- und Tantaloxiden unter fließender NH₃-Atmosphäre auf das Entstehen von Eisennitriden zurück. Um die Übertragbarkeit dieser Synthese auf die Nitridoxide des Zirkoniums zu überprüfen, muss die Reaktion bei Temperaturen oberhalb von 800 K durchgeführt werden, damit die benötigten Eisennitride entstehen. Als Reaktionstemperatur wurde deshalb 1173 K = 900 °C gewählt. Als Eisenoxid wurden zwei von J. Huber[195] hergestellte Magnetitpulver (Fe₃O₄) mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich verwendet, die nach einer modifizierten Methode von Schwertmann[197] in einem Sol-Gel-Prozess synthetisiert worden waren. Die Magnetitsorten zeigen identische Partikelgrößenverteilung und Röntgendiffraktogramme. Sie unterschieden sich nur in der Wahl des zur Synthese verwendeten Oxidationsmittels (NaNO₃ bzw. KNO₃). Variierte Mengen des Eisenoxids (s. Tabelle 14) wurden zusammen mit pulverförmigem ZrO₂ (99% rein; Merck) in einseitig offene Quarzglasampullen (r = 0,7 cm; l = 15 cm) gefüllt, so dass die Oxide in separaten Schichten übereinander lagen. Die befüllten Ampullen wurden gleichzeitig in dem Quarzrohr eines horizontalen Ofens unter fließender Ammoniakatmosphäre ($p(NH_3) = 1$ bar; 1sccm) innerhalb von zwei Stunden auf 900 °C erhitzt, nach 7 Stunden Reaktionszeit mit der gleichen Geschwindigkeit abgekühlt und entnommen.

Tabelle 14: Angesetzte Gemische zur Synthese von Nitridoxiden des Zirkoniums aus dem Oxid unter fließender Ammoniakatmosphäre bei 900 °C

unter									
Nr.	<i>m</i> (ZrO ₂) / g	<i>m</i> (Fe ₃ O ₄) ('K-Magnetit') / g	m (Fe ₃ O ₄) ('Na-Magnetit') / g						
	$\Delta m = \pm 0.1 \text{ g}$	$\Delta m = \pm 0.1 \text{ g}$	$\Delta m = \pm 0.1 \text{ g}$						
1	8,4	0							
2	8,3	0,1							
3	8,5	0,2							
4	6,1	0,4							
5	7,3	0,8							
6	5,7	1,6							
7	4,9	2,2							
8		2							
9	5,3		1						
10			1						



Abb.65: Lichtmikroskopische Aufnahme der Ampulle 9 (50fache Vergrößerung) nach der Reaktion; der rote Pfeil markiert eine Stelle, an der die Ampullenwand angegriffen ist

Nach der Reaktion wiesen die ZrO₂-Pulver in unmittelbarer Nähe des Eisenoxids eine dunkelgraue Farbe auf. Die Ampullen Nummer 9 und 10 waren in der Nähe des Magnetits deutlich angegriffen (vgl. Abb. 65), während alle anderen Ampullen unversehrt waren. Trotz des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens ließen die beiden verwendeten Eisenoxide farblich keinerlei Unterschiede oder Veränderungen erkennen.



REM: Magnetitpulver vor der Reaktion

REM: ZrO₂ vor der Reaktion

REM: ZrO₂ nach der Reaktion



LMr: nitridierter K-Magnetit (100fach)



REM: nitridierter K-Magnetit



REM: nitridierter K-Magnetit



LMr: nitridierter Na-Magnetit (100fach)

REM: nitridierter Na-Magnetit

REM: nitridierter Na-Magnetit

Abb. 66: Lichtmikroskopische (LMr) und rasterelektronenmikroskopische (REM) Charakterisierung der Reaktionsprodukte der Nitridierung von Fe_3O_4/ZrO_2 -Gemischen im Ammoniakstrom (900 °C; 7h)

Die graue Farbe des ZrO_2 kann im Vergleich der REM-Bilder des Oxids (vgl. Abb. 66) auf ein oberflächlich abgeschiedenes, röntgenamorphes Reaktionsprodukt zurückgeführt werden. Eine strukturchemische Veränderung des ZrO_2 wurde in Röntgendiffraktogrammen nicht sichtbar.

Eine Aufnahme von N³⁻, Fe²⁺ (vgl. [46, 48, 99]) oder auch Si⁴⁺ (vgl. [34, 64]) in das ZrO₂ kann daher ausgeschlossen werden. ZrO₂ ging unverändert aus der Reaktion hervor.

Im Gegensatz dazu zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Eisenoxide nach der Reaktion eine radikal veränderte Morphologie. Während eine Magnetitsorte schwarze, metallisch farblose und goldgelbe Partikel erkennen lässt, besteht die andere aus metallisch farblos glänzenden Konglomeraten kleiner Kristallite. Die von beiden Produkten erstellten REM-Aufnahmen belegen die erhöhte Reaktivität und erniedrigte Sintertemperatur der verwendeten Fe₃O₄-Nanopartikel. Die mikroskopischen Strukturen ähneln Korallen bzw. Schwämmen und sind durch die zeitgleichen Sinter-, Reduktions- und Nitridierungsprozesse entstanden.



Abb. 67: Röntgendiffraktogramme der beiden verendeten Magnetitsorten nach der Nitridierung im Vergleich mit Literaturdaten

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Houmes et al[10] können in den Röntgendiffraktogrammen der nitridierten Magnetitsorten neben den Signalen verschiedener Eisennitride keine Signale von Eisenoxiden mehr gefunden werden. Der in Abb. 67 wiedergegebene Vergleich mit Ergebnissen von Niederdrenk et al.[67] zeigt, dass durch reaktives Magnetron-Sputtern hergestellte Eisennitride eine sehr ähnliche Kristallstruktur und Produktverteilung aufweisen. Außerdem wird auch hier die höhere Reaktivität von Na-Magnetit deutlich: Niederdrenk et al.[67] benötigen für ein ähnliches Produktgemisch eine 130 °C höhere Reaktionstemperatur.

4.1.2.4: Zusammenfassung und Fazit

Die Reaktion von Oxiden bei 900 °C unter Ammoniakatmosphäre mit Fe₃O₄-Nanopartikeln als Katalysator ist für die Synthese von Verbindungen des Systems Zr-O-N ungeeignet. Nitridierte Eisenverbindungen sind wegen besserer Korrosionsbeständigkeit, größeren Magnetisierbarkeit und erhöhter Härte technisch interessant (vgl. [63, 65-67]). Die in diesem Experiment synthetisierten Eisennitride besaßen eine markante Produktmorphologie und belegen die erhöhte und deutlich unterschiedliche Reaktivität der verwendeten Fe₃O₄-Nanopartikel.

Die Synthese von Gemischen aus m- ZrO_2 und β -artigen Nitridoxiden aus Nitridoxiden des Typs $Zr^{(III)}$ -O-N mit Kochsalzstruktur durch Oxidation mit Sauerstoff gelang. Dieser Syntheseweg wurde in der Literatur noch nicht beschrieben.

Reines ZrN zeigt während der Oxidation in Abhängigkeit von Oberfläche, Sauerstoffpartialdruck und Temperatur eines der drei folgenden Oxidationsverhalten:

- a) diffusionskontrollierter Reaktionsverlauf, der in ein oberflächenkontrolliertes Verhalten mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit übergeht
- b) sich selbst beschleunigender Reaktionsverlauf, der durch eine sigmoide Umsatzkurve gekennzeichnet ist
- stetig beschleunigende Reaktion, die bei Erreichen einer Grenztemperatur explosionsartig mit maximal möglicher Geschwindigkeit endet

Ähnliches Reaktionsverhalten findet sich im Bereich der Metallkorrosion (vgl. [53, 54, 57; 72; 125]).

Die ZrN-Oxidation bei kleiner Eduktoberfläche, niedriger Temperatur und geringer Sauerstoffaktivität ergibt mit dem Reaktionsverhalten a) bzw. b) neben ZrO₂ eine weiße Verbindung des Typs $Zr^{(IV)}-O^{(-2)}-N^{(-3+\delta)}$ ($\delta \approx 1,5$), die bei Erwärmen auf $T \ge 600$ °C in einer endothermen Reaktion N₂ abgibt und ZrO₂ bildet. In der Literatur wird die nichtstöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen des Typs $Zr^{(IV)}O^{(-2)}N^{(-3+\delta)}$ durch hypovalente, anionische Stickstoffspezies erklärt[124]. Diese Baugruppen stören die Symmetrie der Kristallstruktur und verursachen in den Röntgendiffraktogrammen schwache, breite Signale. Mit sinkender Konzentration an nichtstöchiometrischen Stickstoffanionen erhöht sich die Kristallinität bei gleich bleibender Kristallmorphologie, was für eine Verteilung der Stickstoffspezies innerhalb der Kristalle spricht. Die ZrN-Oxidation bei großer Eduktoberfläche, erhöhter Temperatur und hoher Sauerstoffaktivität

ergibt mit dem Reaktionsverhalten c) neben endothermen, gasförmigen Verbindungen des Typs N_xO_y graues $Zr^{(IV)}-Zr^{(III)}-O^{(-2)}V_0^{\bullet\bullet}$ und eine graue Verbindung des Typs $Zr^{(IV)}-Zr^{(III)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}-V_0^{\bullet\bullet}$. Diese Produkte zeigen eine ungestörte Kristallstruktur, die in intensiven, schmalen Signalen in Röntgenbeugungsaufnahmen sichtbar wird. Die Oxidation der so hergestellten Verbindung des Typs $Zr^{(IV)}-Zr^{(III)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}-V_0^{\bullet\bullet}$ stimmt bei gleicher Aufheizrate in Reaktionsverhalten und charakteristischen Temperaturwerten mit der von Walter et al.[55] durchgeführten Oxidation von β "-ZrO₂-Gemischen überein.

Das Oxidationsverhalten von β "-ZrO₂-Gemischen lässt sich mit dem erwähnten selbst beschleunigenden Reaktionsverlauf beschreiben. Im Unterschied zur ZrN-Oxidation zeigen die untersuchten Gemische keine Hysterese des Reaktionsbeginns. Ein Strukturwechsel mit kooperativem Charakter ist hier nicht geschwindigkeitsbestimmend. Bei höheren Aufheizraten setzte die Reaktion im Vergleich mit Daten von Walter et al.[55] bei niedrigeren Temperaturen ein, zeigte aber in jedem Fall ab etwa 800 °C Massekonstanz. Bei langsamen Temperatur-wechseln war reines ZrO₂ das Produkt. Der schnelle Temperaturwechsel geht mit einem erhöhten Anteil an Verbindungen des Typs Zr^(IV)O⁽⁻²⁾N^(-3+ δ) im Produkt einher. Diese Verbindungsklasse ist daher zwischen 800°C und 1000 °C stabil. Ab einer Y₂O₃-Konzentration von 0,5 mol% wurde nur noch eine Verbindung des Typs Zr^(IV)Y^(III)O⁽⁻²⁾N⁽⁻³⁾ gefunden.

Berücksichtigt man die Ergebnisse der Versuche zur ZrN-Oxidation, können folgende Aussagen zur Synthese und Stabilität der untersuchten Nitridoxide gemacht werden:

- Die durch den Einbau von N³-Ionen erzeugten Leerstellen im Anionengitter reichen f
 ür eine Stabilisierung der nitridoxidischen Phase bei erh
 öhter Temperatur nicht aus.
- Bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C stabilisiert sich das System durch hypovalente Stickstoffspezies und es entstehen weiße Verbindungen.
- 3) Bei deutlich höheren Temperaturen können $V_0^{\bullet \bullet}$ über Zr^{3+} -Ionen erzeugt werden, und es entstehen graue Verbindungen des Typs $Zr^{(IV)}-Zr^{(III)}-O^{(-2)}-N_0^{(-3)}-V_0^{\bullet \bullet}$.
- 4) Die Konzentration an zusätzlich benötigten Leerstellen ist ≤ 0.5 mol%.
- 5) Die gebildeten, weißen nitridoxidischen Phasen waren unter reinem Sauerstoff zwischen 800 °C und 1000 °C über einen Zeitraum von ca. einer Stunde stabil.

Bei Raumtemperatur sind die Nitridoxide des Zirkoniums daher alle metatstabile Phasen. Ein Erwärmen des Nitridoxids bis zu der Temperatur, bei der es stabil vorliegt, ist immer mit dem Verlust von Stickstoff durch Oxidation unter Bersten der betroffenen Kristallite verbunden. Undotierte Nitridoxide bilden dabei durch hypovalente Stickstoffspezies stabilisierte Strukturen aus, die zwischen 400 °C und 800 °C unter endothermer Stickstoffabgabe zerfallen.

Die Tatsache, dass eine rhomboedrische Struktur des ZrO_2 durch hypovalente, anionische Stickstoffspezies bis hin zu molekularem Stickstoff (N₂) stabilisiert wird, ist zunächst befremdlich. Holgado et al.[109] berichten jedoch von der Stabilisierung kubischer bzw. tetragonaler Strukturen durch den Einbau von ca. 5 at% Argonatomen in eine Schicht aus undotiertem ZrO_2 (CVD-Prozess unter Ar; Dicke im µm-Bereich). Bei Temperaturen ≥ 500 °C verlässt das Edelgas das Oxid, und die monokline Kristallstruktur entsteht. Das Modell einer Stabilisierung der rhomboedrischen Metrik durch hypovalente Stickstoffspezies bis hin zu molekularem Stickstoff ist daher zulässig und steht im Einklang mit den Versuchsergebnissen.

Mit Y₂O₃ dotierte Nitridoxide unterliegen zwar auch der Oxidation während des Erwärmens, bilden aber keine stabilisierenden, nicht stöchiometrischen Stickstoffspezies aus. Die erhöhte Stabilität eines mit 0,5 mol% Y₂O₃ dotierten Nitridoxids wird durch frühere Arbeiten[34] bestätigt: Unter Argonatmosphäre lag die Gleichgewichtssauerstoffaktivität eines dotierten, carbothermisch synthetisierten Nitridoxids mit 800 °C bei $a(p(O_2)/bar) = 10^{-18}$ eine Größenordnung höher, als die Aktivität über einer undotierten Probe. Allerdings ist das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte weiße Nitridoxid bei 800 °C unter reinem Sauerstoff stabil. Graues und weißes Nitridoxid unterscheiden sich in ihrer Stabilität erheblich. Deshalb muß davon ausgegangen werden, daß es sich bei carbothermisch synthetisierten Nitridoxiden um Verbindungen grauen, des Typs $Zr^{(IV)}$ - $Zr^{(III)}$ - $O^{(-2)}$ - $N^{(-3)}$ - $V_0^{\bullet \bullet}$ handelt.

Durch die Substöchiometrie im Kationengitter ist neben der drastisch veränderten Stabilität auch eine bedeutende Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften zu erwarten. Dieser Aspekt wird im folgenden Teil der Arbeit untersucht.

4.2 Leitfähigkeit und elektronische Struktur der carbothermisch synthetisierten Nitridoxide

4.2.1 Literaturdaten und Vorversuche

4.2.1.1 Untersuchung von β "-ZrO₂-Proben der Mischung 0 mittels Impedanzspektroskopie

Die Synthese der benötigten Nitridoxide wurde bereits unter 4.1.1.1 (S.62) beschrieben. Die nitridierten Presslinge waren hellgrau und besaßen eine Dichte von $(4 \pm 0,1)$ g·cm⁻³.



Abb. 68: Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach der carbothermischen Nitridierung polierten Presslingsquerschnitte

Jeder Pressling wurde mit einer Diamantsäge in zwei Hälften geteilt. Die Schnittflächen wurden mit Diamantschleifpaste (1 µm, Fa. Fritz Winter, Deutschland) poliert, mit Aceton abgespült, getrocknet und lichtmikroskopisch untersucht. Die in Abb. 68 abgebildeten Aufnahmen geben die an den Schnittflächen optisch erkennbaren Farbmuster wieder. Je niedriger der Anteil an β "-Phase und Y₂O₃, desto deutlicher ist der Unterschied zwischen hell- und dunkelgrauen Arealen. Die Mischung 0 mit dem geringsten Anteil an β "-Phase zeigt ein unregelmäßiges Muster aus etwa 1 mm großen, dunkelgrauen Bereichen. Das Muster ähnelt den Phasenverteilungen von Legierungen nach einer spinodalen Entmischung während der Abkühlphase[71]. Ein ähnliches Phänomen wird von Chung[28] und Lerch[16] beschrieben: Nach der carbothermischen Synthese von Nitridoxiden mit dichten ZrO₂-Presslingen findet sich am Presslingsrand ein Bereich paralleler, kolumnarer, radial nach außen gerichteter Kristallite (β "-Phase und m-ZrO₂). Dies gleicht wiederum den Erstarrungssturkturen an den Rändern von Metallgussblocklegierungen[127]. Es war zu klären, ob solche erkennbaren makroskopischen Strukturen die Verteilung von β "-Phase widerspiegeln. Es wurden 1mm dicke Scheiben von den Presslingen abgetrennt, in Polystyrolharz eingegossen (SCANDIA 9109 der Fa. Scandiplast Deutschland), mit Diamantschleifpaste poliert (1 μ m, Fa. Fritz Winter, Deutschland) und nach dem Bedampfen mit Graphit (EDWARDS Scancoat six der Fa. Edwards England) mit der Elektronenstrahlmikrosonde (s. 3.1.3 S. 52) analysiert.



lichtmikroskopische Aufnahme des untersuchten Probenbereichs (0 = Presslingszentrum)

Ein typisches Ergebnis der Untersuchung gibt Abb.69 am Beispiel der Daten des Presslings Nr. 0 wieder. Es wird kein Zusammenhang zwischen den optisch unterschiedlichen Oberflächenbereichen und den Elementkonzentrationen deutlich. Die Messwerte streuen ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit stark um die eingezeichneten Erwartungswerte. Dies widerspricht der von Herstellerseite angegebenen Genauigkeit der Elementanalyse von ± 1 mol%. Deshalb wurden Messungen am Querschnitt eines nitridierten Einkristalls (4.5 YSZ; Spende von Dr. Lerch) durchgeführt. Dieser war mit einer goldfarbenen (Y)Zr^(III / IV)-O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾-Deckschicht überzogen.

Abb. 69: Wellenlängendispersive Elementanalyse (β"-ZrO₂-Presslings Mischung 0); (8 μm)² Strahlweite;50 Messpunkte; 6 mm Strecke



lichtmikroskopische Aufnahme des untersuchten Probenbereichs (0 = äußerer Rand)

Abb. 70: Wellenlängendispersive Elementanalyse (nitridierter YSZ-Einkristall); (2 µm)² Strahlweite; 18 Messpunkte; 40 µm Strecke

Abb. 70 zeigt, dass Messungen an einkristallinen Proben mit planparalleler Oberfläche in sich konsistente Konzentrationsprofile ergeben. Der bestimmte N^{3-} -gehalt spiegelt deutlich den optisch erkennbaren Übergang von der goldgelben (Y)Zr^(III / IV)-O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾-Randschicht in das Innere des Kristalls wider. Die Konzentrationen von Stickstoff- und Sauerstoffionen weisen die zu erwartende antiproportionale Beziehung auf. Die parallele Drift in den Konzentrationen der Zirkonium- und Yttriumspezies kann mit einem Hafniumgehalt ≤ 1 at% erklärt werden.

Die starken Schwankungen der Messwerte in Abb. 69 sind somit nicht apparativ bedingt. Deshalb wurde die Oberflächenmorphologie der Proben näher untersucht.



Abb. 71: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des polierten Presslingsquerschnitts einer Probe der Mischung 0

Die Querschnitte der Presslinge lassen in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (s. Abb. 71) eine schwammartige Struktur mit untereinander verbundenen Hohlräumen und Kanälen erkennen. Die offene Porosität liegt um 30 %. Isolierte, geschlossene Poren sind selten, zeigen unregelmäßige Form und besitzen eine räumliche Ausdehnung von wenigen Mikrometern. Im Gegensatz dazu zeigen Kanäle und dichte, kristalline Bereiche Größen zwischen 10 μ m und 50 μ m. Die stark streuenden Ergebnisse der wellenlängendispersiven Elementanalyse sind auf den zu breit fokussierten Elektronenstrahl zurückzuführen. Bei einer bestrahlten Fläche von (8 μ m)² fällt der Strahl teilweise auf unebene Probebereiche. Unebene Probebereiche und unregelmäßige charakteristische Röntgenstrahlung verfälschen die Messwerte, was zu chemisch nicht sinnvollen stöchiometrischen Aussagen führt (z. B. Zr₁O_{2,2}).

Punktanalysen von ebenen Probebereichen mit einem auf $(1 \ \mu m)^2$ fokussierten Elektronenstrahl führten zu sinnvollen quantitativen Werten. Für eine Aussage über die Verteilung der β "-Phase innnerhalb der polykristallinen Struktur reichte die Ortsauflösung der Methode jedoch nicht aus.

Die optisch erkennbaren, dunkelgrauen Muster der synthetisierten Nitridoxide stehen nicht in Zusammenhang mit der lokalen Konzentration an β "-Phase. Die wellenlängendispersive Elementanalyse zeigt, dass die kristallographischen Domänen der β "-Phase eine räumliche Ausdehnung $\leq 1 \ \mu m$ besitzen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Abschnitts 4.1.1 können die grauen Muster mit einer erhöhten Konzentration an Zr^{3+} erklärt werden. Die Konzentration beträgt weniger als 1 mol% und liegt damit innerhalb des Fehlers der wellenlängendispersiven Elementanalyse. Mit erhöhter Konzentration an Y^{3+} -Ionen nimmt die Konzentration an Zr^{3+} ab, und farblich unterschiedliche Bereiche sind nicht mehr erkennbar.

Die schwammartige Morphologie der Proben ist auf die zur Synthese verwandten submikrometergroßen ZrO₂-Partikel zurückzuführen, die ein ungewöhnliches Sinterverhalten zeigen (vgl. [45]).

Von den nitridierten Presslingen wurden Tabletten mit einer Dicke von 3,5mm abgetrennt und in 4 quadratische Teilstücke (5mm × 5mm) zersägt. Die Flächen der hergestellten Quader wurden poliert (1 µm Diamantschleifpaste) und die Proben mit Aceton gereinigt. Anschließend wurden die Kanten mit einem Polystyrolschutzlack versiegelt und die Flächen in einer Sputteranlage (Fa. Edwards, Eng-land) mit Pt beschichtet (0,2 µm). Der Schutzlack wurde mit Aceton abgelöst und die Proben wurden im Ultraschallbad gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und über (P₄O₁₀-Trockenmittel der Fa. Merck, Deutschland) Sicapent getrocknet. Mit einer Mikrometerschraube wurden die Probengeometrien nachgemessen. Vor dem Einsetzen einer Probe in die Messzelle des Impedanzanalysators wurden passende Elektroden aus Platinblech (0,05 mm; 99,99 % rein) zugeschnitten und an den Platinleitungen angeschweißt. Die verwendete Anlage wurde zuvor mit einer Y₂O₃-dotierten Einkristallscheibe (9,5 mol% Y₂O₃; nicht orientiert) getestet und kalibiriert (s. 3.5.3 S. 60).

Eine Probe der Mischung 0 wurde bei $p(O_2) = 0,001$ bar (fließende Ar-Atmosphäre) in Schritten von 50°C ausgehend von 300 °C auf 900 °C erwärmt. Die Impedanz ($\omega = 5$ Hz bis 10 MHz) wurde jeweils nach dem Erreichen konstanter Temperatur bestimmt.



Abb. 72: Nyquist-Plots der Messdaten der Probe 1 (23 mol% β "-Phase; Mischung 0) ; $p(O_2) = 0,001$ bar (fließende Argonatmosphäre); die Pfeile weisen in Richtung ansteigender Frequenz

Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Abschnitt 4.1 war Folgendes zu erwarten: Eine deutliche Änderung der elektrochemischen Eigenschaften zwischen 300 °C und 400 °C, da in diesem Temperaturbereich die Oxidation einsetzt. Ab etwa 800 °C sollte eine stabile, weiße Verbindung des Typs $Zr^{(IV)}N^{(-3+\delta)}O^{(-2)}$ vorliegen, die während der Abkühlphase zwischen 800 °C und 300 °C unter Stickstoffabgabe zerfällt.

Die graphische Darstellung der gewonnenen Messdaten erfolgt im Nyquist-Plot. Eine Messung der frisch eingesetzten Probe bei Raumtemperatur ergab den in Abbildung 72 A erkennbaren Halbkreis. Reine Ionenleiter auf ZrO₂-Basis zeigen bei Raumtemperatur Isolatoreigenschaften und liefern will-kürlich streuende Messwerte. Die hier messbare Leitfähigkeit ist somit von nichtionischer Natur.

Abb. 72 B veranschaulicht, dass der Ohmsche Widerstand der Probe bei 300 °C um etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als bei Raumtemperatur. Die Messwerte weichen mit ansteigender Frequenz zunehmend von der Kreisbahn eines einfachen (R/C)-Modells ab. Oberhalb von 300 °C zeigen die Daten eine nicht interpretierbare Frequenzabhängigkeit, bis eine Temperatur von 750 °C erreicht ist. In Abb. 72 C wird ab 850 °C ein mit zunehmender Temperatur aufweitender Halbkreis erkennbar, was mit einem Anstieg des Ohmschen Widerstands verbunden ist. Die für T = 900 °C wiedergegebenen Messwerte lassen sich graphisch durch zwei Halbkreise und eine Gerade beschreiben. Dies entspricht dem in der Literatur berichteten Verhalten von Y_2O_3 -dotierten polykristallinen ZrO₂-Proben ([143-144]) bei Temperaturen oberhalb von 400 °C. Dort werden die separierten Beiträge der Volumenleitfähigkeit (R/C-Glied), der Korngrenz-leitfähigkeit (R/C-Glied) und einem Elektrodenprozess (konstantes Phasenelement) zugeordnet.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zeigte die Probe Isolatoreigenschaften, willkürlich streuende Messwerte, eine rauhe Oberfläche und war von weißer Farbe.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Probe sind mit dem in Abschnitt 4.1 beobachteten Reaktionsverhalten für $T \ge 300$ °C konsistent. Die einsetzende Oxidation bzw. der Zerfall der Probe führte im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 800 °C zu nicht interpretierbaren Ergebnissen. Die Messung bei Raumtemperatur ergab einen Hinweis auf eine nichtionische Leitfähigkeit, über die in der Literatur keine Aussagen zu finden sind. Daher wurde eine zweite Probe der Mischung 0 ausgehend von 50 °C in Schritten von 20 °C auf 270 °C erwärmt.



Abb. 73: Nyquist-Plots der Messdaten von Mischung 0 (23 mol% β "-Phase) der Probe 2 bei $p(O_2) \approx 0,001$ bar (fließende Argonatmosphäre)



Abb 74: Probenwiderstand als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks nach unterschiedlicher Vorbehandlung (Mischung 0 Probe 2)



Abb. 75: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer goldgelben Ausscheidung von Zr^(III)-O-N auf der Oberfläche von Mischung 0 Probe 2 nach den elektrochemischen Experimenten; die rechte Aufnahme wurde mit gekreuzten Polarisatoren erstellt;

Die im Nyquist-Plot in Abb. 73 graphisch wiedergegebenen Messdaten lassen erkennen, dass der Ohmsche Widerstand der Probe zunächst mit jeder Erhöhung der Temperatur um 40 °C etwa um den Faktor 0,5 kleiner wurde. Dieses aus dem Bereich der Halbleiter bekannte Verhalten bei Temperaturen, die nennenswerte Beiträge von Ionenleitung nicht zulassen, bestätigt die in 4.1.2.4 (S. 92) aufgestellte Schlussfolgerung, daß graue Nitridoxide durch eine Substöchiometrie der Kationen ein deutlich verändertes Leitfähigkeitsverhalten besitzen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unterlag der Probenwiderstand einer deutlichen Hysterese: Er betrug 8 kOhm, was dem Messwert bei T = 190 °C entspricht.

Das beobachtete Abnehmen der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beweist einen aktivierten Leitungsprozess (z. B. Polaron-Leitfähigkeit oder Hopping-Mechanismus). Um zwischen Elektronen- und Lochleitung unterscheiden zu können, wurde der Probenwiderstand unter fließender Stickstoffatmosphäre bei gleichzeitiger Variation des Sauerstoffpartialdrucks bestimmt. Zur Variation des Sauerstoffpartialdrucks wurde das Gas durch ein mit TiN-Pulver (99%; Merck, Deutschland) gefülltes Quarzglasrohr geleitet. Mit Hilfe eines horizontalen Ofens konnte die Temperatur des TiN-Pulvers so geändert werden, dass der Sauerstoffpartialdruck zu- oder abnahm. Zunächst ergab sich die in Abb. 74 A) dargestellte antiproportionale Beziehung zwischen Probenwiderstand und Sauerstoffpartialdruck, was dem Modell einer Oberflächenleitfähigkeit mit Elektronenlöchern als limitierenden Ladungsträgern entspricht (resistiver Gassensor; vgl. 2.2.4). Je mehr Sauerstoff reversibel an der Elektrolytoberfläche adsorbierte, desto größer wurde die Konzentration an Elektronenlöchern und desto niedriger war der Ohmsche Widerstand.

Nachdem die Probe jedoch unter fließender Stickstoffatmosphäre auf 270 °C erhitzt worden war, zeigte sie bei Raumtemperatur die in Abb. 74 B) wiedergegebene Proportionalität zwischen Probenwiderstand und Sauerstoffpartialdruck. Diese Abhängigkeit wurde auch an nicht erwärmten Proben gefunden. Dies entspricht einer durch die Konzentration an Elektronen limitierten Oberflächenleitfähigkeit.

Die lichtmikroskopische Untersuchung der Probe ließ erkennen, dass auf der Oberfläche 0,1mm große, goldgelbe Bereiche entstanden waren (vgl. Abb. 75). Dies gleicht dem von Wendel[175] beschriebenen Phänomen der Ausscheidung von ZrN bei höheren Temperaturen. Diese chemische Reaktion veränderte die Besetzungsdichte der für die elektronische Leitung zur Verfügung stehenden Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Es stellte sich die Frage, welche Energieniveaus durch Elektronen besetzt wurden. Deshalb wurde eine Probe der Mischung 0 auf Photolumineszenz untersucht.

4.2.1.2: Untersuchung einer β "-ZrO₂ -Probe auf Photolumineszenz



Abb.76 Photolumineszenzspektren einer Probe der Mischung 0 bei verschiedenen Temperaturen

Eine Probe der Mischung 0 wurde mit einem Polystyrolkleber an dem Probenhalter der verwendeten Photolumineszenzanlage befestigt und bei Raumtemperatur sowie bei T = 4 K untersucht. Es konnte eine gelbgrüne Lumineszenz mit dem aus der Literatur bekannten, breiten Maximum festgestellt werden (vgl. 2.4.2 S. 47). Bei erniedrigter Temperatur erfährt dieses Maximum eine Rotverschiebung von $\Delta\lambda \approx + 25$ nm, was mit zwei thermisch gekoppelten Zuständen erklärt werden kann. Bei T = 4K traten oberhalb 500 nm Signale deutlich hervor, die den internen Übergängen von Tb³⁺, Ho³⁺ und Eu³⁺ zuzuordnen sind (vgl. Abb. 76). Diese Verunreinigungen sind mittels Photolumineszenz ab einer Konzentration von 10⁶ Atomen pro cm³ nachweisbar (entspricht ca. 10⁻¹⁶ mol%). Während Ionenleitfähigkeit und Leerstellenkonzentration im Anionengitter dadurch unwesentlich verändert werden, bilden Elektronen in substöchiometrischem ZrO₂ mit solchen Verunreinigungen Assoziate, wodurch sich das elektrische Verhalten der Keramik ändert (vgl. [90]). Es mussten somit Messbedingungen gefunden werden, bei denen die Proben stabil waren, damit die Besetzungsdichte der Energieniveaus nicht durch chemische Reaktionen verändert wird.


4.2.1.3 Untersuchung der Probenstabilität mittels Impedanzspektroskopie

Abb. 77: Nyquist-Plot der Messdaten der Probe 0-3 bei Raumtemperatur, Ersatzschaltbild und Ergebnis der Simulation

Das zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens der Proben verwendete Modell ist in Abb. 77 als Ersatzschaltbild abgebildet. Eine entsprechende Simulation liefert die graphisch veranschaulichte Datenreihe, die im Bereich niedriger Frequenzen exakt mit den Messdaten übereinstimmt. Im Bereich hoher Frequenzen wird die fehlende Abschirmung der Platinleitungen der verwendeten Messzelle deutlich. Durch induktive Effekte entsteht ein systematischer Fehler, der mit dem Quadrat der Messfrequenz zunimmt. Der für $\omega = 5$ MHz bestimmte Wert liegt 20% unter dem Wert der Simulation. Im ungünstigsten Fall unterliegt die gesamte Messung sowie der ermittelte Ohmsche Widerstand der Probe diesem Fehler und findet sich entsprechend in der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie wieder. Daher wird der Fehler dieser Werte mit ± 20 % angenommen.



Probe 0-3 50 °C \rightarrow 270 °C ΔT = 20 °C fließende N₂-Atmosphäre (1sccm) $p(O_2) = 10^{-4}$ bar



Probe 0-3 270 °C \rightarrow 50 °C ΔT = 20 °C fließende N₂-Atmosphäre (1sccm) $p(O_2) = 10^{-4}$ bar



Abb. 78: Nyquist-Plots der Probe 0-3 während des Erwärmens bzw. Abkühlens und die ermittelten Ohmschen Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur



Abb. 79: natürlicher Logarithmus der elektr. Leitfähigkeit (Probe 3 Mischung 0) als Funktion der absoluten reziproken Temperatur

Probe 3 der Mischung 0 (s. Abb. 68 S. 93) wurde direkt nach dem kurzfristigen Erwärmen auf 200 °C von 50 °C auf 270 °C erwärmt und anschließend wieder abgekühlt (jeweils in Schritten von 20 °C). Die in Abb. 78 im Nyquist-Plot wiedergegebenen Messdaten liegen im niederfrequenten Bereich eng an den eingezeichneten Halbkreisen an. Erst im Bereich höherer Frequenzen macht sich die Induktivität der Platinleitungen im Sinne zu niedriger imaginärer Anteile bemerkbar. Die aus den Nyquist-Plots gewonnenen Ohmschen Widerstände lassen, in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (vgl. Abb. 78), deutlich die Hysterese des Widerstands zwischen 50 °C und 200 °C erkennen. Oberhalb von 200 °C ist keine Hysterese mehr bemerkbar.

Durch Auftragen der logarithmierten Leitfähigkeit der Probe als Funktion der reziproken, absoluten Temperatur können die Aktivierungsenergien des Leitfähigkeitsprozesses für Erwärmungs- bzw. Abkühlphase bestimmt werden (vgl. Abb. 79). Diese ergeben sich zu $(0,1 \pm 0,02)$ eV für die Erwärmungsphase und $(0,09 \pm 0,02)$ eV für die Abkühlphase.

Vor und nach dem Erwärmen zeigte die Probe eine proportional zum Sauerstoffpartialdruck zunehmende Oberflächenleitfähigkeit. Die Probe ist unter den gewählten Bedingungen stabil.

4.2.1.4 Zusammenfassung

Das carbothermisch synthetisierte β "-ZrO₂-Gemisch zeigte im Temperaturbereich von 50 °C bis 270 °C eine elektronische Leitfähigkeit. Die Annahme einer im Kationengitter substöchiometrischen Verbindung wurde bestätigt. Die graue Farbe der Nitridoxide korrellierte nicht mit der lokalen Konzentration an Nitridanionen. Die Leitfähigkeit nahm entsprechend einem aktivierten Leitfähigkeitsprozess mit steigender Temperatur zu und unterlag während des Abkühlens einer ausgeprägten Hysterese. Durch Ausscheidung von Zr^(III)-O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾-Phasen wurde die Besetzungsdichte von Niveaus innerhalb der Bandlücke verändert, was ein unterschiedlich limitiertes Leitfähigkeitsverhalten zur Folge hatte.

Während der Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C in Bezug auf die Ionenleitung in Nitridoxiden in der Arbeit von Wendel[175] bereits untersucht worden ist, waren Stabilität und Einfluss der Nitridanionen auf das Leitfähigkeitsverhalten unterhalb 300 °C noch nicht Gegenstand der Forschung. Deshalb sollen diese Aspekte in den folgenden Versuchen geklärt werden.

4.2.1.5 Konzeption der Versuchsparameter

Sämtliche Experimente sind unter fließender Stickstoffatmosphäre (1 sccm; getrocknet und über TiN gereinigt; $p(O_2) \le 10^{-5}$ bar) auszuführen. Um durch Hysterese, ZrN-Ausscheidung oder schlechte Elektrodenkontaktierung verfälschte Messwerte zu vermeiden ist wie folgt zu verfahren:

- a) Bestimmen der Abhängigkeit des Widerstands vom Sauerstoffpartialdruck
- b) Erwärmen der Probe auf 200 °C für 30 Minuten und Abkühlen auf Raumtemperatur
- c) Bestimmen der Abhängigkeit des Widerstands vom Sauerstoffpartialdruck
- d) wiederholtes Bestimmen des Widerstands der Probe im Abstand von 24 Stunden, bis der Messwert keine Änderung mehr zeigt
- e) Erwärmen der Probe von 50 °C auf 270 °C und Abkühlen auf 50 °C in Schritten von 20 °C
 (Bei jeweils konstanter Probentemperatur ist die Impedanz zu bestimmen.)
- f) Bestimmen der Abhängigkeit des Widerstands vom Sauerstoffpartialdruck

Um gleiche elektronische Strukturen und damit eine Vergleichbarkeit der Leitfähigkeiten zu gewährleisten müssen die synthetisierten Nitridoxide zuvor auf ihre Photolumineszenz untersucht werden.

4.2.2 Versuche



4.2.2.1 Untersuchung der β "-ZrO₂ -Proben auf Photolumineszenz

Abb. 80: Raumtemperatur-Photolumineszenz der carbothermisch synthetisierten β"-ZrO₂-Gemische 0 bis 4

Alle carbothermisch synthetisierten Nitridoxide zeigen eine gelbgrüne Photolumineszenz. Die den einzelnen Mischungen zugehörigen Spektren in Abb. 80 lassen keine signifikanten Unterschiede erkennen. Das Hauptmaximum liegt stets mit 500 nm im Vergleich zu reinem ZrO_2 im Bereich kleinerer Wellenlängen. Die markierten, überlagerten Maxima bei 551 nm und 564 nm entsprechen internen Übergängen von Tb³⁺, Ho³⁺ oder Eu³⁺. Die schwankende Intensität der Lumineszenz kommt durch die unterschiedlich intensive graue Farbe der Nitridoxide zustande. Je dunkler die untersuchte Stelle, desto stärker wird der zur Anregung verwendete Strahl geschwächt und desto weniger Lumineszenzprozesse sind möglich. Das gleiche Phänomen ist aus dem Bereich der Eu₂O₃-dotierten Nitridoxide des Zirkoniums bekannt[198]. Die relative Intensität der Lumineszenz der Fremdkationen ist gleich. Daher sind die verschiedenen β "-ZrO₂-Gemische ähnlich verunreinigt und ihre elektronische Leitfähigkeit untereinander vergleichbar.

4.2.2.2 Untersuchung verschiedener β "-ZrO₂ - Proben mit variiertem Stickstoff- und Yttriumgehalt mittels Impedanzspektroskopie



Abb. 81: natürlicher Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit der Probe Mischung 3 Nr.1 als Funktion der absoluten reziproken Temperatur ($p(O_2) \approx 10^{-5}$ bar; fließende Stickstoffatmosphäre)

Die Proben wurden wie in der Konzeption (S. 106) beschrieben untersucht. Abb. 81 veranschaulicht exemplarisch das unterschiedliche Leitfähigkeitsverhalten der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis 130 °C nimmt die Leitfähigkeit langsam zu, um dann ab 150 °C deutlich stärker anzusteigen. Außerdem lässt Abb. 81 erkennen, wie Probe 3-1 bei Temperaturen oberhalb 230 °C oxidiert wurde. Die Proben mit einer Y_2O_3 -Dotierung > 0,25 mol% waren ab T > 220 °C nicht stabil. Daher wurde die Messung mit einer Probe der gleichen Mischung bei Messtemperaturen bis 220 °C wiederholt. Dieser Messbereich wurde auch für die Probe 4-1 eingehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Ge-	Probe	[β"]	$[Y_2O_3]$	$E_{\rm A}$ / eV	$E_{\rm A}$ / eV	Zeit, bis				
misch	Nr.	mol%	mol%	$50 ^{\circ}\text{C} < T < 130 ^{\circ}\text{C}$	130 °C < <i>T</i> < 230 °C	R≈konst.				
0 -	3	23 ± 1	0	$0,31 \pm 0,06$	$0,\!42\pm0,\!08$	24 h				
1 -	1	25 ± 1	0,05	$0,12\pm0,02$	$0,21 \pm 0,04$	2d				
2 -	1	43 ± 1	0,1	$0,15 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,06$	2d				
3 -	1	47 ± 1	0,25	$0,24\pm0,05$	$0,\!45 \pm 0,\!09$	oxidiert				
3 -	2	47 ± 1	0,25	$0,08\pm0,02$	$0,16 \pm 0,03$	4d				
4 -	1	55 ± 1	0,5	$0,16 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,07$	4 Wochen				

Tabelle 15: Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Untersuchung der β "-ZrO₂-Gemische

Alle Proben zeigten eine proportionale Beziehung zwischen dem Ohmschen Widerstand und dem Sauerstoffpartialdruck (vgl. Abb. 74 B). Die Oberflächenleitfähigkeit war durch die Konzentration der beteiligten Elektronen bestimmt. Die im Temperaturbereich bis 130 °C ermittelten Aktivierungsenergien liegen mit 0,08 eV bis 0,31 eV in einem Bereich, der einer elektronischen Leitfähigkeit zuzurodnen ist. Die Aktivierungsenergien im Temperaturbereich oberhalb 130 °C bis 230 °C nehmen proportional zum Gehalt an β "-Phase zu. Ab einem Gehalt von über 40 mol% β "-Phase steigt die Aktivierungsenergie relativ zur Aktivierungsenergie bis 130 °C um den Faktor 2 an. Berechnungen von Nicoloso[90] zeigen, daß Elektronen in kubischem YSZ stets mit V₀^{••}

assoziiert vorliegen. Berücksichtigt man, daß N^{3-} -Ionen ebenfalls zur Assoziatbildung mit Anionleerstellen neigen, so kann die hier beobachtete Veränderung der Aktivierungsenergie als ein Aufbrechen von Assoziaten aus e⁻, N^{3-} und $V_0^{\bullet\bullet}$ interpretiert werden.

Die Dauer der Hysterese des Ohmschen Widerstands vergrößert sich proportional zum Yttriumgehalt. Während Probe 0-3 innerhalb von 24 Stunden einen konstanten Widerstand zeigte, benötigte Probe 4-1 vier Wochen. Während dieser Relaxation zeigten die Proben alle Eigenschaften eines resistiven Sauerstoffsensors, wie Abb. 82 am Beispiel der Probe 3-1 verdeutlicht. Antwortzeit und Empfindlichkeit sind bei unterschiedlichen Gasen vergleichbar mit den Werten der Sauerstoffmesszelle. Bei CO₂-Atmosphäre wird eine leichte Querempfindlichkeit deutlich. Ein Sensoreffekt gegenüber Stickstoff kann nicht beobachtet werden.



Abb. 82: Ohmscher Widerstands der Probe 3-1 und Sauerstoffpartialdruck der Gasatmosphäre bei T = 25 °C (oxidierte Probe)

4.2.2.3 Zusammenfassung und Fazit

Die Vermutung, dass es sich bei den grauen, carbothermisch synthetisierten Nitridoxiden des Zirkoniums um Verbindungen des Typs $Zr^{(IV-\delta)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}$ ($0 \le \delta \le 0,04$) handelt, konnte bestätigt werden. Die graue Farbe der untersuchten Nitridoxide war auf die Substöchiometrie der Zr^{4+} -Kationen zurückzuführen und hing nicht mit dem Gehalt an N³⁻-Anionen zusammen. Das in 4.2.1 beobachtete Reaktionsverhalten spiegelte sich in den impedanzspektroskopisch ermittelten elektrochemischen Eigenschaften wider. Bis 200 °C waren die Verbindungen des Typs $Zr^{(IV-\delta)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}$ stabil und glichen in ihren elektrischen Eigenschaften Halbleitern.

Photolumineszenzuntersuchungen wiesen eine breite, entartete Haftstelle um 500 nm und eine Verunreinigung mit Spuren von Tb^{3+} , Ho^{3+} und Eu^{3+} nach. Die Leitungsbandkante lag außerhalb der Anregungsenergie des verwendeten Lasers (3,8 eV).

Die Besetzungsdichte der Energieniveaus innerhalb der Bandlücke wurde durch irreversible Redoxprozesse wie Oberflächenoxidation und Ausscheidung von goldgelbem Zr^(III)-O-N verändert. Dies bewirkte einen nachweisbaren Übergang von Lochleitung zu Elektronenleitung. Die mittels Impedanzspektroskopie gewonnenen Daten erlauben folgende Aussagen:

- 1) Undotierte Nitridoxide des Typs $Zr^{(IV-\delta)}$ -O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾ sind unter Stickstoff ($p(O_2) \le 10^{-3}$ bar) bis 270 °C stabil, mit 0,5 mol% Y₂O₃ dotierte nur bis 230 °C. Oberhalb dieser Grenztemperatur wird die Probenoberfläche von Sauerstoff angegriffen.
- 2) Proportional zum Gehalt an β"-Phase zeigen die Proben ab 150 °C eine deutlich erhöhte Aktivierungsenergie des Leitungsprozesses. Da sowohl Elektronen[90] als auch. Nitridanionen[16] zur Assoziatbildung mit Anionleerstellen neigen, kann dieses Phänomen als Assoziat aus e⁻, N³⁻ und V₀^{••} gedeutet werden, welches erst ab 150 °C aufbricht und zur elektronischen Leitfähigkeit beiträgt. Je höher der Gehalt an Y³⁺-Kationen, desto größer ist die Relaxationszeit der zwischen 200°C und Raumtemperatur messbaren Hysterese der Leitfähigkeit.
- 3) Die untersuchten Nitridoxide eignen sich zur Konstruktion eines resistiven Sauerstoffsensors (50 °C $\leq T \leq 200$ °C). Ein Sensoreffekt gegenüber Stickstoff war nicht messbar.

Das von Probe 0-1 bei T = 900 °C erhaltene Impedanzspektrum (vgl. Nyquist-Plot in Abb. 72C S. 98) zeigt, dass die weißen Nitridoxide des Typs $Zr^{(IV)}-O^{(-2)}-N^{(-3+\delta)}$ bei hohen Temperaturen ionenleitend sind. Unterhalb 800 °C zerfallen diese jedoch unter endothermer Stickstoffabgabe. Deshalb sind sie als Elektrolytmaterial für einen Stickstoffsensor untauglich.

Zur Konstruktion eines amperometrischen oder potentiometrischen Sensors stattdessen graue Verbindungen des Typs $Zr^{(IV-\delta)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}$ zu verwenden, ist ebensowenig sinnvoll. Der mit dem Zerfall einzelner Kristallite verbundene Oxidationsmechanismus macht eine gut leitende Kontaktierung der Elektroden schwierig, und die Neigung zur Reoxidation erfordert das Erwärmen auf Betriebstemperatur unter Hochvakuum oder gereinigtem Stickstoff.

Die notwendige chemische und mechanische Stabilität des Elektrolytmaterials eines Sensors macht eine Kationendotierung zwingend notwendig. Die Versuche haben ergeben, dass geringe Mengen an Y^{3+} auf die Nitridanionen stabilisierend wirken.

Es stellt sich die Frage, ob ein Stickstoffsensor auf Basis einer kationendotierten, handelsüblichen Zirkonoxidkeramik möglich ist. Eine klassische, rein ionenleitende Sauerstoffmesszelle zeigt Stickstoff gegenüber keine Querempfindlichkeit und daher keine messbare Beteiligung des Stickstoffs an der Ionenleitung. Ein potentiometrischer Stickstoffsensor ist so nicht möglich (vgl. Abb. 82 S. 109).

Über einen amperometrischen Stickstoffsensor auf Zirkonoxidbasis wurde in der Literatur noch nicht berichtet. Ein Sensor dieser Art basiert auf dem elektrochemisch erzwungenen Ein- und Ausbau von Stickstoff an einer gasdichten Nitridoxidphase.

Die elektrochemische Nitridierung von kationenstabilisiertem Zirkondioxid wird deshalb im folgenden Abschnitt untersucht.

4.3 Nitridierung von kationendotiertem, kubischem ZrO₂ durch elektrochemische Reduktion

- 4.3.1 Literaturdaten und Vorversuche
- 4.3.1.1 Reduktion von kationendotiertem ZrO2 in einer Zelle

des Typs N₂|Pt|Ag|ME-ZrO₂|Ag|Pt|N₂

Die chemische Synthese der Nitridoxide des Zirkoniums erfordert stark reduzierende Bedingungen, hohe Temperatur und die Gegenwart eines Sauerstoffgetters. Elektrochemische Methoden erlauben das Einstellen stark reduzierender Bedingungen durch das Anlegen einer elektrischen Gleichspannung. Thermodynamisch betrachtet reichen schon einige Volt aus, um kationenstabilisiertes ZrO₂ zum Metall zu reduzieren. Im Versuch zeigen kationenstabilisierte ZrO₂-Einkristalle bei Spannungen bis 100 V einzig eine farbige, substöchiometrische Schicht, die sich langsam von der Kathode ausgehend zur Anode hin ausbreitet. Zellspannungen, die einer Sauerstoffaktivität von 10⁻⁶⁰ entsprechen, sind von Janek und Korte[60] schon berichtet worden. Einen guten Überblick über die bei der elektrochemischen Reduktion von kationenstabilisiertem ZrO₂ zu erwartenden Reaktionen liefern die Arbeiten von Casselton[115-119] zur Verwendung von ZrO₂ in magnetohydrodynamischen Generatoren. Bei einer symmetrisch aufgebauten Zelle des Typs (Ar/O₂)Pt|YSZ|Pt(Ar/O₂) sind mit stetig steigender Spannung drei verschiedene Reaktionen zu erwarten:

1) Sauerstofftransport und Polarisation: Bei niedrigen Stromdichten liegt die Überführungszahl der O²⁻-Ionen nahe bei 1. Der Stromfluss entspricht dem Fluss von Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Mit ansteigender Stromdichte wird eine zunehmende Polarisation auf der Kathodenseite bemerkbar.

2) Beginnende Reduktion und Verfärbung des Kristalls: Casselton ermittelte einen Grenzwert von 2 A/(cm²·($p(O_2)$ /bar)). Unterschreitet das Verhältnis von Stromdichte zu Sauerstoffpartialdruck diesen Wert, so kommt es zur Reduktion der Kationen des Elektrolyten. Die Reduktion ist durch das Entstehen einer schwarzen Zone an der Kathodenseite verbunden mit ansteigender optischer Absorption gekennzeichnet. Die Verfärbung dehnt sich zur Anode hin aus, und es entsteht ein elektronisch leitender, schwarzer Kristall mit einer maximalen Stöchiometrieabweichung von 1 mol%. Levy et al.[120] berichten übereinstimmend für eine Stöchiometrieabweichung zwischen 0,1 mol% und 1 mol% von einer drastisch zunehmenden elektronischen Leitfähigkeit. Die Konzentration an paramagnetischen Elektronen innerhalb eines solchen schwarzen Kristalls wurde von Ben-Michael zu 0,1 mol% bestimmt.



Abb. 83: Phasendiagramm der carbothermisch zugänglichen Nitridoxide des Typs (Y³⁺)Zr^(IV+δ)-O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾ nach Chung[126]

3) Weitere Reduktion und Zerstörung des Elektrolyten: Mit weiterer Reduktion nehmen optische Absorption und elektronische Leitfähigkeit im Kristall drastisch zu(vgl. [89, 142]). Casselton interpretiert dies als das Entstehen von elementarem Zirkonium im Kristall. Bei fortgesetzter Reduktion eines polykristallinen ZrO₂-Elektrolyten wird Zr an Korngrenzen ausgeschieden, die Aktivierungsenergie sinkt von 1 eV auf 0,2 eV, und an der Kathode bilden sich Zr-Pt-Phasen, die schließlich zu einem Abreißen des elektrischen Kontakts führen.

Wilcockson et al.[110] berichten von einer goldgelben (Y)-Zr-O-N-Schicht, die bei solch extremer Reduktion unter Stickstoffarmosphäre bei T = 1400 °C entsteht. Das in Abb. 83 abgebildete Phasendiagramm nach Chung[126] für yttriumdotierte Nitridoxide des Zirkoniums verdeutlicht das Hauptproblem bei nennenswerter Reduktion: Stöchiometrieabweichungen > 1 mol% ergeben bei der carbothermischen Synthese ZrN-artige Phasen als thermodynamisch stabilstes Produkt (s. [68]). Um dies zu vermeiden, wurde eine mit 5 mol% CaO stabilisierte ZrO₂-Scheibe (99% rein, r = 0,5 cm, d = 0,3 cm Fa. Friatec, Deutschland) bei T = 350 °C unter fließender, getrockneter Stickstoffatmosphäre (99,9% N) in einer Zelle des Typs N₂|Pt|Ag|CSZ|Ag|Pt|N₂ mit U = 200 V und I = 22 mA (Heinzinger HNC 1200-100, Fa. Heinzinger, England) galvanostatisch 12 Stunden lang reduziert. Die niedrige Temperatur verlangsamt eine mögliche Reoxidation, während das Leitsilber eine geringe Menge Stickstoff zu lösen vermag und so die Nitridierung erleichtert (vgl. [191]). Anschließend wurde die Scheibe entnommen, nach dem Entfernen des Leitsilbers lichtmikroskopisch untersucht, in zwei Teile geteilt und mit der Elektronenstrahlmikrosonde auf ihren Stickstoffgehalt geprüft.



Längsschnitt

Abb. 84: Lichtmikroskopische Aufnahme von Längsschnitt, Anoden- und Kathodenseite einer CSZ-Scheibe nach der elektrochemischen Nitridierung (N_2 |Pt|Ag|CSZ|Ag|Pt| N_2 -Zelle); im markierten Bereich wurde die Elementanalyse (s. Tabelle 16) durchgeführt

Tabelle 16: Ergebnis der WDS-Elementanalyse im markierten Bereich des Längsschnitts der unter	N_2
reduzierten CSZ-Scheibe (Focus: 2µm x 2µm; 750 µm Abstand; s. Abb. 84)	

Mess-	50µm x 50µm -Bild	50μm x 50μm - Bild	N mol%	0 mol%	Ca	Zr mol%
1 Kathoden- seite			1 ±1	63 ±1	3 ±1	33 ±1
2			0 ±1	64 ±1	3 ±1	33 ±1
3 (Analyse einer Pore führte zu sinnlosen Er- gebnissen)			0	80	10 	10
4			7 ±1	60 ±1	3 ±1	30 ±1
5 Anoden- seite			7 ±1	60 ±1	3 ±1	30 ±1



Abb. 85: Photolumineszenzspektren der verschiedenen Bereiche einer CSZ-Scheibe nach der elektrochemischen Nitridierung in einer Zelle des Typs N₂|Pt|Ag|CSZ|Ag|Pt|N₂ im Vergleich mit einer unbehandelten Probe

Während die Kathodenseite der Probe nach der Reduktion einheitlich schwarz war, wies die Anodenseite zwei ovale, tiefschwarze Stellen auf. Ein Längsschnitt durch eine der schwarzen Stellen machte in der Schnittfläche den räumlich inhomogenen Verlauf der Reduktion deutlich (vgl. Abb. 84). Eine inhomogene Kontaktierung hatte an zwei Stellen auf der Kathodenseite zu einer erhöhten Stromdichte geführt, die dort ein schnelleres Wachstum der reduzierten Phase zur Folge hatte. Mit dem Erreichen der Anode schlossen die beiden säulenförmigen Ausläufer der substöchiometrischen, elektronisch leitenden Phase die Zelle kurz. Leitfähigkeitsuntersuchungen an einem Stück dieser schwarzen Phase ergaben bei Raumtemperatur Isolatoreigenschaften. Die wellenlängendispersive Elementanalyse wies in den tiefschwarzen, stark reduzierten Bereichen bis zu (7±1) mol% Stickstoff nach (vgl. Tabelle 16). Photolumineszenzspektren zeigten ein deutliches Signal bei 618 nm, das mit zunehmendem Ausmaß der Verfärbung an Intensität verlor (s. Abb. 85). Mit Hilfe der Daten aus [91] (s. S. 34) kann dieses Signal einem Fe³⁺-Ion zugeordnet werden, das sukzessive reduziert wurde. Die in der Literatur erwähnte Lumineszenz um 550 nm war in der unbehandelten Probe schwach, was auf den Eisengehalt der technischen Keramik zurückgeführt werden kann (ca. 0,1 mol%). Um eine Verfälschung der Ergebnisse bezüglich der Reaktion und elektronischen Struktur der Probe durch die Anwesenheit von Fe^{+II/+III} ausschließen zu können, war die Untersuchung von eisenfreien Proben notwendig.



B)

Abb. 86: A) Photolumineszenzspektren der Kathodenseite verschiedener elektrochemisch reduzierter YSZ-Scheiben (Zelle des Typs Ar|Pt|Ag|YSZ|Ag|Pt|Ar) im Vergleich zu einer unbehandelten Probe

B) Photolumineszenzspektren einer YSZ-Scheibe nach der elektrochemischen Nitridierung in einer Zelle des Typs N₂|Pt|Ag|YSZ|Ag|Pt|N₂ im Vergleich zu einer unbehandelten Probe

Eine Scheibe aus Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ (9,5 mol % Y₂O₃, 99,99 % rein, Fa. HTM Reetz, Deutschland, r = 5mm, d = 3mm) wurde in einer Zelle des Typs N₂|Pt|Ag|YSZ|Ag|Pt|N₂ unter den bereits beschriebenen Bedingungen 8 Tage reduziert.

Zwei weitere Scheiben gleicher Geometrie wurden für 12 Stunden bzw. 5 Tage in einer Zelle des Typs Ar|Pt|Ag|YSZ|Ag|Pt|Ar unter analogen Bedingungen reduziert.

Nach der Reduktion wurden die Proben entnommen, das Leitsilber wurde entfernt und die Kathodenseite wurde auf Photolumineszenz untersucht. Das Photolumineszenzspektrum einer unbehandelten Probe (vgl. Abb. 86 A) zeigt deutlich das in der Literatur erwähnte Maximum um 550 nm. Nach 12 h Reduktion unter Argon ist dieses Lumineszenzsignal bereits deutlich zurückgegangen und mehrere Signale um 400 nm werden deutlich. Schließlich ist im Lumineszenzspektrum der 5 Tage unter Argon reduzierten Probe keine Restlumineszenz um 550 nm mehr vorhanden. Dafür treten 4 neue Signale (A, B, C und D) deutlich hervor.

Ein ähnliches Phänomen wird in der Literatur bei der Reduktion von TiO₂ mit der Lumineszenz des Ti^{3+} erklärt ([101-107]). Ti^{3+} ist in geringer Konzentration immer in Zirkoniumverbindungen vorhanden. Nicoloso [90] ordnet analog in reduziertem YSZ einem Signal um 470 nm ein Assoziat aus e⁻, V₀^{••} und einem Kation zu, wobei die Identität des Kations nicht eindeutig geklärt wird. Dem Signal bei 380 nm wird entsprechend ein Assoziat aus Kation, Elektron und zwei entlang der Raumdiagonalen angeordneten Anionleerstellen zugeordnet. Folgt man dieser Argumentation, so sind mit Hilfe der Photolumineszenzspektren folgende Aussagen möglich:

Mit zunehmender Reduktion wird das ursprüngliche, mit einer Leerstelle im Anionengitter verknüpfte Lumineszenzsignal schwächer. Es entstehen Leerstellen-Kation-Elektron-Assoziate, die das ursprüngliche Lumineszenzzentrum mit zunehmendem Ausmaß der Reduktion ersetzen. Die mit diesen neuen Zentren assoziierten Elektronen liegen auf einem Energieniveau innerhalb der Bandlücke, das die Anregung in das Leitungsband und die strahlende Rekombination möglich macht. Die optisch messbare Bandlücke von 3 eV bei reduzierten ZrO₂-Verbindungen [164] stimmt mit diesem Modell überein (vgl. Abb. 34 S. 34).

Die unter Stickstoff reduzierte Probe zeigt selbst nach 8 Tagen Reduktionszeit immer noch eine Restlumineszenz um 550 nm. Die Reduktion verläuft langsamer, weil ein Teil des Stroms zur Reduktion des Stickstoffs zum N³⁻-Ion dient. Die 4 unterschiedlichen Signale um 400 nm sind jedoch deutlich zu erkennen und zeigen, dass die Reduktion der Kationen bei der elektrochemischen Reduktion in deutlich größerem Ausmaß stattfindet, als bei der carbothermischen Synthese (vgl. Lumineszenzspektren in Abb. 80 S. 107).



Abb. 87: Aus Photolumineszenzdaten und optischer Absorptionsmessung erstelltes Modell der durch Reduktion innerhalb der Bandlücke von kubischem, Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 erzeugten Energieniveaus

Die Bandlückencharakteristik der mit $Fe^{(+II/+III)}$ verunreinigten CSZ-Probe wird erheblich von der Valenz der Kationen bestimmt (vgl. 2.2.3 S. 34). Die Lumineszenzspektren der Y₂O₃-dotierten ZrO₂-Scheiben weichen deutlich von diesem ab. Die Multiplizität des Signals der yttriumdotierten Proben kann als unterschiedliche Anordnung der Leerstellen gedeutet werden. Abb. 87 gibt die entsprechende Modellvorstellung zur Lumineszenz der Y₂O₃-dotierten Proben wieder. Die elektrochemische Nitridierung verlief hingegen ähnlich. Auch die YSZ-Scheiben zeigen nach der Reduktion inhomogen reduzierte Oberflächen auf der Anodenseite.

4.3.1.2 Zusammenfassung

Stickstoff wurde elektrochemisch in eine kubische, polykristalline, CaO-stabilisierte ZrO₂-Probe eingebaut. Der Nachweis von (7±1) mol% des Elements im Inneren des schwarzen, reduzierten Bereichs zeigt die Beteiligung am Ionenfluss. Da die Probe kationenstabilisiert ist und während der Reaktion reduziert wurde, können hypovalente Stickstoffspezies ausgeschlossen werden (vgl. 4.1.2.4 S. 91). Somit wurde ein im Kationengitter substöchiometrisches Nitridoxid in einer kinetisch kontrollierten Reaktion erzeugt. Mit U=200 V wäre unter thermodynamischer Kontrolle die vollständige Reduktion zum Metall zu erwarten. In den Photolumineszenzspektren von Edukt und verschieden farbigen Produktbereichen wurde das unterschiedliche Ausmaß der Reduktion durch die Verunreinigung mit Fe²⁺ bzw. Fe³⁺ gut sichtbar (s. Abb. 85 S. 115).

Die Photolumineszenzspektren der unter Ar reduzierten, Y_2O_3 -stabilisierten, polykristallinen Proben erlaubten Rückschlüsse auf die veränderte Natur der Bandlücke. Während die Lumineszenz bei 550 nm stetig abnahm, wurden 4 neue Lumineszenzzentren zwischen 380 nm und 470 nm immer deutlicher. Diese konnten mit Hilfe von Literaturdaten[90, 94] als Kation-e⁻-V₀^{••}-Assoziat gedeutet werden. Das Lumineszenzspektrum der unter Stickstoff elektrochemisch reduzierten Probe zeigte immer noch eine Restlumineszenz bei 550 nm und besaß eine hellgraue Farbe. Die Reduktion verlief langsamer, da ein Teil des Stroms bei der Reduktion des Stickstoffs zum N³⁻-Ion verbraucht wurde.

Die Vorversuche ergeben folgendes Gesamtbild:

Die elektrochemische Nitridierung von CaO- bzw. Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO₂ ist möglich. Die Reduktion des Stickstoffs zum Nitridanion geht mit einer deutlich verlangsamten Reduktion der Kationen einher. Reduktion der Kationen und Farbigkeit der Probe sind proportional verknüpft. Schwarze Proben lassen in ihren Photolumineszenzspektren neue Energieniveaus innerhalb der Bandlücke erkennen. Die Haftstellen (vgl. 2.2.3 S. 34) wurden mit Elektronen besetzt, und es ergibt sich eine Bandlücke von etwa 3 eV. Dies stimmt mit den bei Raumtemperatur festgestellten Isolatoreigenschaften überein. Der inhomogene Kontakt des verwendeten Leitsilbers bedingt in Kombination mit der polykristallinen Struktur der Proben eine unregelmäßige Reduktion und Nitridierung. Sinnvolle quantitative Aussagen sind deshalb nicht möglich.

Plasmakathoden garantieren einen homogenen, dauerhaften Kontakt zur Probe. Außerdem lassen die hochangeregten Stickstoffspezies eine thermodynamisch erleichterte, elektrochemische Nitridierung erwarten. Deshalb werden im folgenden Abschnitt Stickstoffplasmakathoden zur elektrochemischen Nitridierung näher untersucht.

4.3.2 Versuche

4.3.2.1 Reduktion von Ca^{2+} -dotiertem ZrO_2 (CSZ) in einer Zelle des Typs

 $N_2|Pt|Ag|CSZ|N_2$ -Plasma|Pt



Längsschnitt

Abb. 88: Lichtmikroskopische Aufnahme von Längsschnitt, Anoden- und Kathodenseite einer CSZ-Scheibe nach der elektrochemischen Nitridierung in einer Zelle des Typs N₂|Pt|Ag|CSZ|N₂-Plasma|Pt

Eine mit 5 mol% CaO dotierte ZrO₂-Scheibe wurde mit T = 350 °C 17 Stunden mit einer Spannung von 100 V potentiostatisch in einer Zelle des Typs N₂|Pt|Ag|CSZ|N₂-Plasma|Pt (1sccm N₂) nitridiert. Anschließend wurde die Probe lichtmikroskopisch und röntgendiffraktometrisch untersucht.

Kathoden- und Anodenseite der ZrO_2 -Scheibe sind nach der Reaktion homogen verfärbt. Die Kathodenseite ist tiefschwarz, die Anodenseite von dunkelbrauner Farbe. Der in Abb. 88 wiedergegebene Längssschnitt der Probe zeigt deutlich, dass das Ziel eines verbesserten Elektrodenkontakts erreicht wurde. Die reduzierte Phase hatte sich sehr viel gleichmäßiger von der Kathodenseite aus zur Anode hin ausgebreitet. Außerdem war der reduzierte Bereich von hellbrauner Farbe, was für einen geringeren Anteil der Reduktion an der Gesamtreaktion spricht. Dies steht allerdings im Widerspruch zur tiefschwarzen Farbe der nitridierten Probenoberfläche. Ein ähnliches Phänomen trat bei Experimenten von Luerssen et al.[61, 130] zur Oberflächenreduktion von Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 auf: XPS-Untersuchungen haben während der elektrochemischen Reduktion von kubischem ZrO_2 Zirkoniumionen in allen Oxidationsstufen zwischen +4 und +1 nachgewiesen. Damit unterschied sich die Oberfläche deutlich von der Zusammensetzung im Inneren des Elektrolyten.

Um mehr über die strukturellen Eigenschaften dieses reduzierten Bereichs zu erfahren, wurde ein Röntgendiffraktogramm der nitridierten Probenoberfläche (Kathodenseite) erstellt.



Abb. 89: Röntgendiffraktogramm der Oberfläche einer CSZ-Scheibe nach der Nitridierung in einer Zelle des Typs N₂|Pt|Ag|CSZ|N₂-Plasma|Pt im Vergleich mit dem Diffraktogramm einer unbehandelten Probe

Die in Abb. 89 wiedergegebene Röntgenbeugungsaufnahme lässt im Vergleich zu einer unbehandelten Probe keine neuen Signale erkennen. Die relative Intensität der einzelnen Signale zueinander hat sich jedoch deutlich verändert, und sämtliche Signale sind leicht in den Bereich größerer Winkel verschoben. Dies spiegelt die Verkleinerung der Gitterkonstanten (Verschiebung der Signale zu höheren Werten) und die Ausrichtung von kristallographischen Achsen einzelner Kristalle bzw. Domänen entlang einer Vorzugsrichtung (veränderte relative Intensität) wieder. Die Nitridierung hatte eine Orientierung einzelner Kristalle bzw. kristallographischer Domänen bewirkt. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Kahlert et al.[151] überein. In CaO-dotierten, kubischen ZrO₂-Einkristallen bewirkt ein von außen angelegter Stromfluss entlang [100] eine parallele Ausrichtung von Mikrodomänen.

Die Orientierung von kristallographischen Achsen einzelner Bereiche führt zu einer Verspannung der Kristallite untereinander, wodurch in Kombination mit der Reduktion der Kationen die Gitterkonstante der Kristallstruktur verkleinert wird.

Um genauere, quantitative Aussagen über den Stickstoffgehalt zu ermöglichen, wurde von dieser Probe eine SNMS-Elementanalyse erstellt.



Abb. 90: SNMS-Tiefenanalyse einer plasmanitridierten CSZ-Scheibe; es wurde eine Fläche mit einem Radius von r = 5mm analysiert



Abb. 91: Rasterkraft- und lichtmikroskopische Untersuchung der plasmanitridierten CSZ-Oberfläche nach der SNMS-Analyse

Die in Abb. 90 graphisch repräsentierten Daten der SNMS-Analyse bestätigen die Ergebnisse der wellenlängendispersiven Elementanalyse aus den Vorversuchen. Auch hier wurde ein maximaler Stickstoffgehalt von 8 at% nachgewiesen.

Das Maximum des Stickstoffgehalts geht mit einem Minimum im Zirkoniumsignal einher, während das Sauerstoffsignal stark überhöht ist.

Das Minimum des Zirkoniumsignals kann durch eine schlechtere Leitfähigkeit oder erhöhte mechanische Stabilität der Probe erklärt werden. Pro Zeiteinheit wurde immer die gleiche Menge an Ar⁺-Ionen zum Abtragen von Probenmaterial verwendet (gepulster Ionenstrahl). Verringert sich die Leitfähigkeit der Probe, so erschwert ein stärkerer Polarisationseffekt den Probenabtrag durch Coulombsche Abstoßung. Da die reduzierte Phase elektronisch leitend ist, ist eine erhöhte mechanische Probenstabilität als Erklärung sinnvoller. Je mehr Energie zum Abtragen einer Probenschicht notwendig ist, desto weniger Substanz kann effektiv mit einem Ar⁺-Puls in die Gasphase übergehen. Eine erhöhte Vickers-Härte und eine Verkleinerung der Gitterkonstanten wurden von Lerch et al.[16] bei der Charakterisierung der Nitridoxide des Zirkoniums bereits nachgewiesen.

Das stark überhöhte Sauerstoffsignal deutet auf eine große, unebene Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff hin. Das Maximum von Sauerstoff und Stickstoff an der gleichen Position der Probe lässt auf Risse im Gefüge der Probe schließen.

Für eine exakte, quantitative Aussage auf Basis des SNMS-Profils war eine Bestimmung der Tiefe des durch den Ar⁺-Ionenstrahl erzeugten Kraters notwendig. Diese Bestimmung wurde mit einem Rasterkraftmikroskop ausgeführt. Das Ergebnis wird in Abb. 91 veranschaulicht. Die mittlere Korngröße der polykristallinen Probe liegt um 5 μ m und macht eine exakte Bestimmung der Tiefe schwierig. Artefakte auf Grund der unebenen, polykristallinen Struktur können nicht ausge schlossen werden. Eine Interpretation des unter der Oberfläche auftretenden Stickstoffmaximums ist deshalb nur bei planparallelen, einkristallinen Probe zulässig.

Deshalb wurde eine mit Y₂O₃-dotierte ZrO₂-Einkristallscheibe (r = 0,5 cm; d = 1,2 mm; 9,5 mol% Y₂O₃; 99,99 %; Kristallhandel Kelpin, Deutschland) unter gleichen Bedingungen nitridiert und einer SNMS-Untersuchung unterzogen.



Abb. 92: SNMS-Tiefenanalyse eines plasmanitridierten YSZ-Einkristalls; es wurde eine Fläche mit einem Radius von r = 5mm analysiert



Abb. 93: Rasterkraft- und lichtmikroskopische Untersuchung des plasmanitridierten YSZ-Einkristalls nach der SNMS-Analyse

Die Einkristallscheibe zeigt nach der Nitridierung eine intensiv schwarze Farbe, wie Abb. 93 veranschaulicht. Die Untersuchung des durch die SNMS-Analyse entstandenen Kraters mit dem Rasterkraftmikroskop ergab eine gut bestimmbare Gesamttiefe von $(1,6 \pm 0,2)$ µm. Auch hier zeigen die in Abb. 92 wiedergegebenen SNMS-Daten ein Stickstoffmaximum unter der Probenoberfläche. Ein Artefakt durch die polykristalline Struktur lag bei der Analyse der nitridierten CSZ-Probe nicht vor.

Bei einer Reaktionstemperatur von T = 350 °C kann eine nennenswerte Eigendiffusion von Nitridanionen ausgeschlossen werden. Die N³⁻-Diffusion ist elektrochemischer Natur und mit dem Ionenfluss durch die Probe verbunden. Folgende Aussagen ergeben sich unter diesen Bedingungen aus der SNMS-Tiefenanalyse:

Zu Beginn der Nitridierung wird eine stetig ansteigende Menge an Nitridionen in das Anionengitter eingebaut und in das Innere des Einkristalls transportiert. Nach Durchschreiten eines Maximums nimmt die Menge an inkorporiertem Stickstoff pro Zeiteinheit ab.

Allerdings kann der abnehmende Stickstoffgehalt nur unter Einbau zusätzlicher, anderer Anionen erklärt werden. Sonst würde ein Teil des Anionengitters unbesetzt bleiben und die Struktur des Kristalls zusammenbrechen. Dies kann nicht bestätigt werden. Das verwendete Stickstoffgas enthielt ca. 0,1 vol% Sauerstoff. Der Einbau von Sauerstoffmolekülen als O²⁻-Ionen ist möglich.

Der gleichzeitige Einbau von Stickstoff- und Sauerstoffionen erzeugt einen Ionenstrom, der das Maximum der Nitridanionen weiter in den Kristall wandern lässt. Der Anteil an Nitridanionen am Ionenstrom nimmt asymptotisch ab und erreicht einen konstanten Grenzwert.

Das Maximum an Nitridanionen im Kristall findet sich bei der hier untersuchten Probe bei $0,5 \mu m$, während es in der zuvor untersuchten CSZ-Probe etwa bei $2 \mu m$ zu finden ist.

Die Dicke der nitridierten Proben (3,2 mm und 1,2 mm) verhält sich proportional zur Tiefe des Maximums der Stickstoffkonzentration (1,8 µm und 0,5 µm). Mit erhöhter Probendicke verlängerte sich auch die Zeitspanne bis zum Erreichen der Anode durch die reduzierte, farbige Phase. Konkretere Aussagen sind im Vergleich von technischen polykristallinen und reinen einkristallinen Proben nicht sinnvoll. Um den Verlauf der Plasmanitridierung genauer beschreiben zu können, war der Vergleich von zwei möglichst ähnlichen Proben notwendig.



Abb. 94: Probenstrom als Funktion der Zeit während der Reduktion zweier polykristalliner YSZ-Scheiben mit
1) Stickstoffplasmakathode (links) bzw. 2) Argonplasmakathode (rechts); U = 50 V

Zwei polykristalline Scheiben aus Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ (9,5 mol % Y₂O₃, 99,99 % rein, Fa. HTM Reetz, Deutschland, r = 5mm, d = 3mm) wurden jeweils 24 Stunden in der Plasmaapparatur unter Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre potentiostatisch mit U = 50 V bei T = 350 °C reduziert. Abb. 94 gibt die jeweilige Veränderung des Stroms während der Reaktion graphisch wieder.

Unter Stickstoffatmosphäre (Kurve 1) erreicht der Strom 1,5 Stunden nach Beginn der Reaktion ein Maximum von 4 mA, um dann asymptotisch gegen einen Grenzwert von etwa 1,5 mA abzusinken. Mit dem Abschalten der Heizung 1,5 Stunden vor Versuchsende sinkt die Leitfähigkeit der Probe rapide ab, was dem in Abschnitt 4.2 festgestellten aktivierten Leitungsprozess in Verbindungen des Typs Zr^(IV-δ)-O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾ gleicht.

Unter Argonatmosphäre (Kurve 2) erreicht der Strom bei 1,5 Stunden Reaktionsdauer ein konstantes Niveau von etwa 0,5 mA, um nach einer weiteren halben Stunde erneut anzusteigen. Nach insgesamt 5 Stunden wurde ein konstantes Niveau von 1,5 mA erreicht und für die restliche Dauer des Versuchs gehalten. Dies lässt sich in Beziehung zu den Ergebissen der Vorversuche setzen (vgl. 4.3.1.1. S. 117). Unter Argon verläuft die Reduktion von kationenstabilisiertem ZrO_2 schneller, und es kommt früher zum Kurzschluss der Zelle. Der nach 5 Stunden erreichte Grenzstrom entspricht diesem Kurzschluss (Kurve 2). Der Strom ist hier hauptsächlich durch den Korngrenzwiderstand der polykristallinen Keramik limitiert. Wodurch wird das Niveau bei 1,5 Stunden Reaktionszeit hervorgerufen ? Das mit 1 sccm zuströmende Gas enthält etwa 0,1 vol% Sauerstoff. Unter der Annahme, dass sämtlicher Sauerstoff als Ionenstrom durch die Probe fließt, ergibt sich ein Strom von 0,3 mA, was mit dem Niveau bei t = 1,5h übereinstimmt. Der Endwert von 1,5 mA liegt deutlich zu hoch und wird nur unter der Annahme elektronischer Leitfähigkeit verständlich.

Der Anstieg des Stroms auf 1,5 mA spiegelt somit den Übergang zur Elektronenleitung wieder. Für die Nitridierung unter Stickstoffplasma erhält man unter Berücksichtigung der Ergebnisse der SNMS-Tiefenanalyse folgendes Bild: Das unter der Oberfläche gefundene Maximum der Stickstoffkonzentration bedeutet in Kombination mit dem hier gemessenen Stromverlauf, dass der mit 0,1 vol% in N₂ enthaltene Sauerstoff bei vermindertem Ionenstrom bevorzugt eingebaut wird. Aus der Annahme, dass sämtlicher zuströmender Stickstoff (1 sccm) zum Ionenstrom beiträgt, ergibt sich ein Fluss von 430 mA. Das Strommaximum liegt zwei Größenordnungen niedriger. Das bedeutet, dass maximal um 1 % des vorhandenen Stickstoffs zur Ionenleitung beitragen können. Kurz vor Reaktionsende ist die Stromstärke auf fast 1,5 mA gesunken, was mit der Reduktion der Probe erklärt werden kann. Kommt es zum Kurzschluss, so zeigen beide Proben, unabhängig vom verwendeten Plasma, ähnliche elektronische Leitfähigkeiten.

Im ungünstigsten Fall verläuft die gesamte Nitridierung unter Stickstoffplasma mit einem elektronischen Strom von 1,5 mA und einem O^{2-} -Ionenstrom von 0,3 mA. Zu Beginn der Reaktion beträgt die Überführungszahl der N³⁻-Ionen dann bei einer Stromstärke von 4 mA etwa 0,5.

Wie groß ist die Überführungszahl für die CaO-dotierte ZrO₂-Keramik? Abb. 95 zeigt den Längssschnitt der plasmanitridierten Probe. Auf Basis der Literaturdaten zur elektrochemischen



Abb. 95: Lichtmikroskopische Aufnahme des Längsschnitts der plamanitridierten CSZ-Probe

Reduktion von ZrO₂ (s. S. 112) kann die Konzentration der Elektronen in der 2,1 mm breiten, geschwärzten Phase auf 0.1 mol% geschätzt werden. Die Nitridanionenkonzentration zeigt laut SNMS-Analyse ein Maximum in 1,8 µm Tiefe mit einer gemittelten Konzentration von 3 mol%. Vernachlässigt man den inkorporierten Sauerstoff, so erhält man im Vergleich von elektronischem Strom mit dem N³⁻-Ionenstrom eine mittlere Überführungszahl von 0,07 ≈ 0,1. Damit liegen die Überführungszahlen von CaO-dotierten und Y₂O₃dotierten Proben innerhalb einer Größenordnung.

Da die plasmanitridierten Probensorten qualitativ gleiche SNMS-Profile zeigen, ist eine ähnliche Änderung der N³⁻-Überführungszahl während der Reaktion anzunehmen.

4.3.2.3 Zusammenfassung und Fazit

Die elektrochemische Nitridierung von kubischem, mit CaO bzw. Y_2O_3 stabilisiertem ZrO₂ gelang. Durch die niedrige Probentemperatur von T = 350 °C konnte das von Wilcockson et al.[110] berichtete Entstehen ZrN-artiger Phasen verhindert werden. Die Nitridierung ging stets mit der Reduktion des Kationengitters des Oxids einher. Dadurch entstand eine schwarz bis braun gefärbte Zone, die sich im Oxid in einzelnen Ausläufern von der Kathodenseite zur Anodenseite hin ausbreitete. Die in den Vorversuchen mittels Photolumineszenz untersuchte Bandlückencharakteristik zeigte proportional zu Reduktion und optisch erkennbarer Verfärbung intensiver werdende Signale von neuen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Die Signale der ursprünglichen Haftstellen innerhalb der Bandlücke verloren entsprechend an Intensität. Ein nennenswerter Effekt der N³-Ionen auf die Energieniveaus innerhalb der Bandlücke konnte nicht gefunden werden.

Durch die Verwendung von Plasmakathoden wurde ein verbesserter Kontakt über die Probenoberfläche erreicht. Der durch die Reduktion des Oxids erzeugte, farbige Bereich breitete sich deutlich regelmäßiger innerhalb der Probe aus. Da die farbige/schwarze Phase eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit besitzt, kann der Übergang von farbiger Phase zu unreduzierter Phase als innere Elektrode beschrieben werden (vgl. [159]). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der SNMS-Elementanalyse kann eine Modellvorstellung für den Verlauf der Plasmanitridierung aufgestellt werden:

Die mit der Nitridierung einhergehende Reduktion erzeugt innerhalb des Oxids eine innere Elektrode. Je näher diese Elektrode der Anode kommt, desto geringer wird der Anteil der N³⁻-Ionen am Stromfluss. Ist Sauerstoff in der Gasphase enthalten, so wird dieser zunehmend bevorzugt eingebaut. Erreicht die innere Elektrode die Anode, so wird die Überführungszahl der am Stromfluss beteiligten Anionen näherungsweise null.

Durch Annahme der Konzentration der Elektronen innerhalb der reduzierten Phase zu 0,1 mol% (vgl. 4.3.1.1 S. 112), ließ sich die mittlere Überführungszah der N³⁻-Ionen an Hand des Längsschnitts einer nicht vollständig umgesetzten, CaO-stabilisierten Probe auf 0,1 abschätzen.

Vergleich des Stromstärkeverlaufs einer Plasmanitridierung mit den Werten einer Reduktion mittels einer Argonplasmakathode ergab für den Beginn der Reaktion eine maximale Überführungszahl der Nitridanionen um 0,5. Eine Überführungszahl um 0,5 für den elektrochemischen Einbau von Stickstoff als N³⁻-Ion in eine kubische ZrO₂-Keramik wirkt zunächst erstaunlich groß. Wenn N³⁻-Ionen in solchem Ausmaß an der Ionenleitung von kubischem ZrO₂ teilhaben können, so sollte eine Sauerstoffmesszelle eine deutliche Querempfindlichkeit gegenüber Stickstoff aufweisen. Es stellt sich die Frage, wo sich in der Literatur Hinweise auf dieses Phänomen finden. Burke et al[134] (vgl. 2.2.2 S. 32) berichten bei einer Zelle des Typs $p(O_2)'_{Luft}$ | Pt | YSZ | Pt | N₂ von einer 10% erhöhten EMK unter Last (U = 2V), die sie dem Ohmschen Widerstand der Leitungen zuschreiben. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis der Überlegungen zur mittleren Überführungszahl der Nitridanionen in CaO-stabilisiertem ZrO₂ überein. Entscheidend ist hierbei, daß es sich um eine Zelle *unter Last* handelt. Stickstoff wird von *potentiometrischen* Sensoren (keine Last; kubisches ZrO₂ als Elektrolyt) nicht detektiert.

Ein Grund hierfür ist die hohe Dissoziationsenergie des N_2 -Moleküls (942 kJ·mol⁻¹), die das Entstehen der benötigeten Anionen erschwert. Hinzu kommt, dass die meisten handelsüblichen ZrO₂-Keramiken mit gemischt valenten Fremdkationen verunreinigt sind, die die elektronische Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen begünstigen. Außerdem haben die Versuche gezeigt, dass vorhandener Sauerstoff auch bei Verwendung einer Plasmakathode bevorzugt in die Keramik eingebaut wird. Ohne ein katalytisch aktives Elektrodenmaterial und angelgte Potentialdifferenzen von mehr als 2 V ist deshalb ein nennenswerter Sensoreffekt gegenüber Stickstoff bei amperometrischen Sensoren unwahrscheinlich.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Eigenschaften der N³⁻-Ionen in Verbindungen des Typs Zr-O-N wurden im Rahmen dieser Arbeit wie folgt untersucht:

1) Oxidationsexperimente im getrockneten Luft- oder Sauerstoffstrom mit ZrN sowie mit carbothermisch hergestellten ZrO_2 - β "-Gemischen mit einem maximalen Y₂O₃-Gehalt von 0,5 mol% (p = 1 bar; 25 °C < T < 1000 °C; DTA/TG; XRD).

2) Impedanzspektroskopische Bestimmung der Leitfähigkeit der carbothermisch synthetisierten Y_2O_3 - ZrO_2 - β "-Gemische (5 Hz < n < 10 MHz; 25 °C < T < 900 °C; 10⁻¹ < $a(O_2)$ < 10⁻¹⁶) unter verschiedenen Gasatmosphären (N₂; Ar; CO₂; synth. Luft) (Charakterisierung der Bandlücke mit Hilfe von Photolumineszenz (PL) (T = 25 °C; $n_{Anregung}$ = 325 nm)).

3) Elektrochemische Reduktion von CaO bzw. Y_2O_3 -stabilisiertem, kubischem ZrO_2 unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre in Zellen des Typs (Ar/N₂) | Ag | (ME)ZrO₂ | Ag | (Ar/N₂) bzw. (Ar/N₂) | Ag | (ME)ZrO₂ | ((Ar/N₂)-Plasma) (Charakterisierung der Produkte mittels PL, XRD, SNMS, Heißgasextraktion sowie REM/EDX und WDS).

Die Oxidationsexperimente ergaben, daß β -artige Nitridoxide des Zirkoniums sowohl im Anionenals auch im Kationengitter eine Stöchiometrieabweichung δ aufweisen können. Es muss zwischen grauen/farbigen Nitridoxiden des Typs $Zr^{(IV-\delta)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}$ mit $\delta \leq 0,04$ und weißen Verbindungen des Typs $Zr^{(IV)}-O^{(-2)}-N^{(-3+\delta)}$ mit $\delta \leq 1,5$ unterschieden werden. Stöchiometrische, weiße Nitridoxide wurden nur mit einer Y₂O₃-Dotierung $\geq 0,5$ mol% erhalten.

Die carbothermisch synthetisierten, grauen Y₂O₃-ZrO₂- β "-Gemische (Nitridoxide des Typs Zr^(IV-\delta)-O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾) ließen im Temperaturbereich 25 °C < *T* < 250 °C einen selektiven, resistiven Sensoreffekt gegenüber Q erkennen. Bei Temperaturen > 250 °C setzte die Oxidation und/oder der Zerfall des Nitridoxids ein. Das Abplatzen mikrometergroßer Produktpartikel machte eine Verwendung dieser Nitridoxide als ionenleitenden Sensorelektrolyten unmöglich. Die Stabilisierung des Oxids mit hypovalenten Kationen war notwendig.

Der elektrochemische Einbau von Stickstoff als N^{3-} in kubisches, mit CaO oder Y₂O₃ stabilisiertes ZrO₂ gelang. Ein amperometrischer Sensor ist daher auf der Basis eines kationendotierten Nitridoxids möglich.

Detaillierte Betrachtung der Ergebnisse:

1) Die Stabilität bzw. Synthese der Nitridoxide

Die Ergebnisse von Walter et al.[55] konnten bestätigt werden: Carbothermisch synthetisierte ZrO_2 - β "-Gemische reagieren an Luft ab 450 °C mit Sauerstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch das Adsorptionsverhalten des Sauerstoffs bestimmt und wird bei ausreichend großer Oberfläche in Kombination mit der frei werdenden Reaktionswärme maximal.

Die Leitfähigkeitsmessungen lassen eine Erweiterung dieser Aussage zu: Bei Verbindungen des Typs $Zr^{(IV-\delta)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}$ wird ab T > 300 °C das Kationengitter reoxidiert. Dies ist verbunden mit einem Farbwechsel von grau nach weiß und der Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit. Die von Wendel [175] beschriebene Ausscheidung von ZrN in carbothermisch synthetisierten Nitridoxiden wurde unter Argonatmosphäre ($a(O_2) = 10^{-14}$) ebenso beobachtet. In strömender, gereinigter Stickstoffatmosphäre ($a(O_2) = 10^{-4}$) waren die Proben stabil. Weiße Verbindungen des Typs $Zr^{(IV)}-O^{(-2)}-N^{(-3+\delta)}$ bilden ab T > 600 °C in einem endothermen Prozess ZrO₂. Die undotierten Nitridoxide des Zirkoniums sind daher nicht exakt stöchiometrisch zusammengesetzt, metastabil und zerfallen bzw. reagieren im Bereich 250 °C $\leq T \leq 800$ °C. Im Bereich 800 °C $\leq T \leq 1000$ °C waren die Verbindungen unter getrocknetem Sauerstoff 2 h stabil.

Die in der Litratur genannten Synthesewege (vgl. 4.1.1.3) können um einen weiteren ergänzt werden: Bei einer Reaktionstemperatur > 900 °C erhält man durch die Oxidation von ZrN im Sauerstoffstrom neben ZrO₂ graue Verbindungen des Typs $Zr^{(IV-\delta)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}$, während niedrigere Reaktionstemperaturen zu weißen Verbindungen des Typs $Zr^{(IV)}-O^{(-2)}-N^{(-3+\delta)}$ führen.

Bei der Oxidation von carbothermisch synthetisiertem, mit 0,5 mol.-% Y_2O_3 dotiertem $ZrO_2-\beta''$ -Gemisch wurde stöchiometrisches Nitridoxid neben ZrO_2 erhalten. Stöchiometrische Nitridoxide sind daher schon bei geringer Kationendotierung zugänglich.

2) Die elektronische Strukur der Nitridoxide verknüpft mit ihrer Leitfähigkeit

Photolumineszenzspektren der carbothermisch synthetisierten β "-ZrO₂-Gemische zeigten eine breite, entartete Haftstelle um 500 nm. Dieses Lumineszenzzentrum ist mit Anionleerstellen assoziiert, nicht besetzt und zusammen mit Fremdkationen an der Elektronenleitung beteiligt[90]. Es konnte eine zum Gehalt an β "-Phase proportionale Vergrößerung der ermittelten Aktivierungsenergie des Leitungsprozesses festgestellt werden. Ab einem Anteil von 43 mol% β "-Phase verdoppelt sich die Aktivierungsenergie für T > 150 °C. Da die Nitridanionen Assoziate mit Anionleerstellen bilden [16], kann dieses Phänomen als Assoziat von N²⁻, e⁻, Kation und Anionleerstelle gedeutet werden, welches erst ab T > 150 °C zur Leitung beiträgt.

Sauerstoffpartialdruck und elektronische Oberflächenleitfähigkeit der β "-ZrO₂-Gemische waren im Bereich 25 °C < *T* < 250 °C antiproportional verknüpft. Die bei Raumtemperatur messbaren Änderungen der Leitfähigkeit entsprechen qualitativ dem Signal einer Sauerstoffmesszelle mit geringer Querempfindlichkeit gegenüber CO₂. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit unterliegt im Bereich von 50 °C bis 200 °C einer zum steigendem Y₂O₃-Gehalt proportionalen Hysterese.

Unter Argon elektrochemisch reduzierte, schwarze Proben wiesen keine Haftstelle um 500 nm mehr auf. Stattdessen konnten vier schmale Lumineszenzsignale um 400 nm / 3 eV gefunden werden. Diese sind durch unterschiedlich mit ein bis zwei Anionleerstellen koordinierte Zr^{3+} -Ionen erklärbar, die die Haftstelle um 500 nm ersetzen. Der Bandlückenabstand sinkt dadurch auf etwa 3 eV. Die reduzierte, schwarze Probe zeigt bei Raumtemperatur Isolatoreigenschaften.

3) Die Überführungszahl der Nitridanionen unter potentiometrischen

bzw. amperometrischen Bedingungen.

Die elektrochemische Nitridierung gelang sowohl an CaO-stabilisiertem als auch an Y_2O_3 stabilisiertem ZrO₂. Die Reaktionsparameter wurden so gewählt, dass bis zu 8 at% Stickstoff im Produkt nachgewiesen werden konnten (T = 350 °C, U = 50 - 200 V, 200 W Plasmaleistung). Die Nitridierung verlief stets unter gleichzeitiger Reduktion des Kationengitters. Die reduzierte Phase des Typs (ME)Zr^{(IV-®}O⁽⁻²⁾ breitete sich bei Verwendung einer Plasmakathode durch den homogenen Kontakt zur Probenoberfläche gleichmäßiger aus. Dadurch konnte mit Hilfe von Literaturdaten die mittlere Überführungszahl der N³⁻-Ionen für die CaO-stabilisierte ZrO₂-Probe auf 0,1 abgeschätzt werden. Für eine Zelle des Typs N₂|Pt|Ag|YSZ|N₂-Plasma|Pt konnte die Überführungszahl der N³-Ionen durch Vergleich der gemessenen Stromstärke mit dem Wert einer Ar|Pt|Ag|YSZ|Ar-Plasma|Pt-Zelle für den Beginn der Reaktion auf 0,5 abgeschätzt werden. Mit sinkendem Abstand der Reduktionsfront zur Anode wird die Überführungszahl der N³⁻-Ionen kleiner. Vorhandener Sauerstoff wird dabei zunehmend bevorzugt in die Keramik eingebaut. Erreicht die reduzierte Phase die Anode, so liegt die Überführungszahl der Elektronen nahe eins, die der Ionen geht gegen null. Die Konstruktion eines amperometrischen Sensors ist daher möglich, unterliegt aber gravierenden Einschränkungen im Anwendungsbereich.

Ausblick

Die Versuchsergebnisse machen den gravierenden Einfluss der Stöchiometrieabweichung auf die elektronische Leitfähigkeit der Verbindungen des Typs $Zr^{(IV-\delta)}-O^{(-2)}-N^{(-3)}$ deutlich. Das durch die Anwesenheit der Nitridanionen beeinflusste, halbleiterähnliche Verhalten und die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck sind für einen keramischen Werkstoff auf ZrO₂-Basis bemerkenswert. Die Konstruktion eines resistiven Sauerstoffsensors mit niedriger Betriebstemperatur ($T \approx 50$ °C) ist mit den hier untersuchten β "-ZrO₂-Gemischen möglich.

Durch hypovalente Kationen stabilisiertes, kubisches Zirkondioxid ist als Stickstoffionenleiter bei Temperaturen um 400 °C durchaus geeignet, sofern die Reduktion der Zr^{4+} -Ionen vermieden werden kann. Da bereits Spannungen von wenigen Volt zur Reduktion der Keramik ausreichen, liegen die geeigneten Betriebsparameter wahrscheinlich innerhalb enger Grenzen. Ist eine dauerhafte Betriebstemperatur zwischen 800 °C und 1000 °C möglich, so erscheint die Verwendung von teilstabilisiertem ZrO₂ vielversprechend. Die hergestellten stöchiometrischen Nitridoxide des Typs $Y^{(3+)}$ - $Zr^{(IV)}$ -O⁽⁻²⁾-N⁽⁻³⁾ sind in diesem Temperaturbereich stabil. Dies weist auf die Möglichkeit eines stöchiometrischen Hochtemperatur-Stickstoffionenleiters hin. Die exakte Konzentration an Y^{3+} -Ionen, die die maximale Menge an N³⁻-Ionen unter den genannten Bedingungen stabilisiert, ist unbekannt. Forschungen in dieser Richtung erscheinen lohnend.

Die oberflächliche Plasmanitridierung der CaO-stabilisierten ZrO₂-Probe bedingt eine Orientierung einzelner kristallographischer Domänen. Dieses Phänomen geht häufig mit einer Erhöhung der Oberflächenspannung einher, wodurch die mechanische Härte und Belastbarkeit der Keramik verbessert wird.

Diese drei Beispiele verdeutlichen, wie vielseitig die Verbindungen des Systems Zr-O-N sind. Die vorliegende Arbeit hat ergeben, dass allein dieses System mindestens 5 unterschiedliche Spezies $(Zr^{III}, Zr^{IV}, N^{-3}, N^{-3+\delta}, O^{-2})$ beinhaltet. Diese Vielseitigkeit gibt großen Raum für weitere naturwissenschaftliche Arbeiten.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Möbius, H.H.:'On the history of solid electrolyte fuel cells';Journal of Solid State Electrochemistry (1997) 1 2-16
- [2] Subbarao, E. C.: 'Zirconia an overview';
 Heuer, A.H.; Hobbs, L. W.:'Science and Technology of Zirconia I';
 The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981) 1-24
- [3] King, R.B. (Hrsg.): Encyclopedia of inorganic chemistry';John Wiley & Sons Ltd., (1994) 2498-2515
- [4] Gilles, J.C. et al.: 'Préparation par reaction à l'état solide et structures des oxinitrures de zirconium'; Mémoires présentés a la Société Chimique Bulletin de la Société Chimique de France 22 (1962) 2118
- [5] Claussen, N. et al.: 'Nitride Stabilized Cubic Zirconia';Journal of The American Ceramic Society 61 (1978) 369
- [6] Mukerji, J.: 'Stabilization of Cubic Zirconia by Aluminum Nitride';Journal of the American Ceramic Society 72 (1989) 1567
- [7] Thompson, D.P. et al.: 'Role of Anion Vacancies in Nitrogen-Stabilized Zirconia';Journal of the American Ceramic Society 76 (1993) 683
- [8] Ohashi, M. et al.: 'Preparation and Properties of Zirconium Oxynitrides by the Reaction of Zirconia with Layer-structured Zirconium Nitrochloride'; Materials Research Bulletin 28 (1993) 513-521
- [9] Chung, T.-J. et al.: 'Microstructure and Phase Stability of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals Heat Treated in Nitrogen Atmosphere'; Journal of the American Ceramic Society 80 (1997) 2607-2612
- [10] Houmes, J.D.; zur Loye, H.-C.: 'Iron-Promoted Synthesis of Ta- and Nb-Oxynitrides';
 Journal of Solid State Chemistry 127 (1996) 267-275
- [11] Sadaoka, Y.: 'Factors Affecting the Formation Rate of ZrN by the by the Carbothermal Nitridation Method';Journal of the Ceramic Society of Japan 106 (1998) 650-654

- [12] Ikeda, S. et al.: 'A New FCC-Phase in the ZrO₂-ZrN-System'; Journal of Solid State Chemistry **73** (1988) 52-56
- [13] Chen, Y. et al.: 'The Nitriding of Zirconia';Special Ceramics 9 (1992) 149-162
- [14] Juza, R. et al.: 'Über ein blaues Zirkoniumnitrid';Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **329** (1964) 136-145
- [15] Juza, R. et al.: 'Über ein braunes Zirkoniumnitrid';Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 332 (1964) 1-4
- [16] Lerch, M. :'Habilitationsschrift für das Fach Materialwissenschaften';(1997) Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Würzburg
- [17] Tsukuma, K. et al.: 'Thermal and mechanical properties of Y-TZP';
 Claussen, N.; Rühle, M.:'Science and Technology of Zirconia II';
 The American Ceramic Society Columbus Ohio (1983) 382-390
- [18] Watanabe, M. et al.:'Aging Behavior of Y-TZP';
 Claussen, N.; Rühle, M.:'Science and Technology of Zirconia II';
 The American Ceramic Society Columbus Ohio (1983) 391-398
- [19] Nakajima, K. et al.:'Phase Stability of Y-PSZ in Aqueous Solutions';
 Claussen, N.; Rühle, M.:'Science and Technology of Zirconia II';
 The American Ceramic Society Columbus Ohio (1983) S. 399-414
- [20] Winnubst, A.J.A. et al.:'The Aging Behavior of Ultrafine-Grained Y-TZP in Hot Water';
 Somiya, S. et al.:'Science and Technology of Zirconia III';
 The American Ceramic Society Columbus Ohio (1988) 39-47
- [21] Io, S. et al.:'T to M Transformation in YTZP during Low-Temperature Ageing'; Somiya, S. et al.:'Science and Technology of Zirconia III'; The American Ceramic Society Columbus Ohio (1988) 49-54
- [22] Ishizawa, N. et al.: 'Synchrotron radiation study of Zr_{0.758}Y_{0.242}O_{1.879}';
 Acta Crystallographica 55 (1999) 726-735
- [23] Maier, J. :'Defektchemie'; Angewandte Chemie 105 (1993) 333-482
- [24] Vleugels, J. et al.:'Development and Characterization of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ (Y-TZP) Composites with TiB₂, TiN, TiC and TiC_{0,5}N_{0,5}';
 Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 2717-2720

- [25] Chevalier, J.:'Low-Temperature-Aging of Y-TZP Ceramics';Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 2150-2154
- [26] Tsubakino, H. et al.: 'Surface Relief associated with Isothermal Martensite in Zirconia-3mol%-Yttria Ceramics Observed by Atomic Force Microscopy';
 Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 2921-2923
- [27] Luo, J. et al.: 'Tetragonality of Nanosized 3Y-TZP Powders';Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 1922-24
- [28] Chung, T. et al.:'Surface Nitridation of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP): Microstructural Evolution and Kinetics';
 Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 3193-3199
- [29] L.A. Simpson and R.E. Carter: 'Oxygen Exchange and Diffusion in Calcia-Stbilized Zirconia';
 Journal of the American Ceramic Society 49 (1966) 139-144
- [30] W.H. Rhodes and R.E. Carter: 'Cationic Self-Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia';
 Journal of the American Ceramic Society 49 (1966) 244-249
- [31] Byung-Kook Kim et al.: 'Determination of the Oxygen Self-Diffusion Coefficients in Y₂O₃-Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals by Raman Spectrometric Monitoring of the ¹⁶O-¹⁸O Exchange Reaction';
 Journal of the American Ceramic Society **76** (1993) 2119-22
- [32] 'ZIRKONIUM, Systemnummer 42 '; 'Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie'; Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1958) 208-273
- [33] Ruh, R. et al; Journal of the American Ceramic Society 50 (1967) S. 258
 (R.F.Domagala & D.J.McPherson, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy 200 [2] 241 (1954))
- [34] Schneider, F.: 'Thermodynamische Stabilität von dotierten Zirkoniumoxidnitriden';Diplomarbeit im Fachbereich Chemie Justus-Liebig-Universität Gießen 1998
- [35] Muddle, B. C., Hannik, R.H.J.:'Phase Transformation Involving an Orthorombic Phase In MgO-PSZ'; Somiya, S. et al.:'Science and Technology of Zirconia III'; The American Ceramic Society Columbus Ohio (1988) 89-102
- [36] Kudo, S. et al.:'Raman Microprobe Study of Phase Transformation in Y₂O₃-PSZ';
 Somiya, S. et al.:'Science and Technology of Zirconia III';
 The American Ceramic Society Columbus Ohio (1988) 103-108

- [37] Argyriou, D. N. et al.:'Further Observations of an Orthorombic Zirconia in Mg-PSZ';
 Badwal, S.P.S. et al.:'Science and Technology of Zirconia V'; Technomic Publishing
 Company Inc. Lancaster Pennsylvania 17604 U.S.A. (1993) 69-76
- [38] Tsuchida, T. et al.: 'Synthesis of ZrC and ZrN in air from mechanically activated Zr-C-powder mixtures'; Solid State Ionics, **101-103** (1997) 149-154
- [39] Rühle, M. et al.:'Phase Transformations in ZrO₂-Containing CeramicsI & II';
 Claussen, N.; Rühle, M.:'Science and Technology of Zirconia II';
 The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1983), S. 1-32
- [40] Ruh, R. et al.; Journal of The American Ceramic Society 51 (1968) 23-27
- [41] Wyckoff, R.W.G.:'Crystal Structures'; John Wiley & Sons, New York, 1965
- [42] Yoshimura, M. et al.: Subsolidus Phase-Relations in the pseudoternary system ZrO_2 -YO_{1.5}-CrO_{1.5} in Air'; Journal of the American Ceramic Society **67** (1984) C240-242
- [43] Garvie, R.C.: 'The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect'; The Journal of Physical Chemistry 69 (1965) 1238-1243
- [44] Hughes, A. E. et al.:'Degradation of Y-TZP in moist environments';
 Badwal, S.P.S. et al.:'Science and Technology of Zirconia V'; Technomic Publishing
 Company, Inc., Lancaster Pennsylvania 17604 U.S.A. (1993) 152-162
- [45] V.V.Srdic et al.:'Sintering Behaviour of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Chemical Vapor Synthesis'; Journal of The American Ceramic Society 83 (2000) 729-36
- [46] Muan, A. et al.: 'Phase Realtions in the System FeO-Fe₂O₃-ZrO₂-SiO₂';
 Journal of the American Ceramic Society 50 (1967) 137-142
- [47] Appel, T. et al.: 'Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Hartstoffschichten';Commission of the European Communities 21020 Ispra (VA) Italien 1998
- [48] Luridiana, S. et al.: 'Spectrophotometric study of oxide growth on arc evaporated TiN and ZrN coatings during hot air oxidation tests';
 Thin Solid Films 290-291 (1996) 289-293
- [49] Panjan, P. et al.:'Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature'; Thin Solid Films 281-282 (1996) 298-301
- [50] Al-Shareef et al.: 'Analysis of the oxidation kinetics and barrier layer properties of ZrN and Pt/Ru thin films for DRAM applications'; Thin Solid Films 280 (1996) 265-270
- [51] Milosev, I. et al.: 'Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings:Electrochemical and thermal oxidation'; Thin Solid Films 303 (1997) 246-254
- [52] Desmaison, J. G. et al.: 'Oxidation Behaviour of Zirconium Nitride in Oxygen';Journal de Chimie Physique 72 (1976) 107-111
- [53] Valot, Ch. et al.:'Spatiotemporal Dynamics in the Oxidation of Groups IV-V Metals: Study of Zirconium';
 Solid State Ionics 101-103 (1997) 769-774
- [54] Montesin, T. et al.:' Micromechanical Approach of the high Temperature Oxidation of Zirconium: Study of the Zr/ZrO₂ interfacial Epitaxy with Bollmann's Method'; Solid State Ionics 101-103 (1997) 781-786
- [55] Walter, D.; Lerch, M.; Laqua, W: 'Thermal stability of the β ''-Phase in the ZrO₂-Zr₃N₄-System'; Journal of Thermal Analysis **48** (1997) 709-716
- [56] Milosev, I. et al.:'Electrochemical Oxidation of ZrN Hard (PVD) Coatings Studied by XPS'; Surface and Interface Analysis 24 (1996) 448-458
- [57] Keller, J.G. et al.: 'Transition from Parabolic to Linear Kinetics in the High-Temperature Nitridation of Niobium';
 Oxidation of Metals 52 (1999) 155-176
- [58] Aspelmeyer, M. et al.:'Time-Dependent Aspects of the Athermal Martensitic Transormation: First Observation of Incubation Time in Ni-Al'; Physical Status Solidi (a) 174 (1999) R9-R10
- [59] Heuer, A.H. et al.:'Review: Phase Transformation and Microstructural Characterisation of Alloys in the System Y₂O₃-ZrO₂';
 Somiya, S. et al.:'Science and Technology of Zirconia III'; The American Ceramic Society Columbus Ohio (1988) 3-20

- [60] Janek, J. et al.:'Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia morphological instability of the moving reaction front';
 Solid State Ionics 116 (1999) 181-195
- [61] Imbihl, R.:'Spatially resolved measurements of electrochemically induced spillover on porous and microstructured Pt/YSZ catalysts';
 Solid State Ionics 136-137 (2000) 699-705
- [62] Lee, Jong-Sook et al.:'Electrical and microstructural characterization on nitrogen-stabilized zirconia'; Solid State Ionics 136-137 (2000) 39-44
- [63] Utsushikawa, Yoshio et al.:'The saturation magnetization of Fe-N-films prepared by nitriding treatment in N₂ plasma';
 Journal of Alloys and Compounds 222 (1995) 188-192
- [64] Golubkova, G.V. et al.: 'Studies of X-ray amorphous phase in mechanochemical synthesis of iron silicides from elements';Journal of Alloys and Compounds **307** (2000) 131-136
- [65] Tessier, f. et al.: 'Energetics of binary iron nitrides';Solid State Sciences 2 (2000) 457-462
- [66] Niederdrenk, M. et al.: 'Characterization of magnetron-sputtered ε iron-nitride films';Journal of Alloys and Compounds 237 (1996) 81-88
- [67] Hansen, Max; Anderko, Kurt: 'Constitution of binary Alloys';McGraw-Hill Book Company, Inc., New York-Toronto-London, 1958
- [68] Stilkenböhmer, U.:'Innere Reaktionen am Zirkondioxid';
 Diplomarbeit im Fach Physikalische Chemie; Institut f
 ür Physikalische Chemie und Elektrochemie; Hannover, November 1990
- [69] Cheetham, A.K. et Day, P. (Eds.): 'Solid State Chemistry Techniques';Clarendon Press Oxford (1987) 84-109
- [70] Nascente, P.A.P. et al.:'XPS-characterisation of ceria-stabilised zirconia doped with iron-oxide'; Applied Surface Science **144-145** (1999) 228-232

- [71] Rao, C.N.R.; Rao, K.J.:'Phase Transitions in Solids';McGraw-Hill Inc. (1978) 133-143
- [72] Shimada, S. et al. :'Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon'; Solid State Ionics 141-142 (2001) 99-104
- [73] Hsieh, Wen-Ching et al.:'UV induced thermoluminescence in ZrO₂ doped by Er₂O₃';
 Journal of Physics D 27 (1994) 1763-1768
- [74] Azorin, J. et al.:'Thermoluminescence of Eu-doped ZrO₂ thin films exposed to UV and visible light'; Radiation Measurements 29 (1998) 315-317
- [75] Rivera, T. et al.:'Determination of thermoluminescence kinetic parameters of terbiumdoped zirconium oxide'; Radiation Physics and Chemistry **61** (2001) 421-423
- [76] Savoini, B. et al.:'Thermochemical reduction of Pr³⁺-doped yttria-stabilized zirconia';
 Journal of Luminescence 72-74 (1997) 714-715
- [77] Orera, V.M. et al.:'Intrinsic electron and hole defects in stabilised zirconia single crystals'; Phys. Rev. B 42 (1990) 9782-9789
- [78] Torres, D.I. et al.:'Luminescence and Raman scattering of thermally reduced CaSZ crystals'; Journal of Luminescence 83-84 (1999) 481-485
- [79] Torres, D. I. et al.:'Spectroscopic study of CaSZ and YSZ thermochemically reduced crystals'; Journal of Luminescence 72-74 (1997) 724-725
- [80] Ben-Michael, R. et al.: ESR centers in reduced stabilised zirconia';Physical Review B 43 (1991) 7395-7404
- [81] Morell, G. et al.:'Raman scattering study of thermally reduced stabilized cubic zirconia';J. Appl. Phys. 81 (1997) 2830-2834
- [82] Gutzov, S. et al.:'The luminescence of Zr-Eu-O-N materials'; Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 (2000) 1301-1309
- [83] Azzoni, C. B. et al.:'Photoactivation of hole centers in cubic stabilised zirconia';Phys. Rev. B 53 (1996) 5-8
- [84] Azzoni, C.B. et al.:'Kinetics of electron-hole recombination in x-ray irradiated cubic stabilised zirconia'; Nuclear Instruments and Methods in Physics Redearch B 116 (1996) 191-194
- [85] Garcia-Hipolito, M. et al.: 'Cathodoluminescent and photoluminescent properties of terbium doped ZrO₂ films prepared by pneumatic spray pyrolysis technique'; Journal of Luminescence 93 (2001) 9-15

- [86] Gutzov, S. et al.:'The luminescence of holmium doped cubic yttria-stabilised zirconia';Journal of Materials Science Letters 19 (2000) 275-277
- [87] Azzoni, C. B. et al.:'Sevenfold- and sixfold-coordinated Zr³⁺ ions in cubic stabilized zirconia: Crystal-field approach'; Physical Review B 44 (1991) 6858
- [88] Azzoni, C. B. et al.:'Disorder-induced optical and paramagnetic properties in zirconium dioxide: Role of low-symmetry crystal fields'; Phys. Rev. B 51 (1995) 15942
- [89] He, T. et al.:'An Optical in-situ Study of the reoxidation Kinetics of Calcia-Stabilised Zirconia'; Berichte der Bunsengesellschaft PCCP 99 (1995) 658
- [90] Nicoloso, N.:'Defektchemie, Defektordnung und elektronische Struktur nichtstöchiometrischer oxidischer Verbindungen mit weitem Bandabstand'; Thesis, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart (1993)
- [91] Sasaki, K. et al.:'Re-analysis of defect equilibra and transport parameters in Y₂O₃ stabilised ZrO₂ using EPR and optical relaxation'; Solid State Ionics 134 (2000) 303-321
- [92] Soriano, L. et al.:'The Electronic Structure of ZrO₂: Band Structure Calculations
 Compared to Electron and X-Ray Spectra'; Solid State Communications 93 (1995)
 659-665
- [93] Mansour, N. et al.:'Diffusion of color centers generated by two-photon absorption at532nm in cubic zirconia'; Journal of Applied Physics 67 (1990) 1475
- [94] Stapper, G. et al.:'Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilised zirconia'; Physical Review B **59** (1999) 797
- [95] Guo, Xin et al. : 'Darkening of zirconia: a problem arising from oxygen sensors in practice'; Sensors and Actuators B 31 (1996) 139-145
- [96] Etsell, T. H. et al.: 'N-type Conductivity in Stabilized Zirconia Electrolytes'; Journal of the Electrochemical Society 119 (1972) 1-7
- [97] Swinkels, D. A. J. et al.: 'Rapid Determination of Electronic Conductivity Limits of Solid Electrolytes'; Journal of the Electrochemical Society **117** (1970) 1267-1268
- [98] Rice, R.W. et al.: 'Comment on 'Black Color in Partially Stabilised Zirconia''; Journal of the American Ceramic Society 74 (1991) 1745-1746
- [99] Soria. J. et al.: 'Reply to 'Comment on ' Black Color in Partially Stabilised Zirconia '''; Journal of the American Ceramic Society 74 (1991) 1747-1748
- [100] Eichenauer, W. et al.: 'Diffusion und Löslichkeit von Sauerstoff in Silber'; Zeitschrift für Metallkunde 53 (1962) 321-324

- [101] Garcia, M. A. et al.: 'Relationship between mechanical grinding and photoluminescence of zirconia-toughened-alumina ceramics'; Materials Science and Engineering A 235 (2002) 302-306
- [102] Suisalu, A. et al.: 'Spectroscopic study of nanocrystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition'; Thin Solid Films **336** (1998) 295-298
- [103] Chen, H.-R. et al.: 'Violet-blue photoluminescent properties of mesoporous zirconia modified with phosphoric acid'; Applied Physics Letters 81 (2002) 2761-2763
- [104] Liang, J. et al.: 'Photoluminescence of Tetragonal ZrO₂ Nanoparticles Synthesized by Microwave Irradiation'; Inorganic Chemistry Communication 41 (2002) 3602-3604
- [105] Kiisk, V. et al.: 'Spectral narrowing of self-trapped exciton emission in anatase thin films'; Thin Solid Films **400** (2001) 130-133
- [106] Baryshnikov, V. I. et al.: 'Especialities of Ti³⁺ excitation in YAlO₃ crystals'; Journal of Luminescence **72-74** (1997) 157-158
- [107] Toyoda, T. et al. : 'Photoacoustic and photoluminescence characterisation of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes made by chemical synthesis'; Journal of Luminescence 87-89 (2000) 1237-1239
- [108] Chen, R. et al.: 'Developments in Luminescence and Display Materials Over the Last 100 Years as Reflected in Electrochemical Society Publications'; Journal of the Electrochemical Society 149 (2002) 69-78
- [109] Holgado, J. P. et al.: 'Structural effect due to the incorporation of Ar-atoms in the lattice of ZrO₂ thin films prepared by ion-beam assisted deposition'; Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 194 (2002) 333-345
- [110] Wilcockson, A. et al.: 'Zirconium Oxynitride Formation During Electrolysis of Stabilized
 Zirconia'; Journal of The American Ceramic Society 53 (1970) Discussion and Notes 293
- [111] Collard, S. et al.:'Growth of nitrogen stabilised cubic ZrO₂ by reactive magnetron sputtering using two reactive gases'; Vacuum 55 (1999) 153-157
- [112] Pichon, L. et al.: 'Nitrogen and oxygen transport and reactions during plasma nitridation of zirconium thin films'; Journal of Applied Physics 87 (2000) 925-932
- [113] Sanz, J. M. et al.:'Electronic structure and chemical characterization of ultrathin insulating films'; Thin Solid Films 332 (1998) 209-214
- [114] Sharma, R. et al.:'In Situ Studies of Nitridation of Zirconia'; Journal of the Chemistry of Materials 13 (2001) 4014-4018

- [115] Casselton, R.E.W. et al.: 'The Nature and Consequences of Current Blackening in Stabilized Zirconia'; Electronic MHD 16 (1968) 2951-2967
- [116] Casselton, R.E.W. et al.:'High-temperature electrodes using stabilized Zirconia'; Science of Ceramics 4 (1968) 349-365
- [117] Casselton, R.E.W. et al.:'Electrical Conduction and Blackening in Yttria-stabilized Zirconia'; Proc. Brit. Ceram. Soc. 19 (1970) 265-277
- [118] Casselton, R.E.W. et al.:'Structural Consequences of Blackening in Yttria-stabilized Zirconia'; Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 76 (1971) 115-120
- [119] Casselton, R.E.W. et al.:'Blackening in yttria-stabilised zirconia due to cathodic processes at solid platinum electrodes'; Journal of applied Electrochemistry 4 (1974) 25-48
- [120] Levy, M. et al.:'Model for the Electrical Conductivity of Reduced Stabilized Zirconia'; Journal of the Electrochemical Society 135 (1988) 1584-1589
- [121] Hartmanova, M. et al.: 'Electrical conductivity and structure of CaO-stabilized zirconia doped with copper and iron'; Solid State Ionics 14 (1984) 93-105
- [122] Lakki, A. et al.:'Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO₂-8mol%
 Y₂O₃ polycrystals'; Journal of the European Ceramic Society **20** (2000) 285-296
- [123] Deghenghi, G. et al.: 'Raman Investigation of the Nitridation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia'; Journal of the American Ceramic Society 86 (2003) 169-173
- [124] Wiame, H. et al.: Thermal Oxidation Under Oxygen of Zirconium Nitride Studied by XPS, DRIFTS, TG-MS'; Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 1293-1299
- [125] Shimada, S. et al.:'Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon'; Solid State Ionics 141/142 (2001) 99-104
- [126] Chung, T.-J. et al.:'Morphology and Phase Stability of Nitrogen-Partially Stabilized Zirconia (N-PSZ)'; Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 172-178
- [127] Porter, D.A.; Easterling, K. E. et al.: "Phase Transformations in Metals and Alloys"; Van Nostrand Princeton New York (1981) 232-41
- [128] Hong, Y. R. et al.:'An electrochemical nitrogen sensor for iron and steel melts'; Sensors and Actuators B 53 (1998) 54-57
- [129] Grabke, H.J. et al.:'Reaktionen von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an der Oberfläche von Eisen'; Berichte der Bunsengesellschaft 72 (1968) 533-549
- [130] Luerßen, B. et al.:'Microspectroscopy at a moving reduction front in zirconia solid electrolyte'; Physical Chemistry Chemical Physics 4 (2002) 2673-2679

- [131] Fonseca, F. C. et al.: 'Analysis of the formation of ZrO₂:Y₂O₃ solid solution by the electrochemical impedance spectroscopy technique'; Solid State Ionics 149 (2002) 309-318
- [132] Kosacki, Igor et al.: Nonstoichiometry and electrical transport in Sc-doped zirconia'; Solid State Ionics 152-153 (2002) 431-438
- [133] Schmalzried, H.:'Über Zirkondioxid als Elektrolyt f
 ür elektrochemische Untersuchungen bei h
 öheren Temperaturen'; Zeitschrift f
 ür Elektrochemie 66 (1962) 572-576
- [134] Burke, L. D. et al.:'Elektrochemische Untersuchungen zur Teilleitfähigkeit, Beweglichkeit und Konzentration der Elektronen und Defektelektronen in dotiertem Zirkondioxid und Thoriumdioxid'; Zeitschrift für Physikalische Chemie **74** (1971) 146-167
- [135] Li, P. et al.:'x-ray-absorption studies of zirconia polymorphs III'; Physical Review B 48 (1993) 10082-10089
- [136] Maier, J.:'Electrochemical sensor principles for redox-active and acid-base-active gases'; Sensors and Actuators B 65 (2002) 199-203
- [137] Kharton, V. V. et al.:'Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I: ZrO₂-based ceramic materials'; Journal of Solid State Electrochemistry 3 (1999) 61-81
- [138] Moghadam, F. K. et al.:'Oxygen Diffusion and Solubility Studies in Ag and Pt using AC Impedance Spectroscopy'; Journal of the Electrochemical Society 133 (1986) 1329-1332
- [139] Garzon, F. et al.:'Dense diffusion barrier limiting current oxygen sensors'; Sensors and Actuators B 50 (1998) 125-130
- [140] Miura, N. et al.:'Highly selective CO sensor using stabilized zirconia and a couple of oxide electrodes'; Sensors and Actuators B 47 (1998) 84-91
- [141] Miura, N. et al.:'A compact solid state amperometric sensor for detection of NO₂ in ppb range'; Sensors and Actuators B 49 (1998) 101-109
- [142] Buchanan, R. C. et al.:'Optical and Electrical Properties of Yttria-Stabilized Zirconia(YSZ) Crystals'; Journal of the Electrochemical Society 130 (1983) 962-966
- [143] Lee, J.S. et al.:'Space-charge concepts on grain boundary impedance of a high-purity yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal'; Journal of Material Research 16 (2001) 2739-2751

- [144] Petot, C. et al::'Microstructure and ionic conductivity of freeze-dried Yttria-dopedZirconia'; Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 1419-1428
- [145] Ratkje, S. K. et al.: The Transported Entropy of Oxygen Ion in Yttria-Stabilized Zirconia'; Journal of the Electrochemical Society 138 (1991) 2374-2376
- [146] Nakamura, A. et al.:'Defect Structure, Ionic Conductivity and Diffusion in Yttria-Stabilized Zirconia and Related Oxide Electrolytes with Fluorite Structure'; Journal of the Electrochemical Society 133 (1986) 1542-1548
- [147] Zacate, M. O. et al.: Defect cluster formation in M₂O₃-doped cubic ZrO₂'; Solid State Ionics **128** (2000) 243-254
- [148] Yamamura, Y. et al.:'Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia'; Solid State Ionics 126 (1999) 181-189
- [149] Zhao, X. et al.: Phonons and lattice dielectric properties of zirconia'; Physical Review B 65 (2002) 1-10
- [150] Oishi, Y. et al.:'Lattice and Grain Boundary Diffusion Coefficients of Cations in Stabilized Zirconia'; M.F. Yan and A. H. Heuer et al.:'Additives and Interfaces in Electronic Ceramics'; American Ceramic Society Columbus Ohio 1983
- [151] Kahlert, H. et al.:'Defect Structure and Diffuse Scattering of Zirconia Single Crystals at Elevated Temperatures and Simultaneously Applied Electric Field'; Journal of applied Crystallography 28 (1995) 812-819
- [152] Park, K. et al.:'Oxygen Diffusion in Single Crystal Tetragonal Zirconia'; Journal of the Electrochemical Society 138 (1991) 1154-1159
- [153] Kosacki, I. et al.: 'Modeling and Characterization of Electrical Transport in Oxygen Conducting Solid Electrolytes'; Journal of Electroceramics 4 (2000) 243-249
- [154] Manning, P. S. et al.:'Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure'; Solid State Ionics 93 (1997) 125-132
- [155] Kilo, M. et al.: 'Cation transport in yttria stabilized Cubic Zirconia: ⁹⁶Zr tracer diffusion in (Zr_xY_{1-x})O_{2-x/2} single crystals with 0.15<=x<=0.48'; Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2069-2077
- [156] Kowalski, K. et al.:'Diffusion of Calcium in yttria stabilized zirconia ceramics'; Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2095-2100
- [157] Goff, J. P. et al.: 'Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures'; Physical Review B 59 (1999) 14202-14218

- [158] Kondoh, J. et al.: Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia'; Journal of the Electrochemical Society 145 (1998) 1527-1536
- [159] Virkar, V. A.: Internal Precipitation of molecular Oxgen and Electromechanical Failure of Zirconia Solid Electrolytes'; Journal of the American Ceramic Society **73** (1990) 3382-3390
- [160] Majumdar, D.:'X-ray photoelectron spectroscopic studies on yttria, zirconia, and yttriastabilized zirconia'; Journal of Applied Physics 70 (1991) 988-992
- [161] French, R. H. et al.: Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO₂'; Physical Review B **49** (1994) 5133-5142
- [162] Sutija, D. P. et al.: Transport number determination by the concentration-cell / opencircuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity'; Solid State Ionics 77 (1995) 167-174
- [163] Delin, A. et al.: 'Optical properties of the group-IV B refractory metal compounds'; Physical Review B 54 (1996) 1673-1681
- [164] Okui, M. et al.: Photoelectrochemical study of hydrogen in zirconium oxide'; Journal of Alloys and Compounds 330-332 (2002) 645-648
- [165] Kobayashi, K.:'First-principles study of the electronic properties of transition metal nitride surfaces'; Surface Science 493 (2001) 665-670
- [166] He, J. et al.: 'Wavelength-resolved laser-induced fluorescence study of the $A^2\Pi X^2\Sigma$ transition of ZrN: vibrational constants of $A^2\Pi$ and $X^2 - \Sigma$ states'; Chemical Physics Letters **295** (1998) 535-539
- [167] Cassinese, A. et al.: Transport properties of ZrN superconducting films'; Physical Review B 62 (2000) 13915-13918
- [168] Ivanovskii, A. L. et al.: 'Effect of Vacancies on the Electronic Structure and Bonding of Zirconium Nitride'; Inorganic Materials 37 (2001) 459-456
- [169] Dauchot, J. P. et al.:'Synthesis of stoichiometric zirconium nitride by D.C. reactive magnetron sputtering pulsed at low frequency: characterization by ESCA, SIMS and electron microprobe'; Surface and Interface Analysis **30** (2001) 607-611
- [170] Vohrer, U. et al.: 'Electronic Properties of ion-implanted yttria-stabilized zirconia'; Solid State Ionics 59 (1993) 141-149
- [171] Krol, R.v.-d., et al.: 'Electroceramics the role of interfaces'; Solid State Ionics 150 (2002) 167-179

- [172] Liaw, B.Y. et al.:'Amperometric Tetragonal Zirconia Sensors';
 Badwal, S.P.S. et al.:'Science and Technology of Zirconia V'; Technomic Publishing Company Inc. Lancaster Pennsylvania 17604 U.S.A. (1993) 611-622
- [173] Kopp, A. et al.: Ionic and Electronic Conductivity of TiO₂-Y₂O₃-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals';
 Badwal, S.P.S. et al.: Science and Technology of Zirconia V'; Technomic Publishing Company Inc. Lancaster Pennsylvania 17604 U.S.A. 567-575
- [174] Wachsman, E.D. et al.:'Luminescence of Anion Vacancies and Dopant-Vacancy Associates in Stabilized Zirconia';
 Badwal, S.P.S. et al.:'Science and Technology of Zirconia V'; Technomic Publishing Company Inc. Lancaster Pennsylvania 17604 U.S.A. 584-592
- [175] Wendel, J. C.:'Impedanzspektroskopische Untersuchung an Yttrium enthaltenden Zirconiumoxidnitriden, einem neuen Typ von Sauerstoffionenleitern.'; Dissertation Fachbereich Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen (1998)
- [176] Riess, I. et al.: 'Mixed ionic-electronic conductors material properties and applications'; Solid State Ionics 157 (2003) 1-17
- [177] Thompson, J.A. et al.: 'The Stiffness of Plasma Sprayed Zirconia Top Coats in TBCs'; Proceedings UTSC 1999 Düsseldorf DVM March (1999)
- [178] Islam, M. S. et al.: 'Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study'; Journal of Materials Chemistry 8 (1998) 2299-2307
- [179] Kamp, B.; Merkle, R. et al. : 'Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide'; Sensors and Actuators B 77 (2001) 534-542
- [180] Weppner, W. :'Thin Film Solid State Ionic Gas Sensors';J. R. Akridge, M. Balkanski:' Solid State Microbatteries';Plenum Press New York (1990) 395-404
- [181] Holleman, A. F., Wiberg, N.:'Lehrbuch der anorganischen Chemie'; New York de Gruyter (1985) 1055-1056
- [182] Vitins, A. :'Study of the alternating current electrical properties of ZrO₂-7.5 mol% Y₂O₃ ceramics at room temperature and at 457 595 K';
 Journal of Solid State Electrochemistry 5 (2001) 479 486

- [183] Riess, I. :'Voltage-controlled structure of certain p-n and p-i-n junctions'; Physical Review B 35 (1987) 5740-5743
- [184] Nowotny, J.; Sorrell, C.C.:'Electrical Properties of Oxide Materials'; Trans Tech Publications Ltd. (1997) 81-132
- [185] Hagemüller, P.; van Gool, W.: 'Solid Electrolytes';Academic Press New York (1978) 145-172
- [186] Macdonald, J.R.:'Impedance spectroscopy'; John Wiley & Sons inc. (1987) 16-20
- [187] Park, J.; Blumenthal, R. N.: Electronic transport in 8 mol percent Y₂O₃-ZrO₂';
 Journal of the Electrochemical Society 136 (1989) 2867
- [188] Nolte, U.:'Untersuchung zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehalts in Zirconiumoxidnitriden'; Diplomarbeit Justus-Liebig-Universität Giessen (1997)
- [189] Garvie, C. R. et al.: Phase Analysis in Zirconia Systems'; Journal of The American Ceramic Society 55 (1972) 303-305
- [190] Brümmer, O. et al.: 'Handbuch der Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen'; Verlag Vieweg Braunschweig Deutschland (1980) 99-129
- [191] Walter, D.:'Erfassung der Möglichkeit und Grenzen eines kommerziellen Thermowaage/DTA-Gerätes für thermoanalytische Untersuchungen von Fehlordnungsproblemen an oxidischen Systemen'; Diplomarbeit im FB Chemie Justus-Liebig-Universität Gießen (1992)
- [192] Alves, H.:'Defects, Doping and Compensation in Wide Bandgap Semiconductors';Dissertation im FB Physik Justus-Liebig-Universität Giessen (2003)
- [193] Reinshagen, H.; Dissertation im FB Chemie Justus-Liebig-Universität Giessen in Vorbereitung
- [194] Esper, F.J. et al.: 'Mechanical, Thermal and Electrical Properties in the System of Stabilized ZrO₂(Y₂O₃) / α-Al₂O₃';
 Claussen, N.; Rühle, M.: 'Science and Technology of Zirconia II'; The American Ceramic Society Columbus Ohio (1983) 528 536
- [195] Huber, J.: Zur Natur des metastabilen γ-Fe₂O₃ '; Dissertation im FB Chemie Justus-Liebig-Universität Giessen in Vorbereitung
- [196] Sazama, U.; Hofmann, K.; Oxidation von 226 mg ZrN unter O₂ (20sccm); T=700 °C ($\Delta(T/t) = 7$ °C/min) in einer DTA/TG/MS-Apparatur; Inst. f. Anorg. u. Angewandte Chemie; Universität Hamburg; Privatmitteilung 05/2002

- [197] Schwertmann, U.:'Iron Oxides in the Laboratory';Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstrasse (1991) 54
- [198] Gutzov, S. et al.:'Optical properties of europium containing zirconium oxynitrides'; Journal of Optical Materials (2003) in Vorbereitung
- [199] Baker, F.; Transmissionsmessung an einem 9.5 mol% Y₂O₃-dotierten ZrO₂-Einkristall;
 1. Physikalisches Institut der JLU Giessen; Privatmitteilung 03/2003

7 Anhang

A 1 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1998 bis August 2002 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie I und von September 2002 bis Januar 2004 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Herrn Professor Dr.-Ing Wolfgang Laqua gilt mein aufrichtiger Dank für die Stellung des Themas und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Professor Dr. Jürgen Janek danke ich für die Übernahme des Koreferats sowie für Raum, Zeit und Mittel, um diese Arbeit zu Ende führen zu können.

Herrn Professor Dr. Martin Lerch danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die Fülle an Informationen über carbothermisch synthetisierte Nitridoxide.

Ohne die Unterstützung und vielfältige Hilfe aus den verschiedensten Werkstätten, Instituten und Fachbereichen hätte diese Arbeit nicht gelingen können. Eine nach bestem Wissen und Gewissen erstellte Liste aller beteiligten Personen finden Sie, lieber Leser, in den Präsenzexemplaren des Physikalisch-Chemischen Instituts. In diesem Exemplar verbleibe ich jedoch in der Gewissheit, alle Beteiligten einzuschließen, mit einem einfachen wenn auch unzureichenden danke!

Schließlich möchte ich noch meinen Eltern danken - insbesondere meiner Mutter. Ohne sie wäre diese Arbeit nie entstanden.

Dornholzhausen, den 11. 1. 2004

(Frank Schneider)