

Oliver Bartels

**Hochtemperatur-Mössbauer-
Spektroskopie zur Untersuchung
der Reaktivität von perowskit- und
mullitähnlichen Funktionsmaterialien**



Cuvillier Verlag Göttingen

Hochtemperatur-Mössbauer-Spektroskopie
zur Untersuchung der Reaktivität von perowskit- und mullitähnlichen
Funktionsmaterialien

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Oliver Bartels
aus Braunschweig

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2006

978-3-86727-118-9

1. Referent: Prof. Dr. K.D. Becker

2. Referent: Prof. Dr. K.-H. Gericke

eingereicht am: 18.09.2006

mündliche Prüfung (Disputation) am: 30.11.2006

Druckjahr 2007

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-118-9

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnis aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Bartels, O., Becker, K.D., Bucher, E., Sitte, W. (2006) In-situ Mössbauer spectroscopy and thermogravimetry of $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\Delta}$ and $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\Delta}$. *Solid State Ionics* **177**, 1677, doi: 10.1016/j.ssi.2006.03.042.

Tagungsbeiträge

Bartels, O., Becker, K.D.: Eisen-Nitride: Bildungskinetik und Hochtemperatur-Mössbauer-Spektren (Vortrag), Workshop „Physikalische Festkörperchemie“, Aachen (2003).

Bartels, O., Becker, K.D., Bucher, E., Sitte, W.: In-situ Mössbauer spectroscopy and thermogravimetry of $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\Delta}$ (LSF28) and $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\Delta}$ (LSF46) (Vortrag), The 1st International Student Workshop (Germany-Japan-Korea), Gießen (2005).

Bartels, O., Becker, K.D., Bucher, E., Sitte, W.: In-situ Mössbauer spectroscopy and thermogravimetry of $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\Delta}$ and $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\Delta}$ (Poster), *Solid State Ionics* 15, Baden-Baden (2005).

Bartels, O., Constantinescu, A., Kreye, M., Mack, D.E., Becker, K.D.: In-situ Studies of High Temperature Disorder and Reaction in Solids (Poster), ICAME 2005, Montpellier (2005).

Bartels, O., Becker, K.D., Bucher, E., Sitte, W.: Mössbauer-Spektroskopie an Lanthan-Strontiumferrat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$) (Vortrag), 2. Braunschweiger Junchemikertag, Braunschweig (2005).

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Becker, der mir die Möglichkeit gab, mich mit einem sehr interessanten, anwendungsorientierten Themengebiet auseinanderzusetzen. Er stand mir stets mit Rat und Tat und in vielen wertvollen Diskussionen zur Seite.

Weiterer Dank gilt Prof. Dr. Gericke für die Übernahme des Koreferats und dem damit verbundenen Aufwand.

Das großartige Umfeld am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig hat maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Insbesondere das freundschaftliche Miteinander sowie die stete Hilfsbereitschaft aller Mitarbeiter untereinander sind bemerkenswert. Mein Dank geht an: Adrian, Marius, Stephen, Ingo, Vladimir, Dirk, Oliver, Alexander, Jianmin, Tim, Jens, Marcus und Marc. Daniel gilt mein Dank für die ausgezeichnete Einführung in die Mössbauer-Spektroskopie, sowie die andauernde Bereitschaft, trotz räumlicher Ferne, bei der Lösung von Problemen im täglichen Laborbetrieb tatkräftig mitzuwirken. Stephan danke ich dafür, dass er stets hinter mir stand und mit guten Vorschlägen und Dialogen meine Arbeit erleichterte. Weiterhin möchte ich mich bei Angela für die Probenpräparation und die Durchführung der XRD- und optischen Messungen bedanken, sowie bei Frau Talk für die Unterstützung bei der Literaturbeschaffung, der Bewältigung bürokratischer Hürden sowie für die Anfertigung der exzellenten Zeichnungen in dieser Arbeit. Weiterer Dank geht an die ehemaligen Studenten Tim Berner und Thomas Glöge für ihre engagierte Mitarbeit.

Für die Feinmechanik-, Glas- und Elektroarbeiten und für die sehr gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei Peter, Thorsten, Manfred, Herrn Röthing und Herrn Sladeczek bedanken. Birgit danke ich für die Durchführung der REM/EDX-Messungen.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern und meiner Freundin Sandra von ganzem Herzen danken, die mich während meines Studiums und meiner Promotion stets begleitet, motiviert und unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Methoden	3
2.1	Übergangsmetalloxide	3
2.1.1	Struktur der stöchiometrischen Perowskite	3
2.1.2	Struktur von Perowskiten mit Sauerstoffdefizit	5
2.1.3	Elektronische Eigenschaften der Übergangsmetalloxide	6
2.1.4	Eigenschaften der Perowskit-Struktur	10
2.2	Mössbauer-Spektroskopie	11
2.2.1	Rückstoßfreie Resonanzabsorption	11
2.2.2	Das Mössbauer-Experiment	15
2.2.3	Elektrische Hyperfeinwechselwirkungen	17
2.2.4	Magnetische Hyperfeinwechselwirkungen.....	21
2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	22
2.4	Mechanochemie.....	25
3	Experimentelles	28
3.1	Probenpräparation.....	28
3.1.1	$\text{SrFeO}_{3-\Delta}$, LaFeO_3 , $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$	28
3.1.2	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$	29
3.1.3	$\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co})\text{O}_{3-\Delta}$	29
3.1.4	$\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$	30
3.1.5	In-situ Präparation der Eisen-Nitride.....	30
3.1.6	Kugelmühle	32
3.2	Apparative Aufbauten.....	33
3.2.1	Mössbauer-Spektrometer.....	33
3.2.2	Hochtemperatur-Ofen für Standardmessungen	35
3.2.3	Hochtemperatur-Ofen und Gasmischstand für korrosive Gase.....	37
3.2.4	Einstellung und Kontrolle der Gasgemische	39
4	Das System $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$	41
4.1	Struktur	41
4.2	Mechanochemische Behandlung und Mössbauer-Spektren	44
4.3	Fazit	47

5	Das System LaFeO_3	48
5.1	Grundlagen und Struktur	48
5.2	Mössbauer-Spektren und Magnetisierung	49
5.3	$p\text{O}_2$ -abhängige Messungen	52
5.4	Mechanochemische Reaktionen	54
5.5	Fazit	57
6	Das System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$	58
6.1	Grundlagen	58
6.2	Auswertung der Mössbauer-Spektren	59
6.3	Vergleich mit Thermogravimetrie und Coulometrie	65
6.4	Fazit	67
7	Das System $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$	68
7.1	Struktur	69
7.2	Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur	70
7.3	In-situ Mössbauer-Spektren bei höheren Temperaturen	74
7.3.1	$\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$	74
7.3.2	$\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$	79
7.3.3	$\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$	82
7.3.4	$\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$	84
7.4	Fazit	88
8	Das System $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Fe},\text{Cr},\text{Co})\text{O}_{3-\Delta}$	90
8.1	Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ und $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$	92
8.2	Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ und $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$	95
8.3	Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$	98
8.4	Fazit	99
9	Das System $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$	101
9.1	Struktur	101
9.2	Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur	103
9.3	Optische Spektroskopie bei Raumtemperatur	105
9.4	Auswertung der Hochtemperatur-Spektren	106
9.4.1	$\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$	107
9.4.2	$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$	110
9.4.3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_1\text{Ga}_3\text{O}_9$	111
9.4.4	Kationenverteilung	113

9.5	Fazit	114
10	Das System Fe-N	116
10.1	Phasen und Strukturen	116
10.1.1	Struktur von γ' -Fe ₄ N	117
10.1.2	Struktur von ϵ -Fe _{3±x} N	118
10.1.3	Struktur von ζ -Fe ₂ N	119
10.2	Grundlagen der Nitridierung	121
10.2.1	Modelle der Adsorption bzw. Desorption von Stickstoff.....	121
10.2.2	Anfangstadien der Nitridbildung	125
10.3	Ergebnisse und Diskussion.....	126
10.3.1	Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur	126
10.3.2	Hochtemperatur-in-situ-Spektren	135
10.3.3	Kinetik der Nitridierung	141
10.4	Fazit	153
11	Zusammenfassung	155
12	Literatur	157
	Lebenslauf	167

1 Einleitung

Materialien mit Perowskit-Struktur vom Typ ABO_3 sind von zunehmender Bedeutung für viele neuartige Anwendungen, z.B. als Kathodenmaterial in Festkörper-Brennstoffzellen („solid oxide fuel cell“ SOFC; Skinner 2001), Sensoren oder als Material für Gasseparationsmembranen für die Darstellung von Synthesegas bzw. für die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen (Balachandran et al. 1997, 1998).

Die sog. SOFC's besitzen ein großes Potenzial von Anwendungsmöglichkeiten, von der kleinen tragbaren Variante bis zur stationären Lösung einer primären Energieversorgung. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von etwa 800°C treten jedoch erhebliche Probleme auf. Oft müssen für den Betrieb teure Legierungen verwendet werden, die die entsprechende thermische Belastbarkeit aufweisen. Es ist daher sinnvoll, nach neuen Materialien zu suchen, die geringere Betriebstemperaturen aufweisen, aber dennoch ähnlich gute Leistungen und Wirkungsgrade erzielen. Weiterhin muss die chemische bzw. mechanische Kompatibilität dieser neuen Materialien gewährleistet sein (Skinner 2001); speziell im Hinblick auf die gewünschten Einsatzbedingungen (starke Belastung durch Oxidation bzw. Reduktion des Materials bei hohen Temperaturen). Zusätzlich ist es entscheidend, die existierenden Materialien zu optimieren, da sehr oft Probleme mit der mechanischen Belastbarkeit im erhöhten Temperaturbereich auftreten, die die Stabilität der Komponenten stark vermindern. Durch die Erniedrigung der Betriebstemperatur könnten viele dieser Probleme in ihrem Ausmaß verringert werden.

Weiterhin interessant ist die Verwendung als Membran-Material in neuartigen Reaktoren, sei es als Sauerstoffpumpe für medizinische Anwendungen oder zur Darstellung von Synthesegas im industriellen Maßstab. Diese Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist für die organische Synthese äußerst relevant, da hieraus eine Vielzahl von Produkten durch gezielte Oxidation hergestellt werden kann. Beispielsweise wird durch die Verwendung von sauerstoffdurchlässigen Membranen bei der Oxidation von Methan eine deutlich höhere Selektivität erreicht. Die direkte Zugabe von Sauerstoff würde zu unerwünschten Nebenprodukten führen, die Kontrolle der Reaktion damit erschwert. Ein zusätzlicher Vorteil ist der Einsatz von Luft als Oxidationsmittel, da hiermit die vorherige Synthese von reinem Sauerstoff entfällt (Balachandran et al. 1997, 1998).

Übergangsmetalloxide mit Perowskit-Struktur besitzen für diese Art von Anwendungen ein großes Potenzial, da sie sowohl hohe elektronische als auch ionische Leitfähigkeiten aufweisen können. Ausgehend vom gut studierten $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ (Gibb 1985; Takeda et al. 1986; Takano et al. 1988; Mizusaki et al. 1992; Wissmann, Becker 1996) werden in dieser Arbeit eine ganze Reihe von perowskitähnlichen Materialien untersucht. Diese sind Systeme wie $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ und LaFeO_3 , aber auch $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$, $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$ sowie $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co})\text{O}_{3-\Delta}$. Weiterhin werden Materialien mit mullitähnlicher Struktur der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ untersucht, die, zusätzlich zu ihrer potenziellen Anwendung als sauerstoffpermeable Membranen, auch aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften sehr interessant sind. Das wesentliche Augenmerk ist in der vorliegenden Arbeit auf das Verhalten dieser Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken gerichtet, wie sie auch unter realen Bedingungen z.B. in SOFC's auftreten können.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von unterschiedlichen Eisennitriden (Fe_xN) und deren Bildungskinetik. Eisennitride sind für die Stahlveredelung und weiterer Optimierung der Materialeigenschaften von stahlbasierten Materialien von hoher technischer Bedeutung (Härte, Haltbarkeit etc.). Ein wesentlicher Vorteil von stickstoffgehärtetem Stahl besteht darin, dass exzellente Oberflächeneigenschaften erhalten werden, die Werkstücke aber immer noch gut weiterzuverarbeiten sind (Schmieden, Schweißen etc.). Der Mechanismus und die Kinetik der Bildungsreaktion der hergestellten Eisennitride soll daher in-situ untersucht werden, um die ablaufenden Reaktionen an der Eisenoberfläche bei der Nitridierungsreaktion besser zu verstehen.

Die Mössbauer-Spektroskopie stellt für die Untersuchung der vorgestellten eisenhaltigen Materialien eine mächtige Untersuchungsmethode dar. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau ist es möglich, die Materialien in-situ unter den gewünschten Bedingungen (hohe Temperaturen, variabler Sauerstoffpartialdruck) zu untersuchen. Damit kann das Verhalten und die Eigenschaften der Materialien unter realen Einsatzbedingungen gut beobachtet werden (im Hinblick auf die thermische Belastbarkeit und Veränderung des Materials unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen). Im Fall der Eisennitride wurden, unter Verwendung einer neu konstruierten Messzelle für korrosive Gase, die Produkte sogar in-situ präpariert und die Bildungskinetik aufgezeichnet.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide besitzen faszinierende und hochinteressante Eigenschaften. Diese sind nur zu verstehen, wenn man über ein grundlegendes Wissen sowohl hinsichtlich der räumlichen Struktur, als auch hinsichtlich der Bindungs- und Fehlordnungseigenschaften verfügt.

Die Übergangsmetalloxide kristallisieren in einer breiten Palette von Strukturen. Dabei kann die Bindung eine beliebige Mischform der Extremfälle „ionisch“ (z.B. Fe_{1-x}O) und „metallisch“ (z.B. ReO_3) annehmen (Rao, Raveau 1995). Die Natur der Bindungen bedingt die unterschiedlichen Eigenschaften der Materialien. Darüber hinaus spielt die lokale Struktur, die im Wesentlichen durch Defekte und/oder Änderung der Zusammensetzung beeinflusst werden kann, eine entscheidende Rolle. Auf Basis dieses Wissens ist es möglich, neue Materialien mit genau vorgegebenen Eigenschaften herzustellen, indem gezielt Veränderungen am Kristall vorgenommen werden.

In den folgenden Abschnitten soll speziell auf die Übergangsmetalloxide mit Perowskit-Struktur eingegangen werden, da sie eine Vielzahl von Möglichkeiten und Chancen für die praktische Anwendung bieten.

2.1.1 Struktur der stöchiometrischen Perowskite

Stöchiometrische Perowskite der allgemeinen Formel ABO_3 bilden eine große Gruppe von Oxiden. In Abbildung 2.1 ist die ideale Perowskit-Struktur ABO_3 veranschaulicht, wie sie z.B. beim SrTiO_3 vorkommt (Rao, Raveau 1995). Das A-Kation (grau) ist in der Mitte der Elementarzelle angeordnet, das B-Kation (rot) auf den Ecken. Die B-Kationen werden von sechs Sauerstoffatomen (blau) oktaedrisch koordiniert (BO_6), die wiederum eckenverknüpft ein Netzwerk bilden, in dessen Lücken das Zentralatom A 12-fach koordiniert von Sauerstoff umgeben ist. Viele Mitglieder der ABO_3 -Perowskite weisen

allerdings Verzerrungen der idealen kubischen Struktur auf: selbst im Mineral „Perowskit“, CaTiO_3 , sind die BO_6 -Oktaeder stark gegeneinander verkippt.

Die ABO_3 -Perowskite können in Abhängigkeit von den Valenzen der Elemente A und B klassifiziert werden: $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$ (A = Na, Ag, K; B = Nb, Ta, I), $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (A = Ba, Sr, Ca; B = Ti, Fe, Mn, Zr) und $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ (A = La, Bi; B = Fe, Cr, Co, Ti, Ga). Viele ferroelektrische Oxide gehören zu den beiden ersten Gruppen. Sie besitzen oft nur geringe Verzerrungen der kubischen Struktur, wie z.B. Bariumtitanat mit seinen vielfältigen technischen Anwendungen. Andere Vertreter dieser Gruppen weisen Verzerrungen und Überstrukturen aufgrund von kleinen Versetzungen der Atome auf und sind nicht ferroelektrisch. Der überwiegende Teil der Perowskite aus der dritten Gruppe weist die gleiche Art von Verzerrung auf und liegt in orthorhombischer Form vor. Neben den ternären Oxiden mit Perowskit-Struktur existieren weitere komplexe Verbindungen, bei denen zwei oder mehr metallische Elemente auf dem A- bzw. B-Platz vorhanden sein können.

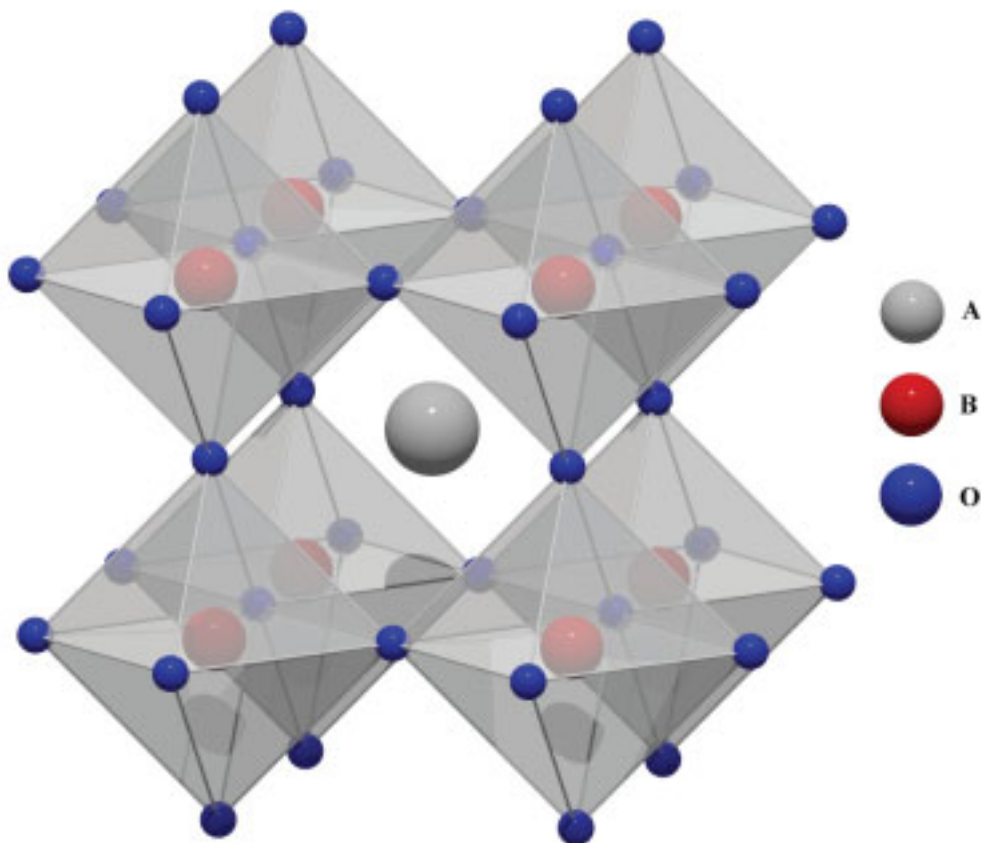


Abbildung 2.1: Perowskit-Struktur ABO_3 ¹

¹ Diese sowie die folgenden Strukturen wurden mit der Software „Crystal Diamond 3.0“ erstellt.

Die Stabilität der Perowskit-Struktur ist abhängig von der relativen Größe der Elemente A und B sowie von der elektronischen Konfiguration der B-Kationen. Den Einfluss der Kationengröße beschreibt der Toleranzfaktor t , der von einer dichtesten Packung von A-Kationen und O-Anionen ausgeht und diese in Verhältnis zu den B-Kationen setzt. Es gilt (Rao, Raveau 1995):

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{R_A + R_O}{R_B + R_O} \quad (2-1)$$

Hier sind R_A , R_B und R_O die entsprechenden Ionenradien. Eine ideal dichteste Packung liefert einen Wert von $t = 1$. Die Perowskit-Struktur weist für t generell einen Bereich von etwa 0,8 bis 1,1 aus. Für $t > 1$ wird der Platz für das B-Kation im BO_6 -Oktaeder so groß, dass es zu Auslenkungen kommen kann (z.B. BaTiO_3 , $t = 1,07$; Shannon 1976). Für $t < 0,8$ ist das Verhältnis der Größe von A- und B-Kationen annähernd gleich, was zu dichteren Packungen führen kann.

2.1.2 Struktur von Perowskiten mit Sauerstoffdefizit

Perowskite sind auch mit einem Unterschuss von Sauerstoff stabil. Die damit einhergehende erhöhte Leerstellenkonzentration führt zur Bildung von Überstrukturen, in denen nicht nur BO_6 -Oktaeder existieren, sondern auch Polyeder mit weniger Ecken (z.B. Pyramiden und Tetraeder). Einige ternäre Oxide (mit Eisen, Cobalt, Mangan) haben eine starke Tendenz, diese Art der Koordination auszubilden, da die B-Kationen die Fähigkeit besitzen, neben der oktaedrischen Koordination, weitere Koordinationen einzunehmen, sowie gemischt valente Verbindungen zu bilden.

Brownmillerit (ABO_3) ABO_2

Die sogenannte Brownmillerit-Struktur (ABO_3) ABO_2 ist aus Lagen von stöchiometrischen BO_6 -Oktaedern aufgebaut, die mit einzelnen Lagen von BO_4 -Tetraedern über Ecken verknüpft sind. Diese tetraedrischen Lagen entstehen dadurch, dass in der Perowskit-Grundstruktur, aufgrund des Sauerstoffdefizits, Leerstellen im Sauerstoffgitter entlang der (110)-Ebene entstehen (Kästchen in Abbildung 2.2a). Das führt dazu, dass sich die Struktur entlang dieser Ebene verändert. Es bilden sich alternierende Lagen von BO_4 -Tetraedern (Sauerstoffdefizit) und BO_6 -Oktaedern (vollständig mit Sauerstoff gesättigt),

wie in Abbildung 2.2b zu erkennen ist. Die Zellparameter verändern sich dahingehend, dass aus der kubischen Perowskit-Struktur eine orthorhombische Brownmillerit-Struktur mit einem deutlich vergrößerten Zellparameter c entsteht; beispielsweise das Namen gebende Mineral Brownmillerit $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$ selbst.

Als gutes Beispiel für gemischte Valenzen von Eisen steht das System $\text{SrFeO}_3/\text{SrFeO}_{2,5}$. Diese beiden Verbindungen beschreiben die Extremfälle, mit Eisenvalenzen von Fe^{4+} (SrFeO_3) bzw. Fe^{3+} ($\text{SrFeO}_{2,5}$). Im Fall des $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ liegen Fe^{III} und Fe^{IV} nebeneinander in einer Struktur vor. Noch komplexere Strukturen können bei „Intergrowth“-Strukturen auftreten, beispielsweise das $\text{Ca}_5\text{Fe}_4\text{O}_{13}$, in denen sich einfache Tetraederlagen mit mehreren Oktaederlagen unterschiedlicher Dicken abwechseln.

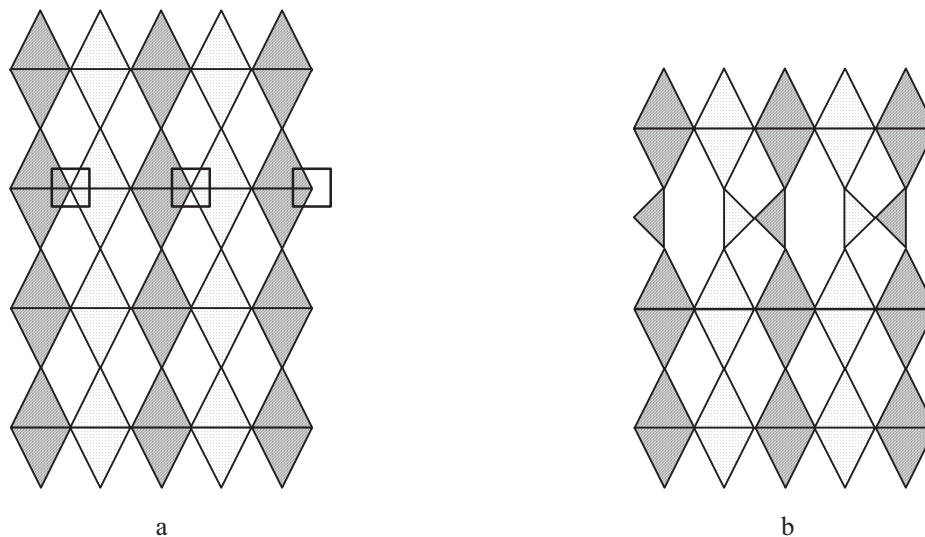


Abbildung 2.2: a) Leerstellenbildung im Perowskit, b) Bildung von BO_4 -Tetraedern, z.B. in der Brownmillerit-Struktur (Rao, Raveau 1995)

2.1.3 Elektronische Eigenschaften der Übergangsmetalloxide

Um den Zusammenhang von Struktur und physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide zu beschreiben, ist es notwendig, mehr über die Valenzelektronen zu wissen, die die Bindungen der Atome im Kristallgitter ausbilden. Zur Beschreibung der Verhältnisse im Festkörper ist es ausreichend, die elektronischen Zustände im Bereich der Fermi-Energie zu betrachten, im Falle der Übergangsmetalloxide also im Wesentlichen die Beschreibung der Zustände bzw. die Lage und Besetzung der d-Orbitale. Die Kationen auf den A-Plätzen bestehen in dieser Arbeit im Wesentlichen aus Erdalkalimetallen, die

bekanntermaßen sehr leicht ionisieren. Es ist davon auszugehen, dass diese ausschließlich in ihrer stabilsten Ionisierungsstufe, z.B. Sr^{2+} , Ca^{2+} etc. anzutreffen sind.

Es existieren im Wesentlichen zwei theoretische (Extrem-) Beschreibungen der äußeren Atomhülle: die Ligandenfeldtheorie (lokalisierte Elektronen) und das Band-Modell. Die Theorie der lokalisierten Elektronen ist dann zutreffend, wenn die interatomaren Wechselwirkungen schwach und die Elektronen stark an den Kern gebunden sind. Die Energie U , die benötigt wird, ein Valenzelektron von seinem Platz in ein besetztes Orbital mit einem äquivalenten Platz zu transferieren, ist hierbei charakteristischerweise sehr hoch, sowie die Bandbreite W klein ($U \gg W$). Wenn die Überlappung zwischen Orbitalen von Nachbaratomen ausreichend groß ist, dann findet das Band-Modell seine Anwendung. Dabei wird angenommen, dass die Valenzelektronen gleichmäßig über alle gleichen Atome im Festkörper verteilt sind. Die d-Elektronen sind in Übergangsmetallen sehr beweglich. Grund ist das Vorhandensein eines schmalen d-Bandes, das leicht mit den breiten s-p-Banden überlappen kann. Deshalb treten bei den Übergangsmetalloxiden sowohl lokalisierte als auch itinerante Elektronen auf. Die grundlegenden Theorien werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Ligandenfeldtheorie (lokalisierte Elektronen)

Im einfachsten Fall wird angenommen, dass die Übergangsmetalloxide als reine Ionenkristalle vorliegen. Dabei tragen die einzelnen Atome ganzzahlige Ladungen, die formal ihrem Oxidationszustand zuzuordnen sind. Bei den hier betrachteten Systemen ist davon auszugehen, dass die A-Kationen feste Valenzen (z.B. Sr^{2+} und La^{3+}) haben, sowie die Sauerstoffanionen als O^{2-} beschrieben werden können. Um die Elektroneutralität bei den Verbindungen mit weiteren Dotierungen und/oder Sauerstoffdefizit auszugleichen, müssen die entsprechenden B-Kationen (z.B. Eisen) durch ein variables Verhältnis von gemischt valenten Übergangsmetallionen beschrieben werden. Daher ist nur die Aufspaltung bzw. Besetzung der d-Orbitale für die weitere Diskussion interessant.

Die Ligandenfeldtheorie beschreibt die Wechselwirkungen der Übergangsmetallionen mit der chemischen Umgebung, in unserem Fall speziell die Wechselwirkungen mit den Sauerstoffliganden. Dabei kommt es zur Überlappung der d-Orbitale mit den Ligandenorbitalen, was zu einer Aufhebung der energetischen Entartung führt (siehe Abbildung 2.3).

In der idealen Perowskit-Struktur mit O_h -Symmetrie findet eine Aufspaltung der fünf vollständig entarten d-Orbitale in zwei Gruppen ähnlicher Symmetrie statt, die als e_g (Orbitale mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Achsen) und t_{2g} (Orbitale mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den x,y,z-Achsen) definiert sind. Die daraus resultierende Energiedifferenz wird als Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} oder im oktaedrischen Fall als $\Delta_{(Okt)}$ bzw. als $10Dq$ bezeichnet. Abbildung 2.3 veranschaulicht die Orbital-Entartung in Abhängigkeit von der Art der Koordination.

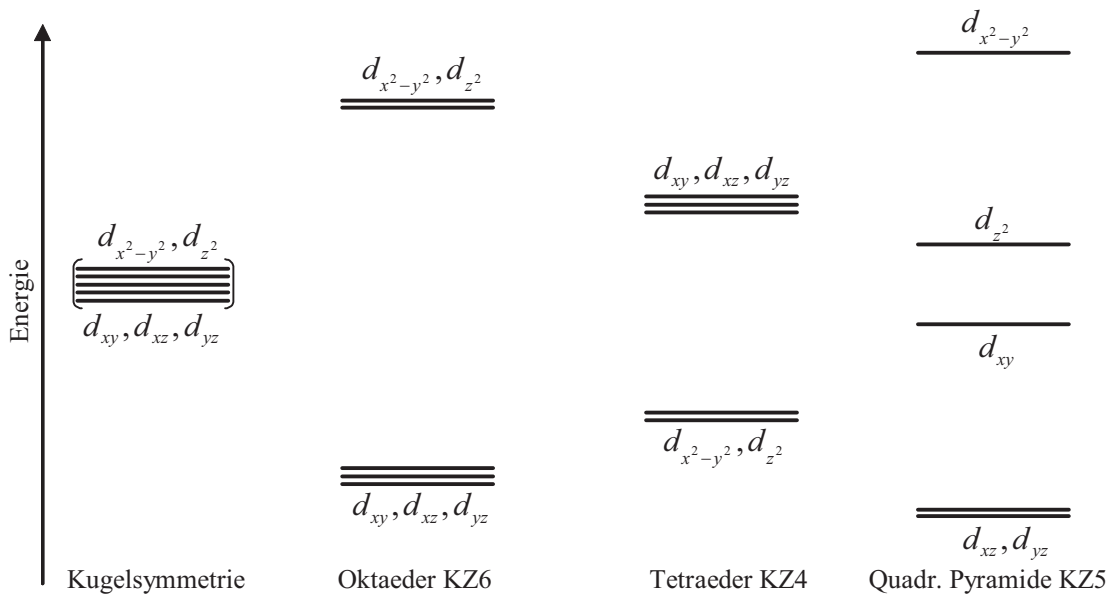


Abbildung 2.3: Ligandenfeldaufspaltung bei unterschiedlicher Symmetrie (nach Schläfer, Gliemann 1980)

Die Besetzung der Orbitale ist abhängig von der Größe der Kristallfeldaufspaltung. Ist die Kristallfeldaufspaltung groß (größer als die Spin-Paarungsenergie), dann entstehen low-spin-Komplexe, bei geringer Kristallfeldaufspaltung (kleiner als die Spin-Paarungsenergie) high-spin-Komplexe. Abweichungen von der idealen O_h -Symmetrie können auch durch weitere Effekte, z.B. den Jahn-Teller-Effekt, hervorgerufen werden. Hierbei werden die Oktaeder gestaucht bzw. gestreckt, was wiederum zu unterschiedlicher Aufspaltung der Energieniveaus führen kann.

Band-Model

Das Band-Modell geht davon aus, dass sich die Elektronen im Festkörper in erlaubten, stationären Zuständen aufhalten. Im freien Elektronenmodell ist die Abhängigkeit der

Elektronenenergie von der Wellenzahl k kontinuierlich. Im Band-Modell hingegen ist ihre Abhängigkeit von k nicht kontinuierlich (resultierend aus dem periodischen Kristall-Potenzial), was dazu führt, dass erlaubte (Energiebänder) und verbotene (Bandlücken) Zonen entstehen. Zur Beschreibung der Bänder in Übergangsmetalloxiden können Linearkombinationen der d-Metallatomorbitale und der Sauerstoff-p-Orbitale verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Bänder nicht zu breit sind (tight-binding scheme). Da sich diese translationsinvarianten Wellenfunktionen über den gesamten Kristall erstrecken, folgt daraus, dass Elektronen in diesen Orbitalen itinerant sind.

Abbildung 2.4 zeigt ein einfaches Schema der Energiebänder. Bei Isolatoren ist der Abstand E_{gap} („band gap“) zwischen Valenzband und Leitungsband so groß ($kT \ll E_{\text{gap}}$), dass keine thermische Anregung von Elektronen möglich ist. Bei Halbleitern hingegen ist der Abstand so gering, dass durch thermische Anregung ein Elektronentransfer zwischen beiden Niveaus möglich ist ($kT \approx E_{\text{gap}}$). Der Unterschied zwischen Isolatoren und Halbleitern besteht daher im Wesentlichen in der Größe der Bandlücke. Weiterhin ist es möglich, metallische Leiter, Halbleiter sowie Isolatoren mit Donoren oder Akzeptoren zu dotieren, um Materialien mit speziellen Eigenschaften herzustellen. Bei Metallen überlappen Valenz- und Leitungsband, was dazu führt, dass das Leitungsband teilweise mit Elektronen besetzt ist. Dadurch entstehen ausreichend unbesetzte Plätze, die einen Ladungsträgertransport ermöglichen.

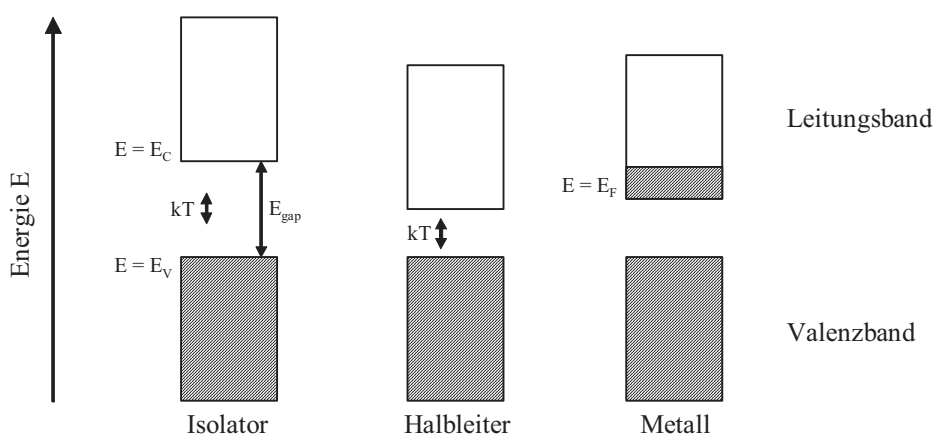


Abbildung 2.4: Lage und Besetzung von Valenzband und Leitungsband in Isolatoren, Halbleitern und Metallen

Cluster

Zwischen dem Ionenkristall-Modell und dem Band-Modell sind die sog. Cluster-Modelle angeordnet. Diese berücksichtigen die Wechselwirkungen zwischen dem

Übergangsmetallatom und den koordinierenden Ligandenatomen (in diesem Fall Sauerstoff). Diese Modelle basieren ebenfalls auf Molekülorbitalberechnungen, die aus den Linearkombinationen der beteiligten Atomorbitale resultieren (beispielsweise oktaedrische MO_6 -Cluster). Die daraus erhaltenen Molekülorbitale entstehen im Beispiel MO_6 aus den Metall-d-Orbitalen und den Sauerstoff-p-Orbitalen. Daraus ergeben sich drei unterschiedliche Typen von Molekülorbitalen: σ -artige MO's, die direkt auf den Achsen auf das zentrale Übergangsmetallatom ausgerichtet sind und aus der Überlappung von s und p_x sowie den e_g -Orbitalen mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs entstehen; π -artige MO's zwischen den t_{2g} - und den übrigen p-Orbitalen mit den senkrecht zu den Oktaederachsen stehenden O-2p-Orbitalen, sowie nichtbindende Kombinationen ohne Beteiligung von Übergangsmetallorbitalen.

2.1.4 Eigenschaften der Perowskit-Struktur

Die Perowskit-Struktur ist gut dafür geeignet, lineare Kationen-Anionen-Kationen-Wechselwirkungen zu untersuchen. Die Wahrscheinlichkeit von Kation-Kation-Wechselwirkungen ist aufgrund der großen Raumdiagonale der Elementarzelle gering. Die daraus resultierenden Eigenschaften sind sehr vielfältig und bedingen viele Anwendungsmöglichkeiten. So ist z.B. $BaTiO_3$ ferroelektrisch, während $SrRuO_3$ ferromagnetisch ist; $LaFeO_3$ hingegen ist nur schwach ferromagnetisch. Viele Materialien mit Perowskit-Struktur sind auch metallisch leitend, wie z.B. $LaTiO_3$. Diese Eigenschaft basiert fast ausschließlich auf den starken Kation-Anion-Kation-Wechselwirkungen (Rao, Raveau 1995).

Mit geschickter Auswahl von B-Kationen aus Übergangsmetallen (mit einer großen Variationsmöglichkeit von unterschiedlichen d^n -Konfigurationen bzw. Wertigkeiten und Spins) können nun Materialien mit gewünschten Eigenschaften hergestellt werden, wobei im Wesentlichen die Kovalenz der B-O-Bindung zu berücksichtigen ist. Der Einfluss der A-Kationen auf die B-O-Kovalenz erfolgt nur indirekt: je saurer ein A-Kation (HSAB-Prinzip), desto weniger kovalent ist die B-O-Bindung.

Bei den Perowskiten mit Sauerstoffdefizit kommt für die Beschreibung erschwerend hinzu, dass die Kationen auf den B-Plätzen in mehr als einem Oxidationszustand auftreten können (z.B. $SrFeO_{3-\Delta}$). Viele Eigenschaften werden hierbei im Wesentlichen durch die

Elektronen-Austausch-Rate zwischen den beiden unterschiedlichen Oxidationszuständen bestimmt.

2.2 Mössbauer-Spektroskopie

Zur Charakterisierung von Atomen, Molekülen und Festkörpern finden spektroskopische Methoden in der chemischen und physikalischen Forschung breite Anwendung. Viele dieser spektroskopischen Methoden nutzen grundlegende Resonanzphänomene aus, wie z.B. die magnetische Resonanz von Kernen bei der NMR-Spektroskopie, die Hinweise auf Struktur, Bindungseigenschaften und Mikrodynamik der spektroskopischen Sonden liefert.

2.2.1 Rückstoßfreie Resonanzabsorption

Der deutsche Physiker Rudolf L. Mössbauer entdeckte 1958 bei Messungen zu seiner Promotionsarbeit ein bis dahin unbekanntes Resonanzphänomen, wofür er drei Jahre später den Nobelpreis für Physik erhalten sollte: die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption bzw. -emission von γ -Strahlen. Zu Ehren des Entdeckers wurde dieses Phänomen „Mössbauer-Effekt“, die sich daraus entwickelnde Methode „Mössbauer-Spektroskopie“ genannt (Mössbauer 1958, 1962).

Bei der Mössbauer-Spektroskopie werden Atomkerne als Sender bzw. Empfänger von rückstoßfrei emittierten bzw. absorbierten γ -Quanten beobachtet, wie in Abbildung 2.5 veranschaulicht.

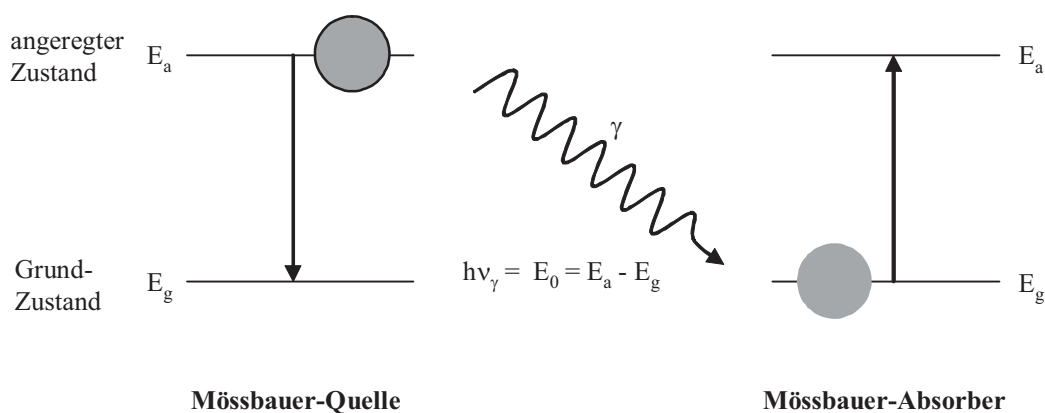


Abbildung 2.5: Emission und Absorption von γ -Quanten (siehe Text)

Beim Übergang eines Atomkerns vom angeregten Zustand E_a in den Grundzustand E_g wird ein γ -Quant der Energie $h\nu_\gamma = E_a - E_g = E_0$ emittiert. Ein anderer Kern des gleichen Isotops im Grundzustand kann nun diese Energie absorbieren und in den angeregten Zustand übergehen. Für das Gelingen dieses Resonanzvorganges ist entscheidend, dass die Energie des emittierten γ -Quants identisch ist mit der Energiedifferenz E_0 , bzw. dass die Spektrallinien von Absorption und Emission überlappen (Gonser 1975; Gütlich 1978). Diese Spektrallinien können allerdings nicht unendlich scharf sein, da angeregte Zustände eine endliche Lebensdauer aufweisen. Aus der Heisenberg'schen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar \quad (2-2)$$

ist ersichtlich, dass Grundzustände mit praktisch unendlicher Lebensdauer τ sehr scharf sind. Anregungen aus dem Grundzustand E_g in einen angeregten Zustand E_a hingegen können für unterschiedliche Festkörper ebenfalls unterschiedliche Energien im Bereich von ΔE beinhalten. Für die Intensität dieses Übergang als Funktion der Übergangswahrscheinlichkeit

$$I(E) = \frac{\textit{konst.}}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (2-3)$$

ergibt sich eine Verteilungsfunktion, die durch eine Lorentzkurve beschrieben werden kann, deren Maximum die Position der wahrscheinlichsten Energie E_0 festlegt. Die Halbwertsbreite Γ einer Spektrallinie hängt nach folgender Beziehung von der Lebensdauer τ des angeregten Zustands ab:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (2-4)$$

Bei der Emission von γ -Quanten (freier Mössbauer-Kern) kann allerdings ein durch Impuls- und Energieerhaltung hervorgerufener Rückstoßeffekt ($E_R = \frac{1}{2} m v^2$) auftreten, der einen zuvor in Ruhe befindlichen Kern in die entgegen gesetzte Richtung des γ -Quants bewegt, was die Energie E_γ des γ -Quants um die Rückstoßenergie E_R verringert:

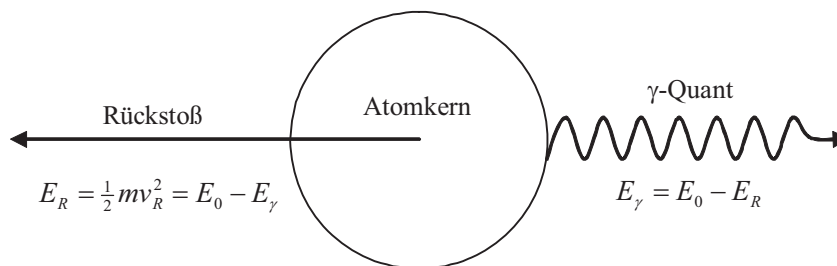


Abbildung 2.6: Rückstoßenergie E_R bei der Emission von γ -Quanten (Gütlich 1978)

Es gilt:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (2-5)$$

Dieser Rückstoßeffect tritt ebenso bei der Absorption auf. Für die Resonanzabsorption ist es daher notwendig, dass ein γ -Quant eine um E_R größere Energie als E_0 mitbringt, um einen zuvor in Ruhe befindlichen Kern anzuregen. Daraus folgt, dass Emissions- und Absorptionslinie nicht an der Stelle E_0 zusammenfallen, sondern jeweils um den Betrag

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (2-6)$$

zu kleineren (Emission) bzw. größeren (Absorption) Energien verschoben sind. Die Fläche der Überlappung der Emissions- und Absorptionslinie gibt hierbei die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Resonanzprozessen an (Abbildung 2.7).

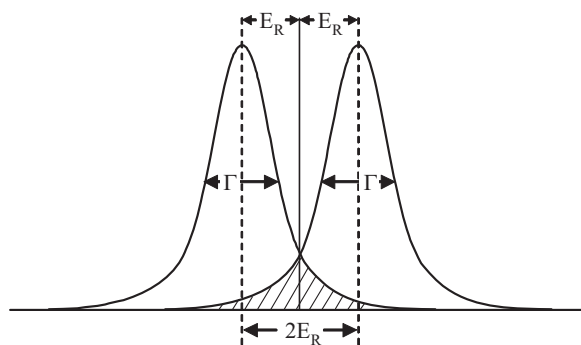


Abbildung 2.7: Halbwertsbreite Γ und Verschiebung der Absorptions- bzw. Emissionslinien

Befindet sich der Kern vor Emission bzw. Absorption nicht im Ruhezustand, erfährt ein γ -Quant eine Dopplerverschiebung

$$E_D = E_\gamma \frac{v_k}{c} \quad (2-7)$$

seiner Energie durch den Betrag der Geschwindigkeit v_k , die der Kern bei der Emission in Richtung des emittierten Quants hatte. Demnach gilt (Gütlich 1978):

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D \quad (2-8)$$

Für ^{57}Fe ist die Rückstoßenergie E_R mit $1,95 \cdot 10^{-3}$ eV bei frei beweglichen Atomen wesentlich größer als die natürliche Linienbreite Γ mit $4,55 \cdot 10^{-9}$ eV, so dass hier keinerlei Resonanzabsorption möglich ist. Eine solche wird nur dann beobachtet, wenn der Energieverlust durch den Rückstoß durch eine geeignete Relativbewegung

$$v_k = \frac{E_\gamma}{2mc} \quad (2-9)$$

kompensiert wird ($E_R = E_D$).

In Festkörpern sind Atome Teil eines Kristallsystems. Klassisch betrachtet kann der bei Emission und Absorption entstehende Rückstoß vom gesamten Kristall aufgenommen werden ($E_R = 0$); Resonanzübergänge werden möglich.

Je fester die Atome im Kristallverbund verbunden sind und je geringer die Übergangsenergie E_0 ist, desto wahrscheinlicher ist die rückstoßfreie Emission bzw. Absorption von γ -Quanten bei gegebener Temperatur. Der Debye-Waller-Faktor f beschreibt den Bruchteil der rückstoßfrei emittierten bzw. absorbierten γ -Quanten. Es gilt:

$$f = \exp(-k_\gamma^2 \langle x^2 \rangle) \quad (2-10)$$

mit k_γ als Wellenvektor des γ -Quants und $\langle x^2 \rangle$ als mittleres Auslenkungsquadrat der oszillierenden Kerne (Barb 1980).

Für Festkörper kann $\langle x^2 \rangle$ durch das Debye-Modell berechnet werden. Bei hohen Temperaturen ($T > \Theta_D$) ergibt sich:

$$f \approx \exp\left(-\frac{6E_R T}{k\Theta_D^2}\right) \quad (2-11)$$

mit Θ_D als Debye-Temperatur und der Boltzmannkonstante k .

2.2.2 Das Mössbauer-Experiment

Die typische Anordnung eines Mössbauer-Experiments besteht aus einer radioaktiven Quelle, einem Absorber und einem geeigneten Detektor. Abbildung 2.8 zeigt einen schematischen Überblick des Aufbaus:

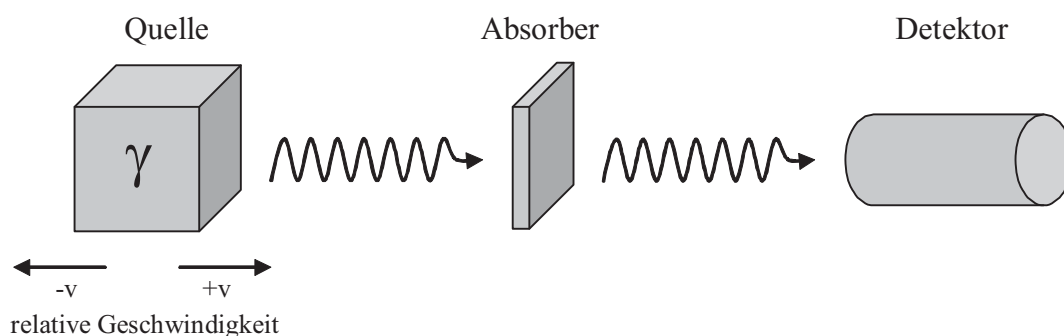


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Mössbauerexperiments in Transmissionsanordnung

In der γ -Quelle entstehen angeregte Mössbauerkerne durch den radioaktiven Zerfall eines Ausgangsnuklids. Die hier verwendete Quelle für ^{57}Fe ist ^{57}Co , welches durch Zerfall in einen angeregten, metastabilen Zustand des ^{57}Fe übergeht, das wiederum beim Übergang in den Grundzustand das für die Mössbauer-Spektroskopie relevante γ -Quant mit der Energie 14,4 keV emittiert (Abbildung 2.9).

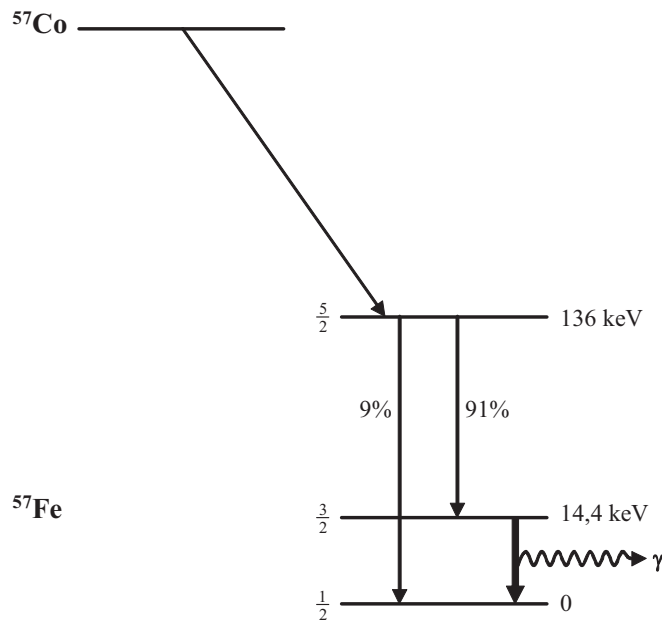


Abbildung 2.9: Nukleares Zerfallsschema von ^{57}Co (nach Dickson, Berry 1986)

Im Transmissionsexperiment treffen diese γ -Quanten auf einen Absorber, in dem sie teilweise absorbiert werden, wobei ^{57}Fe -Kerne des Absorbers vom Grundzustand in den angeregten Zustand übergehen. Nach einer sehr kurzen Lebensdauer geht der angeregte Zustand nun wieder in den Grundzustand über. Dies kann geschehen, indem γ -Quanten, Röntgenstrahlen oder Elektronen ausgestrahlt werden, wodurch es im Bereich der Absorption zu einem scharfen Abfall der Zählrate des Detektors kommt (Gütlich 1978).

Um Übergänge im Absorber anzuregen, ist es notwendig, die von der Quelle emittierten γ -Quanten so zu verändern, dass sie die korrekte Energie für Resonanzabsorption beinhalten. Dieses wird im Allgemeinen durch die relative Bewegung der Quelle gegenüber einem stationären Absorber erreicht. Wird die Quelle auf den Absorber hin zu bewegt, so erhalten die rückstoßfrei emittierten γ -Quanten die zusätzliche Energie E_D (Dopplereffekt), was zu einer Verschiebung der Emissionslinie zu höherer Energie führt.

Für die praktische Anwendung der Mössbauer-Spektroskopie ist es entscheidend, dass die Zustände der Energieniveaus nur durch die am Kernort wirksamen elektrischen und magnetischen Felder beeinflusst werden, es sich also um eine lokale Sondenmethode handelt. Die resultierenden Störungen der nuklearen Energieniveaus, sogenannte Hyperfeinwechselwirkungen, können durch drei Arten von Wechselwirkungen beschrieben werden: 1) die elektrische Monopolwechselwirkung, bei der nur die Energieniveaus verschoben werden; 2) die elektrische Quadrupolwechselwirkung, bei der entartete

Energieniveaus in Subniveaus aufgespalten werden, ohne dass das Zentrum des daraus resultierenden Multipletts verschoben wird; 3) die magnetische Dipolwechselwirkung. Auch geringste Änderungen dieser Hyperfeinwechselwirkungen können mit der Mössbauer-Spektroskopie beobachtet werden und somit wertvolle Hinweise über die chemische und physikalische Umgebung der Sondenatome liefern. Die wesentlichen Parameter dieser Hyperfeinwechselwirkungen sind die Isomerieverschiebung δ , die elektrische Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , sowie die magnetische Aufspaltung ΔE_M . Sie werden in den folgenden Abschnitten genauer erläutert.

2.2.3 Elektrische Hyperfeinwechselwirkungen

Isomerieverschiebung

Elektrische Monopolwechselwirkungen werden durch elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen zwischen der Kernladung (mit begrenzter Reichweite) und der Elektronendichte am Kernort beschrieben. Die unterschiedliche räumliche Ausdehnung der Atomkerne im Grundzustand und im angeregten Zustand sowie die elektronische Umgebung führen dazu, dass bei Übergängen nicht die Energie E_0 der isolierten Kerne, sondern gering veränderte Energien E_S bzw. E_A (Abbildung 2.10) zu betrachten sind.

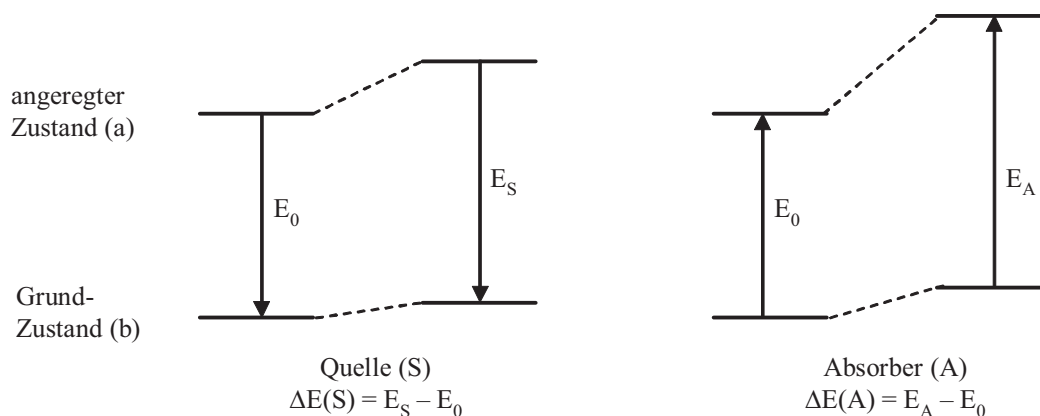


Abbildung 2.10: Entstehung der Isomerieverschiebung (Barb 1980)

Die Differenz

$$\Delta E(i) = E_i - E_0 \quad \text{mit } i = S, A \quad (2-12)$$

zwischen der Übergangsenergie E_0 (für den freien Kern ohne Elektronen) und der wahren Übergangsenergie E_i wird durch zwei Faktoren bestimmt: i) durch die unterschiedliche Größe der Atomkerne und ii) durch die Elektronendichte am Kernort $|\psi(0)|^2$. Für die Quelle bzw. den Absorber liefert die Theorie folgenden Zusammenhang (Gütlich 1978):

$$\Delta E(i) = E_i - E_0 = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \cdot |\Psi(0)|_i^2 \cdot (R_a^2 - R_g^2) \quad (2-13)$$

Hierbei sind Z die Protonenzahl, e die Elementarladung und R_a und R_g die Kernradien des angeregten bzw. Grundzustands. Analoges gilt für den Absorber. Jeder Unterschied in chemischen und physikalischen Eigenschaften (Elektronenkonfiguration, Struktur) zwischen Quelle und Absorber hat Einfluss auf die Elektronendichte am Kernort. Aufgrund dessen müssen auch die Energiedifferenzen $\Delta E(S)$ und $\Delta E(A)$ voneinander verschieden sein. Es ergibt sich daher folgende allgemeine Gleichung für den Unterschied der Übergangsenergien in Quelle und Absorber:

$$\delta_{IS} = \Delta E(A) - \Delta E(S) = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \cdot \left\{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \right\} \cdot (R_a^2 - R_g^2) \quad (2-14)$$

δ_{IS} wird Isomeriewerschiebung genannt. Die Isomeriewerschiebung ist sehr sensitiv gegenüber Veränderungen der Valenzschale und wird daher oft für die Untersuchung von Oxidationszuständen und Bindungsverhältnissen verwendet.

Doppler-Verschiebung zweiter Ordnung

Eine weitere Verschiebung der Resonanzlinie wird durch die quadratische Dopplerverschiebung δ_{SOD} (second order Doppler shift) hervorgerufen. Dieser SOD stellt das zweite Glied der relativistisch gerechneten Dopplerverschiebung durch die Vibration der Kerne im Festkörper dar und ist stark temperaturabhängig. Im Rahmen des Debye-Modells des Festkörpers kann für hinreichend hohe Temperaturen (deutlich oberhalb der Debye-Temperatur) folgende lineare Näherung für die Temperaturabhängigkeit angegeben werden:

$$\delta_{SOD} = -\frac{3k}{2mc^2} T \cdot E_\gamma \quad (2-15)$$

Für ^{57}Fe ist δ_{SOD} damit: $7,304 \cdot 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Menil 1985). Die experimentelle Gesamtverschiebung δ ergibt sich also zu:

$$\delta = \delta_{\text{IS}} + \delta_{\text{SOD}} \quad (2-16)$$

Quadrupolaufspaltung

Kerne mit einem Spin $I > 1/2$ besitzen ein Quadrupolmoment Q (im Falle von ^{57}Fe hat der angeregte Zustand einen Spin von $I = 3/2$). Durch Wechselwirkungen mit einem elektrischen Feldgradienten führt dies zu einer Aufspaltung der nuklearen Energieniveaus. Der angeregte Zustand von ^{57}Fe spaltet in zwei neue Zustände auf, die durch $m_I = \pm 1/2$ und $m_I = \pm 3/2$ beschrieben werden. Daraus resultiert ein Zweilinienspektrum, der Abstand der beiden Linien (Quadrupolaufspaltung, ΔE_Q) gibt die Größe der Quadrupolwechselwirkungen an (Abbildung 2.11).

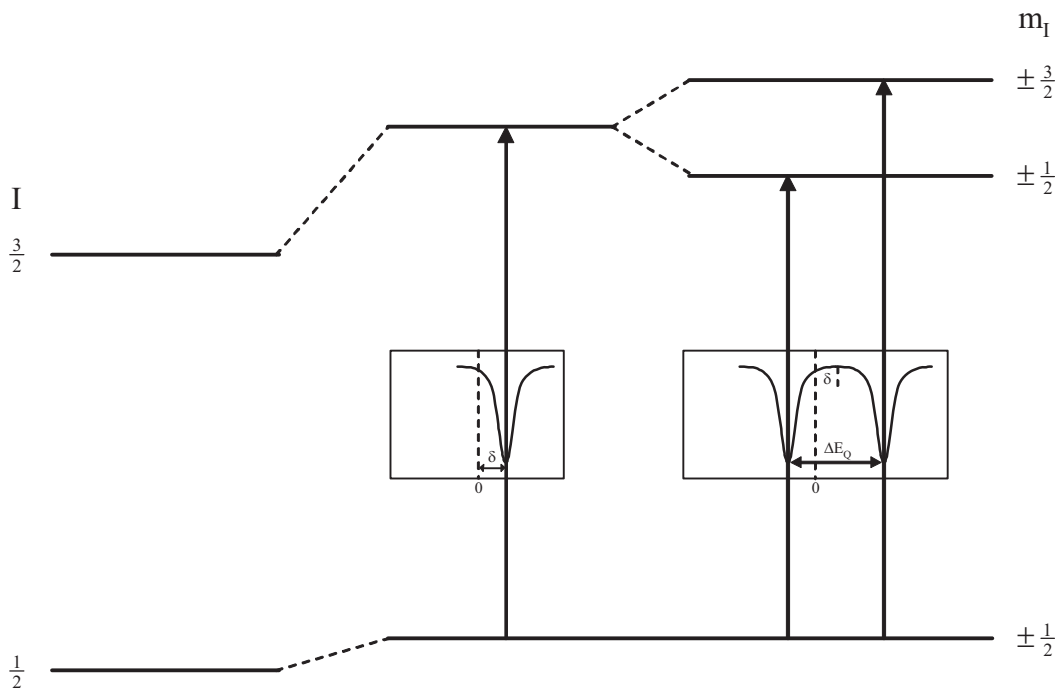


Abbildung 2.11: Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (Dickson, Berry 1986)

Die Wechselwirkung zwischen Quadrupolmoment Q und elektrischem Feldgradient können über die Energieeigenwerte des entsprechenden Hamilton-Operators beschrieben werden (Gütlich 1978):

$$E_Q(m_I, I) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot [3m_I^2 - I(I+1)] \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (2-17)$$

wobei V_{zz} , die Hauptkomponente des diagonalisierten Feldgradienten-Tensors, definiert ist als:

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (2-18)$$

sowie der Asymmetrieparameter η als:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2-19)$$

Für die magnetische Quantenzahl m_I gilt weiterhin:

$$-I \leq m_I \leq +I \quad (2-20)$$

Die Quadrupolaufspaltung, die im Mössbauer-Experiment beobachtet wird, kann beschrieben werden durch:

$$\Delta E_Q = E_Q\left(m_I = \pm \frac{3}{2}; I = \frac{3}{2}\right) - E_Q\left(m_I = \pm \frac{1}{2}; I = \frac{3}{2}\right) = \frac{eQV_{zz}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (2-21)$$

Die beobachtete Quadrupolaufspaltung in einem gegebenen System spiegelt die Bindungseigenschaften sowie lokale Struktur und Symmetrie wieder. Für den Fall kubischer Symmetrie am Kernort (oder gleichartiger Ligandenumgebung) ist die Quadrupolaufspaltung gleich null (Laplace-Gleichung):

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2-22)$$

2.2.4 Magnetische Hyperfeinwechselwirkungen

Hat ein Atomkern einen Spin von $I > 0$, so besitzt er ein magnetisches Dipolmoment μ . Existiert nun am Kernort zusätzlich ein magnetisches Feld H , so tritt das Dipolmoment mit dem Magnetfeld in Wechselwirkung (magnetische Dipol-Wechselwirkung oder nuklearer Zeeman-Effekt). Diese Wechselwirkung führt dazu, dass die beteiligten Kernzustände in $2I+1$ Hyperfeinniveaus aufgespalten werden. Beim ^{57}Fe spaltet der Grundzustand $I = 1/2$ in zwei, der angeregte Zustand $I = 3/2$ in vier Hyperfeinniveaus auf, die durch die magnetische Spinquantenzahl m_I charakterisiert sind (Abbildung 2.12). Die quantenmechanischen Auswahlregeln

$$\Delta I = \pm 1 \quad \text{sowie} \quad \Delta m_I = 0 \quad \text{oder} \quad \pm 1 \quad (2-23)$$

führen zu sechs möglichen Übergängen. Das entsprechende Mössbauer-Spektrum weist sechs Absorptionslinien auf (Abbildung 2.12).

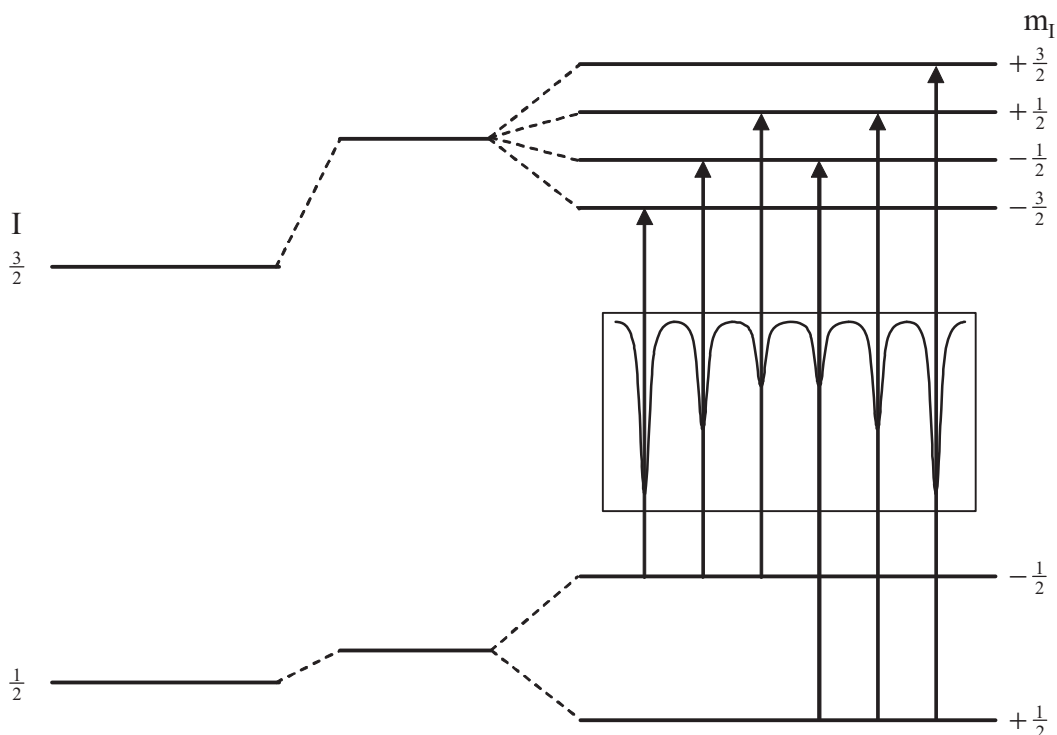


Abbildung 2.12: Magnetische Aufspaltung ΔE_M (Dickson, Berry 1986)

Die Energien der einzelnen Hyperfeinniveaus ergeben sich zu:

$$E_M(m_I) = -\frac{\mu H m_I}{I} - g_N \beta_N m_I H \quad (2-24)$$

wobei g_N die spezifische gyromagnetische Konstante und β_N das Bohrsche Kernmagneton ist.

Kombinierte Wechselwirkungen

Die Kombination von elektrischen und magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen führt dazu, dass die Aufspaltung der Zustände mit $I = 3/2$ nicht mehr äquidistant sind. Daraus folgt, dass sich die energetische Lage der Übergänge verschiebt und es zu einer asymmetrischen magnetischen Aufspaltung des Mössbauer-Spektrums kommt ($H \neq 0$; $V_{zz} > 0$). Im Allgemeinen bildet hierbei die Achse des diagonalisierten Feldgradienten-Tensors einen Winkel ϕ mit der Achse des Magnetfelds. Für die Energieeigenwerte dieser Zustände ergibt sich:

$$E_{M,Q}(I; m_I) = -g_N \beta_N m_I H + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \cdot \frac{eQV_{zz}}{8} (3 \cos^2 \phi - 1) \quad (2-25)$$

2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction, XRD) ist neben der Neutronen- und Elektronenbeugung eine bedeutende Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Die ersten wesentlichen Erkenntnisse zur Röntgenbeugung lieferten Bragg und Laue bereits 1913. Mit Hilfe der Reflexion von Röntgenstrahlung an Atomebenen und der Interferenz der reflektierten Strahlung erklärte Bragg, warum nur unter bestimmten Winkeln gebeugte Strahlenbündel beobachtet werden. Aus diesen Ergebnissen leitete er für konstruktive Interferenz die Braggsche Reflexionsbedingung ab. Dieses Phänomen der Beugung am Gitter tritt allgemein dann auf, wenn der Netzebenenabstand und die Wellenlänge der verwendeten Strahlung in der gleichen Größenordnung liegen. Für die Beugung an Kristallgittern ist die Röntgenstrahlung besonders geeignet, da ihre Wellenlänge in der

Größenordnung typischer Abstände in Atom-, Ionen- oder Molekülgittern liegt (etwa 10^{-9} bis 10^{-12} m).

Trifft ein paralleler monochromatischer Röntgenstrahl unter dem Winkel θ auf eine Netzebenenchar (mit dem Netzebenenabstand d), so werden die Strahlen I und II in A_1 bzw. B reflektiert und es kommt zur Interferenz (Abbildung 2.13).

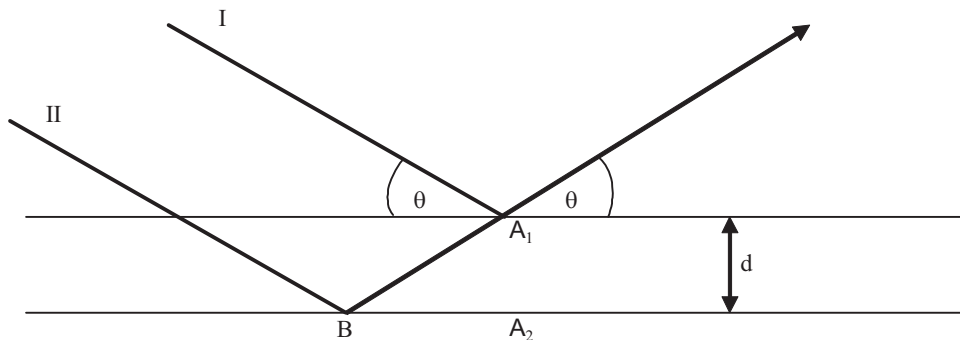


Abbildung 2.13: Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenchar (Borchardt-Ott 2002)

Jenseits von A_1 haben die Strahlen einen Gangunterschied Γ . Ein Interferenzmaximum ist jedoch nur dann zu beobachten, wenn Γ ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ ist. Es gilt die Braggsche Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-26)$$

Hierbei ist n die Ordnung des Beugungsmaximums.

Durch die einfallende Röntgenstrahlung werden die Elektronenhüllen in Schwingung versetzt, was dazu führt, dass Sekundärwellen entstehen, die wiederum untereinander interferieren können. Bei konstruktiver Interferenz entstehen dadurch charakteristische Beugungsmaxima, die zur Analyse herangezogen werden können (Laue).

Mittels XRD können allerdings nicht nur Einkristalle vermessen werden, sondern auch polykristalline Pulver. Im Gegensatz zum Einkristall, bei dem scharfe Röntgenreflexe beobachtet werden (Abbildung 2.14a), werden die Reflexe bei Kristallen mit wenig unterschiedlich orientierten Kristalliten breiter (Abbildung 2.14b). Bei Proben, die sehr

viele Kristallite mit willkürlicher Orientierung enthalten, werden die Reflexe „unendlich“ breit, im Beugungsmuster sind daher Ringe zu beobachten (Abbildung 2.14c).

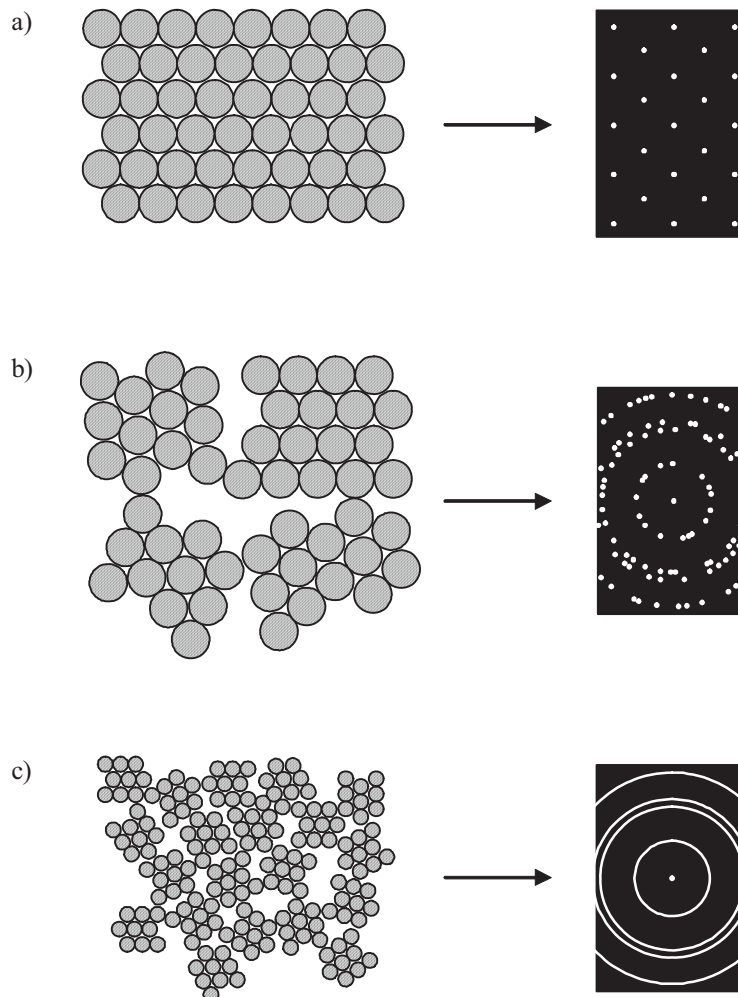


Abbildung 2.14: Röntgenreflexe bei a) Einkristallen, b) Kristalliten mit wenig unterschiedlicher Orientierung, c) vielen Kristalliten mit willkürlicher Ordnung (nach www.chemkrist.de)

Bei der Auswahl von zweidimensionalen Ausschnitten (Abbildung 2.15, Debye-Scherrer-Methode) erhält man charakteristische Beugungsmuster (Lage und Breite der Linien). Diese können zur Bestimmung der Probe herangezogen werden. So können z.B. anhand der Breite eines Reflexes Aussagen über die durchschnittliche Kristallgröße gewonnen werden: je kleiner die Kristallite sind, desto kleiner und breiter sind die dazugehörigen Reflexe.

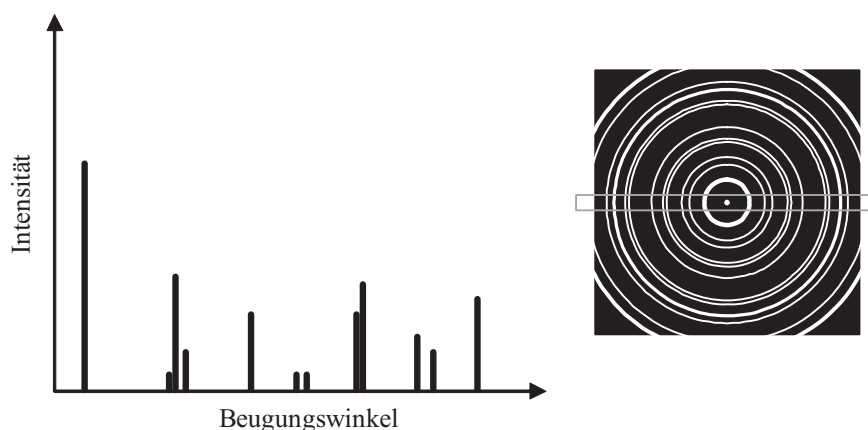


Abbildung 2.15: Aus dem Beugungsmuster erhaltenes Pulverdiffraktogramm (nach www.chemkrist.de)

2.4 Mechanochemie

Die Mechanochemie beschäftigt sich mit den chemischen und physikalischen Umwandlungen von Festkörpern, die durch mechanische Einflüsse (Mahlen etc.) ausgelöst werden (Heinicke 1984), und wurde von M. Carey Lea vorgestellt (Carey Lea 1882). Der eigentliche Begriff „Mechanochemie“ wurde von Ostwald erstmalig in die Klassifizierung der Chemie eingeführt (Ostwald 1919).

Der wesentliche Vorteil der Mechanochemie gegenüber herkömmlichen Synthesemethoden (z.B. keramische Präparation, sol-gel-Methode) besteht darin, dass die Reaktionen bei Raumtemperatur in kurzen Zeiten stattfinden. So werden beispielsweise durch einfaches Mahlen die stöchiometrisch eingesetzten Oxide Fe_2O_3 und ZnO bereits nach 2 Stunden bei Raumtemperatur vollständig zu ZnFe_2O_4 umgesetzt (Šepelak et al. 1998). Diese Synthese erfordert nur moderate Bedingungen, wohingegen über die klassische Syntheseroute Temperaturen von deutlich über 800°C notwendig wären. Die kurzzeitigen lokalen Temperaturen und Drücke bei Stößen in der Kugelmühle können jedoch sehr hoch liegen; die Temperaturen können bis zu 1500°C betragen (Kipp et al. 2005). So können Strukturen synthetisiert werden, die ansonsten erst bei höheren Temperaturen vorliegen. Hierbei handelt es sich jedoch um Extrembedingungen, die nur für sehr kurze Zeiträume wirken; echte Gleichgewichte stellen sich nicht ein. Daher sind die bei der Mahlung erhaltenen Endzustände vielmehr als eingefrorene Nichtgleichgewichtszustände zu beschreiben (Kipp et al. 2005).

Eine weitere bedeutende Anwendung für die Mechanochemie ist die Herstellung nanokristalliner Pulver, deren Eigenschaften mitunter deutlich von Proben mit makroskopischen Partikelgrößen abweichen können. Ferner kann es durch die Mahlung gelingen, die Veränderung von magnetischen Eigenschaften, die Dotierung von Materialien und das Mischen eigentlich unmischbarer Stoffe zu erreichen (Kipp et al. 2005). Die Mössbauer-Spektroskopie ist bei vielen dieser Anwendungen eine zuverlässige Methode, magnetische oder strukturelle Veränderungen zu beobachten (Le Caër et al. 2002).

Die verwendeten Werkzeuge zur Mechanochemie sind in dieser Arbeit ausnahmslos planetare Kugelmøhlen (Abbildung 2.16), in denen sich die in den Mahlbechern befindlichen Kugeln auf komplizierten Bahnen bewegen und durch Stöße mechanische Energie auf die ebenfalls in den Mahlbechern enthaltenen Pulver übertragen. Hierbei besitzt der Mahlbecher die umgekehrte Rotationsrichtung wie die Trägerscheibe auf der Mahlbecher und Gegengewicht montiert sind (Abbildung 2.17).



Abbildung 2.16: Planetare Kugelmøhle "Pulverisette 7" der Firma Fritsch. Zur Kompensation der enormen Fliehkräfte ist gegenüber des Mahlbechers ein Gegengewicht montiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Mahlbecher sind für die Synthese von Probenmengen mit dem Gewicht von wenigen Gramm ausgelegt und bestehen entweder aus Edelstahl oder

aus Zirkondioxid. Die Anzahl der Kugeln wird je nach gewünschtem Energieeintrag ausgewählt, üblicherweise werden zwischen 1 und 20 Kugeln verwendet.

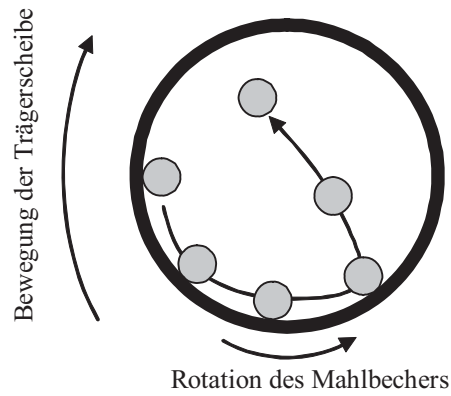


Abbildung 2.17: Bewegung der Kugeln im Mahlbecher einer planetaren Kugelmühle

3 Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Zur Präparation der untersuchten Materialien wurden unterschiedliche Verfahren angewandt. Die Proben wurden sowohl ex-situ als auch in-situ während der spektroskopischen Untersuchung hergestellt. Die einzelnen Verfahren sollen im Folgenden genauer vorgestellt werden sollen.

3.1.1 $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$, LaFeO_3 , $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$

Für die Darstellung von $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$, LaFeO_3 und $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$ sind mehrere Verfahren bekannt. Da allerdings für die Untersuchungen eine möglichst hohe Homogenität anzustreben ist, wurde eine Variante der Sol-Gel-Methode nach Pechini angewendet (Pechini 1967; Tai, Lessing 1992a, 1992b). Nach dieser Methode wurden die festen Metallnitratre mit Zitronensäure in Wasser komplexiert und vollständig in Lösung gebracht, wodurch eine besonders homogene Verteilung der Teilchen erfolgte. Auf die Zugabe von Glykol wurde in allen Fällen verzichtet. Folgende Chemikalien wurden verwendet:

Tabelle 3.1: Zur Präparation verwendete Chemikalien (Herkunft und Reinheit)

Substanz	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	98%	Fluka
Eisen(III)-nitrat Nonahydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	98%	Aldrich
Lanthan(III)-nitrat Hexahydrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99,9%	Alfa Aesar
Strontiumnitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0%	Fluka
Zitronensäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5%	Riedel-de Haën

Nach dem Lösen wurde das überschüssige Wasser vorsichtig abgedampft und es entstand eine gelartige Masse, die je nach den beteiligten Metallnitraten unterschiedliche Farben

annahm. Zur weiteren Reaktion wurde dieses Gel weiter erhitzt, bis sich der größte Teil der organischen Masse zersetzt hatte (sichtbar an den entstehenden nitrosen Gasen NO_x). Hierbei konnte es zu spontanen Entzündungen kommen, die mehr oder weniger heftig ausfielen. Bei der Darstellung des Lanthanferrats wurde keine Feuererscheinung beobachtet, sondern lediglich ein schwaches Glimmen; die Reaktivität war deutlich schwächer als bei anderen Verbindungen. Nach vollendeter Reaktion wurden bei 800°C die restlichen organischen Bestandteile zersetzt und anschließend das erhaltene Pulver mit 5t (8 mm Stempel; $p \cong 1 \text{ GPa}$) gepresst. Die erhaltene Tablette wurde bei 1200°C an Luft 24 Stunden lang geglüht und danach als Pulver der Analyse zugeführt. Die Analyse auf Art und Reinheit des Materials erfolgte mittels EDX und XRD. Danach wurden die Proben mittels in-situ Mössbauer-Spektroskopie untersucht.

3.1.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$

Die einphasigen Oxide $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\Delta}$ (LSF46) und $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\Delta}$ (LSF28) wurden von Dr. E. Bucher und Prof. Dr. W. Sitte² nach der Glycin-Nitrat-Methode hergestellt (Chick et al. 1990). Die erhaltenen Pulver wurden bei 1000°C in Luft calciniert und anschließend bei 1200°C (LSF28) bzw. 1300°C (LSF46) in Luft gesintert. Die Perowskit-Struktur wurde für beide Zusammensetzungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Bruker AXS, Modell D8 Advance) bestätigt.

3.1.3 $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co})\text{O}_{3-\Delta}$

Die eisendotierten Calciumtitanate mit der Zusammensetzung $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ (CTF82), $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ (CTF64), $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ (CTFCr631), $\text{CaTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ (CTFCr541) und $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ (CTFCo631) wurden von M. van den Bossche, Dr. S. McIntosh und Prof. Dr. H.J.M. Bouwmeester³ präpariert. Die Herstellung erfolgte in einer Festkörperreaktion. Dazu wurden die entsprechenden Mengen der Metalloxide bzw. -carbonate in hoher Reinheit ($\geq 99,95 \%$) eingewogen und 24 Stunden in Ethanol in einer Kugelmühle gemahlen. Danach wurde das Ethanol abgedampft und das erhaltene Pulver bei $1423 - 1573 \text{ K}$ 16 Stunden lang an Luft calciniert. Das Produkt wurde weitere 24

² Department Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich

³ Inorganic Material Science and MESA+ Institute for Nanotechnology, University of Twente, Enschede, Netherlands

Stunden gemahlen und anschließend gesiebt, um Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 200 µm zu erhalten. Weiterhin wurde das erhaltene Pulver zuerst in Tabletten mit 20 mm Durchmesser gepresst (1 GPa), anschließend isostatisch mit 400 MPa. Die Tabletten wurden bei einer Temperatur von 1673 – 1698 K 16 Stunden lang an Luft gesintert. Mit zunehmendem Titan-Anteil im Material wurde dabei die Temperatur leicht erhöht. Abschließend wurden die erhaltenen Tabletten erneut zermörsert und 10 Stunden lang bei 1273 K an Luft geglüht, um sicherzustellen, dass die Proben mit Sauerstoff im Gleichgewicht stehen. Die so erhaltenen Proben wurden der Analyse zugeführt.

3.1.4 $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$

Die Proben für die Untersuchungsreihe der Bismuth-Eisen-Gallium-Oxide wurden von Prof. Dr. A. Beran⁴ und Prof. Dr. H. Schneider⁵ präpariert (Beran et al. 2001).

3.1.5 In-situ Präparation der Eisen-Nitride

Die Eisen-Nitride wurden in-situ in einem speziell für diese Bedingungen angepassten Mössbauer-Ofen aus Edelstahl hergestellt. Weiterhin wurde zur Durchführung dieser Reaktion ein spezieller Messaufbau verwendet (s. Abbildung 3.1). Vor der eigentlichen Reaktion wurde der Probenraum zunächst mit reinem Wasserstoff gespült und aufgeheizt, um die Oberfläche der Eisenfolie optimal auf die Nitridierung vorzubereiten. Die beiden Reaktionsgase Ammoniak und Wasserstoff wurden in einen Gasmischstand mit Massendurchflussreglern der Firma „MKS“ eingeleitet (MKS-Stand). Über die Steuereinheit „Multi Gas Controller 647c“ konnten die Gase nun von 0,1 ml/min bis 500 ml/min auf den gewünschten Fluss und das gewünschte Mischungsverhältnis (Vol.% NH_3 in H_2), bzw. das gewünschte Nitridier-Potenzial

$$r_N = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (3-1)$$

⁴ Prof. Dr. A. Beran, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien – Geozentrum, Wien, Österreich

⁵ Prof. Dr. H. Schneider, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Werkstoff-Forschung, Köln, Deutschland

(Mittemeijer, Somers 1999; s. Kapitel 10) eingeregelt werden. Anschließend wurde das Gasgemisch durch einen KOH-Trockenturm geleitet, um eventuell vorhandenes Wasser aus dem Gas zu entfernen. Durch die grobe Schüttung von KOH im Trockenturm trat als Nebeneffekt auch noch eine bessere Homogenisierung des Reaktionsgases ein. Danach wurde das Gasgemisch in den Hochtemperatur-Mössbauer-Ofen eingeleitet, und die Nitridierungsreaktion konnte darin (entsprechend hohe Temperaturen vorausgesetzt) beginnen. Das Gas umströmte dabei die Eisenfolie und wurde dann in den Abzug geleitet.

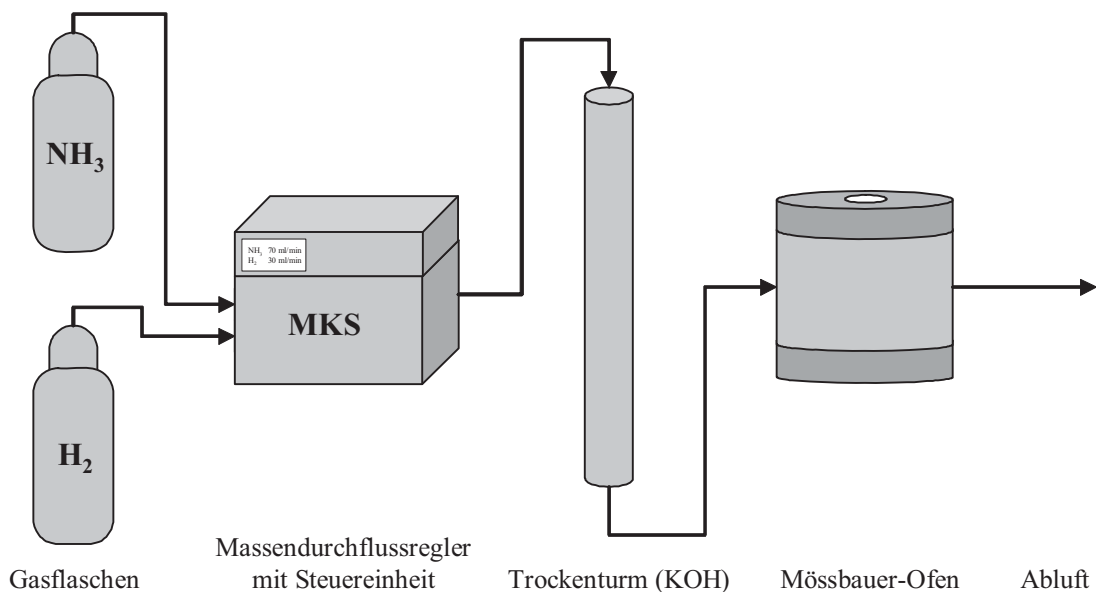


Abbildung 3.1: Apparativer Aufbau für die Nitridierung mit NH₃/H₂-Gemischen

Zeitgleich wurden Mössbauer-Spektren aufgenommen, um den Verlauf der Nitridierungsreaktion direkt zu verfolgen. Damit ein großer Bereich des Fe-N-Phasendiagramms untersucht werden konnte, wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen ausgewählt. Dadurch war es möglich die drei in Kapitel 10 näher vorgestellten Eisen-Nitride (γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{3±x}N, ζ -Fe₂N) darzustellen. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden Eisenfolien der Firma „Goodfellow“ (Reinheit 99,5 % und höher) verwendet, die Foliendicke betrug (wenn nicht anders genannt) 25 μ m. Die Reaktionsgase Ammoniak und Wasserstoff stammten von der Firma „Westfalen AG“.

Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen für die Nitridierung sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Tabelle 3.2: Reaktionsbedingungen der Nitridierung

Temperatur [°C]	Vol.% NH ₃	Vol.% H ₂	r _N [atm ^{-1/2}]
550	50	50	1,41
550	60	40	2,37
550	70	30	4,26
550	80	20	8,94
550	90	10	28,46
550	100	0	∞

Die Größe r_N ist ein Maß für das Nitridier-Potenzial der reaktiven Gasmischung (Mittemeijer, Somers 1999; Kapitel 10).

3.1.6 Kugelmühle

Zur mechanochemischen Behandlung einiger ausgesuchter Substanzen wurde eine planetare Kugelmühle „Pulverisette 7“ (Fritsch Laborgeräte GmbH) verwendet. Die grundlegende Funktionsweise einer solchen Kugelmühle wurde bereits in Kapitel 2.4 kurz beschrieben. Die verwendeten Mahlbecher, wie auch die verwendeten Kugeln, bestanden wahlweise aus Edelstahl oder Zirkondioxid; das Masseverhältnis von Kugeln zur Probenmasse lag in der Regel in der Größenordnung von etwa 4:1. Während der Messungen wurden in regelmäßigen Abständen Proben von etwa 200 mg entnommen und der Analyse mittels XRD und Mössbauer-Spektroskopie zugeführt.

Da aus Voruntersuchungen bekannt war, dass am Anfang der Mahlung schon deutliche Unterschiede in den Mössbauer-Spektren auftreten, wurden zu Anfang kurze Mahlzeiten von 5 bis 15 Minuten durchgeführt, die im Laufe der Reaktion bis auf maximal 4 Stunden ausgeweitet wurden. Diese Zeit stellt jedoch das Maximum für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme dar, da nach Ablauf dieser Zeit der Mahlbecher bereits stark erhitzt war.

3.2 Apparative Aufbauten

Für die verschiedenen Messungen wurden unterschiedliche Messaufbauten und Komponenten benötigt; die wesentlichen Teile des Mössbauer-Spektrometers und der Hochtemperatur-Öfen sollen im Folgenden genauer erläutert werden.

3.2.1 Mössbauer-Spektrometer

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein modular aufgebautes Mössbauer-Spektrometer verwendet. Die einzelnen Komponenten stammen im Wesentlichen von der Firma „Halder Elektronik GmbH“ und sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Komponenten des Mössbauer-Spektrometers

Komponente	Hersteller, Produktbezeichnung
Hochspannungsversorgung	Halder, HVS 2
Vorverstärker	Halder, PCP 5
Hauptverstärker	Halder, AMP 3
Einkanaldiskriminator	Halder, SCA 102
Analog/Digitalwandler	Halder, ADC 8K
Mehrkanalanalysator	Halder, MCA 3/1
Funktionsgenerator	Halder, FG 351
Antriebseinheit	Halder, MA 250
Antriebssteuerung	Halder, MR 350
Zählrohr	LND, Proportional-Zählrohr 45431

Als Mössbauer-Quelle wurde ^{57}Co in einer Rhodium-Matrix verwendet. Alle Angaben der Isomerieverschiebung δ in dieser Arbeit sind relativ zu dieser Quelle angegeben. Zwischen der Isomerieverschiebung relativ zum reinem Eisen und der Fe/Rh-Quelle besteht der folgende Zusammenhang:

$$\delta(\alpha - \text{Fe}) = \delta(\text{Fe} / \text{Rh}) + 0,11 \text{ mm} / \text{s} \quad (3-2)$$

Die Messungen wurden stets mit einem senkrechten Aufbau in Transmission durchgeführt.

Der schematische Aufbau der Messapparatur für die Mössbauer-Spektroskopie ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Um das Mössbauer-Experiment durchführen zu können, ist eine Bewegung der Quelle (oder des Absorber bzw. Detektors) notwendig. Der Funktionsgenerator erzeugt ein periodisches Signal (Sinus, Dreieck oder Rechteck) und gibt dieses über die Antriebssteuerung an die Antriebseinheit (Antriebsspule) weiter. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde immer ein Sinus-Signal verwendet. Die Frequenz des Eingangssignals ist proportional zur Geschwindigkeit des Antriebs (mm/s). Für die Regelung des Antriebs wird eine sog. Pick-Up-Spule verwendet, die die tatsächliche Bewegung des Antriebs misst. Mit diesem Signal wird die Antriebsspannung so weit variiert, dass die tatsächliche Bewegung dem gewünschten Signal entspricht. Die γ -Strahlung (die Mössbauer-Quelle ist an der Antriebseinheit fixiert) wird nach Transmission (bzw. Absorption) durch die Probe vom Detektor aufgefangen. Dieser wird mit Hochspannung versorgt (in unserem Fall etwa 1800 V) und das eingehende Signal über einen Vorverstärker auf den Hauptverstärker geleitet. Der Hauptverstärker gibt das Signal an zwei „single channel analyzer“ weiter, die zur Einstellung der Messfenster dienen. Anschließend wird das Signal in einem Analog/Digitalkonverter weiterverarbeitet und an den Mehrkanalanalysator weitergegeben, der wiederum ein Startsignal an den Funktionsgenerator gibt.

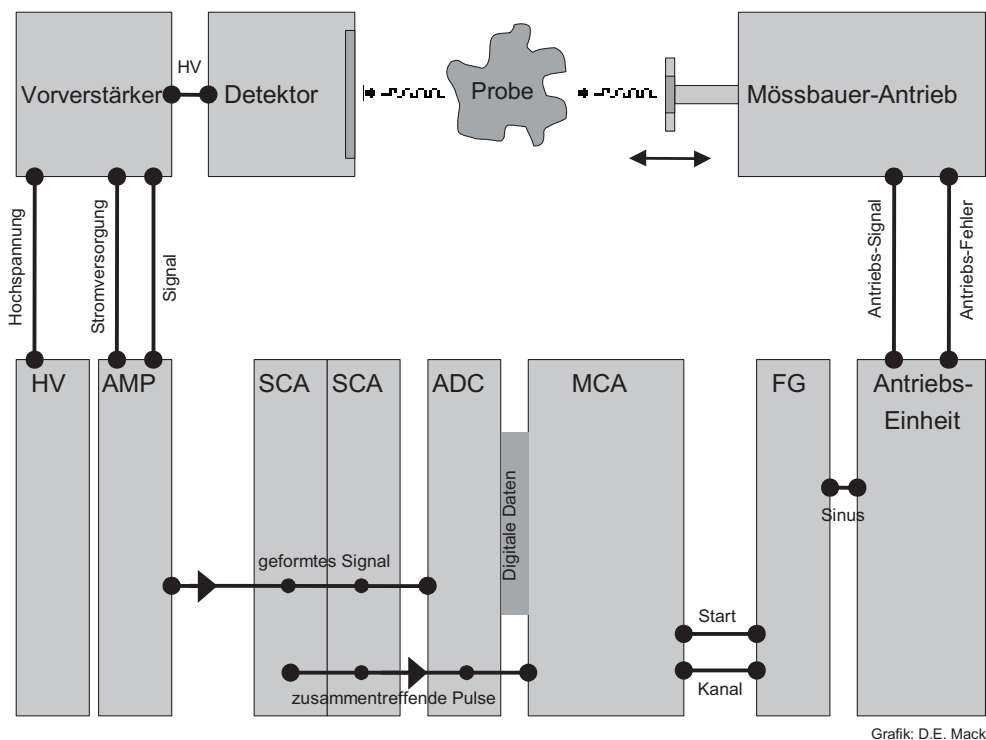


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Mössbauer-Spektrometers

Die Auswertung der gemessenen Mössbauer-Spektren wurde mit der Software Recoil (Rancourt, Lagarec 1998) durchgeführt.

3.2.2 Hochtemperatur-Ofen für Standardmessungen

Der Standard-Ofen (für nicht korrosive Gase) ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Er besteht aus einem Al_2O_3 -Heizrohr, dessen abgerundete Enden in mit Viton-Ringen abgedichtete, wassergekühlte Messingflansche eingepasst sind. Das Al_2O_3 -Heizrohr ist mit Platin-Heizdraht umwickelt, der mit Stickstoff umspült wird, um eine Oxidation des Platins und die damit einhergehende Verschlechterung der Heizleistung zu vermeiden. Die Lebensdauer des Ofens verlängert sich dadurch signifikant. Für neuere Varianten des Ofens wurde allerdings kein Platindraht mehr verwendet, sondern durch kostengünstigeren Kanthal-Draht ersetzt. Als Vorteil ist der höhere Widerstand des Kanthal-Drahtes bei Raumtemperatur zu nennen, was eine bessere Heizleistung, speziell bei tieferen Temperaturen zur Folge hat. Nachteilig ist dagegen, dass die mit dem Ofen erreichbaren Maximaltemperaturen sinken. Während mit einer Platin-Heizwicklung problemlos Temperaturen über 1000°C direkt an der Probe zu erreichen sind, sind dies bei Kanthal nur maximal 900°C , ohne den Ofen der Gefahr auszusetzen, dass die Heizwicklung zerstört wird.

Die Temperaturkontrolle im Ofen erfolgt über zwei Thermoelemente: eins ist neben dem Probenhalter platziert, das andere kann direkt an der Probe angebracht werden. Somit ist es möglich, Temperaturgradienten in Probennähe zu erkennen und durch geeignete Heizung entgegenzuwirken. Ober- bzw. unterhalb der Messingflansche wird der Ofen durch geklemmte Kapton-Folien abgedichtet. Auf der Unterseite wird zusätzlich eine sehr dünne Aluminium-Folie angebracht, damit eventuell herunterfallende, heiße Probenstücke nicht bis auf die radioaktive γ -Quelle gelangen können. Beide verwendeten Folien sind sehr dünn (etwa $25\text{-}50\ \mu\text{m}$), so dass die γ -Strahlung nahezu verlustfrei hindurch strahlen kann. Vor dem Experiment wurde die Gasdichtigkeit des Ofens überprüft, indem ein Testgas (meistens CO) durch den Probenraum geleitet wurde und mit einem geeigneten Gasdetektor die potenziell undichten Stellen kontrolliert wurden.

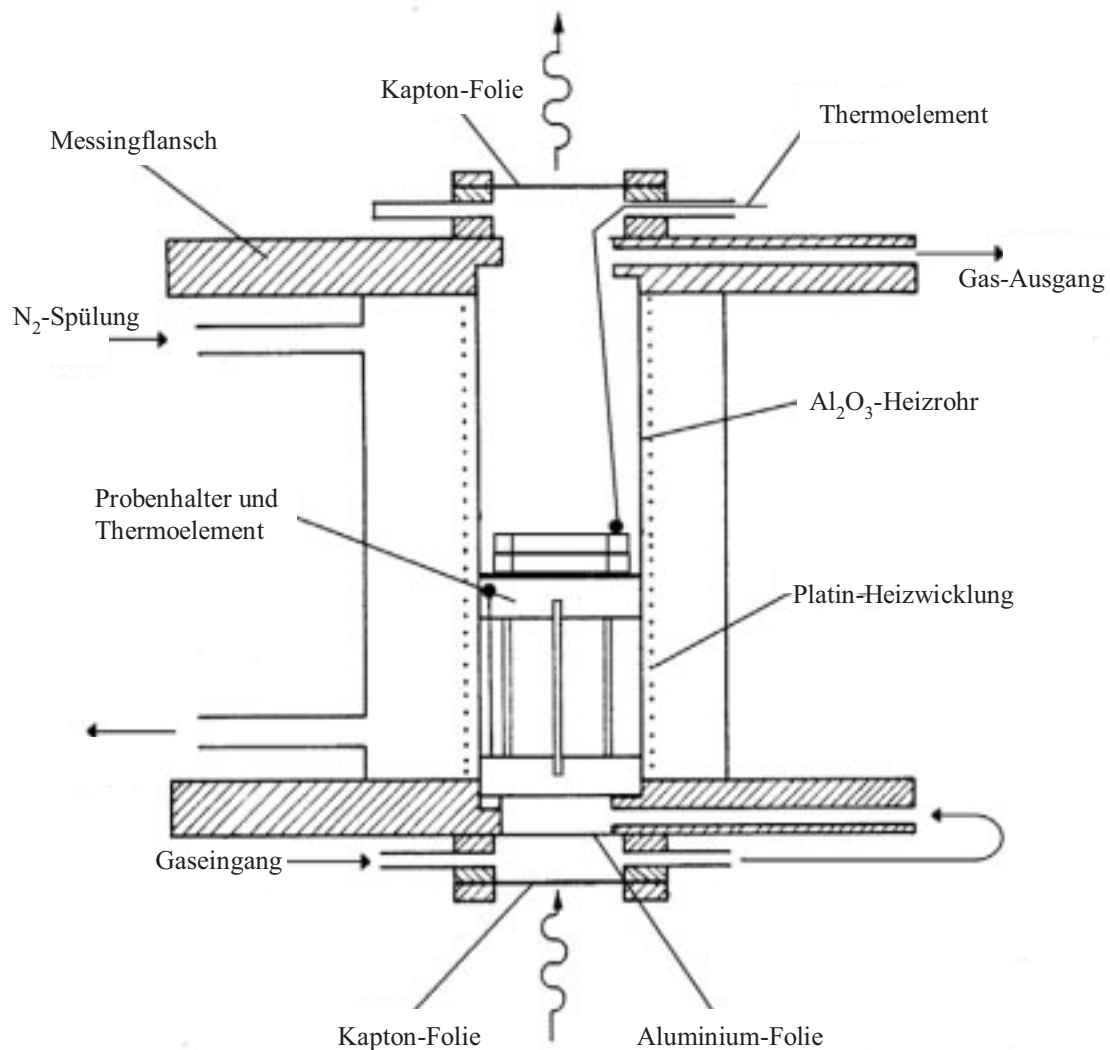


Abbildung 3.3: Mössbauer-Ofen für Standard-Hochtemperaturmessungen (z.B. aus Becker et al. 2003)

Für die Messung wird die Eisenfolie zwischen zwei Keramikringe eingeklemmt, die mit dünnen Platindrähten fixiert werden. Mechanische Belastungen der verwendeten Eisenfolien konnten dadurch minimiert werden. Die Folien verformten sich nur wenig, und somit stand die volle Fläche für die Mössbauer-Spektroskopie zur Verfügung. Für Pulverproben wurden polierte, dünne Quarzglasscheiben (mit etwa 200 µm Dicke) mit Sekundenkleber zwischen zwei Keramikringen eingeklebt. Das zu vermessende Pulver wurde dann mit Haarlack aufgeschlämmt und möglichst homogen auf die Quarzscheibe aufgeklebt. Das hat den Vorteil, dass der Probenhalter mit der präparierten Probe nach dem Trocknen sehr gut zu handhaben ist. Der Haarlack sowie der Sekundenkleber verbrennen bei erhöhter Temperatur rückstandslos und haben keinen Einfluss auf die Untersuchungen.

3.2.3 Hochtemperatur-Ofen und Gasmischstand für korrosive Gase

Für die Messungen zur Nitridierung von Eisen, in denen Ammoniak als Stickstoffquelle verwendet wurde, mussten aufgrund der korrosiven Eigenschaften von NH_3 besondere Vorkehrungen getroffen werden. In den regulären Aufbauten bestanden die Leitungen und Öfen aus Kupfer bzw. Messing, was bei Kontakt mit Ammoniak zu Spannungsrisskorrosion führen kann. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Messzelle aus Edelstahl, sowie der ebenfalls aus Edelstahl bestehende Gasmischstand, stellen daher einen wesentlichen experimentellen Fortschritt dar.

In Abbildung 3.4 ist der eigens entwickelte Hochtemperatur-Ofen aus Edelstahl dargestellt. Im Gegensatz zum Standardofen aus Messing sind hierbei alle mit dem Messgas in Kontakt stehenden Bauteile aus Edelstahl gefertigt. Die einzige Ausnahme bildet der Probenhalter, der weiterhin aus Al_2O_3 -Keramik besteht. Das Edelstahl-Innenrohr ist mit einem dünnen Keramikrohr (Al_2O_3) isoliert, auf dem die Heizwicklung aus 0,5 mm dickem Kanthal-Draht aufgebracht ist. Der Vorteil dieser Heizwicklung besteht darin, dass nicht mit Stickstoff gespült werden muss, um die Oxidation des Materials zu vermeiden. Im Gegenteil, die Oxidation passiviert die Heizwicklung und vermindert die Gefahr von Kurzschlüssen. Der bereits erwähnte Nachteil gegenüber der Platin-Heizwicklung besteht in der niedrigeren, langzeitstabilen Maximaltemperatur (etwa 900°C). Aufgrund der Korrosivität von Ammoniak konnten keine Kapton-Folien verwendet werden, da diese beim Kontakt schnell brüchig werden und somit die Dichtigkeit des Ofens gefährden. Sie werden durch sehr dünne, hochreine Aluminium-Folien ersetzt. Der Probenhalter besteht in diesem Aufbau aus einem durchgehenden Keramikrohr, das zur besseren Zirkulation der Gasgemische im Reaktor mit zahlreichen Lüftungsschlitzen versehen ist. Die Temperaturkontrolle erfolgt direkt an der Probe, ein zweites Thermoelement ist an der Außenseite direkt an der Heizwicklung lokalisiert.

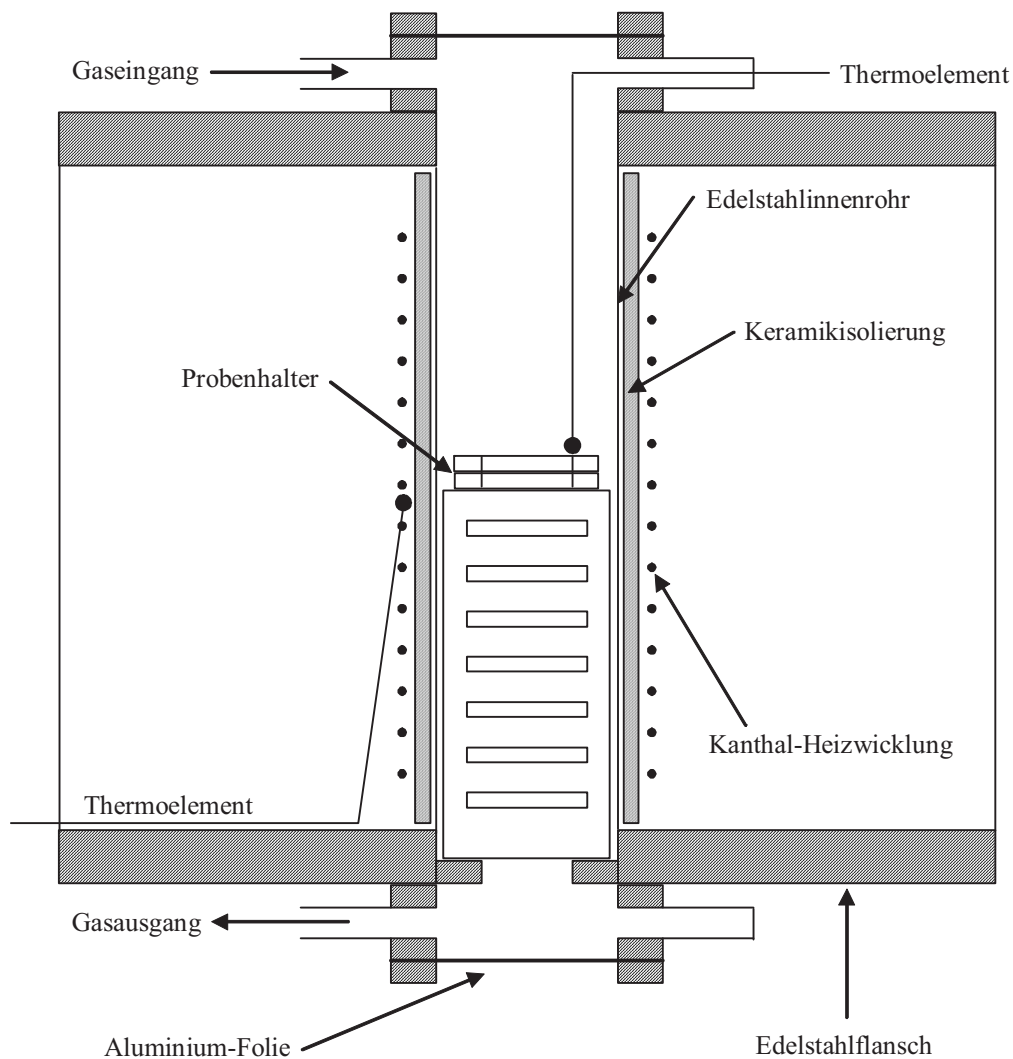


Abbildung 3.4: Edelstahl-Mössbauer-Ofen für korrosive Gase

Zur Vervollständigung des Aufbaus aus Edelstahl wurden Komponenten zur Durchflussregelung von Gasen und Gasgemischen beschafft und aus diesen ein Gasmischstand aufgebaut. Dazu wurden Komponenten der Firma „MKS“ verwendet, die im folgenden Abschnitt näher beschrieben werden. Der wesentliche Unterschied zu den standardmäßig verwendeten Reglern und Zuleitungen aus Kupfer bzw. Messing besteht darin, dass in diesem Fall nur Komponenten aus Edelstahl verwendet wurden und auch die Zuleitungen und Verbindungsstücke aus Edelstahl angefertigt wurden. Die endgültige Verbindung zum Hochtemperatur-Ofen wurde unter Zuhilfenahme von PVC-Schläuchen realisiert.

3.2.4 Einstellung und Kontrolle der Gasgemische

Für die Hochtemperatur-Experimente sind sehr genau definierte und kontinuierlich strömende Gasatmosphären erforderlich. Zu diesem Zweck wurden Gasgemische aus N_2/O_2 , Ar/H_2 (5% H_2), CO/CO_2 und NH_3/H_2 verwendet. Die Gase wurden von der Firma „Westfalen AG“ geliefert, die Reinheiten der Gase betragen: N_2 5.0, H_2 5.0, Ar/H_2 W5, O_2 3.5, CO 2.0, NH_3 technisch, CO_2 technisch. Die gewünschten Mischungsverhältnisse wurden durch die MKS-Gasmischstände eingestellt. Die Steuereinheit (MKS 647-C) erlaubt die Ansteuerung von vier verschiedenen Massendurchflussreglern (Typ 1179A). Mit dieser technischen Ausrüstung können Volumenströme von minimal 0,01 ml/min bis maximal 500 ml/min pro Massendurchflussregler exakt eingestellt werden. In dieser Arbeit wurden Mischungsverhältnisse im Bereich zwischen 0,1 zu 100 und 20 zu 80 eingestellt; in der Regel betragen die Gasströme 100 ml/min.

Um einen großen Bereich der Sauerstoffaktivität für die Messungen einstellen zu können, war es notwendig, auf unterschiedliche Gasmischungen zurückzugreifen. Der Bereich $-4 \leq \log(a_{O_2}) \leq 0$ konnte sehr gut durch Mischungen von N_2 und O_2 eingestellt werden. Sind jedoch geringere Aktivitäten gewünscht, so reicht diese Gasmischung nicht mehr aus, und es kann z.B. auf CO/CO_2 -Gemische zurückgegriffen werden. Für die Gleichgewichtsreaktion



sind thermodynamische Daten schon lange bekannt (Peters, Möbius 1958). Durch dieses Gleichgewicht ist es möglich, definierte Sauerstoffaktivitäten einzustellen. Es gilt:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = \frac{a_{CO_2}}{a_{CO} \cdot \sqrt{a_{O_2}}} \quad (3-4)$$

K ist hierbei die Gleichgewichtskonstante und ΔG die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion. Die Sauerstoffaktivität bei gegebener Temperatur ist ausschließlich vom Verhältnis CO/CO_2 abhängig:

$$a_{O_2} = \left(\frac{a_{CO_2}}{a_{CO} \cdot K} \right)^2 \quad (3-5)$$

Hierbei stellt das Boudouard-Gleichgewicht



aufgrund einer möglichen Kohlenstoff-Abscheidung auf der Probe, eine Einschränkung der im Experiment einstellbaren Sauerstoffaktivitäten dar. Dies ist bei der Einstellung der CO/CO₂-Gemische zu berücksichtigen, da dieses Problem speziell bei tieferen Temperaturen und hohen Anteilen von Kohlenmonoxid im Reaktionsgas besteht. Durch den Zusatz von Stickstoff zum Reaktionsgas können diese Effekte abgemildert werden. In dieser Arbeit wurden die Experimente jedoch bei ausreichend hohen Temperaturen durchgeführt, so dass keine Kohlenstoff-Abscheidung beobachtet wurde.

Die durch die Gasgemische erzielten Sauerstoffaktivitäten wurden in früheren Experimenten durch eine galvanische Festkörperkette des Typs pO₂ (Messgas) | Pt | ZrO₂ | Pt | pO₂ (Referenz) kontrolliert, später durch einen kommerziellen Sauerstoffsensoren der Firma „Metrotec“, der nach demselben Prinzip arbeitet. Beide Analyseaufbauten waren gleichermaßen gut zu verwenden. Die gemessene Zellspannung erlaubt indirekt die Bestimmung und Kontrolle der tatsächlich vorliegenden Sauerstoffaktivität.

4 Das System $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$

Gemischtleitende Oxide besitzen vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten, z.B. bei sauerstoffpermeablen Membranen, Sensoren und in Festkörperbrennstoffzellen („solid oxide fuel cells“ SOFC, siehe Kapitel 1). Das System $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ ist besonders interessant, nicht nur weil Eisen-Ionen im vierwertigen Zustand vorliegen können, sondern auch, weil es ungewöhnlich hohe Sauerstoffdefizite aufweisen kann. Das Kationenteilgitter bleibt dabei über einen weiten Bereich von Δ in guter Näherung erhalten. Eine breite Palette von Strukturen ist für das $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ bekannt, von der kubischen Perowskit-Struktur (SrFeO_3) mit Eisen in Oktaeder-Koordination bis zur Brownmillerit-Struktur ($\text{SrFeO}_{2,5}$), in der die Eisen-Ionen sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert vorliegen (Gibb 1985; Takeda et al. 1986; Takano et al. 1988; Grenier et al. 1992). Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen bei höheren Temperaturen und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken wurde bereits eingehend untersucht (Mizusaki et al. 1992; Wissmann, Becker 1996; Becker et al. 2000). In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der mechanochemischen Behandlung von $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ bei Raumtemperatur. Dabei soll untersucht werden, inwiefern sich das Material mit fortschreitender Mahldauer verändert. Aufgrund der guten Kenntnisse und der Vielfalt des Systems $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ wurde diese Verbindung als Stammsystem für einen bedeutenden Teil dieser Arbeit verwendet.

4.1 Struktur

Die Strukturen von SrFeO_3 sind sehr vielfältig. Abbildung 4.1 zeigt das Phasendiagramm (Takeda et al. 1986) in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur. Im ideal stöchiometrischen Fall SrFeO_3 liegt die kubische Perowskit-Struktur vor (Kapitel 2.1.1). Während der Reduktion des SrFeO_3 bleibt die Struktur des Kationenteilgitters zum großen Teil gut erhalten, obwohl durch die Reduktion große Defizite im Sauerstoffteilgitter auftreten können. Bemerkenswert ist, dass der Existenzbereich dieses sauerstoffdefizitären Materials sehr groß ist. So sind Verbindungen von $\text{SrFeO}_{2,5}$ bis SrFeO_3 hinlänglich bekannt (Takeda et al. 1986).

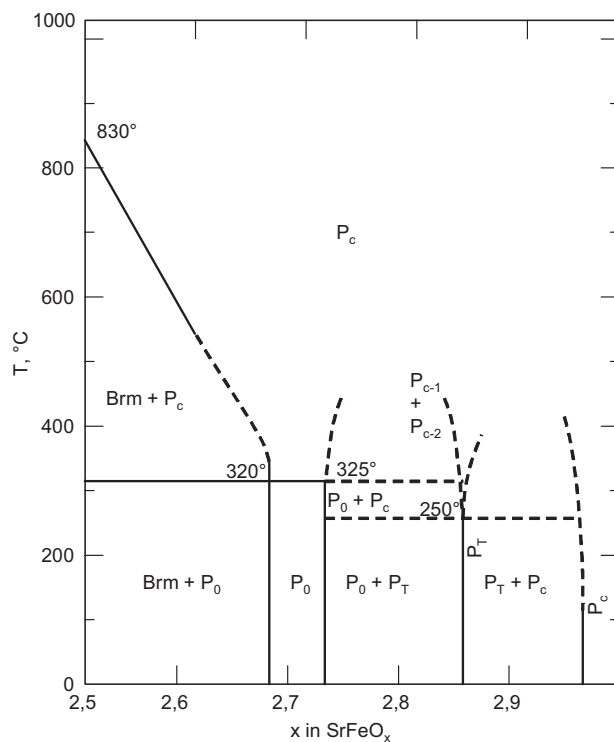


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von Strontiumferrat (nach Takeda et al. 1986)

Das Phasendiagramm (Abbildung 4.1) zeigt zwei unterschiedliche Bereiche. Zum einen liegt oberhalb einer Übergangstemperatur von etwa 325°C eine homogene, kubische Phase (P_c) vor, die sich fast über den gesamten Stöchiometriebereich von $2,5 \leq x \leq 3$ (in SrFeO_x) erstreckt. Die Sauerstoffleerstellen sind in diesem Bereich als ungeordnet anzunehmen. Lediglich bei geringerem Sauerstoffanteil findet sich ein Zweiphasengebiet mit kubischem Perowskit und Brownmillerit ($\text{SrFeO}_{2,5}$), sowie stark temperaturabhängiger Phasengrenze. Wird die Temperatur bzw. der Sauerstoffpartialdruck variiert, so reagiert das Strontiumferrat dahingehend, dass die Stöchiometrie über den Parameter Δ angepasst wird. Dieser Vorgang ist reversibel. Der Stöchiometrieparameter ist im einphasigen Bereich eine eindeutige Funktion von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur, es gilt:

$$\Delta = f(pO_2, T) \quad (4-1)$$

Bei tieferen Temperaturen treten vier Phasen mit unterschiedlichem Sauerstoffanteil und damit auch unterschiedlichen Leerstellenanordnungen im Anionenteilgitter auf. Takeda et al. 1986 geben für SrFeO_x dazu folgende Phasen an: kubische Phase ($2,97 \leq x \leq 3,00$; P_c),

tetragonale Phase ($x = 2,86$; P_T), orthorhombische Phase ($2,68 \leq x \leq 2,73$; P_O) sowie die Brownmillerit-Phase ($x = 2,5$; orthorhombisch; Brm). Die große Ähnlichkeit zur kubischen Struktur bleibt jedoch über einen sehr großen Existenzbereich erhalten.

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 die Kristallstrukturen von $\text{SrFeO}_{2,75}$ bzw. $\text{SrFeO}_{2,5}$ dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass selbst in einer Phase mit beträchtlichem Sauerstoffdefizit ($\text{SrFeO}_{2,75}$) die kubische Symmetrie zu großen Teilen erhalten bleibt (Raumgruppe $Cmmm$, Nr. 65; Hodges et al. 2000), das ursprüngliche Netzwerk aus Sauerstoff-Eisen-Ketten ist ebenfalls noch wiederzuerkennen. Jedoch treten bereits in jedem zweiten Oktaeder Sauerstoffdefizite auf; in diesen sind die Eisen-Atome quadratisch pyramidal koordiniert.

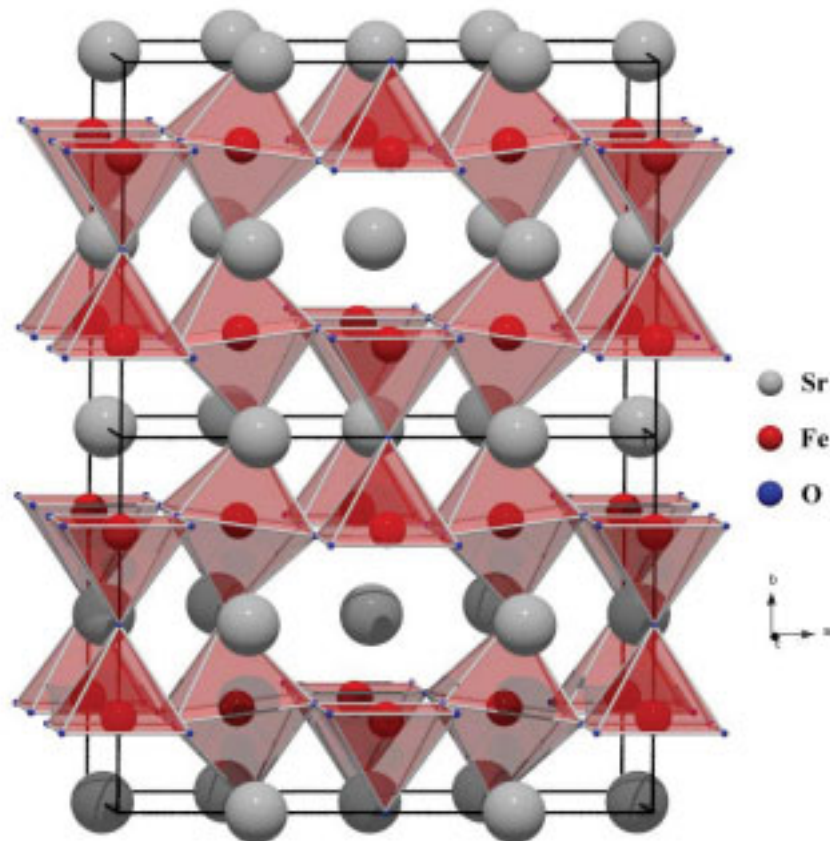


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von $\text{SrFeO}_{2,75}$ (Hodges et al. 2000)

In der Brownmillerit-Phase $\text{SrFeO}_{2,5}$ liegt ein noch größeres Sauerstoffdefizit vor. Hier ändert sich die Struktur dahingehend, dass die FeO_6 -Oktaederketten nun über FeO_4 -Tetraeder verknüpft sind (Raumgruppe $Ibm2$, Nr. 46; Schmidt, Campbell 2001). Die Eckenverknüpfung der Eisen-Sauerstoff-Oktaeder bzw. -Tetraeder bleibt weiterhin

erhalten, durch Relaxation werden die Tetraeder allerdings paarweise aufeinander zu ausgelenkt.

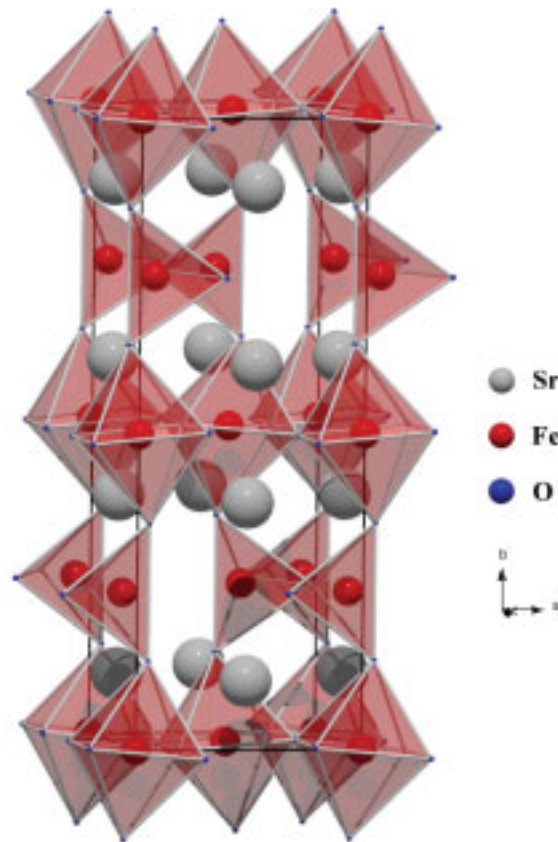


Abbildung 4.3: Kristallstruktur von Brownmillerit, $\text{SrFeO}_{2,5}$ (Schmidt, Campbell 2001)

4.2 Mechanochemische Behandlung und Mössbauer-Spektren

Das Verhalten des Strontiumferrats bei hohen Temperaturen und variablen Sauerstoffpartialdrücken ist bereits gut bekannt (Wissmann, Becker 1996; Becker et al. 2000). Daher wurde in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf die mechanochemische Behandlung des Materials gelegt. Zu untersuchen war hierbei, ob Strukturveränderungen auftreten oder ob sich die Sauerstoffstöchiometrie verändert. Nach Schmidt (2000) war davon auszugehen, dass bei langen Mahldauern eine Oxidation des Materials auftritt. Über den Anfang dieser Umsetzung ist allerdings nicht viel bekannt, deshalb wurde besonderes Augenmerk auf die Reaktionen bei geringen Mahldauern gerichtet.

Dazu wurde $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ hergestellt (s. Kapitel 3.1.1) und nach erster Charakterisierung in einer Kugelmühle (Fritsch P7) in einem ZrO_2 -Becher gemahlen. Um eventuelle Reduktion bzw. Oxidation des Materials beobachten zu können, wurde eine Zusammensetzung synthetisiert, die in etwa $\text{SrFeO}_{2,80}$ entspricht, da ausgehend von dieser Stöchiometrie viele Reaktionswege vorstellbar sind. In geeigneten Zeitabständen wurden Proben entnommen und untersucht.

Abbildung 4.4 zeigt das erhaltene Mössbauer-Spektrum von $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ direkt nach der Präparation des Materials. Unter den gewählten Abkühlbedingungen sowie des verwendeten Sauerstoffpartialdrucks sollte eine Zielverbindung mit einer Zusammensetzung von etwa $\text{SrFeO}_{2,80}$ präpariert werden. Zuerst wurde ein Zweiliniens-Fit mit einem Dublett und einem Singulett durchgeführt, die Form des Gesamtspektrums ließ nach dieser Strategie jedoch keine ausreichend gute Anpassung der experimentellen Daten zu. Daher wurde eine Anpassung mit zwei Dubletts durchgeführt, die die realen Verhältnisse deutlich besser darstellt. Spektren ähnlicher Form wurden auch von Takeda et al. 1986 und Takano et al. 1988 für $\text{SrFeO}_{2,80}$ erhalten (Singulett/Dublett-Anpassung).

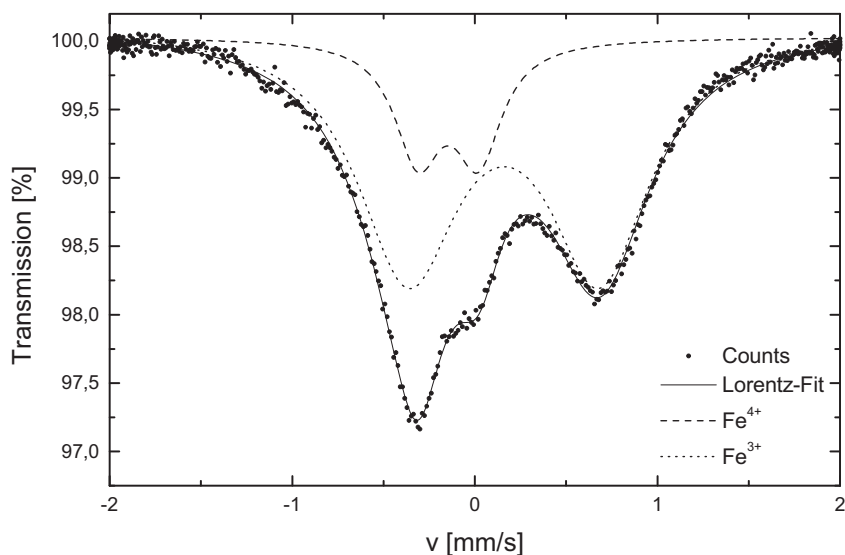


Abbildung 4.4: Mössbauer-Spektrum von $\text{SrFeO}_{2,80}$ nach Präparation

Anschließend wurde das erhaltene Material mechanochemisch behandelt. Abbildung 4.5 zeigt die resultierenden Mössbauer-Parameter in Abhängigkeit von der Mahldauer. Es zeigt sich eine nur geringe Abhängigkeit der Mössbauer-Parameter von der Mahldauer, mit leichten Veränderungen in den ersten Minuten. Die Spektren hingegen verändern sich rein

optisch etwas stärker. Während die Isomerieverschiebung, und damit die Oxidationsstufe des Fe^{3+} , nur unwesentlich verändert wird, tritt beim Fe^{4+} -Subspektrum eine Verminderung der Isomerieverschiebung ein, also eine stärkere Verschiebung in Richtung Fe^{4+} , und somit die erwartete Oxidation des Materials (Schmidt 2000). Dieser Effekt ist in der Summe über alle Subspektren jedoch nicht besonders groß. Auffälliger hingegen ist die starke Verringerung der Quadrupolaufspaltung der Fe^{3+} -Ionen, wohingegen die der Fe^{4+} -Ionen praktisch unverändert bleibt. Das Gesamtspektrum verliert generell an Feinauflösung und wird gleichmäßiger in der Form. Eine wesentliche Veränderung des Gesamtspektrums ist jedoch nicht zu erkennen.

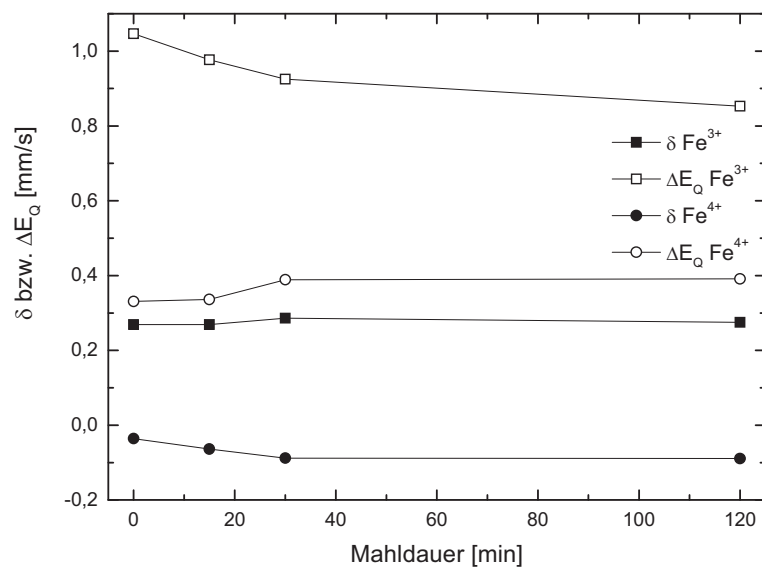


Abbildung 4.5: Mössbauer-Parameter von $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ in Abhängigkeit von der Mahldauer

Nach einer Mahldauer von etwa 40 Minuten treten praktisch keine Änderungen der Parameter mehr auf, lediglich die Quadrupolaufspaltung variiert noch etwas. Das heißt, dass keine weitere Oxidation mehr stattfindet. Eine deutliche Änderung der Stöchiometrie $\text{SrFeO}_{2,80}$ ist aus den Mössbauer-Parametern nicht abzuleiten, obwohl die Form des Gesamtspektrums zum Ende der Behandlung hin eher für eine Spezies mit höherem Sauerstoffanteil spricht (Takeda et al. 1986). Im Vergleich mit Schmidt 2000 konnte keine starke Oxidation des Materials beobachtet werden, wahrscheinlich aufgrund der relativ kurzen Mahldauern (Schmidt: > 200 Stunden). Diese langen Mahldauern konnten mit dem zur Verfügung stehenden experimentellen Aufbau, aufgrund der sehr starken

Hitzeentwicklung, nicht realisiert werden und erscheinen nach den vorliegenden Ergebnissen auch nicht notwendig zu sein.

4.3 Fazit

Mechanochemische Untersuchungen am System $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ wurden durchgeführt. Die hergestellte Probe mit der Zusammensetzung $\text{SrFeO}_{2,80}$ weist nur geringe Veränderungen der Parameter in abhängig von der Mahldauer auf, lediglich die Größe der Quadrupolaufspaltung der beiden unterschiedlichen Plätze gleicht sich etwas an. Die Form der Gesamtspektren ändert sich jedoch sichtbar. Eine wie in der Literatur postulierte Oxidation des Materials mit zunehmender Mahldauer konnte nicht bestätigt werden.

5 Das System LaFeO₃

5.1 Grundlagen und Struktur

Gemischt leitende Oxide mit Perowskit-Struktur auf der Basis von LaFeO₃ sind aufgrund hoher ionischer und elektrischer Leitfähigkeit von besonderem Interesse für sauerstoffdurchlässige Membranen, Sensoren und Festkörper-Brennstoffzellen (Kindermann et al. 1997). Das Stammsystem LaFeO₃ gehört zur Gruppe der Orthoferrite der Formel RFeO₃ (mit R = Seltenerdmetall) und hat die Raumgruppe Pbnm (Eibschütz et al. 1967; Marezio, Dernier 1971). In der daraus resultierenden Perowskit-Struktur sind die FeO₆-Oktaeder über die Sauerstoffatome eckenverknüpft, jedoch stark gegeneinander verkippt, was zu einer leichten Verzerrung der Struktur, bzw. einer „Zick-Zack“-Anordnung der FeO₆-Oktaeder führt. Die orthorhombische Einheitszelle ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

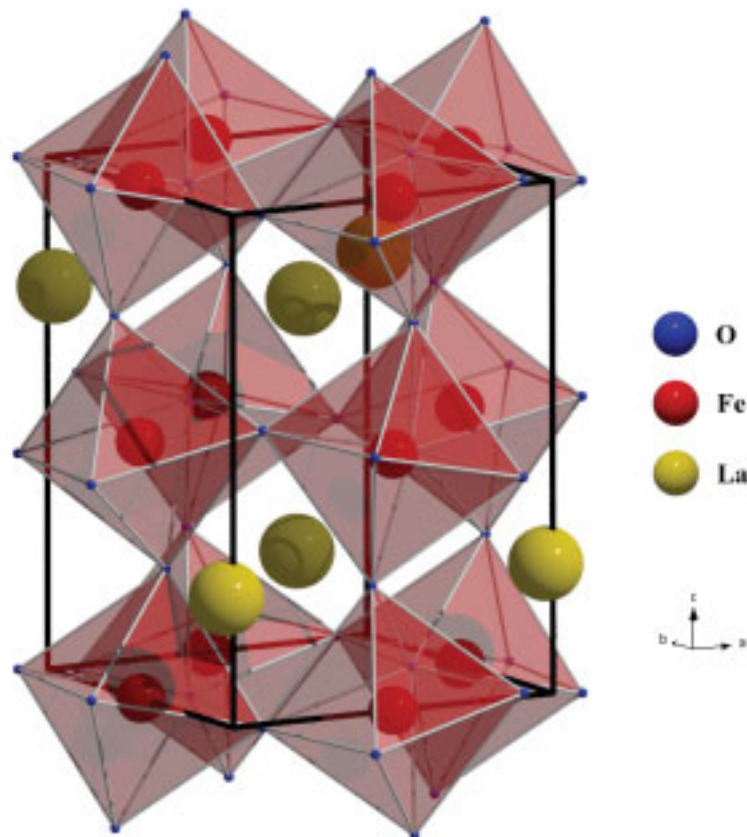


Abbildung 5.1: Struktur von LaFeO₃ (Marezio, Dernier 1971)

Der Grad dieser „Zick-Zack“-Anordnung wird im Wesentlichen von der Größe des Seltenerd-Ions, das zwischen den einzelnen FeO_6 -Oktaedern angeordnet ist, bestimmt. Je größer dieses ist, desto stärker werden die Ketten von Oktaedern gestreckt und der Grad der Stauchung wird dementsprechend geringer. Daraus resultiert, dass der sog. „superexchange-Winkel“ sich nahezu 180° annähert. Deshalb besitzt LaFeO_3 aufgrund des großen Ionenradius von Lanthan eine relativ hohe Néel-Temperatur, LuFeO_3 erwartungsgemäß eine geringere (siehe Eibschütz et al. 1967).

Das Phasendiagramm von $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abbildung 5.2) zeigt einen nur sehr schmalen Existenzbereich der Phase LaFeO_3 im Temperaturbereich bis 1490°C . In dieser Arbeit sollen mögliche Abweichungen von der Stöchiometrie oder die Zersetzung des Materials in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen untersucht werden.

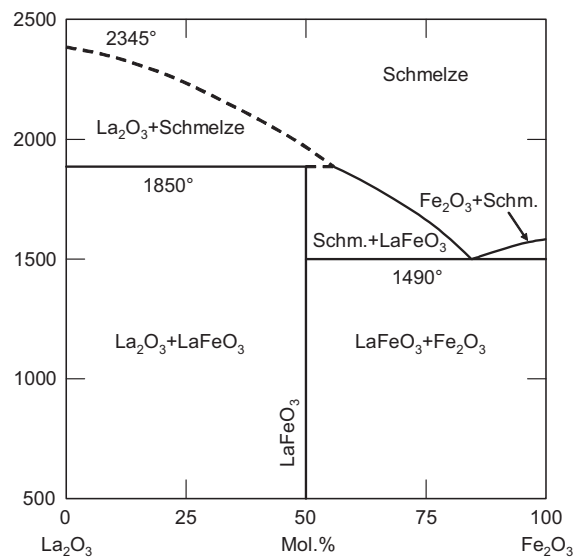


Abbildung 5.2: Phasendiagramm von LaFeO_3 (nach Levin et al. 1985)

5.2 Mössbauer-Spektren und Magnetisierung

Für die folgenden Untersuchungen der gemischten Perowskite mit Substitutionen auf dem A- und dem B-Platz ist es sinnvoll, einige „typische“ Perowskite zu untersuchen, um deren prinzipielles Verhalten bei Variation von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck besser verstehen zu können. Um einen ersten Überblick über das LaFeO_3 zu erhalten, wurden Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen, später eine komplette Serie bei

höheren Temperaturen an Luft. Im Unterschied zum SrFeO₃ (vgl. Kapitel 4) zeigt LaFeO₃ bei Raumtemperatur magnetisches Verhalten. Die magnetische Aufspaltung von 52,5 T ist auffällig groß (zum Vergleich: α -Fe besitzt eine magnetische Aufspaltung von 33 T). Die Spektren lassen sich mit einem einzigen Sextett problemlos anpassen. Im System SrFeO_{3- Δ} ist nur in der Brownmillerit-Phase bei Raumtemperatur eine magnetische Aufspaltung zu beobachten. Alle weiteren Phasen weisen bei Raumtemperatur Spektren auf, die durch Überlagerung von Singulettts bzw. Dublettts beschrieben werden können. Aufgrund der großen magnetischen Aufspaltung von LaFeO₃, ist die weitere Untersuchung des Materials sehr interessant, speziell in der Nähe der Néel-Temperatur von etwa 467°C (Eibschütz et al. 1967, Chakravarty 1980).

Abbildung 5.3 zeigt die gemessenen Mössbauer-Spektren an Luft bei höheren Temperaturen. Gut zu erkennen ist die deutliche Abnahme der magnetischen Aufspaltung mit zunehmender Temperatur. Ab etwa 440°C lässt sich das gemessene Spektrum nicht mehr eindeutig mit nur einem Sextett anpassen. Es treten Störungen und Verzerrungen auf, was auf eine Veränderung der Struktur bzw. auf eine Veränderung des magnetischen Verhaltens schließen lässt. Hier findet ein Übergang der antiferromagnetischen Anordnung der Spins in eine paramagnetische Phase statt (Eibschütz et al. 1967, Stølen et al. 1998). Zur besseren Beobachtung der magnetischen Umwandlung wurden daher im Bereich der Néel-Temperatur die Mössbauer-Spektren in 5 K-Schritten aufgenommen.

Bei 465°C weist das gemessene Spektrum schon deutliche Veränderungen der Sextett-Struktur auf, speziell im Zentrum des Spektrums, wo sich das entstehende paramagnetische Signal bereits abzeichnet. Bei 470°C ist das magnetische Sextett fast vollständig zusammengebrochen, es existiert quasi nur die paramagnetische Phase. Die so experimentell bestimmte Néel-Temperatur von 476°C stimmt gut mit der Literatur überein (467°C, Eibschütz et al. 1967; Chakravarty 1980). Aus den gemessenen Mössbauer-Spektren kann nun die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

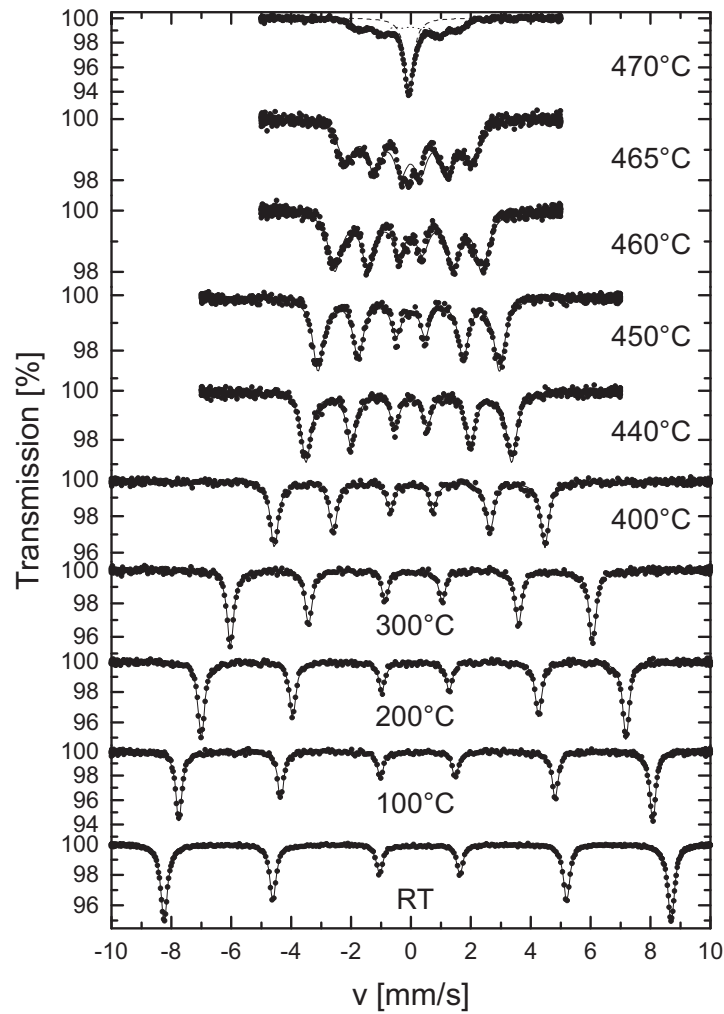


Abbildung 5.3: Mössbauer-Spektren von LaFeO₃ an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

Zur Auswertung der gemessenen Magnetisierungen aus den Mössbauer-Spektren wurde die Brillouin-Funktion (Morrish 1965)

$$B_J = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (5-1)$$

mit

$$J = \frac{5}{2} \quad \text{und} \quad x = \frac{Jg\mu_B}{kT} (H + N_w M) \quad (5-2a/5-2b)$$

verwendet (N_w ist die molekulare Feldkonstante, M die Magnetisierung der Spezies). Mit dieser Funktion wurde die theoretische Magnetisierung berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Abbildung 5.4 zeigt die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur und den Vergleich zwischen experimenteller und theoretischer Anpassung.

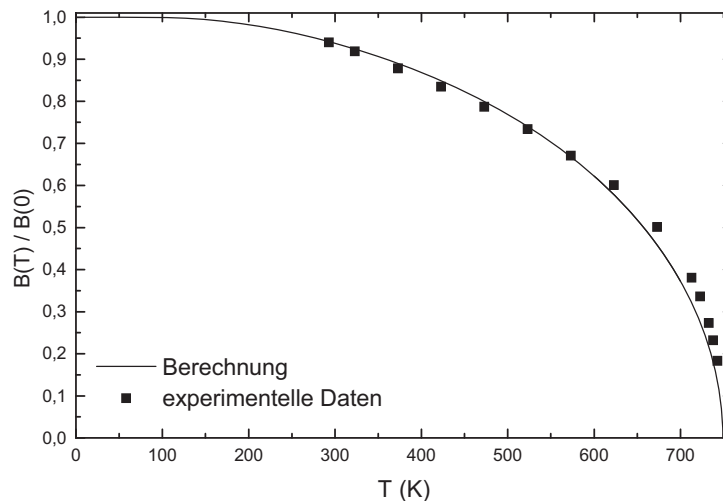


Abbildung 5.4: Magnetisierung von LaFeO₃ bei unterschiedlichen Temperaturen (Experiment und Modellierung)

Die beiden Kurven zeigen im Wesentlichen einen ähnlichen Verlauf, jedoch sind auch Unterschiede, speziell im Bereich nahe der Néel-Temperatur zu erkennen. Die experimentellen Daten zeigen zunächst einen etwas flacheren Verlauf, der jedoch mit Annäherung an die Néel-Temperatur stärker abfällt. Eventuell beruht die Abweichung auf der komplizierteren und damit fehlerbehafteten Anpassung der experimentellen Spektren in diesem Bereich. Alles in allem zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung.

5.3 pO₂-abhängige Messungen

Es wurden Hochtemperatur-Messungen unter in-situ Bedingungen durchgeführt, wobei das spezielle Augenmerk auf der Bestimmung des Stabilitätsbereiches in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck lag.

Die Messungen wurden bei Temperaturen von 500, 700, 900 und 1000°C unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt. Da sich die Spektren nur

unwesentlich voneinander unterscheiden wird stellvertretend die Spektrenserie bei 900°C in Abbildung 5.5 vorgestellt.

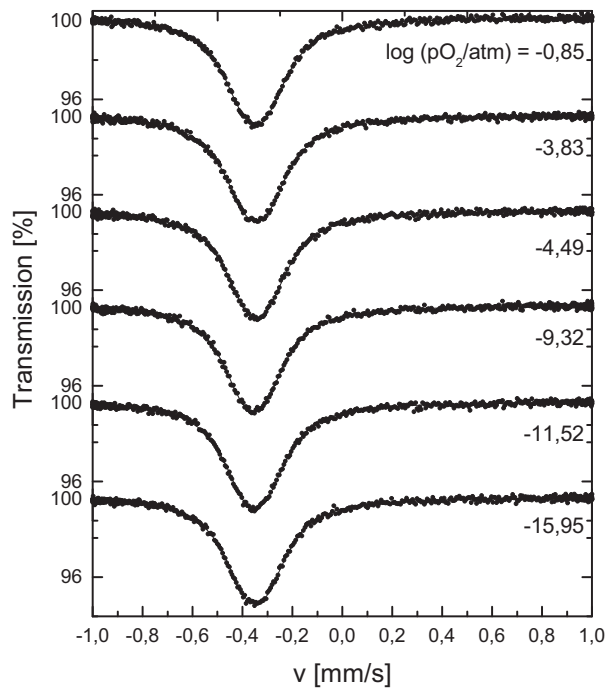


Abbildung 5.5: In-situ Mössbauer-Spektren von LaFeO₃ bei 900°C für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke

Es ist keine nennenswerte Aufspaltung zu erkennen, jedoch konnten die gemessenen Spektren aufgrund ihrer Breite nicht mit Lorentz-Singulets angepasst werden sondern nur mit Dubletts, die eine geringe Quadrupolaufspaltung von etwa 0,1 mm/s besitzen. Deren Linienbreite ist hingegen sehr gering (sehr nah an der natürlichen Linienbreite von 0,115 mm/s), was für eine wohl definierte Struktur spricht.

Desweiteren ist keine bemerkenswerte Veränderung der Spektren mit Temperatur und Sauerstoffpartialdruck zu beobachten. Die Isomerieverschiebung entspricht dreiwertigem Eisen, wie formal für LaFeO₃ zu erwarten ist. Die stark reduzierenden CO/CO₂-Mischungen haben keinen Einfluss auf die Struktur, was gemäß Phasendiagramm auch zu erwarten ist (Abbildung 5.2). Eine Zersetzung des Materials wird bei den verwendeten, moderaten Temperaturen nicht beobachtet. In Abbildung 5.6 ist die Isomerieverschiebung in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei den Temperaturen 500, 700 und 900°C aufgetragen.

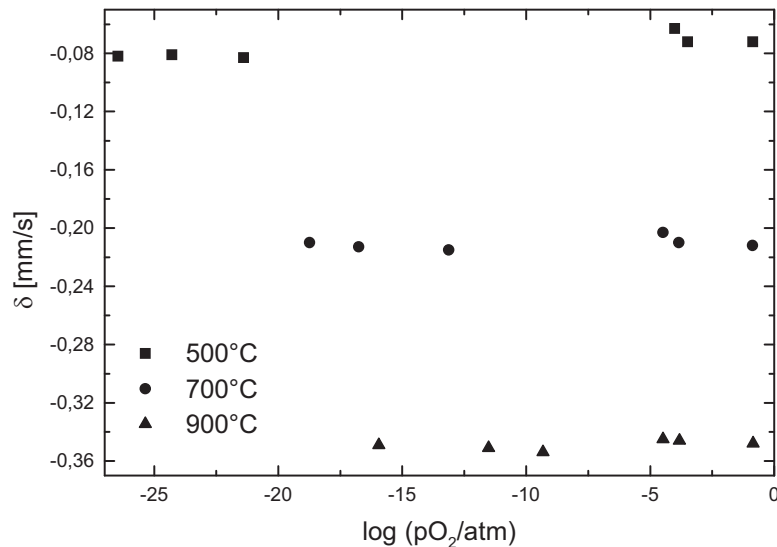


Abbildung 5.6: Isomerieverschiebung von LaFeO₃ in Abhängigkeit von T und log(pO₂)

Deutliche Abweichungen von den gemittelten Werten sind hierbei nicht zu erkennen, was ein klares Indiz für die strukturelle Stabilität des Materials unter den gewählten Bedingungen ist.

Erst bei 1000°C unter sehr stark reduzierenden Bedingungen (Ar/H₂) zeigte sich eine leichte Veränderung des Mössbauer-Spektrums. An der linken Flanke des Spektrums deutete sich ein weiteres Subspektrum an, vermutlich aufgrund einer teilweisen Zersetzung des Materials. Die Auslegung des Ofens hinsichtlich seiner Maximaltemperatur ließ keine höheren Temperaturen für die Untersuchung zu.

5.4 Mechanochemische Reaktionen

Aufgrund der großen magnetischen Wechselwirkungen im LaFeO₃ ist es interessant zu untersuchen, wie sich das magnetische Feld verhält, wenn die Teilchengröße stark verringert wird (Nanopartikel). Für diese Untersuchungen wurde LaFeO₃ in einer Kugelmühle behandelt. In regelmäßigen Abständen wurden aus dem Mahlgut kleinere Proben entnommen und mittels Mössbauer-Spektroskopie sowie optischer Spektroskopie analysiert. Abbildung 5.7 zeigt die Mössbauer-Spektren von LaFeO₃ in Abhängigkeit von der Mahldauer.

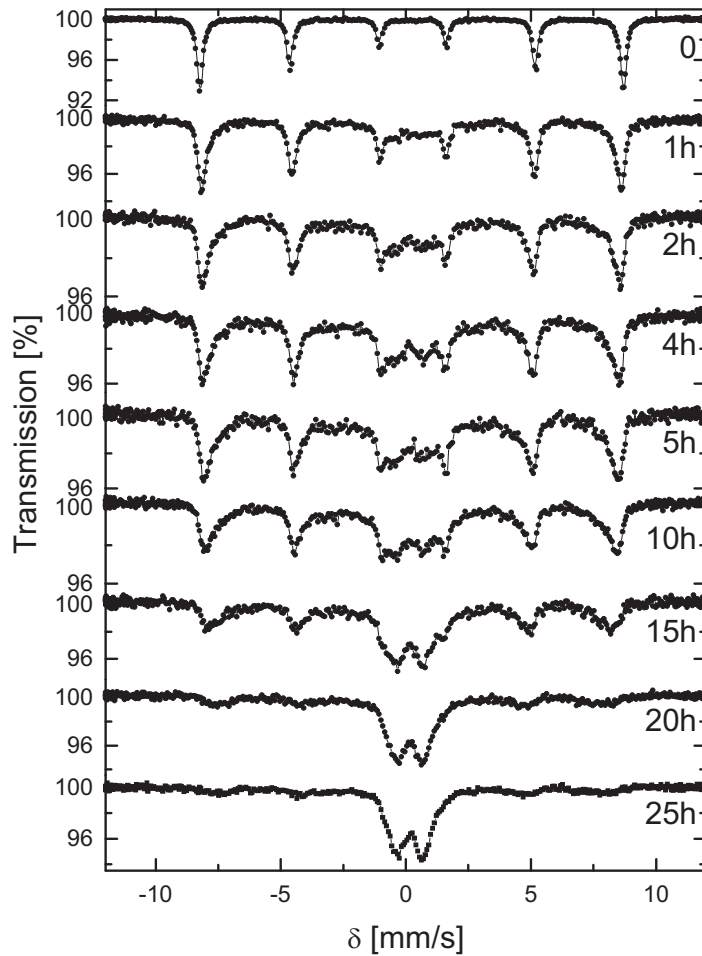


Abbildung 5.7: Mössbauer-Spektren von LaFeO_3 in Abhängigkeit von der Mahldauer

Schon nach einer Mahldauer von 1 bis 2 Stunden sind im Zentrum des Spektrums erste Veränderungen zu erkennen. Mit zunehmender Mahldauer verändert sich das ursprüngliche magnetische Sextett dahingehend, dass die Linienform auf der Innenseite der einzelnen Linien nicht mehr scharf abfallend ist, sondern sich markante Flanken herausbilden. Aufgrund dieser Formänderungen sind die Spektren nicht mehr angemessen mit einfachen Lorentz-Linien anzupassen. Die Verwendung von Voigt-basierten Linien, die weitere Parameter zur Anpassung zur Verfügung stellen, stellt eine Alternative dar. Mit weiter fortschreitender Mahldauer dominiert das superparamagnetische Dublett im Zentrum des Spektrums zunehmend.

Beachtlich ist jedoch, dass erst bei sehr langen Mahldauern von deutlich über 10 Stunden die magnetische Aufspaltung spürbar kollabiert, nach 25 Stunden liegt fast ausschließlich die superparamagnetische Phase vor. Weiterhin erwähnenswert ist die starke

Hitzeentwicklung während des Mahlens, es mussten regelmäßige Pausen zur Abkühlung eingelegt werden, damit sich der Mahlbecher nicht zu stark überhitzte ($T \cong 50^\circ\text{C}$).

Zur erweiterten Analyse der aus der Mahlung gewonnenen Probe erwies sich die optische Spektroskopie als sehr hilfreich, da sich die Farbe des Materials deutlich mit der Mahldauer verändert. Zum Anfang der Reaktion hat das Material LaFeO₃ eine kräftige braun-rote Farbe, die sich mit fortschreitender Mahlung immer stärker verdunkelt, bis nach etwa 10 Stunden Mahldauer eine dunkle braun-graue Farbe vorliegt. Mit weiter fortschreitender Zeit verändert sich die Farbe erneut, das Material wird etwas heller und gewinnt im Bereich der Gelbtöne an Intensität. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte im Abrieb des verwendeten ZrO₂-Bechers liegen, da, wie schon erwähnt, die Hitzeentwicklung und die mechanische Belastung des Mahlwerkzeuges bei den Langzeitexperimenten sehr groß ist.

Mittels der „Praying-Mantis“-Einheit zum UV/Vis-Spektrometer Lambda 900 (Perkin-Elmer) ist es möglich, optische Spektren der gewonnenen Pulver aufzunehmen. Zur besseren Übersicht zeigt Abbildung 5.8 exemplarisch ausgewählte optische Spektren, die den Verlauf der Reaktion veranschaulichen sollen.

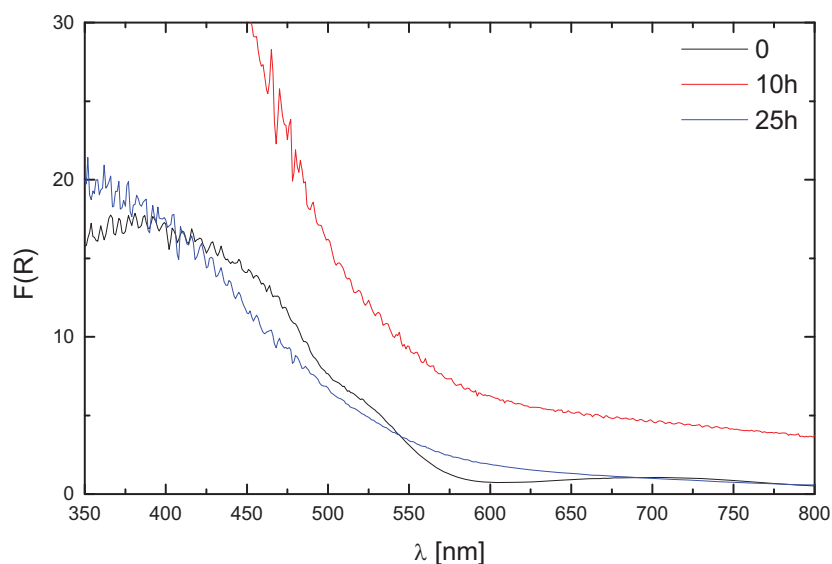


Abbildung 5.8: Optische Spektren (diffuse Reflexion) von LaFeO₃ nach unterschiedlicher Mahldauer

Deutlich zu erkennen ist die Veränderung der optischen Spektren mit der Mahldauer. Ausgehend von $t = 0$ ist bei ca. 400 nm ein Bandensystem zu sehen, das die braun-rote

Färbung des Materials bedingt. Nach 10 Stunden Mahldauer verschwindet diese Struktur aus dem optischen Spektrum, ein steiler Anstieg der Reflexion bei etwa 500 nm ist zu beobachten. Die Farbigkeit der Substanz verändert sich von rot-braun bis hin zu graubraun. Zum Ende der Mahlung ($t = 25$ h) hat sich die Farbigkeit dahingehend verändert, dass das Material wieder gelber geworden ist. Es zeigt sich eine breite Schulter bei etwa 375 nm. Die ursprüngliche Farbe zeigt sich jedoch nicht. Der Verlauf der Spektren könnte ebenfalls ein Hinweis auf einem möglichen Abrieb des Mahlbeckers sein.

5.5 Fazit

Die Untersuchung von LaFeO₃ mittels Mössbauer-Spektroskopie unter in-situ-Bedingungen konnte den theoretisch ermittelten Verlauf der Magnetisierung mit der Temperatur bestätigen. Die experimentell ermittelte Néel-Temperatur von 476°C stimmt gut mit der Literatur überein. Die Untersuchungen unter verschiedenen Gasatmosphären zeigten keine Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Temperatur und vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck, die Mössbauer-Parameter ändern sich quasi nicht. Nur bei 1000°C unter sehr stark reduzierenden Bedingungen (Ar/H₂) konnte eine Veränderung des Spektrums beobachtet werden; eine Zersetzung des Materials deutet sich an.

Die mechanochemische Behandlung des Materials zeigte den Übergang von einer Phase mit großer magnetischer Aufspaltung in eine superparamagnetische Phase. Dieser Verlauf konnte gut mittels Mössbauer-Spektroskopie beobachtet werden. Zusätzlich aufgenommene optische Spektren (diffuse Reflexion) zeigen die Veränderung der optischen Eigenschaften mit zunehmender Mahldauer. Zum Ende der Mahlung kehrt sich der beobachtete Trend, möglicherweise aufgrund von Abriebpartikeln aus dem Mahlbecher, um.

6 Das System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$

6.1 Grundlagen

Die gemischt leitenden (ionisch/elektronisch) Oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$ (LSF) mit Perowskit-Struktur sind von großem Interesse für Festkörperbrennstoffzellen (sog. „solid oxide fuel cells“, SOFC), sauerstoffdurchlässige Membranen und Sauerstoffsensoren. Die Substitution von Lanthan durch Strontium führt zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, die zu großer ionischer Leitfähigkeit und hoher Sauerstoffdiffusion führt. Ferner liegt in der Verbindung vierfach koordiniertes Eisen vor, wodurch die elektronische Leitfähigkeit (p-Typ) ansteigt. In Abhängigkeit vom Strontiumgehalt im Material zeigen die Lanthanstrontiumferrate orthorhombische, rhomboedrische oder kubische Perowskit-Strukturen mit Eisen in Oktaeder-Koordination (Kozhevnikov et al. 2003). $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($x = 1$) liegt in der Brownmillerit-Struktur (siehe Kapitel 2.1.2) vor, in der geordnete Sauerstoffleerstellen zu einer orthorhombischen Einheitszelle führen, in der sich oktaedrisch und tetraedrisch koordiniertes Eisen in Schichten abwechseln (Khozhevnikov et al. 2000; Kharton et al. 2004; siehe auch Kapitel 4). In LSF mit geringerem Strontium-Anteil und nur kleinen Abweichungen von der Stöchiometrie ist von statistisch verteilten Sauerstoffleerstellen auszugehen. Für den Bereich $0,7 \leq x \leq 1$ jedoch wurde bereits von einer Vielzahl geordneter Perowskit-ähnlicher Strukturen im Temperaturbereich von 700 bis 900°C berichtet (Kozhevnikov 2003, 2004; Kharton 2004; Stølen et al. 2001; Prado et al. 2001). Es ist zu erwarten, dass die physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften dieser Materialien nicht nur sehr stark vom Sauerstoffgehalt allgemein abhängig sind, sondern auch durch Nah- oder Fernordnung im Sauerstoff- bzw. Kationen-Untergitter bestimmt sind.

Zur Untersuchung der Lanthanstrontiumferrate wurden zwei Spezies mit hohem Strontium-Anteil ausgewählt und mittels Mössbauer-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie untersucht. Die Mössbauer-Spektroskopie liefert hierbei Information über die Ladung und den Koordinationszustand des Eisens direkt am Kern; die Thermogravimetrie ermöglicht direkten Zugang zur Sauerstoff-Nichtstöchiometrie und erlaubt damit die Bestimmung des Valenzzustands vom Eisen.

6.2 Auswertung der Mössbauer-Spektren

In-situ Mössbauer-Spektren von $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\Delta}$ (LSF28) wurden bei 500°C und 700°C aufgenommen, die von $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\Delta}$ (LSF46) bei 700°C und 900°C. Die Messungen wurden in einem breiten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks durchgeführt ($-30 \leq \log(p\text{O}_2/\text{atm}) \leq 0$), um sowohl den Einfluss oxidierender als auch reduzierender Bedingungen in für technische Anwendungen interessanten Temperaturbereichen zu untersuchen. Die Mössbauer-Spektren für LSF28 sind in Abbildung 6.1 (500°C) und Abbildung 6.2 (700°C) dargestellt, für LSF46 in Abbildung 6.3 (700°C) und Abbildung 6.4 (900°).

Im Sauerstoffpartialdruckbereich von $-4 \leq \log(p\text{O}_2/\text{atm}) \leq 0$ zeigen die Spektren wenig Veränderung, lediglich eine leichte Verbreiterung sowie eine Verschiebung zu höheren Geschwindigkeiten (was für eine formale Reduktion von Eisen spricht). Nur unter stark reduzierenden Bedingungen (CO/CO_2 -Mischungen und Ar/H_2) sind deutliche Veränderungen zu erkennen. Ausgehend von einem schmalen Dublett mit nur sehr geringer Quadrupolaufspaltung, über ein schwach aufgespaltenes Dublett, bis hin zu zwei überlagerten Dubletts mit deutlicher höherer Quadrupolaufspaltung. In beiden untersuchten Materialien wird diese Entwicklung der Spektren beobachtet, allerdings in unterschiedlichem Ausmaß. In LSF28 ist die Aufspaltung (0,59 mm/s) größer als in LSF46 (0,48 mm/s), wahrscheinlich aufgrund des höheren Strontiumanteils und der damit größeren Ähnlichkeit zum reinen SrFeO_3 . Unter reduzierenden Bedingungen weist reines $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ in der Brownmillerit-Struktur zwei breite überlagerte Dubletts auf, die eine mittlere Quadrupolaufspaltung von etwa 1,5 mm/s bei 700°C besitzen (Fournes et al. 1989).

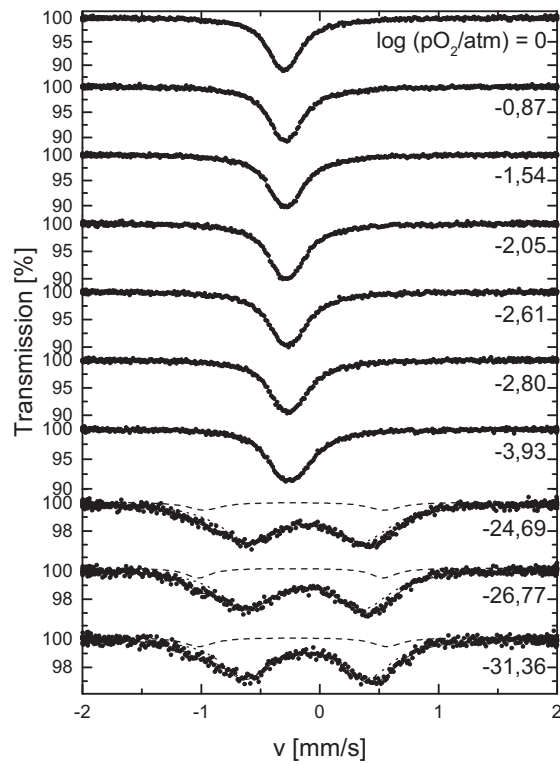


Abbildung 6.1: Mössbauer-Spektren von $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\Delta}$ bei 500°C

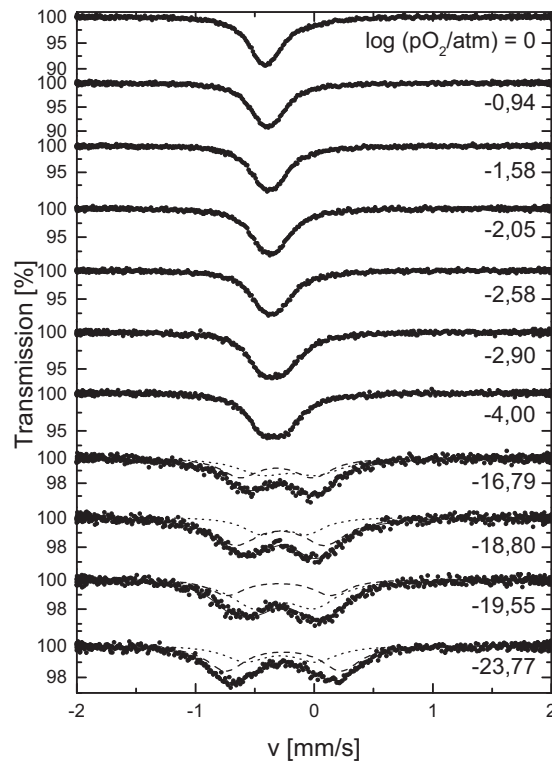


Abbildung 6.2: Mössbauer-Spektren von $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\Delta}$ bei 700°C

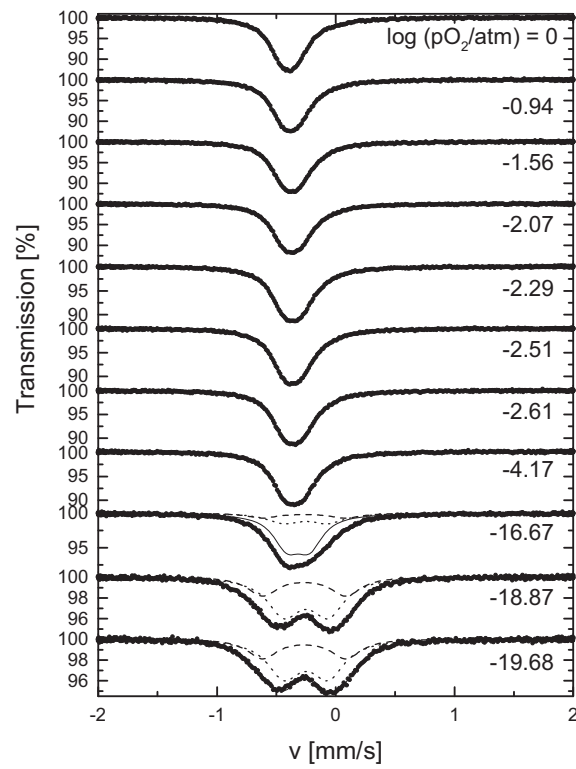


Abbildung 6.3: Mössbauer-Spektren von $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\Delta}$ bei 700°C

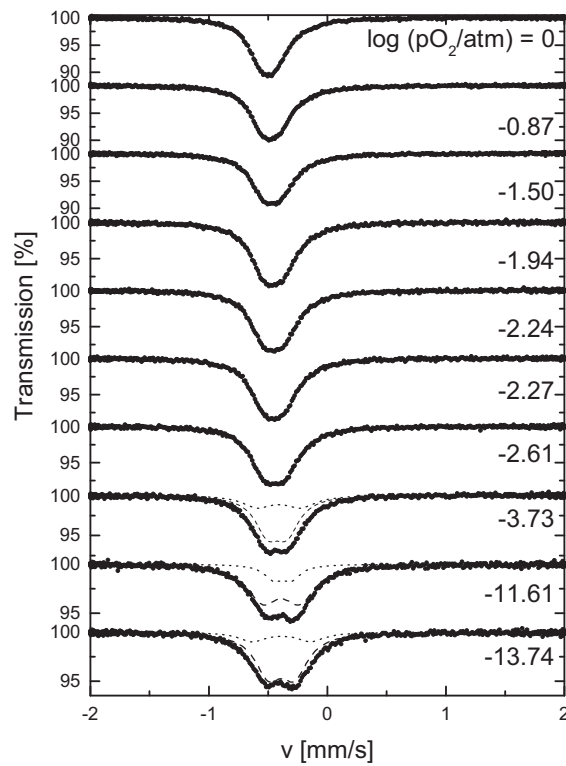


Abbildung 6.4: Mössbauer-Spektren von $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\Delta}$ bei 900°C

Für die weitere Auswertung der Spektren werden die Parameter aus den Mössbauer-Spektren in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck näher betrachtet. Die gemessene Isomerieverschiebung δ liefert gute Informationen über die mittlere Ladung des Eisens (Menil 1985; Eckert 1987; Wissmann, Becker 1996) und damit auch über die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie der untersuchten Materialien. Die aus den Spektren erhaltenen Isomerieverschiebungen sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

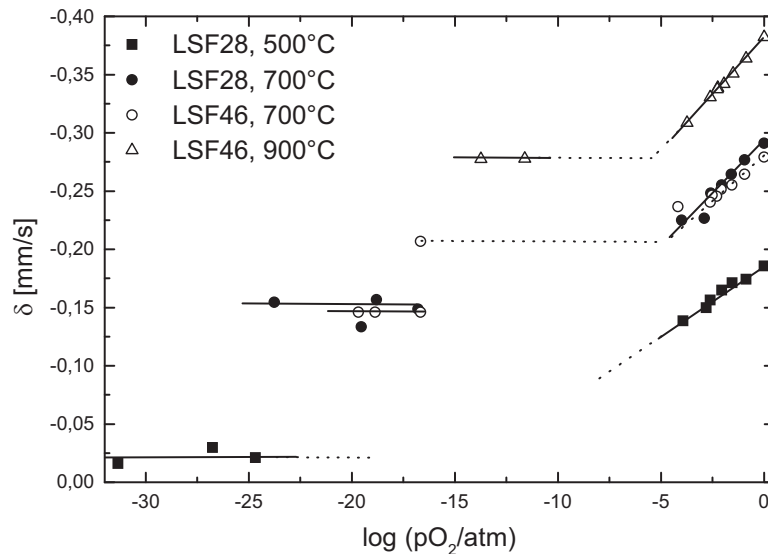


Abbildung 6.5: Isomerieverschiebung von $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\Delta}$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\Delta}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck

Hierbei sind die beiden Subspektren bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken in jeweils einem Datenpunkt zusammengefasst, da die zugehörigen Isomerieverschiebungen δ nahezu identisch sind. Nur im Fall von LSF46 bei 700°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -17$ sind zwei Datenpunkte aufgeführt, da in den Spektren eine Superposition von unterschiedlichen Subspektren zu beobachten war, die sowohl auf eine Perowskit-Struktur als auch auf eine Brownmillerit-ähnliche Phase zurückzuführen sind (Abbildung 6.3).

Wie bereits erwähnt, liefert die gemessene Isomerieverschiebung Informationen über die mittlere Ladung von Eisen-Ionen und somit über die Nichtstöchiometrie im Anionen-Teilgitter. In diesem Zusammenhang ergänzen sich die gemessenen spektroskopischen Daten mit den Ergebnissen aus der Thermogravimetrie und der coulometrischen Titration (vgl. Kapitel 6.3). Ausgehend von bekannten Zusammenhängen (Sitte, Bucher 2004a,

2004b) wird angenommen, dass Lanthanstrontiumferrat mit der allgemeinen Formel $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$ als eine feste Lösung von LaFeO_3 und SrFeO_3 angesehen werden kann, und dass ausschließlich im Sauerstoffpartialdruckbereich von $-4 < \log(p\text{O}_2/\text{atm}) < 0$ Fe^{3+} - und Fe^{4+} -Ionen nebeneinander vorliegen. Die Verbindung wird daher im Folgenden als $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}_{1-y}\text{Fe}^{4+}_y)\text{O}_{3-\Delta}$ geschrieben. Die experimentelle, mittlere Isomerieverschiebung $\langle \delta \rangle$ ist demnach gegeben zu

$$\langle \delta \rangle = (1 - y) \cdot \delta(\text{Fe}^{3+}) + y \cdot \delta(\text{Fe}^{4+}) \quad (6-1)$$

wenn davon ausgegangen wird, dass ein sehr schneller Elektronenaustausch zwischen den beiden unterschiedlichen Eisenspezies stattfindet. $\delta(\text{Fe}^{3+})$ und $\delta(\text{Fe}^{4+})$ sind die Isomerieverschiebungen für drei- bzw. vierwertiges Eisen, y bzw. $1-y$ stellen die relativen Anteile von Fe^{4+} - und Fe^{3+} -Ionen in der Verbindung dar. Aus Gründen der Elektroneutralität gilt dann:

$$\Delta = \frac{1}{2}(1 - y) \quad (6-2)$$

Im Fall des $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ (entspricht $\text{Sr}(\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{4+}_x)\text{O}_{3-\Delta}$) ist es gelungen, die Isomerieverschiebungen $\delta(\text{Fe}^{3+})$ und $\delta(\text{Fe}^{4+})$ aus zwei natürlichen Referenzmaterialien zur Kalibrierung zu verwenden: dem nahezu stöchiometrischen SrFeO_3 und dem Brownmillerit $\text{SrFeO}_{2,5}$ (Wissmann, Becker 1996). Im Fall von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}_{1-y}\text{Fe}^{4+}_y)\text{O}_{3-\Delta}$ ist eine solche Kalibrierung der Messwerte nicht möglich, daher muss auf andere Methoden zurückgegriffen werden. Ausgehend von den thermogravimetrischen und coulometrischen Daten von Sitte und Bucher (Bartels et al. 2006) wurden zwei Sauerstoffpartialdrücke $p\text{O}_2'$ und $p\text{O}_2''$ und die zugehörigen stöchiometrischen Parameter Δ' und Δ'' als Referenz ausgewählt. Aus diesen Informationen können die relativen Anteile y' und y'' unter beiden Referenzbedingungen (in diesem Fall $p\text{O}_2' = 1$ bar) und $p\text{O}_2'' = 10^{-4}$ bar ermittelt werden. Daraus lassen sich dann die entsprechenden Isomerieverschiebungen für Fe^{3+} und Fe^{4+} in der gemischten Perowskit-Verbindung nach folgender Formel berechnen:

$$\delta(\text{Fe}^{3+}) = \frac{y' \delta'' - y'' \delta'}{y' - y''} = \delta(\text{Fe}^{4+}) - \frac{\delta' - \delta''}{y' - y''} \quad (6-3)$$

Hierbei sind δ' und δ'' die jeweils zugehörigen Isomerieverschiebungen. Unter Zuhilfenahme der Daten aus Thermogravimetrie und Coulometrie werden folgende Referenzwerte für die Isomerieverschiebung bestimmt: $\delta(\text{Fe}^{3+}) = -0,202$ mm/s und $\delta(\text{Fe}^{4+}) = -0,335$ mm/s bei 700°C , bzw. $\delta(\text{Fe}^{3+}) = -0,279$ mm/s und $\delta(\text{Fe}^{4+}) = -0,530$ mm/s bei 900°C . Da nun die entsprechenden Isomerieverschiebungen $\delta(\text{Fe}^{3+})$ und $\delta(\text{Fe}^{4+})$ bekannt sind, können die relativen Anteile $1-y$ und y für jede experimentelle Isomerieverschiebung unter Verwendung von Formel (6-1) bestimmt werden. Der stöchiometrische Parameter der gemischten Verbindung ist dann gegeben durch:

$$\Delta = \frac{1}{2}(x - y) \quad (6-4)$$

Abbildung 6.6 zeigt die gute Korrelation der Ergebnisse aus der Mössbauer-Spektroskopie und Thermogravimetrie sowie coulometrischer Titration (am Beispiel von LSF46 sowohl bei 700°C als auch bei 900°C).

In LSF46 sind bei 700°C und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken deutliche Veränderungen in der Isomerieverschiebung erkennbar. Weitere Hinweise auf eine Strukturänderung liefert zusätzlich die gerade in Bezug auf die Struktur empfindliche Quadrupolaufspaltung. Die zunehmende Aufspaltung des Spektrums bei $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -17$ lässt sich mit zwei Subspektren mit unterschiedlich starker Quadrupolaufspaltung, die zwei unterschiedlichen Eisenumgebungen zugeordnet werden können, anpassen. Wahrscheinlich tritt hierbei eine Phasenumwandlung von einer ungeordneten Perowskit-Phase in eine Brownmillerit-ähnliche Phase auf, die bekanntermaßen höhere Quadrupolaufspaltungen aufweist (Fournes et al. 1989; Wissmann, Becker 1996). Dies steht in gutem Einklang mit Kozhevnikov et al. 2003 für die gemischten Verbindungen mit $x = 0,7$ und $0,9$, bei denen bei 700°C eine orthorhombische Phase bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken nachgewiesen werden konnte (allerdings nur bei abgeschreckten Proben). Zusätzlich tritt dabei eine signifikante Zunahme der Isomerieverschiebung von ca. $0,12$ mm/s auf, was für die (zu erwartende) Reduktion des Eisens spricht. Im Vergleich zu der Referenz-Isomerieverschiebung von $-0,202$ mm/s für Fe^{3+} in der Perowskit-Struktur gibt die Isomerieverschiebung in der Brownmillerit-ähnlichen Phase einen Hinweis auf eine Wertigkeit von Eisen, die kleiner als 3 ist. Für eine eindeutige Bestimmung wären allerdings Referenz-Verschiebungen für Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} in dieser Phase notwendig. In der

idealen Brownmillerit-Struktur von LSF46, in der die Leerstellenordnung zu einer Schichtsequenz ...OTOTO... von oktaedrisch (O) und tetraedrisch (T) koordinierten Eisen-Ionen entlang der b-Achse führt (Battle et al. 1990), ist die stöchiometrische Zusammensetzung zu formulieren als $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{2,5}$. Dies entspricht einer mittleren Eisenladung von 2,6. In der Brownmillerit-ähnlichen Phase sind die beiden Isomeriewerschiebungen nahezu identisch, und damit auch die Ladungen der Eisen-Ionen in den beiden unterschiedlichen Umgebungen. Eine Zuordnung der Subspektren zu den unterschiedlichen Eisenumgebungen ist möglich: das Subspektrum mit der kleineren Aufspaltung wird dem oktaedrischen, das mit der größeren Aufspaltung dem tetraedrisch koordinierten Platz zugewiesen.

Bei 900°C wird eine auf etwa $0,27\text{ mm/s}$ verringerte Quadrupolaufspaltung beobachtet. Es fällt auf, dass sowohl Quadrupolaufspaltung als auch Isomeriewerschiebung stetig und nicht sprunghaft kleiner werden. Die formale Ladung der Eisen-Ionen liegt hier in der Nähe von 3. Dies steht im krassen Gegensatz zum Verhalten bei 700°C . Daher ist ein Übergang von einer Perowskit-Phase in eine Brownmillerit-ähnliche Phase bei 900°C fraglich. Nach Takeda et al. 1986 endet der Existenzbereich von Brownmillerit, für $x = 1$, bei etwa 830°C (unter Stickstoff-Atmosphäre), was diese Beobachtung weiter unterstützt.

Die Isomeriewerschiebung in LSF28 zeigt ein ähnliches Verhalten. Im $p\text{O}_2$ -Bereich von 1 bis 10^{-4} atm steigt sie fast linear mit abnehmenden $\log(p\text{O}_2)$ an. Die beobachtete Quadrupolaufspaltung von $1,04\text{ mm/s}$ bei 500°C und $0,59\text{ mm/s}$ bei 700°C unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken lässt die Vermutung zu, dass hier ebenfalls eine Umwandlung in eine Brownmillerit-ähnliche Phase stattgefunden hat. Hier soll noch einmal auf die größere Aufspaltung von LSF28 im Vergleich zu LSF46 hingewiesen werden. Dieser Effekt ist allerdings nicht annähernd so groß wie im $\text{SrFeO}_{2,5}$ ($1,60\text{ mm/s}$ bei 500°C bzw. $1,55\text{ mm/s}$ bei 700°C ; Fournes et al. 1989).

6.3 Vergleich mit Thermogravimetrie und Coulometrie

Zur weiteren Analyse wurden an $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\Delta}$ thermogravimetrische und coulometrische Messungen von Dr. E. Bucher und Prof. Dr. W. Sitte (Montanuniversität Leoben, Österreich) durchgeführt. Abbildung 6.6 zeigt den Vergleich der unterschiedlichen Methoden im Sauerstoffpartialdruckbereich $-4 \leq \log(p\text{O}_2/\text{atm}) \leq 0$:

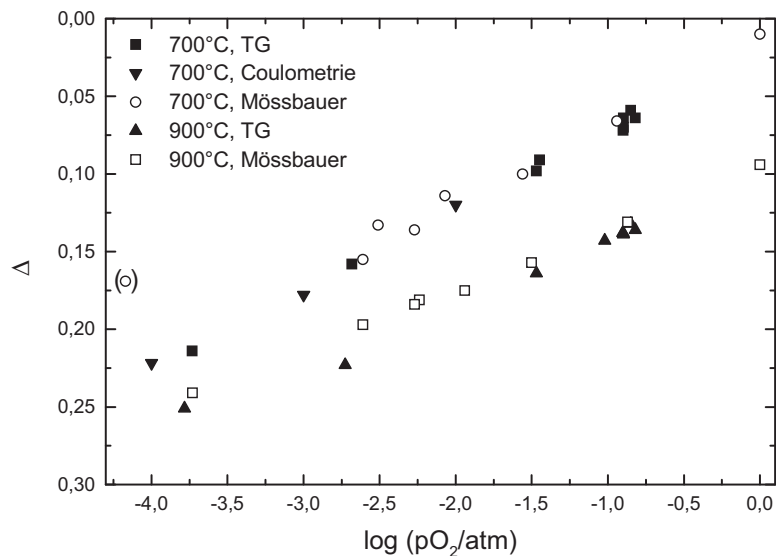


Abbildung 6.6: Vergleich der Daten aus Mössbauer-Untersuchungen mit Thermogravimetrie und Coulometrie bei $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\Delta}$

Es ist zu erkennen, dass die Nichtstöchiometrie auf den Sauerstoffplätzen mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt, was in guter Übereinstimmung mit Mizusaki et al. 1985 steht. Weder bei 700°C noch bei 900°C wurde ein Hinweis auf eine Phasenumwandlung im untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich gefunden. Die weiterführenden Mössbauer-Untersuchungen bestätigen dieses. Mögliche Phasenumwandlungen treten erst bei wesentlich geringeren Sauerstoffpartialdrücken auf. Die Abhängigkeit des Stöchiometrieparameters Δ vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} wurde von Sitte durch ein Punkt-Defekt-Modell beschrieben (Sitte, Bucher 2004a), das unterschiedliche Valenzen von Eisen bei 700°C und 900°C berücksichtigt. Berechnungen der molaren Anteile von Fe^{4+} , Fe^{3+} und Fe^{2+} (unter Zuhilfenahme dieses Defektmodells) als Funktion von p_{O_2} zeigen, dass im Bereich von $-5 \leq \log(p_{\text{O}_2}/\text{atm}) \leq 0$ die Eisenvalenz im Wesentlichen durch Fe^{3+} und Fe^{4+} beschrieben werden kann, wohingegen bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken unter stark reduzierenden Bedingungen eine Kombination aus Fe^{2+} und Fe^{3+} dominiert. Weitere Untersuchungen mit Messungen zur elektronischen Leitfähigkeit (Sitte, Bucher 2004b) unterstützen diesen Ansatz.

6.4 Fazit

Die Ergebnisse aus Mössbauer-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Coulometrie konnten sehr konsistent korreliert und mit der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie in Einklang gebracht werden. Bei 500°C bzw. 700°C und sehr tiefen Sauerstoffpartialdrücken konnte eine Phasenumwandlung von einer Perowskit-Phase in eine Brownmillerit-ähnliche Struktur beobachtet werden. Diese äußert sich in großen Änderungen in der Isomerieverschiebung (und damit auch der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie) sowie in den Veränderungen der struktursensitiven Quadrupolaufspaltung. Bei 900°C wurde hingegen kein derartiger Phasenübergang beobachtet.

Allgemein ist zu beobachten, dass die Quadrupol-Wechselwirkungen mit steigender Temperatur schwächer ausgeprägt sind, jedoch mit steigendem x in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$ anwachsen, wahrscheinlich aufgrund der größeren Ähnlichkeit mit dem Stammsystem $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$.

7 Das System $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$

Materialien mit Perowskit-Struktur vom Typ $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$ (SCF) sind ebenfalls interessant für viele neuartige Anwendungen, z.B. als Kathodenmaterial für Festkörper-Brennstoffzellen („solid oxide fuel cell“ SOFC; Skinner 2001) oder Sensoren. Aufgrund ihrer hohen elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten (Sauerstoffionenleitfähigkeit) sind sie darüber hinaus von besonderem Interesse als permeable Membran bei der Herstellung von Synthesegas, bzw. für die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen (Bouwmeester et al. 1993; Jacobson et al. 1995; Balachandran et al. 1997, 1998).

Der Einsatz solcher Membranen findet oft unter hohen Temperaturen und stark unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken statt (reduzierende und oxidierende Bedingungen). Die damit verbunden hohe (thermische und mechanische) Beanspruchung kann daher zu Störungen in oder zum Ausfall von industriellen Anlagen führen. Demzufolge ist es wichtig, die strukturellen Veränderungen der neuen Materialien bei hohen Temperaturen und unter extremen Sauerstoffpartialdrücken in-situ zu verfolgen, um maßgeschneiderte Materialien für die gewünschten Einsatzbedingungen zu entwickeln. Die Verwendung von cobalthaltigen Strontiumferraten scheint hierfür ein vielversprechender Ansatz zu sein (Jacobson et al. 1995; Balachandran et al. 1997).

Das in diesem Kapitel vorgestellte System wurde unter Variation aller 3 Parameter (y , p_{O_2} , T) detailliert untersucht. Bei Raumtemperatur wurden für alle hergestellten Materialien Mössbauer-Spektren aufgenommen. Für die Zusammensetzungen $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$, $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$, $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$ und $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$ wurden bei 500, 700 und 900°C Mössbauer-Spektren in-situ bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken aufgenommen. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 7.1 alle durchgeführten Messungen kurz aufgeführt, die in den später folgenden Abschnitten einzeln diskutiert werden.

Tabelle 7.1: Übersicht über die vermessenen Proben in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck

y	Temperatur [°C]	log (pO ₂ /atm)	Messungen
0,1	Raumtemperatur	Luft	1
0,2	Raumtemperatur	Luft	1
	500	-1,05 bis -26,74	5
	700	0 bis -18,95	6
	900	0 bis -13,74	6
0,3	Raumtemperatur	Luft	1
0,4	Raumtemperatur	Luft	1
	500	0 bis -26,70	6
	700	0 bis -18,95	6
	900	0 bis -13,77	6
0,5	Raumtemperatur	Luft	1
0,6	Raumtemperatur	Luft	1
	500	0 bis -26,87	6
	700	0 bis -19,00	6
	900	0 bis -13,79	6
0,7	Raumtemperatur	Luft	1
0,8	Raumtemperatur	Luft	1
	500	0 bis -26,64	6
	700	0 bis -18,89	6
	900	0 bis -13,77	6
0,9	Raumtemperatur	Luft	1

7.1 Struktur

Die Strukturen von cobalthaltigen Strontiumferraten sind im Wesentlichen analog zum reinen Strontiumferrat. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken liegt eine kubische Perowskit-Struktur vor, wohingegen bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken die Brownmillerit-Struktur dominiert. Der Existenzbereich der Brownmillerit-Phase ist allerdings abhängig vom Cobaltanteil im Material und wird im weiteren Verlauf genauer untersucht.

Battle et al. 1988a bestimmten die Raumgruppe von $\text{Sr}_2\text{CoFeO}_5$ zur orthorhombischen Raumgruppe $Icmm$ (Nr. 74), mit alternierenden Schichten von oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Eisen- bzw. Cobalt-Atomen (wie bei der Brownmillerit-Struktur zu erwarten). Harrison et al. 1995 bestätigten diese Struktur ebenfalls für die Zusammensetzung $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ bei niedrigen $p\text{O}_2$ bzw. die kubische Perowskit-Struktur mit Raumgruppe $Pm3m$ (Nr. 221) für die Zusammensetzung $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ bei höheren Sauerstoffaktivitäten. Diese Grundstrukturen wurden bereits in Kapitel 2 vorgestellt und werden daher hier nicht weiter besprochen.

7.2 Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur

Zur ersten Charakterisierung der präparierten Materialien ($y = 0,1; 0,2; \dots; 0,9$) wurden Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Die gemessenen Spektren zeigen nahezu homogene Phasen, deren Spektren einen eindeutigen Trend mit Variation des Cobalt-Anteils aufweisen, daher soll hier nur kurz auf ausgewählte Spektren eingegangen werden, die die Veränderung der Spektren in der Untersuchungsserie verdeutlichen sollen. Abbildung 7.1 zeigt das Mössbauer-Spektrum von $\text{SrFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ bei Raumtemperatur. Die Spektren weisen eine große Ähnlichkeit mit den von Takeda et al. 1986 von reinem Strontiumferrat gemessenen auf. Nur der Teil des Spektrums bei etwa 0,8 mm/s (Abbildung 7.1) ist etwas breiter ausgeprägt. Zur Anpassung des Spektrums muss daher auf eine Fit-Strategie mit 4 Linien zurückgegriffen werden, die die unterschiedlichen Umgebungen von Eisen und die Eisenladung beschreiben. Eine Beschreibung mit weniger Subspektren war nicht erfolgreich.

Aus dem Spektrenvergleich lässt sich nach Takeda et al. 1986 abschätzen, dass sich trotz des Abkühlvorgangs unter Luft bereits eine Spezies mit geringerem Sauerstoffanteil gebildet hat, Δ beträgt etwa 0,25. Bei dieser Verbindung mit einem Co^{3+} -Anteil von 0,1 kann der Stöchiometrieparameter Δ nicht kleiner als 0,05 werden, wenn gleichzeitig davon ausgegangen wird, dass Eisen vollständig als Fe^{4+} vorliegt. Ein Δ von 0,25 ist daher erstaunlich groß, da es einem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ -Verhältnis von etwa 1:1 entspricht.

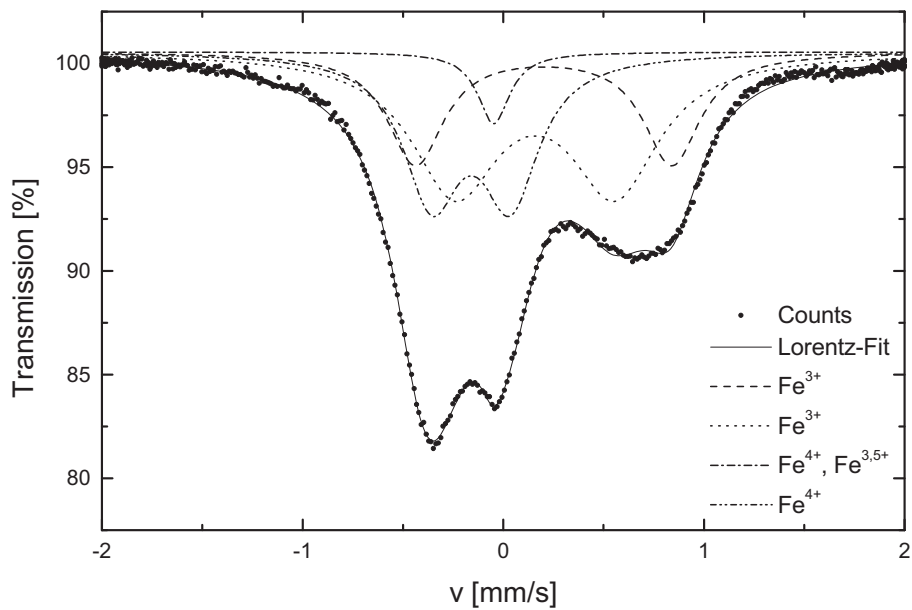


Abbildung 7.1: Mössbauer-Spektrum von $\text{SrFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ bei Raumtemperatur

Mit zunehmenden Cobalt-Anteil verändert sich das Spektrum dahingehend, dass ein wenig an Feinstruktur verloren geht, da sich die Aufspaltungen verringert haben. Abbildung 7.2 veranschaulicht am Beispiel des Mössbauer-Spektrums von $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\Delta}$, dass der auffällige, breite Peak auf der rechten Seite des Spektrums sich um etwa 0,25 mm/s zu kleineren Geschwindigkeiten verschiebt.

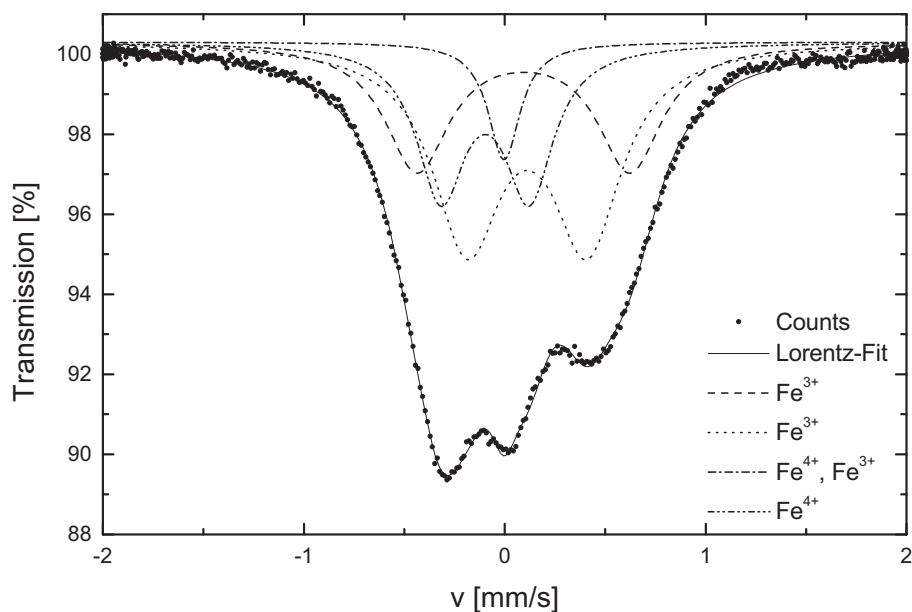


Abbildung 7.2: Mössbauer-Spektrum von $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\Delta}$ bei Raumtemperatur

Dieser Effekt würde allerdings dafür sprechen, dass das erhaltene Material entweder einen höheren Anteil an Fe^{4+} aufweist, oder eine strukturelle Änderung in der Eisenumgebung stattgefunden hat. Eine strukturelle Änderung wäre damit zu begründen, dass mit der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie nur die Umgebung der Eisen-Atome untersucht werden kann. Durch die fortschreitende Substitution von Eisen durch Cobalt wird folglich auch die Umgebung der einzelnen Eisen-Atome verändert. Der Trend in diese Richtung ist bei den gemessenen Mössbauer-Spektren klar erkennbar.

In Abbildung 7.3 ist das Mössbauer-Spektrum des letzten Materials der Serie dargestellt. Bei der Standardmessung von 2 mm/s von $\text{SrFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_{3-\Delta}$ war die Struktur vollständig unterschiedlich zu den bisherigen Materialien mit geringerem Cobalt-Anteil. Daher wurde die Messung in einem breiteren Energiebereich durchgeführt ($v = 10$ mm/s), um einen besseren Überblick zu bekommen. Es ist eindeutig zu erkennen, dass das Spektrum deutlich von den anderen Spektren der Serie abweicht.

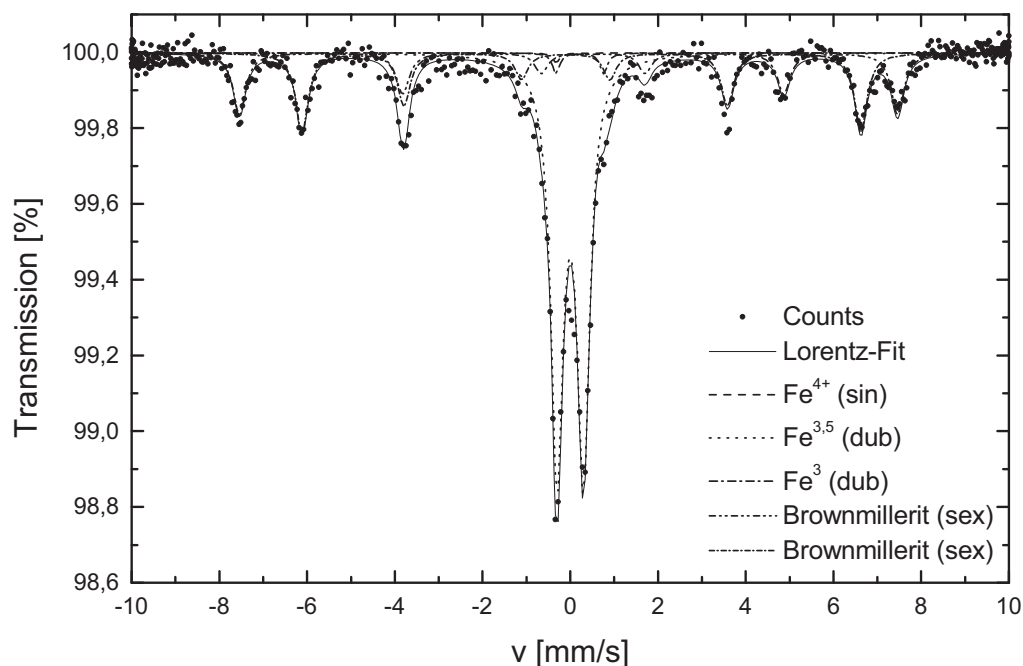


Abbildung 7.3: Mössbauer-Spektrum von $\text{SrFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_{3-\Delta}$ bei Raumtemperatur. Gut zu erkennen ist das Auftreten von magnetischen Sextetts, die der Brownmillerit-Phase zugeordnet werden können.

Die Spektren mit $0,1 < y < 0,8$ weisen alle eine ähnliche Form auf (Abbildung 7.1 bzw. Abbildung 7.2), für $y = 0,9$ jedoch werden deutliche Veränderungen von dieser

Spektralförmigkeit beobachtet. Die Mitte des Spektrums wird im Wesentlichen durch ein großes Dublett beschrieben, die markante Struktur auf der rechten Seite des Spektrums ($v \cong 0,75 \text{ mm/s}$) fällt weg und die ursprüngliche breite Aufspaltung ist vollständig verloren gegangen. Zusätzlich werden Sextetts mit großer magnetischer Aufspaltung beobachtet, was für eine kubische Perowskit-Struktur nicht zu erwarten ist. Diese magnetischen Sextetts können der Brownmillerit-Struktur zugeordnet werden und haben einen erheblichen Anteil am Gesamtspektrum.

Ob sich die Ausbildung der Brownmillerit-Struktur bei Raumtemperatur durch unterschiedliche präparative Bedingungen oder systematische Unterschiede im Verhalten der unterschiedlich stark mit Cobalt substituierten Strontiumferrate ergibt, soll in den folgenden Kapiteln durch in-situ Mössbauer-Untersuchungen genauer betrachtet werden.

Zur weiteren Analyse der präparierten Materialien wurden die Pulver mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht (Abbildung 7.4).

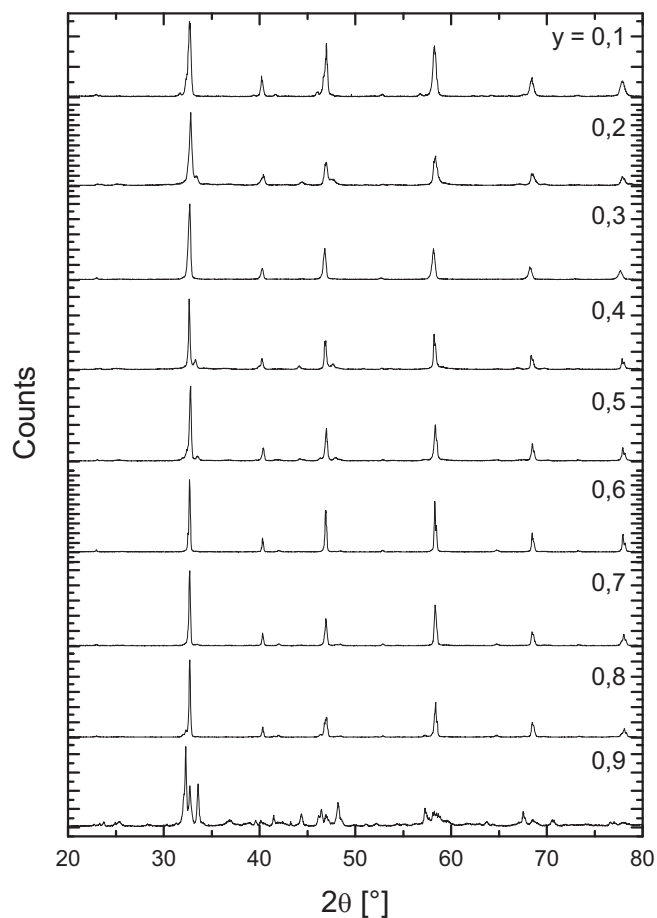


Abbildung 7.4: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$ an Luft

Der typische Charakter der Perowskit-Struktur ist in den Diffraktogrammen für $y = 0,1$ bis $0,8$ gut zu erkennen. Das Diffraktogramm für $y = 0,9$ ist komplett verändert, und die Mehrphasigkeit wird deutlich. Der Anteil der Perowskit-Phase bleibt jedoch groß.

7.3 In-situ Mössbauer-Spektren bei höheren Temperaturen

Zur detaillierten Analyse des Materials unter den gewünschten Einsatzbedingungen wurden in-situ Mössbauer-Untersuchungen an den Strontiumeisencobaltaten durchgeführt. Aus zeitlichen und experimentellen Gründen wurden jedoch nur ausgewählte Zusammensetzungen des Materials untersucht. Die Proben wurden unter in-situ Bedingungen auf die entsprechende Messtemperatur aufgeheizt und dann in verschiedenen Gasatmosphären untersucht.

7.3.1 $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$

Als erstes Material wurde das $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ untersucht, da es auf Grund seiner Zusammensetzung eine große Ähnlichkeit mit dem Stammsystem $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ hat und somit Vergleichsmöglichkeiten für die gemessenen Mössbauer-Spektren bestehen sollten.

In Abbildung 7.5 sind die Mössbauer-Spektren bei 500°C in Gasatmosphären mit verschiedenen Sauerstoffaktivitäten dargestellt. Gut zu erkennen ist der Übergang von einer Dublett-Struktur mit geringer Aufspaltung im Bereich von relativ hohen Sauerstoffpartialdrücken ($-1,05 < \log(p\text{O}_2/\text{atm}) < -3,91$) in eine Struktur, die sich bei weiterer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks immer stärker aufspaltet. Bei $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -26,74$ wird eine große Aufspaltung von $1,46 \text{ mm/s}$ beobachtet, die der Aufspaltung in der Brownmillerit-Struktur ähnlich ist ($1,5 \text{ mm/s}$ bei 700°C ; Fournes et al. 1989).

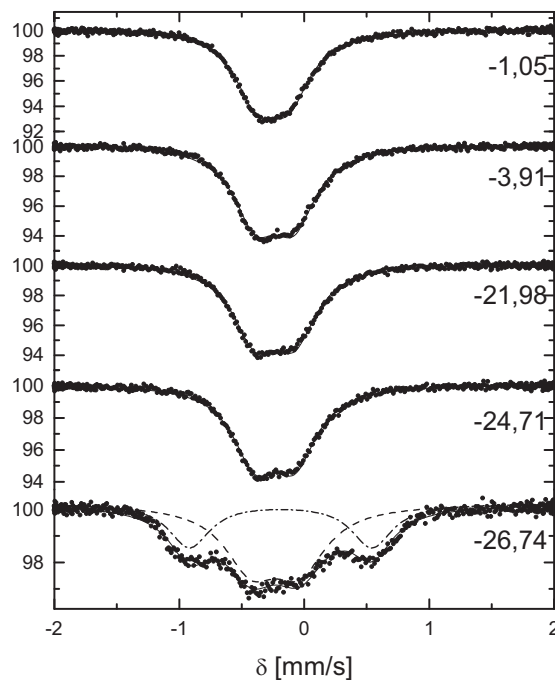


Abbildung 7.5: Mössbauerspektren von $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 500°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Ferner ist zu sehen, dass sich die Spektren nicht mehr durch Lorentz-Singulets anpassen lassen, wie beim reinen $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ (Wissmann, Becker 1996). Vielmehr ist es zwingend notwendig, Dubletts mit geringer Aufspaltung zu verwenden. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck wird die Dublett-Struktur stärker erkennbar. Eine Fitstrategie mit mehreren Subspektren führte zu keiner nennenswerten Verbesserung der Auswertung. Unter stark reduzierenden Bedingungen ist eine deutliche Zunahme der Quadrupolaufspaltung auf etwa $1,5 \text{ mm/s}$ zu beobachten. Das lässt auf eine Strukturumwandlung von einer kubischen Perowskit-Struktur in eine Art Brownmillerit schließen. Das reine Strontiumferrat besitzt eine nahezu identische Quadrupolaufspaltung (ca. $1,5 \text{ mm/s}$ bei 700°C ; Fournes et al. 1989). Jedoch darf der wesentliche Anteil der Perowskit-Phase im Zentrum des Spektrums nicht vernachlässigt werden. Es kann eindeutig von einer Zweiphasigkeit des Materials unter diesen Bedingungen ausgegangen werden. Allerdings verläuft die Kinetik der Reaktion bei 500°C eher langsam, so dass unter Umständen eine nicht vollständige Einstellung des Gleichgewichts berücksichtigt werden muss.

Abbildung 7.6 zeigt die Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 700°C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Wie schon bei 500°C sind die Spektren bei hohen Sauerstoffaktivitäten gering aufgespaltene Dubletts, die sich mit zunehmender Reduktion des Materials weiter verbreitern. Auffällig ist allerdings die Bildung einer Brownmillerit-Phase bereits unter Stickstoff-Umgebung, was bei 500°C nicht zu beobachten war. Das Spektrum bei $\log(\text{pO}_2/\text{atm}) = -3,89$ kann gut durch drei Subspektren beschrieben werden, wobei die zwei Subspektren mit der größeren Quadrupolaufspaltung der tetraedrischen bzw. oktaedrischen Eisenumgebung in der Brownmillerit-Phase entsprechen. Das aufgespaltene Dublett in der Mitte des Spektrums wird einem nicht unwesentlichen Anteil an Perowskit-Struktur in der Probe zugeordnet.

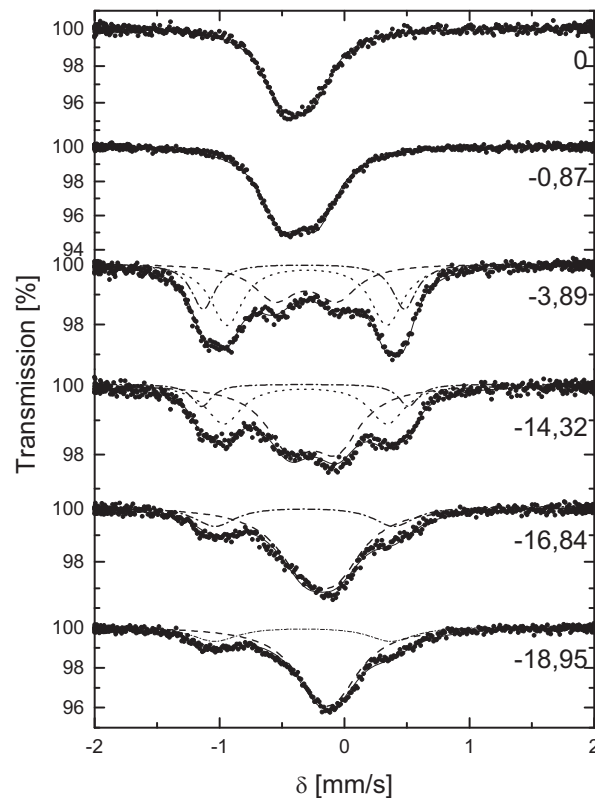


Abbildung 7.6: Mössbauerspektren von $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 700°C unter verschiedenen $\log(\text{pO}_2)$

Die gemessene Quadrupolaufspaltung der Brownmillerit-Phase von $1,6 \text{ mm/s}$ zeigt im Literaturvergleich eine gute Übereinstimmung (ca. $1,5 \text{ mm/s}$ bei 700°C ; Fournes et al. 1989). Auch bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken von $\log(\text{pO}_2/\text{atm}) = -14$ besitzt diese Phase einen bedeutenden Teil am Gesamtspektrum, verliert jedoch bei noch geringeren Sauerstoff-Aktivitäten an Einfluss. Dieser Verlauf spricht dafür, dass die Brownmillerit-

Phase in dieser Materialzusammensetzung hinsichtlich des Sauerstoffpartialdrucks einen breiten Existenzbereich besitzt. Die Phase ist jedoch nicht homogen, sondern es liegt eine zusätzliche Phase vor, die durch ein zentrales Dublett beschrieben werden kann. Diese weitere Phase hat entweder eine perowskitähnliche oder eine bisher nicht näher bekannte Struktur.

Bei den sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken von $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) \leq -16$ ist die eindeutige Identifizierung der einzelnen Phasen schwierig. Zwar tritt auch weiterhin ein Subspektrum mit großer Quadrupolaufspaltung auf, allerdings nur noch in geringer Intensität und ohne gut aufgelöste Feinstruktur. Das Spektrum wird im Wesentlichen von einem Dublett mit geringer Quadrupolaufspaltung beschrieben, was über die Art der Struktur nur Spekulationen zulässt. Lorentz-Singulett sind auch hier zu schmal. Ob hier wieder eine ungeordnete Perowskit-Struktur entsteht, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Der Verlauf der Isomerieverschiebung spricht allerdings für eine weitere Reduzierung der Eisen-Ladung in der entsprechenden Umgebung.

In Abbildung 7.7 sind die Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 900°C unter verschiedenen Sauerstoffaktivitäten dargestellt. Wie bei den bereits betrachteten Temperaturen werden die Spektren bei höheren Sauerstoffpartialdrücken durch Dubletts mit geringer Aufspaltung beschrieben, die unter stärker reduzierenden Bedingungen immer stärker aufspalten.

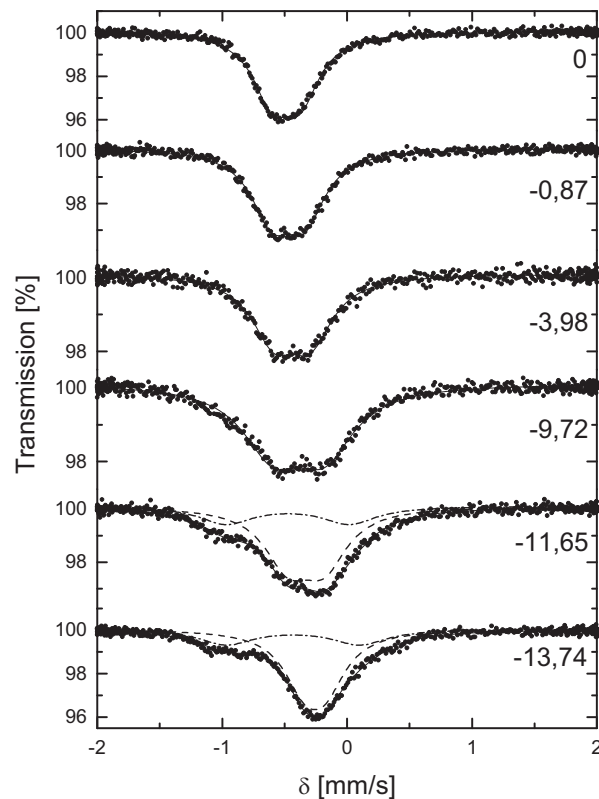


Abbildung 7.7: Mössbauerspektren von $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 900°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Das Auftreten einer Brownmillerit-Phase wird bei dieser Temperatur erwartungsgemäß nicht beobachtet. Takeda et al. 1986 zeigten bereits, dass sich der Existenzbereich von Brownmillerit in reinem Strontiumferrat lediglich bis etwa 830°C erstreckt. Aufgrund der großen Ähnlichkeit zum cobalthaltigen Material kann von einem ähnlichen Verhalten ausgegangen werden (Gibb et al. 1987a, 1987b; Battle et al. 1988b).

Interessanterweise wird auch bei einer Temperatur von 900°C unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken von $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) \leq -11,5$ ein asymmetrisches Spektrum beobachtet, was ebenfalls aus einem Subspektrum mit relativ hoher Quadrupolaufspaltung und einem breiten Singulett/Dublett ohne nennenswerte Aufspaltung besteht. Die Aufspaltung des breiten Dubletts ist erwartungsgemäß bei der höheren Temperatur etwas geringer, was sich gut im Spektrenvergleich erkennen lässt. Über die genaue Struktur der Eisen-Umgebung mit dem dominanten Subspektrum in der Mitte lassen sich allein mit der Mössbauer-Spektroskopie keinen genauen Aussagen machen, wahrscheinlich liegt wieder eine ungeordnete Struktur vor.

7.3.2 $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$

Abbildung 7.8 zeigt die Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 500°C und variablen Sauerstoffpartialdrücken.

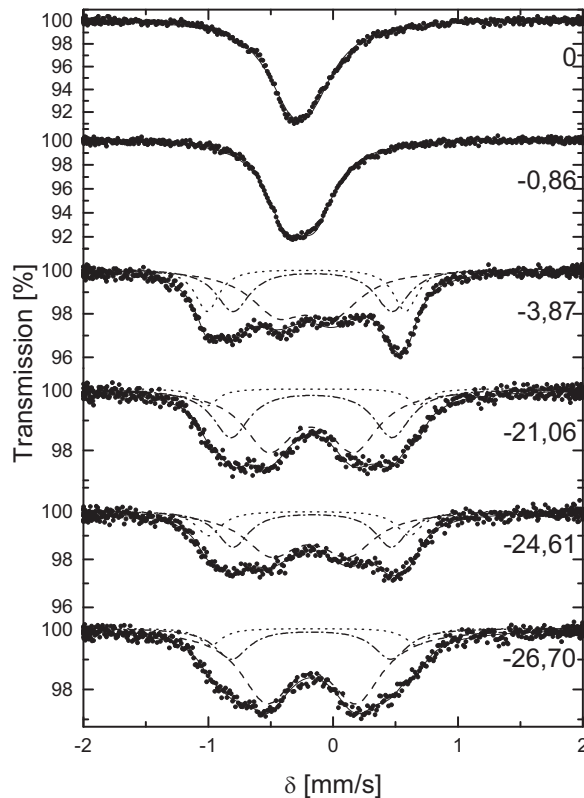


Abbildung 7.8: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 500°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Auch bei dieser Zusammensetzung ist gut zu erkennen, dass sich bei hohen Sauerstoffpartialdrücken eine weitestgehend kubische Phase bildet. Eine Anpassung der Spektren mit Lorentz-Singulett ist hier ebenfalls nicht möglich, was auf eine gewisse Verzerrung der kubischen Struktur schließen lässt. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck vergrößert sich, analog zu $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$, die Aufspaltung und resultiert schließlich bei $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -3,87$ (N_2) in einer Mischphase aus Brownmillerit und einer nicht näher bekannten perowskitartigen Phase. Die Brownmillerit-Phase ist aufgrund ihrer großen Quadrupolaufspaltung von etwa $1,6 \text{ mm/s}$ gut zu identifizieren. Unter noch stärkeren reduzierenden Bedingungen verändert sich der Charakter des Spektrums dahingehend, dass die dominierende Phase aufgrund ihrer stärker werdenden Aufspaltung von ca. $0,7 \text{ mm/s}$ eindeutig als nicht mehr kubisch einzustufen ist, sondern eher einen orthorhombischen Charakter besitzt. Die Brownmilleritphase verliert

zunehmend an Gewicht. Bemerkenswert ist jedoch der große Existenzbereich bis hin zu sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Möglicherweise liegt schon kein Brownmillerit mehr vor, sondern eine noch nicht identifizierte Phase mit großem Sauerstoffdefizit.

Bei Temperaturerhöhung (Abbildung 7.9, 700°C) zeigt sich, dass schon bei hohen Sauerstoffpartialdrücken die „kubische“ Phase stark verzerrt ist und eine erhebliche Aufspaltung zeigt.

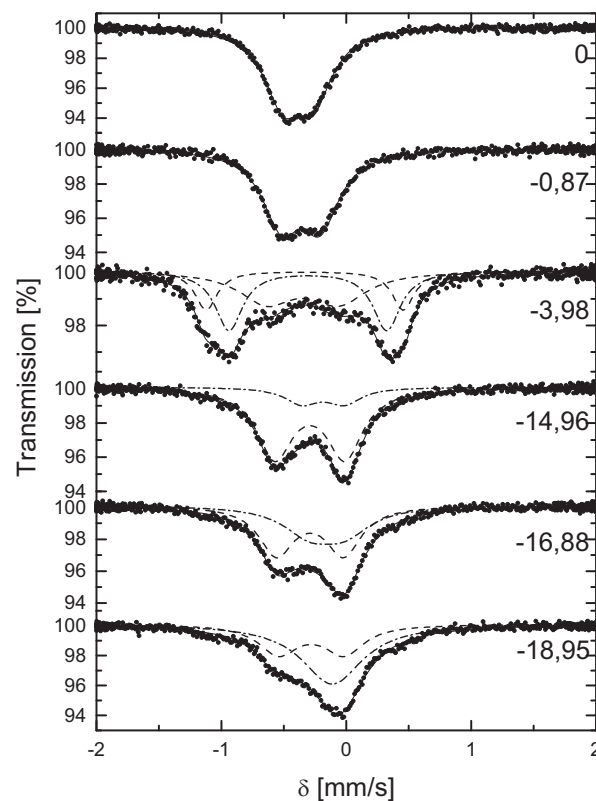


Abbildung 7.9: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 700°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Unter Stickstoffatmosphäre, $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -3,98$, besitzt wiederum die Brownmillerit-Phase den größten Anteil am Gesamtspektrum. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken weicht dieses jedoch schnell einer nicht näher bekannten, wahrscheinlich orthorhombischen Struktur. Bemerkenswert ist die starke Veränderung der Spektren bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken ($\log(p\text{O}_2/\text{atm}) < -15$). Die signifikante Quadrupolaufspaltung liegt bei $0,5 \text{ mm/s}$ und damit deutlich unter der Aufspaltung von Brownmillerit. Weiterhin auffällig ist die zunehmende Asymmetrie der Spektren mit abnehmendem $p\text{O}_2$. Die Aufspaltung der Spektren steigt zwar etwas an, bleibt insgesamt aber dennoch auf ähnlichem Niveau erhalten. Schwierig zu deuten hingegen ist die erneute

Entstehung einer Phase mit kubischer (oder ähnlicher) Symmetrie, die bei $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -18,95$ stark an Einfluss gewinnt.

Abbildung 7.10 zeigt die gemessenen Spektren für $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 900°C . Wie nach Vergleich mit Takeda et al. 1986 für den Fall des reinen Strontiumferrats zu vermuten war, tritt unter den gewählten Bedingungen keine Brownmillerit-Phase auf.

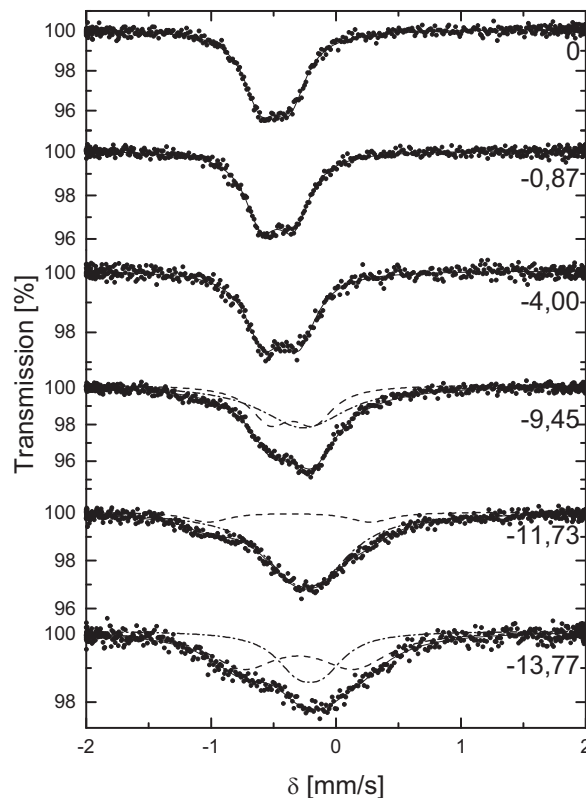


Abbildung 7.10: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 900°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Auch hier wird eine Vergrößerung der Quadrupolaufspaltung mit sinkenden Sauerstoffpartialdrücken (etwa $0,9 \text{ mm/s}$), sowie die Asymmetrie des Gesamtspektrums mit deutlich ausgeprägter Flanke auf der rechten Seite beobachtet. Wie schon zuvor ist allerdings die Identifizierung der entsprechenden Strukturen mittels der Mössbauer-Spektroskopie nicht möglich, signifikante Änderungen sind jedoch eindeutig nachzuweisen.

7.3.3 $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$

Die Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$ bei hohen Temperaturen verhalten sich ähnlich wie die vorherigen Spektren aus Kapitel 7.3.2. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken liegt eine Struktur mit kubischer Grundsymmetrie vor, die mit abnehmendem $p\text{O}_2$ immer stärker aufspaltet. Bei 500°C entsteht ab $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -3,97$ (Stickstoffatmosphäre) erwartungsgemäß die Brownmillerit-Phase (Abbildung 7.11), die auch unter sehr stark reduzierenden Bedingungen weiter existiert. In der Mitte des Spektrums ist nur ein geringer Anteil einer anderen Phase zu erkennen, die jedoch bei $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -26,87$ die dominierende Spezies darstellt. Der Anteil von Brownmillerit verringert sich stetig mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck.

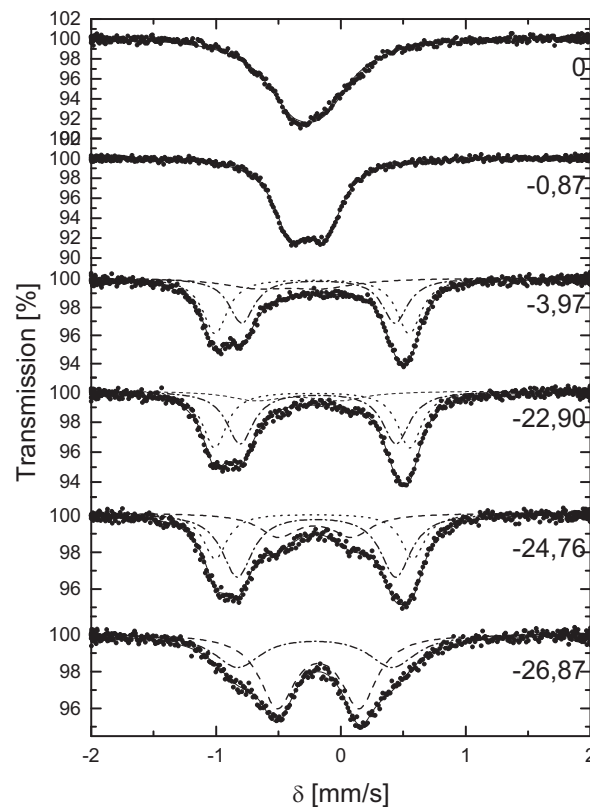


Abbildung 7.11: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 500°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Abbildung 7.12 zeigt die entsprechenden Spektren bei 700°C . Der Verlauf ist wie erwartet, jedoch liegt bereits an Luft keine kubische Struktur mehr vor. Unter Stickstoff ist die Brownmillerit-Phase nachzuweisen, allerdings sind die Intensitäten der beiden Subspektren diesmal deutlich voneinander verschieden. Aus den Intensitätsverhältnissen der beiden Subspektren ist abzuleiten, dass die Eisen-Atome hier bevorzugt die Oktaederplätze besetzen; die Besetzung des Tetraederplatzes ist deutlich geringer. Es ist festzustellen, dass

unter diesen Bedingungen keine weitere Phase vorliegt, da keine Intensität im Zentrum des Gesamtspektrums zu sehen ist.

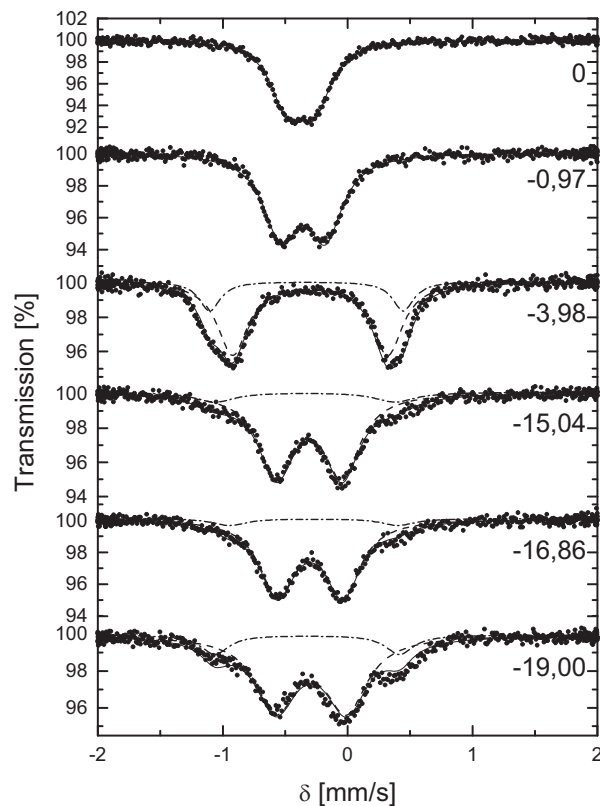


Abbildung 7.12: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 700°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Unter stark reduzierenden Bedingungen ($\log(p\text{O}_2/\text{atm}) < -15$), tritt die schon zuvor beobachtete orthorhombische Phase mit einer Quadrupolaufspaltung von etwa $0,56$ mm/s auf. Bei noch geringeren Sauerstoffpartialdrücken ist eine zusätzliche Verbreiterung des Spektrums zu sehen, ebenso wie die bereits erwähnte Asymmetrie auf der rechten Seite des Mössbauer-Spektrums.

Abbildung 7.13 zeigt die Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 900°C . Hier tritt bei hohen Sauerstoffpartialdrücken eine Phase mit weitestgehend kubischem Charakter auf. Auch unter Stickstoffatmosphäre ist die gemessene Quadrupolaufspaltung nur gering. Erst unter stark reduzierenden Bedingungen ist eine Aufspaltung von etwa $0,75$ mm/s zu beobachten. Wie schon bei den bisher betrachteten Zusammensetzungen ist auch hier eine deutliche Asymmetrie des Gesamtspektrums bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zu beobachten.

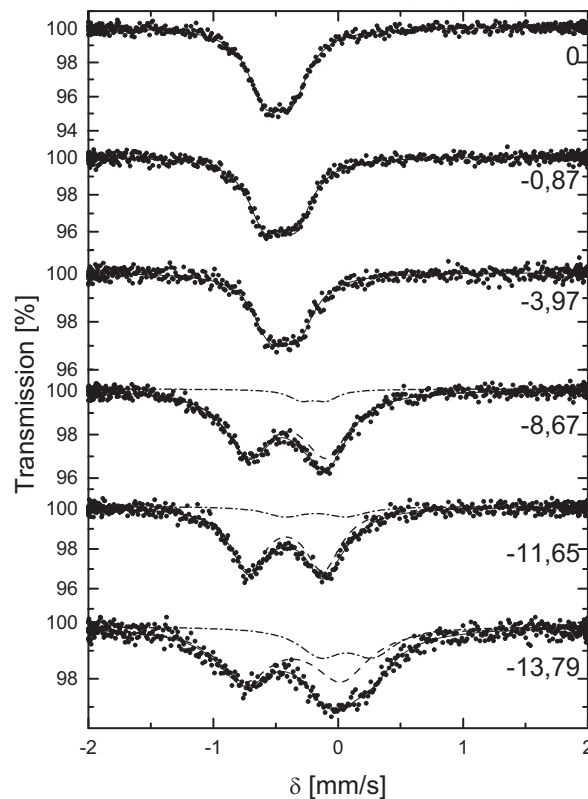


Abbildung 7.13: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 900°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Das Mössbauer-Spektrum bei $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -13,79$ ist auf der rechten Seite besonders ausgeprägt und sehr schwierig mit den bestehenden Modellen anzupassen. Möglicherweise tritt hier eine Überlagerung unterschiedlicher, nicht näher bekannter Phasen auf. Eine eindeutige Strukturaufklärung ist mit der Mössbauer-Spektroskopie hier nicht möglich.

7.3.4 $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$

Zum Abschluss der Serie wurde $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$ mittels in-situ Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Nach Bouwmeester et al. 1993 und Jacobson et al. 1995 soll es sich hierbei um das technisch interessanteste Material dieser Untersuchung handeln, da es eine der höchsten Sauerstoffpermabilitäten aufweisen soll.

Abbildung 7.14 zeigt die Mössbauer-Spektren bei 500°C . Auch hier ist gut zu erkennen, dass schon bei hohen Sauerstoffpartialdrücken die Spektren aufgespalten sind, selbst unter reinem Sauerstoff. Bereits in Luft beträgt die Quadrupolaufspaltung des zentralen Subspektrum bereits etwa $0,38 \text{ mm/s}$. Dazu kommt noch ein weiteres Subspektrum einer

nicht-kubischen Phase. Die Brownmillerit-Phase wird, wie auch schon bei den bisher untersuchten Zusammensetzungen, unter Stickstoffatmosphäre ($\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -3,82$) gebildet und ist durch seine Quadrupolaufspaltung von etwa 1,5 mm/s charakterisiert. Auch hier scheint die Phase rein vorzuliegen. Eventuelle zusätzliche Phasen, speziell im Zentrum des Spektrums, sind nicht zu erkennen.

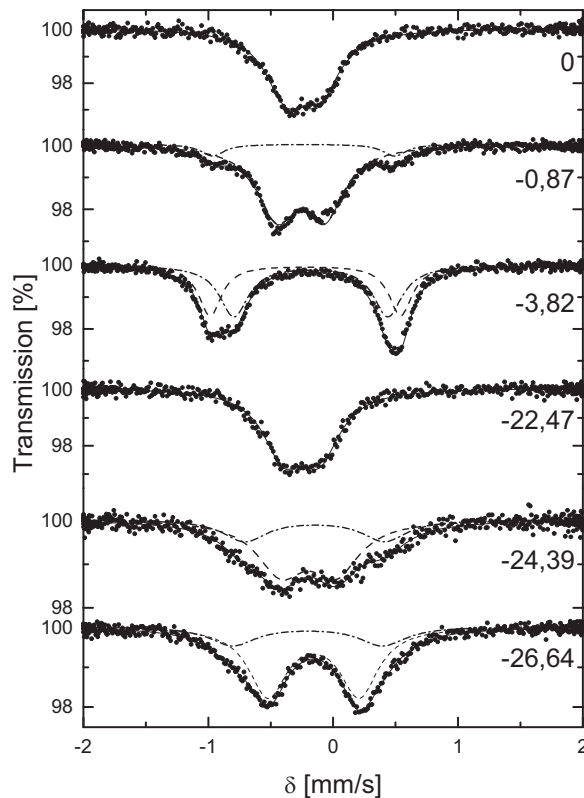


Abbildung 7.14: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ bei 500°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Beim Übergang zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken ($\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -22,47$) wird erstaunlicherweise erneut ein relativ kompaktes Spektrum erhalten, was eher an eine Phase mit kubischer Symmetrie erinnert. Die gemessene Quadrupolaufspaltung von 0,29 mm/s liegt in der Größenordnung des Spektrums in reiner Sauerstoffatmosphäre. Unter noch stärker reduzierenden Bedingungen jedoch wird die Aufspaltung wieder deutlich größer. Es entsteht bei $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -26,64$ ein Spektrum mit einer Aufspaltung von 0,73 mm/s der Hauptkomponente. Das Subspektrum mit geringerem Anteil besitzt hingegen eine Aufspaltung von etwa 1,2 mm/s. Eine deutliche Asymmetrie des Spektrums wird bei dieser Temperatur nicht beobachtet.

Abbildung 7.15 zeigt die Mössbauer-Spektren bei 700°C . Auf den ersten Blick ist die von Anfang an starke Aufspaltung der Spektren deutlich zu erkennen. Die gemessenen Werte für die Quadrupolaufspaltung liegen bei etwa $0,58 \text{ mm/s}$; unter Stickstoff wird ein zweites Subspektrum mit höherer Aufspaltung beobachtet.

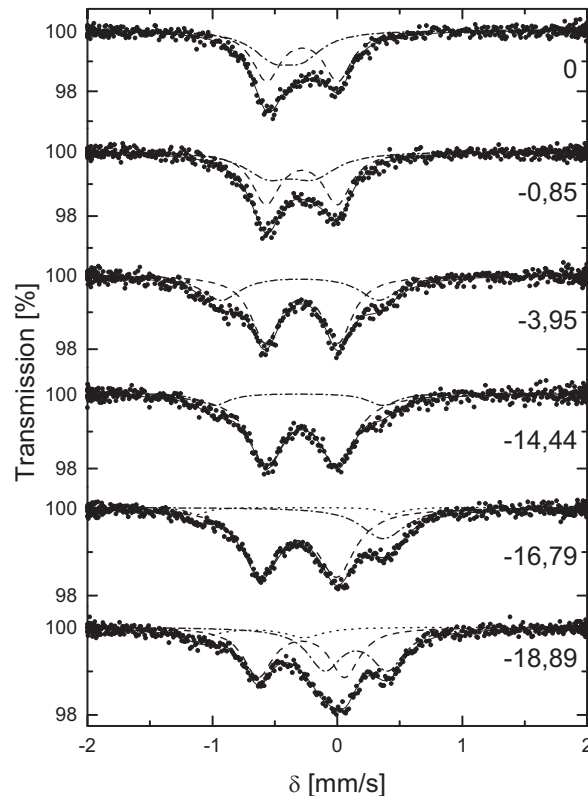


Abbildung 7.15: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 700°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$

Der Versuch, die Spektren im Bereich $-3,95 < \log(p\text{O}_2/\text{atm}) < -14,44$ mit den bekannten Subspektren Oktaeder/Tetraeder aus dem Brownmillerit und einem zusätzlichen kubischen Anteil in der Mitte anzupassen, gelingt in diesem Fall nicht, obwohl die Spektren ähnlich aussehen wie im $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 700°C (Abbildung 7.6). Es ist möglich, dass hier nur eine mögliche Position im Brownmillerit bevorzugt von Eisen besetzt wird. Die Größe der Quadrupolaufspaltung von etwa $1,3 \text{ mm/s}$ lässt vermuten, dass dies die oktaedrische Koordination ist. Die Tendenz aus den bisherigen Spektren ist demnach bestätigt, nämlich dass sich der Existenzbereich der Brownmillerit-Phase mit zunehmendem Cobalt-Anteil im Material zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt.

Unter stark reduzierenden Bedingungen ($\log(p\text{O}_2/\text{atm}) < -16$) werden die gemessenen Spektren sehr kompliziert, die Aufspaltung vergrößert sich etwas, und auch die schon

bekannte Asymmetrie auf der rechten Seite tritt verstärkt in den Vordergrund. Wahrscheinlich liegt auch in diesen Spektren eine Überlagerung von zwei unterschiedlichen Phasen vor, die während der langen Messdauer entstanden sind. Eine Bestimmung der Phasen ist mit der Mössbauer-Spektroskopie allein nicht möglich.

In Abbildung 7.16 sind abschließend die Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 900°C dargestellt. Wie bei dieser hohen Temperatur zu erwarten ist, liegt bei hohen Sauerstoffpartialdrücken eine kubische Phase vor, die sich im Bereich bis Stickstoffatmosphäre nur unwesentlich verändert. Unter stark reduzierenden Bedingungen ($\log(p\text{O}_2/\text{atm}) < -9$) tritt allerdings wieder ein deutlicher Anstieg der Quadrupolaufspaltung auf, ebenfalls mit der bekannten Asymmetrie auf der rechten Seite.

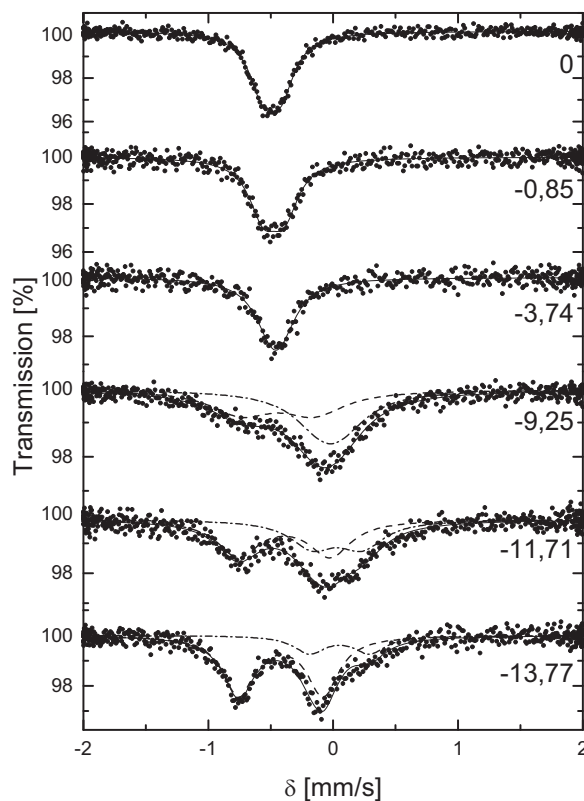


Abbildung 7.16: Mössbauer-Spektren von $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 900°C unter verschiedenen $\log(p\text{O}_2)$ (Spektrum bei $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -13,77$ aufgrund möglicher Undichtigkeiten des Ofens nur bedingt aussagekräftig)

Das letzte Spektrum mit $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -13,77$ ist nur bedingt aussagekräftig, da sich die mittlere Isomerieverschiebung trotz Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks zu kleineren Geschwindigkeiten verschoben hat, was einer Oxidation des Materials entspräche. Dieses ist unter den gegebenen, stark reduzierenden Bedingungen allerdings nicht möglich. Eine

mögliche Erklärung könnte eine während der Messung entstandene Undichtigkeit des Ofens sein, die eine Sauerstoffzufuhr in den Reaktionsraum zur Folge gehabt haben könnte. Die mögliche Entstehung von metallischem Eisen unter sehr stark reduzierenden Bedingungen konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

7.4 Fazit

Am Material $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$ wurden für $0,1 < y < 0,9$ Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Es war der Trend zu beobachten, dass mit zunehmenden Cobaltanteil die Spektren in der Mitte immer stärker ausgeprägt werden, wohingegen sie im Bereich höherer Geschwindigkeiten (etwa 0,8 mm/s) an Struktur verlieren. Bei $y = 0,9$ wurde zusätzlich eine magnetische Phase bei Raumtemperatur gefunden, die dem Brownmillerit zugeordnet wurde. Die XRD-Messungen bestätigen diesen Trend.

Für $y = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ wurden Mössbauer-Spektren sowohl unter oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen von 500, 700 und 900°C aufgenommen. Bei relativ hohen Sauerstoffpartialdrücken (reiner Sauerstoff; Luft) wurde jeweils eine Phase mit kubischer Struktur beobachtet, die zum Teil geringfügig aufgespalten ist. In Stickstoff ($\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -4$) konnte für $y = 0,2$ bei 700°C die Brownmillerit-Phase beobachtet werden, eindeutig zu identifizieren an der charakteristisch hohen Aufspaltung von 1,6 mm/s. Für noch niedrigere Sauerstoffpartialdrücke wurde eine bislang unbekannte Struktur beobachtet; das Mössbauer-Spektrum setzt sich hier aus zwei oder mehr Subspektren zusammen. Mit zunehmendem Cobaltanteil verschiebt sich der Existenzbereich der Brownmillerit-Phase zu niedrigeren Temperaturen. Für $y = 0,4$ bzw. 0,6 tritt sie sowohl bei 500 als auch bei 700°C auf im Bereich von $-4 < \log(p\text{O}_2/\text{atm}) < -24$ auf. Für $y = 0,8$ wird sie lediglich bei 500°C in Stickstoff deutlich beobachtet, die Anteile dieser Struktur an den Gesamtspektren bei 700°C sind nur minimal. Bei 900°C tritt die Brownmillerit-Phase nicht auf. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken werden Phasen mit kubischer Struktur gefunden (geringfügig aufgespalten), die bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken in die bereits erwähnte unbekannte Struktur übergehen. Die Bildung von metallischem Eisen bei sehr tiefen Sauerstoffpartialdrücken konnte nicht beobachtet werden.

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 7.17 die beobachteten Phasen schematisch in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Vereinfachend wurde hier aus der gemessenen Quadrupolaufspaltung eine Einteilung in drei Bereiche vorgenommen: $\Delta E_Q < 0,35 \text{ mm/s}$ (schwarz), $0,35 \text{ mm/s} < \Delta E_Q < 1,20 \text{ mm/s}$ (rot) und $\Delta E_Q > 1,20 \text{ mm/s}$ (blau). Zweifarbige Datenpunkte resultieren aus Anteilen von Subspektren mit unterschiedlich starker Quadrupolaufspaltung.

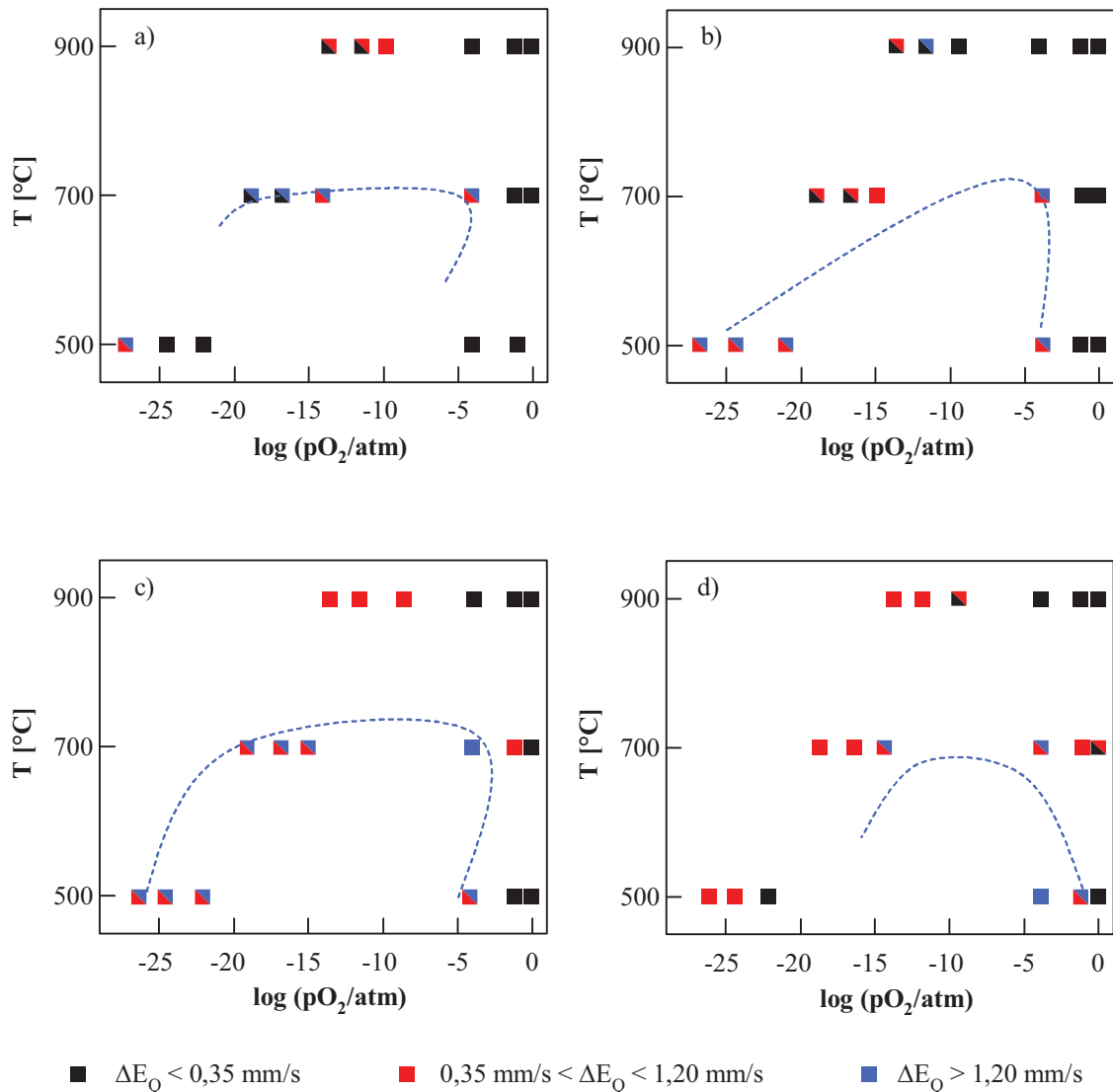
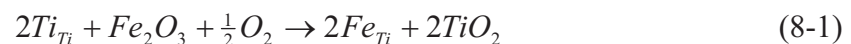


Abbildung 7.17: Schematische Darstellung der beobachteten Phasen von a) $\text{SrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$, b) $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$, c) $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_{3-\Delta}$, d) $\text{SrFe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$. Zur Beschreibung der auftretenden Phasen wurden diese nach der Größe ihrer Quadrupolaufspaltung unterteilt. Die Bereiche sind: $\Delta E_Q < 0,35 \text{ mm/s}$ (schwarz), $0,35 \text{ mm/s} < \Delta E_Q < 1,20 \text{ mm/s}$ (rot) und $\Delta E_Q > 1,20 \text{ mm/s}$ (blau). Bei den Datenpunkten mit zwei Farben liegen jeweils Anteile mit unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung vor.

8 Das System $\text{Ca}(\text{Ti,Fe,Cr,Co})\text{O}_{3-\Delta}$

Gemischtleitende Oxide, sowohl ionisch als auch elektronisch, sind von besonderem Interesse für Festkörperbrennstoffzellen (SOFC), als sauerstoffdurchlässige Membranen sowie zur Herstellung von Synthesegas (Skinner, Kilner 2003; Irvine, Tao 2003; Bouwmeester 2003). Materialien mit Perowskit-Struktur sind für diese Anwendungen gut geeignet, da sie mit einer hohen Bandbreite unterschiedlicher Kationen dotiert werden können, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die grundlegende Struktur bleibt dabei meist erhalten. Speziell die Perowskite auf Lanthan- und Strontiumbasis zeigen hohe Leitfähigkeiten und werden daher oft als Membranen oder Kathodenmaterial eingesetzt. Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, im Bereich von $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -20$, wie sie auf der Kathodenseite von Festkörperbrennstoffzellen auftreten können, weisen diese Materialien allerdings Schwächen auf, speziell im Hinblick auf die Stabilität.

Eine Alternative besteht darin, Materialien zu verwenden, die auf Calciumtitanat basieren. Diese Perowskite weisen eine ausreichende Stabilität bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und höheren Temperaturen auf und lassen sich mit Eisen dotieren, um die ionische und elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen (Dunyushkina et al. 1999). Die Einführung von Eisen in das Kristallgitter erhöht die Anzahl der Sauerstoffleerstellen bei geringen Sauerstoffpartialdrücken und erhöhten Temperaturen. Der Einbau von Eisen zum $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\Delta}$ lässt sich wie folgt formulieren:



Die Reduktion von Eisen und die Leerstellenbildung bei hohen Temperaturen und geringen Sauerstoffpartialdrücken kann geschrieben werden als (Dunyushkina et al. 1999):



Die Zunahme von mobilen Sauerstoffleerstellen erhöht die Sauerstoffionenleitfähigkeit (Dunyushkina et al. 1999; Iwahara et al. 1988). Es ist also zu erwarten, dass die Eisendotierung ebenfalls zu erhöhter Leitfähigkeit führt. Für die Zusammensetzung

$\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ wird ein Maximum der ionischen Leitfähigkeit beobachtet (Dunyushkina et al. 1999; Iwahara et al. 1988), was eine Verwendung in technischen Anwendungen ermöglicht (Figueiredo et al. 2004). Die Verminderung der Leitfähigkeit bei erhöhtem Eisenanteil ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass sich Domänen bilden, in denen Sauerstoffleerstellen partiell in Ketten und Schichten geordnet vorliegen, wodurch die Mobilität drastisch eingeschränkt wird (Becerro et al. 2000a).

Aus den Untersuchungen von Grenier et al. 1977, Hovmöller et al. 1988 und Rodriguez-Carvajal et al. 1989 ist bekannt, dass für große Eisenanteile ($x > 0,5$) unterschiedliche Typen von leerstellengeordneten Strukturen auftreten. Sie können im Wesentlichen durch eine regelmäßige Stapelung von Schichten aus AO_6 -Oktaedern und AO_4 -Tetraedern beschrieben werden. Die genaue Schichtabfolge ist abhängig vom Eisenanteil. Bei vollständiger Substitution von Titan mit Eisen wird die Brownmillerit-Phase gebildet.

Die teilweise geordneten Domänen in Calciumtitanaten mit $0,2 < x < 0,5$ sind wahrscheinlich als intermediäre Zustände zwischen dem sauerstoffleerstelligeordneten CaTiO_3 und den vollkommen geordneten Strukturen zu beschreiben. Ein Phasendiagramm für dieses System mit den Endgliedern CaTiO_3 und $\text{CaFeO}_{2,5}$ in reduzierender Atmosphäre wurde von Becerro et al. 1999, 2000b bereits vorgestellt. Für geringe Eisen-Anteile, $x < 0,15$, hat CaTiO_3 bei erhöhten Temperaturen eine kubische $\text{Pm}3\text{m}$ -Struktur (ungeordnet). Bei Raumtemperatur liegt eine orthorhombische Pbnm -Struktur vor. Liegen höhere Eisenanteile und Temperaturen ab 1100 K vor, so ist es möglich, dass teilweise geordnete Strukturen entstehen. Ein Mechanismus für die Bildung dieser teilweise geordneten Domänen wurde von McCammon et al. 2000 beschrieben. Zunächst werden einfache Sauerstoffleerstellen gebildet, mit zunehmender Substitution von Titan durch Eisen neigen die Eisen-Atome dazu, nur noch vierfach zu koordinieren, wodurch zwei Leerstellen entstehen.

Figueiredo et al. 2003 und Waerenborgh et al. 2001 untersuchten die Materialien mit der Zusammensetzung $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\Delta}$ unter Luftatmosphäre. Sie beobachteten, dass aufgrund der Anwesenheit von Fe^{4+} -Ionen im Material die ungeordnete Phase auch mit zunehmendem Eisenanteil stabil bleibt. Erst in Gasatmosphären mit geringeren Sauerstoffpartialdrücken, wodurch Fe^{4+} zu Fe^{3+} reduziert wird, sinkt diese Stabilität wieder.

Da die teilweise Ordnung der Sauerstoffleerstellen die ionische und elektronische Leitfähigkeit im $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\Delta}$ einschränkt, sollte in Zusammenarbeit mit Bouwmeester, McIntosh und van den Bossche, der Einfluss einer zusätzlichen Chrom- bzw. Cobalt-Dotierung im Material untersucht werden, um die Leerstellenordnung zu vermindern. Die Mössbauer-Spektroskopie ist hierfür eine sehr gut geeignete Methode, da Informationen über die lokale Struktur sowie über die Valenz der Eisen-Atome gewonnen werden können. Der Einfluss dieser Substituenten auf die Struktur als auch auf das Verhalten bei höheren Temperaturen soll im Folgenden vorgestellt werden.

8.1 Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ und

$\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$

Die gemessenen Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 700°C bzw. 900°C können gut mit zwei Dubletts angepasst werden, die Fe^{3+} in oktaedrischer und tetraedrischer Koordination entsprechen (Abbildung 8.1). Deutliche Änderungen der Spektren mit der Temperatur waren nicht zu beobachten. Die Zuordnung der einzelnen Subspektren zu den Eisenplätzen wurde aufgrund der Mössbauer-Parameter aus den Spektren getroffen. Demnach wurde das Subspektrum mit geringerer Isomerieverschiebung und größerer Quadrupolaufspaltung (etwa 1,4 mm/s) dem Eisen in tetraedrischer Koordination zugewiesen, das Subspektrum mit höherer Isomerieverschiebung und geringerer Quadrupolaufspaltung (etwa 0,6 mm/s) dem Eisen in oktaedrischer Koordination. Das Verhältnis der beiden Subspektren, und damit der Besetzung der unterschiedlichen Zustände, liegt bei 3:1. Bei näherer Betrachtung der Spektren (speziell der Linienbreiten) erscheint es wahrscheinlich, dass $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ unter den gegebenen Bedingungen eine geordnete Struktur aufweist. Diese besitzt unter den Untersuchungsbedingungen eine große Anzahl an Leerstellen. Sauerstoffleerstellen im Material führen dazu, dass tetraedrisch koordinierte Eisenplätze beobachtet werden können. Weiterhin erwähnenswert ist die zu vernachlässigende $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit der Spektren. In dem vermessenen Sauerstoffpartialdruckbereich von $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) = -0,76$ bis $-18,0$ bei 700°C, bzw. $-0,71$ bis $-13,82$ bei 900°C konnten keine signifikanten Änderungen der Spektren und ihrer Parameter beobachtet werden.

Ein drittes Subspektrum, wie von McCammon et al. 2000 für $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\Delta}$ ($0,11 < x < 0,38$) für einen fünffach koordinierten Eisenplatz vorgeschlagen, konnte in den

Untersuchungen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Weiterhin konnte kein direkter Nachweis der Existenz von Fe^{4+} -Ionen erbracht werden, was vermutlich in einem schnellen Elektronenaustausch zwischen Fe^{2+} , Fe^{3+} und Fe^{4+} begründet liegt. Aufgrund der langen Messzeiten der Mössbauer-Spektroskopie, die für ausreichend gute Spektren notwendig sind, können daher nur mittlere Valenzen von Eisen beobachtet werden. Die gemessenen Isomerieverschiebungen von 0,223 bzw. 0,369 mm/s (auf Raumtemperatur umgerechnet) entsprechen dreiwertigem Eisen in tetraedrischer bzw. oktaedrischer Umgebung (Menil 1985).

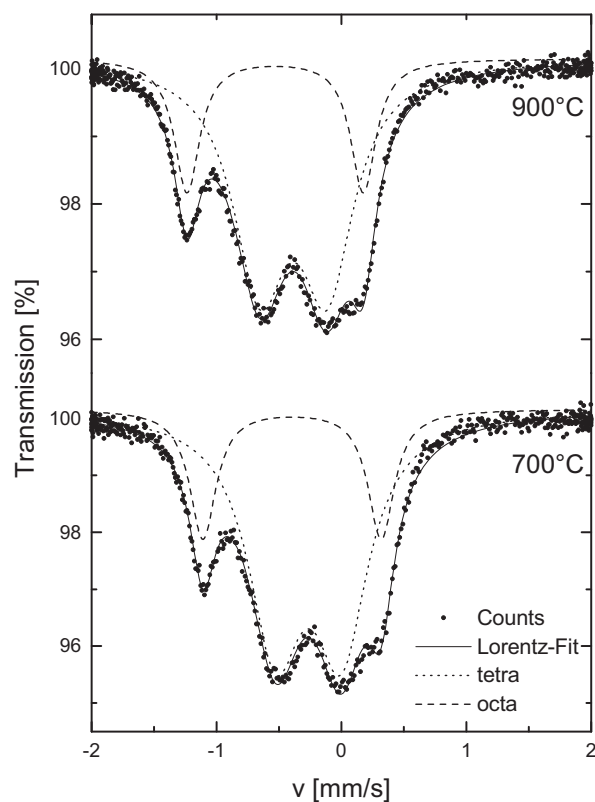


Abbildung 8.1: Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 700°C bzw. 900°C an Luft

Die Mössbauer-Untersuchungen am weniger eisenreichen Material $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ wurden im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900°C an Luft durchgeführt. Im Gegensatz zum $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ sind hier die erhaltenen Spektren schwieriger anzupassen (Abbildung 8.2).

Bei niedrigen Temperaturen ($20^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$) können die Mössbauer-Spektren mit 3 Subspektren angepasst werden. Wiederum wird das Subspektrum mit der größten Quadrupolaufspaltung der tetraedrischen Koordination zugeordnet, das Subspektrum mit

geringerer Aufspaltung dem Oktaederplatz. In diesem Material ist es möglich, dem Fe^{4+} ein Subspektrum zuzuweisen. Bei Raumtemperatur besitzt es einen Anteil von etwa 20% (wie von van den Bossche 2005 vorausgesagt), verliert jedoch mit zunehmender Temperatur an Bedeutung. Eine darüberhinausgehene Existenz von Fe^{4+} ist dennoch möglich, da bei den höheren Temperaturen die Dynamik des Elektronenaustausches deutlich größer ist. Bei höheren Temperaturen ($T > 500^\circ\text{C}$) wird die Quadrupolaufspaltung immer geringer, was für die Bildung einer ungeordneten Phase mit kubischem Charakter spricht (Abbildung 8.2). Ob hier ein Übergang von einer orthorhombischen Phase in eine kubische Phase statt findet, ist auf Grundlage der Mössbauer-Spektren nicht zu beantworten.

Im Vergleich zum $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ ist festzustellen, dass die Spektren bei geringerem Eisenanteil, bei höheren Temperaturen einen stärkeren kubischen Charakter aufweisen (vgl. die Aufspaltung der Spektren in Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2). Dies liegt wahrscheinlich an der größeren Ähnlichkeit mit der Perowskit-Struktur von CaTiO_3 . Ferner ist erkennbar, dass das Subspektrum (Dublett) für oktaedrisch koordiniertes Eisen im $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\Delta}$ in ein Singulett ohne Quadrupolaufspaltung übergegangen ist (Abbildung 8.2).

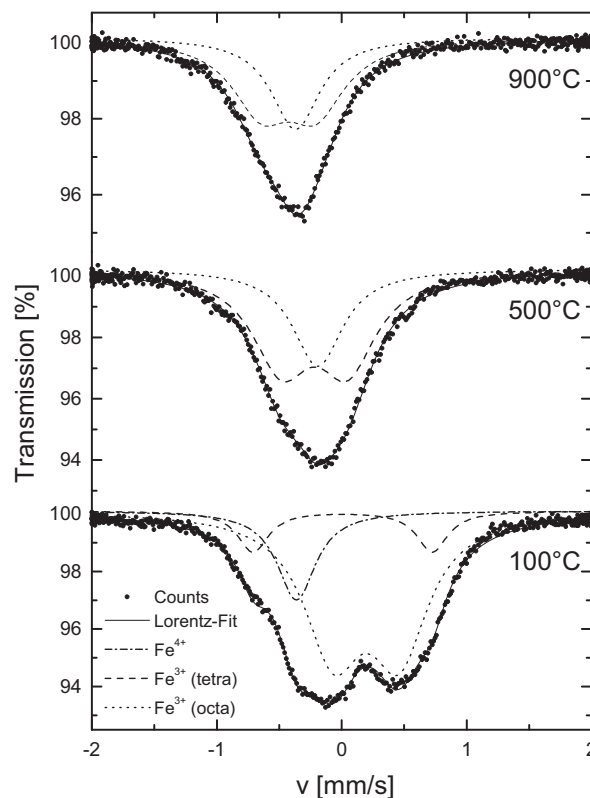


Abbildung 8.2: Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 100, 500 und 900°C an Luft

Inwiefern der zusätzliche Einbau von Chrom und Cobalt einen Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften bei höheren Temperaturen hat, soll in folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

8.2 Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ und $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$

Durch den zusätzlichen Einbau von Chrom sollten sich die Mössbauer-Spektren verändern. Daher wurden Mössbauer-Untersuchungen in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900°C unter Luft durchgeführt (siehe Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4). Die gemessenen Spektren können mit drei Subspektren angepasst werden und zeigen im Falle des $\text{CaTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ nur geringfügige Veränderungen mit steigender Temperatur.

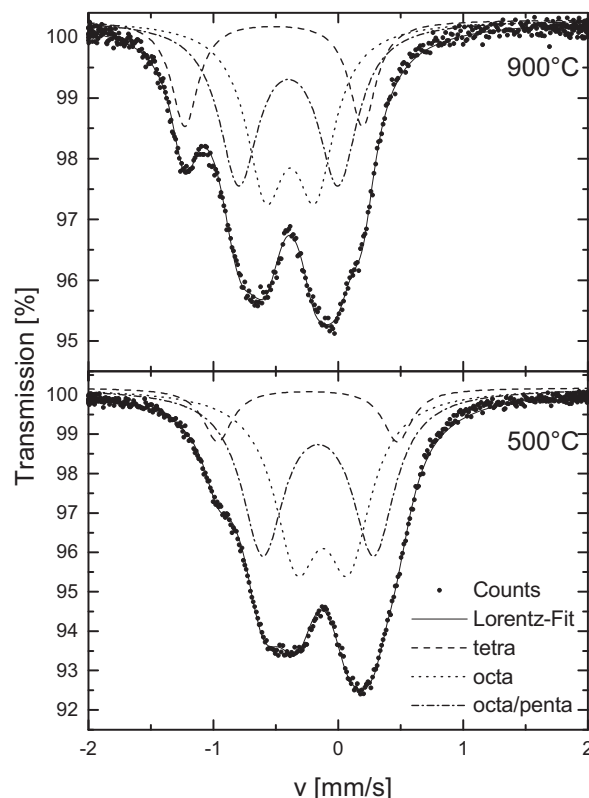


Abbildung 8.3: Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ bei 500°C bzw. 900°C

Analog zu den vorangegangenen Messungen wurde das Subspektrum mit der größten Quadrupolaufspaltung ($1,44 \text{ mm/s}$) und der geringsten Isomerieverschiebung (im Bereich

von Fe^{3+}) einem Tetraederplatz zugeordnet. Die verbleibenden beiden Subspektren mit geringerer Quadrupolaufspaltung (0,88 mm/s bzw. 0,42 mm/s) und höherer Isomerieverschiebung wurden Oktaederplätzen zugeordnet. McCammon et al. 2000 haben für Materialien der Zusammensetzung $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ vorgeschlagen, diese beiden Plätze in eine oktaedrische bzw. pentakoordinierte Umgebung zu unterteilen. Diese Unterscheidung wurde aufgrund der unterschiedlich großen Quadrupolaufspaltungen vorgenommen. Eine eindeutige Zuordnung in derartige lokale Koordinationen (penta- bzw. oktaedrisch) ist mit der Mössbauer-Spektroskopie allein allerdings nicht zu treffen, ebenso wenig wie die Frage der Existenz einer fünffach koordinierten Eisenumgebung.

Der Einfluss der Chromdotierung ist in den Mössbauer-Spektren auf den ersten Blick nur sehr gering, die Spektren sehen denen der chromfreien Materialien mit höherem Eisenanteil äußerst ähnlich. Mit höheren Temperaturen allerdings gewinnt die tetraedrisch koordinierte Umgebung an Bedeutung, was auf einen Verlust von Sauerstoff und eine erhöhte Konzentration von Leerstellen hinweist. Die Existenz von Fe^{4+} konnte nicht direkt nachgewiesen werden. An der linken Flanke im Spektrum (bei etwa -1,00 mm/s) sind jedoch kleinere Unterschiede zum chromfreien Material zu erkennen. Bei 900°C verschwindet jedoch auch dieses Unterscheidungsmerkmal, und das Spektrum weist eine noch stärkere Ähnlichkeit zum $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ auf. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte im Abdampfen von Chrom aus der Probe liegen. EDX-Messungen nach der Messung zeigten jedoch die Anwesenheit von Chrom in der eingestellten Menge. Möglicherweise trat eine Phasentrennung auf, wodurch sich die gemessenen Mössbauer-Spektren verändern sollten.

Weitere Messungen wurden bei 900°C unter sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt (unter Ar/H_2 -Gas). Hierbei konnte die Entstehung einer metallischen Eisenphase beobachtet werden, was auf eine Zersetzung des Materials hinweist. Des Weiteren könnte dies eine gute Erklärung für den sehr hohen Verlust an Sauerstoff in den thermogravimetrischen Messungen von van den Bossche (van den Bossche 2005) sein, ebenso wie für den deutlichen Anstieg in der Leitfähigkeit des Materials.

Die Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ zeigen ähnliches Verhalten wie das eisenreichere $\text{CaTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$. Es wurden ebenfalls drei Subspektren zur Anpassung der Spektren benötigt (Abbildung 8.4).

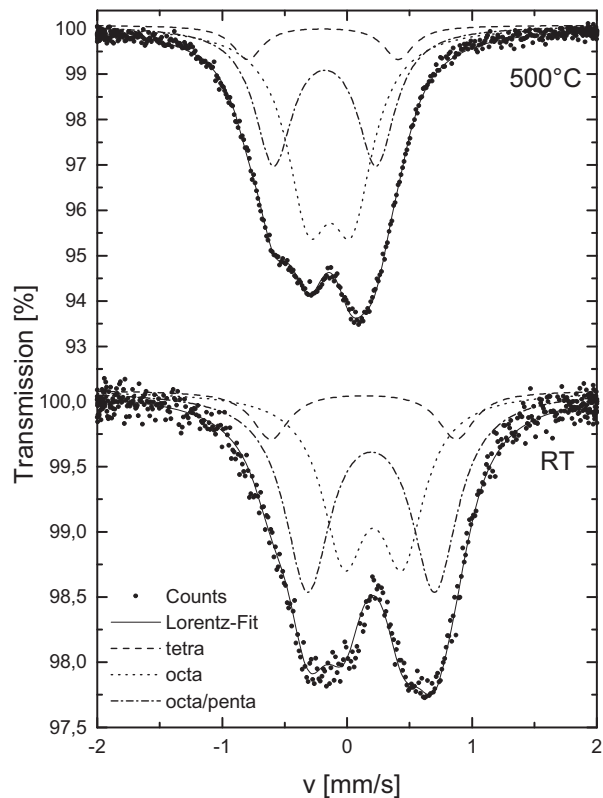


Abbildung 8.4: Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ bei Raumtemperatur bzw. 500°C

Ausgehend von der Entwicklung der Form der Spektren ist jedoch die Tendenz zu erkennen, dass die Spektren mit zunehmender Temperatur an Quadrupolaufspaltung verlieren und das Gesamtspektrum in der Mitte stärker ausgeprägt ist. Bei 500°C kann der Beginn der Bildung einer Phase mit eher kubischer Struktur beobachtet werden. Dieses ist vergleichbar mit den chromfreien Materialien, bei denen ebenfalls eine Tendenz zu kubischer Symmetrie mit abnehmendem Eisenanteil beobachtet werden konnte (Abbildung 8.1). Obwohl sich der Gesamteindruck der Spektren stark verändert, ist die Änderung in den Parametern nur wenig ausgeprägt. Lediglich die auf Strukturänderungen sensitive Quadrupolaufspaltung nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die entsprechenden Mössbauer-Parameter sind in Abbildung 8.5 dargestellt.

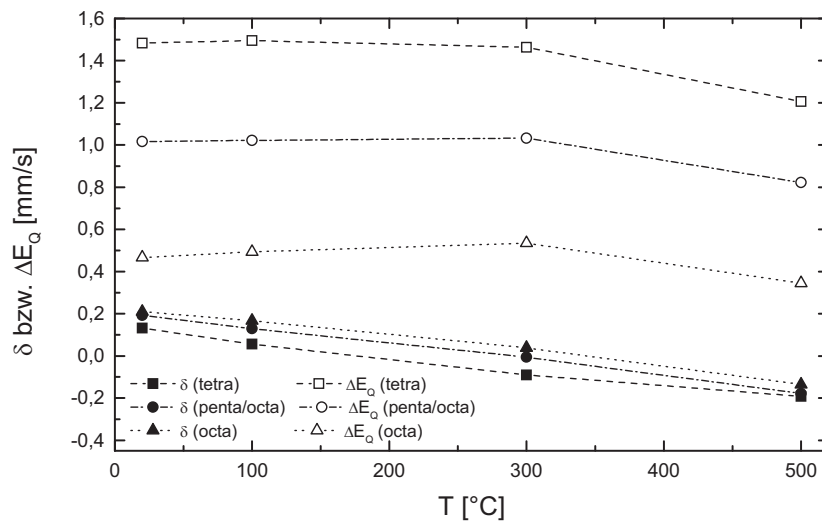


Abbildung 8.5: Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$

8.3 Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$

Abschließend wurde ein mit Cobalt substituiertes Material mittels Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Auch in diesem Fall wurden die Spektren zwischen Raumtemperatur und 500°C in-situ an Luft untersucht (Abbildung 8.6). Es ist wiederum gut zu erkennen, dass die Spektren den Cobalt-freien Materialien stark ähnelten, allerdings sind bei Raumtemperatur drei Subspektren für einen ausreichend guten Fit notwendig, bei höheren Temperaturen reichen hingegen zwei Subspektren aus. Die Zuordnung der Spektren wurde wie bei den zuvor beschriebenen Materialien vorgenommen: das Subspektrum mit der größten Quadrupolaufspaltung wurde dem tetraedrischen Platz zugeordnet, die Subspektren mit geringerer Aufspaltung oktaedrischen Plätzen. Eine weitere Differenzierung des oktaedrischen Platzes in eine oktaedrisch bzw. fünffach koordinierte Umgebung ist hier wiederum nicht eindeutig möglich. Eine deutliche Änderung des Gesamtspektrums in Abhängigkeit von der Temperatur konnte hier ebenso wenig beobachtet werden wie bei den meisten anderen Materialien dieser Serie. Zudem ist die Existenz einer dritten Eisenspezies bei hohen Temperaturen nicht mit Sicherheit nachweisbar.

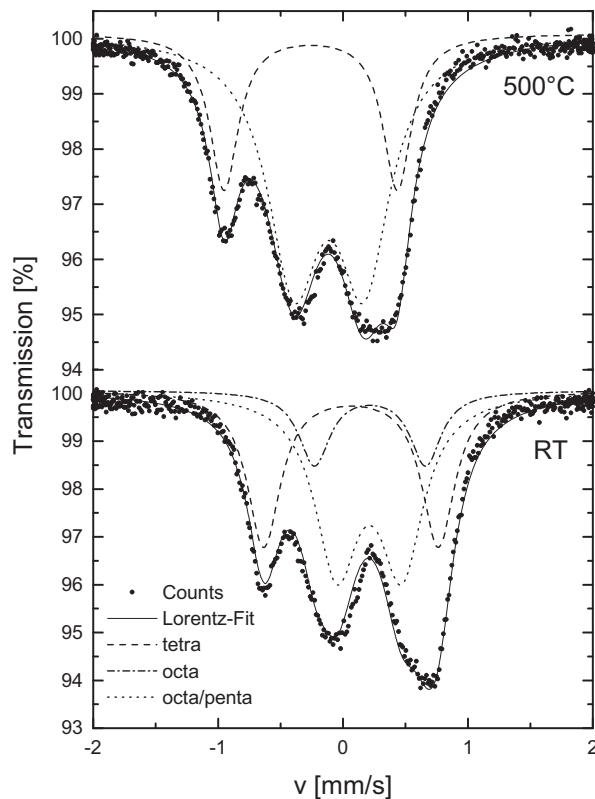


Abbildung 8.6: Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ bei Raumtemperatur bzw. 500°C

8.4 Fazit

Ausgehend vom CaTiO_3 wurden unterschiedlich mit Eisen, Chrom und Cobalt substituierte Materialien mit Perowskit-Struktur mittels in-situ-Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Für $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$ wurden bei 700 bzw. 900°C Spektren erhalten, die sich mit zwei Subspektren anpassen ließen. Eine Veränderung der Spektren mit der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck konnte nicht beobachtet werden. Die Mössbauer-Spektren von $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ verhielten sich dahingehend anders, dass bei niedrigen Temperaturen neben den tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen ebenfalls Fe^{4+} -Ionen nachgewiesen wurden. Deren Anteil wurde mit zunehmender Temperatur jedoch immer geringer, so dass ab 500°C nur noch zwei Subspektren vorlagen.

Der Einbau von Chrom führte dazu, dass für die Anpassung der Spektren ein zusätzliches Dublett benötigt wurde. Eine eindeutige Zuordnung dieser dritten Komponente mittels der Mössbauer-Spektroskopie war schwierig, eine fünffach koordinierte Eisenumgebung ist

vorstellbar. Die Spektrenform von $\text{CaTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ bleibt bis 900°C nahezu erhalten und ähnelt der chromfreien Verbindung $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\Delta}$. Für die Zusammensetzung $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\Delta}$ wurden ebenfalls drei Subspektren benötigt, wobei mit zunehmender Temperatur der Anteil des möglicherweise fünffach koordinierten Eisens zurückging. Weiterhin zeigte die struktursensitive Quadrupolaufspaltung mit steigender Temperatur eine Veränderung der Struktur in Richtung kubischer Symmetrie.

Der Einbau von Cobalt führte zu Spektren, die denen der chromfreien Materialien ähnelten. Obwohl mit steigender Temperatur von einer Anpassung mit drei Subspektren auf eine Anpassung mit nur zwei Subspektren übergegangen werden konnte, war eine deutliche Änderung der Spektren mit der Temperatur nicht zu beobachten.

9 Das System $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$

Die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ sind aufgrund ihrer elektronischen und magnetischen Eigenschaften sehr interessant: in diesen Materialien liegen nichtmagnetische Bismuthoxid-Schichten vor, die Regionen mit magnetischen Metalloxiden in unterschiedlicher Koordination (tetraedrisch/oktaedrisch) voneinander trennen. Diese strukturelle Trennung kann zur Bildung von pseudo-zweidimensionalen Strukturen führen, die sehr interessante Eigenschaften aufweisen können (zur Loye et al. 1992, 1995). Erste Untersuchungen mittels Mössbauer-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen wurden dazu bereits in den 1970er Jahren durchgeführt (Bokov et al. 1970, 1971, 1973).

Der technische Anwendungsbereich ist sehr groß und beinhaltet z.B. den Bereich der Supraleitung (zur Loye et al. 1992), aber auch die Anwendung zum Aufbau von Nanostrukturen sowie spezifischen Gassensoren und Katalysatormaterialien (Poghossian et al. 1991; Wong et al. 2005), die aufgrund ihres Einsatzgebietes jedoch für höhere Temperaturen ausgelegt werden müssen.

Zum genaueren Verständnis der Eigenschaften ist es notwendig, mehr über die Struktur und das Verhalten bei erhöhter Temperatur zu erfahren, z.B. die Kenntnis über die Temperaturabhängigkeit der Platzverteilung (Eisen auf Oktaeder- bzw. Tetraederplatz). In den folgenden Kapiteln soll die Struktur näher vorgestellt werden, sowie die gemessenen Mössbauer-Spektren und die daraus resultierenden Parameter und Ergebnisse in Zusammenhang mit der Struktur und den Eigenschaften gebracht werden.

9.1 Struktur

Die Struktur von $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ ist sehr komplex, eine Darstellung parallel zur ab-Ebene zeigt Abbildung 9.1. Zur besseren Veranschaulichung wurden hierbei nur ausgewählte Polyeder eingezeichnet, die den Charakter der Struktur besser herausheben sollen.

Die orthorhombische Struktur $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ kristallisiert in der Raumgruppe $Pbam$ (Nr. 55; zur Loye et al. 1992, 1995; Wong et al. 2005), ebenso wie die beiden Grenzverbindungen

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$. Abbildung 9.1 zeigt eine Struktur, die aus Ketten von kantenverknüpften Oktaedern besteht (in dieser Darstellung der Eisen-Platz), die sowohl über einfach eckenverknüpfte Tetraeder als auch über eckenverknüpfte Tetraeder-Paare (in dieser Darstellung der Gallium-Platz) mit der nächsten Kette verbunden sind (zur Loye et al. 1992). Daraus bilden sich breite Schichten mit alternierender Oktaeder-Tetraeder-Oktaeder-Koordination, die durch Bismuthoxid-Schichten voneinander getrennt sind. Die Oktaeder in dieser Struktur sind tetraedrisch verformt (zur Loye et al. 1992), die Tetraeder weisen hingegen nur geringe Verzerrung auf. Die Sauerstoff-Atome in der Struktur sind alle tetraedrisch koordiniert; werden die zweit- bzw. drittnächsten Nachbarn mit in Betracht gezogen, ergibt sich daraus eine achtfache Koordination (zur Loye et al. 1992).

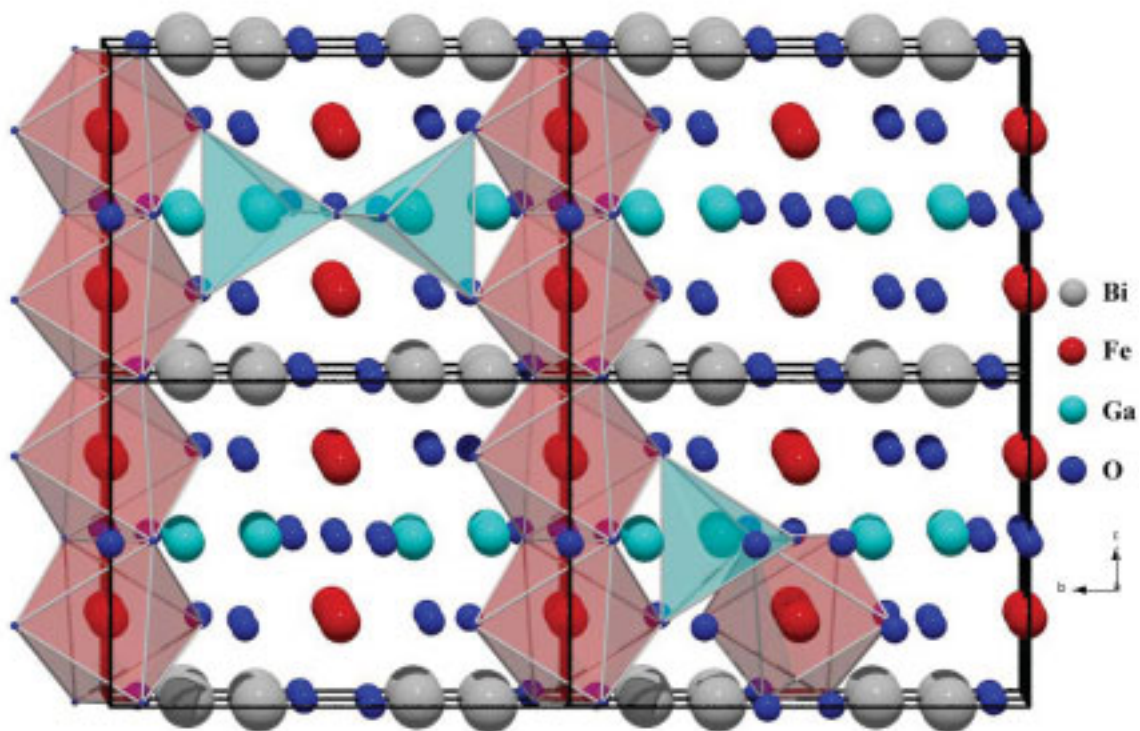


Abbildung 9.1: Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ (zur Loye et al. 1992); zur besseren Veranschaulichung sind nur ausgewählte Tetraeder bzw. Oktaeder gezeigt (oben links die Verknüpfung der Oktaederketten über Tetraederpaare; unten rechts die Verknüpfung durch einzelne Tetraeder)

Die Gallium- und die Eisenatome sind nicht statistisch auf die Tetraederplätze und Oktaederplätze verteilt. Mit zunehmendem Gallium-Anteil im Material wird der Oktaederplatz vorzugsweise stärker von Eisen- als von Gallium-Atomen besetzt (zur Loye et al. 1992).

9.2 Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur

Zur Untersuchung des Systems $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ wurden Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Abbildung 9.2 zeigt einen Überblick über die gemessenen Spektren. Die Spektren können mit zwei Subspektren angepasst werden, wobei das Subspektrum mit der größeren Quadrupolaufspaltung (etwa 0,93 mm/s) und der geringeren Isomerieverschiebung (0,12 mm/s) dem Tetraederplatz zugeordnet werden kann. Dementsprechend wird das Subspektrum mit der deutlich geringeren Quadrupolaufspaltung (etwa 0,4 mm/s) und höherer Isomerieverschiebung (0,24 mm/s) dem Oktaederplatz zugeordnet. Die eindeutige Unterscheidung der beiden kristallographischen Positionen, die mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie möglich ist, stellt ein mächtiges Werkzeug dar, um die Platzverteilung genauer zu untersuchen.

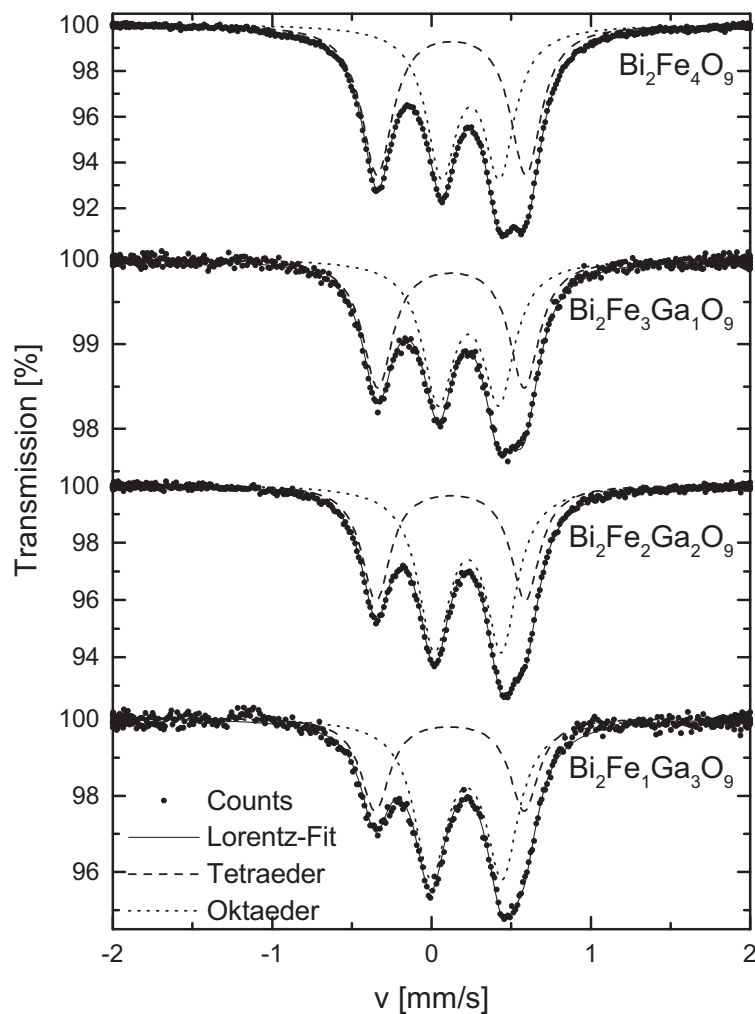


Abbildung 9.2: Mössbauer-Spektren von $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ bei Raumtemperatur

Die Struktur der Spektren verändert sich deutlich mit zunehmendem Galliumanteil. Die feinere Aufspaltung im rechten der drei Peaks geht weitestgehend verloren, wobei der linke Peak, im Wesentlichen von Tetraederplätzen verursacht, an Intensität verliert. Der mittlere Peak bleibt nahezu unverändert.

Ausgehend von diesen ersten Beobachtungen werden die einzelnen Parameter der unterschiedlichen Materialien genauer betrachtet. Abbildung 9.3 zeigt die relativen Flächenanteile des Tetraeder- bzw. Oktaederplatzes. Daraus geht eindeutig hervor, dass mit zunehmendem Galliumanteil der Oktaederplatz bevorzugt von Eisen besetzt wird (etwa zwei Drittel für $x = 3$), der Tetraederplatz ist nur noch zu etwa einem Drittel besetzt.

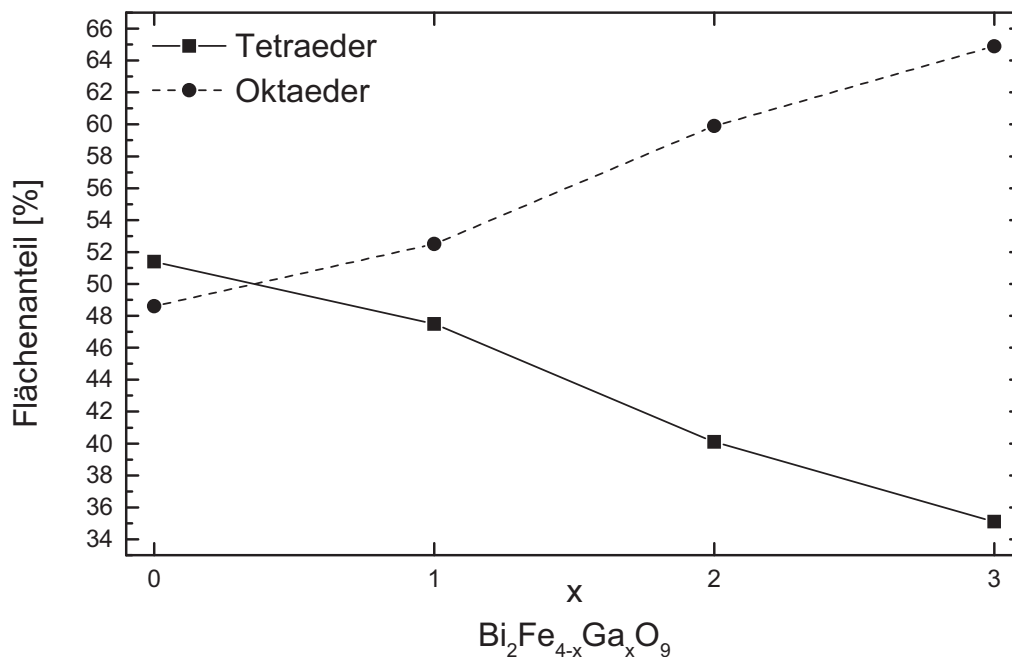


Abbildung 9.3: Flächenanteile von $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ bei Raumtemperatur

Obwohl sich die relativen Flächenanteile der unterschiedlichen Umgebungen deutlich verändern, ändern sich die Parameter der Mössbauer-Spektren nur unwesentlich. Abbildung 9.4 zeigt den Verlauf der Isomerieverschiebung δ bzw. der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q als Funktion des Galliumanteils im Material. Wie zu erwarten, ist die Änderung der Isomerieverschiebung vernachlässigbar gering und liegt im Rahmen der Messgenauigkeit. Wie erwartet kann eine Änderung der Eisenvalenz daher ausgeschlossen werden. Auch die Quadrupolaufspaltung beider Subspektren erfährt kaum

Änderungen. Der Tetraederplatz bleibt nahezu unverändert, nur ein geringer Zuwachs der Quadrupolaufspaltung um etwa 0,1 mm/s auf dem Oktaederplatz mit zunehmendem Galliumanteil ist auffällig. Dies könnte in dem etwas größeren Ionenradius von Eisen gegenüber Gallium begründet liegen.

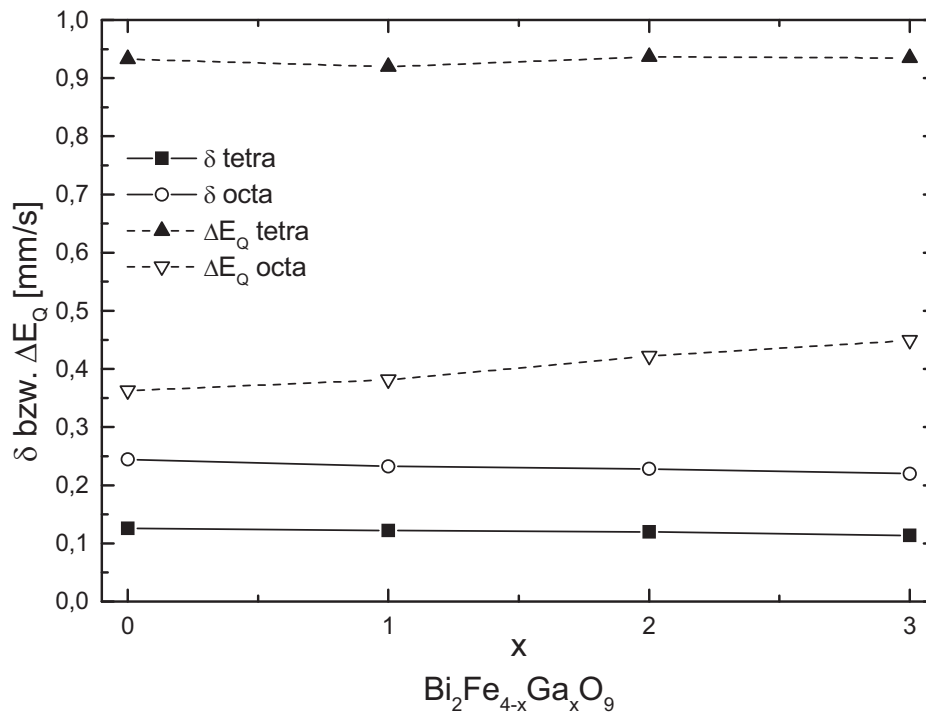


Abbildung 9.4: Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung von $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$

Die Temperaturabhängigkeit der Besetzung der unterschiedlichen Plätze ist ein weiterer interessanter Punkt, der sehr gut mit der Mössbauer-Spektroskopie untersucht werden kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 9.4 näher vorgestellt.

9.3 Optische Spektroskopie bei Raumtemperatur

Zur weiteren Charakterisierung der unterschiedlichen Proben wurde als zusätzliche Methode die Optische Spektroskopie eingesetzt. Diese bietet sich aufgrund der unterschiedlichen optischen Eigenschaften der einzelnen Materialien an. Für die Pulverproben kam die „Praying Mantis“-Einheit im UV/Vis-Spektrometer Lambda 900 (Perkin-Elmer) zum Einsatz. Die Spektren werden hier nicht in Transmission, sondern in Reflexion aufgenommen. Abbildung 9.5 zeigt die gemessenen optischen Spektren. Der Peak bei etwa 710 nm ist mitverantwortlich für die Farbigekeit der Substanzen. Das

dunkelbraune Ausgangsmaterial $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ wird mit zunehmendem Galliumanteil immer gelber, was sich in den Spektren gut nachvollziehen lässt.

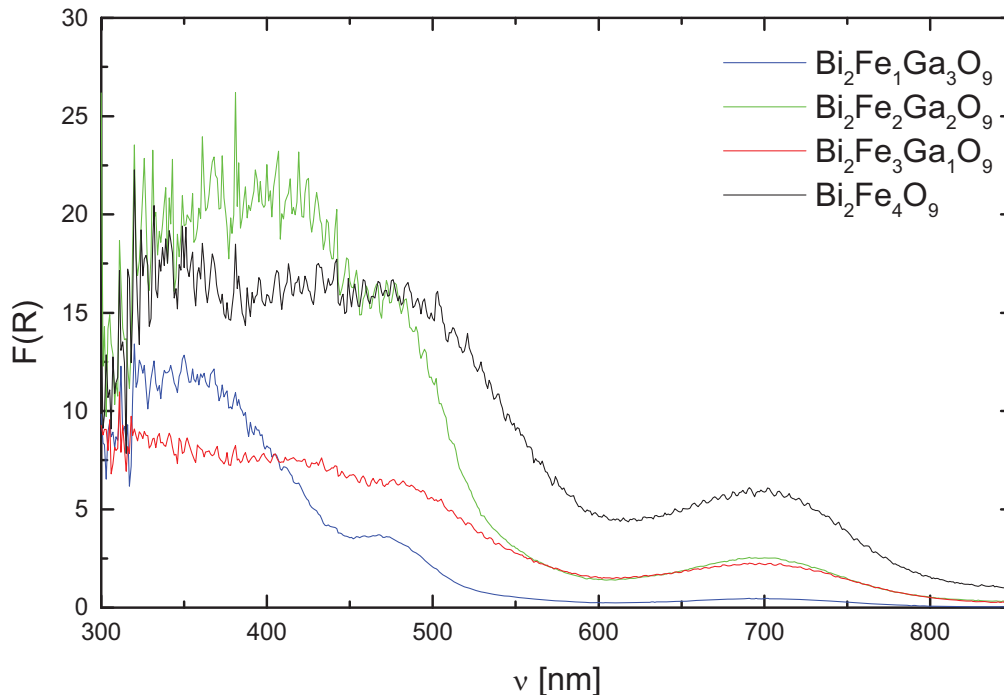


Abbildung 9.5: Optische Pulverspektren (diffuse Reflexion) von $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ bei Raumtemperatur

Bei der Auswertung der Spektren ist zu berücksichtigen, dass die Aufbringung der Probe auf den Probenhalter sowie die Beschaffenheit der Probe (Körnigkeit etc.) einen Einfluss auf die Messung hat. So sind die Spektren im linken Teil der Abbildung nicht besonders aussagekräftig, da keine vollkommen einheitliche Probenpräparation möglich war. Das fast vollständige Verschwinden des Peaks bei etwa 710 nm ist jedoch eindeutig zu erkennen.

9.4 Auswertung der Hochtemperatur-Spektren

Ob die Verteilung auf die Tetraeder- bzw. Oktaederplätze in den verschiedenen Materialien nicht nur von der Zusammensetzung abhängt, sondern auch noch temperaturabhängig ist, sollte mittels in-situ Mössbauer-Spektroskopie bei hohen Temperaturen untersucht werden.

9.4.1 $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$

In Abbildung 9.6 sind die Mössbauer-Spektren von $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$ bei Temperaturen von 20°C bis 900°C an Luft dargestellt. Gut zu erkennen ist die Verschiebung der Spektren in Richtung kleinerer Geschwindigkeiten mit zunehmender Temperatur. Die Spektren im Bereich $20 < T < 700^\circ\text{C}$ weisen alle eine ähnliche Struktur auf, die in der schon beschriebenen Verteilung der Eisenionen auf die Tetraeder- bzw. Oktaederplätze begründet liegt.

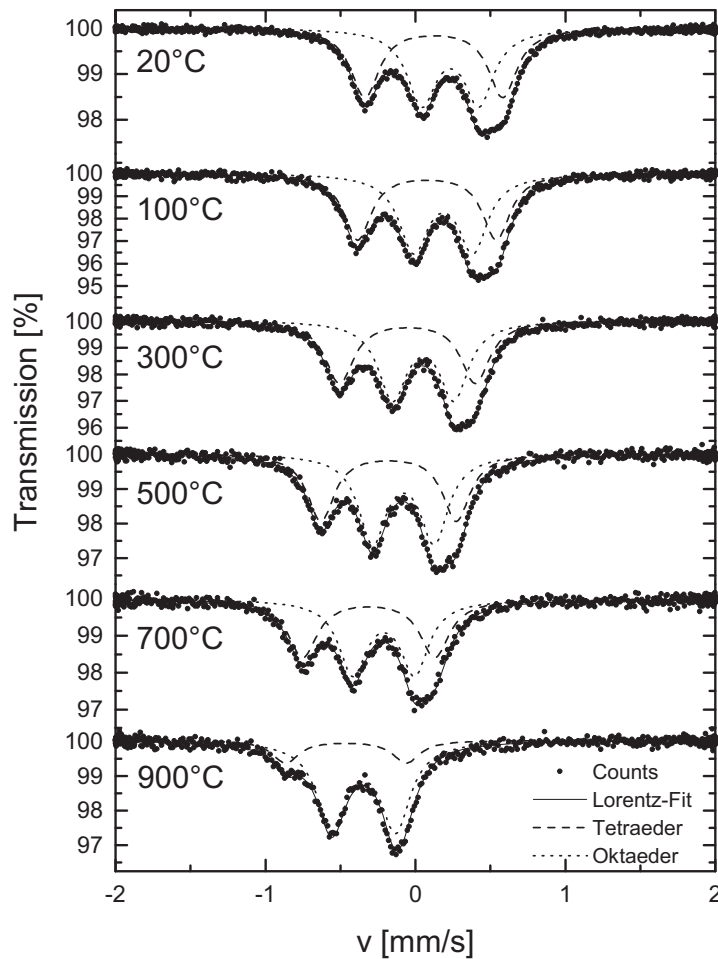


Abbildung 9.6: Mössbauer-Spektren von $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$ bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft

Das Mössbauer-Spektrum bei 900°C weist jedoch deutliche Differenzen zu den anderen Spektren auf. Die Grundstruktur mit den drei prominenten Peaks ist weitestgehend verschwunden, das Spektrum wird durch ein ausgeprägtes Dublett beschrieben, mit nur einem geringen Anteil eines Subspektrums mit größerer Quadrupolaufspaltung (vormals der Tetraederplatz). Der linke Peak des Mössbauer-Spektrums zeigt sich stark verringert. Aufgrund dieser Veränderung in den Spektren ist zu vermuten, dass sich die Struktur bei

900°C verändert hat. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde daher die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und ein Mössbauer-Spektrum aufgenommen (Abbildung 9.7). Dieses Mössbauer-Spektrum wurde bei $v = 10 \text{ mm/s}$ aufgenommen, um mögliche zusätzliche Komponenten im Spektrum besser erfassen zu können.

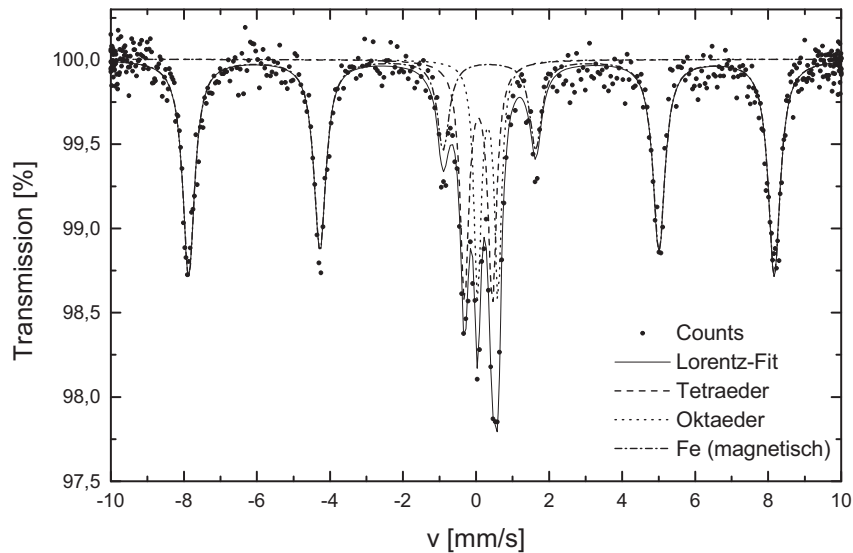


Abbildung 9.7: Mössbauerspektrum von $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$ bei Raumtemperatur nach Reaktion bei 900°C

In Abbildung 9.7 ist eindeutig zu erkennen, dass sich neben der ursprünglichen Phase eine weitere Eisen-Phase gebildet hat, die zudem magnetisch ist (Sextett). Die beiden Dubletts in der Mitte des Spektrums sehen der ursprünglichen Phase zwar ähnlich, unterscheiden sich jedoch in ihren Parametern. Die Isomeriewerschiebung ist im Mittel um etwa 0,1 mm/s gestiegen, die Quadrupolaufspaltung verändert sich dahingehend, dass sich die vormals gut zu unterscheidenden Dubletts ($\Delta E_Q = 0,91 \text{ mm/s}$ bzw. $0,38 \text{ mm/s}$) einander angleichen ($\Delta E_Q = 0,76 \text{ mm/s}$ bzw. $0,56 \text{ mm/s}$). Im Vergleich mit dem Raumtemperaturspektrum vor der Reaktion (Abbildung 9.2) ist daher von einer Änderung der Struktur auszugehen.

Abbildung 9.8 und Abbildung 9.9 zeigen den relativen Flächenanteil von Eisenionen auf den entsprechenden Tetraeder- bzw. Oktaederplätzen bzw. das Verhalten der Isomeriewerschiebung δ und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q bei zunehmender Temperatur.

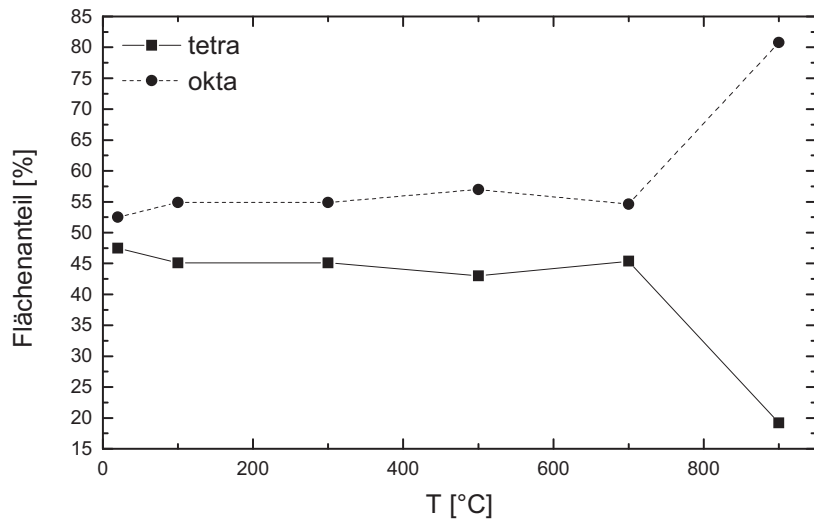


Abbildung 9.8: Relativer Flächenanteil der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Plätze in $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$ bei höheren Temperaturen

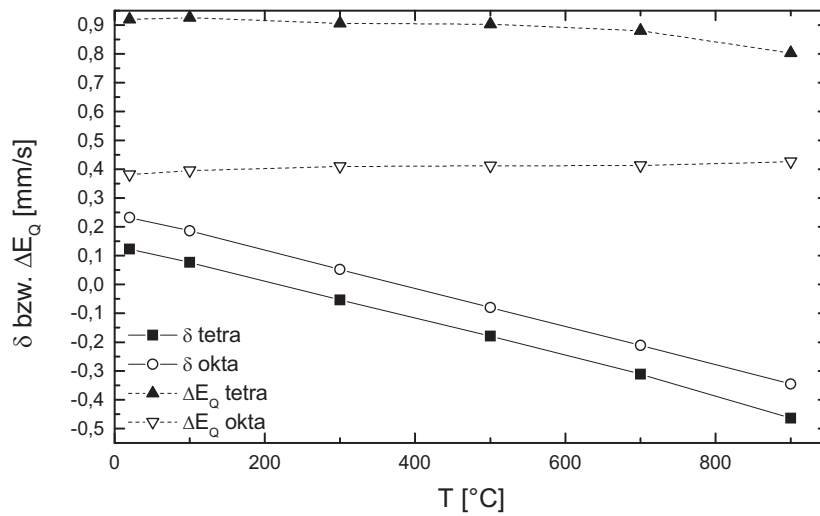


Abbildung 9.9: Entwicklung von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung bei höheren Temperaturen in $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$

Bis 700°C ist lediglich eine geringe Variation in der Platzverteilung zu erkennen. Die Isomerieverschiebung zeigt den erwarteten Verlauf (lineare Abnahme mit zunehmender Temperatur), die Quadrupolaufspaltung zeigt eine schwache Tendenz, sich etwas anzugleichen. Erst bei 900°C wird eine deutliche Veränderung, speziell in der Platzverteilung beobachtet. Ein Verhältnis von etwa 4:1 ist bei 3 Eisenatomen auf je 2 Tetraeder- bzw. Oktaederplätzen nicht möglich, lediglich ein Verhältnis von 2:1 ist

vorstellbar (die Begründung für dieses Verhalten wurde bereits gegeben). Die Unterschiede in Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung sind hingegen gering, es ist nur eine geringe Angleichung von ΔE_Q zu bemerken. Die Quadrupolaufspaltung reagiert in der Regel sehr sensibel auf eventuell auftretende Strukturveränderungen, was bei dieser nur geringen Änderung demnach gegen eine solche Veränderung spräche.

9.4.2 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$

In Abbildung 9.10 und Abbildung 9.11 sind die unterschiedlichen Parameter aus der Mössbauer-Spektroskopie für das Material $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Auch bei dieser Zusammensetzung mit geringerem Eisenanteil sind nur geringe Parameter-Änderungen mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Bis 700°C ist der Trend zu erkennen, dass sich mit höherer Temperatur die Präferenz des Oktaederplatzes noch weiter verstärkt. Die Veränderungen in der Isomerieverschiebung und in der Quadrupolaufspaltung sind erwartungsgemäß (wie beim $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$) nur minimal. Bei der gegebenen Zusammensetzung ist es allerdings möglich, dass beide Eisenatome nur einen einzigen Gitterplatz besetzen. Dieser Effekt tritt bei 900°C jedoch nicht auf. Im Gegenteil, das Flächenverhältnis sinkt entgegen dem vorigen Trend. Das Mössbauer-Spektrum bei 900°C sieht selbst nur wenig verändert aus, die bekannte Spektralform bleibt vollständig erhalten. Eine Strukturänderung ist daher wenig wahrscheinlich.

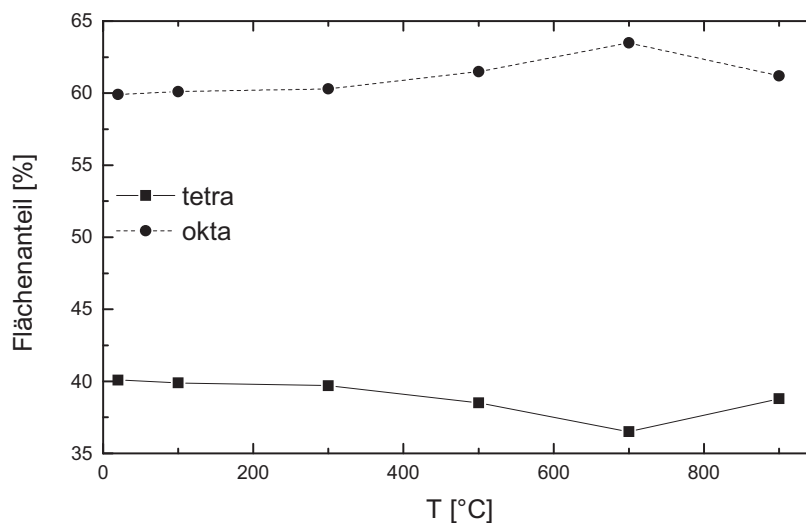


Abbildung 9.10: Relativer Flächenanteil der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Plätze in $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ bei höheren Temperaturen

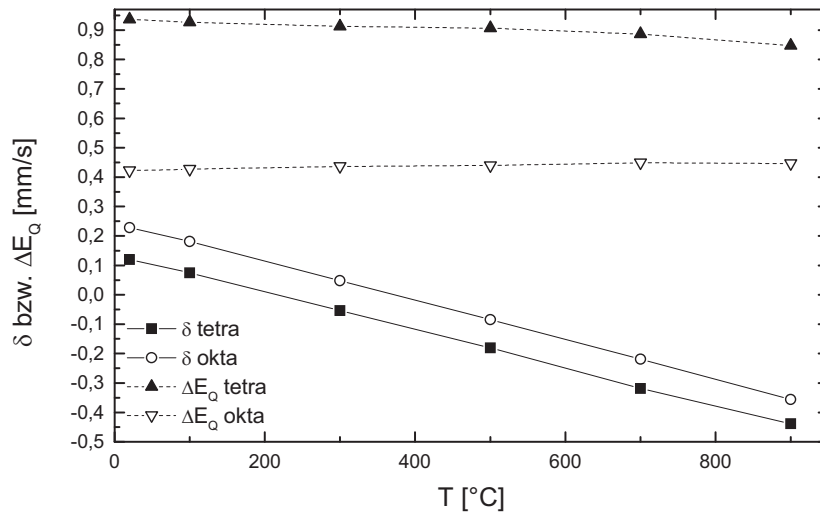


Abbildung 9.11: Entwicklung von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung bei höheren Temperaturen in $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$

9.4.3 $\text{Bi}_2\text{Fe}_1\text{Ga}_3\text{O}_9$

Auch am Material mit dem höchsten Gallium-Gehalt wurden Mössbauer-Spektren bei hohen Temperaturen aufgenommen. Auf die Darstellung wurde an dieser Stelle aufgrund der großen Ähnlichkeit mit den bereits vorgestellten Spektren verzichtet. In Abbildung 9.12 und Abbildung 9.13 sind die entsprechenden Mössbauer-Parameter dargestellt. Wie bei den anderen Proben ist hier gut zu erkennen, dass die Parameter nicht bemerkenswert mit der Temperatur variieren. Einzig auffällig ist wiederum der starke Anstieg des relativen Flächenanteils auf dem Oktaederplatz, der bei dieser Zusammensetzung zumindest theoretisch möglich wäre. Nach sehr langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ursprüngliche Spektrum allerdings nicht wiedererhalten, was auf eine nicht reversible Strukturänderung bzw. Zersetzung des Materials schließen lässt. Die Bildung einer magnetischen Eisenphase wurde nicht beobachtet.

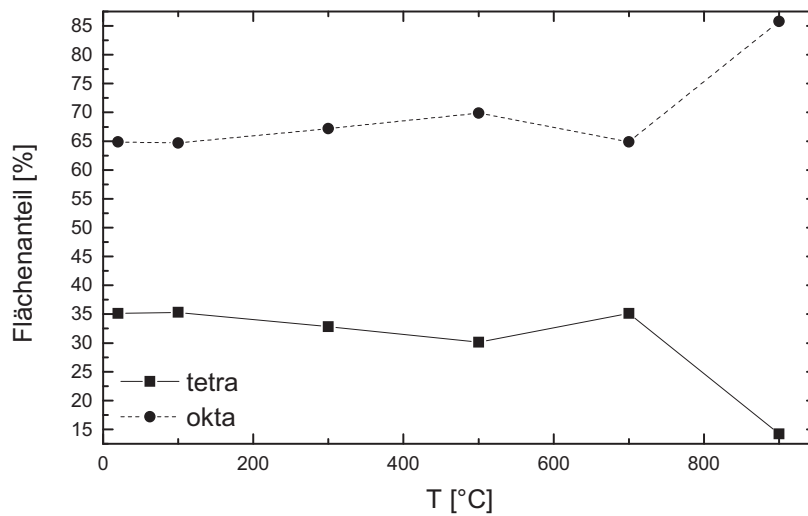


Abbildung 9.12: Relativer Flächenanteil der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Plätze in $\text{Bi}_2\text{Fe}_1\text{Ga}_3\text{O}_9$ bei höheren Temperaturen

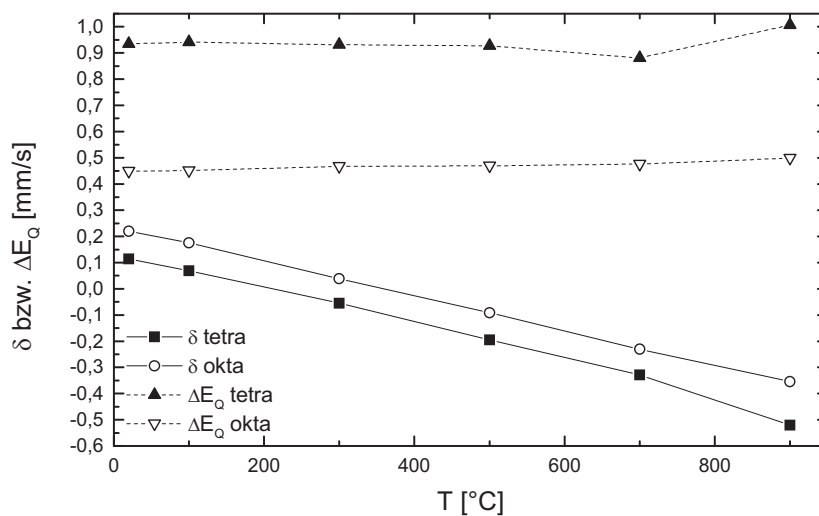


Abbildung 9.13: Entwicklung von Isomeriewerschiebung und Quadrupolaufspaltung bei höheren Temperaturen in $\text{Bi}_2\text{Fe}_1\text{Ga}_3\text{O}_9$

Die übrigen Parameter verhalten sich wie erwartet. Die Isomeriewerschiebung nimmt mit zunehmender Temperatur linear ab, die Quadrupolaufspaltung bleibt nahezu gleich. Auch hier gibt die struktursensitive Quadrupolaufspaltung keinen Hinweis auf eine Strukturänderung. Die Veränderung wird am ehesten durch die grundsätzliche Formänderung des Gesamtspektrums offensichtlich. Eine erneute Messung bei

Raumtemperatur bestätigt die Struktur, die Bildung eine magnetischen Phase wurde hier nicht beobachtet.

9.4.4 Kationenverteilung

Aus den gemessenen Verteilungen der Eisen-Ionen auf die Tetraeder- bzw. Oktaederplätze (und den daraus resultierenden Konzentrationen von Gallium-Ionen auf den entsprechenden Plätzen) können Aussagen über die Thermodynamik der untersuchten Systeme gemacht werden. Für die Reaktion



(mit Fe_O gleich Eisen auf Oktaederplatz usw.) wurden die Gleichgewichtskonstanten K für die drei untersuchten galliumhaltigen Proben nach

$$K = \frac{[\text{Fe}_T][\text{Ga}_O]}{[\text{Fe}_O][\text{Ga}_T]} = e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (9-2)$$

ermittelt. In Abbildung 9.14 ist die entsprechende Arrhenius-Auftragung dargestellt. Die Auswertung der daraus ermittelten thermodynamischen Daten ergibt für ΔH einen Wert von $(1,0 \pm 0,5)$ kJ/mol. Für die Nichtkonfigurationsentropie

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib} \quad (9-3)$$

wird eine Wert von $\Delta S = (\pm 9) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden. Da keine Änderungen des elektronischen Entropieanteils für d^5 -Eisen und Gallium zu erwarten sind (Navrotsky, O'Neill 1983), ist nur die Schwingungsentropie

$$\Delta S_{vib} = R \cdot \ln \left(\frac{\nu(\text{Fe}_O) \cdot \nu(\text{Ga}_T)}{\nu(\text{Fe}_T) \cdot \nu(\text{Ga}_O)} \right) \quad (9-4)$$

zu betrachten, wobei z.B. $\nu(\text{Fe}_O)$ die mittlere Schwingungsfrequenz von Fe-Ionen auf den Oktaederplätzen darstellt. Damit sich ein Wert in der Größenordnung von etwa R ergibt, muss das Argument des Logarithmus etwa 3 betragen.

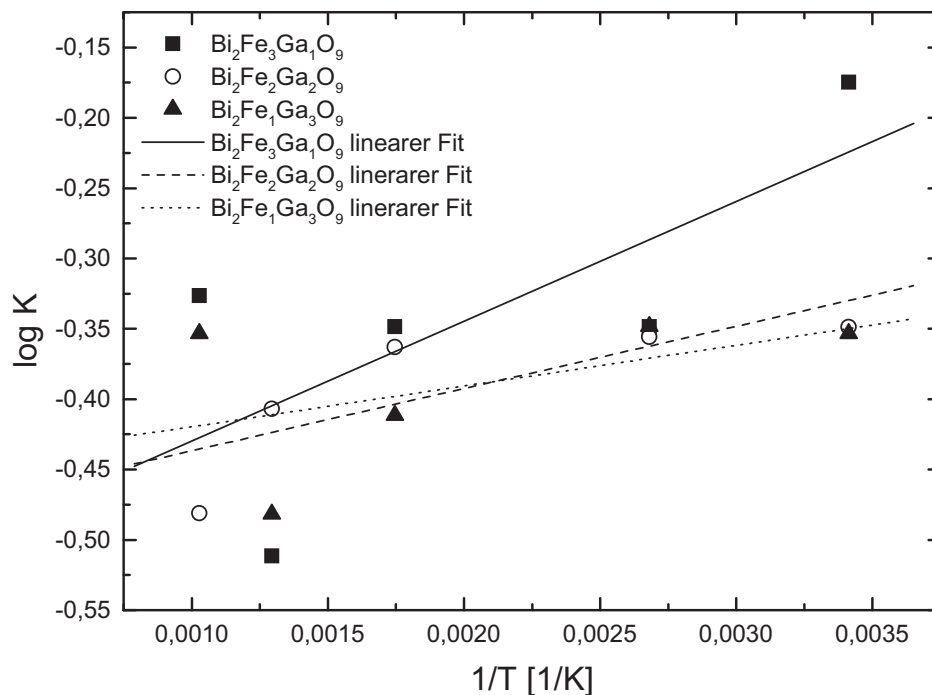


Abbildung 9.14: Arrhenius-Auftragung der Gleichgewichtskonstante K der Kationenverteilung in $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$

9.5 Fazit

Die Raumtemperatur-Spektren von $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ an Luft zeigen die Verteilung von Eisen auf die Oktaeder- bzw. Tetraederplätze in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Mit zunehmendem Galliumanteil konnte eine Bevorzugung der Eisenionen für den Oktaederplatz beobachtet werden: Die Verteilung auf die möglichen Plätze verändert sich von 2:2 auf 3:1. Obwohl sich die Gesamtform der Spektren eindeutig ändert, bleiben die Mössbauer-Parameter annähernd gleich, lediglich die Quadrupolaufspaltung variiert geringfügig. Die Änderung der Spektrenform wird ausschließlich durch die Intensitäten der beiden Subspektren beeinflusst. Weiterhin wurden bei Raumtemperatur optische Spektren (diffuse Reflexion) der Pulver aufgenommen; mit zunehmendem Galliumanteil wurden die einzelnen Proben immer gelber.

Von den galliumhaltigen Proben wurden Mössbauer-Spektren unter in-situ-Bedingungen im Bereich von 100 bis 900°C aufgenommen. Dabei zeigte sich nur eine geringe

Abhängigkeit der Platzverteilung mit der Temperatur. Die Isomerieverschiebung bzw. die Quadrupolaufspaltung entsprachen dem erwarteten Verlauf. Bei 900°C jedoch zeigten die Spektren für $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{Ga}_1\text{O}_9$ und $\text{Bi}_2\text{Fe}_1\text{Ga}_3\text{O}_9$ deutliche Abweichungen, eine Zersetzung der Ausgangsmaterialien war die Ursache. Für $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ konnte diese jedoch nicht eindeutig beobachtet werden.

Weiterhin konnten aus dem Spektrenverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur thermodynamische Daten ermittelt werden. Es war nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Platzverteilung Oktaeder/Tetraeder zu beobachten, die Größe der Schwingungsentropie entsprach etwa R .

10 Das System Fe-N

Eisennitride sind von großem technischem Interesse für den Prozess der Stahlveredelung und für die weitere Optimierung der Eigenschaften von stahlbasierten Materialien. So hat schon eine dünne Schicht von Eisennitrid auf der Oberfläche wesentliche Verbesserungen hinsichtlich Härte, Haltbarkeit oder Gleitverhalten zur Folge. Hierdurch wird der Stahl widerstandsfähiger gegenüber Verschleiß, Korrosion und Materialermüdung. Ein wesentlicher Vorteil ist auch, dass das Werkstück immer noch gut weiterzuverarbeiten ist (Schmieden, Schweißen etc.). Daher ist eine bessere Kenntnis der bei der Nitridierungs-Reaktion ablaufenden Prozesse erwünscht.

Um diese hochqualitativ veredelten Oberflächen in gleich bleibender Qualität herstellen zu können, ist es von fundamentalem Interesse, mehr über die Bildungskinetik speziell an der Oberfläche und die Art der Nitridbildung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu wissen. Daher liegt der Schwerpunkt in dieser Arbeit auf der in-situ Untersuchung der Nitridierungs-Reaktion an sehr dünnen Eisenfolien, um die Bildung einer dünnen Oberflächenschicht zu simulieren. Die Eisennitride, die dabei entstehen können, sind sehr unterschiedlich und wurden mittels Mössbauer-Spektroskopie identifiziert. Die Bildungskinetik wurde direkt in-situ verfolgt.

10.1 Phasen und Strukturen

Das Phasendiagramm Fe-N ist wohlbekannt (Kubaschewski 1982; Wriedt et al. 1993), es ist in Abbildung 10.1 dargestellt. Die drei in dieser Arbeit genauer untersuchten Phasen weisen deutlich verschiedene Stickstoffgehalte auf. Das Eisennitrid γ' -Fe₄N zeigt einen sehr engen Existenzbereich mit einem Stickstoffgehalt von etwa 20 at.%. Diese Phase ist kubisch flächenzentriert und existiert bis etwa 680°C. Eine Phase mit höherem Stickstoff-Gehalt ist die ϵ -Fe_{3±x}N-Phase, die einen sehr großen, nicht genau bekannten Existenzbereich aufweist (etwa 15 bis 33 at.% Stickstoff). ζ -Fe₂N stellt die stickstoffreichste Phase mit einem sehr schmalen Existenzbereich dar. Die Struktur ist orthorhombisch und der Stickstoff-Anteil beträgt etwa 33 at.%. Die obere Existenzgrenze

dieser Phase ist nach Wriedt et al. 1993 nicht eindeutig definiert, Kubaschewski 1982 schlägt eine Temperatur von etwa 500°C vor.

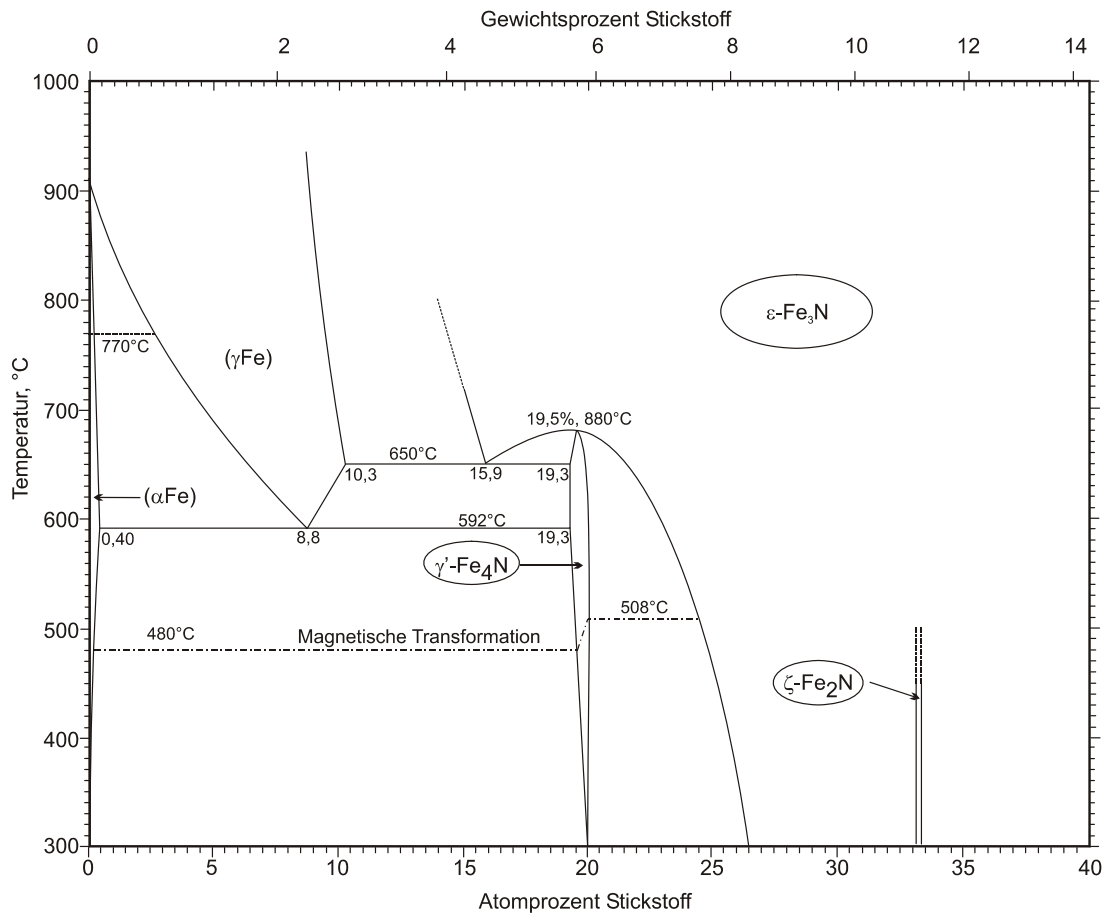


Abbildung 10.1: Phasendiagramm Fe-N (nach Wriedt et al. 1993; Kubaschewski 1982). Die drei in dieser Arbeit untersuchten Phasen sind hervorgehoben.

Obwohl die Phasen γ' -Fe₄N und ζ -Fe₂N nur enge Existenzbereiche haben, zeigen die folgenden Mössbauer-Untersuchungen, dass sie gezielt und verhältnismäßig einfach hergestellt werden können. Die Darstellung der ϵ -Fe_{3±x}N-Phase mit einer definiert vorgegebenen Zusammensetzung stellt sich allerdings als schwierig heraus.

10.1.1 Struktur von γ' -Fe₄N

Die Struktur von γ' -Fe₄N wurde bereits früh von Jack beschrieben (Jack 1948). γ' -Fe₄N kristallisiert in der idealen, kubischen Perowskit-Struktur (Raumgruppe Pm3m, Nr. 221) und ist bei Raumtemperatur ferromagnetisch (Jack 1948; Grabke 1969). Die Stickstoff-Atome besetzen die Ecken der Elementarzelle. In der Standardaufstellung befindet sich ein Eisen in der Mitte der Elementarzelle (Fe (2)). Die übrigen drei Eisen-Atome auf den

Kanten der Elementarzelle (Fe (1)) umgeben den Stickstoff in oktaedrischer Koordination. Die Oktaeder sind in diesem Eisennitrid ausschließlich über die Ecken verknüpft (Abbildung 10.2). Jacobs et al. stellten eine umfassende Studie zu den Strukturen der Eisen-Nitride vor (Jacobs et al. 1995a, 1995b).

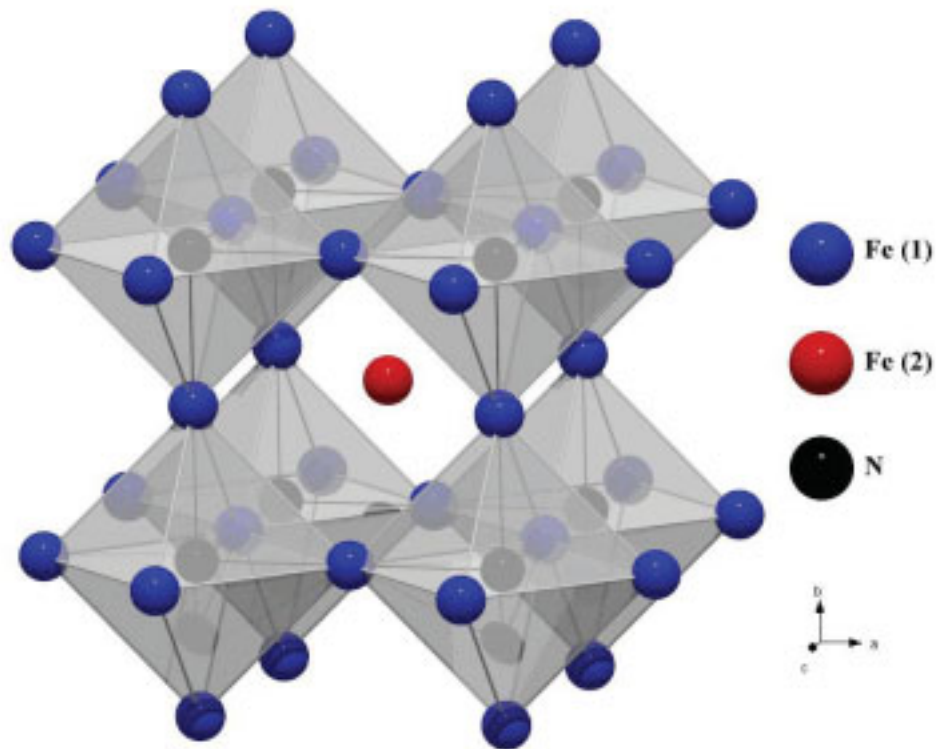


Abbildung 10.2: Struktur von γ' -Fe₄N (nach Jacobs et al. 1995a)

10.1.2 Struktur von ϵ -Fe_{3±x}N

Für ϵ -Fe_{3±x}N wurde ursprünglich von Jack die Raumgruppe P312 (Nr. 149) vorgeschlagen (Jack 1952), später jedoch von Jacobs et al. 1995a in die hiervon geringfügig abweichende Gruppe P6₃22 (No. 182) modifiziert. Auch bei dieser Struktur liegen die Stickstoff-Atome nur in oktaedrischer Koordination vor; die Oktaeder sind untereinander eckenverknüpft und alle Eisen-Atome haben jeweils zwei Stickstoff-Atome als Nachbarn. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 10.3 dargestellt.

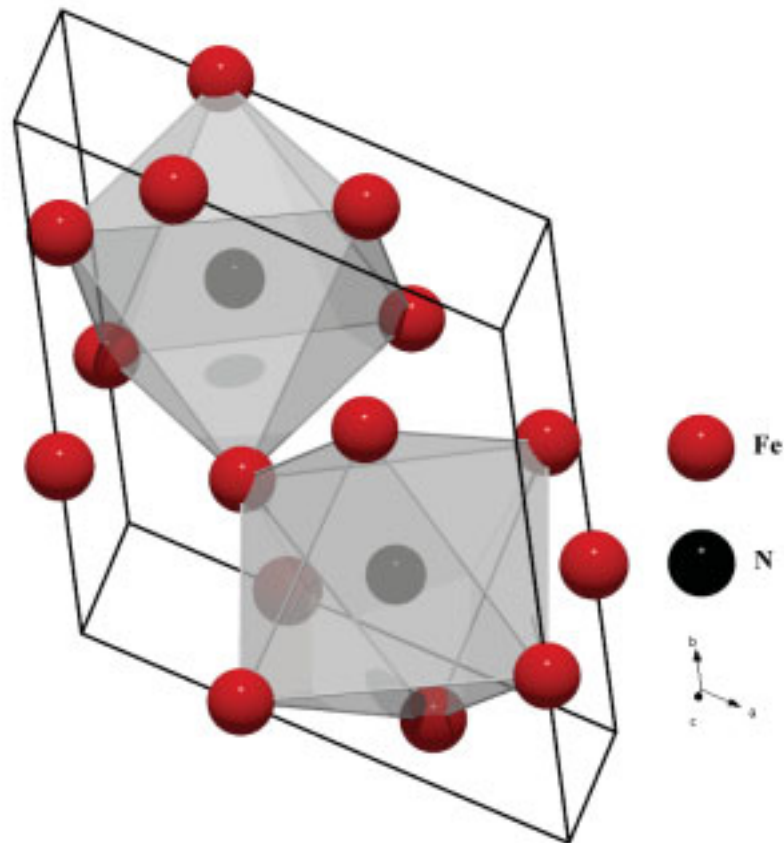


Abbildung 10.3: Struktur von $\epsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ (nach Jacobs et al. 1995a)

Während der Einbau von Stickstoff in die Eisenmatrix bei $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (in Bezug auf $\alpha\text{-Fe}$) mit einem Anstieg von etwa 8% des Fe-Fe-Abstands verbunden ist (Jacobs et al. 1995a) und die Abstände aller Eisen-Atome untereinander gleich sind, führt der weitere Einbau von Stickstoff (Bildung von $\epsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$) dazu, dass sich zwei unterschiedliche Fe-Fe-Abstände ausbilden. Der mittlere Wert dieser Abstände entspricht in etwa dem in $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Bei Raumtemperatur ist $\epsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ ebenfalls ferromagnetisch.

Die Nomenklatur der ϵ -Phase ist aufgrund des breiten Existenzbereichs nicht immer eindeutig. Jacobs et al. 1995b schlagen vor, die Phase als $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$ zu benennen, da sich das bestimmende Merkmal - die hexagonal dichteste Packung von Eisenatomen - nicht bedeutend verändert.

10.1.3 Struktur von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$

Detaillierte Untersuchungen zur Struktur von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie führte Jack bereits 1948 durch (Jack 1948). Er schlug eine orthorhombisch verzerrte,

hexagonal dichteste Packung von Eisen-Atomen vor, in der Stickstoff oktaedrisch von Eisen umgeben ist. Eine Raumgruppe wurde nicht angegeben. Jacobs et al. 1996 untersuchten die Struktur mittels Neutronen- sowie Synchrotron-Diffraktometrie erneut. Demnach kristallisiert ζ -Fe₂N in der α -PbO₂-Struktur. Die Eisen-Atome können (wie bei Jack 1948) durch eine leicht verzerrte, hexagonal dichteste Packung beschrieben werden, in der wiederum der Stickstoff das Zentrum der Fe₆-Oktaeder besetzt. Als Raumgruppe wird Pbcn (Nr. 60) vorgeschlagen. Im Gegensatz zum ϵ -Fe_{3±x}N, in dem die Fe₆-Oktaeder ausschließlich über die Ecken verknüpft sind (wie auch im γ' -Fe₄N), liegen im ζ -Fe₂N sowohl eckenverknüpfte als auch kantenverknüpfte Oktaeder vor (Abbildung 10.4).

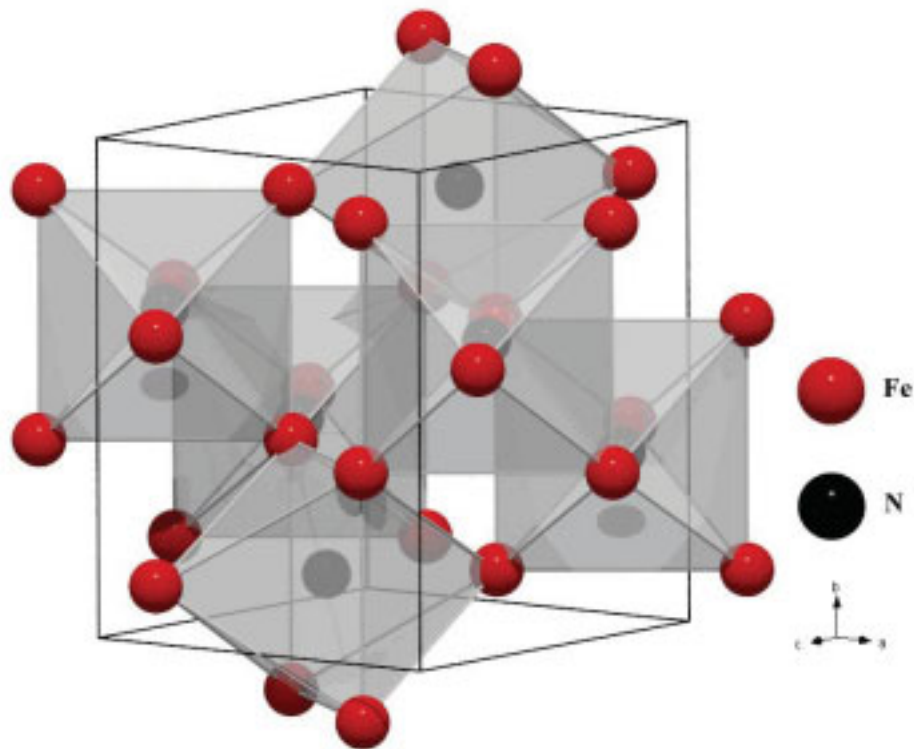


Abbildung 10.4: Struktur von ζ -Fe₂N (nach Jacobs et al. 1996)

Diese kantenverknüpften Oktaeder sind über eindimensionale, unendliche Ketten in der [001]-Richtung (Jacobs et al. 1996) angeordnet. Alle kantenverknüpften Ketten sind wiederum untereinander über Schichten von nur eckenverknüpften Oktaedern verbunden. Jedes Eisen-Atom in dieser Struktur hat drei Stickstoffnachbarn, die Geometrie ist annähernd trigonal planar. Wie in den anderen vorgestellten Eisen-Nitriden liegt auch in dieser Struktur der Stickstoff geordnet vor.

Die hexagonal dichteste Packung von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ wird im $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ nahezu beibehalten. Der Parameter a_{hex} aus der hexagonalen Aufstellung wird durch die orthorhombischen Parameter b_{orth} und c_{orth} ersetzt. Nach Jacobs et al. 1996 findet der größte Anstieg der Zellparameter entlang der orthorhombischen c-Achse statt - entlang der Achse der kantenverknüpften Fe_6 -Oktaeder. Die Ausdehnung in dieser Richtung beruht wahrscheinlich auf Abstoßungseffekten zwischen sehr nah benachbarten Stickstoffatomen. Weiterhin resultiert daraus eine leichte Verschiebung der Stickstoffatome um etwa 3 pm aus dem Zentrum des Oktaeders heraus. Im Gegensatz zu $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ und $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$, die ferromagnetisch sind, ist $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ paramagnetisch. Die folgenden Mössbauer-Spektren belegen dies.

10.2 Grundlagen der Nitridierung

Die Nitridierung von Eisen zu Eisennitriden an Oberflächen führt zu qualitativ hochwertigeren Produkten. Es ist daher wichtig, den Prozess der Nitridierung genau zu studieren. Bereits 1968 zeigte Grabke in einem umfangreichen Übersichtsartikel die wesentlichen formalen Stufen die zur Bildung des Eisen-Nitrids führen (Grabke 1968a; Grabke 1968b). Mittemeijer und Somers gingen weiter ins Detail, beschrieben die Nitridierung thermodynamisch und stellten kinetische Modelle vor (Mittemeijer, Somers 1999).

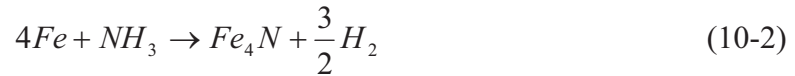
10.2.1 Modelle der Adsorption bzw. Desorption von Stickstoff

Um eine effektive Nitridierung zu erreichen ist es notwendig, eine Stickstoffquelle zu verwenden, die „aktiven“ Stickstoff in Kontakt mit der Eisenoberfläche bringt. Die Reaktion

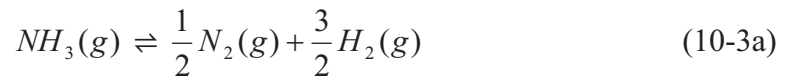


hat bei 550°C und 10^5 Pa eine Gibbs-Energie von etwa $\Delta_{\text{R}}G^0 = 28$ kJ/mol (Barin 1995). Daher tritt keine bedeutsame Bildung von Eisen-Nitriden unter diesen Bedingungen auf.

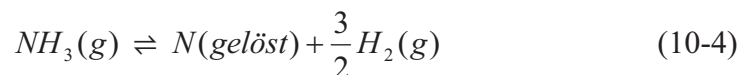
Die Reaktion



hingegen besitzt unter diesen Bedingungen eine Gibbs-Energie von etwa $\Delta_R G^0 = -10$ kJ/mol. Daher ist es möglich, Eisen bei Normaldruck und moderaten Temperaturen von 300 bis 700°C mit Ammoniak-Wasserstoff-Gemischen zu nitridieren. Die Nitridierung von Eisen durch Ammoniak-Wasserstoff-Gemische kann formal über die folgende Reaktionskette beschrieben werden:



Die Kombination dieser Reaktionsgleichungen ergibt:



Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Reaktionen lauten:

$$K_a = \frac{\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)} = \frac{a_{N_2}(g)^{\frac{1}{2}} \cdot a_{H_2}(g)^{\frac{3}{2}}}{a_{NH_3}(g)} \quad (10-5a)$$

$$K_b = \frac{a_{N(ad)}}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{a_{N(ad)}}{a_{N_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (10-5b)$$

$$K_c = \frac{a_{N(\text{gelöst})}}{a_{N(\text{ad})}} \quad (10-5c)$$

N (ad) beschreibt den auf der Eisenoberfläche adsorbierten Stickstoff, N (gelöst) den im Eisen gelösten. Bei geringeren Temperaturen (300-500°C) ist dies gleichbedeutend mit einem metastabilen Gleichgewicht zwischen atomar gelöstem Stickstoff und dem in der Gasphase. Allerdings ist die Desorption von Stickstoff eine Reaktion mit hoher Aktivierungsenergie (Grabke 1968a) und verläuft somit nur bei höheren Temperaturen ausreichend schnell. Aus der Kombination der Gleichungen (10-4a), (10-4b) und (10-4c) ergibt sich dann die Aktivität von gelöstem Stickstoff zu:

$$a_{N(\text{gelöst})} = K_N \frac{p_{NH_3}(g)(p^0)^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2}^{\frac{3}{2}}(g)} \quad (10-6a)$$

mit

$$K_N = K_a \cdot K_b \cdot K_c \quad (10-6b)$$

Weiterhin wird das Verhältnis

$$r_N \equiv p_{NH_3} / p_{H_2}^{\frac{3}{2}} \quad (10-7)$$

definiert als Nitridier-Potenzial (oder auch Nitrierkennzahl; Mittemeijer, Somers 1999), mit der Dimension [Druck]^{-1/2}. Die Aktivität des Stickstoffs und das chemische Potenzial von Stickstoff in der Gasphase werden durch r_N bestimmt und sind somit direkt über das Verhältnis von NH₃ zu H₂ im Reaktionsgas gegeben (Mittemeijer, Somers 1999). Hiervon ausgehend ist es nun möglich, die Fe-N-Phasen nicht nur in einem gewöhnlichen Phasendiagramm darzustellen, sondern auch in einem Temperatur-Nitridier-Potenzial-Diagramm (Abbildung 10.5) - dem sogenannten Lehrer-Diagramm (Lehrer 1930).

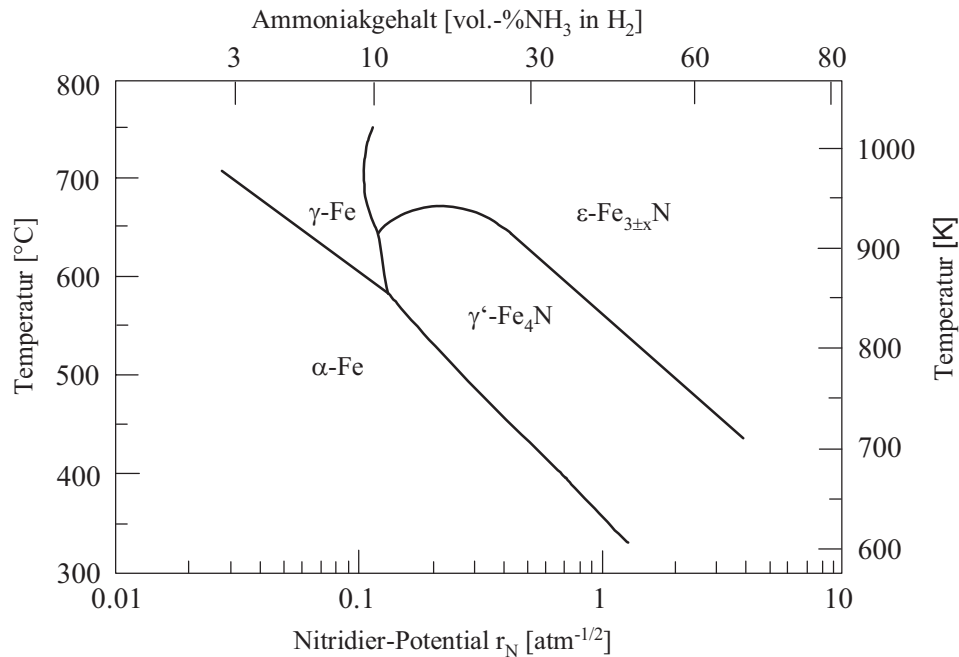
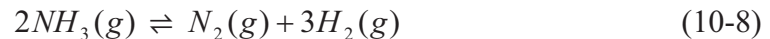


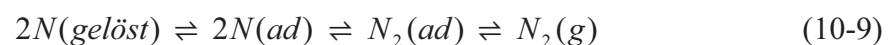
Abbildung 10.5: Das System Fe-N abhängig von Temperatur und Nitridier-Potenzial (Lehrer-Diagramm; nach Mittemeijer, Somers 1999)

Die Nitridierung ist jedoch nur bei moderaten Temperaturen von 300 bis 700°C gut möglich, da bei höheren Temperaturen (oberhalb 1000°C) die Dissoziation von NH₃ nach



so stark ausgeprägt ist, dass kein aktiver Stickstoff mehr für die Nitridierung zur Verfügung steht (Grabke 1968a).

Die mögliche Rückreaktion (Denitridierung) ist mit dem Ausbau von gelöstem Stickstoff aus dem Eisen sowie mit der Desorption des dadurch entstehenden N₂ an der Eisenoberfläche verknüpft. Es besteht folgendes Gleichgewicht zwischen gelöstem Stickstoff und an der Oberfläche adsorbiertem Stickstoff bzw. dem Stickstoff in der Gasphase:



Für die Desorption des Stickstoffs muss daher zuerst eine Kombination zweier adsorbierter Stickstoffatome erfolgen; dieses stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der

Denitridierungs-Reaktion dar (Grabke 1968a). Ebenfalls im Gleichgewicht befinden sich die physikalische Adsorption und Desorption von NH_3 und H_2 . Der Wasserstoff kann ebenfalls dissoziieren und sich im Festkörper lösen, allerdings läuft dieser Prozess so schnell ab, so dass hier von einem vollständig eingestellten Gleichgewicht ausgegangen werden kann.

Die Nitridierung mit NH_3/H_2 -Gemischen ist daher nur möglich, da die Reaktionen, die molekularen Stickstoff bilden (die N_2 -Desorption des an der Eisenoberfläche adsorbierten Stickstoffs sowie der homogene Zerfall von NH_3 in die Elemente N_2 und H_2), bis 550°C nur sehr langsam ablaufen. Bei höheren Temperaturen wird die aktive Stickstoffkonzentration nicht mehr ausschließlich durch die Dissoziation von Ammoniak eingestellt, sondern durch die dann gleichzeitig aufkommende Desorption von N_2 vermindert. Unterhalb von 550°C ist der Zerfall von Ammoniak an der Oberfläche von Eisen und die Aktivität von N auf der Oberfläche, $a_{\text{N}}(\text{ad})$, ausschließlich eine Funktion des Verhältnisses $p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}$.

10.2.2 Anfangstadien der Nitridbildung

Die chemischen und physikalischen Prozesse, die an der Oberfläche von Eisen bei der Nitridierung stattfinden, sind von grundlegender Bedeutung für die Reaktion und wurden bereits eingehend untersucht. Nach Somers und Mittemeijer (Somers, Mittemeijer 1991, 1997) bilden sich zunächst an der Eisenoberfläche Keime von γ' - Fe_4N , die bevorzugt durch Stickstoffzufuhr durch die angrenzende Eisenmatrix gebildet werden, da hierüber die Stickstoffdiffusion deutlich schneller abläuft als durch das Eisen-Nitrid ($D_{\text{N}}(\text{Fe}) \cong 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 550°C , da Silva, McLellan 1976, Allnatt, Lidiard 1993; $D_{\text{N}}(\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}) = 5,95 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 550°C , Mittemeijer, Somers 1999). Weiterhin können auf den γ' - Fe_4N -Bereichen Keime von ε - $\text{Fe}_{3\pm x}\text{N}$ entstehen, wenn r_{N} ausreichend groß ist (Abbildung 10.6a). Ist das Wachstum dieser Nitrid-Schicht in lateraler Richtung so weit fortgeschritten, dass sich eine abgeschlossene Schicht an der Oberfläche gebildet hat, so kann ein weiteres Wachstum dieser zweiphasigen Schicht nur durch Stickstofftransport durch diese Schicht hindurch stattfinden (Abbildung 10.6b).

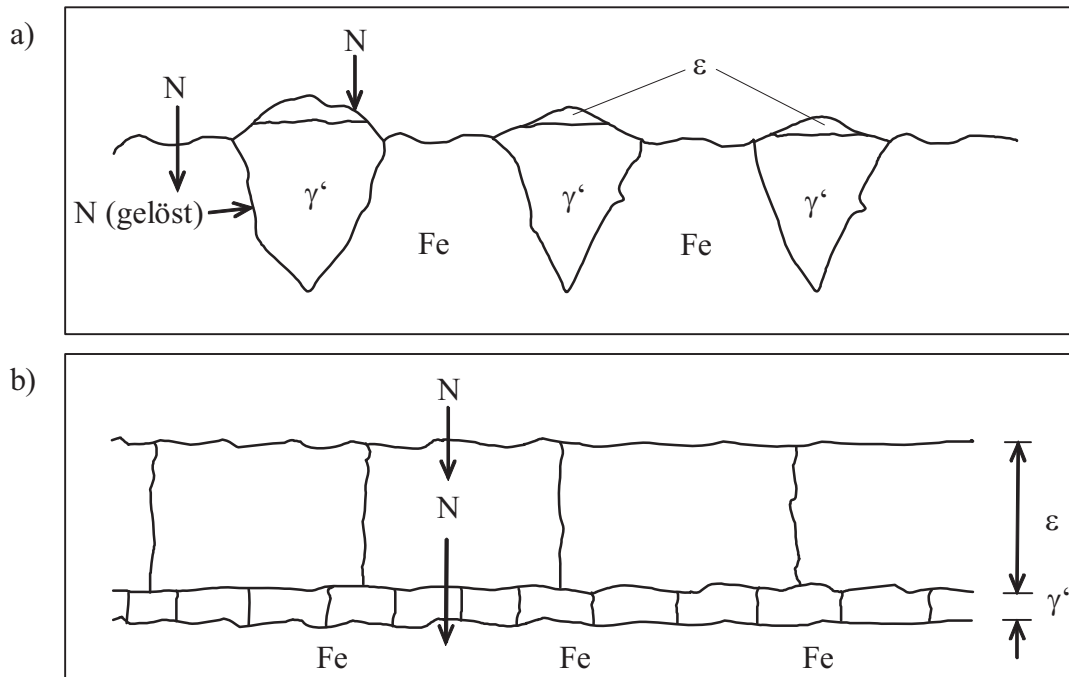


Abbildung 10.6: Bildung von γ' - Fe_4N und ϵ - $\text{Fe}_{3\pm x}\text{N}$ (nach Somers, Mittemeijer 1997)

10.3 Ergebnisse und Diskussion

Mit der bereits vorgestellten Messapparatur (Kapitel 3.1.5) war es möglich, die drei genannten Eisen-Nitride herzustellen. Für γ' - Fe_4N wurde dazu eine Gasmischung von 50% NH_3 in H_2 verwendet. ϵ - $\text{Fe}_{3\pm x}\text{N}$ erforderte deutlich höhere Ammoniak-Konzentrationen und die damit verknüpften deutlich höheren Nitridier-Potenziale r_{N} . ζ - Fe_2N bildete sich nur unter Einsatz von reinem Ammoniak.

10.3.1 Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur

Das Mössbauer-Spektrum von γ' - Fe_4N bei Raumtemperatur wird im Wesentlichen durch 8 Hauptlinien beschrieben, wobei die beiden äußeren Peaks eine geringere Intensität haben (Abbildung 10.7).

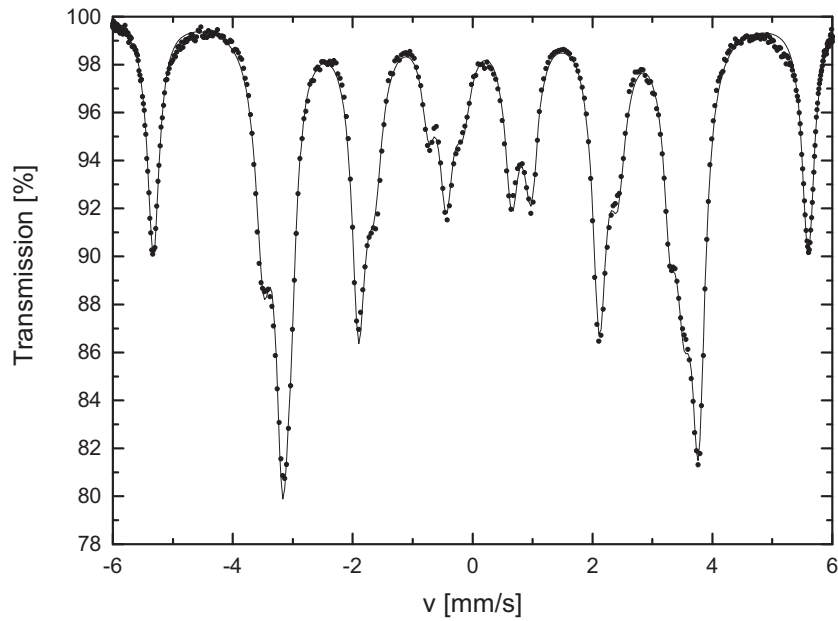


Abbildung 10.7: Mössbauer-Spektrum von γ -Fe₄N bei Raumtemperatur

Shirane et al. haben 1961 das Spektrum von γ '-Fe₄N durch zwei unterschiedliche Sextetts beschrieben. Das Intensitätsverhältnis der beiden Sextetts, Fe (1) und Fe (2) beträgt dabei 3:1, wie es auch aus der Struktur zu erwarten ist (Kapitel 10.1.1.). Zum besseren Verständnis der einzelnen Subspektren ist in Abbildung 10.8 eine weitere Aufstellung der Struktur von γ '-Fe₄N gegeben (Perowskit-Anordnung).

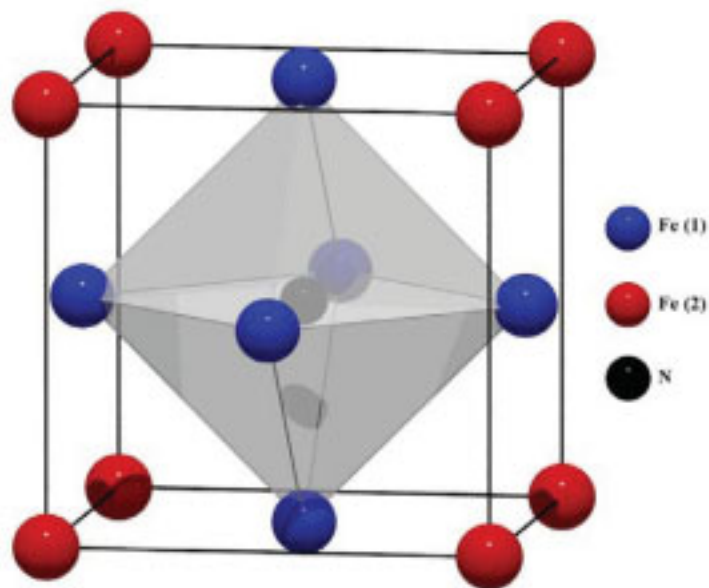


Abbildung 10.8: Struktur von γ '-Fe₄N in Perowskit-Anordnung

Die Fe (1)-Atome liegen in dieser Darstellung zentriert auf den Flächen der Elementarzelle und koordinieren den Stickstoff im Zentrum oktaedrisch. Die Fe (2)-Atome besetzen die Ecken der Elementarzelle.

Über die Anzahl der im Fall des Fe₄N zu erwartenden Subspektren gibt es unterschiedliche Ansichten. Shirane et al. 1961 verwendeten nur zwei Subspektren, Nozik et al. 1969 hingegen stellten eine Fitstrategie mit drei unterschiedlichen Subspektren vor, derzufolge sich der Fe (1)-Platz (aufgrund der Isomerieverschiebung) in zwei Subspektren aufspalten sollte. Clauser 1970 zeigte allerdings, dass der Unterschied in der Isomerieverschiebung nur minimal ist und somit von nur zwei Subspektren ausgegangen werden kann. Kuhnen et al. 1992 ergänzten diese Studien durch umfangreiche Mössbauer-Untersuchungen am γ'-Fe₄N und kamen zu dem Ergebnis, dass das Spektrum mit drei Sextetts anzupassen ist. Die Unterteilung des Fe (1)-Platzes in zwei Subspektren wurde hier durch unterschiedliche Quadrupolwechselwirkungen begründet.

Das Verhältnis der Eisenatome auf den Flächen (Fe (1)) zu den Eisenatomen auf den Ecken (Fe (2)) der Elementarzelle von 3:1 (Abbildung 10.8) wird übereinstimmend von allen Forschungsgruppen beobachtet. Das Sextett mit der größten magnetischen Aufspaltung (etwa 34 T) wird dem Fe (2)-Platz zugeordnet, da dieser keinen Stickstoff als nächsten Nachbarn hat. Die Eisenatome auf den Flächen hingegen besitzen zwei Stickstoff-Atome als nächste Nachbarn, was zu einer deutlich geringeren magnetischen Aufspaltung von etwa 21,5 T führt. Die weitere Unterscheidung innerhalb der kristallographisch äquivalenten Fe (1)-Atome beruht darauf, dass Quadrupolwechselwirkungen bei Anwesenheit eines Magnetfeldes zu Störungen führen können, die Energieverschiebungen der magnetisch aufgespaltenen Eisenzustände zur Folge haben:

$$E_M = -g_N \beta_N m_I H_m + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \cdot \varepsilon \quad (10-10)$$

mit

$$\varepsilon = \frac{eQV_{zz}}{8} (3 \cos^2 \phi - 1) \quad (10-11)$$

und $-I \leq m_I \leq I$ als magnetischer Quantenzahl ($I = \text{Kernspin}$; $I(\text{Fe}) = 3/2$). Der Parameter ε hängt vom Winkel ϕ zwischen Magnetisierung der Probe und der Richtung des elektrischen Feldgradienten V_{zz} im Hauptachsensystem ab. Aufgrund des Verhältnisses dieser Subspektren von 2:1 ist davon auszugehen, dass die Magnetisierungsrichtung entlang der x-, y- bzw. z-Achse liegt (Scorzelli et al. 2000). Die elektrischen Feldgradienten von zwei der in Abbildung 10.8 gezeigten Fe (1)-Atome sind parallel zur Magnetisierung ausgerichtet ($\phi = 0^\circ$), die Feldgradienten der vier weiteren Fe (1)-Atome bilden einen Winkel $\phi = 90^\circ$ zur Magnetisierungsrichtung. Die ersteren sollen als Fe (1b) bezeichnet werden, die zweiten mit Fe (1a). Hiernach ist also zu erwarten, dass ein Drittel der Fe (1)-Kerne eine Störung von $\varepsilon(1b) = \frac{eQV_{zz}}{4}$ zeigen, während für die restlichen $\varepsilon(1a) = -\frac{eQV_{zz}}{8}$ gilt. Qi et al. 1994 bestätigten diese von Kuhnen et al. 1992 vorgeschlagene Fitstrategie weitestgehend. Eine eindeutige Fitstrategie ist aufgrund des relativ komplizierten Mössbauer-Spektrums allerdings schwierig. Lo et al. publizierten 1981 eine vergleichbare Strategie, allerdings fiel das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen relativ zueinander deutlich anders aus, als von Kuhnen et al. 1992 vorgeschlagen.

Abbildung 10.9 zeigt das in der vorliegenden Arbeit gemessene Mössbauer-Spektrum bei Raumtemperatur. Es ist gut zu erkennen, dass drei Subspektren für eine gute Anpassung der Parameter an die Messdaten erforderlich sind.

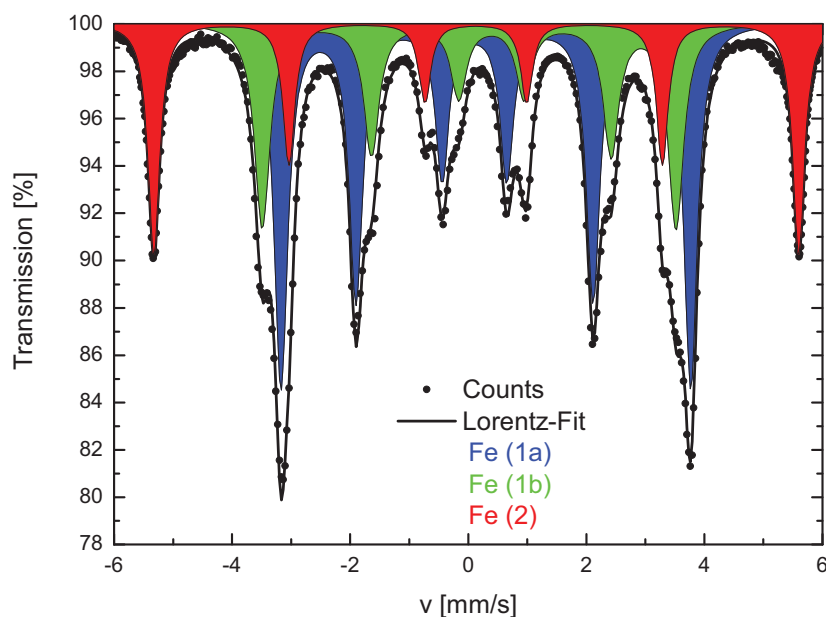


Abbildung 10.9: Mössbauer-Spektrum von Fe_4N bei Raumtemperatur

Der Fe (1)-Platz ist hierbei in zwei Unterspektren (Fe (1a) und Fe (1b)) aufgespalten, was (wie oben bereits beschrieben) durch die unterschiedliche Orientierung des elektrischen Feldgradienten zur Magnetisierung zu erklären ist. Der Fe (2)-Platz zeigt hier aufgrund der lokalen chemischen Umgebung, ebenso wie in der angegebenen Literatur, eine deutlich höhere magnetische Aufspaltung. Tabelle 10.1 zeigt die Mössbauer-Parameter für γ' -Fe₄N bei Raumtemperatur (aus Abbildung 10.9) im Vergleich mit Literaturdaten (Kuhnen et al. 1992; Qi et al. 1994). Die Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit der Literatur.

Wie zu erwarten sind beide Fe (1)-Sextetts identisch in der Isomerieverschiebung und nahezu gleich in der magnetischen Aufspaltung. Die Quadrupolaufspaltung der beiden Lagen Fe (1a) und Fe (1b) ist mit $|\varepsilon(\text{Fe (1b)})| \cong 2|\varepsilon(\text{Fe (1a)})|$ (für $\phi = 0^\circ$ bzw. $\phi = 90^\circ$) allerdings deutlich verschieden, während für das Fe (2)-Atom erwartungsgemäß keine Quadrupolaufspaltung auftritt.

Tabelle 10.1: Mössbauer-Parameter von γ' -Fe₄N bei Raumtemperatur (Die Werte für die Isomerieverschiebung δ wurden nach Gleichung (3-2) korrigiert.)

Fe-Platz		diese Arbeit	Kuhnen et al.	Qi et al.	Lo et al.
			1992	1994	1981
Fe (1a)	δ [mm/s]	0,3130	0,329	0,32	0,31
	ε [mm/s]	0,0963	0,116	0,19	-0,10
	H [T]	21,511	21,7	21,4	21,7
	Fläche [%]	47,6	-	50	-
Fe (1b)	δ [mm/s]	0,3134	0,329	0,32	0,30
	ε [mm/s]	-0,1883	-0,240	-0,40	0,13
	H [T]	21,734	21,7	21,7	21,7
	Fläche [%]	28,3	-	25	-
Fe (2)	δ [mm/s]	0,2413	0,250	0,25	0,25
	ε [mm/s]	0,0052	0	0,02	0,0
	H [T]	33,870	34,1	33,9	34,0
	Fläche [%]	24,1	-	25	-

Das relative Intensitätsverhältnis der Fe (1)-Signale von 2:1 kommt dadurch zustande, dass bei einem Drittel der Fe (1)-Kerne die Magnetisierung parallel zur zz-Richtung des elektrischen Feldgradienten verläuft. Die restlichen 2/3 stehen senkrecht dazu. Das

Gesamtverhältnis der Subspektren Fe (1a):Fe (1b):Fe (2) beträgt demnach 2:1:1. Gütlich et al. 2003 stellten eine weitere Spektrenanpassung vor, die aus zwei Sextetts und einem Dublett besteht. Die beiden Sextetts werden darin den beiden kristallographisch unterschiedlichen Eisen-Atomen zugeordnet, das Dublett einer paramagnetischen Verunreinigung in der Probe. Eine Unterteilung des Fe (1)-Platzes wird von Gütlich et al. 2003 nicht vorgenommen, was in Anbetracht der obigen Diskussion nicht verständlich ist. Für die in dieser Arbeit gemessenen Spektren ist dieser Ansatz darüber hinaus ungeeignet, da er zu keiner akzeptablen Anpassung führte.

Die Unterscheidung zwischen der ϵ -Fe_{3±x}N-Phase und dem γ' -Fe₄N ist relativ einfach, da das Subspektrum mit der größten magnetischen Aufspaltung nicht mehr auftritt. Da die ϵ -Phase einen großen Existenzbereich hat (siehe Abbildung 10.1), können die Mössbauer-Spektren in ihrer Form variieren. Entsprechend existieren in der bekannten Literatur viele unterschiedliche Spektren und Fitstrategien. Abbildung 10.10 zeigt das in dieser Arbeit bei Raumtemperatur gemessene Mössbauer-Spektrum von ϵ -Fe_{3±x}N zusammen mit zwei unterschiedlichen Fitstrategien zu seiner Anpassung.

Abbildung 10.10a zeigt einen Fit mit zwei Sextetts. Das eine Sextett besitzt eine relativ große Aufspaltung von etwa 29 T, das andere eine Aufspaltung von 23 T. Laut Literatur (Eickel, Pitsch 1970; Bainbridge et al. 1973) liegt nach diesem Ansatz eine Zusammensetzung von ϵ -Fe_{3,2}N vor. Es ist allerdings gut zu erkennen, dass gerade im Zentrum des Spektrums die Anpassung nicht sehr gut ist, da viele Details nicht berücksichtigt werden. Die Anwesenheit von γ' -Fe₄N kann ausgeschlossen werden, da die magnetische Aufspaltung der Fe (2) -Atome in dieser Struktur 33 T beträgt.

Ausgehend von der komplexen Struktur in der Mitte des gemessenen Spektrums wurde daher ein zweites Sextett mit deutlich geringerer Aufspaltung (ca. 13 T) verwendet (Abbildung 10.10b). Diese Anpassung an das experimentelle Spektrum erscheint teilweise passender, da besonders der innere Teil des Spektrums besser angepasst wird; der Hauptanteil des Spektrums wird jedoch weiterhin durch ein Sextett mit einer Aufspaltung von etwa 23 T beschrieben. Der Vergleich mit der Literatur bestätigt diese Strategie und liefert weiterhin (durch Vergleich einzelner Spektren unterschiedlicher Stöchiometrie) eine ungefähre Zusammensetzung von Fe_{2,5}N für das gemessene Spektrum (Maksimov et al. 1974; Hinomura, Nasu 1995). Allerdings ist auch so kein optimaler Fit zu erreichen.

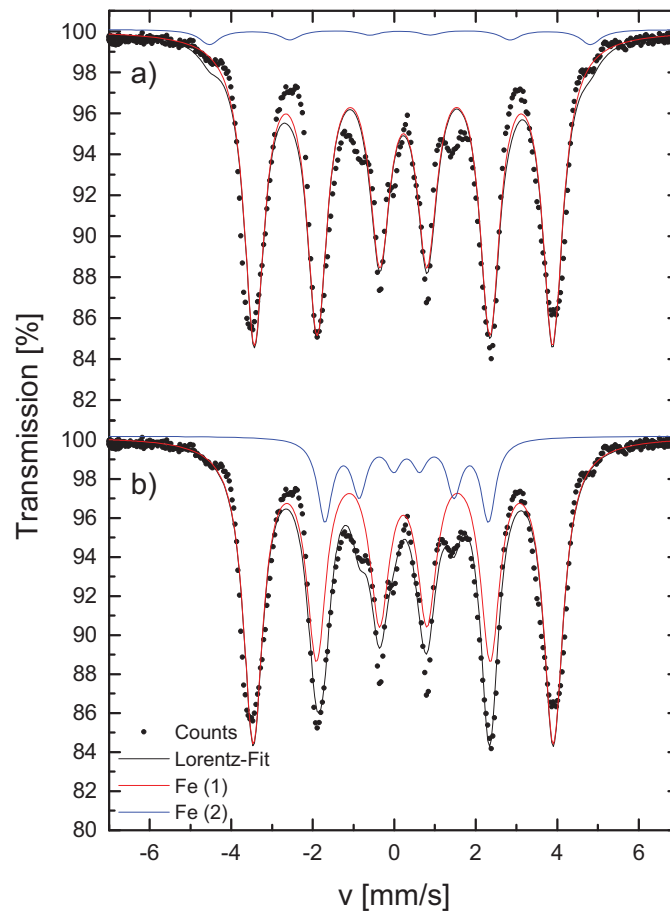


Abbildung 10.10: Mössbauer-Spektrum von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ bei Raumtemperatur unter Verwendung von zwei Fitstrategien

Generell sind die ε -Eisen-Nitride bei Raumtemperatur im Mössbauer-Spektrum einfach zu unterscheiden. Die Größe der magnetischen Aufspaltung der ε -Eisen-Nitride verändert sich stark mit dem Stickstoff-Anteil. Bei geringerem Stickstoffanteil ist die Aufspaltung größer (Nähe zum γ' - Fe_4N), mit zunehmenden Stickstoffanteil verringert sich die Aufspaltung immer weiter und führt ab einer Zusammensetzung von $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ letztendlich zum paramagnetischen ζ - Fe_2N (Kim et al. 1994).

Im Gegensatz zum γ' - Fe_4N und $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ ist das ζ - Fe_2N bei Raumtemperatur nicht ferromagnetisch, sondern paramagnetisch. Dies ist durch die Abwesenheit von Sextetts im Mössbauer-Spektrum zu erkennen (siehe Kapitel 2). Abbildung 10.11 zeigt ein Mössbauer-Spektrum von ζ - Fe_2N bei Raumtemperatur. Zu beachten ist, dass sich die relative Geschwindigkeit hier in einem Bereich von $\pm 1,5$ mm/s befindet, die ferromagnetischen Eisennitride wurden dagegen bei ± 6 bzw. ± 7 mm/s vermessen. Ein einzelnes Dublett mit

Lorentz-Form ist ausreichend, um das gemessene Spektrum gut zu beschreiben. Die Isomerieverschiebung beträgt 0,30 mm/s (Fe vs. $^{57}\text{Co/Rh}$), die Quadrupolaufspaltung 0,28 mm/s. Die Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur (Bainbridge et al. 1973). Das nichtferromagnetische Verhalten liegt in der Art der Bindungsverhältnisse im $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ begründet. Jedes Eisen-Atom besitzt drei Stickstoff-Atome als nächste Nachbarn, die wiederum oktaedrisch von Eisen umgeben sind. Infolgedessen wird die Eisen-Eisen-Wechselwirkung erheblich abgeschwächt, was die Ausbildung einer magnetischen Ordnung verhindert (Bainbridge et al. 1973).

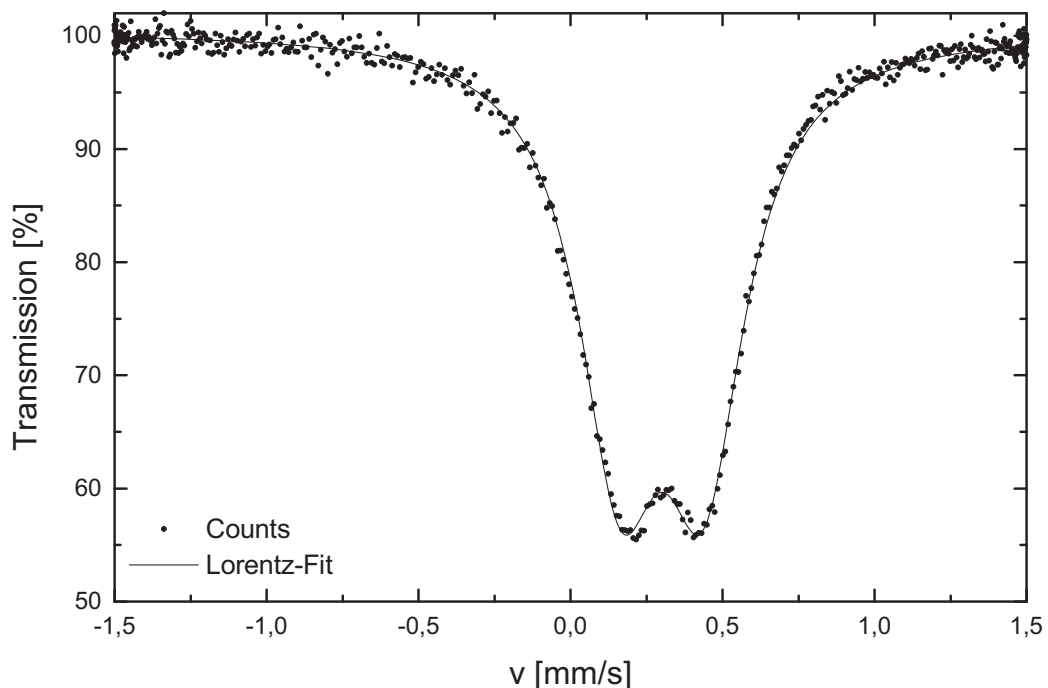


Abbildung 10.11: Mössbauer-Spektrum von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ bei Raumtemperatur

Die unterschiedlichen Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur erlauben die eindeutige Identifikation der entsprechenden Eisen-Nitride. Abbildung 10.12 zeigt verschiedene Eisen-Nitride bei Raumtemperatur, die unter unterschiedlichen Nitridierungsbedingungen bei 550°C dargestellt und danach abgekühlt wurden. Die gemessenen Spektren sind aufgrund der oben beschriebenen Unterschiede gut den entsprechenden Eisen-Nitriden zuzuordnen. Bei moderaten Bedingungen (50-70% NH_3 -Gehalt in H_2) wird praktisch ausschließlich das $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ gebildet wird, was gut an der großen magnetischen Aufspaltung der äußersten Linien erkannt werden kann. Mit steigendem Nitridier-Potenzial sinkt der Anteil dieser Phase. Dies ist bei 70% NH_3 bereits eindeutig an der Abnahme der Intensität

der beiden äußeren Linien zu erkennen. Auch im Zentrum des Spektrums hat sich die Linienform verändert. Es sind weniger Unterstrukturen zu erkennen. Die für 70% NH₃ in H₂ gezeigte Anpassung beruht darauf, dass hier γ' - und ϵ -Phase nebeneinander vorliegen. Bei einem Anteil von 80-90% NH₃ in H₂ liegt die ϵ -Phase vor, deren stöchiometrische Zusammensetzung allerdings schwierig zu bestimmen ist (die bei 80% NH₃ gebildete Phase wurde wie oben erläutert zu etwa ϵ -Fe_{2,5}N bestimmt).

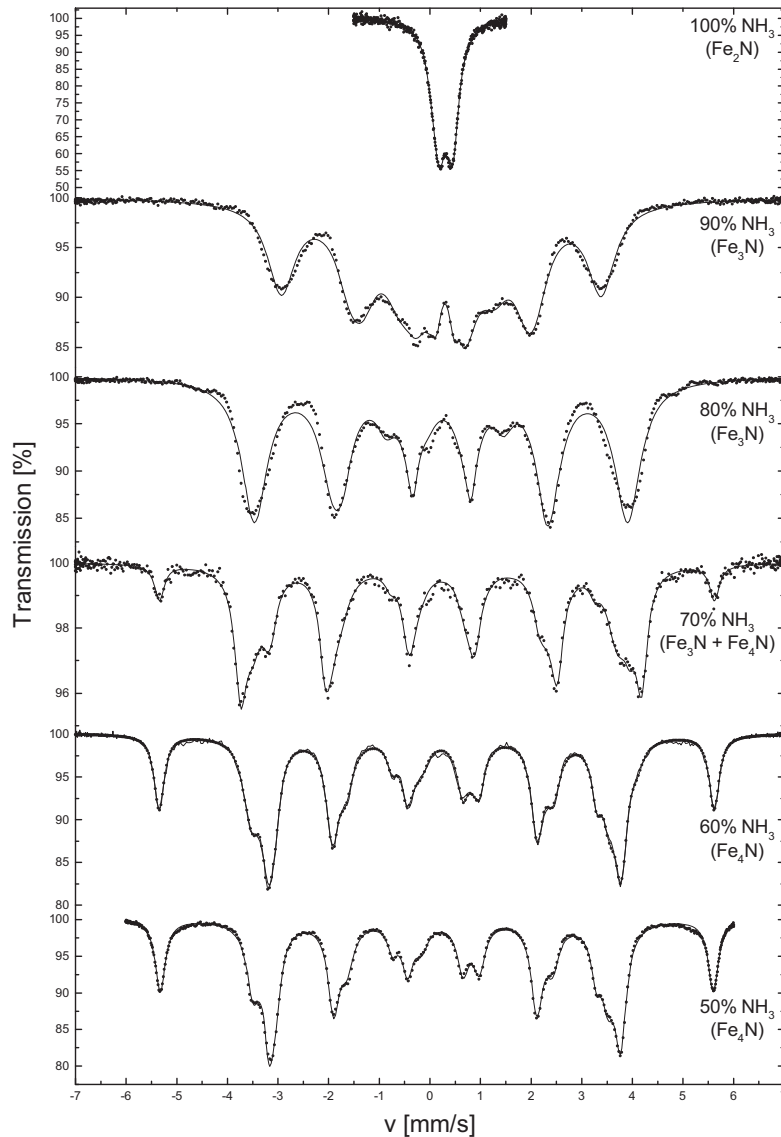


Abbildung 10.12: Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur unter verschiedenen Nitridierungsbedingungen. Die Dauer der Nitridierung bei 550°C betrug dabei: 100% NH₃: 170 min, 90% NH₃: 720 min, 80% NH₃: 900 min, 70% NH₃: 2700 min, 60% NH₃: 2655 min, 50% NH₃: 2700 min.

Bei 90% NH₃ ist deutlich zu erkennen, dass die magnetische Aufspaltung bereits zusammenbricht, bei 100% NH₃ liegt ausschließlich die ζ-Phase vor. Generell ist zu erkennen, dass die magnetische Aufspaltung mit zunehmendem Nitridier-Potenzial geringer wird, da Eisennitride mit geringerem relativem Eisen-Anteil geringeren Ferromagnetismus aufweisen.

10.3.2 Hochtemperatur-in-situ-Spektren

Mössbauer-Spektren von Eisennitriden bei hohen Temperaturen sind bislang kaum publiziert worden. Gütlich et al. 2003 führten erste Messungen bei höheren Temperaturen an γ'-Fe₄N und ε-Fe_{3±x}N durch. Für das γ'-Fe₄N fanden Gütlich et al. 2003 bei 510°C ein nicht magnetisch aufgespaltenes, leicht asymmetrisches Mössbauer-Spektrum. Das Spektrum des ε-Fe_{3±x}N konnten die Autoren ebenfalls mit einem Dublett anpassen. Zwar wurden diese Messungen bei hohen Temperaturen durchgeführt, allerdings unter Vakuum und somit nicht unter Gleichgewichts-Bedingungen. Daher sind die Proben unter Umständen unter den gewählten Bedingungen nicht stabil und könnten während der Messung ihre Zusammensetzung verändert haben.

Die Messungen dieser Arbeit wurden alle in-situ unter Reaktionsgas im Gleichgewicht durchgeführt. Abbildung 10.13 zeigt ein Mössbauer-Spektrum von γ'-Fe₄N, das bei 550°C und bei einem NH₃/H₂-Gemisch von 1:1 ($r_N = 1,41 \text{ atm}^{-1/2}$) erhalten wurde.

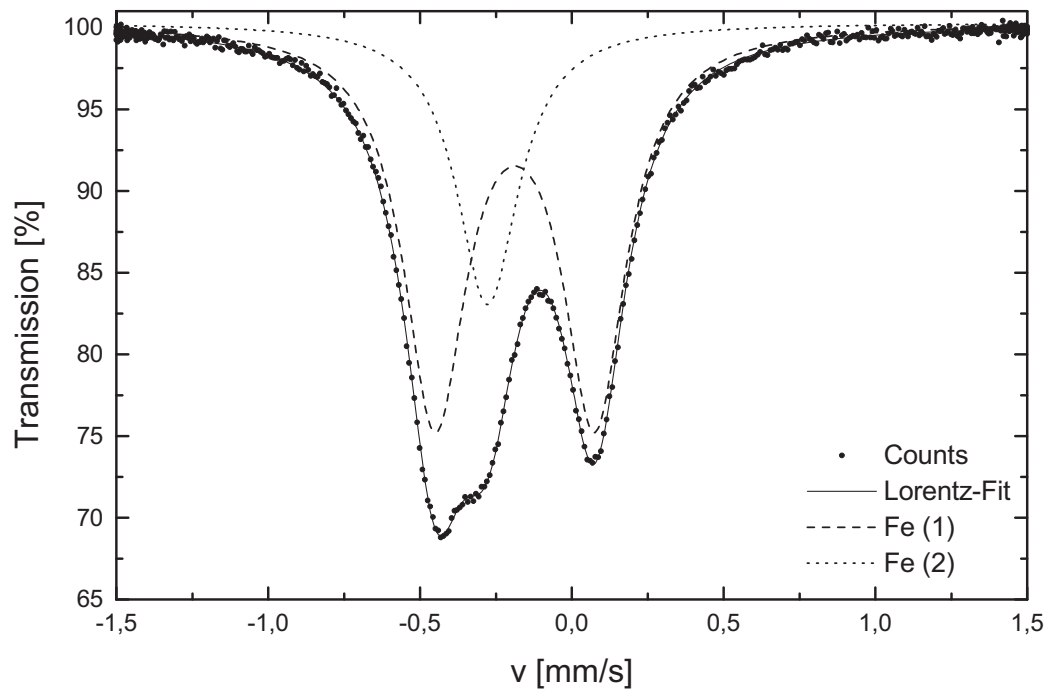


Abbildung 10.13: Mössbauer-Spektrum von γ' -Fe₄N bei 550°C unter NH₃/H₂ = 1:1

Charakteristisch ist die Asymmetrie des erhaltenen Spektrums. Für die Anpassung wurden ein Dublett und ein Singulett verwendet. Das Singulett beschreibt hierbei die Fe (2)-Plätze ($V_{zz} = 0$; Abbildung 10.8), das Dublett die Fe (1)-Plätze ($V_{zz} \neq 0$). Das Verhältnis liegt, wie bei dieser Struktur zu erwarten, bei 1:3. Eine Anpassung des Spektrums mit einem asymmetrischen Dublett wie von Gütlich et al. 2003 beschrieben, erscheint hier daher zweifelhaft. Die Mössbauer-Parameter sind in Tabelle 10.2 dargestellt:

Tabelle 10.2: Mössbauer-Parameter von γ' -Fe₄N bei 550°C

Signal	δ [mm/s]	ΔE_Q	Linienbreite	Fläche [%]
Singulett Fe (2)	-0,277	-	0,124	26,4
Dublett Fe (1)	-0,188	0,526	0,125	73,6

Die Fe (1)-Plätze lassen sich (im Gegensatz zu den magnetisch aufgespaltenen Spektren bei Raumtemperatur) nicht mehr differenzieren (Fitstrategie mit drei Subspektren ergibt keine Verbesserung): ohne lokales Magnetfeld am Kernort fällt die Unterscheidung der Atome auf den (1a)- und (1b)-Lagen fort.

Bei höherem Anteil von NH_3 im Reaktionsgas wurden Eisennitride mit geringerem relativem Eisenanteil hergestellt. Abbildung 10.14 zeigt das Spektrum von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ bei 550°C und einem Verhältnis von NH_3/H_2 von 4:1 ($r_{\text{N}} = 8,94 \text{ atm}^{-1/2}$), Abbildung 10.15 das Mössbauer-Spektrum für $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ bei 550°C und unter 100% NH_3 (r_{N} beträgt hierbei theoretisch unendlich). Die Existenz von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ bei diesen hohen Temperaturen ist jedoch nicht eindeutig geklärt (siehe Abbildung 10.1; Kubaschewski 1982, Wriedt et al. 1993). Wird davon ausgegangen, dass die ζ -Phase bei etwa 500°C endet, dann müsste unter diesen Bedingungen ebenfalls von einem $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ (mit hohem Stickstoffgehalt) oder einem $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ ausgegangen werden (Kubaschewski 1982). Die bei Raumtemperatur beobachtete Phase $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ hätte sich dann beim Abkühlen des Ofens unter Reaktionsgas gebildet.

Die Mössbauer-Spektren von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ bei 550°C unterscheiden sich nur geringfügig. Es sind jeweils zwei Dubletts erforderlich, um einen zufrieden stellenden Fit zu erreichen. Allerdings kann eine Unterscheidung aufgrund der Intensitäten der beiden Subspektren getroffen werden. Beim $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ liegt das Verhältnis der beiden Subspektren bei etwa 2:1, beim $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ bei etwa 1,35:1. In Tabelle 10.3 sind die Mössbauer-Parameter für $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ bei 550°C dargestellt:

Tabelle 10.3: Mössbauer-Parameter von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ bei 550°C

	Signal	δ [mm/s]	ΔE_Q	Linienbreite	Fläche [%]
$\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$	Dublett	-0,208	0,340	0,146	67,5
	Dublett	-0,096	0,319	0,115	32,5
$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	Dublett	-0,176	0,325	0,142	57,4
	Dublett	-0,075	0,298	0,115	42,6

Aufgrund dieser Parameter ist eine Unterscheidung schwierig, da sowohl die Isomerieverschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung nahezu identisch sind. Im Vergleich ist die Isomerieverschiebung im $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ lediglich etwas geringer, die Quadrupolaufspaltung ein wenig größer.

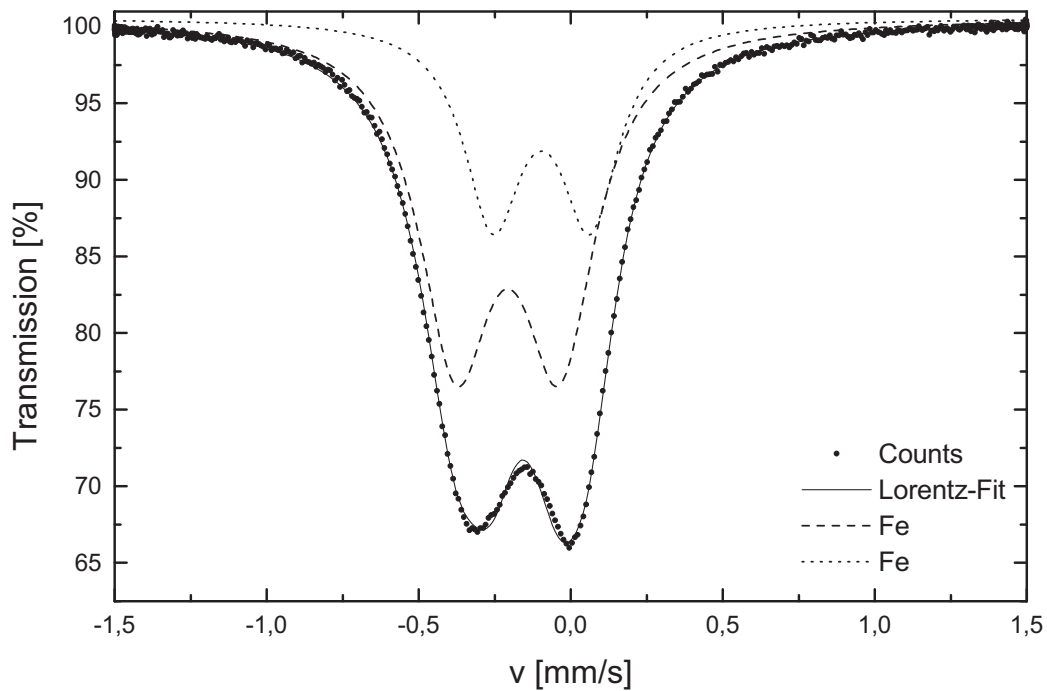


Abbildung 10.14: Mössbauer-Spektrum von $\epsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ bei 550°C unter $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 4:1$

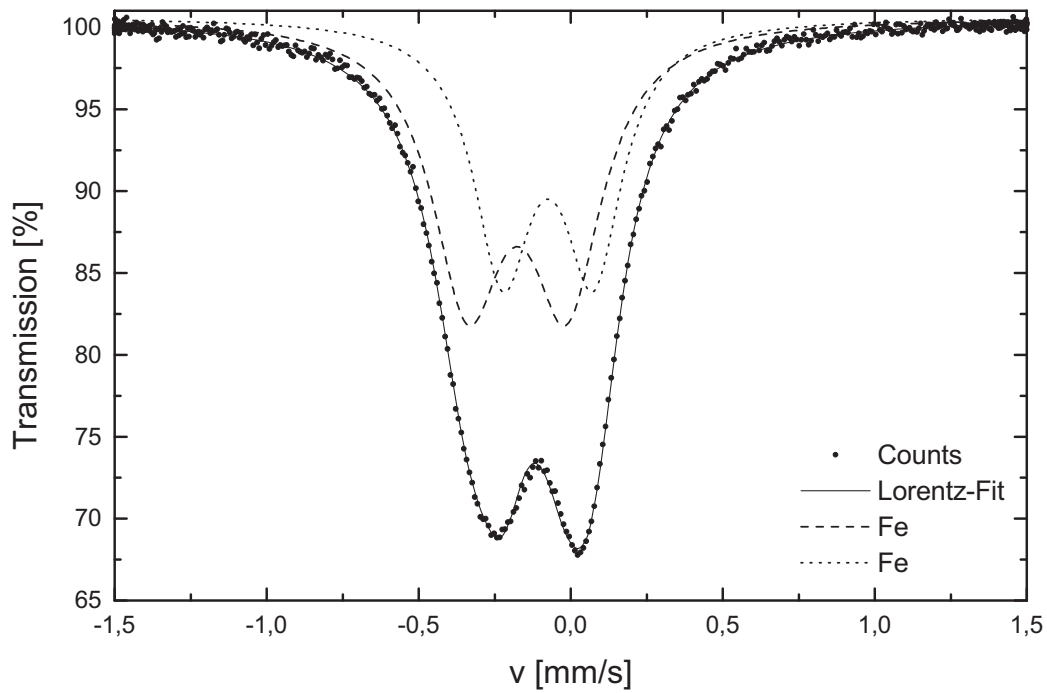


Abbildung 10.15: Mössbauer-Spektrum von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ bei 550°C unter $100\% \text{NH}_3$

Die Ähnlichkeit der beiden Spektren bei hohen Temperaturen liegt wahrscheinlich in der immer ähnlicher werdenden Struktur von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ zum $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ (die Existenz unter den gegebenen Bedingungen vorausgesetzt) mit zunehmendem Stickstoffgehalt begründet. Bei Raumtemperatur wurde die ε -Phase rein qualitativ zu etwa $\varepsilon\text{-Fe}_{2,5}\text{N}$ bestimmt. Während bei Raumtemperatur die magnetische Aufspaltung eine Unterscheidung der beiden Phasen ermöglicht, so ist dieses in den paramagnetischen Phasen bei hohen Temperaturen nicht mehr möglich.

Es bleibt allerdings die offene Frage, warum beim $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ für höhere Temperaturen zwei Dubletts erforderlich sind, wo doch bei Raumtemperatur nur ein Dublett vollkommen zur Anpassung ausreicht. Fits mit zwei Dubletts bei Raumtemperatur ergeben keine Verbesserung und werden auch nicht durch die uns bekannte Literatur unterstützt. Möglicherweise liegt bei 550°C jedoch auch kein $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ mehr vor; der Existenzbereich dieser Phase ist nur unzureichend bekannt. So wäre es auch möglich, dass bei der verwendeten Temperatur eine $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ -Phase vorliegt (Kubaschewski 1982), was diesen Effekt sowie die Ähnlichkeit mit den Spektren von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ erklären würde.

Abbildung 10.16 zeigt die Mössbauer-Spektren bei 550°C bei unterschiedlichen Bedingungen der Nitridierung (analog der Raumtemperatur-Spektren in Abbildung 10.12). Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit wurde hierbei ebenfalls auf die Wiedergabe der Subspektren verzichtet, da die Unterscheidung der einzelnen Phasen sehr gut über die Form des Gesamtspektrums getroffen werden kann. Bei hohen Temperaturen ist es, wie schon erwähnt, deutlich schwieriger die Spektren den einzelnen Eisennitriden zuzuordnen. Aus den Voruntersuchungen konnte aber geschlossen werden, dass es sich bei der Nitridierung mit 50% NH_3 in H_2 um die reine $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ -Phase handeln muss. Die Zuordnung der anderen Spektren gestaltet sich deutlich schwieriger, da sich die Spektren nicht mehr so deutlich unterscheiden. Es ist allerdings gut zu erkennen, dass die Unterstruktur im linken Peak an Bedeutung verliert, gleichbedeutend mit der Abnahme von $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ und der Zunahme von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ (bis etwa 70% NH_3). Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die rechte Seite des Spektrum an Bedeutung gewinnt, was wiederum einen Übergang über die ε -Phase zur (vermutlichen) $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ -Phase vermuten lässt. Das beobachtete Signal ist hier eine Überlagerung der Einzelsignale der verschiedenen Phasen. Allgemein ist bei hohen Temperaturen zu beobachten, dass die Aufspaltung (in diesem Fall

die Quadrupolaufspaltung) mit zunehmendem Nitridier-Potenzial geringer wird (von etwa 0,5 mm/s auf etwa 0,3 mm/s).

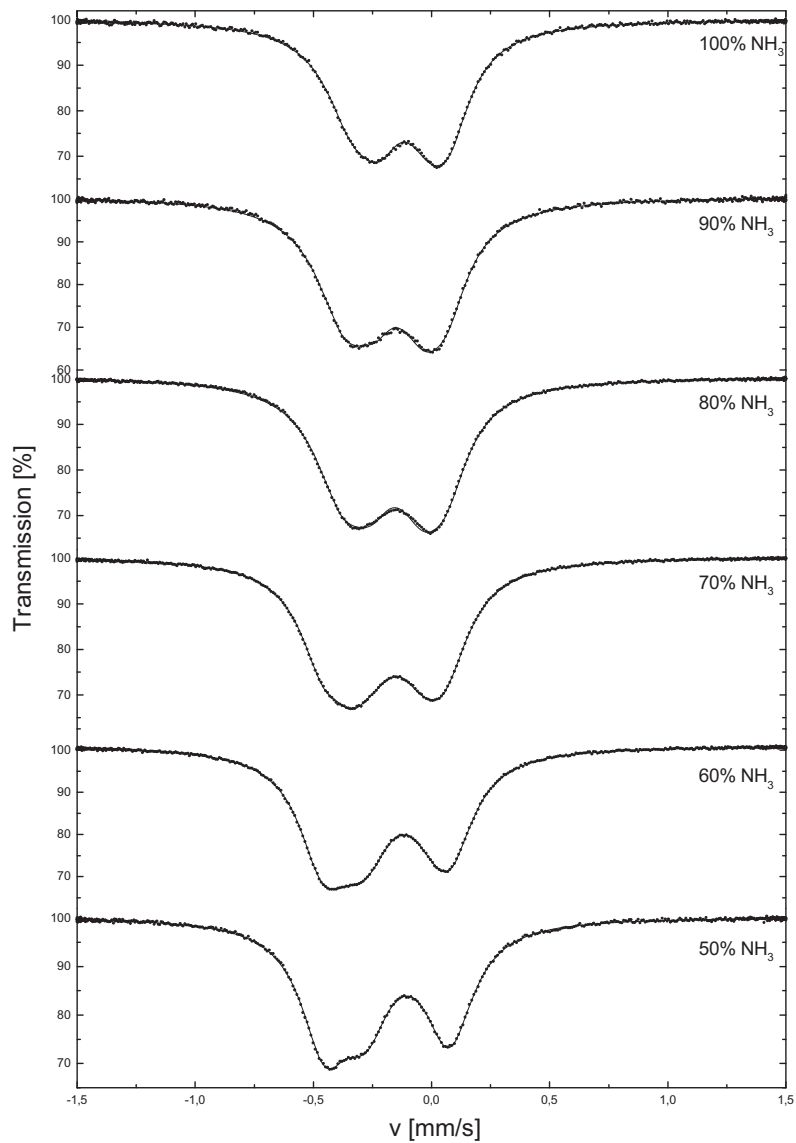


Abbildung 10.16: Mössbauer-Spektren von Fe_xN bei 550°C unter verschiedenen Bedingungen

Dass die qualitative Zuordnung der Spektren bei hohen Temperaturen zu den entsprechenden Eisennitriden nun möglich ist, stellt die Grundlage dar, kinetische Untersuchungen durchzuführen und quantitativ auszuwerten. Die Ergebnisse sollen im folgenden Kapitel besprochen werden.

10.3.3 Kinetik der Nitridierung

Die Mössbauer-Spektren der Eisennitride wurden in-situ aufgenommen. Somit gelang es, den Reaktionsverlauf der Nitridierung direkt zu verfolgen. Ein typischer Verlauf der Nitridierung ist in Abbildung 10.17 beispielhaft dargestellt.

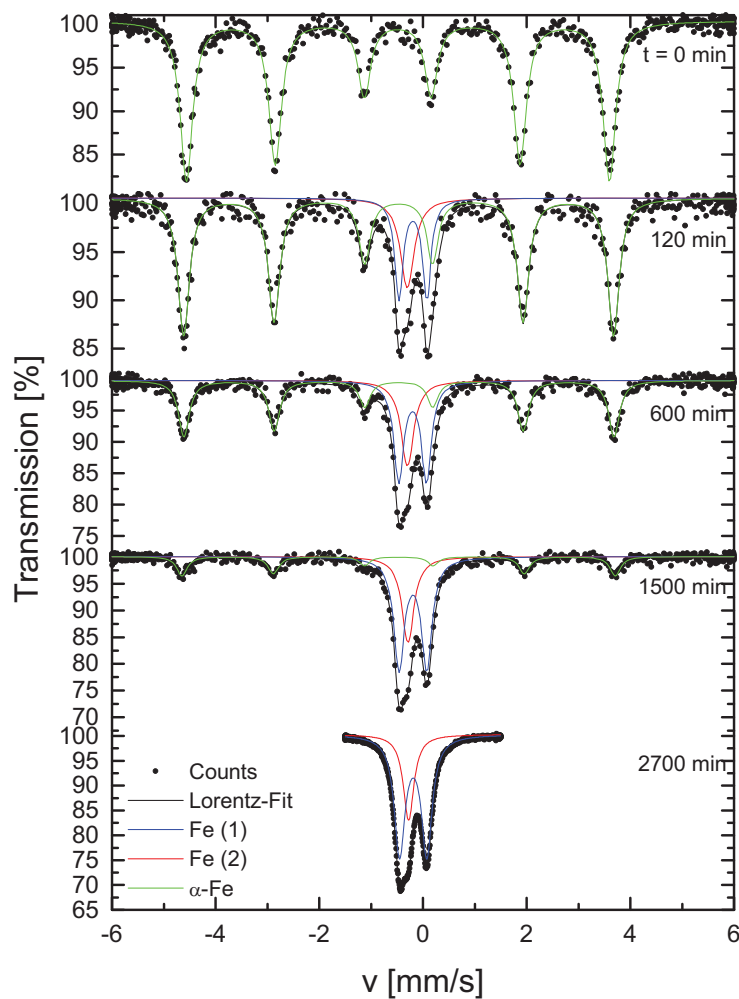


Abbildung 10.17: Zeitlicher Verlauf der Nitridierung mit Bildung von γ' - Fe_4N bei 550°C ($\text{NH}_3:\text{H}_2 = 50:50$)

Ausgehend von reinem α -Eisen (grünes Subspektrum mit magnetischer Aufspaltung) ist zu erkennen, dass im Laufe der Reaktion das Spektrum von γ' - Fe_4N (rote und blaue Linien) in der Mitte des Mössbauer-Spektrums immer mehr an Intensität gewinnt, während die Intensität des Spektrums des reinen Eisens (grün) stets abnimmt. Die Nitridierung wurde unter 50 Vol.% NH_3 und 50 Vol.% H_2 (Nitridier-Potenzial = $1,41 \text{ atm}^{-1/2}$) und bei 550°C durchgeführt. Die Dicke der verwendeten Reineisenfolie betrug $25 \mu\text{m}$. Auf den ersten Blick ist deutlich erkennbar, dass Fe_4N bei dieser Temperatur keine magnetische

Aufspaltung mehr besitzt (siehe Kapitel 10.3.2). Dies steht im direkten Einklang mit dem Phasendiagramm (Abbildung 10.1; Wriedt et al. 1993). Vorangegangene Untersuchungen an Folien mit halber Dicke zeigten einen wesentlich schnelleren Reaktionsablauf (in etwa Faktor 4-5).

Die Nitridierungsreaktion wurde unter Variation des Nitridier-Potenzials r_N durchgeführt. Die Spektren bei hohen Temperaturen wurden gemäß Kapitel 10.3.2 den entsprechenden Eisennitriden zugeordnet und die Kinetik bestimmt. Abbildung 10.18 zeigt den Umsatz W (normierte Intensität der zunehmenden Fe_xN -Anteile am Gesamtspektrum), für Ammoniakanteile von 50 bis 100% NH_3 in Wasserstoff als Funktion der Zeit t .

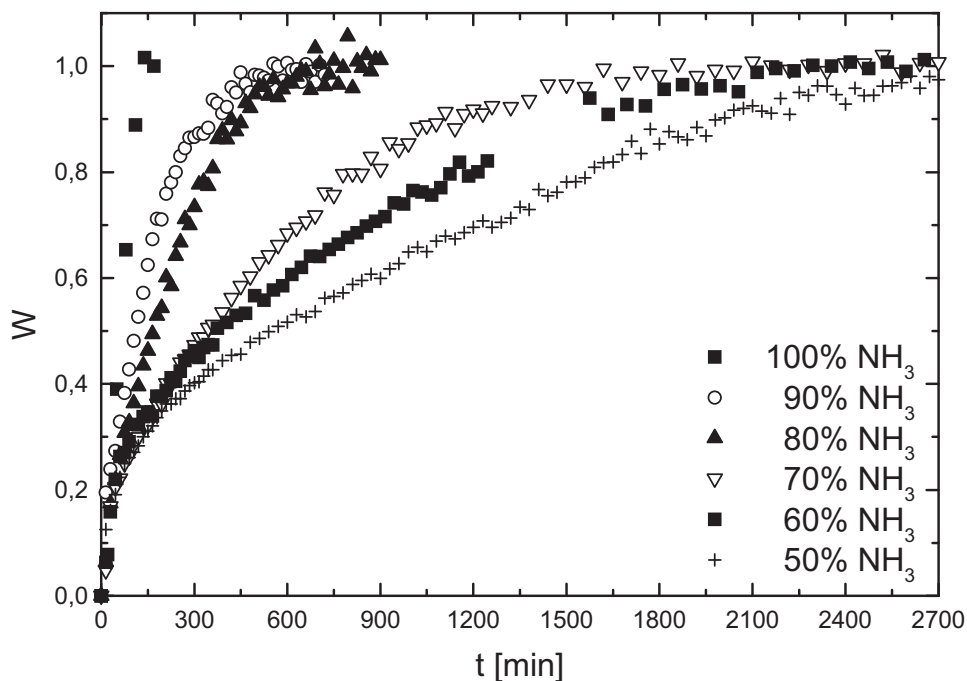


Abbildung 10.18: Kinetik der Nitridierung bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen, $T = 550^\circ C$

Die Reaktionen laufen mit steigendem Nitridier-Potenzial immer schneller ab. Offensichtlich weist die zwischen 50 bis 70% NH_3 dominierende γ' - Fe_4N -Phase die langsamste Bildungskinetik auf. Die bei höheren Stickstoffpotenzialen entstehenden Phasen ϵ - $Fe_{3+x}N$ (80 bzw. 90% NH_3) bzw. ζ - Fe_2N (100 % NH_3) werden deutlich schneller gebildet, wobei die Bildung des ζ -Nitrids mit Abstand am schnellsten verläuft. Die Reaktion ist bereits nach etwa drei Stunden vollständig beendet, die vollständige Umsetzung zum γ' - Fe_4N dauert hingegen fast zwei Tage. Das Nitridier-Potenzial steigt

von $1,41 \text{ atm}^{-1/2}$ bei 50% NH_3 auf $28,46 \text{ atm}^{-1/2}$ bei 90% NH_3 . Der Beschreibung der Reaktionskinetik wurden zwei unterschiedliche Modelle zu Grunde gelegt, die im Folgenden vorgestellt werden.

Aufgrund von ähnlichen Untersuchungen (z.B. Zementit-Bildungsreaktion, Fe_3C) konnte vermutet werden, dass die Kurven sich mit allgemeinen Kolmogorov-Avrami-Johnson-Mehl-Ansätzen der Form

$$W = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n} \quad (10-12)$$

beschreiben lassen sollten (Kolmogorov 1937; Avrami 1939, 1940, 1941; Johnson, Mehl 1939). W stellt in diesem Fall den Umsatz der Reaktion dar, t die Reaktionszeit, τ eine Relaxationszeit und n ist der Avrami-Parameter. Die mit dieser Strategie erhaltenen Fit-Kurven sind in Abbildung 10.19 zusammen mit den Messpunkten dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, dass die Verläufe der Kurven mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten (Bildung von $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ und $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$) gut mit dieser Strategie anzupassen sind. Die Bildung von $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ist hingegen nach diesem Modell nur schlecht zu beschreiben. Dies gelingt noch bei der Bildungsreaktion mit 70% NH_3 in H_2 , was wahrscheinlich daran liegt, dass sich zusätzlich zum $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ auch ein gewisser Anteil an $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ bildet, wodurch der Gesamtumsatz der Reaktion etwas beschleunigt wird. Wird ausschließlich die γ' -Phase gebildet, so versagt die Anwendung der Kolmogorov-Avrami-Johnson-Mehl-Kinetik.

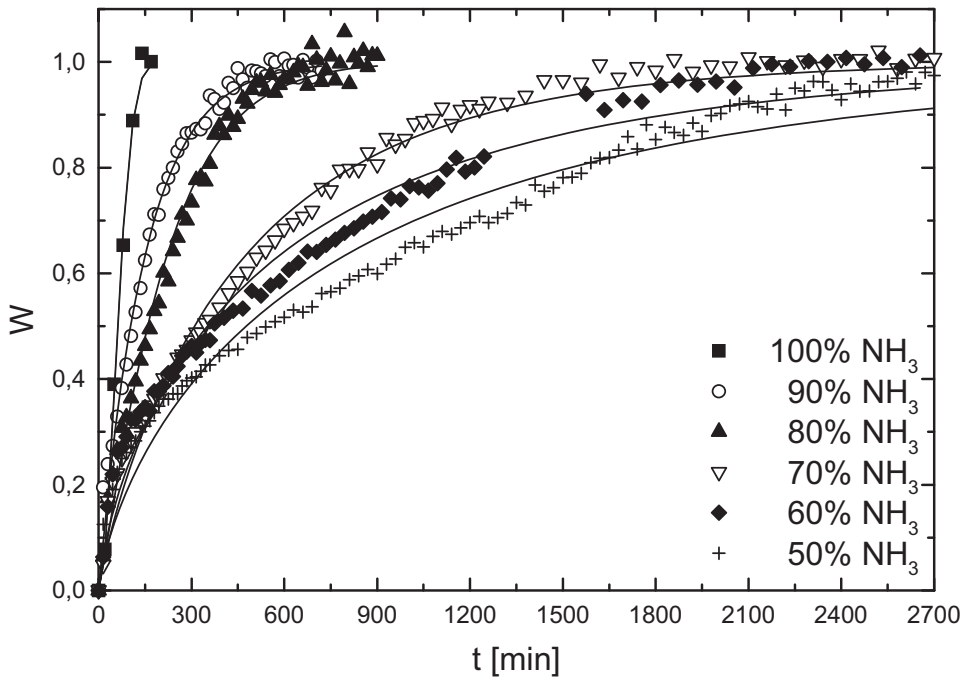


Abbildung 10.19: Bildungskinetik von Eisennitriden nach Avrami (siehe Text)

Aus den theoretischen Fit-Kurven konnten die beiden Parameter τ und n für den Avrami-Ansatz unter unterschiedlichen Nitridierungsbedingungen ermittelt werden. Die so bestimmten Parameter für 550°C sind in Tabelle 10.4 dargestellt:

Tabelle 10.4: Avrami-Parameter der Nitridierung bei 550°C

NH ₃ in H ₂ [%]	50	60	70	80	90	100
r _N [atm ^{-1/2}]	1,41	2,37	4,26	8,94	28,46	∞
τ [min]	790	581	472	219	149	74
n	0,72	0,72	0,86	1,12	0,99	1,96
Phase	γ'-Fe ₄ N	γ'-Fe ₄ N	γ'-Fe ₄ N/ ε-Fe _{3±x} N	ε-Fe _{3±x} N	ε-Fe _{3±x} N	ζ-Fe ₂ N

Die Steigung der Fitkurve wird durch den Parameter n beeinflusst. Er erlaubt Aussagen über Einzelheiten der Bildungsreaktion; so kann je nach Art des Produktwachstums der Avrami-Exponent n Werte im Bereich von 0,5 bis 4 annehmen (Christian 1965, 1975). Der Exponent n kann als Funktion der Dimensionalität d_w des Wachstums ausgedrückt werden.

Bei konstantem Keimwachstum (im Verlauf der Reaktion werden immer neue Keime gebildet) sind zwei Fälle zu unterscheiden: i) Bei der Bildungsreaktion mit diffusionskontrolliertem Wachstum ergibt sich $n = d_w/2 + 1$; ii) bei der Bildungsreaktion mit grenzflächenkontrolliertem Wachstum gilt $n = d_w + 1$ (Burke 1965; Schmalzried 1995; Pradell et al. 1998). Werden hingegen nur zu Beginn der Reaktion Keime gebildet, die im weiteren Verlauf anwachsen, so ergibt sich $n = d_w/2$ bzw. $n = d_w$.

Im vorliegenden Fall allerdings ist eine genauere Zuordnung nicht eindeutig zu treffen. Die ermittelten Werte für n liegen im Bereich von 0,7 bis 2. Allerdings lassen sich über diese Werte von n Unterschiede in der Kinetik feststellen. Während bei der Bildung von γ' -Fe₄N ein Wert für n von etwa 0,72 vorliegt, liegt dieser bei der Bildung von ϵ -Fe_{3±x}N bei etwa 1. Im Fall der Bildung eines zweiphasigen Gemischs von γ' -Fe₄N und ϵ -Fe_{3±x}N wird $n \cong 0,86$ gefunden, was dazu passend in etwa den Mittelwert darstellt. Die Mössbauer-Spektren lassen vermuten, dass beide Phasen nebeneinander im Verhältnis von etwa 1:1 vorliegen. Wahrscheinlich ist hier die Reaktionszeit für die vollständige Einstellung des Gleichgewichts (Bildung von reinem ϵ -Fe_{3±x}N) nicht ausreichend gewesen. Für die Bildung des ζ -Fe₂N wurde ein n von ca. 2 ermittelt.

Ferner ist es möglich, dass sich der Avrami-Exponent während der Reaktion verändert, was wiederum für die weitere Auswertung zu berücksichtigen wäre (Pradell et al. 1998). Die Probleme mit der Anpassung an die experimentellen Daten, speziell für geringe Nitridier-Potenziale, führen allerdings dazu, dass ein weiteres Fit-Modell an diesem System getestet wurde.

Die zweite verwendete Fit-Strategie zur Beschreibung der Nitridierungskinetik von Eisen beruht auf dem Modell des parabolischen Wachstums. Dieses Modell wurde bereits von Somers und Mittemeijer 1995 im Fall geringer Nitridier-Potenziale und der fast ausschließlichen Bildung von γ' -Fe₄N angewendet. Für dünne Eisenfolien, die beidseitig mit Reaktionsgas umspült sind, ist der Umsatz gegeben durch:

$$W = \frac{2\sqrt{2k_p}}{d} \sqrt{t} \quad (10-13)$$

mit k_p als parabolischer Wachstumskonstante und d als Schichtdicke der Eisenfolie (in diesem Fall $25 \mu\text{m}$). Abbildung 10.20 zeigt die experimentellen Daten, dargestellt als quadratischer Umsatz W^2 gegen die Zeit t . Es wurden für die Anpassung der Daten nur die Bereiche berücksichtigt, in denen der Kurvenverlauf in der Auftragung W^2 gegen t im Wesentlichen als linear zu beschreiben ist ($0,1 \leq W^2 \leq 0,9$); zum Ende der Reaktion findet nur ein „Auslaufen“ auf vollständigen Umsatz statt, was durch parabolische Kinetiken nie gut zu beschreiben ist.

Es ist gut zu erkennen, dass sich die gemessenen Daten, unabhängig von der Höhe des Nitridier-Potenzials, so sehr gut anpassen lassen. Nach dieser Fit-Strategie sind ebenfalls deutliche Unterschiede in der Kinetik zu beobachten: die sehr schnelle Bildung von ζ - Fe_2N , die schnelle Bildung von ε - Fe_{3+x}N , sowie die langsamere Bildung von γ' - Fe_4N . Aufgrund der eindeutig besseren Anpassung an die experimentellen Daten ist der Ansatz nach parabolischem Wachstum dem Avrami-Ansatz bei der Auswertung der Kinetik vorzuziehen.

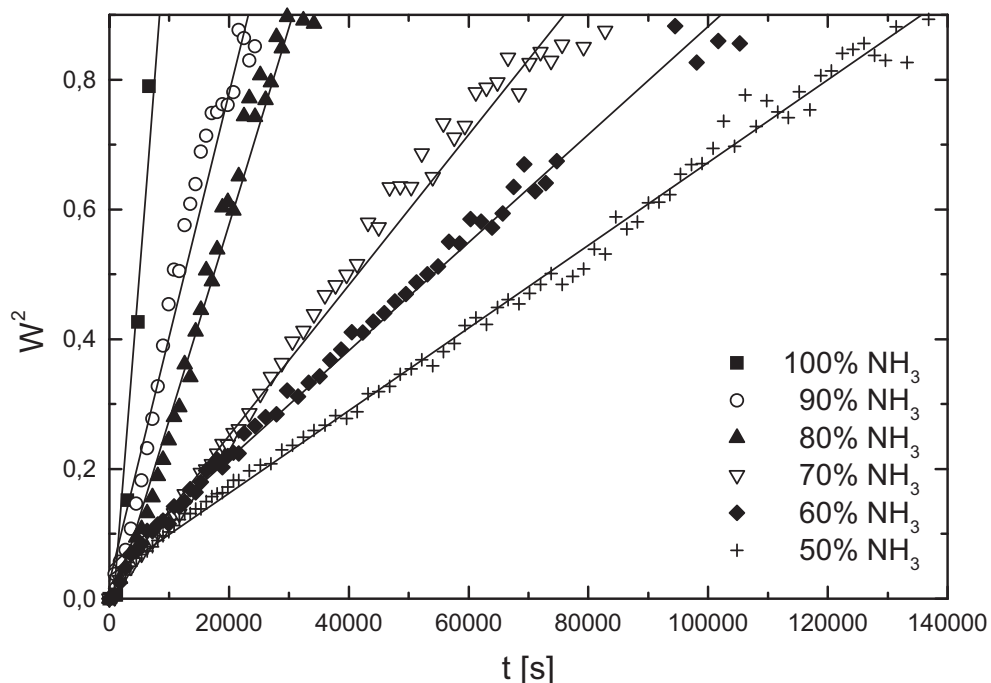


Abbildung 10.20: Bildungskinetik von Eisennitriden (parabolisches Wachstum)

Tabelle 10.5 zeigt die Parameter dieser Art der Anpassung für die Nitridierung bei 550°C. Mit zunehmender Bildung von Eisenphasen mit hohem relativem Stickstoff-Anteil steigt k_p deutlich an, die Unterschiede in der Bildungskinetik sind gut zu erkennen.

Tabelle 10.5: Parameter nach dem parabolischen Wachstum bei 550°C mit k_p als effektiver parabolischer Geschwindigkeitskonstante

NH ₃ in H ₂ [%]	50	60	70	80	90	100
r_N [atm ^{-1/2}]	1,41	2,37	4,26	8,94	28,46	∞
k_p [cm ² /s]	$4,98 \cdot 10^{-12}$	$6,51 \cdot 10^{-12}$	$9,05 \cdot 10^{-12}$	$2,36 \cdot 10^{-11}$	$2,94 \cdot 10^{-11}$	$9,19 \cdot 10^{-11}$
Phase	γ' -Fe ₄ N	γ' -Fe ₄ N	γ' -Fe ₄ N/ ϵ -Fe _{3±x} N	ϵ -Fe _{3±x} N	ϵ -Fe _{3±x} N	ζ -Fe ₂ N

Im Folgenden soll eine kurze Ableitung des parabolischen Wachstumsgesetzes für den Fall der Bildung von γ' -Fe₄N (Abbildung 10.21) gegeben werden.

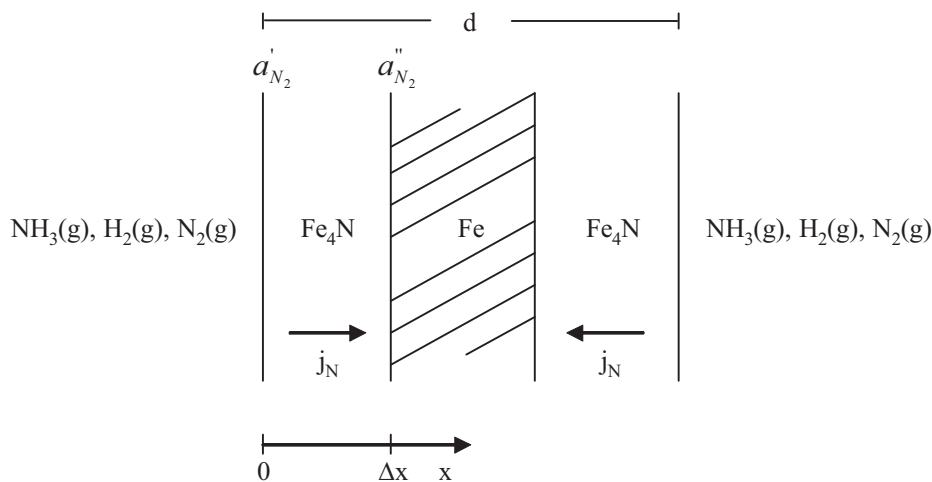


Abbildung 10.21: Reagierende Eisenfolie, die mit NH₃/H₂ umspült wird (Bildung von Fe₄N)

An der Nitrid/Eisen-Phasengrenze führt der Fluss der Stickstoffkomponente

$$j_N = \frac{1}{A} \frac{dn_N}{dt} = -\frac{D_N c_N}{RT} \nabla \mu_N \quad (10-14)$$

zur zeitlichen Änderung des gebildeten Produktvolumens V_p und der dazugehörigen Schichtdicke Δx :

$$\frac{dV_p}{dt} = V_m \frac{dn_p}{dt} = A \frac{d\Delta x}{dt} \quad (10-15)$$

Da aus 1 Mol herangeführtem Stickstoff an der Phasengrenze Nitrid/Eisen 1 Mol Produkt gebildet wird, gilt:

$$\frac{dn_p}{dt} = \frac{dn_N}{dt} \quad (10-16)$$

Aus den Gleichungen (10-14) bis (10-16) ergibt sich daher der folgende Zusammenhang:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -V_m \frac{D_N c_N}{RT} \nabla \mu_N \quad (10-17)$$

Im Fall der Bildung von Fe₄N gilt c_N = 1/V_m. Wegen des Gleichgewichts N₂ ⇌ 2 N gilt zudem

$$2\nabla \mu_N = \nabla \mu_{N_2}, \quad (10-18)$$

so dass sich

$$\frac{d\Delta x}{dt} = -\frac{D_N}{2RT} \nabla \mu_{N_2} \quad (10-19)$$

ergibt. Daraus folgt schließlich:

$$\int_0^{\Delta x} \int_0^{\Delta x} dx d\Delta x = -\frac{1}{2} \int_{a'}^a \int_0^t \frac{D_N}{RT} d\mu_{N_2} dt \quad (10-20)$$

Hier ist a' die N₂-Aktivität an der Gas/Nitrid-Phasengrenze und a'' die an der Phasengrenze Nitrid/Eisen. Nach Integration und unter Verwendung von

$$d\mu_{N_2} = d(\mu_{N_2}^0 + RT \ln a_{N_2}) = RT d \ln a_{N_2} \quad (10-21)$$

ergibt sich ein parabolisches Zeitgesetz:

$$\Delta x^2 = \left(\int_{a''}^{a'} D_N d \ln a_{N_2} \right) \cdot t \quad (10-22)$$

Durch Vergleich von (10-22) mit

$$\Delta x^2 = 2k_p t \quad (10-23)$$

folgt die parabolische Wachstumskonstante zu:

$$k_p = \frac{1}{2} \int_a^{a'} D_N d \ln a_{N_2} \quad (10-24)$$

Für die weitere Betrachtung wurden drei Fälle diskutiert:

a) Für den Fall eines konstanten Diffusionskoeffizienten erhält man:

$$k_p = \frac{1}{2} D_N \ln \left(\frac{a'_{N_2}}{a''_{N_2}} \right) \quad (10-25)$$

Der Aktivitätsquotient kann dann ausgehend vom Gleichgewicht an der Phasengrenze Gas/Nitrid



sowie dem an der Phasengrenze Nitrid/Eisen



unter Verwendung thermodynamischer Daten (Barin 1995) berechnet werden. Für 550°C erhält man für 50% NH₃ in H₂ $a'_{N_2} = p'_{N_2}/p^0 = 1,579 \cdot 10^5$ (10-26) bzw. $a''_{N_2} = p''_{N_2}/p^0 = 4162$ (10-27), so dass sich der folgende Zusammenhang ergibt:

$$D_N \cong 0,5 k_p \quad (10-28)$$

b) Nimmt man Leerstellendiffusion an, so ist der Diffusionskoeffizient nicht unabhängig von a_{N_2} . Es gilt:

$$D_N = D_V [V_N] \quad \text{mit} \quad [V_N] = konst \cdot a_{N_2}^m \quad (10-29a/10-29b)$$

mit m als für die Defektstruktur des Materials charakteristischer Parameter. Für die parabolische Wachstumskonstante gilt dann nach (10-24):

$$k_p = \frac{konst \cdot D_V}{2} \int_{a_{N_2}''}^{a_{N_2}' } a_{N_2}^m d \ln a_{N_2} = \frac{konst \cdot D_V}{2} \int_{a_{N_2}''}^{a_{N_2}' } a_{N_2}^{m-1} da_{N_2} \quad (10-30)$$

Nach Integration in den Grenzen von ' bis '' ergibt sich:

$$k_p = \frac{konst \cdot D_V}{2m} \left[(a_{N_2}')^m - (a_{N_2}'')^m \right] \quad (10-31)$$

Betrachtet man den Stickstoffeinbau⁶

$$\frac{1}{2} N_2 + V_N = N_N \quad \text{mit} \quad K = \frac{1}{[V_N] \cdot a_{N_2}^{1/2}} \quad (10-32/10-33)$$

so findet man für die Leerstellenkonzentration:

$$[V_N] = konst \cdot a_{N_2}^{-1/2} \quad (10-34)$$

⁶ unter der vereinfachenden Annahme von neutralen Leerstellen, da über die Punktdefektstruktur von Fe₄N nichts bekannt ist

Wegen $(a_{N_2})'' \ll (a_{N_2})'$ folgt daher für $m \cong -1/2$:

$$k_p = konst \cdot D_V \cdot (a_{N_2}^{-1/2})'' = D_N'' \quad (10-35)$$

D.h., die parabolische Wachstumskonstante und der Diffusionskoeffizient von Stickstoff sind für $m \cong -1/2$ zahlenmäßig identisch.

c) Für den Fall der Zwischengitterdiffusion gilt $m = 1/2$ und

$$k_p = \frac{1}{2m} D_N' = D_N' \quad (10-36)$$

Tabelle 10.6 zeigt den Vergleich der ermittelten Daten mit N-Tracerdiffusionskoeffizienten von Mittemeijer, Somers 1999.

Tabelle 10.6: Vergleich der ermittelten Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten

NH ₃ in H ₂ [%]	r _N [atm ^{-1/2}]	k _p [cm ² /s]	Konstanter Diffusionskoeffizient D _N ≅ 0,5 k _p [cm ² /s]	D _N ≅ k _p [cm ² /s] (m = ± 1/2)	Mittemeijer/ Somers 1999 [cm ² /s]
50 (Fe ₄ N)	1,41	4,98·10 ⁻¹²	2,49·10 ⁻¹²	4,98·10 ⁻¹²	5,95·10 ⁻¹²
60 (Fe ₄ N)	2,37	6,51·10 ⁻¹²	3,26·10 ⁻¹²	6,51·10 ⁻¹²	
70 (Fe ₄ N/Fe _{3±x} N)	4,26	9,05·10 ⁻¹²	4,53·10 ⁻¹²	9,05·10 ⁻¹²	-
80 (Fe _{3±x} N)	8,94	2,36·10 ⁻¹¹	1,18·10 ⁻¹¹	2,36·10 ⁻¹¹	2,11·10 ⁻¹¹
90 (Fe _{3±x} N)	28,46	2,94·10 ⁻¹¹	1,47·10 ⁻¹¹	2,94·10 ⁻¹¹	
100 (Fe ₂ N)	∞	9,19·10 ⁻¹¹	4,60·10 ⁻¹¹	9,19·10 ⁻¹¹	-

Die positive Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_p von r_N ist ein starker Hinweis auf das Vorliegen eines Zwischengittermechanismus für die Wanderung des Stickstoffs in den Nitriden (wie in reinem Eisen). Die aus den parabolischen Wachstumskonstanten ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigen darüber hinaus sehr gute Übereinstimmung mit den Diffusionskoeffizienten aus der Literatur (Mittemeijer, Somers 1999).

Ausgehend von der beobachteten Bildungskinetik soll im Folgenden diskutiert werden, unter welchen Bedingungen und Mechanismen die unterschiedlichen Phasen entstehen. Aus der Literatur entnommene Daten für den Tracer-Diffusionskoeffizienten (Mittemeijer, Somers 1999) von Stickstoff lassen erste Rückschlüsse zu. Aufgrund des hohen Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in α -Eisen ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 550°C ; da Silva, McLellan 1976, Allnatt, Lidiard 1993) ist davon auszugehen, dass sich in den hier beschriebenen Experimenten die dünnen Eisenfolien ($d = 25 \mu\text{m}$) sehr schnell mit Stickstoff sättigen ($\sim 0,5 \text{ at.}\%$; Abbildung 10.1).

Bei der Bildung von γ' - Fe_4N (50-60% NH_3 in H_2) kommt es an der Oberfläche der Eisenfolie im Verlauf der Nitridierung vermutlich zur Ausbildung von „Inseln“ von γ' - Fe_4N . Mit zunehmender Reaktionszeit werden diese Inseln immer größer und bilden schließlich eine geschlossene Fe_4N -Schicht. Aufgrund des Reaktionsverlaufs (Abbildung 10.20) ist zu vermuten, dass die Schichtbildung nach einem parabolischen Wachstumsgesetz beschrieben werden kann. Zu Beginn der Reaktion, wenn noch keine abgeschlossene Nitridschicht gebildet ist, verläuft die Reaktion schneller, da der direkte Transport von aktivem Stickstoff an die Eisenoberfläche möglich ist. Nach vollständiger Schichtbildung von Fe_4N ist der N-Transport nur noch durch diese hindurch möglich. Aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in γ' - Fe_4N , $D_N(\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}, 550^\circ\text{C}) = 5,95 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ (Mittemeijer, Somers 1999), ist der Verlauf der Reaktion daher deutlich langsamer.

Bei erhöhtem Stickstoffpotenzial können weitere Eisennitride entstehen. Bei den Reaktionen von 70-90% NH_3 in H_2 wurde die Bildung von $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ beobachtet. Laut Analyse der Mössbauer-Spektren bei der Reaktion mit 70% NH_3 liegen jedoch γ' - Fe_4N und $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ nebeneinander vor, was ein Indiz dafür ist, dass sich kein vollständiges Gleichgewicht eingestellt hat. Auch diese Bildungskinetiken zeigen einen parabolischen Verlauf. Es ist davon auszugehen, dass sich auf einer Fe_4N -Schicht eine $\text{Fe}_{3\pm x}\text{N}$ -Schicht

bildet, durch die der aktive Stickstoff ebenfalls diffundieren muss. Der Tracer-Diffusionskoeffizient von Stickstoff in $\epsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ liegt bei $D_{\text{N}}(\epsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}, 550^\circ\text{C}) = 2,11 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, ist also etwa viermal größer als der von N in Fe_4N (bei 550°C). Aufgrund der schnelleren Kinetik ist zu vermuten, dass die Schicht von Fe_4N nur sehr dünn ist, und mit durch die $\text{Fe}_{3\pm x}\text{N}$ -Schicht antransportiertem Stickstoff sofort zu $\text{Fe}_{3\pm x}\text{N}$ weiter reagiert.

Unter Verwendung von reinem Ammoniak wurde Fe_2N hergestellt (die Existenz der Phase unter den Reaktionsbedingungen wurde bereits diskutiert). Auch hier wird von einem Schichtwachstum ausgegangen, wobei in diesem Fall eine Fe_2N -Schicht auf den weiteren, bereits gebildeten Schichten (s.o.) aufwächst (3-Schichten-Wachstum; Schmalzried 1981). Ausgehend von der sehr schnellen Reaktion ist folgerichtig die Dicke der Fe_4N - bzw. $\text{Fe}_{3\pm x}\text{N}$ -Schichten sehr gering.

Zu Beginn der Reaktion, bis zu einem Umsatz von $W \cong 0,2$, verläuft die Bildung von Fe_4N schneller als gemäß der parabolischen Kinetik zu erwarten wäre. Dies ist damit zu erklären, dass das gebildete Nitrid zu Beginn der Reaktion nur zu einer Teilbedeckung der Oberfläche führt und so in der Eisenmatrix gelöster Stickstoff sehr schnell heran geführt werden kann ($D_{\text{N}}(\text{Fe}) \cong 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 550°C). Erst wenn sich eine geschlossene Nitridschicht gebildet hat, oberhalb dieses Umsatzes, erfolgt parabolisches Wachstum. Aus dem Umsatzverlauf und der Foliendicke von $25 \mu\text{m}$ kann eine Dicke der Nitridschicht zu Beginn des parabolischen Wachstums von $2 - 3 \mu\text{m}$ auf jeder Seite abgeschätzt werden.

10.4 Fazit

Es wurden drei unterschiedliche Eisennitride ($\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ und $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$) in-situ in einer eigens konstruierten Mössbauerzelle für korrosive Gase mit NH_3/H_2 -Gemischen synthetisiert. Mössbauer-Spektren wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen aufgenommen und den entsprechenden Eisennitriden zugeordnet. Fe_4N wies hier eine Besonderheit auf, da bei Raumtemperatur, trotz nur zweier kristallographisch unterschiedlicher Plätze, drei verschiedene Eisensubspektren beobachtet wurden. Dies wird dadurch erklärt, dass eine der kristallographischen Lagen aus zwei spektroskopisch nicht äquivalenten Plätzen besteht, die durch verschiedene Orientierungen von Magnetisierung

und elektrischem Feldgradienten entstehen. Im Gegensatz zum γ' -Fe₄N und ϵ -Fe_{3±x}N ist ζ -Fe₂N bei Raumtemperatur nicht ferromagnetisch.

Die gemessenen Hochtemperatur-Spektren weisen keine magnetischen Aufspaltungen mehr auf. Eine Differenzierung der einzelnen Eisennitride gelang hier ebenfalls, allerdings erweist sich aufgrund ähnlicher Spektrenform die Zuordnung als schwieriger (speziell bei der Unterscheidung von ϵ -Fe_{3±x}N und ζ -Fe₂N). Bei sehr hoher Stickstoffaktivität (100% NH₃) wird ausschließlich ζ -Fe₂N gebildet, bei einem Anteil von 80-90% NH₃ in H₂ ϵ -Fe_{3±x}N. Unter moderateren Bedingungen (50-60% NH₃ in H₂) wird nur die Bildung von γ' -Fe₄N beobachtet.

Während der Nitridierung wurde die Bildungskinetik in-situ mittels Mössbauer-Spektroskopie verfolgt. Aus den gemessenen Daten konnte der Verlauf der Kinetik in Abhängigkeit vom Nitridier-Potenzial r_N dargestellt werden. Der Verlauf der Kinetik ließ sich grob unterteilen: i) die sehr schnelle Bildung von Fe₂N; ii) die schnelle Bildung von Fe_{3±x}N; sowie iii) die langsamere Bildung von Fe₄N. Mit zwei unterschiedlichen Ansätzen (Avrami, parabolisches Wachstum) wurde versucht, die Kinetik zu beschreiben. Während jedoch der Avrami-Ansatz nur für sehr hohe Nitridier-Potenziale zufrieden stellende Ergebnisse lieferte, beschreibt das parabolische Wachstum den Verlauf aller beobachteten Reaktionen sehr gut. Bei der Nitridierung werden, je nach Höhe des Nitridier-Potenzials, unterschiedliche Nitrid-Schichten gebildet, die den parabolischen Verlauf der Kinetik erklären.

Durch Aufstellen und Lösen der Diffusionsgleichungen war es möglich, auf die Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in die unterschiedlichen Phasen zurück zu schließen. Die Übereinstimmung mit Literaturdaten zur Stickstoffdiffusion ist sehr gut.

11 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Ergebnisse von in-situ Mössbauer-Experimenten an zahlreichen Funktionsmaterialien mit perowskit- und mullitähnlicher Struktur vorgestellt und diskutiert. Das wesentliche Augenmerk lag dabei auf der Untersuchung der Reaktivität und der Stabilität der einzelnen Materialien. Dazu wurden Temperaturen von bis zu 1000°C verwendet und die Partialdrücke der umgebenden Gasatmosphären in weiten Bereichen variiert.

Viele der untersuchten Oxide mit Perowskit-Struktur verhielten sich ähnlich, teilweise wurden jedoch signifikante, eventuell technisch bedeutende Unterschiede gefunden. Ausgehend vom $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$ ist festzustellen, dass die Substitution von Strontium durch Lanthan dazu führt, dass der Übergang von einer kubischen Perowskit-Struktur in eine Brownmillerit-Struktur erschwert wird; mit zunehmendem Lanthananteil in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$ wird dieser Effekt deutlicher. Die ionische Leitfähigkeit des Materials sollte dadurch positiv beeinflusst werden. Die Substitution von Eisen durch Cobalt hat zur Folge, dass sich mit zunehmendem Cobaltanteil in $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$ der Existenzbereich der Brownmillerit-Phase zu tieferen Temperaturen hin verschiebt. Das Ausmaß dieses Effekts kann mehr als 100 K betragen, wodurch niedrigere Betriebstemperaturen ermöglicht werden, was sich in der technischen Anwendung materialschonend und kostensenkend auswirkt (Elektroden in Brennstoffzellen, sauerstoffpermeable Membranen in Synthesereaktoren etc.).

Ausgehend von den gemessenen Spektren konnten für ausgewählte Verbindungen Phasendiagramme in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck erstellt werden. Eindeutige Trends bei Einbau von Chrom und Cobalt in Verbindungen des Typs $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_{3-\Delta}$ konnten nicht beobachtet werden. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die kombinierte Substitution von Strontium durch Lanthan, sowie von Eisen durch Cobalt zu Verbindungen des Typs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\Delta}$, einen positiven Einfluss auf das Materialverhalten haben sollte. Dies gilt insbesondere für die Stabilität und die ionische Leitfähigkeit.

Die Untersuchungen im mullitähnlichen System $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ lieferten Ergebnisse hinsichtlich der Verteilung der Eisen-Ionen auf Oktaeder- und Tetraederplätze. Mit zunehmendem Galliumanteil bevorzugen die Eisenionen die oktaedrische Koordination. Die Platzverteilung ist bis 700°C nahezu temperaturunabhängig. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird eine Zersetzung der Materialien beobachtet.

Für das System Fe-N gelang es erstmals, gut aufgelöste Mössbauer-Spektren bei hohen Temperaturen aufzunehmen und mit den Ergebnissen bei Raumtemperatur in Einklang zu bringen. Mittels der Mössbauer-Spektroskopie war es im Fall des Fe_4N möglich, zwei kristallographisch äquivalente Plätze, aufgrund ihrer unterschiedlichen Ausrichtung der elektrischen Feldgradienten zur Magnetisierung, zu unterscheiden. Zeitabhängige Mössbauer-Untersuchungen ermöglichten die Beobachtung und Auswertung der Bildungskinetik unterschiedlicher Eisennitride. Je nach Größe des Nitridier-Potenzials r_{N} werden $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$, $\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}$ und $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ gebildet, wobei gilt: $k_{\text{p}}(\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}) < k_{\text{p}}(\varepsilon\text{-Fe}_{3\pm x}\text{N}) \ll k_{\text{p}}(\zeta\text{-Fe}_2\text{N})$. Unter Zugrundelegung von parabolischem Wachstum konnten Diffusionskoeffizienten für Stickstoff berechnet werden, die in guter Übereinstimmung mit der Literatur stehen. Die Mössbauer-Spektroskopie zeigte sich als sehr geeignet, die Nitridierungsreaktion in-situ zu verfolgen.

12 Literatur

Allnatt, A.R.; Lidiard, A.B. (1993) *Atomic Transport in Solids*, Cambridge University Press : Cambridge, 274.

Avrami, M. (1939) *J. Chem. Phys.* **7**, 1103.

Avrami, M. (1940) *J. Chem. Phys.* **8**, 212.

Avrami, M. (1941) *J. Chem. Phys.* **9**, 177.

Bainbridge, J.; Channing, D.A.; Whitlow, W.H.; Pendlebury, R.E. (1973) *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1579.

Balachandran, U.; Dusek, J.T.; Maiya, P.S.; Ma, B.; Mievielle, R.L.; Kleefisch, M.S.; Udovich, C.A. (1997) *Catalysis Today* **36**, 265.

Balachandran, U.; Ma, B.; Maiya, P.S.; Mieville, R.L.; Dusek, J.T.; Picciolo, J.J.; Guan, J.; Dorris, S.E.; Liu, M. (1998) *Solid State Ionics* **108**, 363.

Barb, D. (1980) *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie*, Akademie-Verlag: Berlin.

Barin, I. (1995) *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3rd Edition, VCH: Weinheim.

Bartels, O.; Becker, K.D.; Bucher, E.; Sitte, W. (2006) *Solid State Ionics*, **177**, 1677, doi:10.1016/j.ssi.2006.03.042.

Battle, P.D.; Gibb, T.C.; Lightfoot, P. (1988a) *J. Solid State Chem.* **76**, 334.

Battle, P.D.; Gibb, T.C.; Steel, A.T. (1988b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 83.

Battle, P.D.; Gibb, T.C.; Lightfoot, P. (1990) *J. Solid State Chem.* **84**, 237.

Becerro, A.I.; McCammon, C.; Langenhorst, F.; Seifert, F.; Angel, R. (1999) *Phase Transitions* **69**, 133.

Becerro, A.I.; Langenhorst, F.; Angel, R.J.; Marion, S.; McCammon, C.A.; Seifert, F. (2000a) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3933.

Becerro, A.I.; Seifert, F.; Angel, R.J.; Ríos, S.; McCammon, C. (2000b) *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3661.

Becker, K.D.; Mack, D.E.; Wissmann, S. (2000) *Solid State Ionics* **135**, 625.

Becker, K.D.; Kniep, B.; Constantinescu, A.; Niemeier, D. (2003) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1795.

Beran, A.; Voll, D.; Lengauer, C.; Schneider, H. (2001) *Eur. J. Mineral.* **13**, 591.

Bokov, V.A.; Novikov, G.V.; Trukhtanov, V.A.; Yushchuk, S.I. (1970) *Sov. Phys. – Solid State* **11**, 2324.

Bokov, V.A.; Yushchuk, S.I.; Popov, G.V.; Parfenova, N.N.; Tutov, A.G. (1971) *Sov. Phys. – Solid State* **13**, 1333.

Bokov, V.A.; Kamzin, A.S.; Karapet'yan, G.Ya. (1973) *Sov. Phys. – Solid State* **14**, 2168.

Borchardt-Ott, W. (2002) *Kristallographie*, 6. Auflage, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York, 283.

Bouwmeester, H.J.M.; Kruidhof, H.; v. Doorn, R.H.E.; Burggraaf, A.J. (1993) *Solid State Ionics* **63-65**, 816.

Bouwmeester, H.J.M. (2003) *Catalysis Today* **82**, 141.

Burke, J. (1965) *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*, Pergamon Press: Oxford.

Carey Lea, M. (1882) *Phil. Mag.* **34**, 46.

Chakravarty, A.S. (1980) *Introduction to the Magnetic Properties of Solids*, John Wiley & Sons: New York, 444.

Chick, L.A.; Pederson, L.R.; Maupin, G.D., Bates, J.L.; Thomas L.E.; Exarhos, G.J. (1990) *Mater. Lett.* **10**, 6.

Christian, J.W. (1965) in: *Physical Metallurgy* (Ed. Cahn, R.W.), North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 486.

Christian, J.W. (1975) *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 2nd Edition, Part I, Pergamon Press: Oxford, 542.

Clauser, M.J. (1970) *Solid State Commun.* **8**, 781.

da Silva, J.R.G.; McLellan, R.B. (1976) *Mater. Sci. Eng.* **26**, 83.

Dickson, D.P.E.; Berry, F.J. (1986) *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press: Cambridge.

Dunyushkina, L.A.; Demin, A.K.; Zhuravlev, B.V. (1999) *Solid State Ionics* **116**, 85.

Eckert, H. (1987) in: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. **2**; (Long, G.J.; Ed.) Plenum Press: New York, 125.

Eibschütz, M.; Shtrikman, S.; Treves, D. (1967) *Phys. Rev.* **156**, 562.

Eickel, K.H.; Pitsch, W. (1970) *Phys. Stat. Sol.* **39**, 121.

Figueiredo, F.M.; Waerenborgh, J.; Kharton, V.V.; Näfe, H.; Frade, J.R. (2003) *Solid State Ionics* **156**, 371.

Figueiredo, F.M.; Kharton, V.V.; Viskup, A.P.; Frade, J.R. (2004) *J. Membr. Sci.* **236**, 73.

Fournes, L.; Potin, Y.; Grenier, J.C.; Hagenmuller, P. (1989) *Rev. Phys. Appl.* **24**, 463.

Gibb, T.C. (1985) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1455.

Gibb, T.C.; Battle, P.D. (1987a) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 667.

Gibb, T.C.; Battle, P.D.; Steel, A.T. (1987b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2359.

Gonser, U. (1975) in: *Topics in Applied Physics Vol. 5: Mössbauer Spectroscopy* (Gonser U.; Ed.), Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.

Grabke, H.J. (1968a) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 533.

Grabke, H.J. (1968b) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 541.

Grabke, H.J. (1969) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 596.

Grenier, J.-C.; Schiffmacher, G.; Caro, P.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P. (1977) *J. Solid State Chem.* **20**, 365.

Grenier, J.-C.; Wattiaux, A.; Doumerc, J.-P.; Dordor, P.; Fournes, L.; Chaminade, J.-P.; Pouchard, M. (1992) *J. Solid State Chem.* **96**, 20.

Gütlich, P.; Link, R.; Trautwein, A. (1978) *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.

Gütlich, P.; Ksenofontov, V.; Reiman, S.; Waldeck, M.; Niewa, R.; Kniep, R. (2003) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1787.

Harrison, W.T.A.; Lee, T.H.; Yang, Y.L.; Scarfe, D.P.; Liu, L.M.; Jacobson, A.J. (1995) *Mat. Res. Bull.* **30**, No.5, 621.

Heinicke, G. (1984) *Tribochemistry*, Akademie Verlag: Berlin.

Hinomura, T.; Nasu, S. (1996) *Il Nuovo Cimento* **18D**, 253.

Hodges, J.P.; Short, S.; Jorgensen, J.D.; Xiong, X.; Dabrowski, B.; Mini, S.M.; Kimball, C.W. (2000) *J. Solid State Chem.* **151**, 190.

Hovmöller, S.; Zou, X.; Wang, D.N. (1988) *J. Solid State Chem.* **77**, 316.

Irvine, J.T.S.; Tao, S. (2003) *Nat. Mater.* **2**, 320.

Iwahara, H.; Esaka, T.; Mangahara, T. (1988) *J. Appl. Electrochem.* **18**, 173.

Jack, K.H. (1948) *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **195**, 34.

Jack, K.H. (1952) *Acta Cryst.* **5**, 404.

Jacobs, H.; Rechenbach, D.; Zachwieja, U. (1995a) *J. Alloys Compd.* **227**, 10.

Jacobs, H.; Rechenbach, D.; Zachwieja, U. (1995b) *Härterei-Tech. Mitt.* **50**, 205.

Jacobs, H.; Rechenbach, D. (1996) *J. Alloys Compd.* **235**, 15.

Jacobson, A.J.; Qiu, L.; Lee, T.H.; Liu, L.-M.; Yang, Y.L. (1995) *Solid State Ionics* **76**, 321.

Johnson, W.A.; Mehl, R.F. (1939) *Transactions of the Am. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers* **135**, 416.

Kharton, V.V.; Patrakeevev, M.V.; Leonidov, I.A.; Kozhevnikov, V.L. (2004) *Solid State Sci.* **6**, 907.

Kim, K.-J.; Sumiyama, K.; Onodera, H.; Suzuki, K. (1994) *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6539.

Kindermann, L.; Hilpert, K. Nickel, H. (1997) *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-3382.

Kipp, S.; Šepelak, V. Becker, K.D. (2005) *Chem. Unserer Zeit* **39**, 384.

Kolmogorov, A.N. (1937) *Isv. Acad. Nauk USSR, Ser. Math.* **3**, 355.

Kozhevnikov, V.L.; Leonidov, I.A., Patrakeeve, M.V.; Mitberg, E.B.; Poepelmeier, K.R. (2000) *J. Solid State Chem.* **158**, 320.

Kozhevnikov, V.L.; Leonidov, I.A.; Patrakeeve, M.V.; Mitberg, E.B.; Poepelmeier, K.R. (2001) *Solid State Ionics* **144**, 361.

Kozhevnikov, V.L.; Patrakeeve, M.V.; Bahteeva, J.A.; Mitberg, E.B.; Leonidov, I.A.; Poepelmeier, K.R. (2003) *J. Solid State Chem.* **172**, 219.

Kubaschewski, O. (1982) *Iron Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag: Berlin, 67.

Kuhnen, C.A.; de Figueiredo, R.S.; Drago, V.; da Silva, E.Z. (1992) *J. Magn. Magn. Mater.* **111**, 95.

Le Caër, G.; Delcroix, P.; Bégin-Colin, S.; Ziller, T. (2002) *Hyperfine Interact.* **141/142**, 63.

Lehrer, E. (1930) *Z. Elektrochem. angew. phys. Chem.* **36**, 383.

Levin, E.M.; Robbins, C.R.; McMurdie, H.F. (1985) *Phase Diagrams for Ceramists* (Reser, M.K.; Ed.), The American Ceramic Society: Ohio, 53.

Lo, C.; Krishnaswamy, S.V.; Messier, R.; Rao, K.R.P.M.; Mulay, L.N. (1981) *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (2), 313.

Maksimov, Yu.V.; Suzdalev, I.P.; Kushnerev, M.Ya.; Arents, R.A. (1974) *Phys. Metals. Metallography* **37**, Nr.2, 36.

Marezio, M.; Dernier, P.D. (1971) *Mat. Res. Bull.* **6**, 23.

McCammon, C.A.; Becerro, A.I.; Langenhorst, F.; Angel, R.J.; Marion, S.; Seifert, F. (2000) *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2969.

Menil, F. (1985) *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 763.

Mittemeijer, E.J.; Somers, M.A. (1999) in *Proc. of the 10th Congress of IFHT* (Eds.: Bell, T. and Mittemeijer, E.J.), Institute of Materials: London, 83.

Mizusaki, J.; Yoshihiro, M.; Yamauchi, S.; Fueki, K. (1985) *J. Solid State Chem.* **58**, 257.

Mizusaki, J.; Okayasu, M.; Yamauchi, S.; Fueki, K. (1992) *J. Solid State Chem.* **99**, 166.

Morrish, A.H. (1965) *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons: New York, 261.

Mössbauer, R.L. (1958) *Zeitschrift für Physik* **151**, 124.

Mössbauer, R.L. (1962) *Science* **137**, 731.

Navrotsky, A.; O'Neill H.St.C. (1983) *Amer. Miner.* **68**, 181.

Nozik, A.J.; Wood, J.C. Jr.; Haacke, G. (1969) *Solid State Commun.* **7**, 1677.

Ostwald, W. (1919) in: *Handbuch der Allgemeinen Chemie*, Band **1**, Akademische Verlagsanstalt mbH: Leipzig, 70.

Pechini, M.P. (1967) U.S. Pat. No. 3 330 697, July 11, 1967.

Peters, H.; Möbius, H.-H. (1958) *Z. Phys. Chem.* **209**, 298.

Poghossian, A.S.; Abovian, H.V.; Avakian, P.B.; Mkrtchian, S.H.; Haroutunian, V.M. (1991) *Sens. Actuators B* **4**, 545.

Pradell, T.; Crespo, D.; Clavaguera, N.; Clavaguera-Mora, M.T. (1998) *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3833.

Prado, F.; Armstrong, T.; Caneiro, A.; Manthiram, A. (2001) *J. Electrochem. Soc.* **148**(4) J7.

Qi, Q.; O'Donnell, K.; Touchais, E.; Coey, J.M.D. (1994) *Hyperfine Interact.* **94**, 2067.

Rancourt, D.G.; Lagarec, K. (1998) *Recoil, Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows*, Version 1.2, Institute of Physics, University of Ottawa.

Rao, C.N.R.; Raveau, B. (1995) *Transition Metal Oxides*, VCH Publishers, Inc.: New York.

Rodríguez-Carvajal, J.; Vallet-Regí, M.; González-Calbet, J.M. (1989) *Mat. Res. Bull.* **24**, 423.

Schläfer, H.L.; Gliemann, G. (1980) *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, 2. Auflage, Akademische Verlagsanstalt: Wiesbaden.

Schmalzried, H. (1981) *Solid State Reactions*, Verlag Chemie: Weinheim, 112.

Schmalzried, H. (1995) *Chemical Kinetics of Solids*, VCH: Weinheim.

Schmidt, M. (2000) *Mat. Res. Bull.* **35**, 169.

Schmidt, M.; Campbell, S.J. (2001) *J. Solid State Chem.* **156**, 292.

Scorzelli, R.B.; Diao, X.G.; Rechenberg, H.R. (2000) *J. Magn. Magn. Mater.* **218**, 81.

Šepelak, V.; Steinike, U.; Uecker, D.C.; Wissmann, S.; Becker, K.D. (1998) *J. Solid State Chem.* **135**, 52.

Shannon, R.D. (1976) *Acta Cryst.* **A32**, 751.

Shirane, G.; Takei, W.J.; Ruby, S.L. (1962) *Phys. Rev.* **126**, 49.

Sitte, W.; Bucher, E. (2004a) *J. Electroceram.* **13**, 779.

Sitte, W.; Bucher, E. (2004b) *Solid State Ionics* **173**, 23.

Skinner, S.J. (2001) *Int. J. Inorg. Mat.* **3**, 113.

Skinner, J.; Kilner, J.A. (2003) *Materials Today* **6**, 30.

Somers, M.A.J.; Mittemeijer, E.J. (1991) *Berichtsband Nitrieren und Nitrocarburieren, AWT-Tagung Wärmebehandlung* (Hrsg. Mittemeijer, E.J.; Grosch, J.), 24.

Somers, M.A.J.; Mittemeijer, E.J. (1995) *Metall. Trans. A* **26A**, 57.

Somers, M.A.J.; Mittemeijer, E.J. (1997) *17th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings*, 321.

Stølen, S.; Grønvold, F.; Brinks, H.; Atake, T.; Mori, H. (1998) *J. Chem. Thermodyn.* **30**, 365.

Stølen, S.; Haavik, C.; Atake, T.; Kawaij, H. (2001) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3863.

Tai, L.-W.; Lessing, P.A. (1992a) *J. Mater. Res.* **7**, No.2, 502.

Tai, L.-W.; Lessing, P.A. (1992b) *J. Mater. Res.* **7**, No.2, 511.

Takano, M.; Okita, T.; Nakayama, N.; Bando, Y.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Goodenough, J.B. (1988) *J. Solid State Chem.* **73**, 140.

Takeda, Y.; Kanno, K.; Takada, T.; Yamamoto, O.; Takano, M.; Nakayama, N.; Bando, Y. (1986) *J. Solid State Chem.* **63**, 237.

van den Bossche, M. (2006) M. Sc. Thesis, University of Twente.

Waerenborgh, J.C.; Figueiredo, F.M.; Frade, J.R.; Colomer, M.T.; Jurado, J.R. (2001) *J. Phys.; Condens. Matter* **13**, 8171.

Wissmann, S.; Becker, K.D. (1996) *Solid State Ionics* **85**, 270.

Wong, S.S.; Park, T.-J.; Papaefthymiou, G.C.; Moodenbaugh, A.R.; Mao, Y. (2005) *J. Mater. Chem.* **15**, 2099.

Wriedt, H.A.; Gokcen, N.A.; R.H. Nafziger (1993) in: *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys* (Okamoto, H.; Ed.), ASM International, 222.

zur Loye, H.-C.; Giaquinta, D.M.; Papaefthymiou, G.C.; Davis, W.M. (1992) *J. Solid State Chem.* **99**, 120.

zur Loye, H.-C.; Giaquinta, D.M.; Papaefthymiou, G.C. (1995) *J. Solid State Chem.* **114**, 199.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Oliver Bartels
Geburtstag 08.03.1976
Geburtsort Braunschweig
Anschrift Fallersleber Str. 20
38100 Braunschweig
Familienstand ledig
Eltern Peter Bartels und Heidrun Bartels, geb. Heiligenstadt
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

08/1982 - 07/1986 Grundschule Bültenweg, Braunschweig
08/1986 - 06/1988 Orientierungsstufe Franzsches Feld, Braunschweig
08/1988 - 05/1995 Gymnasium Neue Oberschule, Braunschweig
30.05.1995 Abitur

Zivildienst

07/1995 – 07/1996 Krankenhaus Marienstift, Braunschweig

Studium

10/1996 - 02/2002 Studium der Chemie (Diplom) an der TU Braunschweig
16.02.1999 Vordiplom
08/2001 - 02/2002 Diplomarbeit zum Thema „Kinetische Untersuchungen von Eisen- und Zinn-Nitriden mittels Mössbauer-Spektroskopie“
04.02.2002 Diplom

Promotion

04/2002 - heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

Veröffentlichungen

Bartels, O., Constantinescu, A., Kniep, B., Becker, K.D. (2002) Mössbauer-Spektroskopie zur Untersuchung der Bildungskinetik von Eisennitriden und -carbiden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 2192.

