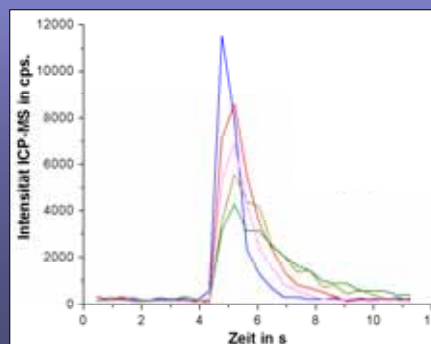
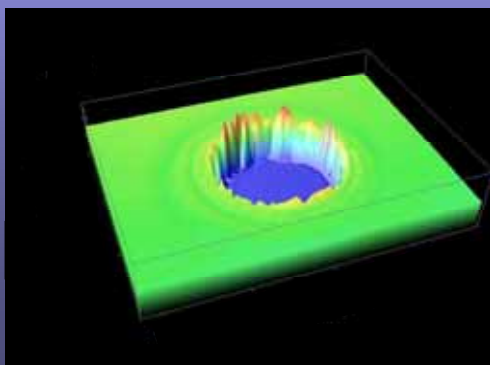
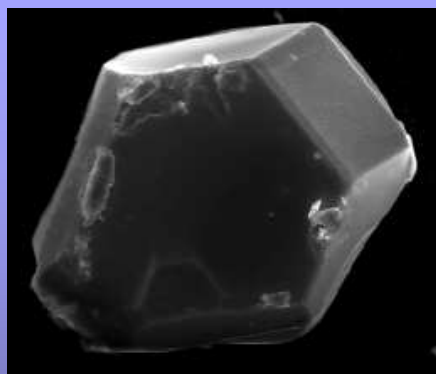
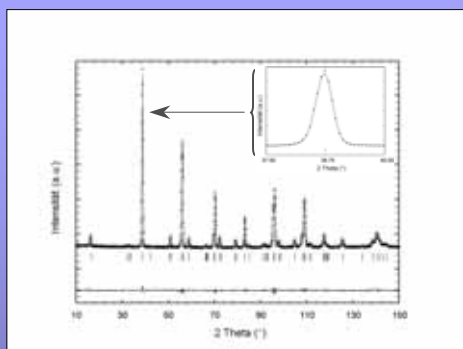

Intercalation von Stickstoff und Wasserstoff in Sr_2N sowie ortsabhängige Feststoffcharakterisierung mit Laserablation



Intercalation von Stickstoff und Wasserstoff in Sr_2N sowie
ortsabhängige Feststoffcharakterisierung mit Laserablation

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Naturwissenschaftler René Chemnitzer

geboren am 03.05.1977 in Zwickau

Gutachter:

Prof. Dr. R. Kniep (MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden)

Prof. Dr. M. Ruck (Technische Universität Dresden)

Prof. Dr. D. Günther (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich)

Eingereicht am: 12.12.2005

Tag der Verteidigung: 12.04.2006

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, 2006

Zugl.: (TU) Dresden, Univ., Diss., 2005

ISBN 3-86537-965-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006

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, 2006

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-965-6

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	8
2	Methoden	11
2.1	Synthese	11
2.1.1	Präparation der Ausgangsverbindungen	12
2.1.1.1	<i>Präparation von Sr_2N</i>	<i>13</i>
2.1.1.2	<i>Präparation von Ca_3N_2 und Ca_2N</i>	<i>13</i>
2.1.2	Intercalationsreaktionen	14
2.2	Identifizierung / Charakterisierung	17
2.2.1	Röntgenbeugung	17
2.2.1.1	<i>Pulverpräparate</i>	<i>17</i>
2.2.1.2	<i>Einkristalle</i>	<i>17</i>
2.2.2	Neutronenbeugung	18
2.2.3	Chemische Analyse	18
2.2.4	Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)	20
2.2.5	Dichtebestimmung	21
2.2.5.1	<i>Pyknometrie</i>	<i>21</i>
2.2.5.2	<i>Archimedisches Prinzip</i>	<i>21</i>
2.2.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	22
2.2.7	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)	22

3	Das System Strontium – Stickstoff – Wasserstoff	23
3.1	Stickstoffintercalation in Strontiumsubnitrid (Sr_2N)	23
3.1.1	Stand der Kenntnis und Ziele	24
3.1.2	Reaktionsbedingungen	27
3.1.2.1	<i>Synthese von Sr_2N - Einkristallen</i>	27
3.1.2.2	<i>Diskussion der Reaktionsbedingungen</i>	31
3.1.2.3	<i>Druck-Reaktionsexperimente zur Bildung von Sr_4N_3</i>	32
3.1.2.4	<i>Intercalation unter Bildung von SrN</i>	35
3.1.2.5	<i>Druck-Reaktionsexperimente zur Bildung von SrN_2</i>	37
3.1.2.6	<i>Deintercalation des Stickstoffs unter Rückbildung von Sr_2N</i>	39
3.1.3	Charakterisierung der Einkristalle	41
3.1.4	Ergebnisse und Diskussion	42
3.2	Reaktionen von Sr_2N mit Wasserstoff	49
3.2.1	Stand der Kenntnis und Ziele	49
3.2.2	Reaktionsbedingungen	50
3.2.3	Charakterisierung	51
3.2.3.1	<i>Strukturuntersuchungen</i>	51
3.2.3.2	<i>Chemische Analysen</i>	53
3.2.4	Ergebnisse und Diskussion	54
3.3	Zusammenfassung	58

4	Laserablation ICP-MS	60
4.1	Einleitung und Grundlagen	61
4.1.1	Laserablation	63
4.1.2	Transport	65
4.1.3	Anregung im induktiv gekoppelten Plasma (ICP)	65
4.1.4	Detektion im MS	66
4.2	Aufbau des Analysensystems	66
4.2.1	Laserablationssystem	67
4.2.2	Anregungsquelle ICP	70
4.2.3	ICP Emissionsspektrometer	71
4.2.4	ICP-Quadrupol Massenspektrometer	73
4.2.5	Ultraschallzerstäuber mit Membrandesolvator	76
4.2.6	Profilometer	77
4.3	Untersuchungen an Standardmaterialien	78
4.3.1	Untersuchungen mit der ICP OES	79
4.3.2	Charakterisierung des Analysensystems	81
4.3.2.1	<i>Kammerdesign</i>	82
4.3.2.2	<i>Position der Probe in der Ablationskammer</i>	83
4.3.2.3	<i>Transferleitung und Übergang zum ICP</i>	86
4.3.2.4	<i>Charakterisierung anhand der zertifizierten Silicatgläser NIST61X</i>	88
4.3.2.5	<i>Ablation von metallischen Standardreferenzmaterialien</i>	92

4.3.3	Quantifizierungsstrategien	94
4.3.3.1	<i>Kalibrierung mit internem Standard</i>	94
4.3.3.2	<i>Vollständige Quantifizierung ohne internen Standard</i>	96
4.3.3.3	<i>Lösungskalibrierung mit dem Ultraschallzerstäuber (USN)</i>	98
4.3.3.4	<i>Quantifizierung nach Bestimmung der ablatierten Masse</i>	100
4.3.4	Evaluierung der LA-ICP-MS	103
4.4	Analyse der Intercalationsverbindungen	107
4.4.1	Motivation	107
4.4.2	Entwicklung einer abgeschlossenen Probenkammer	107
4.4.3	Ablation von Pulverpresslingen	109
4.4.3.1	<i>Präparation und Charakterisierung</i>	109
4.4.3.2	<i>Laserablationsuntersuchungen</i>	113
4.4.4	Ablation von Einkristallen	121
4.4.5	Ablation von Calciumnitriden	128
4.5	Zusammenfassung	131
5	Zusammenfassung und Ausblick	132
6	Literaturverzeichnis	135

Abkürzungsverzeichnis

At. %	Atomprozent
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauelement (charge coupled device)
DTA	Differenz - Thermoanalyse
EA	Erdalkalimetall
EPMA	Elektronenstrahl-Mikroanalyse (electron probe micro analysis)
FI	Fraktionierungsindex
fs	Femtosekunde
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
Gew. %	Gewichtsprozent
HF	Hochfrequenz (high frequency)
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma)
IR	Infrarot
LA	Laserablation
MS	Massenspektrometrie
ns	Nanosekunde
OES	optische Emissionsspektrometrie
ps	Pikosekunde
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SRM	Standardreferenzmaterial
TC	Wärmeleitfähigkeit (thermal conductivity)
TGHE	Trägergas-Heißextraktion
USN	Ultraschallzerstäuber (ultrasonic nebulizer)
WDX	Wellenlängen dispersive Analyse von emittierten Röntgenstrahlen
ZRM	zertifiziertes Referenzmaterial

1 Einleitung und Problemstellung

Eine Vielzahl derzeit intensiv untersuchter Reaktionen befasst sich mit der Speicherung sowie der gezielten Freisetzung von Atomen, Ionen, Molekülen oder aktivierten Spezies. Dabei stehen im Rahmen der Untersuchungen zu Wasserstoff dessen gezielte Speicherung und Freisetzung im Vordergrund. Bei der Aufklärung des Mechanismus und der Suche nach neuen Katalysatoren für die Ammoniaksynthese steht die Aktivierung des Stickstoffs im Interesse der Forschung^[1].

Eine Möglichkeit der reversiblen Speicherung oder Aktivierung einer Spezies bilden Intercalationsreaktionen, in welchen Ionen, Atome oder Moleküle in Schichten, Kanäle oder Lücken eingelagert oder extrahiert werden^[2]. Der Begriff Intercalation beschreibt haupt-

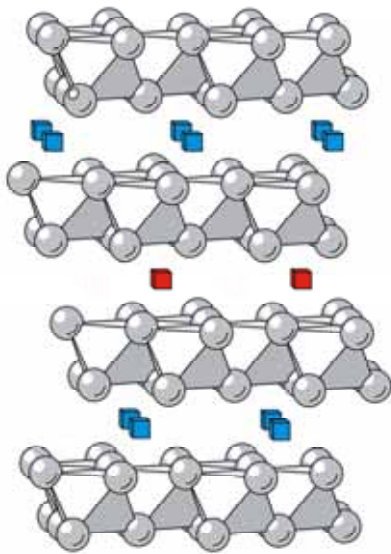


Abbildung 1: Stufenweise Intercalation von Diazenidionen $[\text{N}_2^{2-}]$ (Würfel) in die Schichtstruktur von Strontium-Subnitrid Sr_2N .

sächlich den topologischen Zusammenhang zwischen dem Wirt und dem finalen Produkt der Reaktion. Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus kann daraus nicht abgeleitet werden^[3]. In Wirtsgittern mit Schichten kann die Aufnahme von zusätzlichen Spezies stufenweise geordnet in nur einige Zwischenschichten erfolgen, während andere Schichten leer bleiben^[4] (Abbildung 1). Die Strukturen der Erdalkalimetall-Subnitride (EA_2N) von Calcium, Strontium und Barium ermöglichen mit ihrem schichtartigen Aufbau aus EA_6N -Oktaedern Intercalations-

reaktionen. Ausgehend von Strontiumsubnitrid Sr_2N ^[5] (Raumgruppe $R\bar{3}m$) wurden über Hochdrucksynthesen an Pulvern die Intercalationsverbindungen Sr_4N_3 ^[6] und SrN ^[7] (Raumgruppe $C2/m$) durch Stickstoffeinlagerung dargestellt und charakterisiert. Die Strukturen der Verbindungen können topologisch von Sr_2N abgeleitet werden (Abbildung 1). In Sr_4N_3 wird die Hälfte der Oktaederlücken jeder zweiten in Sr_2N unbesetzten Schicht geordnet mit Diazenidionen besetzt.

Dabei oxidiert der molekulare Stickstoff die unmittelbar koordinierenden Strontiumionen vom Oxidationszustand +1,5 zu +2 und wird selbst zum Diazenid $[\text{N}_2^{2-}]$ reduziert. Nach $4\text{Sr}_2\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]$ bildet sich eine Verbindung der Summenformel Sr_4N_3 . Wird die Hälfte aller in Sr_2N freien Oktaederlücken zwischen den Sr_2N -Schichten geordnet mit Diazenidionen besetzt, wird nach $4\text{Sr}_2\text{N} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]_2$ die Verbindung der Summenformel SrN erhalten. In einem weiteren Reaktionsschritt werden unter hohen Drücken alle Oktaederlücken mit Diazenidionen besetzt sowie die vorhandenen Nitridionen in einer Komproportionierungsreaktion nach $2[\text{N}^{3-}] + 2\text{N}_2 \rightarrow 3[\text{N}_2^{2-}]$ zu Diazenidionen umgewandelt. Die resultierende Verbindung $\text{SrN}_2^{[7]}$ ist damit nicht als reine Intercalationsverbindung zu verstehen, die Struktur ist jedoch topologisch mit Sr_2N eng verwandt.

Weitere Untersuchungen zielten auf die Intercalation von Halogenen^[8], wie auch Wasserstoff in die Schichtstrukturen der Subnitride^[9]. Die Erdalkalimetall-Nitridhydride $(\text{Ca}_2\text{N})\text{H}^{[10]}$ und $(\text{Ba}_2\text{N})\text{H}^{[11]}$ wurden bereits beschrieben. Über Intercalationsreaktionen von Sr_2N mit Wasserstoff konnte phasenreines Strontiumnitridhydrid bisher nicht erhalten werden^[12]. Daher ist die phasenreine Darstellung von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ und seine Charakterisierung von großem Interesse.

Die Kristallstrukturen der auf der Wirtsverbindung Sr_2N basierenden Verbindungen wurden auf der Basis von Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulverproben bereits detailliert beschrieben. Aussagen zum Reaktionsmechanismus der topochemischen Reaktionen sind auf dieser Grundlage jedoch nicht zugänglich. Intercalationsreaktionen an Strontiumsubnitrid-Einkristallen können zeigen, ob trotz der signifikanten strukturellen Änderung durch die Intercalation der Diazenidionen (Sr_2N – Raumgruppe $R\bar{3}m$, Sr_4N_3 und SrN – Raumgruppe $C2/m$) die Einkristalle morphologisch unverändert erhalten bleiben (topochemische Reaktion). Zur Aufklärung der Natur dieser chemischen Reaktion sind ortsaufgelöste Untersuchungen an Einkristallen unumgänglich.

Eine Möglichkeit zur Analyse der Elementverteilung in einem Einkristall bietet die definierte Abtragung durch Laserbestrahlung. Als Methode zur räumlich aufgelösten Analyse gewinnt die Laserablation, vor allem in Kombination mit Massenspektrometern (LA-ICP-MS) zunehmend Bedeutung. Ausgehend von der Anwendung in der Geologie^[13] hat sich die Laserablation zur räumlich aufgelösten Analyse auch in den Materialwissenschaften^[14,15], der Biologie^[16-18] und der Grundlagenforschung^[19] etabliert.

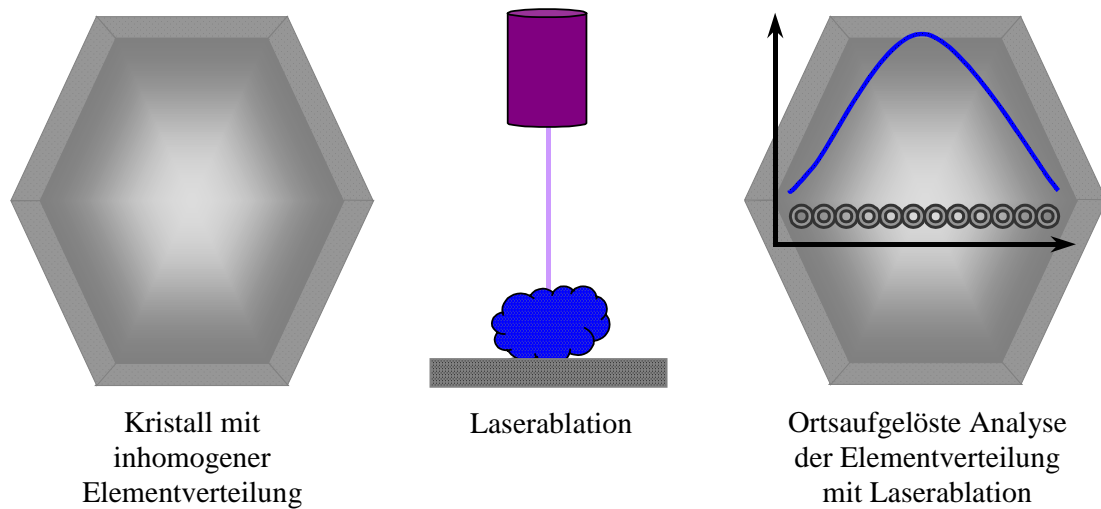


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Laserablationsanalyse an einem Einkristall. Die Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Kristall (Mitte) führt zur Freisetzung von Partikeln (blaue Wolke). Bei der ortsaufgelösten Analyse des Einkristalls mit inhomogener Elementverteilung durch Punktablationen (rechts, graue Kreise) wird die Verteilung des untersuchten Elementes als Variation der Intensität detektiert (blaue Linie im Koordinatensystem).

Ein Laserstrahl wird über eine Optik auf den Kristall fokussiert (Abbildung 2) und ein definiertes Volumen der Probe abgetragen. Das erzeugte Proben aerosol wird in das Analysensystem überführt und quantitativ analysiert. Damit wird eine Information über das Fortschreiten der Intercalation an jedem analysierten Punkt des Kristalls erhalten. Zur ortsabhängigen Untersuchung der intercalierten Einkristalle (Abbildung 2) steht der Aufbau und die Einrichtung eines LA-ICP-MS Systems im Vordergrund der Arbeit. Hierzu wird erstmals ein Laserablationssystem *GeolasQPlus* (MicroLas, Deutschland) mit einem ICP-MS VARIAN (Deutschland) gekoppelt. Im Vorfeld der Experimente an den Intercalationsverbindungen sind daher Optimierungen der Einzelkomponenten und des Gesamtsystems mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien erforderlich. Einkristalluntersuchungen im Intercalationssystem Sr-N sowie Sr-N-H sollen Informationen über den Reaktionsverlauf und die resultierenden Produkte geben.

Mit der Kombination von Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie, Bulk- und Verteilungsanalysen soll ein Beitrag zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Intercalation erarbeitet werden.

2 Methoden

2.1 Synthese

Für die präparativen Arbeiten standen mit Inertgas (Argon, < 1 ppm O₂, H₂O) gefüllte Handschuhboxen (*MB 150B-G-II*, MBraun, Deutschland) zur Verfügung. Die verwendeten Elemente sind in Tabelle 1, die verwendeten Gase in Tabelle 2 aufzeigt.

Tabelle 1: Spezifikation der verwendeten Elemente.

Substanz	Form	Hersteller	angegebene Reinheit in % (bezogen auf metallische Verunreinigungen)
Calcium	Dendriten (destilliert)	Alfa Aesar	99,978
Strontium	Dendriten (destilliert)	Alfa Aesar	99,9

Tabelle 2: Spezifikation der verwendeten Gase. Argon und Stickstoff wurden zusätzlich über Molekularsieb (M3) und BTS Katalysator getrocknet. Wasserstoff und Deuterium wurden über Oxisorb-Patronen nachgereinigt.

Gas	angegebene Reinheit in %	Lieferant	Reinheit	
			O ₂ in ppm	H ₂ O in ppm
Argon	99,999	Air Liquide	< 2	< 3
Stickstoff	99,999	Air Liquide	< 2	< 3
Wasserstoff	99,999	Air Liquide	< 1	< 5
Deuterium	99,7	Air Liquide	< 10	keine Angabe

Die Ausgangsverbindungen für die Intercalationsreaktionen wurden aus den Elementen als Bulkmaterial in mikrokristalliner Form synthetisiert.

2.1.1 Präparation der Ausgangsverbindungen

Die Elemente wurden in einen Wolframtiegel (Plansee, \varnothing 15 mm, Höhe 25 mm) eingewogen und in gasdicht verschließbare Reaktionsrohre aus Quarzglas überführt. Die in Abbildung 3 dargestellte Reaktionsapparatur wurde über einen flexiblen Metallschlauch an die Gasversorgung angeschlossen. Die luftexponierten Teile der Apparatur wurden für mehrere Minuten evakuiert (10^{-3} bar) bevor die Reaktionsapparatur mit dem Reaktionsgas gefüllt wurde. Am Gasausgang wurde zusätzlich ein Blasenähler mit Rückschlagventil angebracht, um die Gasströmung zu kontrollieren und das Eindringen von Luft in das Reaktionsgefäß zu verhindern.

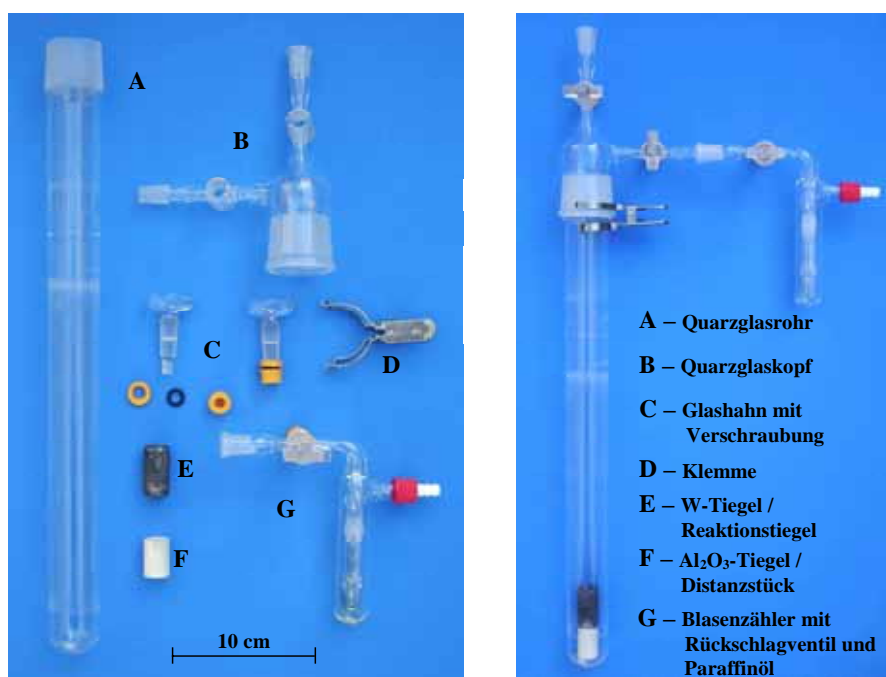


Abbildung 3: Reaktionsapparatur zur Synthese von binären Erdalkalimetall-Stickstoff Verbindungen.

Das vertikal angeordnete Reaktionsrohr wurde über einen Rohrofen (*LOBA 1200-50-450*, Reetz, Deutschland) mit programmierbarem Temperaturregler der Firma *Eurotherm* (Großbritannien) beheizt. Die Synthesen der Erdalkalimetall-Nitride erfolgten stets mit einer identischen Reaktionsführung. Einer Aufheizphase mit gesteuerter Heizrate auf die Reaktionstemperatur folgte eine Haltephase bei konstanter Temperatur sowie eine gesteuerte Abkühlphase mit programmierter Abkühlrate auf Umgebungstemperatur.

Die Reaktionszeit, -temperatur sowie -atmosphäre wurde je nach Ziel des Experimentes variiert.

Nach erfolgter Reaktion wurde das verschlossene Reaktionsrohr wieder in die Handschuhbox überführt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden über röntgenographische Untersuchungen (Kapitel 2.2.1) und chemische Analysen (Kapitel 2.2.3) charakterisiert.

2.1.1.1 Präparation von Sr_2N

Zur Darstellung von Sr_2N wurde Strontium in einem Wolframtiegel in der beschriebenen Reaktionsapparatur (Abbildung 3) in strömendem Stickstoff (0,1 L/min) in 6 h auf 1120 K aufgeheizt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wurde die Probe in 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei Verreiben im Achatmörser zeigte sich die leichte Spaltbarkeit der Schichten. Die so dargestellten, schwarzen Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch charakterisiert, ihre Stickstoffgehalte bestimmt und die Produkte auf Verunreinigungen mit Sauerstoff und Wasserstoff untersucht. Die Reaktionsprodukte enthielten stets 7,9 – 8,3 Gew.% Stickstoff, der berechnete Stickstoffgehalt in Sr_2N beträgt dagegen 7,4 Gew.%. Daher wurde das mikrokristalline Pulver erneut in einen Wolframtiegel gefüllt, nach der beschriebenen Reaktionsführung bei 870 K unter dynamischem Vakuum (10^{-6} bar) umgesetzt und so überschüssig eingebauter Stickstoff entfernt^[6]. Das erhaltene, schwarze Produkt wurde mit Röntgenbeugung und chemischen Analysen als phasenreines Sr_2N charakterisiert.

2.1.1.2 Präparation von Ca_3N_2 und Ca_2N

Calcium wurde in einem Wolframtiegel in der in Abbildung 3 gezeigten Reaktionsapparatur umgesetzt. In einer Reaktion in strömendem Stickstoff (0,1 L/min) wurde Calcium in 6 h auf 1120 K aufgeheizt und nach einer Reaktionszeit von 12 h in 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Verreiben des rotbraunen Reaktionsproduktes im Achatmörser wurde das Produkt röntgenographisch als phasenreines Ca_3N_2 charakterisiert. Der bestimmte Stickstoffgehalt betrug $19,17 \pm 0,09$ Gew.% (berechnet für Ca_3N_2 18,90 Gew.%).

Zur Darstellung von Ca_2N wurde Ca_3N_2 nach der gleichen Reaktionsführung unter dynamischem Vakuum (10^{-6} bar) umgesetzt.

Hierbei wird Ca_3N_2 entsprechend der Reaktionsgleichung $(4\text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow 6\text{Ca}_2\text{N} + \text{N}_2)$ ^[20] zu Ca_2N reduziert. Das erhaltene, schwarze Reaktionsprodukt wurde über Röntgenbeugung und chemische Analysen als phasenreines Ca_2N charakterisiert.

2.1.2 Intercalationsreaktionen

Die Intercalation von Stickstoff bzw. Wasserstoff erfolgte in Druckautoklaven. Es wurden Reaktionen unter Drücken von 0,05 – 6000 bar durchgeführt. Für Reaktionen bis 12 bar Reaktionsdruck wurden Niederdruckautoklaven (Abbildung 4) mit der in Abbildung 5 dargestellten Reaktionsapparatur verwendet^[21].

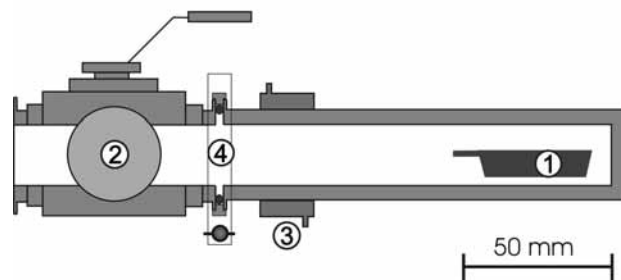


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Niederdruckautoklaven mit Reaktionsschiffchen (1), Kugelventil (2) sowie Kühlmantel (3) und Flanschverbindung mit eingeschlossenem zentriertem O-Ring (4).

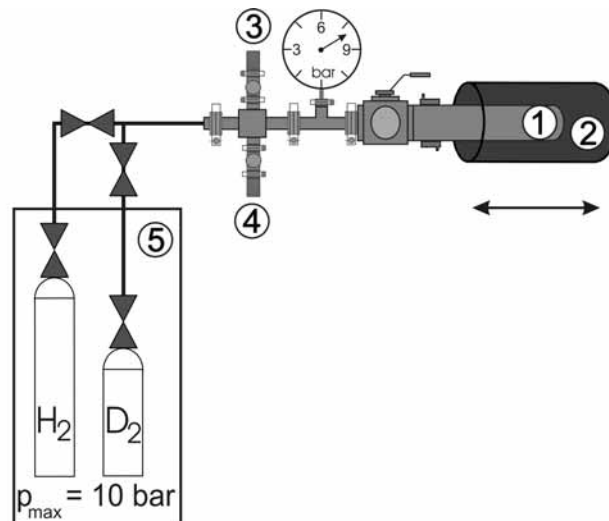


Abbildung 5: Reaktionsapparatur für Versuche bis 12 bar Reaktionsdruck. Der Autoklav (1) wird zentral im Ofen (2) beheizt und kann an Vakuum und Argon (3), Stickstoff (4) bzw. die FeTi -Wasserstoff-, Deuteriumspeicher (5) angeschlossen werden.

Die Proben wurden in einer Handschuhbox in ein Molybdänschiffchen gefüllt und dieses im Autoklaven positioniert. Anschließend wurde der verschlossene Autoklav ausserhalb der Handschuhbox an die entsprechende Druckreaktionsapparatur angeschlossen. Nach Evakuieren (Vakuum 10^{-6} bar) der Anlage und des Autoklaven (ca. 5 h) wurde der Druckautoklav mit dem Reaktionsgas auf den jeweiligen Anfangsdruck gefüllt und die Reaktion durchgeführt. Der Reaktionsdruck wurde während der gesamten Reaktion mit einem Manometer überwacht.

Reaktionen unter höheren Drücken wurden mit Hochdruckautoklaven (Abbildung 6) an der entsprechend ausgestatteten Reaktionsapparatur (Abbildung 7) durchgeführt^[21].

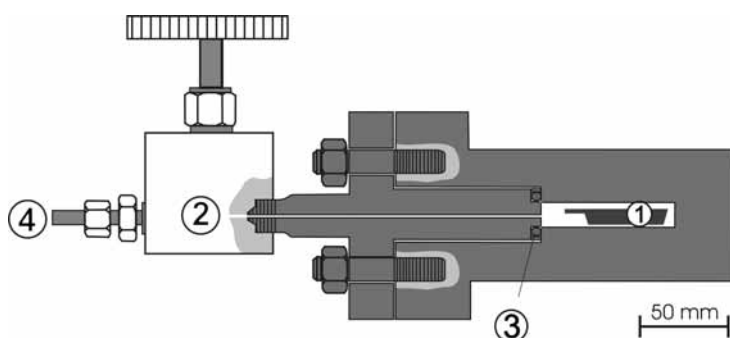


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Hochdruckautoklaven (bis 6000 bar) mit Reaktionsschiffchen (1), Hochdruckventil (2), Cu-Dichtung in einem Stützring (3) sowie der Verbindung zur Hochdruck-Reaktionsanlage (4).

Für Reaktionen im Druckbereich von 400 – 1500 bar wurde der Stickstoff zusätzlich aus den Speichergefäßen entnommen. Zuvor wurden die Speichergefäße mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und mit Stickstoff (200 bar) gefüllt. Nach dem Auftauen des Druckgefäßes wurde der Autoklav mit Stickstoff auf den gewünschten Anfangsdruck befüllt. Anschließend wurde die Reaktion gestartet. Damit konnten Reaktionen auch bei höheren Drücken (bis 1500 bar) durchgeführt werden. Für Reaktionen bei Drücken > 1500 bar wurde zusätzlich der Autoklav mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit Stickstoff befüllt und die Reaktion nach dem Auftauen des Autoklaven auf Raumtemperatur, mit resultierender Erhöhung des Anfangsdruckes im Autoklaven, gestartet. Der Druck wurde während der gesamten Reaktion mit einem Druckmessgerät registriert.

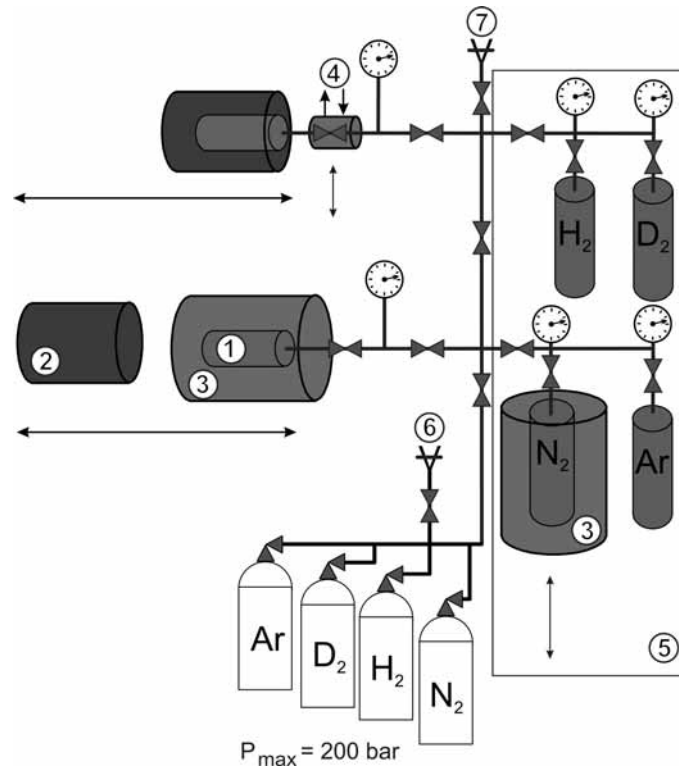


Abbildung 7: Reaktionsanlage für Versuche bis 6000 bar Reaktionsdruck im Autoklaven. Der Autoklav (1) wird zentral im Ofen (2) beheizt. Es besteht die Möglichkeit sowohl den Autoklav, als auch das Reaktionsgasgefäß mit flüssigem Stickstoff in einem Dewar-Gefäß (3) zu kühlen, um Reaktionsdrücke > 400 bar zu realisieren. Das Hochdruckventil wird während der Reaktion über einen Kühlmantel (4) gekühlt. Die Speichergefäße für den mittleren Druckbereich (400 - 1500 bar) (5), ein Vakuumanschluss (6) sowie ein Gasauslass (7) vervollständigen das System.

Nach Abschluss der Reaktionen wurde der Druck, bis auf einen Überdruck von 1 bar, abgelassen. Danach wurden die erhaltenen Produkte in der Handschuhbox für Röntgenbeugungsuntersuchungen (Kapitel 2.2.1) und chemische Analysen (Kapitel 2.2.3) vorbereitet.

2.2 Identifizierung / Charakterisierung

Die folgenden Abschnitte enthalten eine kurze Beschreibung der verwendeten Untersuchungsmethoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen mit Methoden der Element- sowie der Strukturanalytik untersucht. Alle Handhabungen zur Probenvorbereitung wurden zum Schutz vor Oxidation und Hydrolyse in einer Handschuhbox unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt, da die Ausgangsverbindungen und Reaktionsprodukte luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

2.2.1 Röntgenbeugung

2.2.1.1 Pulverpräparate

Zur röntgenographischen Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden die Proben auf einen Transmissions-Flachbett-Träger, der mit einer, mit Vaseline beschichteten Kapton®-Folie (Chemplex®-Industries) belegt war, aufgebracht. Die Proben wurden mit einer zweiten Kapton®-Folie bedeckt. Zwischen beide Folien wurde ein dünner Film aus Vakuumfett ringförmig um die Probe aufgebracht, um während der Messung einen bestmöglichen Luftabschluss zu gewährleisten. Die Probe wurde anschließend in hochauflösenden Guinier-Kameras (*Huber G670*, Bildplatten-Detektor, $3^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$) mit Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 154,06$ pm), Co $K\alpha_1$ ($\lambda = 178,89$ pm), oder Cr $K\alpha_1$ ($\lambda = 228,97$ pm) – Strahlung vermessen. Die Identifizierung der vorhandenen Phasen erfolgte durch Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den aus den Strukturdaten bekannter Verbindungen mit dem Programm WinXPOW^[P1] berechneten Diagrammen. Die Rietfeldverfeinerung der Röntgenbeugungsdiagramme erfolgte zur Bestimmung der Gitterparameter und zur Kristallstrukturverfeinerung mit dem Programm FullProf^[P2].

2.2.1.2 Einkristalle

Zum Schutz vor Oxidation und Hydrolyse wurden die unter dem Mikroskop ausgewählten Kristalle in Markröhrchen aus Glas (\varnothing 0,20 mm) eingebracht und mit einem weiteren Markröhrchen (\varnothing 0,10 mm) fixiert (Kapitel 3.1.3). Die Markröhrchen wurden zuvor über mehrere Tage im Trockenschrank bei 60 °C gelagert.

Durch Abschmelzen wurden die Röhren gasdicht verschlossen, mit Wachs in einer Messinghülse fixiert, auf Goniometerköpfe eingespannt und im Röntgenstrahl justiert.

Die Untersuchung der Kristallstruktur erfolgte mit einem Vierkreis-Diffraktometer *AFC-7* (Rigaku/MSK, Graphit-Monochromator, MoK α $\lambda = 71,07$ pm, 50 kV, 40 mA, Mercury CCD-Detektor). An die Messung schloss sich die Absorptionskorrektur (numerisch) der Daten an. Die Strukturlösung und -verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter erfolgte mit den Programmen SHELXS-97^[P3] und SHELXL-97^[P4].

2.2.2 Neutronenbeugung

Für die Neutronenbeugungsexperimente wurden etwa 3 g der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben in eine Vanadiumküvette (\varnothing 8 mm, Länge 47 mm, Wandstärke 0,15 mm) gefüllt und die Küvette durch eine Kappe mit Indiumdichtung gasdicht verschlossen.

Die Aufnahme der Neutronenbeugungsdiagramme wurde am hochauflösenden Pulverdiffraktometer E9 (BENSC, HMI Berlin)^[22] durchgeführt. Die Auswertung der Neutronenbeugungsdiagramme erfolgte mit dem Programm FullProf^[P2].

2.2.3 Chemische Analyse

Die quantitative Bestimmung der nicht metallischen Elemente Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff erfolgte mit der Trägergas-Heißextraktion (TGHE). Der Gehalt an Kohlenstoff wurde mit dem Verbrennungsverfahren ermittelt.

Tabelle 3: Elementaranalysatoren (LECO, USA) mit Angabe der verwendeten Detektoren sowie der detektierten Spezies.

	RH - 404	TC - 436DR	TCH 600	C - 200
Wasserstoff	TC**	-	IR* (H ₂ O)	-
Sauerstoff	-	IR* (CO, CO ₂)	IR* (CO, CO ₂)	-
Stickstoff	-	TC**	TC**	-
Kohlenstoff	-	-	-	IR* (CO ₂)

* IR – Infrarotmesszelle

** TC – Wärmeleitfähigkeitsmesszelle

Je nach verwendetem Elementaranalysator wurden die Konzentrationen verschiedener Elemente simultan gemessen (Tabelle 3). Die Detektion erfolgte entweder in einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle (TC-Messzelle; H und N), oder als Wasser bzw. CO/CO₂ in einer Infrarotmesszelle (IR-Messzelle; H, O, C).

Für die Analyse wurde die Probe in eine Zinnkapsel (Ø 5 mm, Höhe 13 mm) eingewogen und die Kapsel durch Zusammendrücken und Falten verschlossen. Die Zinnkapsel wurde zusammen mit einer Zinntablette zum homogenen Aufschmelzen der Probe in eine Nickelkapsel gegeben. Die Nickelkapsel wurde in die Probenschleuse des Analysators gestellt, welche dann verschlossen und mit Helium gespült wurde. In den Elektrodenofen des Analysators wurde ein leerer Graphittiegel eingesetzt, durch hohe Ströme erhitzt, um so im Graphit enthaltene Gase zu entfernen („Ausgasen“). Danach wurde die Probe programmgesteuert über die Probenschleuse in den Tiegel fallen gelassen. Die Probe wurde thermisch zersetzt und die freiwerdenden Gase direkt (H₂, N₂), oder nach Reaktion als H₂O (H) sowie CO/CO₂ (O) detektiert. Vor der Analyse wurde das jeweilige Messgerät mit Referenzsubstanzen (Tabelle 4) kalibriert und ein Blindwert aus der Analyse eines Nickeltiegels mit Zinntablette und Zinnkapsel im Graphittiegel ohne Probe in die Kalibrierung einbezogen.

Tabelle 4: Verwendete Referenzsubstanzen zur Kalibrierung der Elementaranalysen.

Element	Referenzsubstanz	zertifizierte Konzentration	Hersteller
H	Wasserstoff in Titan	76,3 ± 6,7 mg/kg	LECO
O	Sauerstoff in Stahl	222 ± 7 mg/kg	LECO
N	Siliciumnitrid	381 ± 2,0 g/kg	BAM
C	Kohlenstoff in Eisen	33,2 ± 0,3 g/kg	LECO

Für die Kohlenstoffanalyse wurde die Zinnkapsel im Sauerstoffstrom zusammen mit Kupfer- und Eisengranulat (Volumenverhältnis 1:1) als Schmelzhilfe in einem Keramiktiegel elektrothermisch zersetzt und der Kohlenstoff als CO₂ detektiert.

Die Nachweisgrenzen dieser Methoden sind abhängig von der Einwaage und variieren elementspezifisch. Für Einwaagen von ca. 20 mg wurden für die verwendeten Analysatoren Nachweisgrenzen von 0,008 Gew.% (H), 0,02 Gew.% (N), 0,1 Gew.% (O) sowie 0,15 Gew.% für C ermittelt.

Die quantitativen Analysen der metallischen Elemente wurden an gelösten Proben mit einem ICP OES *Vista* (VARIAN, Deutschland) durchgeführt. Die gelösten Proben werden über einen Zerstäuber und eine Sprühkammer in einem Argonstrom zerstäubt. Im induktiv gekoppelten Plasma (ICP) wird das Probenaerosol getrocknet, atomisiert bzw. ionisiert und zur Emission von Strahlung elementspezifischer Wellenlängen angeregt.

Die emittierte Strahlung wird über eine dispersive Echelle-Optik auf einen CCD-Detektor abgebildet. Alle Wellenlängen werden simultan in einem Schritt durch den VistaChip CCD-Detektor ausgelesen und an einem PC mit gerätespezifischer Software ausgewertet. Da die Wellenlänge der emittierten Strahlung elementspezifisch und die Intensität proportional zur Konzentration des Elementes ist^[23], konnten mit dieser Methode die Elementgehalte in den Proben quantitativ bestimmt werden. Die ICP OES ist eine relative Analyseverfahren, bei der die Konzentration eines Elementes in der Probe im Vergleich zu einer Kalibrierfunktion aus einem Referenzstandard ermittelt wird^[24]. Zu jeder Probe wird aus einer Mehrfachbestimmung die Konzentration und deren Standardabweichung für das jeweilige Element berechnet.

Eine nähere Beschreibung der Anregungsquelle ICP, wie auch der Emissionsspektrometrie erfolgt im Zusammenhang mit der Laserablation in Kapitel 4.2.3.

2.2.4 Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einem in eine Handschuhbox integrierten Analysator *STA 449 C* (NETZSCH, Deutschland) durchgeführt. Die Analysen erfolgten im Temperaturbereich von 300 – 1300 K mit Aufheiz- und Abkühlraten von 3 bzw. 5 K/min. Jeweils 20 – 40 mg der Probe wurden in einem Korund-Tiegel mit Deckel (\varnothing 4 mm, Höhe 22,4 mm) gegen einen leeren Tiegel als Referenz gemessen. Die Experimente wurden in strömendem Argon oder Stickstoff (0,12 L/min) ausgeführt, um entweder eine inerte, oder eine reaktive Atmosphäre zu erhalten. Massenänderung (TG) und DTA-Signale wurden simultan als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Die Auswertung der Messkurven erfolgte mit dem Programm *Proteus Analysis*^[P5].

2.2.5 Dichtebestimmung

Für die Bestimmung der Dichte fester Proben können verschiedene Verfahren angewendet werden. Die Dichtebestimmung der Erdalkalimetallnitride und -nitridhydride erfolgte mit der Helium-Gaspyknometrie, die Dichte der Referenzmaterialien für die Laserablation wurde nach dem Archimedischen Prinzip bestimmt.

2.2.5.1 Pyknometrie

Die Bestimmung der Dichte wurde mit dem Helium-Gaspyknometer *AccuPyc 1330 GB* (micromeritics, Deutschland) in einer Handschuhbox durchgeführt. Mit diesem Pyknometer wird das Volumen kompakter, wie auch pulverförmiger Proben mit einer Genauigkeit bis zu $0,0003 \text{ cm}^3$ ermittelt. Das Volumen der porösen Probe (V_{Probe}) wird über die Druckänderung von Helium in einem kalibrierten Volumen bestimmt. Die Dichte wird aus dem Volumen und dem Gewicht der Probe mit einer Genauigkeit von bis zu $0,001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ermittelt. Nach mehrmaligem Spülen des Probenraumes mit Helium erfolgen 25 Einzelwertbestimmungen der Dichte, aus welchen der Mittelwert sowie die Standardabweichung der Analyse bestimmt werden. Änderungen der Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Druck in der Handschuhbox beeinflussen das Ergebnis der Messung.

2.2.5.2 Archimedisches Prinzip

Mit dem Dichtebestimmungsset *YDK 01* (Sartorius, Deutschland) wurde in Kombination mit der Waage *BP 211 D* mit Windschutz, Ablesbarkeit $\leq 0,1 \text{ mg}$ (Sartorius, Deutschland) die Bestimmung der Dichte der Metallstandards für die Laserablation vorgenommen. Das Archimedische Prinzip beruht darauf, dass ein Festkörper, der in eine Flüssigkeit getaucht wird, eine nach oben gerichtete Auftriebskraft erfährt, welche dem Betrag nach gleich der Gewichtskraft der durch das Volumen des Körpers verdrängten Flüssigkeit ist. Zur Ermittlung der Dichte wird die Probe sowohl in Luft $W(a)$, als auch in einem Auftriebsmedium $W(fl)$, Wasser bzw. Öl, gewogen. Ist die Dichte des Auftriebsmediums $\rho(fl)$ bekannt, so kann nach:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot [\rho(fl) - \rho(a)]}{0,99983 \cdot [W(a) - W(fl)]} + \rho(a) \quad (1)$$

die Dichte der Probe bestimmt werden.

Zu möglichen Fehlerquellen der Methode zählen:

- Temperaturabhängigkeit der Dichte des Auftriebsmediums
- Luftauftrieb bei Wägung in Luft $\rho(a)$ (Korrekturfaktor $0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T = 293 \text{ K}$)
- Adhäsion der Flüssigkeit am Aufhängdraht der Bügelschale (Korrekturfaktor $0,99983$)
- an der Probe anhaftende Luftbläschen

Unter Berücksichtigung der Fehlerquellen ermöglicht die Methode eine Dichtebestimmung mit einer Genauigkeit von $0,1 - 0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

2.2.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die dargestellten Einkristalle wurden mit Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dafür stand das Mikroskop *XL30* (PHILIPS, Deutschland) zur Verfügung. Die Einkristalle wurden mit einer beidseitig klebenden, elektrisch leitfähigen Graphitfolie auf einem Probenträger aus Aluminium fixiert. Nach dem Aufbringen der luftempfindlichen Kristalle wurde der Probenträger unter Argon-atmosphäre mit einem „Shuttle System“ direkt von der Handschuhbox in das Elektronenmikroskop überführt. Die Untersuchung der Kristalle konnte ohne Bedampfen mit Graphit oder Gold durchgeführt werden.

2.2.7 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)

Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Metallproben (siehe Kapitel 4.3.4) wurde über wellenlängendispersive Analysen im Vergleich zu Reinelementstandards (CAMECA) durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einer Elektronenstrahl-Mikrosonde *SX 100* (CAMECA, Frankreich) untersucht. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe wird durch die emittierte charakteristische Röntgenstrahlung erhalten, welche mit 4 wellenlängen-dispersiven Kristallspektrometern untersucht wird. Die Genauigkeit der Methode liegt bei etwa $0,5 - 2 \%$. Es werden element- und matrixabhängig Nachweisgrenzen $> 0,2 \text{ Gew.}\%$ erreicht^[25]. Da die emittierten Röntgenstrahlen von der Matrix beeinflusst werden, muss bei quantitativen Analysen die ZAF – Korrektur durchgeführt werden^[26]. Damit wird der Einfluss der Ordnungszahl **Z** der enthaltenen Elemente, ihrer unterschiedlichen Absorption **A** und der elementabhängigen Fluoreszenz **F** korrigiert. Es wurde ein für dieses Gerät entwickelter iterativer Algorithmus angewendet.

3 Das System Strontium – Stickstoff – Wasserstoff

Strontium bildet mit Stickstoff das Subnitrid Sr_2N . Die Verbindung kristallisiert im CdCl_2 -Strukturtyp. In der Struktur bildet Strontium ($\text{Sr}^{+1,5}$) eine leicht verzerrte kubisch dichteste Packung. Stickstoff besetzt geordnet Oktaederlücken der $\text{Sr}^{+1,5}$ – Matrix, sodass Schichtpakete aus mit Nitridionen $[\text{N}^{3-}]$ zentrierten Strontiumoktaedern gebildet werden^[5]. Jedes Strontiumatom gehört 3 Oktaedern gemeinsam an ($\text{Sr}_{6/3}\text{N}$). Die Dicke der Schichtpakete beträgt 273 pm, der Schichtabstand zwischen diesen Paketen 417 pm (Abbildung 8).

Über Intercalationsreaktionen können in die Struktur von Sr_2N Stickstoff^[6,7] und Wasserstoff^[12] eingelagert werden. Die Eigenschaften der festen Reaktionsprodukte werden hauptsächlich dadurch bestimmt, dass die Umsetzung örtlich gebunden an oder im Feststoff stattfindet. Die Reaktionen werden daher als topochemische Reaktionen bezeichnet^[27]. Für den resultierenden 3-dimensionalen strukturellen Zusammenhang wurde der Begriff Topotaxie geprägt^[28].

Die Wirt-Gast Beziehung einer ‘topochemischen Intercalation’ ist demnach durch einen strukturellen Zusammenhang gekennzeichnet. Die Morphologie der Wirtsverbindung (Einkristall) sollte durch die Reaktion nicht beeinflusst werden.

3.1 Stickstoffintercalation in Strontiumsubnitrid (Sr_2N)

Intercalation wird in Anlehnung an die Terminologie der IUPAC (International Union Of Pure And Applied Chemistry), als im Allgemeinen reversible Reaktion definiert, welche das Einbringen einer Gastspezies in ein Wirtsgitter ohne größere strukturelle Veränderungen des Wirts umfasst. Streng genommen bezieht sich der Term Intercalation auf die Einlagerung eines Gastes in eine 2-dimensionale Wirtsstruktur^[29]. Der Begriff Intercalation sagt dabei nichts über die Natur der chemischen Reaktionen, die dem Prozess zugrunde liegen, aus^[3].

Im Rahmen dieser Arbeit wird nach der Nomenklatur der IUPAC das Wort ‘intercaliert’ zur Beschreibung der Gastspezies verwendet^[30]. Es wird Stickstoff oder Wasserstoff (Gast) ‘intercaliert’, jedoch nicht Sr_2N (Wirt).

3.1.1 Stand der Kenntnis und Ziele

Bereits 1913 wurde eine Verbindung der Summenformel Sr_3N_2 , die nach Erhitzen von Strontium in Stickstoffatmosphäre erhalten wurde, beschrieben^[31]. Das so präparierte Produkt enthielt jedoch noch Anteile an freiem Metall^[32]. Eine 1957 geschilderte Reaktion von Sr_3N_2 bei 720 – 770 K im Vakuum führte zur Stickstoff-Freisetzung und ergab ein Produkt der Zusammensetzung Sr_2N ^[33]. Erste systematische Arbeiten zur Verbindungsbildung im System Sr-N wurden ab 1970 durchgeführt^[34,35]. Danach existiert eine Verbindung SrN sowie eine Verbindung der Summenformel Sr_2N . Nach Einkristalluntersuchungen kristallisiert Sr_2N im anti- CdCl_2 -Typ^[35]. Diese Befunde wurden in den folgenden Jahren auf der Basis chemischer Analysen in dem Sinne in Frage gestellt, dass die Feststoffe tatsächlich auch Wasserstoff enthalten und über die chemische Formel Sr_2NH_x ($0,4 \leq x \leq 1$) zu beschreiben sind^[36]. Im Jahre 1990 gelang die Darstellung von phasenreinem Sr_2N und die eindeutige Bestimmung der Kristallstruktur über Neutronenbeugungsexperimente^[5]. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit $a = 385,66(1)$ pm und $c = 2069,58(4)$ pm^[5].

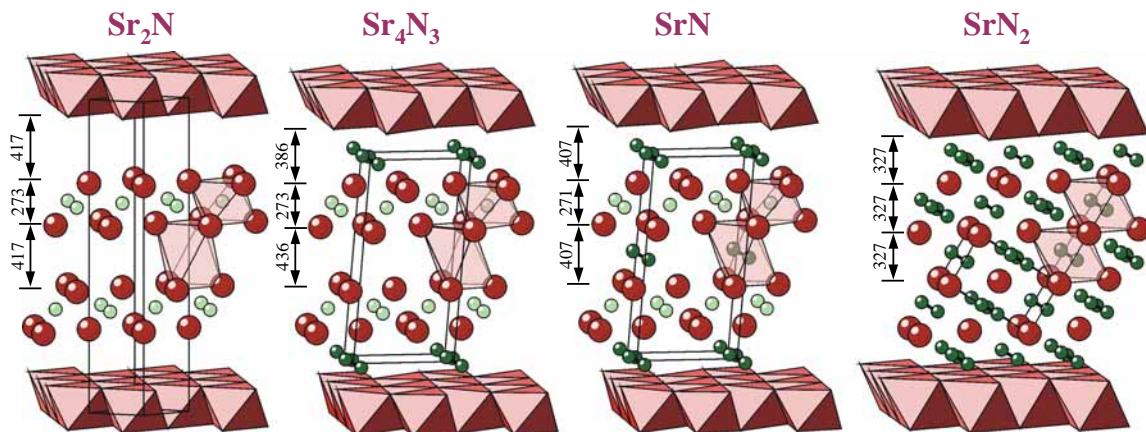


Abbildung 8: Kristallstrukturen von Sr_2N , Sr_4N_3 , SrN und SrN_2 (von links nach rechts). Kantenverknüpfte Oktaeder aus Strontium (rote Kugel), zentral besetzt von Nitridionen ($[\text{N}^{3-}]$, hellgrüne Kugel) bilden in Sr_2N Schichtpakete (Angabe der Abstände in pm)^[5]. In die Zwischenräume werden geordnet Diazanidionen ($[\text{N}_2^{2-}]$, dunkelgrüne Hantel) intercaliert^[6,7].

Über Gasdrucksynthese gelang im Jahre 2001 durch gezielte Stickstoffeinlagerung in Sr_2N die Darstellung von Sr_4N_3 (9 bar), SrN (400 bar) sowie SrN_2 (5500 bar) bei 920 K^[6,7].

Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen können topologisch von Sr_2N abgeleitet werden (Abbildungen 8 und 9). In einer Intercalationsreaktion bei 920 K und 9 bar N_2 -Gasdruck wird die Hälfte der Oktaederlücken jeder zweiten unbesetzten Schicht mit Diazenidionen $[\text{N}_2^{2-}]$ (Bindungslänge $\text{N}=\text{N}$ 122 pm) besetzt (Abbildung 9, blau). Die unmittelbar in der Kristallstruktur benachbarten Strontiumionen werden von der Oxidationsstufe +1,5 zu +2 oxidiert: $(\text{Sr}^{+1,5})_8[\text{N}^{3-}]_4 + \text{N}_2 \rightarrow (\text{Sr}^{+1,5})_4(\text{Sr}^{+2})_4[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]$. Aus einer Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten wurde die Kristallstruktur der phasenreinen Probe bestimmt (Abbildungen 8 und 9). Sr_4N_3 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ ($a = 670,70(4)$ pm, $b = 382,80(2)$ pm, $c = 1376,25(8)$ pm und $\beta = 96,519(5)^\circ$)^[6].

In einer weiteren Reaktion werden bei 920 K und 400 bar N_2 -Gasdruck die Oktaederlücken der in Sr_4N_3 noch unbesetzten Oktaederschichten zur Hälfte mit Diazenidionen besetzt (Abbildung 9, blau und rot). Die in der Struktur benachbarten Strontiumionen werden wiederum oxidiert: $(\text{Sr}^{+1,5})_4(\text{Sr}^{+2})_4[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}] + \text{N}_2 \rightarrow (\text{Sr}^{+2})_8[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]_2$. SrN kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit $a = 1347,2(1)$ pm, $b = 381,21(3)$ pm und $c = 672,84(5)$ pm sowie $\beta = 94,720(1)^\circ$ (Abbildungen 8 und 9)^[7].

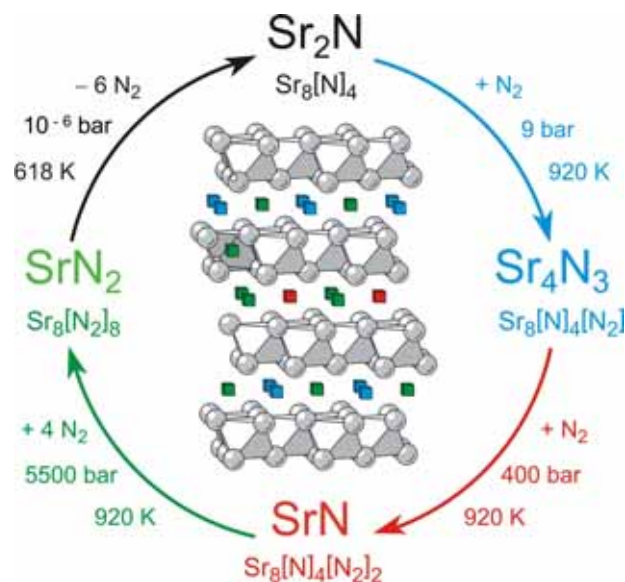


Abbildung 9: Schema der Synthese- und Zersetzungsbedingungen der Strontium-Nitrid-Diazenide. Ausgehend vom Subnitrid Sr_2N sind die strukturemischen Zusammenhänge dargestellt. Die schrittweise mit Diazenidionen besetzten Oktaederlücken sind farbig in Form von Würfeln herausgestellt.

Bei einem N_2 -Reaktionsdruck von 5500 bar werden bei 920 K alle noch unbesetzten Oktaederlücken mit Diazenidionen besetzt und zusätzlich werden die vorhandenen Nitridionen nach $2[N^{3-}] + 2N_2 \rightarrow 3[N_2^{2-}]$ über eine Komproportionierungsreaktion zu Diazenidionen umgewandelt^[7]. $SrN_2 = (Sr^{+2})_8[N_2^{2-}]_8$ kristallisiert tetragonal in $I4/mmm$ mit $a = 381,36(3)$ pm und $c = 628,55(4)$ pm^[7]. Die Kristallstruktur wurde über Neutronenbeugungsexperimente an einer phasenreinen Probe bestimmt. Durch inelastische Neutronenspektroskopie wurde die Existenz der Diazenidionen in den Oktaederlücken von SrN und SrN_2 bestätigt^[37]. Mit der Trägergas-Heißextraktion (siehe 2.2.3) wurde durch ein entwickeltes Temperaturprogramm eine Speziation der in den Intercalationsverbindungen enthaltenen Stickstoffspezies ($[N^{3-}]$ und $[N_2^{2-}]$) erreicht^[38]. Dabei wurde gezeigt, dass die bei der Synthese von Sr_2N aus den Elementen über dem berechneten Wert gefundenen Stickstoffgehalte durch bereits gebildete Anteile an Sr_4N_3 hervorgerufen wurden^[6]. Schon bei 1 bar N_2 -Reaktionsdruck werden Diazenidionen in Sr_2N unter partieller Bildung von Sr_4N_3 eingelagert. Durch Deintercalation des Stickstoffs bei 920 K unter dynamischem Vakuum (10^{-6} bar) wird aus allen Druckprodukten phasenreines Sr_2N erhalten (Abbildung 9)^[6,7].

Die beschriebenen Untersuchungen an Pulverproben enthalten detaillierte Angaben zu den Reaktionsbedingungen der Synthese der phasenreinen Verbindungen (Abbildung 9) sowie ihren Kristallstrukturen^[5-7]. Die Reaktionen von Sr_2N zu Sr_4N_3 und SrN können demnach als Redox-Intercalationsreaktionen beschrieben werden. Hinweise auf den Reaktionsmechanismus der Intercalation, wie auch die Einordnung der Reaktionen in die Gruppe der strukturdirigierten topotaktischen Reaktionen sind auf Basis dieser Daten nicht abzuleiten. Eine Möglichkeit ein tieferes Verständnis des der Intercalation zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus zu erhalten, bieten in-situ Experimente. Um den Verlauf der druckinduzierten Intercalation zu verfolgen, eignet sich Neutronenstrahlung, da sie im allgemeinen durch Materialien deutlich weniger absorbiert wird als Röntgenstrahlung, sodass Druckzellen durchstrahlt werden können. Weiterhin benötigt man zur zeitaufgelösten Registrierung der Beugungsintensitäten innerhalb von max. 10 Minuten eine intensitätsstarke Neutronenquelle sowie hochempfindliche Detektoren. Zurzeit steht an der intensitätsstarken Spallationsquelle ISIS des Rutherford Appleton Laboratory (UK) kein Neutronenbeugungspulverdiffraktometer mit geeigneter Probenumgebung zur Verfügung.

Um dennoch aussagekräftige Informationen zu erhalten, sollten die Reaktionen $\text{Sr}_2\text{N} \rightarrow \text{Sr}_4\text{N}_3 \rightarrow \text{SrN} \rightarrow \text{Sr}_2\text{N}$ stufenweise an Einkristallen nachvollzogen und nach jedem Zwischenschritt die Reaktionsprodukte mit Einkristallröntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert werden. Es war experimentell jedoch nicht möglich, die gesamte Intercalationsreihe bis zur Deintercalation an einem Kristall durchzuführen, da die Kristalle nach der REM-Analyse nicht unversehrt zurückerhalten werden. Daher wurden, ausgehend von Sr_2N -Einkristallen, die Intercalationsverbindungen dargestellt und charakterisiert sowie die Deintercalation an mit Stickstoff intercalierten Kristallen untersucht. Im Folgenden werden die durchgeführten Experimente zur Einkristallzucht, den Intercalationsreaktionen sowie der Charakterisierung der Einkristalle näher beschrieben.

3.1.2 Reaktionsbedingungen

Zur Herstellung großer Einkristalle von phasenreinem Sr_2N war es zunächst notwendig, die Reaktionsparameter zu optimieren.

3.1.2.1 Synthese von Sr_2N - Einkristallen

Für die Synthese von Einkristallen der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung Sr_2N wurde die unter 2.1.1 erläuterte Synthesemethode gewählt. Mit den beschriebenen Parametern wurden jedoch nur mikrokristalline Produkte erhalten. Die Reaktionsprodukte wurden mit Röntgenbeugung untersucht und die in ihnen enthaltenen Phasen identifiziert. Weiterhin wurden die Gehalte an N, O und H in den Proben über Trägergas-Heißextraktion (TGHE) bestimmt. In den Experimenten zur Synthese aus den Elementen wurden systematisch:

- Aufheizrate und Reaktionstemperatur
- Reaktionszeit
- Abkühlgeschwindigkeit

variiert. Alle Versuche wurden mit einem konstanten Stickstoffgasfluss von ca. 0,1 L/min durchgeführt. Die Variation der Aufheizrate zwischen 0,6 K/min und 2,5 K/min führte bei gleicher Reaktionstemperatur und Abkühlgeschwindigkeit zu keiner Änderung des Reaktionsproduktes.

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Produkt wurde zwischen 1040 und 1200 K untersucht. Die erhaltenen Produkte konnten röntgenographisch stets als Sr_2N charakterisiert werden. Der mit TGHE bestimmte Stickstoffgehalt wurde durch Anteile von bereits gebildetem Sr_4N_3 stets über dem erwarteten Wert gefunden. Eine Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes von der gewählten Reaktionstemperatur wurde dabei nicht beobachtet.

Der Einfluss der Reaktionszeit auf die Zusammensetzung und Morphologie des Reaktionsproduktes wurde untersucht. Dazu wurde Strontium mit 2,5 K/min in strömendem Stickstoff auf 1170 K aufgeheizt und für 12, 24, 36 und 72 h auf konstanter Reaktionstemperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgte jeweils mit 2,5 K/min. Die erhaltenen Produkte wurden röntgenographisch als phasenreines Sr_2N identifiziert. Ein Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit und der Morphologie der Produkte wurde nicht gefunden.

Die Auswirkung der Abkühlgeschwindigkeit auf die Ausbildung von Kristallen wurde untersucht. Für Versuche, Kristalle durch schnelles Abkühlen von Sr_2N zu erhalten, wurde je ein Stück mikrokristallines Sr_2N aus vorangegangenen Versuchen in Molybdänfolie verpackt und in mit Argon gefüllte Quarzampullen eingeschmolzen. In einem Muffelofen wurden die Ampullen auf 1020 K erhitzt. Die Reaktionsdauer betrug 4 h. Anschließend wurde eine Quarzampulle durch Abschrecken in Wasser abgekühlt. Mit dieser Methode wurde lediglich ein mikrokristallines Produkt erhalten. Eine weitere Ampulle wurde nach der Reaktion (1020 K, 4 h) aus dem Ofen entnommen und bei Raumtemperatur abgekühlt. Damit wurde ein Produkt mit verbesserter Kristallinität gewonnen. Ein ähnliches Produkt ergab die Synthese von Sr_2N aus den Elementen, wenn der Ofen nach der Reaktionszeit von 12 h bei 1170 K abgeschaltet wurde und das Produkt mit etwa 5 K/min abkühlte. Die Größe der so erhaltenen Kristalle (etwa $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$) ermöglichte mit dem Lichtmikroskop in der Handschuhbox jedoch keine Unterscheidung zwischen verwachsenen Kristallen und perfekten Einkristallen. Aufgrund der geringen Kristallgröße wurden diese Kristalle nicht für Intercalationsreaktionen verwendet. Mit einer Abkühlrate von 3,5 K/min wurden reproduzierbar Produkte mit großen Kristallen erhalten. Die so dargestellten Kristalle (etwa $200\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) konnten gut unter dem Lichtmikroskop begutachtet werden.

In weiteren Versuchen erfolgte die Abkühlung mit 0,05 K/min im Bereich von 1170 – 870 K und anschließend mit 2,5 K/min auf Raumtemperatur. Damit wurde jedoch keine bessere Kristallausbeute bzw. -qualität erhalten.

Weiterhin wurden Versuche durchgeführt, Einkristalle durch Umkristallisieren von Sr_2N zu erhalten. Dazu wurden Stücke von mikrokristallinem Sr_2N aus vorangegangenen Versuchen unter Vakuum in eine Quarzampulle eingeschmolzen. Die Reaktion erfolgte in einem Zwei-Zonenofen von 1195 nach 1045 K. Dabei wurde ein dünner Film im Bereich der kalten Zone erhalten. Es wurden keine Sr_2N – Einkristalle durch Sublimation von Sr_2N aus der Gasphase erhalten, obwohl dies für die Einkristallsynthese von Schichtverbindungen vorgeschlagen wurde^[39].

Aus den Experimenten zur Synthese der Einkristalle von Sr_2N konnte folgende, optimierte Reaktionsführung ermittelt werden:

- Aufheizrate: 2,5 K/min (6 h) auf 1170 K
- Reaktionsdauer: 12 h
- Abkühlrate: 3,5 K/min (4 h) auf Raumtemperatur

Sr_2N kristallisiert in Form von schwarzen, rötlich schimmernden hexagonalen Plättchen. Bereits unter dem Lichtmikroskop wird die Schichtstruktur der Kristalle sichtbar (Abbildung 10).

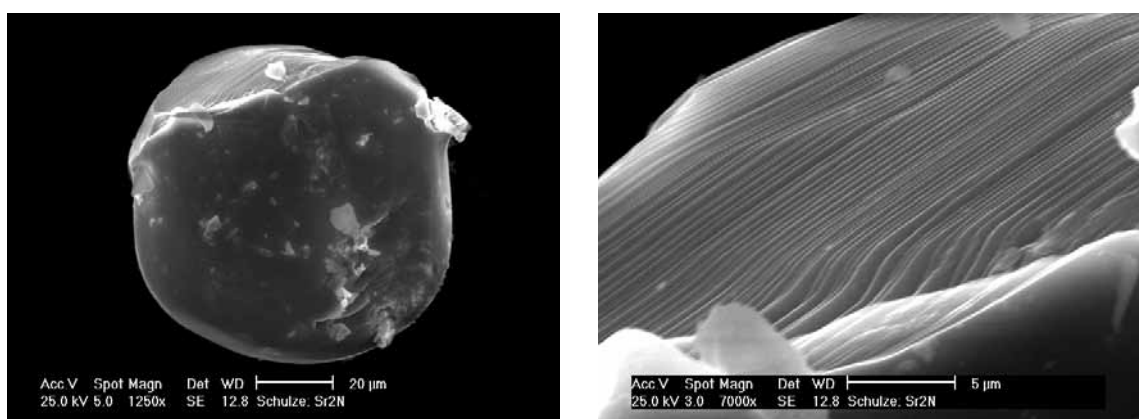


Abbildung 10: Elektronenmikroskopische Abbildung eines Kristalls von Sr_2N . In der Vergrößerung (rechtes Bild) ist deutlich die Schichtstruktur der Verbindung zu erkennen.

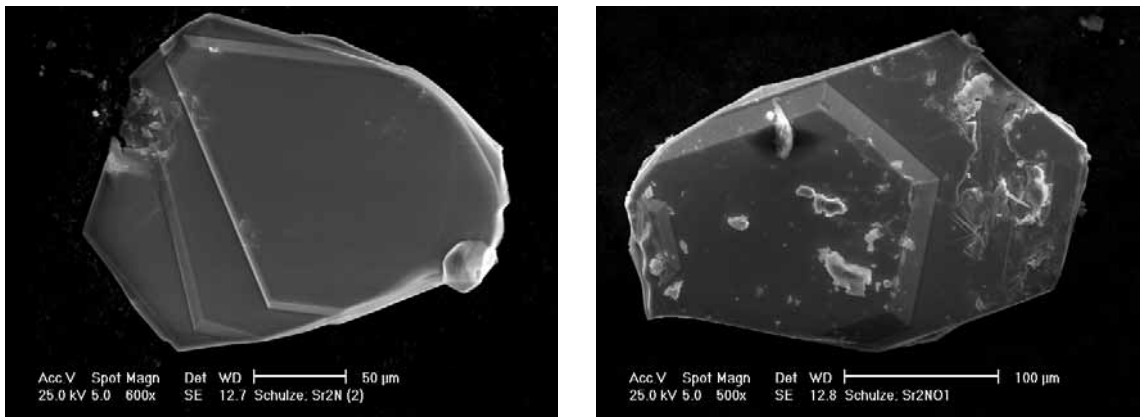


Abbildung 11: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung verwachsener Kristalle von Sr₂N.

Während der Kristallisation entstehen zahlreiche Verwachsungen bzw. Aufwachsungen dünner Schichten in leicht verdrehter Orientierung (Abbildung 11). Mit Hilfe des an der Handschuhbox angebrachten Mikroskops wurden aus diesen Produkten Einkristalle (Abbildung 12) von verwachsenen Kristallen separiert. Die ausgewählten Kristalle wurden in Markröhrchen fixiert (Kapitel 3.1.3) und mit Einkristallröntgenbeugungsuntersuchungen charakterisiert.

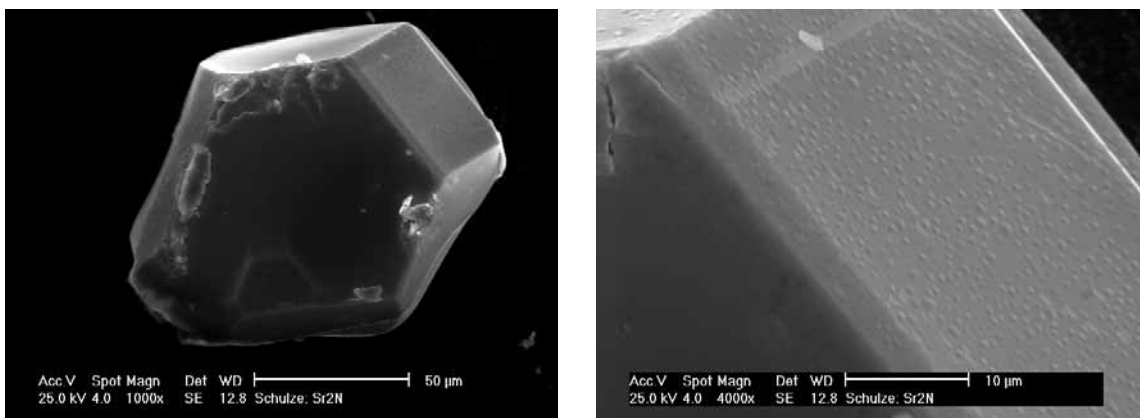


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines Sr₂N - Einkristalls. In der Vergrößerung (Bild rechts) ist deutlich zu erkennen, dass es zu keiner Auffächerung der Schichten kommt.

3.1.2.2 Diskussion der Reaktionsbedingungen

Um nähere Einblicke in den Reaktionsverlauf der Synthese von Sr_2N aus Strontium und Stickstoff zu erhalten, wurde die Reaktion thermoanalytisch untersucht. Dazu wurde die Reaktion von Strontium in strömendem Stickstoff (0,12 L/min) im Analysator durchgeführt. Elementares Strontium wurde mit 3 K/min auf 1173 K aufgeheizt und nach einer Reaktionszeit von 3 h mit 3 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die DTA/TG-Experimente (Abbildung 13) zeigen während des Aufheizens ab 500 K eine stetige Stickstoffaufnahme. Die Reaktion von Strontium mit Stickstoff ist demnach thermodynamisch begünstigt.

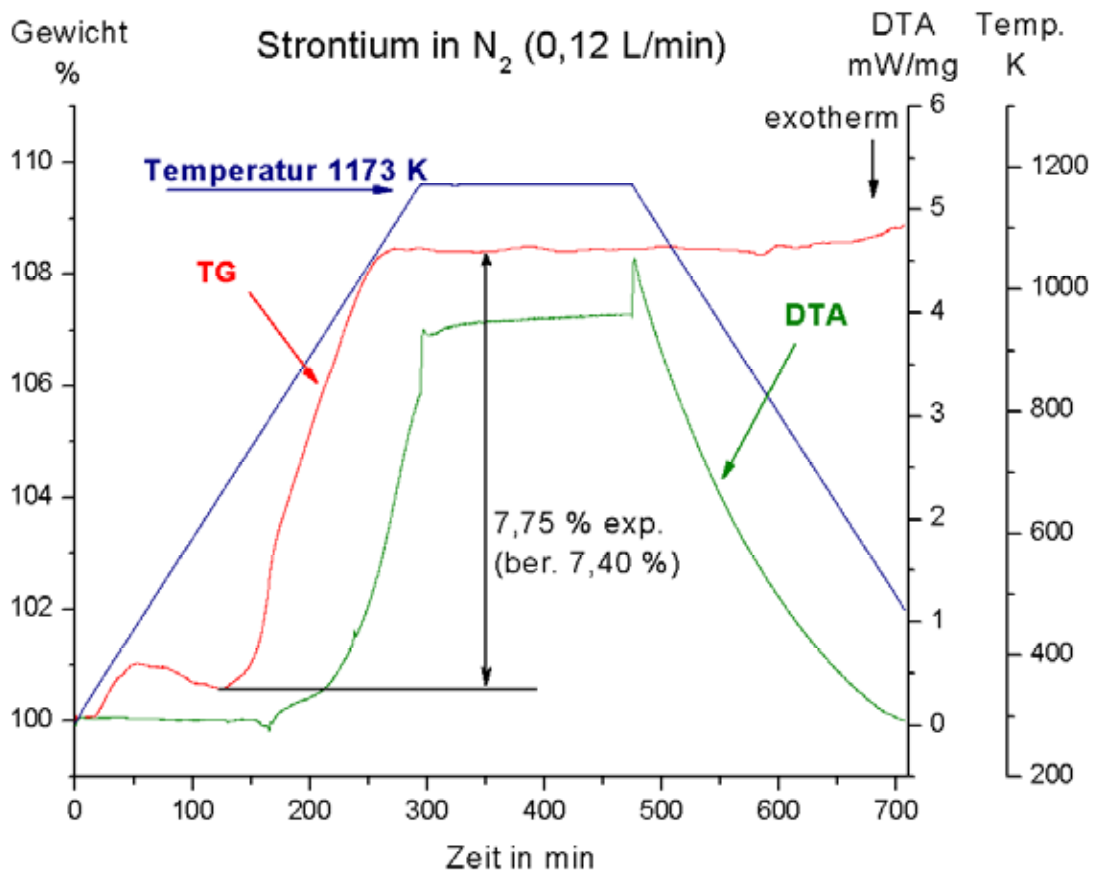


Abbildung 13: In situ DTA/TG Untersuchung der Reaktion von Strontium mit Stickstoff (0,12 L/min). Die blaue Linie zeigt den Temperaturverlauf (Aufheiz-, Abkühlrate 3 K/min) (Skala rechts außen), die rote Linie gibt das aufgezeichnete TG Signal (linke Skala) wieder, die grüne Kurve markiert das simultan gemessene DTA Signal (rechte Skala).

Die thermische Untersuchung zeigt, dass bei 1100 K die Reaktion abgeschlossen ist und durch die Erhöhung der Temperatur auf 1173 K sowie während der Reaktionszeit bei konstanter Temperatur über 180 min keine Masseänderung erfolgt (Abbildung 13). Diese Befunde bestätigen die Beobachtungen der Experimente zur Optimierung der Synthese von Sr_2N aus elementarem Strontium mit Stickstoff. Die Reaktionstemperatur hatte im untersuchten Bereich (1140 - 1200 K) keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktes. Die Syntheseexperimente zeigten ebenfalls, dass die Reaktionszeit (untersucht zwischen 12 und 72 h) keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hat.

Während des Abkühlens der Probe werden keine exothermen Effekte, z.B. durch das Erstarren einer Schmelze gefunden (Abbildung 13). Es kann daher keine optimale Temperatur zur Darstellung von Einkristallen aus der DTA abgeleitet werden. In den Syntheseexperimenten erwies sich eine Reaktionstemperatur von 1170 K in Kombination mit einer Abkühlrate von 3,5 K/min als optimal zur Darstellung großer Kristalle. Möglicherweise spielt der niedrigere Dampfdruck der Verbindung bei dieser Temperatur und eine damit verbundene erhöhte Diffusion des Sr_2N eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung von Kristallen.

Die Ergebnisse der Untersuchung zur Reaktion von elementarem Strontium mit Stickstoff bestätigen die in der Literatur beschriebenen Experimente. Schon 1933 durchgeführte Untersuchungen zur Reaktivität des Strontiums mit Stickstoff zeigten eine Stickstoffaufnahme ab 600 K ohne ausgezeichnetes Temperaturoptimum. Im Gegensatz zu identischen Untersuchungen mit Calcium wurde für Strontium kein passivierender Effekt durch das Ausbilden einer Oberflächenschicht gefunden^[40].

3.1.2.3 Druck-Reaktionsexperimente zur Bildung von Sr_4N_3

Die Reaktionsbedingungen der Intercalation von Stickstoff in Sr_2N Einkristalle unter Bildung von Sr_4N_3 mit der Gasdruckmethode wurden optimiert. Ausgehend von den an mikrokristallinen Pulverproben optimierten Parametern wurden Reaktionsdruck, -temperatur und -dauer variiert. Die Reaktionen fanden in Molybdänschiffchen (l x b x h – 10 mm x 5 mm x 5 mm) statt. Dazu wurden in ein Schiffchen Sr_2N -Kristalle, in ein zweites Schiffchen Sr_2N -Pulver gefüllt.

Für die Experimente wurden die Molybdänschiffchen zusätzlich in einem Edelstahlschiff (Länge ca. 40 mm) positioniert, um sicherzustellen, dass die Reaktion des mikrokristallinen Pulvers und der Kristalle unter identischen Bedingungen in der Zone konstanter Temperatur durchgeführt wurde. Die Umsetzung zu Sr_4N_3 fand in einem Niederdruckautoklaven (Abbildung 4, Kapitel 2.1.2) statt. Die Reaktionsdauer (12, 24, 48 h) hatte keinen Einfluss auf den Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionstemperatur wurde in Versuchen mit jeweils 12 bar Reaktionsdruck variiert. Dazu wurde der Versuch bei 595, 920 und 970 K mit gleicher Reaktionsführung durchgeführt. Die Proben wurden jeweils in 12 h auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt und nach einer Reaktionszeit von 48 h in 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 5: Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes in den Produkten von der Reaktionstemperatur bei einem N_2 - Reaktionsdruck von 12 bar.

Reaktions- temperatur in K	Stickstoffgehalt des mikrokristallinen Pulvers in Gew.%	Stickstoffgehalt der Kristalle in Gew.%
595	$10,22 \pm 0,35$	$8,22 \pm 0,08$
920	$11,67 \pm 0,07$	$10,17 \pm 0,11$
970	$11,39 \pm 0,06$	$9,69 \pm 0,02$

Die mit TGHE bestimmten Stickstoffgehalte der Kristalle nach Umsetzung mit N_2 bei 12 bar zeigen, dass bei einer Reaktionstemperatur von 920 K mehr Stickstoff eingelagert wird. Die ermittelten Stickstoffgehalte der Pulverproben bestätigen diesen Befund (Tabelle 5).

Tabelle 6: Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes in den Produkten vom eingestellten Reaktionsdruck. Der berechnete Stickstoffgehalt für phasenreines Sr_4N_3 beträgt 10,71 Gew.%.

Reaktionsdruck in bar	Stickstoffgehalt des mikrokristallinen Pulvers in Gew.%	Stickstoffgehalt der Kristalle in Gew.%
4	$9,31 \pm 0,20$	$8,38 \pm 0,10$
8	$11,06 \pm 0,09$	$9,31 \pm 0,01$
12	$10,71 \pm 0,07$	$10,17 \pm 0,11$
30	$11,56 \pm 0,02$	$10,64 \pm 0,28$
45	$11,97 \pm 0,08$	$10,70 \pm 0,02$

Der Reaktionsdruck wurde in Versuchen mit einer Reaktionstemperatur von 920 K schrittweise variiert (Tabelle 6). Die Untersuchungen zeigen, dass in Reaktionen mit den an mikrokristallinem Pulver optimierten Parametern im Vergleich weniger Stickstoff in die Kristalle eingebaut wird, so dass die Sr_2N Kristalle nicht vollständig zu Sr_4N_3 umgesetzt werden.

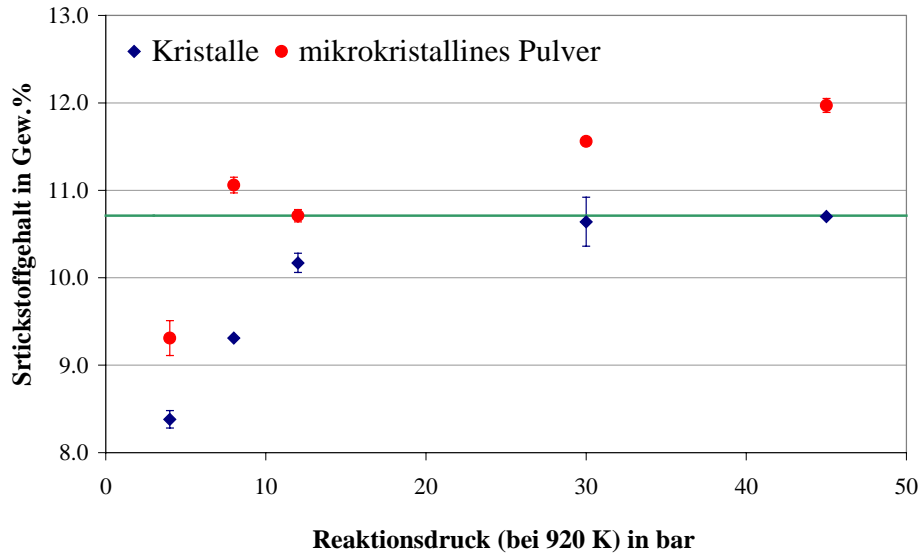


Abbildung 14: Intercalation von Stickstoff in Sr_2N ($\text{Sr}_8[\text{N}]_4$) unter Bildung von Sr_4N_3 ($\text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]$) in Abhängigkeit des Reaktionsdruckes (bei 920 K) für kristalline (blaue Karos) und pulverförmige Proben (rote Kreise). Die grüne Linie markiert den berechneten Stickstoffgehalt für die phasenreine Verbindung Sr_4N_3 .

Die Kristalle wurden nach der Reaktion zu Pulver verrieben und durch Röntgenbeugung analysiert. Der Vergleich der Röntgenbeugungsuntersuchungen der gemörserten Kristalle und der Pulverprobe belegt, dass bei einem Reaktionsdruck > 12 bar im mikrokristallinen Pulver schon die nächste Intercalationsstufe SrN gebildet wird. In den Kristallen erfolgt bei diesen Reaktionsbedingungen jedoch keine vollständige Umwandlung von Sr_2N zu Sr_4N_3 . Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass neben Sr_4N_3 nicht umgesetztes Sr_2N vorliegt, wodurch die Minderbefunde von Stickstoff gegenüber dem berechneten Gehalt (Abbildung 14) erklärt werden. Erst bei einem N_2 – Reaktionsdruck von 45 bar wurde eine Stickstoffintercalation in die Einkristalle von Sr_2N unter Bildung von phasenreinem Sr_4N_3 nachgewiesen. Der Stickstoffgehalt stimmt mit dem berechneten Gehalt von 10,71 Gew.% überein (Tabelle 6, Abbildung 14).

Die Rietveldverfeinerung der entsprechenden Röntgenbeugungsdaten zeigt, dass in den Kristallen nach der Reaktion bei 45 bar N_2 – Druck und 920 K neben Sr_4N_3 keine weitere Phase gebildet wird. Im mikrokristallinen Pulver wird unter diesen Reaktionsbedingungen neben Sr_4N_3 schon SrN röntgenographisch nachgewiesen. Die Intercalationsreaktionen an Einkristallen von Sr_2N zu Sr_4N_3 wurden daraufhin mit einem Reaktionsdruck von 45 bar bei 920 K durchgeführt.

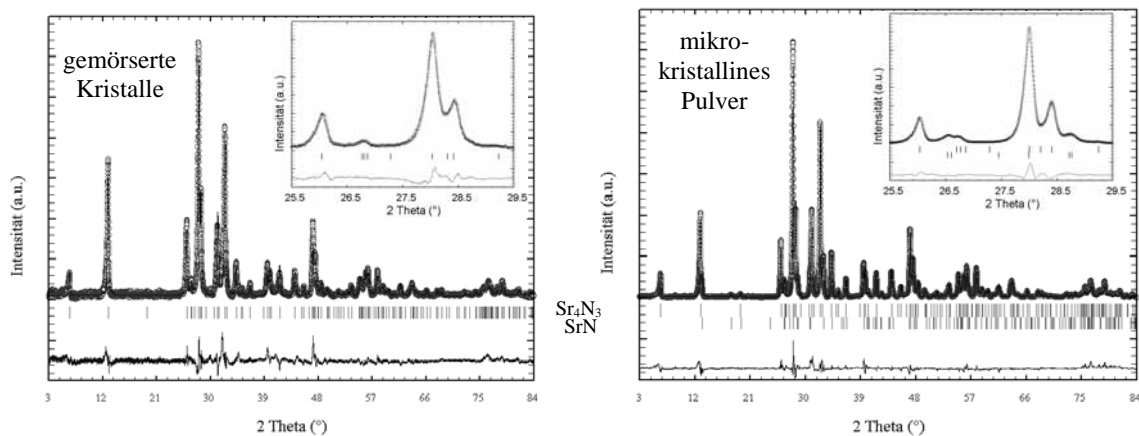


Abbildung 15: Röntgenbeugungsdiagramme von gemörserten Kristallen Sr_4N_3 ($Sr_8[N]_4[N_2]$) (links) und mikrokristallinem Pulver Sr_4N_3/SrN ($Sr_8[N]_4[N_2]/Sr_8[N]_4[N_2]_2$) (rechts) (297 K, $Cu K\alpha_1$). Beobachtete (Kreise), berechnete (durchgezogene Linie) sowie Differenzprofile (Linie). Das Strichdiagramm markiert die Lage der Bragg - Reflexe. Zur Verdeutlichung ist im inneren Bild der 2θ Bereich $25,5 - 29,5^\circ$ herausgestellt.

3.1.2.4 Intercalation unter Bildung von SrN

Die Reaktionsbedingungen der Intercalationsreaktion zu SrN wurden wiederum durch Versuche mit Sr_2N Kristallen und mikrokristallinem Pulver optimiert. Die Reaktionen wurden in einem Hochdruckautoklaven (Abbildung 6, Kapitel 2.1.2) unter Variation des Stickstoffreaktionsdruckes durchgeführt (Tabelle 7).

Die Stickstoffintercalation unter dem für mikrokristallines Pulver optimierten Reaktionsdruck von etwa 395 bar bei 920 K führt nicht zu phasenreinen Kristallen SrN . Der Stickstoffgehalt des unter diesen Bedingungen umgesetzten mikrokristallinen Pulvers wurde ebenfalls unter dem für phasenreines SrN berechneten Wert gefunden (Tabelle 7 und Abbildung 16).

Tabelle 7: Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes in den Produkten vom Reaktionsdruck bei 920 K. Der berechnete Stickstoffgehalt für phasenreines SrN beträgt 13,76 Gew.%.

Reaktionssdruck in bar	Stickstoffgehalt des mikrokristallinen Pulvers in Gew.%	Stickstoffgehalt der Kristalle in Gew.%
395	12,91 ± 0,10	11,51 ± 0,07
920	13,70 ± 0,05	13,37 ± 0,07
1050	13,92 ± 0,17	13,45 ± 0,11
1250	14,14 ± 0,09	13,40 ± 0,16

In weiteren Versuchen bei höheren N₂-Reaktionsdrücken wurden höhere Stickstoffgehalte in den Proben ermittelt. Bei Reaktionsdrücken von 1050 und 1250 bar wurde in den Kristallen ein Stickstoffgehalt nahe des für SrN berechneten Wertes ermittelt, während der Stickstoffgehalt des mikrokristallinen Pulvers schon oberhalb des berechneten Wertes liegt (Tabelle 7).

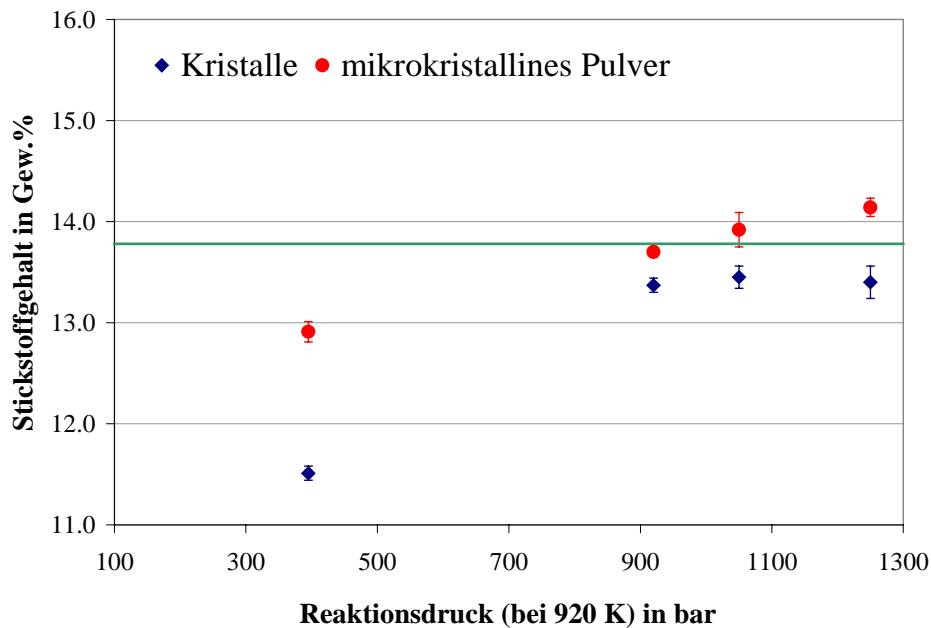


Abbildung 16: Intercalation von Stickstoff in Sr₂N (Sr₈[N]₄) unter Bildung von SrN (Sr₈[N]₄[N₂]₂) in Abhängigkeit des gewählten Reaktionsdruckes für kristalline (blaue Karos) und pulverförmige Proben (rote Kreise). Die grüne Linie markiert den berechneten Stickstoffgehalt für die phasenreine Verbindung SrN.

Die Verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten der zu Pulver verriebenen Kristalle zeigt, dass unter diesen Reaktionsbedingungen eine vollständige Umsetzung des eingesetzten Sr_2N zu SrN erfolgt (Abbildung 17). Im mikrokristallinen Pulver wurde über Röntgenbeugung nur SrN als Verbindung im Reaktionsprodukt nachgewiesen. Eine partielle Bildung von SrN_2 wurde dagegen nicht beobachtet, da der Anteil SrN_2 offensichtlich unter der Nachweisgrenze der Methode liegt. Die Intercalationsreaktionen an den Einkristallen wurden mit Reaktionsdrücken von 1250 bar und einer Reaktionstemperatur von 920 K durchgeführt.

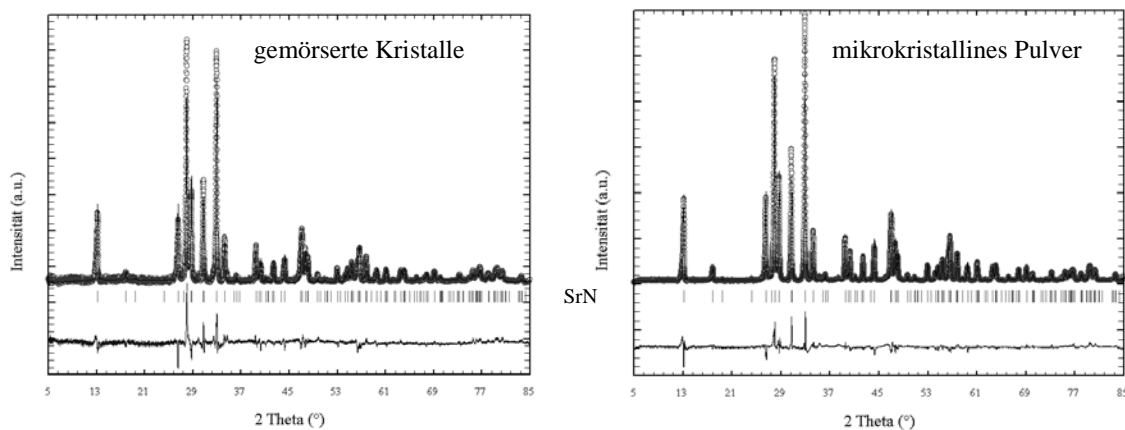


Abbildung 17: Röntgenbeugungsdiagramme von gemörserten Kristallen SrN ($\text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]_2$) (links) und mikrokristallinem Pulver SrN ($\text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]_2$) (rechts) (297 K, $\text{Cu K}\alpha_1$). Beobachtete (Kreise), berechnete (durchgezogene Linie) sowie Differenzprofile (Linie). Das Strichdiagramm markiert die Lage der Bragg - Reflexe.

3.1.2.5 Druck-Reaktionsexperimente zur Bildung von SrN_2

Reaktionsdrücke von 5500 bar führen bei mikrokristallinen Proben von Sr_2N zur Bildung von SrN_2 ^[7]. Da bei der Reaktion die Nitridionen durch eine Komproportionierungsreaktion zu Diazenidionen umgewandelt werden, ist diese nicht als Intercalation zu beschreiben. Kristalle von Sr_2N wurden in einem Molybdänschiffchen in einem Hochdruckautoklaven bei 5500 bar N_2 -Reaktionsdruck und 920 K bei einer Reaktionszeit von 24 h umgesetzt. Ein zweites Molybdänschiffchen wurde zur Kontrolle der Reaktion mit mikrokristallinem Pulver im gleichen Autoklaven positioniert.

Das Pulver wurde nach der Reaktion über Röntgenbeugung als phasenreines SrN_2 charakterisiert und der Stickstoffgehalt mit TGHE bestimmt ($22,84 \pm 0,06$ Gew.%, berechnet 24,23 Gew.%). Die Kristalle wurden mit Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (Abbildung 18). Die Kristalle zeigen eine erhebliche Beeinträchtigung der Morphologie durch eine Auffächerung der Pyramidenflächen und die Ausbildung von Rissen auf den Basisflächen.

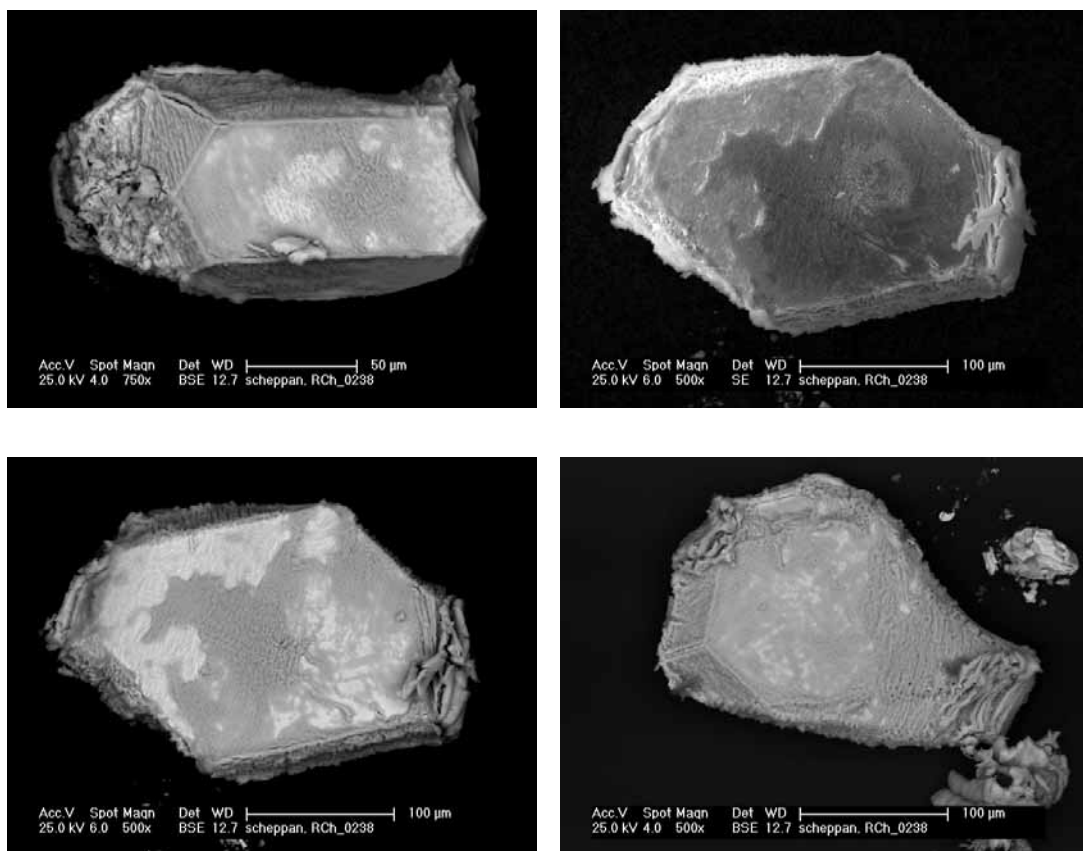


Abbildung 18: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von Kristallen SrN_2 nach Reaktion von Sr_2N bei 920 K und 5500 bar N_2 -Reaktionsdruck.

3.1.2.6 Deintercalation des Stickstoffs unter Rückbildung von Sr_2N

Die Deintercalation des Stickstoffs unter Bildung von Sr_2N wurde an Kristallen und mikrokristallinem Pulver der Verbindung SrN bei 920 K und einem dynamischen Vakuum von 10^{-6} bar durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die intercalierten Diazenidionen vollständig deintercaliert werden und sowohl das Pulver, als auch die Kristalle unter diesen Bedingungen nach $(\text{Sr}^{+2})_8[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]_2 \rightarrow (\text{Sr}^{+1,5})_8[\text{N}^{3-}]_4 + 2\text{N}_2$ zu Sr_2N reagieren.

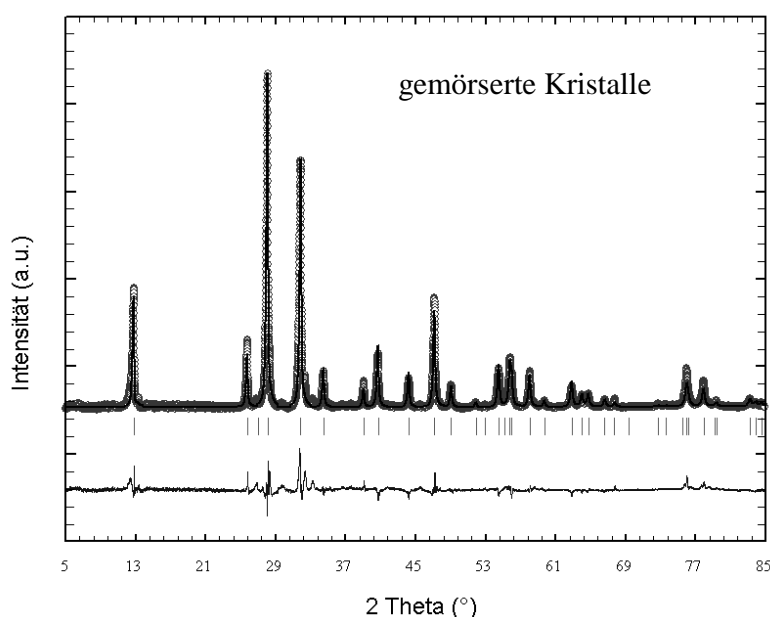


Abbildung 19: Röntgenbeugungsdiagramm (297 K, $\text{Cu K}\alpha_1$) von gemörserten Kristallen Sr_2N ($\text{Sr}_8[\text{N}]_4$) nach Deintercalation des Stickstoffs aus Kristallen von Sr_4N_3 ($\text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]$) im dynamischen Vakuum (10^{-6} bar) bei 920 K. Beobachtete (Kreise), berechnete (durchgezogene Linie) sowie Differenzprofile (Linie). Das Strichdiagramm markiert die Lage der Bragg - Reflexe.

Die Deintercalation des Stickstoffs unter Bildung von Sr_2N wurde mit thermoanalytischen Untersuchungen in strömendem Argon (0,12 L/min) an mikrokristallinen Pulverproben nachgewiesen. Untersucht wurden Sr_2N mit Anteilen von Sr_4N_3 (Einwaage 40,08 mg) nach der Synthese aus den Elementen (siehe Kapitel 3.1.1), Sr_4N_3 (Einwaage 44,04 mg) sowie SrN (Einwaage 47,79 mg). Die Verbindungen wurden röntgenographisch charakterisiert und der Stickstoffgehalt durch chemische Analysen bestimmt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Thermogravimetrische Untersuchung zur Stickstoff-Freisetzung aus den Intercalationsverbindungen.

Verbindung	Stickstoffgehalt der Probe in Gew. %	Masseverlust der ersten Stufe der TG in %	Stickstoffgehalt nach der ersten Stufe der Thermogravimetrie in Gew. %
$\text{Sr}_2\text{N} (+\text{Sr}_4\text{N}_3)$	$7,96 \pm 0,08$	0,56	7,40
Sr_4N_3	$10,86 \pm 0,04$	3,14	7,72
SrN	$13,82 \pm 0,03$	6,37	7,45

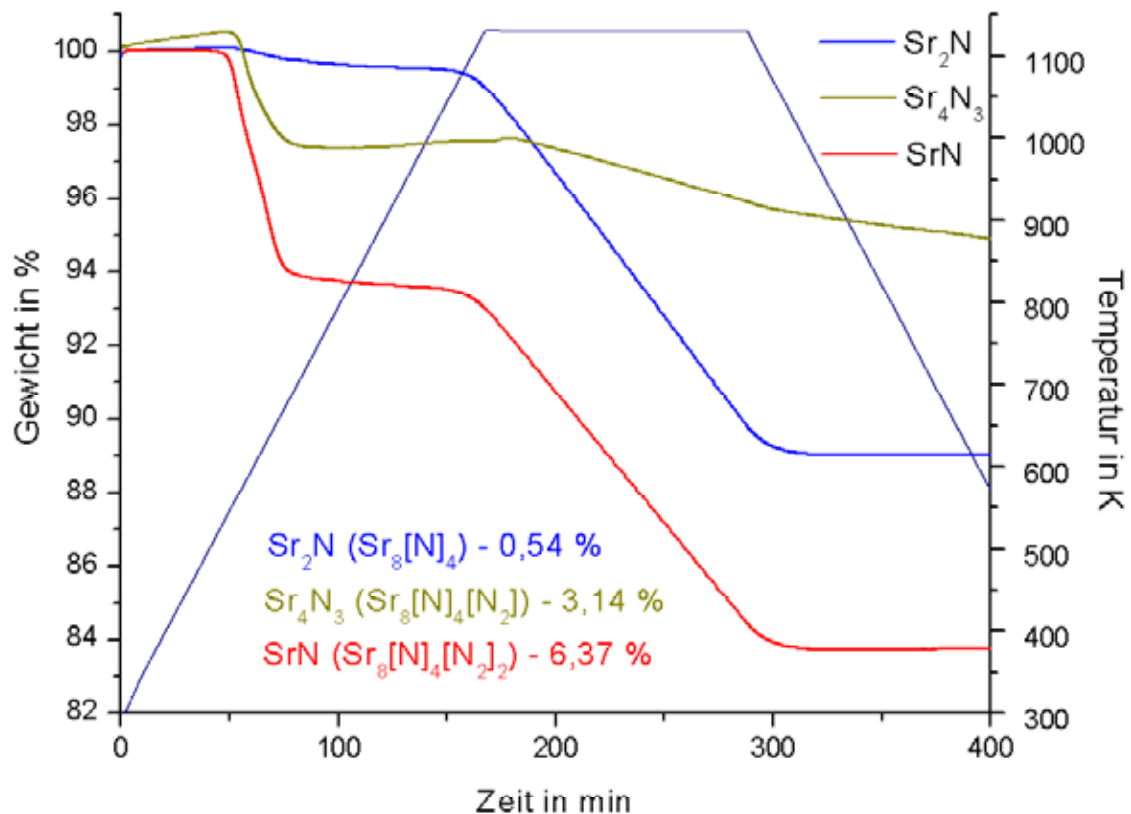


Abbildung 20: Thermogravimetrische Untersuchung zur Abbaureaktion von Sr_2N mit Anteil Sr_4N_3 (blau), Sr_4N_3 (grün) und SrN (rot) in Argon (0,12 L/min). Dargestellt ist das Temperaturprogramm (Aufheiz-, Abkühlrate 3 K/min) (Skala rechts) sowie die zugehörige TG - Kurve (Skala links). Die Gewichtsabnahme während der ersten Stufe ist für die Verbindungen in Gew.% angegeben. In der 2. Stufe zersetzen sich die Verbindungen homogen. Die Endprodukte wurden röntgenographisch als phasenreines Sr_2N charakterisiert.

Die thermogravimetrische Untersuchung von Sr_2N zeigt eine zweistufige Reaktion. Im ersten Schritt wird ein, dem überschüssigen Stickstoff äquivalenter Masseverlust beobachtet (Sr_2N berechnet – 7,40 Gew.%) (Tabelle 8). Im weiteren Verlauf zersetzt sich das Produkt homogen. In einer nachfolgenden Charakterisierung der untersuchten Probe konnte röntgenographisch nur Sr_2N als Phase identifiziert werden. Die thermische Analyse von Sr_4N_3 und SrN zeigte ebenfalls einen zweistufigen Zersetzungsprozess. Im ersten Schritt wurde der intercalierte Stickstoff abgegeben, im zweiten Schritt setzte ab etwa 1023 K eine Zersetzung des Produktes ein. Der Masseverlust der ersten Stufe der Reaktion entspricht dem in Sr_2N intercalierten Stickstoff zur Bildung von Sr_4N_3 und SrN (Tabelle 8). Die Reaktionsprodukte der thermoanalytischen Untersuchungen wurden stets als röntgenographisch phasenreines Sr_2N charakterisiert. Eine Freisetzung der Nitridionen erfolgt nur infolge der Zersetzung der Verbindung.

3.1.3 Charakterisierung der Einkristalle

Zur Charakterisierung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Einkristalle mit Röntgenbeugung wurden diese in ein Markröhrchen eingebracht (siehe 2.2.1). Die Einkristalle in diesem Markröhrchen ($\varnothing_{\text{innen}} 2 \text{ mm}$) wurden mit einem zweiten Markröhrchen ($\varnothing_{\text{innen}} 1 \text{ mm}$) fixiert. Nach der Röntgenbeugungsuntersuchung wurde das Markröhrchen vorsichtig am unteren, dem Kristall entgegengesetzten Ende aufgebrochen und der Kristall wieder herauspräpariert. Danach erfolgte in einem Hochdruckautoklaven (Abbildung 6) die Intercalation von Stickstoff in die Kristalle von Sr_2N (siehe Kapitel 3.1.2) zu Sr_4N_3 bzw. SrN . An einem Kristall der Verbindung Sr_4N_3 wurde unter Vakuum die Deintercalation des Stickstoffs untersucht. Dazu wurde der Kristall bei 920 K unter Vakuum (10^{-6} bar) im Niederdruckautoklaven zur Reaktion gebracht.

Die Charakterisierung des Referenzpulvers erfolgte über Röntgenbeugung am Flachpräparat. Weiterhin wurde der Stickstoffgehalt des mikrokristallinen Pulvers mit TGHE bestimmt und die Probe ebenfalls auf Verunreinigungen mit Sauerstoff untersucht. Der Einkristall wurde in einem Markröhrchen fixiert und am Einkristalldiffraktometer mit Röntgenstrahlung untersucht.

3.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Strontiumsubnitrid Sr_2N wurden für die Bildung eines kristallinen Produktes optimiert. Bei einer Reaktionstemperatur von 1170 K und einer folgenden Abkühlung mit 3,5 K/min werden aus elementarem Strontium im Stickstoffstrom Kristalle von Sr_2N in Form hexagonaler Plättchen (etwa $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$) erhalten. Einkristalluntersuchungen mittels Röntgenbeugung bestätigen widerspruchsfrei die Kristallstruktur von Sr_2N (Tabelle 9 und Abbildung 8).

Tabelle 9: Experimentelle Bedingungen der Röntgenbeugungsuntersuchung und Ergebnis der Verfeinerung für einen Sr_2N -Einkristall ($T = 297\ \text{K}$).

Kristallgröße / mm	0,2-0,2-0,02	$F(000)$	249
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	Reflexe $h ; k ; l$	$\pm 5; -4$ bis $5; -30$ bis 27
Gitterparameter (pm) a	385,68(4)	Reflexe gesamt	709
c	2070,87(23)	Reflexe unabhängig	145
V / pm^3	$266,77(16) \cdot 10^4$	verfeinert gegen	F^2
$\rho_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-3}$	3,534	Parameter	7
Wellenlänge (pm)	71,073	Goodness-of-fit	1,027
max. $2\ \Theta / ^\circ$	66,79	$R_1 ; wR_2$ (alle Daten)	0,017 ; 0,027
μ / mm^{-1}	29,71	$\Delta\rho_{\text{min}} ; \Delta\rho_{\text{max}}$	-0,63 ; 1,00

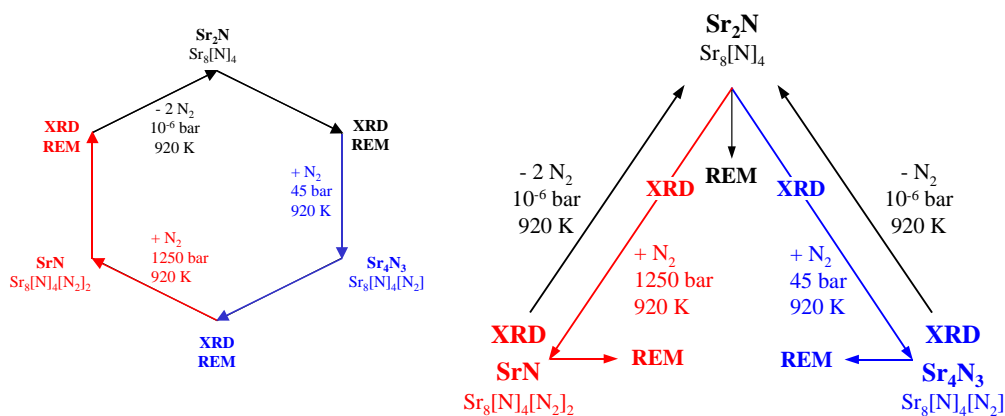


Abbildung 21: Schematische Darstellung der experimentellen Schritte zur Untersuchung der Intercalationsreaktionen und Charakterisierung des Reaktionsproduktes mit XRD und REM an einem Einkristall (ideal - links) und an verschiedenen Einkristallen (realisiert rechts). Die Abfolge nach dem linken Schema konnte nicht umgesetzt werden, da der Einkristall nach der REM nicht von der zur Analyse notwendigen Graphitfolie entfernt werden konnte.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung eines Einkristalls vor und nach der Intercalationsreaktion war nicht möglich, da die Kristalle zur Untersuchung auf einer doppelseitig klebenden Graphitfolie fixiert werden mussten, von der diese nicht wieder entfernt werden konnten. Eine Untersuchung der Redox-Intercalation nach dem in Abbildung 21 (links) gezeigten Schema konnte daher nicht umgesetzt werden. Die Intercalationsverbindungen wurden daher jeweils ausgehend von röntgenographisch charakterisierten Sr_2N -Einkristallen dargestellt und mit Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die Deintercalation wurde an mit Stickstoff intercalierten Kristallen untersucht, welche zuvor röntgenographisch charakterisiert wurden (Abbildung 21, rechts).

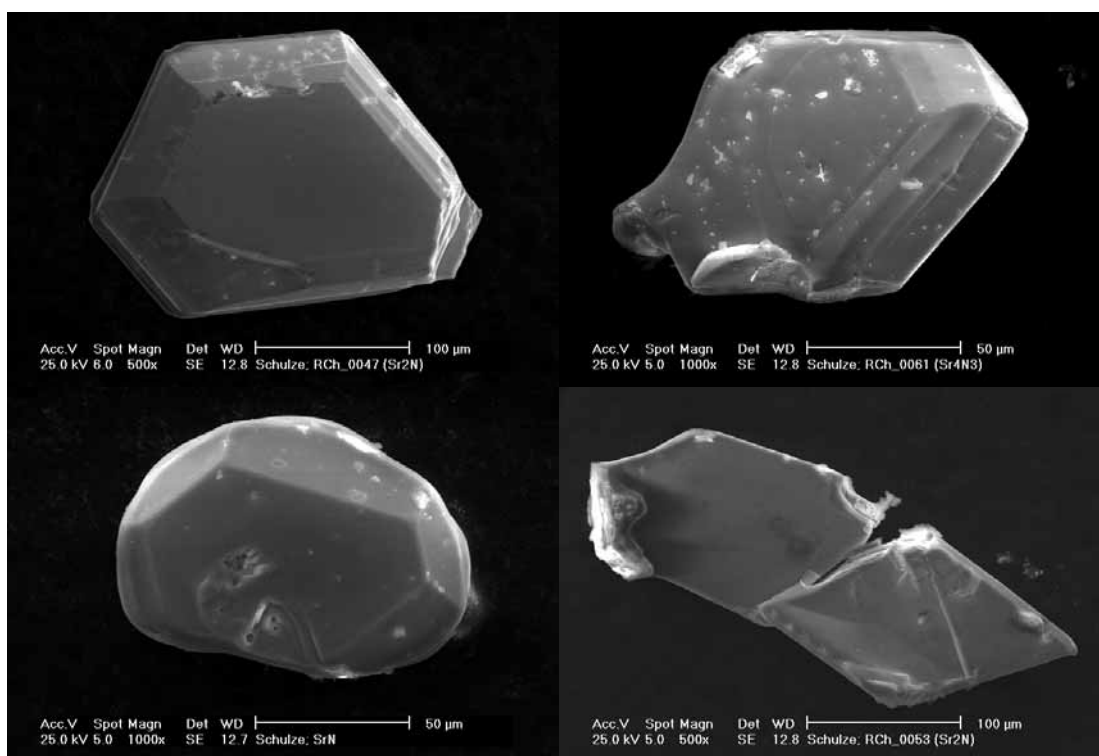


Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von je einem Kristall Sr_2N , Sr_4N_3 (oben) und SrN sowie Sr_2N nach Deintercalation des Stickstoffs aus SrN (unten). Der Sr_2N Kristall nach der Deintercalation wurde bei der Präparation für die REM Untersuchung beschädigt.

Die Redox-Intercalation von Stickstoff in die Schichtstruktur des Strontiumsubnitrids Sr_2N führt zu keiner Veränderung der Morphologie der Kristalle. Abbildung 22 zeigt, dass weder ein Ablösen der Schichten, noch ein Aufbrechen der Kristallflächen durch die Intercalation der Diazenidionen erfolgt.

Nach der Deintercalation ist an den Pyramidenflächen eine beginnende Aufspaltung der Schichten zu erkennen.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen bereits für Sr_2N Abweichungen von einer einkristallinen Struktur. Sr_2N besteht aus Schichten (Schichtdicke 273 pm) von kantenverknüpften Sr_6N -Oktaedern. Zwischen diesen Schichten befindet sich ein Abstand von 417 pm^[5]. Aufgrund der Schichtstruktur entstehen im Sr_2N Stapelfehler. Das gemessene Beugungsmuster (Abbildung 23 oben) deutet in Richtung [001] senkrecht zu den Schichten auf einen ideal geordneten Kristall hin. Das hexagonale Muster der Strontiumionen ist deutlich ausgeprägt. Entlang der Schichten (Abbildung 23 unten) werden zusätzliche Reflexe beobachtet, die auf eine Domänenbildung (z.B. revers-obvers Zwilling) hindeuten.

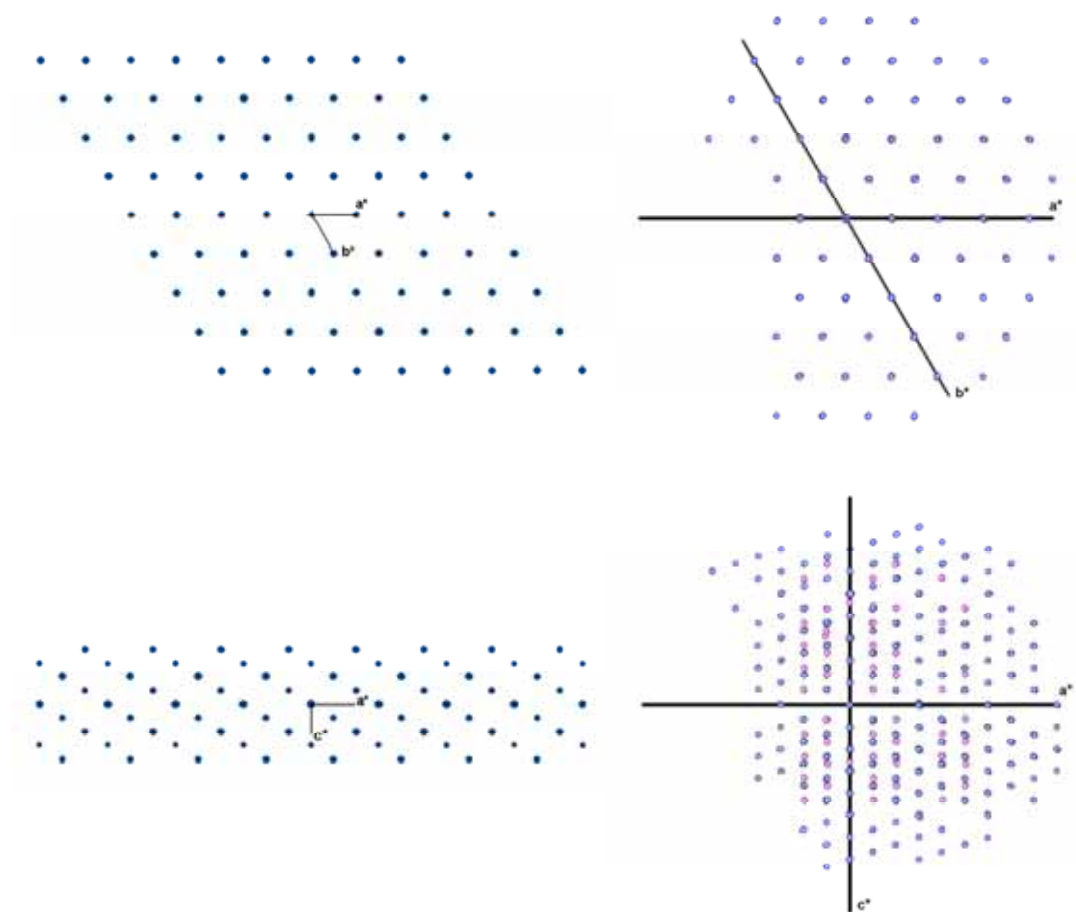


Abbildung 23: Reziprokes Gitter von Sr_2N , berechnet aus den kristallographischen Daten der Struktur (links) und gemessen an einem Kristall (rechts) a^*b^* -Ebene (oben) und a^*c^* -Ebene (unten).

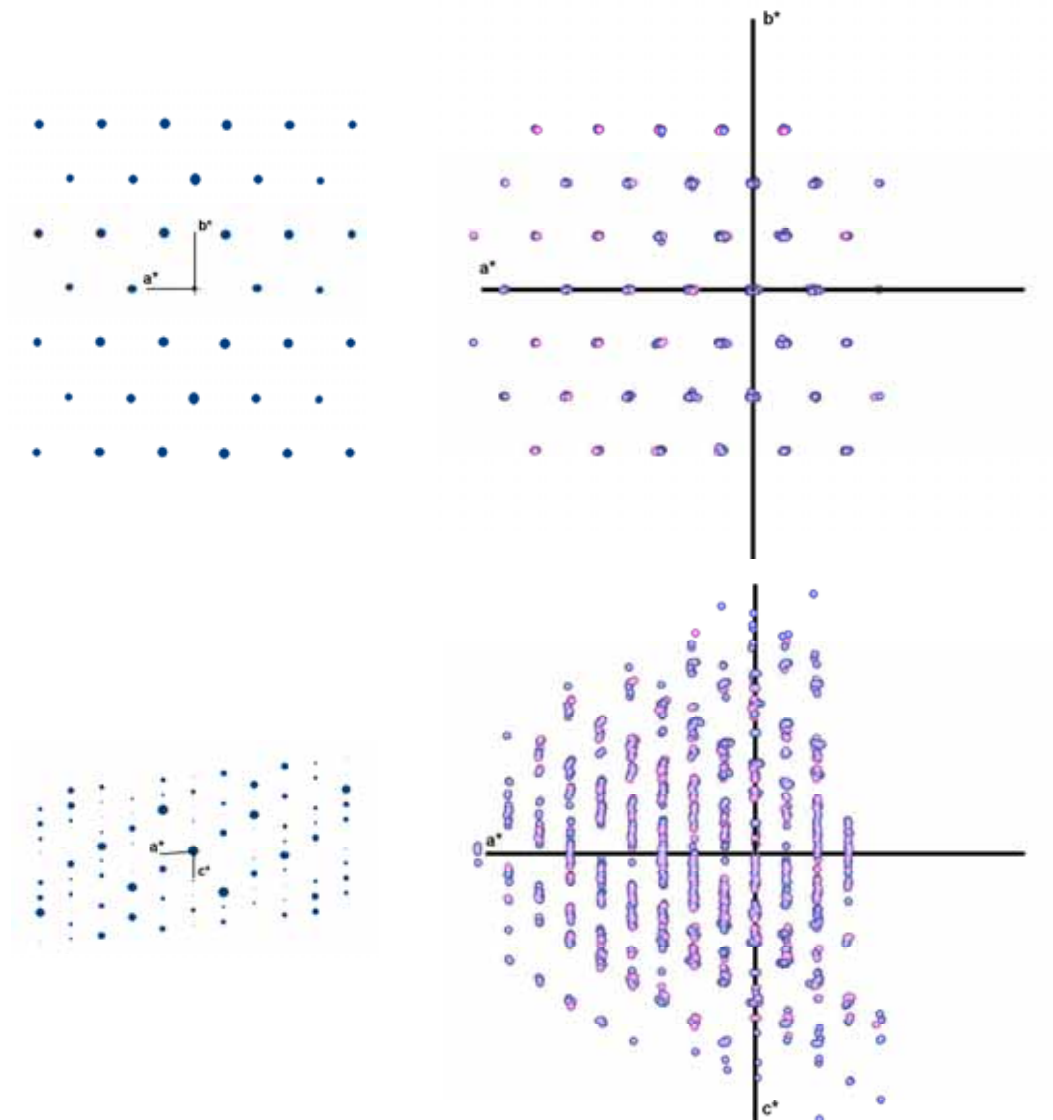


Abbildung 24: Reziprokes Gitter von Sr_4N_3 . Theoretisch (links) und gemessen (rechts) a^*b^* -Ebene (oben) und a^*c^* -Ebene (unten).

Das mit Röntgenbeugung an einem Kristall von Sr_4N_3 ermittelte Beugungsmuster zeigt bereits beim Blick auf die Schichten deutliche Abweichungen vom idealen Reflexmuster (Abbildung 24 oben). Das Koordinatensystem in Abbildung 24 (unten) wurde nach Aufsuchen des pseudo-hexagonalen Beugungsmusters (Abbildung 24, oben) durch eine entsprechende Drehung um 90° willkürlich gewählt, da eine erfolgreiche Indizierung nicht gelang. Es werden keine scharfen Reflexe erhalten, sondern Aufspaltungen der Reflexe beobachtet. Die Betrachtung parallel zu den Schichten zeigt eine so große Zahl von Domänen, dass eine eindeutige Indizierung nicht möglich ist (Abbildung 24, unten).

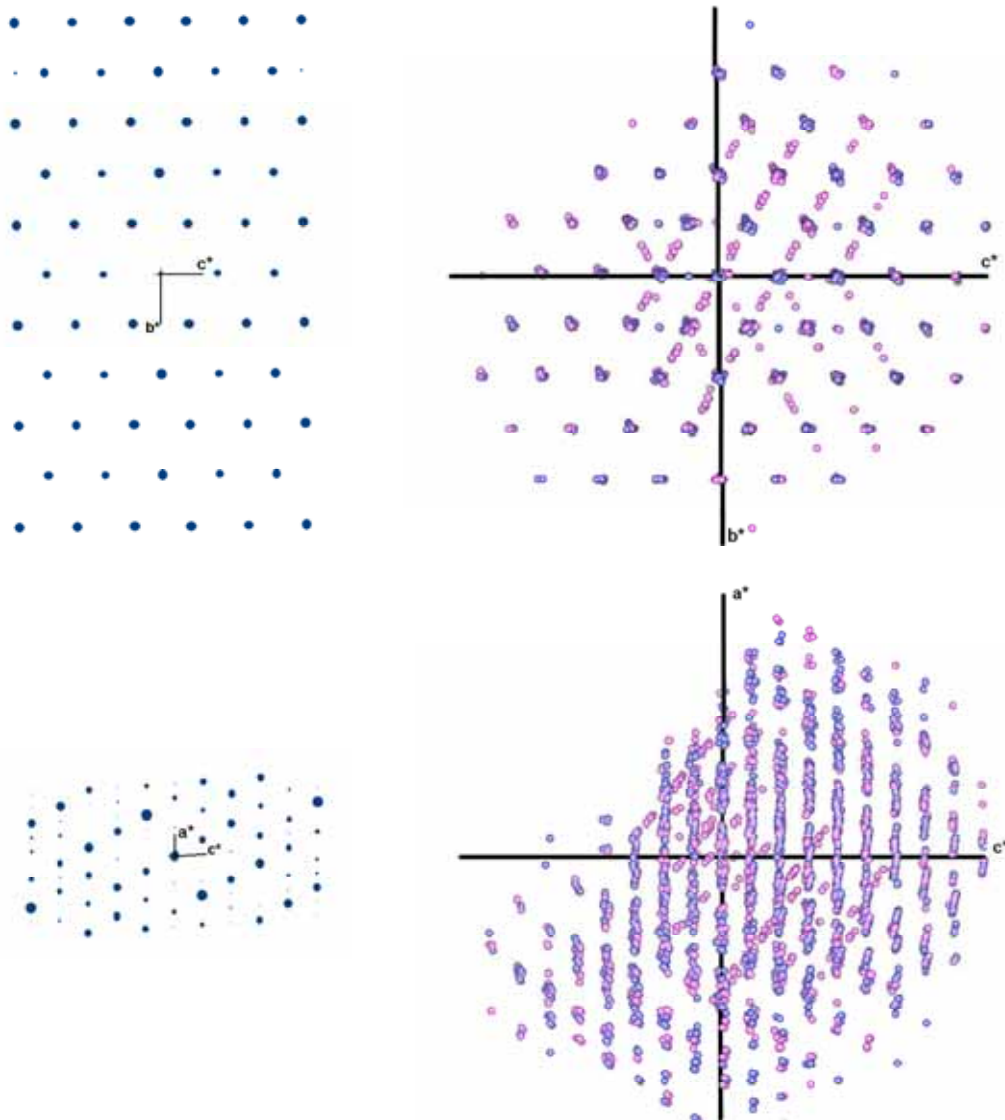


Abbildung 25: Reziprokes Gitter von SrN. Theoretisch (links) und gemessen (rechts) b^*c^* -Ebene (oben) und a^*c^* -Ebene (unten).

Bei der Intercalation zu SrN werden wiederum zahlreiche kleine Domänen gebildet, wie der Blick entlang der pseudo-hexagonalen Achse (Abbildung 25 oben) deutlich zeigt. In der Orientierung senkrecht dazu (Abbildung 25 unten) ist das Beugungsbild so komplex, dass die Indizierung einzelner Domänen nicht gelingen kann. Das Koordinatensystem in Abbildung 25 (unten) wurde nach Aufsuchen des pseudo-hexagonalen Beugungsmusters (Abbildung 25, oben) durch eine entsprechende Drehung um 90° willkürlich gewählt.

Trotz der topologischen Zusammenhänge zwischen den Strukturen von Sr_2N , Sr_4N_3 und SrN gelingt die Ableitung einfacher direkter Symmetriezusammenhänge im Sinne von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen nicht. So kann z.B. die Raumgruppensymmetrie für Sr_2N von $R\bar{3}m$ nach $C2/m$ abgebaut werden, jedoch ist neben verschiedenen gleichberechtigten Orientierungen der monoklinen Elementarzelle auch noch revers-obvers Verzwillingung der rhomboedrischen Struktur zu berücksichtigen (siehe Abbildung 23). Auch für den Übergang von Sr_4N_3 nach SrN fällt zunächst die große Ähnlichkeit der Elementarzellen bei gleicher Raumgruppe auf. Das notwendige Vertauschen von a- und c-Achse zeigt jedoch die Zentrierung in verschiedenen Ebenen. Insgesamt leidet mit jedem Intercalationsschritt zunehmend die Kristallqualität, da jeder Schritt zu weiteren Fehlern in der Schichtstruktur führt.

Die Bildung von Mehrlingen ist bei dieser Beziehung der beteiligten Phasen nicht ungewöhnlich^[43]. Topotaktische Reaktionen innerhalb eines Kristalls werden durch gehinderten Materialtransport und durch entstehende Spannungen im Kristall erschwert. Aufgrund der strukturellen Änderungen ist eine ideale Einkristallkorrelation bei topotaktischen Reaktionen eher unwahrscheinlich^[28]. Entscheidend ist dabei die Art der Umwandlung. Dilatative oder Displazive Transformationen ermöglichen eine Topotaxie leichter als Rekonstruktive Umwandlungen^[41,42]. Intercalationsreaktionen sind häufig durch Störungen der Kristallstruktur bzw. der Morphologie der Kristalle gekennzeichnet.

Intercalationsreaktionen in Schichtverbindungen sind bisher intensiv am Beispiel der Intercalation von Oxiden, Halogeniden und Halogenen in Graphit und den Übergangsmetall-Dichalcogenidverbindungen untersucht worden^[44]. Im Falle des Graphits wurde oft die Störung der Struktur durch die Verschiebung und Verformung der Kohlenstoffschichten beobachtet^[45,46]. Bei Untersuchungen zur Deintercalation von Na aus Natrium-Graphit-Intercalationsverbindungen wurden Stapelfehlern und Defekte gefunden^[47]. Eine zweidimensionale Fehlern wurde ebenfalls in $\text{NbS}_2 \cdot \text{NH}_3$ beobachtet^[48]. Die gefundene Zwillingsbildung in $\text{TiS}_2 \cdot \text{NH}_3$ wurde auf eine Verzwillingung im Ausgangsmaterial TiS_2 zurückgeführt^[49]. Im Zusammenhang mit Intercalationsreaktionen von Lithium in Übergangsmetall-Chalcogenide (MX_2 bzw. MX_3) blieb die Struktur in den Intercalationsverbindungen LiMX_2 und LiMX_3 erhalten, die Kristalle zeigten jedoch Risse bzw. spalteten in kleinere Kristalle auf^[50].

Die Einlagerung von Gastmolekülen wie NH_3 , N_2H_4 sowie aliphatische und aromatische Derivate des NH_3 in die hexagonale Schichtverbindung $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ führte zu einer statistischen Verschiebung der Schichten, sodass nach der Deintercalation aus der Ausgangsphase eine zufällige Form erhalten wurde^[51]. In Na_xCoO_2 wurde nach der Deintercalation von Na bzw. der Intercalation von Wasser ein Ablösen der CoO_2 Schichten erhalten^[52].

3.2 Reaktionen von Sr_2N mit Wasserstoff

3.2.1 Stand der Kenntnis und Ziele

Zahlreiche Untersuchungen zielten auf die Existenz ternärer Erdalkalimetallnitridhalogenide und -hydride^[8], nicht zuletzt angeregt durch die “Subvalenz” der Erdalkalimetalle in den binären Verbindungen $(\text{EA})_2\text{N}^{[53]}$. In Anlehnung an vorangegangene Arbeiten zur Bildung von Erdalkalimetallnitridhalogeniden^[8] wurde 1973 die Verbindung $(\text{Ca}_2\text{N})\text{H}$ synthetisiert und die Kristallstruktur als Überstrukturvariante des NaCl-Typs ($Fd\bar{3}m$, $a = 1013$ pm) mit geordneter Verteilung der Nitrid- und Hydridionen bestimmt^[53,54]. Ketten von kantenverknüpften Oktaedern werden in jeder Schicht alternierend in geordneter Abfolge mit N^{3-} - und H^- - Ionen besetzt, wobei die Ketten von Schicht zu Schicht senkrecht zueinander orientiert sind. Eine entsprechende Bariumverbindung, $(\text{Ba}_2\text{N})\text{H}$, wurde erst im Jahre 1992 phasenrein dargestellt^[11], frühere Berichte über Bariumnitridhydrid, $(\text{Ba}_2\text{N})\text{H}^{[53]}$, wurden als Bariumimid, $\text{Ba}[\text{NH}]$, korrigiert^[11,55]. $(\text{Ba}_2\text{N})\text{H}$ kristallisiert im anti- α - NaFeO_2 -Typ ($R\bar{3}m$, $a = 402,6(3)$ pm und $c = 2049,3(4)$ pm)^[11]. Die Nitrid- und Hydridionen sind in dieser Kristallstruktur wiederum geordnet verteilt, im Gegensatz zu $(\text{Ca}_2\text{N})\text{H}$ besetzen die N^{3-} - und H^- - Ionen jedoch schichtweise geordnet in alternierender Abfolge die von Bariumkationen gebildeten Oktaederlücken. Im System Sr-N-D konnte bisher lediglich eine “Mischphase $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}/\text{Sr}[\text{ND}]$ mit dem molaren Verhältnis 70/30“ erhalten werden, in der die Oktaederlücken der verzerrt kubisch dicht gepackten Anordnung von Sr^{2+} vollständig und geordnet in Domänen schichtweise mit $[\text{N}^{3-}]$ und $[\text{D}^-]$ bzw. $[\text{ND}^{2-}]$ im Sinne eines Strontiumnitridhydridimids besetzt sind^[12]. Über neue Untersuchungen an Erdalkalimetallnitridhalogeniden und -hydriden (Sr_2NCl , Sr_2NBr , Ca_2NH_x) wurde erst kürzlich zusammen mit einer Diskussion aller bis dahin beschriebenen Verbindungen M_2NX ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) berichtet^[9]. Im Rahmen dieser Arbeit bestand daher das Interesse, die Verbindung $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ (Strontiumnitridhydrid) phasenrein darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus Untersuchungen zur Redox-Intercalation von Stickstoff in Sr_2N und der reversiblen Bildung von Nitrid-Diazeniden^[6,7] interessierte dabei, inwiefern die Einlagerung von Wasserstoff in die Sr_2N Wirtsstruktur mit den verwendeten Präparationsmethoden möglich ist. Darüberhinaus sollte die Möglichkeit einer Deintercalation des Wasserstoffs untersucht werden.

3.2.2 Reaktionsbedingungen

Zur Darstellung von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ wurde zunächst Sr_2N durch Umsetzung von Strontium bei 1125 K im Stickstoffstrom und anschließender Nachbehandlung im Vakuum (10^{-6} bar) bei 920 K phasenrein dargestellt (2.1.1). Frühere Untersuchungen zur quantitativen Stickstoffspeziation hatten bereits gezeigt, dass unter Normaldruck hergestellte Sr_2N -Präparate signifikante Anteile an Diazenid enthalten, so dass phasenreines Sr_2N nur über eine zusätzliche Deintercalationsreaktion im Vakuum zu erhalten ist^[6,38]. Das über Röntgenstrukturuntersuchungen und chemische Analysen als phasenrein charakterisierte Pulver wurde zur Bestimmung der Gewichtszunahme während der Reaktion mit Wasserstoff (ca. 1 Gew-%) in ein Molybdänschiffchen eingewogen und dieses entweder in einen Niederdruck- (< 12 bar) (Abbildung 4, Kapitel 2.1.2), oder in einen Hochdruckautoklaven (bis 6000 bar) (Abbildung 6, Kapitel 2.1.2) überführt. Alle Arbeiten erfolgten in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre (< 1 ppm O_2 , H_2O), da sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Reaktionsprodukte luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Der gasdicht verschlossene Autoklav wurde an die Druckapparatur (Abbildungen 5 und 7) angebracht, evakuiert und mit Wasserstoff auf einen definierten Druck gefüllt. Die Umsetzungen erfolgten unter Variation der Parameter Druck (0,05 - 2000 bar), Temperatur (470 - 920 K) und Reaktionszeit (12 - 96 h). Die Entnahme der Reaktionsprodukte erfolgte nach Beendigung der Reaktionen wiederum in der Handschuhbox.

Die Untersuchungen der Reaktionsprodukte zeigten, dass folgende Produkte unter den angegebenen Bedingungen entstehen:

- $T = 600 - 720$ K; $p = 0,05 - 0,5$ bar H_2 ; $t = 24 - 60$ h:
Bildung von Strontiumhydrid SrH_2 neben $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$
- $T < 600$ K; $p = 1 - 4$ bar H_2 ; $t = 36 - 60$ h:
Keine vollständige Umsetzung, verbleibendes Strontiumsubnitrid Sr_2N neben $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$
- $T = 620$ K; $p = 200$ bar H_2 ; $t = 24$ h; anschließend $T = 870$ K; $p = 10^{-6}$ bar; $t = 24$ h:
Phasenreines $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$, braun - gelbes Pulver
- $T > 650$ K; $p = 200 - 1900$ bar H_2 ; $t = 24$ h:
Zunehmend Bildung von Strontiumimid $\text{Sr}[\text{NH}]$ und Strontiumhydrid SrH_2 neben $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$

Bei Reaktionstemperaturen kleiner 600 K erfolgt bereits eine Umsetzung von Sr_2N mit H_2 ($p_{\text{H}_2} < 5$ bar) unter Bildung geringer Mengen $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial. Eine Erhöhung der Temperatur auf 600 K führte zu einer Umsetzung von etwa 70 - 80 % des eingesetzten Sr_2N zu $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$. Bei Reaktionstemperaturen größer 650 K enthielten die Produkte neben $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ bis zu 40 % SrH_2 . Unter H_2 -Reaktionsdrücken von 200 - 1900 bar wurde bereits bei einer Reaktionstemperatur von 600 K SrH_2 gebildet, Temperaturen > 600 K führten zusätzlich zur Bildung von $\text{Sr}[\text{NH}]$. Reaktionsbedingungen von 200 bar H_2 -Druck und 620 K führten zu einem Phasengemisch aus $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ als Hauptprodukt (ca. 70 %), und den Nebenprodukten SrH_2 und $\text{Sr}[\text{NH}]$ in wechselnden Anteilen: $2\text{Sr}_2\text{N} + 2\text{H}_2 \rightarrow (\text{Sr}_2\text{N})\text{H} + \text{Sr}[\text{NH}] + \text{SrH}_2$. Eine anschließende Behandlung des Phasengemisches bei 870 K unter dynamischem Vakuum führte zur Reaktion der Nebenprodukte unter Bildung von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$. Überschüssiges SrH_2 sublimierte, sodass schließlich phasenreine Produkte von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ erhalten wurden: $\text{Sr}[\text{NH}] + \text{SrH}_2 \rightarrow (\text{Sr}_2\text{N})\text{H} + \text{H}_2$.

Die Synthese einer deuterierten Probe $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$, an der die Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt wurden, erfolgte unter analogen Reaktionsbedingungen.

3.2.3 Charakterisierung

3.2.3.1 Strukturuntersuchungen

Röntgenstrukturuntersuchungen der Reaktionsprodukte wurden an Flachpräparaten bei Raumtemperatur durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.1). Besonderes Augenmerk wurde der beschriebenen Aufspaltung des Reflexes (104) gewidmet^[12], da diese als Indikator für das Vorliegen einer "Mischphase $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}/\text{Sr}[\text{ND}]$ " zu werten ist. Zur vollständigen Strukturbestimmung wurden Neutronenbeugungsuntersuchungen bei 297 K und 2 K an der deuterierten Verbindung durchgeführt (siehe 2.2.2). Die Rietveldverfeinerung der Daten erfolgte mit dem Programm Fullprof^[P2]. Als Startwerte für die Anpassungsrechnungen wurden die Parameter des rhomboedrischen Strukturmodells von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$ ^[12] in hexagonaler Aufstellung gewählt. Nach wenigen Zyklen konvergierte die Verfeinerung und zeigte, dass der Reflex (104) nicht von Aufspaltungen beeinträchtigt und somit kein Hinweis auf das Vorliegen einer "Mischphase $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}/\text{Sr}[\text{ND}]$ " gegeben ist (Abbildung 26).

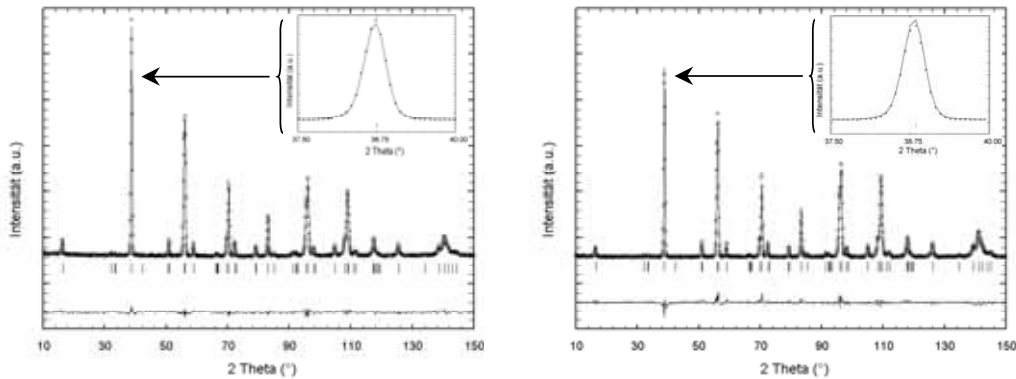


Abbildung 26: Neutronenbeugungsdiagramme (Pulverdiffraktometer E9, HMI Berlin) von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$ bei 2 K (links) und 297 K (rechts). Beobachtete (Kreise), berechnete (durchgezogene Linie) sowie Differenzprofile (Linie). Das Strichdiagramm markiert die Lage der Bragg - Reflexe. Das innere Bild zeigt den Reflex (104) als vergrößerten Ausschnitt.

Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengefasst. Das Reflexprofil ließ sich eindeutig und widerspruchsfrei mit dem Strukturmodell von phasenreinem $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$ verfeinern. Hinweise auf Phasenumwandlungen bis zu Temperaturen von 2 K wurden nicht erhalten.

Tabelle 10: Parameter der Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ bzw. $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$, (Raumgruppe $R\bar{3}m$, $Z = 3$).

	Röntgenbeugung		Neutronenbeugung	
	$(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$	$(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$	$(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$	$(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$
Temperatur (K)	297	297	2	297
Wellenlänge (pm)	178,896	178,896	179,704	179,704
Messbereich (°)	$3 \leq 2\theta \leq 84$	$3 \leq 2\theta \leq 84$	$5 \leq 2\theta \leq 155$	$5 \leq 2\theta \leq 155$
Anzahl der Reflexe	23	23	61	61
Gitterparameter (pm) <i>a</i>	381,92(2)	381,70(2)	381,10(2)	381,91(2)
<i>c</i>	1890,35(9)	1886,71(8)	1883,10(9)	1887,61(2)
$R_{\text{Bragg}} / R_{\text{p}}$	0,027 / 0,071	0,048 / 0,016	0,055 / 0,064	0,026 / 0,049

Tabelle 11: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter für (Sr₂N)D.

		2 K	297 K
Sr in 6c (00z)	<i>z</i>	0,2389 (1)	0,2387 (1)
	<i>B</i> _{iso} (pm ²)	0,0 (1) · 10 ⁴	0,86 (3) · 10 ⁴
N in 3b (00½)	<i>B</i> _{iso} (pm ²)	0,08 (4) · 10 ⁴	0,80 (4) · 10 ⁴
D in 3a (000)	<i>B</i> _{iso} (pm ²)	1,22 (5) · 10 ⁴	2,40 (7) · 10 ⁴

3.2.3.2 Chemische Analysen

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen der Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Endprodukte wurden chemische Analysen durchgeführt. Die Strontiumgehalte wurden über Lösungsanalysen ermittelt. Die Analysen der Stickstoff- und Wasserstoffgehalte der Proben erfolgten simultan über Feststoffanalysen. Die Trägergas-Heißextraktion (2.2.3) ermöglicht darüber hinaus die Speziation von N, so dass Nitrid- und Diazenidionen^[38] unterschieden werden können. Die Messdaten belegen, dass die zur Strukturbestimmung herangezogenen Produkte ausschließlich Nitridionen enthalten. Die Detektion des Wasserstoffgehaltes erfolgt (als H₂O) selektiv mit einer IR-Messzelle (Kapitel 2.2.3). Der Deuteriumgehalt kann mit dem Elementaranalysator *TCH 600* (LECO, USA) nicht bestimmt werden, da die Absorptionsbande von D₂O außerhalb des Messbereiches der IR-Messzelle liegt. Zur vollständigen Analyse der deuterierten Verbindung wurde der Deuteriumgehalt mit einem Analysator *RH-404* (LECO, USA) (siehe Tabelle 3, Kapitel 2.2.3) bestimmt. Dieser detektiert Wasserstoff über eine Wärmeleitfähigkeitsmesszelle, so dass der Gehalt an Deuterium unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von H₂ (168,35 mW·m⁻¹·K⁻¹) und D₂ (130,63 mW·m⁻¹·K⁻¹ [56]) ermittelt werden kann. Die Ergebnisse der chemischen Analysen stimmen gut mit den aus der Summenformel (Sr₂N)H / (Sr₂N)D berechneten Werten (in Klammern) für ein phasenreines Produkt überein:

(Sr₂N)H (190,255 g mol⁻¹); Sr 91,29 ± 0,41 (92,12); N 7,36 ± 0,11 (7,36); H 0,59 ± 0,02 (0,53) Gew-%. - Resultierende Formel: (Sr_{2,00(1)}N_{1,01(1)})H_{1,12(4)}

(Sr₂N)D (191,262 g mol⁻¹); Sr 91,45 ± 0,58 (91,62); N 6,97 ± 0,06 (7,32); D 0,93 ± 0,03 (1,05) Gew-%. - Resultierende Formel: (Sr_{2,00(9)}N_{0,95(1)})D_{0,88(3)}

3.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die H₂-Reaktionsdruckmethode eignet sich zur Synthese von phasenreinem (Sr₂N)H. Durch Redox-Intercalation von Wasserstoff (200 bar) bei 620 K (24 h) in Sr₂N und anschließender Nachbehandlung im Vakuum (10⁻⁶ bar) bei 870 K (24 h) lässt sich phasenreines (Sr₂N)H synthetisieren. Die Auswertung der Neutronenbeugungsdiagramme (Abbildung 26) zeigte weder zusätzliche Reflexe, noch Aufspaltungen von Reflexen, wie sie für die "Mischphase (Sr₂N)H/Sr[NH]" berichtet wurden^[12]. Auch sind keine signifikanten Abweichungen von berechneten und gemessenen Intensitäten unter besonderer Berücksichtigung der Reflexe (012), (006), (104) und (208) für das rhomboedrische Modell festzustellen (siehe Tabelle 10 und Abbildung 26). Die Strukturverfeinerungen ergaben zudem keine Hinweise auf Anomalien in den Temperaturfaktoren, wie sie für "(Sr₂N)H / Sr[NH]" berichtet wurden (B_{iso} für D (pm²): 9(1) · 10⁴ (2 K) und 2,8(4) · 10⁴ (300 K)^[12]) (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 12: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von (Sr₂N)D, Standardabweichungen in Klammern.

	diese Arbeit		Jacobs et al. ^[12]	
	2 K	295 K	2 K	300 K
D-Sr ₆ Oktaeder				
D-Sr	282,9 (1)	283,8 (1)	279,3 (7)	285,1 (5)
Sr-D-Sr	84,67 (3)	84,57 (3)	86,8 (3)	85,8 (2)
Sr-D-Sr	95,33 (7)	95,43 (7)	93,2 (3)	94,2 (2)
Sr-D-Sr	180	180	180	180
N-Sr ₆ Oktaeder				
N-Sr	258,6 (1)	259,0(1)	264,1 (6)	264,4 (4)
Sr-N-Sr	85,10 (7)	85,01(6)	86,8 (3)	85,5 (2)
Sr-N-Sr	94,90 (3)	94,99(3)	93,2 (3)	94,5 (2)
Sr-N-Sr	180	180	180	180
Sr-Sr Abstände				
6x Sr-Sr (^a)	381,1 (1)	381,9 (1)	383,8 (1)	388,2 (1)
3x Sr-Sr (^b)	349,8 (2)	350,0 (2)	362,8 (18)	358,9 (12)
3x Sr-Sr (^c)	418,3 (2)	419,9 (2)	405,8 (19)	417,7 (13)

^a verknüpfende Oktaederkanten, ^b N-zentrierte Oktaeder, ^c D-zentrierte Oktaeder

Die Ergebnisse der quantitativen chemischen Analysen und der experimentell ermittelten Dichten (Gaspyknometrie, Kapitel 2.2.5.1) sind in guter Übereinstimmung mit den aus den Strukturdaten berechneten Werten: $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ ($\rho_{\text{obs.}} = 3,93(4) \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{calc.}} = 3,97 \text{ g cm}^{-3}$) und $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$ ($\rho_{\text{obs.}} = 3,92(1) \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{calc.}} = 4,00 \text{ g cm}^{-3}$).

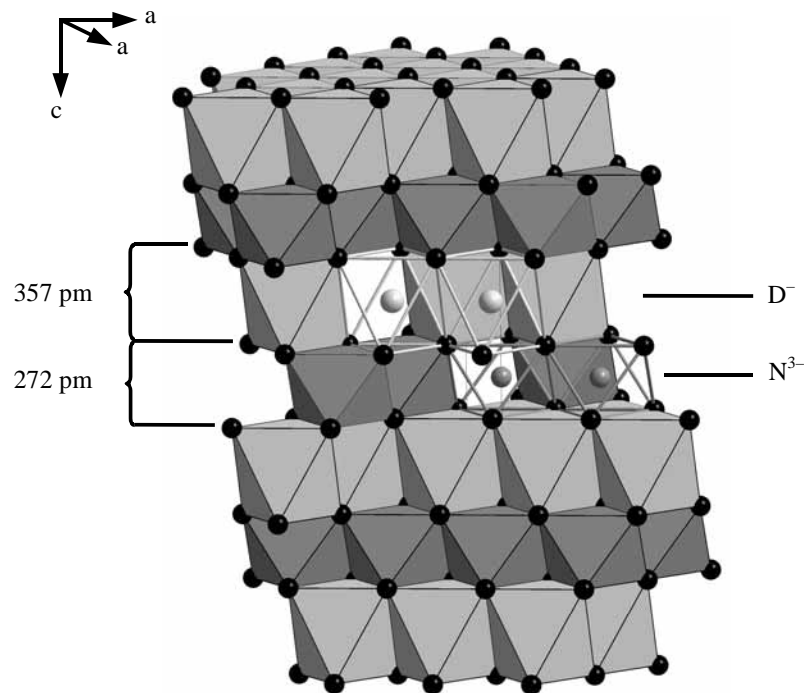


Abbildung 27: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$ (297 K) – offene Oktaeder: Sr – schwarz, N – grau, D – hellgrau. Die geschlossenen Sr_6N -Oktaeder sind dunkelgrau, die Sr_6D -Oktaeder hellgrau dargestellt.^[P6]

In der Kristallstruktur von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$ ist Strontium (Sr^{2+}) geringfügig verzerrt nach dem Motiv einer kubisch dichten Kugelpackung angeordnet. Stickstoff- $[\text{N}^{3-}]$ und Deuteriumionen $[\text{D}^-]$ besetzen schichtweise geordnet und in alternierender Abfolge die Oktaederrücken der Sr^{2+} -Matrix (anti- α - NaFeO_2 Strukturtyp). Tabelle 12 enthält ausgewählte Abstände und Winkel. Der Sr-D Abstand (283,8(1) pm) in $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$ ist geringfügig länger als in SrD_2 (271,2(4)-280,6(4) pm^[57]). Der Sr-N Abstand (259,0(1) pm) entspricht dem in Sr_2N beobachteten Wert (260,8(7) pm^[5]). Entlang [001] liegen die durch N zentrierten Oktaederschichten gestaucht und die durch D zentrierten Oktaeder aufgeweitet vor (vgl. Tabelle 12 und Abbildung 27).

Zum weiteren Verständnis der Intercalation von Wasserstoff in Sr_2N wurden Versuche im Hinblick auf eine mögliche Deintercalation durchgeführt. Unter den bisher für die Nitrid-Diazenide angewendeten Bedingungen ($T = 870 \text{ K}$, $t = 24 \text{ h}$, $p = 10^{-6} \text{ bar}$) konnte allerdings keine Abbaureaktion beobachtet werden.

Thermogravimetrische Untersuchungen (Kapitel 2.2.4) in Argonatmosphäre zeigten, dass ab etwa 1073 K eine Zersetzung der Verbindung stattfindet, wobei sowohl Wasserstoff als auch Stickstoff freigesetzt werden. Die Proben wurden mit 5 K/min bis zu Reaktionstemperaturen von 1123 , 1133 und 1143 K aufgeheizt. Nach 2 h bei konstanter Temperatur wurden die Proben mit 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Experimente ergaben einen temperaturabhängigen Masseverlust von $0,3$, $4,9$ und $7,5 \%$ (Abbildung 28).

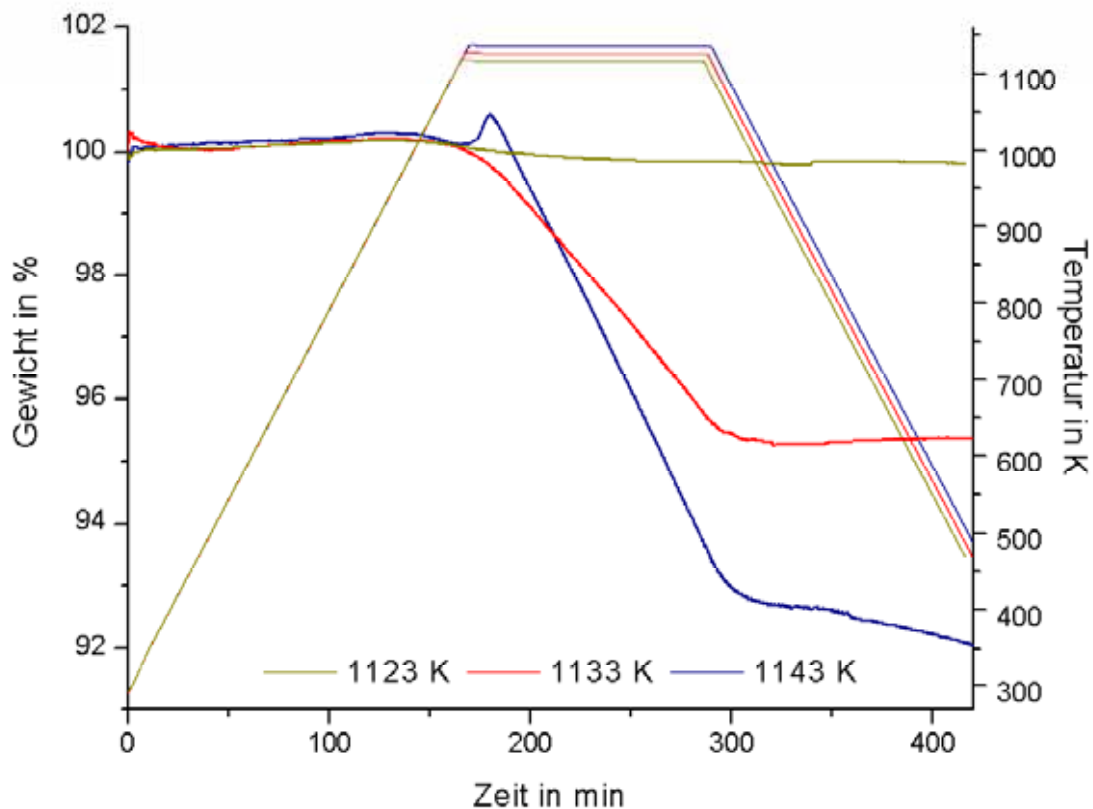


Abbildung 28: Thermogravimetrische Untersuchung zur Abbaureaktion von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{D}$ in Argon ($0,12 \text{ L/min}$) bei einer Endtemperatur von 1123 K (grün), 1133 K (rot) sowie 1143 K (blau) (Aufheiz-, Abkühlrate 5 K/min). Dargestellt ist das Temperaturprogramm (Skala rechts) sowie die zugehörige TG - Kurve (Skala links).

Das nach der Reaktion bei 1123 K erhaltene Produkt wurde röntgenographisch als Phasengemisch aus $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ und Sr_2N charakterisiert. Nach den Reaktionen bei Temperaturen von 1133 und 1143 K konnten die Produkte als phasenreines Sr_2N bestimmt werden. Der Masseverlust von 4,9 % (1133 K) bzw. 7,5 % (1143 K) übersteigt jedoch deutlich den berechneten Verlust für eine vollständige Deuteriumfreisetzung (1,05 %). Eine vollständige Deuteriumfreisetzung ohne Zersetzung der Verbindung wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

Weiterhin wurde die Intercalation von Wasserstoff in Sr_2N -Einkristalle (etwa 0,2 mm x 0,2 mm x 0,05 mm) unter den für Pulver mittlerer Partikelgröße (\varnothing 20 - 40 μm) optimierten Reaktionsbedingungen ($T = 600$ K, $p = 800$ bar, $t = 24$ h) untersucht. Der von außen nach innen fortschreitende Intercalationsprozess lässt sich unmittelbar an der Verfärbung der Einkristalle von schwarz nach bernsteinfarben verfolgen.

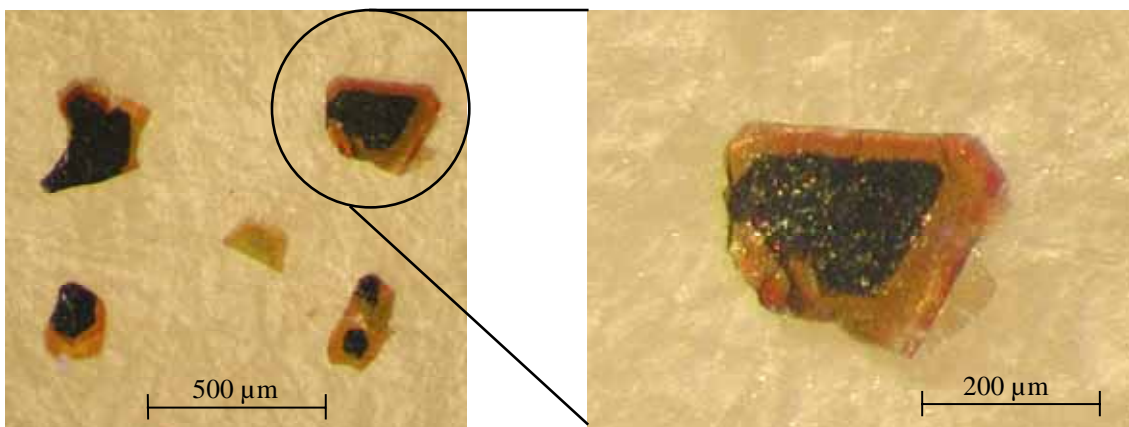


Abbildung 29: Unvollständige Intercalation von Wasserstoff in Einkristalle von Sr_2N . Die Bereiche in denen eine Intercalation von Wasserstoff stattgefunden hat (gelb) sind deutlich von Bereichen, in welche keine Intercalation stattgefunden hat (schwarz) zu unterscheiden.

Die Experimente zeigen allerdings, dass unter diesen Reaktionsbedingungen eine vollständige Intercalation nicht zu erreichen ist. Im Zentrum der Kristalle verbleiben Bereiche von nicht umgesetztem Sr_2N (Abbildung 29). Zur vollständigen Intercalation von Wasserstoff in Sr_2N - Einkristalle sind offensichtlich höhere Reaktionsdrücke bzw. -temperaturen notwendig.

3.3 Zusammenfassung

Die Redox-Intercalation von Stickstoff in die Wirtsstruktur von Sr_2N wurde an Einkristallen untersucht. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen zur Synthese von Sr_2N aus Strontium und Stickstoff (Reaktionstemperatur 1170 K, Abkühlung mit 3,5 K/min) wurden Kristalle in Form von hexagonalen Plättchen (etwa $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) erhalten. Unter dem Lichtmikroskop wurden Einkristalle von verwachsenen Kristallen getrennt und mit Einkristallröntgenbeugungsuntersuchungen als phasenreines Sr_2N charakterisiert. Die Reaktionsbedingungen zur Intercalation des Stickstoffs in diese Kristalle zu Sr_4N_3 oder SrN mit der Gasdrucksynthese wurden zur Darstellung phasenreiner Produkte in Druckautoklaven optimiert.

Die Intercalation des Stickstoffs in die Schichtstruktur von Sr_2N ist offensichtlich ein diffusionskontrollierter Prozess. Im Vergleich zu den Reaktionen an mikrokristallinen Proben wurde nur durch eine drastische Erhöhung des Reaktionsgasdruckes die Intercalation der Diazenidionen in die Kristalle zur Bildung von Sr_4N_3 und SrN möglich. Unter diesen Bedingungen war in den Pulverproben bereits die Intercalation zur stickstoffreicheren Verbindung zu beobachten. Die Dauer der Reaktion (untersucht für 12, 24 und 48 h) hatte keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Bei einer Reaktionstemperatur von 920 K und einem N_2 Gasdruck von 45 bar wird Stickstoff in einer Redoxreaktion geordnet in jede zweite Oktaederlücke jeder zweiten unbesetzten Schicht intercaliert. Diese Redox-Intercalation zu Sr_4N_3 ($(\text{Sr}^{+1,5})_4(\text{Sr}^{2+})_4[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]$) konnte mit Röntgenbeugungsuntersuchungen an zu Pulver verriebenen Kristallen eindeutig bestätigt werden. Bei einem Reaktionsdruck von 1050 - 1250 bar und 920 K werden Diazenidionen in jede zweite Lücke der unbesetzten Schichten intercaliert und Kristalle von SrN gebildet. Die phasenreine Darstellung von SrN ($(\text{Sr}^{+2})_8[\text{N}^{3-}]_4[\text{N}_2^{2-}]_2$) durch die Intercalation von Stickstoff in Kristalle von Sr_2N wurde durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an gemörserten Kristallen bestätigt. Mit rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der umgesetzten Kristalle konnte gezeigt werden, dass die Intercalation nicht zu einer Auffächerung der Schichten oder einer Zerstörung der Kristalle führt.

Für eine analoge Reaktion mit Wasserstoff konnten die Reaktionsbedingungen dahingehend optimiert werden, dass erstmals phasenreines Strontiumnitridhydrid ($\text{Sr}_2\text{N}\text{H}$) bzw. -deuterid ($\text{Sr}_2\text{N}\text{D}$) erhalten wurde. Die Charakterisierung der Verbindungen ergab keinen Hinweis auf eine Verunreinigung mit Imidionen. Anhand von Intercalationsreaktionen mit Sr_2N Kristallen konnte gezeigt werden, dass der Intercalationsprozess, erkennbar an der deutlichen Farbänderung von schwarz nach bersteinfarben, von außen nach innen fortschreitet, im Hinblick auf die Kristallstruktur also parallel zu den Schichten aus Sr_6N -Oktaedern.

Thermogravimetrische Untersuchungen zur Deintercalation des Wasserstoffs zeigen, dass dieser erst bei sehr hohen Temperaturen ($> 1123\text{ K}$) und nur in Verbindung mit Stickstoff aus der Struktur entfernt werden kann. Da Stickstoff und Wasserstoff in der Struktur durch Schichten aus Strontium getrennt sind, ist eine direkte Deintercalation als NH_3 eher unwahrscheinlich. Eine Analyse mit TG-MS, als Verbundverfahren der Thermogravimetrie mit massenspektrometrischer Detektion der freigesetzten Gasspezies^[23], könnte zur Aufklärung dieser Frage beitragen. Die zur Deintercalation erforderlichen hohen Temperaturen lassen jedoch möglicherweise keine Unterscheidung zwischen den freigesetzten Spezies und unmittelbar nach der Deintercalation entstandenen Produkten zu.

Die Ergebnisse der Synthese, der strukturellen Charakterisierung sowie der Analysen des Bulk-Materials legen einen Reaktionsmechanismus im Sinne einer topotaktischen Redox-Intercalation von Stickstoff und Wasserstoff in Sr_2N nahe. Ortsabhängige Untersuchungen mit der Laserablation sollen weiteren Aufschluss zum Reaktionsmechanismus geben.

4 Laserablation ICP-MS

Bei der Laserablation wird mit einem fokussierten Laserstrahl Material von der Probe in einer Zelle abgetragen. Ein Großteil des abgetragenen Materials wird in einem kontinuierlichen Trägergasstrom (Argon) zum ICP transportiert, wo das Material ionisiert und im Massenspektrometer quantifiziert wird. Die Methode profitiert von der direkten festen Probenahme und der hohen Nachweisstärke moderner ICP-MS Geräte. Die heute meistgenutzte Kopplung der Laserablation mit einem ICP-Massenspektrometer wurde erstmals 1985 von A.L. Gray beschrieben^[58]. Mit einem Ablationsdurchmesser von 500 bis 700 μm wurden damals schon Nachweisgrenzen von weniger als 1 $\mu\text{g/g}$ erhalten. Seither entwickelte sich der Trend zu immer kleineren Spot-Größen (heute 4 - 5 μm). Mit der Laserablation als Probeneinführung lassen sich zwei Ziele verfolgen^[59]:

- Bulk Analyse (Ablationsdurchmesser $>100 \mu\text{m}$) – representative Analyse einer Probe ohne Aufschluss
- Mikro-Analyse (Ablationsdurchmesser typ. 5 – 100 μm) – ortsaufgelöste Analyse von Einschlüssen, Korngrenzen, verschiedene Phasen in Festkörpern usw.

Die mittlere Zusammensetzung der Probe, aber auch die Veränderung von Elementkonzentrationen innerhalb einer Probe können Feststoffe räumlich aufgelöst bei geringer Probenvorbereitung mit Nachweisgrenzen im Bereich von ng/kg (ppt) bestimmt werden.

Neben der Abtragung mit einem fokussierten Laserstrahl und der Analyse des erzeugten Probenaaerosols im ICP-MS finden noch andere Methoden in der Feststoffanalyse Anwendung. Elektrothermische Verdampfung und Slurry Zerstäubung ermöglichen nur eine gemittelte Analyse für die gesamte Probe^[60]. Die Funkenabtragung (spark) bzw. Abtragung mit einem Lichtbogen (arc) und die Glimmentladung (glow discharge) in Kombination mit ICP OES bzw. ICP-MS ermöglichen nicht die hohe räumliche Auflösung der Analyse im Vergleich zu LA-ICP-MS^[59,61]. Analysemethoden wie Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS), Laserionisation Massenspektrometrie (LIMS) und Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) besitzen eine der LA-ICP-MS vergleichbare Nachweisstärke^[62]. Mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) wird nur eine ortsaufgelöste Information über die Zusammensetzung an der Oberfläche der Probe mit Nachweisgrenzen bis 200 mg/kg (ppm) erhalten^[25].

4.1 Einleitung und Grundlagen

Die Entwicklung der LA-ICP-MS ist eng mit den Fortschritten in der Laser Technologie, der Optik und der ICP-MS verbunden. Die häufig zur Laserablation eingesetzten Laser mit Wellenlängen im sichtbaren (VIS) und infraroten (IR) Bereich werden zunehmend durch Laser mit kürzeren Wellenlängen im ultravioletten Bereich (UV) abgelöst^[63]. Damit ist gleichzeitig ein Trend in der Pulsdauer der gepulsten Laser von Nano- (ns) über Piko- (ps) zu Femtosekunden (fs) zu beobachten^[63]. Mit den derzeit eingesetzten optischen Systemen zur Formung des Laserstrahls werden scharf berandete Ablationskrater mit rechteckförmigem Profil erzeugt. Die Entwicklung in der ICP-MS führte zu Systemen mit reduzierten Untergrundzählraten, schnellerer Datenerfassung und einfacherer Bedienbarkeit.

Der Laserstrahl wird über eine Optik auf die Probe fokussiert, welche sich in einer verschlossenen Kammer befindet. Diese wird von einem Inertgas durchströmt, welches das ablatierte Material über eine Transferleitung in das induktiv gekoppelte Plasma überführt. Nach Partikelzersetzung, Atomisierung und Ionisierung im ICP werden die Elemente im Massenspektrometer detektiert. Der Aufbau eines LA-ICP-MS Systems ist schematisch in Abbildung 30 wiedergegeben.

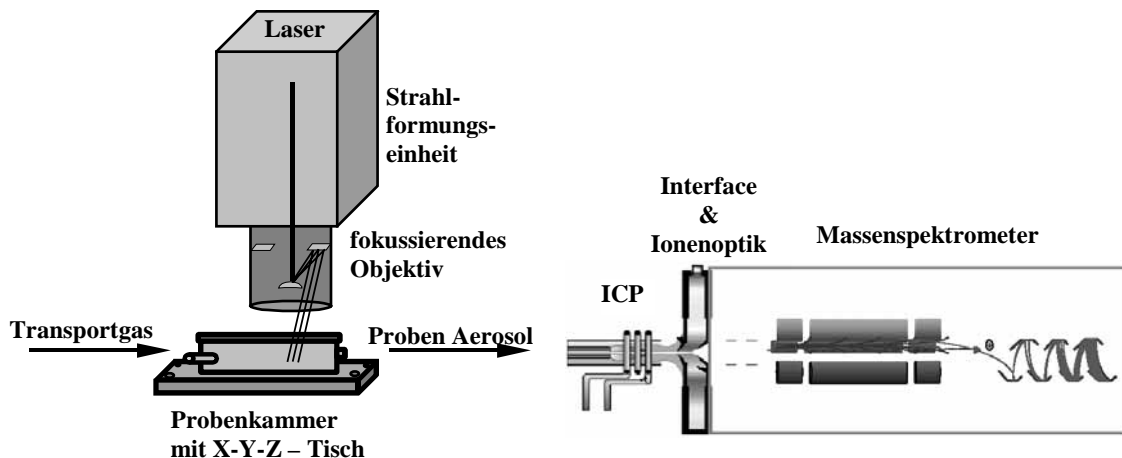


Abbildung 30: Schematische Darstellung eines LA-ICP-MS Systems.

Der Ablationsprozess, die Zusammensetzung des erzeugten Proben-aerosols sowie die Ionisierung im ICP haben neben den physikalischen Eigenschaften der Probe einen großen Einfluss auf die Richtigkeit, Präzision und Empfindlichkeit der Analytik mit Laserablation^[64]. Die charakteristischen Eigenschaften der Komponenten sowie deren Einfluss auf die Analyse sind in Tabelle 13 zusammengefasst^[63].

Tabelle 13: Zusammenfassung der charakteristischen Parameter der LA-ICP-MS und deren Einfluss auf die Analyse^[63].

Probe	Laser	Transportsystem	ICP-MS
Absorption	Wellenlänge	Zellvolumen	RF – Power
Reflektivität	Pulsdauer	Leitungsdurchmesser	Plasmaleistung
Wärmeleitfähigkeit	Spotgröße	Leitungslänge	Gasflüsse
Wärmekapazität	Energiedichte	Gaszusammensetzung	Gaszusammensetzung
	Strahlstärke		Fackelposition
	Wiederholrate		Fackelkonfiguration
	Ablationsmodus		Interfacedruck
	Gasumgebung		Einstellungen der Ionenoptik
			Datenaufnahme
haben Einfluss auf			
↓	↓	↓	↓
Ablationsrate	Eindringtiefe	Gasgeschwindigkeit	Plasmatemperatur
Zusammensetzung und Morphologie des beeinflussten Volumens und des verdampften oder geschmolzenen Materials	Oberflächentemperatur Ablationsrate Partikelgrößenverteilung Aerosolzusammensetzung transportiertes Material	Signaldispersion Transporteffizienz	Verdampfung Atomisierung Ionisierung Ionenextraktion Ionentransmission Empfindlichkeit Massendiskriminierung Arbeitszyklus

Eine für analytische Fragestellungen ideale Ablation ist durch eine maximale Aufheizung des beeinflussten Bereiches gekennzeichnet und führt zur Bildung kleiner Partikel mit analoger Zusammensetzung der Probe. Abweichungen der Zusammensetzung des Aerosols von der der Probe werden als Fraktionierung bezeichnet. Darunter versteht man die zeitabhängige Änderung der Elementverhältnisse im Aerosol, welche abhängig von den Eigenschaften des Lasers und der Probe selbst ist^[65-73]. Fraktionierungseffekte können während des Probenentransports durch Ablagerung und bei der Anregung im ICP in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung durch unvollständige Ionisierung auftreten^[74-77]. Im Folgenden wird der Einfluss der Laserablation, des Transportes, der Anregung im ICP und der Detektion im MS auf die Richtigkeit und Präzision der Analyse näher beschrieben.

4.1.1 Laserablation

Die Wechselwirkung von Laserstrahlung mit einem Festkörper ist ein komplexer Prozess, welcher nicht lineare Mechanismen auf unterschiedlichen Zeitskalen beinhaltet. Die Absorption der Laserstrahlung kann als sekundäre Energiequelle im Inneren des Materials betrachtet werden^[78]. Relevante Prozesse, die zur Abtragung des Materials infolge der Laserbestrahlung beitragen, sind in Tabelle 14 aufgezeigt.

Tabelle 14: Übersicht der nach Laserbestrahlung von Feststoffen resultierenden Prozesse in der Probe. Hervorgehoben sind die zeitabhängig freigesetzten Teilchen.

Zeit	Prozess
fs	Elektronenanregung im Festkörper, begleitet von
ps	Elektronenfreisetzung an der Oberfläche
ns	Energieübertragung an das Gitter → Freisetzung von Atomen und Molekülen durch Schmelzen und Verdampfen
ms	Wechselwirkung der gebildeten Plasmawolke mit dem
s	Umgebungsgas → Schock-Welle, Rückstoß auf Probe Eruption großer Partikel

Der direkte Vergleich der in der Laserablation häufig verwendeten Wellenlängen (1064, 532, 266 und 193 nm) zeigt, dass mit einer Wellenlänge von 193 nm die kontrollierte Ablation einer Vielzahl von Feststoffen realisierbar ist^[79]. Mit kürzeren Wellenlängen nimmt die Eindringtiefe der Laserstrahlung in das Material ab. Die resultierende höhere Volumenenergiedichte ermöglicht eine effizientere Zersetzung des Materials unter Bildung von deutlich kleineren bzw. gasförmigen Fragmenten^[80,81].

Bei der Betrachtung der Laserpulsdauer (fs / ps / ns) können für die Laser – Material Wechselwirkung zwei Bereiche unterschieden werden^[82]:

- Femtosekunden (fs) Bereich: Der Laserpuls endet, bevor die Energiekopplung im Material vollständig erfolgt ist.
- Pikosekunden (ps) bzw. Nanosekunden (ns) Bereich: Die Pulsdauer übersteigt die Energie-Relaxationszeit im Material.

Mit zunehmender Pulsdauer wird mehr Energie an das Material im Umkreis des Ablationskraters abgegeben. Der Aufheizung des bestrahlten Volumens folgt während des Laserpulses die Verdampfung von Material mit Bildung einer Plasmawolke, wodurch eine Abschirmung der eingestrahnten Laserenergie durch das Plasma gegen Ende des Laserpulses erfolgt. Für die Laserablation mit Pulsdauern im Bereich von Femtosekunden führt die Bildung einer Plasma- und Dampfphase zu kleinen Partikeln sowie einer deutlichen Reduzierung der Materialablagerung um den Krater durch das Fehlen einer Schmelzphase^[83]. Pulsdauern von Pikosekunden und Nanosekunden erzeugen dagegen eine mit der Pulsdauer zunehmend beeinflusste Zone um den Ablationskrater^[84] unter zusätzlicher Ausbildung einer Schmelzphase. Damit wird ein Kraterschlot aus erstarrten Tropfen um den Krater abgelagert^[83]. Diese Ablagerung, wie auch der deutlich größere beeinflusste Bereich des Materials begünstigen Elementanreicherung bzw. bevorzugte Freisetzung.

Als Umgebungsgas für den Ablationsprozess und den anschließenden Transport des Probenaaerosols von der Ablationsstelle in das ICP wurden verschiedene Gase untersucht^[85-87]. Die herkömmliche Verwendung von Argon ist durch das auf Argon basierende ICP begründet. Nach aktuellen Untersuchungen wird durch Helium das Potenzial der LA-ICP-MS erhöht^[86,87], sodass sich Helium als Trägergas ebenfalls etabliert hat. Die gefundene Steigerung der Empfindlichkeit bei der Ablation in Helium ist auf die deutlich verminderte Partikelablagerung um den Ablationskrater zurückzuführen^[86]. Das Maximum der Partikelgrößenverteilung bei Ablation in Helium ist im Vergleich zur Ablation in Argon zu deutlich kleineren Partikeln verschoben^[87]. Dies wird einerseits auf die deutlich geringere Größe des Heliumatoms und damit verbundene verringerte Kollisionen der ablatierten Partikel mit den Gasatomen zurückgeführt. Andererseits erfolgt durch die höhere Wärmeleitfähigkeit von Helium gegenüber Argon eine effektivere Ableitung der Wärmeenergie. Dadurch wird eine schnellere Kondensation zu vielen kleinen Partikeln erreicht und die Koagulation der Partikel zu Clustern entscheidend verringert^[87].

Als Transportgase wurden weiterhin N₂, Ne, Kr und Xe^[85] untersucht. Diese fanden jedoch keine breite Anwendung, da keine Steigerung der Empfindlichkeit der Methode gegenüber Helium als Transportgas gefunden wurde.

4.1.2 Transport

Das Volumen des Transportsystems hat einen signifikanten Einfluss auf das Signal-zu-Untergrund Verhältnis. Eine Abhängigkeit der Menge des insgesamt transportierten Aerosols vom Volumen der Ablationszelle wurde nicht gefunden^[88]. Die Verkleinerung des Volumens der Ablationszelle führt unmittelbar zu einer höheren Signalintensität (höhere Aerosoldichte) bei deutlicher Abnahme der Halbwertsbreite des Signals (geringere Dispersion). Änderungen des Durchmessers bzw. der Länge der Transferleitung wirken sich in analoger Weise auf das Signal aus. Mit Hilfe eines Modells zur Beschreibung der Transportprozesse kann die Auswirkung von Änderungen im System (Volumen, Gasflüsse) auf die zeitliche Intensitätsverteilung quantitativ ermittelt werden^[89]. Durch Optimierung des Transportsystems kann die Strömungsgeschwindigkeit erhöht und somit der Anteil abgelagerter Partikel verringert werden. Damit erhöht sich der Anteil der detektierten Partikel, verbunden mit einem deutlichen Zuwachs an Empfindlichkeit für die Methode^[88]. In verschiedenen Untersuchungen zur Transporteffizienz erreichten 10-20^[90] bzw. 40 %^[91] der ablatierten Masse das ICP.

4.1.3 Anregung im induktiv gekoppelten Plasma (ICP)

Im ICP werden die Partikel verdampft, atomisiert und ionisiert. Die Effizienz dieser Prozesse ist abhängig von der lokalen Temperatur im ICP, welche wiederum durch die Probe beeinflusst wird^[92]. Während der Aufenthaltszeit im ICP (typ. einige Millisekunden) ist die Energie nicht ausreichend für die Ionisierung großer Partikel ($> 0,5 \mu\text{m}$) und eine unvollständige Anregung erfolgt. Daraus ergibt sich ein erheblicher Beitrag des ICP zur Elementfraktionierung, welcher durch die Partikelgrößenverteilung der eingetragenen Partikel hervorgerufen wird^[76,77]. Durch die bevorzugte Ionisierung kleiner Partikel werden die Elemente, die sich in großen Partikeln anreichern, diskriminiert. Am Beispiel des U/Th Verhältnisses in Silicatglasstandards (NIST61X) kann der Grad der Atomisierung und Ionisierung beobachtet werden. Beide Ionen Th^+ und U^+ haben vergleichbare Ionisierungsenergien, ähnliche Massen und das Hauptisotop hat jeweils eine natürliche Häufigkeit $> 99 \%$. Bei vollständiger Ionisierung sollte das Intensitätsverhältnis das Konzentrationsverhältnis im Standard widerspiegeln.

In verschiedenen Studien wurde gefunden, dass das Intensitätsverhältnis vor allem von den Plasmaparametern, der Laserwellenlänge und dem Umgebungsgas abhängt^[92,93]. Das ICP muss nicht nur hinsichtlich eines hohen Signal-zu-Untergrund Verhältnisses und einer niedrigen Oxidbildungsrate (Indikator eines ‚robusten‘ Plasmas) optimiert werden, sondern vor allem in Hinblick auf die vollständige Ionisierung des Probenaaerosols^[92,94].

4.1.4 Detektion im MS

Der Vorteil der ICP-Massenspektrometer liegt in der hohen Empfindlichkeit und dem großen dynamischen Messbereich (9 Größenordnungen). In Kombination mit der Laserablation werden hauptsächlich Massenspektrometer mit einem Quadrupol Massenfilter eingesetzt. Das Massenspektrum kann schnell gescannt, mehrere Spektren pro Sekunde erfasst und so die zeitliche Veränderung des Probenaaerosols adäquat detektiert werden.

Die Parameter der Laserablation müssen nach den Anforderungen des ICP-MS optimiert werden. Beide Systeme können nicht unabhängig voneinander betrachtet werden^[63]. Wellenlängen im UV Bereich mit Pulsdauern von Femtosekunden und Helium als Trägergas begünstigen durch die Bildung kleiner Partikel die optimale Nutzung der Nachweisstärke moderner ICP Massenspektrometer.

4.2 Aufbau des Analysensystems

Mit Hilfe eines Lasers werden kleine Probemengen mit hoher lateraler Auflösung ($> 5 \mu\text{m}$) abgetragen und in die Anregungsquelle überführt, woran sich Analysator sowie Detektor anschließen. Das ICP bietet aufgrund der hohen Temperaturen (etwa 8000 K) ideale Voraussetzungen zur Anregung und Ionisierung eines trockenen Probenaaerosols. Die Laserablation wird daher meist in Kombination mit ICP OES oder ICP-MS Geräten betrieben. Die ICP OES bietet eine simultane Multielement-Detektion bei allerdings reduzierter Empfindlichkeit und spektralen Interferenzen^[95]. Die ICP-MS ermöglicht Analysen mit einer hohen Empfindlichkeit bei sequentieller Detektion.

Im Folgenden werden die Komponenten des verwendeten Untersuchungssystem detaillierter beschrieben.

4.2.1 Laserablationssystem

Das Laserablationssystem *GeolasQPlus* (MicroLas, Deutschland) ist mit einem 193 nm (Argonfluorid) Excimer Laser *COMPex 102* (Lamda Physik, Deutschland) ausgestattet. Dieser Gaslaser arbeitet mit einer Gasmischung von Fluor in Argon mit geringen Anteilen von Helium und Neon. Die maximale Pulsenergie des Lasers beträgt 200 mJ mit einer Strahlabmessung (H x B) von 2,4 x 1 cm und einer Pulsdauer von 25 ns. Die Wiederholrate kann zwischen 1 und 20 Hz variiert werden.

Der vom Laser emittierte Rohstrahl hat einen rechteckförmigen Querschnitt mit einer gaussförmigen Intensitätsverteilung entlang der kleinen Seite. In einer Strahlformungseinheit aus einem Prismensatz (Teleskop) wird das innere Maximum in ein äußeres Maximum umgewandelt (Abbildung 32). Das entstandene Intensitätsminimum im Zentrum trägt zu einer besseren Ausleuchtung des Schwarzschildobjektivs bei und ermöglicht die Kombination der Wirkungsweise des Schwarzschildobjektivs mit der Belichtung und zentralen Beobachtung der Probe.

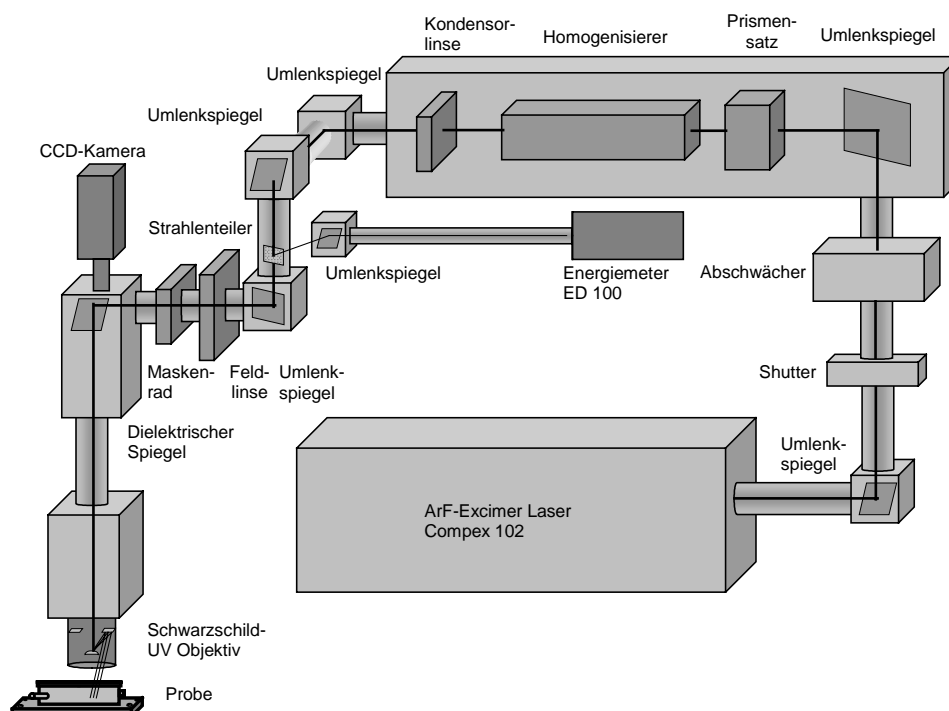


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Laserablationssystems *GeolasQPlus* (MicroLas, Deutschland).

Dieses Strahlprofil wird durch zwei gekreuzte Zylinderlinsenarrays mit je 36 Linsen (18 x 18, MicroLas, Deutschland), in horizontaler und vertikaler Strahlachse homogenisiert. Damit wird ein gleichmäßig ausgeleuchtetes, scharf berandetes Beleuchtungsfeld in der Blendenebene erzeugt. Die Kondensorlinse bündelt das parallele Licht in ein Feld von 3,2 x 3,2 mm, welches über die Feldlinse in das Objektiv abgebildet wird. Hinter der Feldlinse befindet sich die Blendeneinheit. Diese besteht aus einem Maskenrad, welches die möglichen Ablationsformen in Größe und Geometrie in 25facher Vergrößerung als Blendenöffnungen enthält. Ein 45° dielektrischer Spiegel reflektiert auftreffendes UV Licht in das Objektiv, während sichtbares Licht ungehindert durchgelassen wird. Über das Schwarzschildobjektiv mit 25facher Verkleinerung wird die Apertur auf die Probe abgebildet. Dabei beträgt die Transmission des UV Lichtes etwa 35 – 40 %.

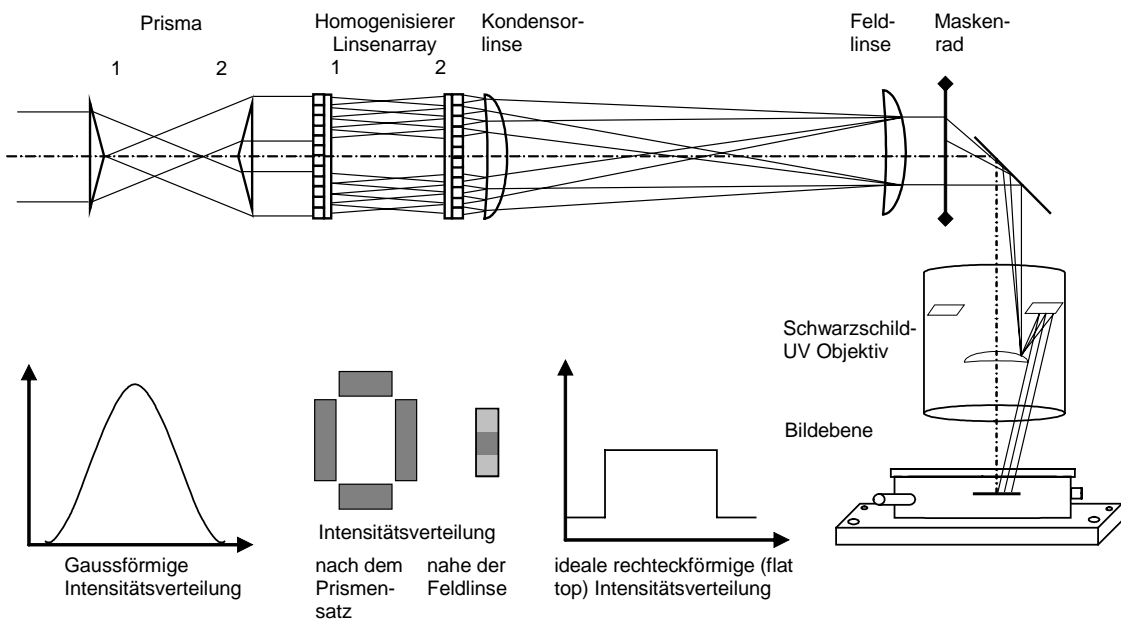


Abbildung 32: Schematische Darstellung des UV – Strahlenganges sowie der Auswirkung der optischen Komponenten auf das Laserstrahlprofil.

Der Vorteil der Verwendung eines solchen Objektivs aus einem sphärisch konvexen Primärspiegel sowie einem sphärisch konkaven Sekundärspiegel liegt in seiner hohen numerischen Apertur von $\sim 0,4$. Damit wird eine hohe Bildauflösung erzielt und die am Kammerfenster vorliegenden Energiedichten sind so niedrig, dass sie nicht zu einer Ablation des Quarzglasfensters führen.

Mit dieser Optik werden in der Probe scharf umrandete zylinderförmige Krater erzeugt (Abbildung 33). Die numerische Apertur wirkt sich nachteilig bei der Ablation tiefer Löcher aus, da die Probenoberfläche schnell ausserhalb des Fokus liegt und keine ausreichende Energiedichte zur Verfügung steht. Eine definierte Ablation ist bis zu einer Tiefe des 0,8fachen Durchmessers des Kraters möglich.

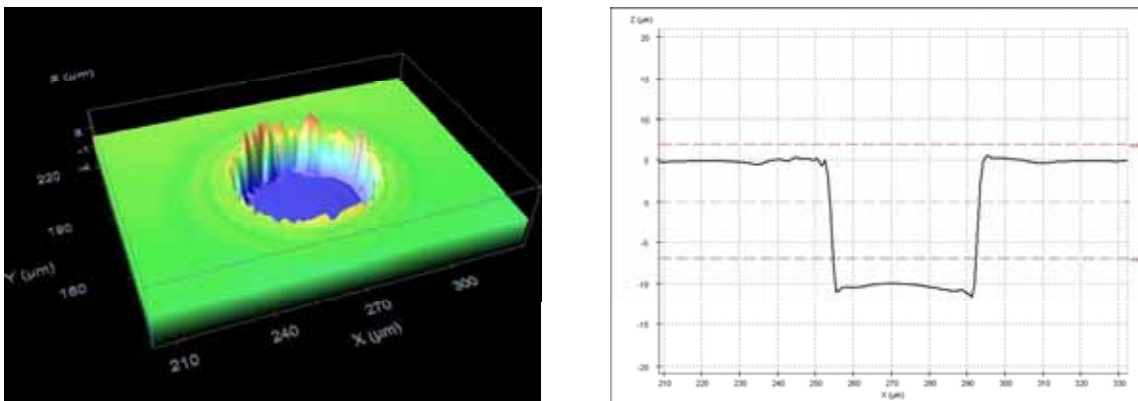


Abbildung 33: Ablationskrater in Glas (\varnothing 50 μm , 100 Pulse mit $3 \text{ J}/\text{cm}^2$, 5Hz) gemessen mit dem Profilometer (siehe 4.2.6) in räumlicher Darstellung (links) und Reliefbild (rechts).

Die Pulsenergie kann durch die Veränderung der Laserausgangsenergie und durch den Abschwächer vor dem ersten Prisma variiert werden. Dazu wird nach der Kondensorlinse durch einen Strahlenteiler 10 % des einfallenden Lichtes in einen Energiedetektor (*ED 100*) gespiegelt. Dieser ist kalibriert und direkt über eine Steuerbox mit dem Abschwächer verbunden. Damit wird die Energiedichte auf der Probe auch bei schwankender Laserausgangsenergie konstant gehalten.

Die Probe wird in einer Zelle positioniert, aus welcher das ablatierte Material durch einen konstanten Probengasstrom in das ICP transportiert wird. Das Kammerfenster besteht aus anti-reflexionsbeschichtetem 0,4 mm dickem Quarzglas. Dadurch wird die Reflexion des UV Laserstrahles wie auch die Bildung multipler Laserstrahlabbildungen verhindert^[96].

4.2.2 Anregungsquelle ICP

Das induktiv gekoppelte Plasma stellt eine universelle Anregungsquelle dar, da Temperaturen von 6000-10000 K und eine hohe zeitliche Stabilität sowie optimierte Geometrie eine effiziente Aufnahme flüssigen und festen Probenaaerosols ermöglichen^[97]. Die in weiten Bereichen veränderbaren Anregungsbedingungen machen die ICP Anregung zur Multielementmethode^[98]. Ein induktiv gekoppeltes Plasma entsteht, indem Energie über eine Induktionsspule in ein Gas eingekoppelt wird. Das Zünden des Plasmas erfolgt über einen Teslafunken, wodurch freie Ladungsträger erzeugt werden. Durch das schnell oszillierende Feld in der Induktionsspule (Primärspule) werden im Plasma (Sekundärspule) Wirbelströme erzeugt. Die Feldlinien des durch die Spule erzeugten Magnetfeldes

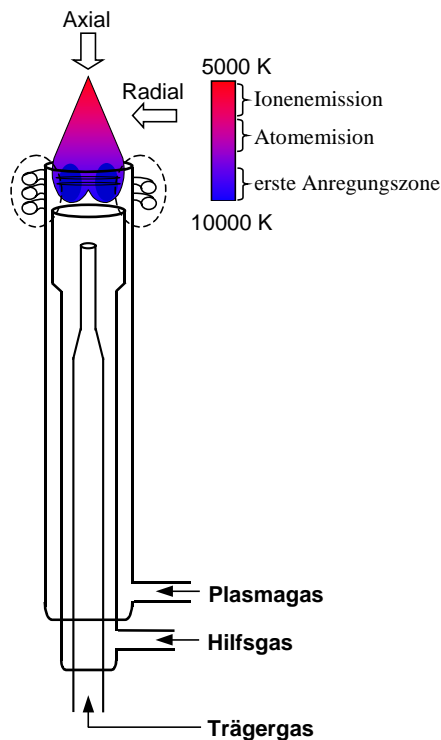


Abbildung 34: Schematische Darstellung einer ICP Fackel bestehend aus drei konzentrischen Quarzglasrohren. Die Beobachtung der Emissionszone des Plasmas kann radial oder axial erfolgen.

verlaufen axial innerhalb der Quarzglasfackel, die Wirbelströme fließen innerhalb der Fackel konzentrisch. Das induzierte Magnetfeld koppelt mit den geladenen Partikeln im Plasma, wodurch diese beschleunigt werden und durch Stöße mit den Gasatomen Energie an das Gas abgeben^[99]. Die Plasmafackel besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren, welche von Argon durchströmt werden. Das äussere Rohr wird durch das Plasmagas (15 - 20 L/min), welches gleichzeitig das Plasma aufrecht erhält, gekühlt. Da die Energie hauptsächlich in den äusseren Teil des Plasmas eingebracht wird, entsteht im Inneren eine Zone niedrigerer Viskosität. In diesen Kanal wird über das innere Rohr (Injektorrohr) mit dem Trägergas (carrier gas, 0,6 - 1,5 L/min) das Probenaaerosol eingebracht^[23].

Das mittlere Rohr dient sowohl zur Beschleunigung des Plasmagasstromes, als auch zur Injektion eines weiteren Gasstromes, dem Hilfsgas (auxiliary gas, 0 - 2 L/min), zwischen innerem und mittlerem Rohr. Dadurch wird das Plasma vom Injektor weggedrückt, damit die Anregung des Aerosols vollständig im Plasma stattfinden kann und ein Schmelzen des Injektorrohres verhindert wird^[24]. Aufgrund der Fackelgeometrie, der Gasströmungen und der Energieübertragung bildet sich ein toroidales Plasma in der Fackel aus^[24].

4.2.3 ICP Emissionsspektrometer

Mit der ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) können Proben hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung qualitativ und quantitativ charakterisiert werden. Die ICP OES basiert auf der Erzeugung und Detektion von Linienspektren^[23]. Angeregte Atome und Ionen emittieren Strahlung charakteristischer Wellenlängen durch einen Übergang von Elektronen zwischen angeregtem und niedrigerem oder dem Grundzustand^[99]. Die Valenzelektronen der Atome werden auch als optische Elektronen bezeichnet. Die Energie eines abgestrahlten Photons durch den Strahlungsübergang eines Atoms vom Energielevel E_2 zu einem niedrigeren E_1 ist proportional der Frequenz einer elektromagnetischen Welle und damit einer Wellenlänge nach

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (2)$$

mit h der Planck-Konstante und c der Lichtgeschwindigkeit. Diese Beziehung ist die grundlegende Gleichung der Emissionsspektrometrie^[23].

Jedes Element erzeugt ein spezifisches Linienspektrum. Die Auflösung einer gewählten Linie durch das dispersive System erlaubt eine Aussage über Anwesenheit und Konzentration des Elements. Die Konzentration wird dabei relativ zu einem Standard anhand der gleichen Emissionslinie ermittelt.

Innerhalb des Plasmas entstehen Zonen unterschiedlicher Temperaturen. Die Emission der Strahlung erfolgt erst ausserhalb des Plasmakernes in einer Zone geringerer Temperatur, welche als normale analytische Zone bezeichnet wird. Die Beobachtung der Emission kann axial oder radial erfolgen (Abbildung 34).

Ein Atomemissionsspektrometer besteht aus einem Probenzufuhrsystem, einer Anregungsquelle, einem optisch dispersiven System sowie einem Detektor mit nachgeschaltetem Datenverarbeitungssystem.

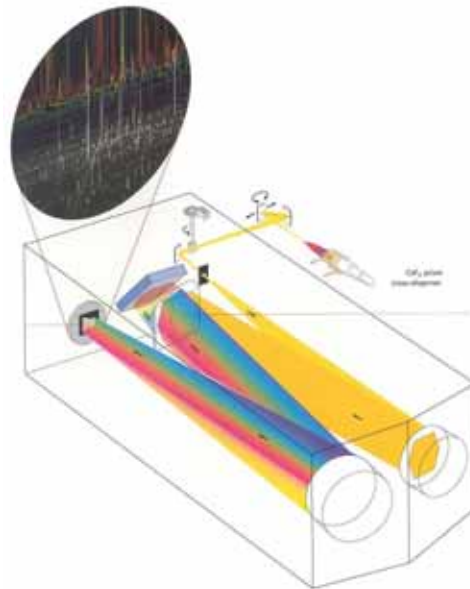


Abbildung 35: Schematische Darstellung des optischen Systems im ICP OES Vista-PRO. (Mit freundlicher Genehmigung der VARIAN Deutschland GmbH).

Die emittierte Strahlung wird bei dem verwendeten Spektrometer *Vista-PRO* (VARIAN, Deutschland) in axialer Beobachtung über einen Echelle Polychromator auf dem Detektor abgebildet. Die axiale Beobachtung ermöglicht gegenüber der radialen Beobachtung niedrigere Nachweisgrenzen bei erhöhter Anfälligkeit gegen spektrale Störungen durch Matrixeffekte. Diese spielen bei der Anregung des Probenaserosols aus der Laserablation eine geringe Rolle, da die Probe nicht für einen Aufschluss mit weiteren Chemikalien versetzt werden muss. Damit wird der deutliche Empfindlichkeitsgewinn durch die axiale Beobachtung unmittelbar zugänglich. Dies wird durch die thermisch stabilisierte Echelleoptik und den VistaChip CCD Detektor mit einem Wellenlängenbereich von 167 - 785 nm weiter unterstützt.

4.2.4 ICP-Quadrupol Massenspektrometer

Im Gegensatz zur optischen Spektrometrie werden in der Massenspektrometrie keine Photonen sondern Ionen im Verhältnis Masse-zu-Ladung detektiert. Allgemein wird der Aufbau eines Massenspektrometers in die Bereiche Ionenerzeugung, Ionentrennung und Ionennachweis^[100] eingeteilt. Abhängig vom Aufbau des MS erfolgt eine detailliertere Unterteilung der einzelnen Bereiche (Abbildung 36). In der ICP-MS erfolgt die Ionenerzeugung im induktiv gekoppelten Plasma (4.2.2). Über das Interface werden die Ionen zur Ionenoptik übertragen und fokussiert. Die Trennung der Ionen erfolgt nach dem Verhältnis Masse-zu-Ladung im Quadrupol mit nachfolgender Detektion durch einen Detektor auf Basis eines Sekundärelektronenvervielfachers.

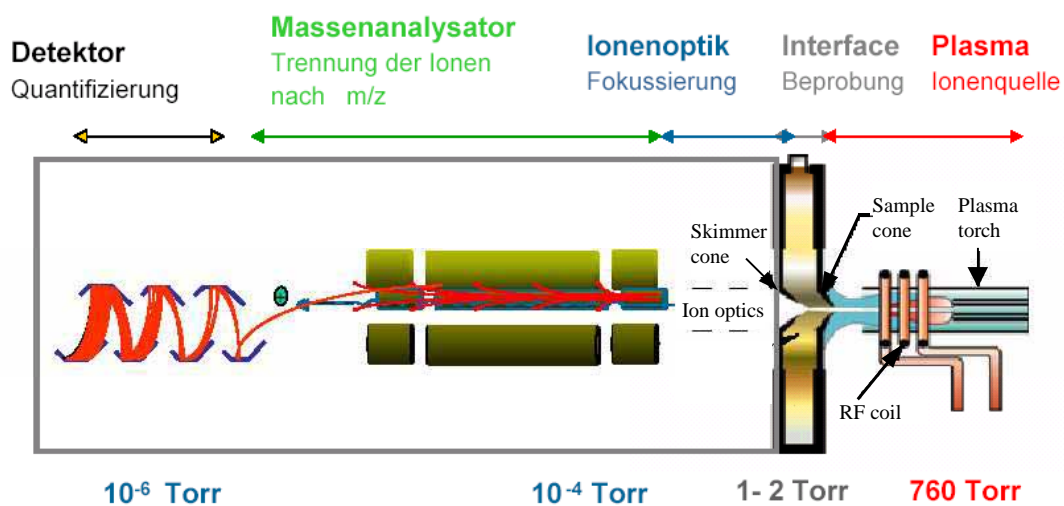


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines ICP-MS. Hervorgehoben sind die Bestandteile zur Ionenerzeugung, Ionentrennung und zum Ionennachweis sowie die Stufen des Vakuumsystems. (Mit freundlicher Genehmigung der VARIAN Deutschland GmbH).

Das ICP erzeugt bei Atmosphärendruck hohe Temperaturen, während das MS unter Hochvakuum bei Raumtemperatur betrieben wird. Daher ist das Vakuumsystem stufenweise aufgebaut (Abbildung 36). Der Druck wird in drei Schritten reduziert:

- Ionenextraktion aus dem Plasma
- Ionenfokussierung
- Ionentrennung

Die im ICP erzeugten Ionen werden durch den wassergekühlten konusförmigen ‚Sampler‘ in die erste Vakuumstufe mit Drücken von einigen Millibar extrahiert. Nach dem ‚Sampler‘ expandiert der Ionenstrahl mit Überschallgeschwindigkeit, wodurch die Temperatur stark abfällt. Neben der adiabatischen Expansion treten zahlreiche Kollisionsprozesse auf. Der entstehende Strahl hat die Form einer Schockwelle. Der konusförmige ‚Skimmer‘ sammelt aus dem Bereich innerhalb der Schockwelle, der ‚Zone of Silence‘, einen Strahl aus Ionen, Photonen, Atomen und Molekülen.

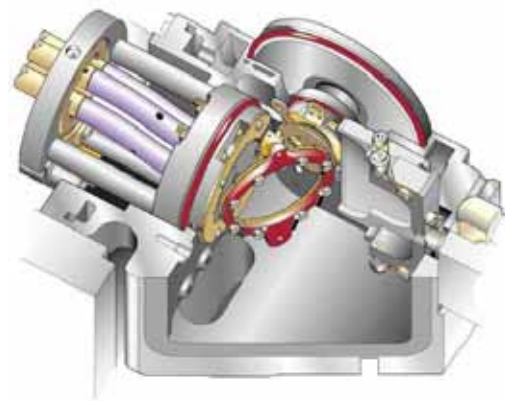
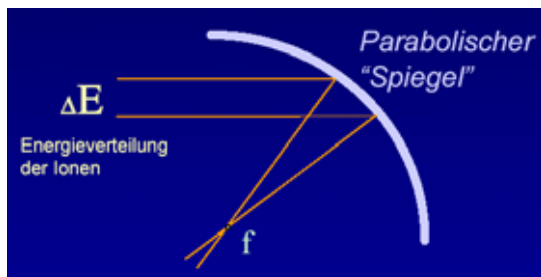


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Ionenoptik im VARIAN ICP-MS. Die Wirkungsweise der 90° reflektierenden Optik (links) sowie die Umsetzung im ICP-MS (rechts) sind abgebildet. In der rechten Abbildung sind die vier gebogenen ‚Saum Stäbe‘ (lila) sowie die versetzte Achse der Eintrittslinse zum Quadrupol zu erkennen. (Mit freundlicher Genehmigung der VARIAN Deutschland GmbH).

Nach dem ‚Skimmer‘ wird der breitgefächerte Ionenstrahl mit einer Ionenoptik fokussiert. Sowohl die Prozesse im Zwischenraum von ‚Sampler‘ und ‚Skimmer‘, als auch nach dem ‚Skimmer‘ haben einen großen Einfluss auf die Ionentrajektorien und die Transmission der Ionen^[97,101]. Im ICP-MS von VARIAN wird die Fokussierung über ein parabolisch geformtes elektrostatisches Feld erreicht, wobei der Ionenstrahl um 90° abgelenkt wird (Abbildung 37). Photonen oder andere Teilchen passieren den Spiegel ungehindert und werden über eine Vakuumpumpe abgesaugt. Damit werden gleichzeitig Ablagerungen auf der Ionenoptik verhindert. Der Ionenspiegel ist in vier Segmente geteilt, die es ermöglichen, den Ionenstrahl 3-dimensional in den Massenanalysator zu fokussieren (Abbildung 37).

Der Detektor erzeugt aus jedem ankommenden Ion einen elektrischen Strompuls. Über eine Reihe von Dynoden wird aus den an der ersten Dynode erzeugten Sekundärelektronen durch Elektronenvervielfachung ein messbarer Strompuls erzeugt. Der neu entwickelte Diskrete-Dynoden-Elektronen-Vervielfacher im VARIAN ICP-MS vermeidet das bisher übliche Umschalten zwischen ‚pulse counting‘ und ‚analogem‘ Messmodus. Durch eine Verstärkungskontrolle werden hohe Signale 2-stufig ausgeblendet und über Korrekturfaktoren (Abschwächungskoeffizienten) extrapoliert (Abbildung 38). Damit können Konzentrationen über 9 Dekaden linear dynamisch erfasst werden.

Die doppelte ‚off-axis‘ Anordnung in Ionenoptik und Massenfilter mit den resultierenden niedrigen Untergrundzählraten, sowie der weite lineare Bereich des Detektors bieten gute Voraussetzungen für die Kopplung des VARIAN ICP-MS mit der Laserablation.

4.2.5 Ultraschallzerstäuber mit Membrandesolvator

Eine mögliche Quantifizierungsmethode in der LA basiert auf der Zerstäubung einer Standardlösung und anschließender Abtrennung des Lösungsmittels. Hierfür wurde der Ultraschallzerstäuber mit Membrandesolvator *U-6000AT*⁺ (CETAC, USA) eingesetzt.

Die Probe wird mit einer Schlauchpumpe in den Zerstäuber transportiert und direkt an einem Quarzplättchen abgelegt. Dieses Quarzplättchen wird mit Ultraschall zur Schwingung angeregt und erzeugt aus dem Tropfen ein feines Aerosol. Somit kann das Trägergas ohne Einfluss auf die Zerstäubereffizienz optimiert werden^[24]. Die nachgeschaltete Desolvatisierung des Aerosols geschieht an einer röhrenförmigen mikro-porösen PTFE Membran. Der Analyt passiert die Röhre zum Plasma, während das Lösungsmittel auf der Außenseite der Membran mit einem zusätzlichen Gasstrom entfernt wird. Das erzeugte Aerosol ist mit dem Probenaerosol aus der Laserablation vergleichbar und beeinflusst damit weder die Anregung noch die Detektion der Proben.

4.2.6 Profilometer

Die Abbildung und Charakterisierung der Ablationskrater wurde mit dem Profilometer $PL\mu$ (Atos GmbH, Deutschland) durchgeführt. Das Profilometer $PL\mu$ basiert auf dem Prinzip eines konfokalen Mikroskops und enthält zusätzlich einen motorgesteuerten xyz - Tisch, eine CCD Kamera und eine speziell entwickelte Auswertesoftware. Das System bietet die Möglichkeit, Oberflächen berührungslos 3-dimensional zu erfassen.

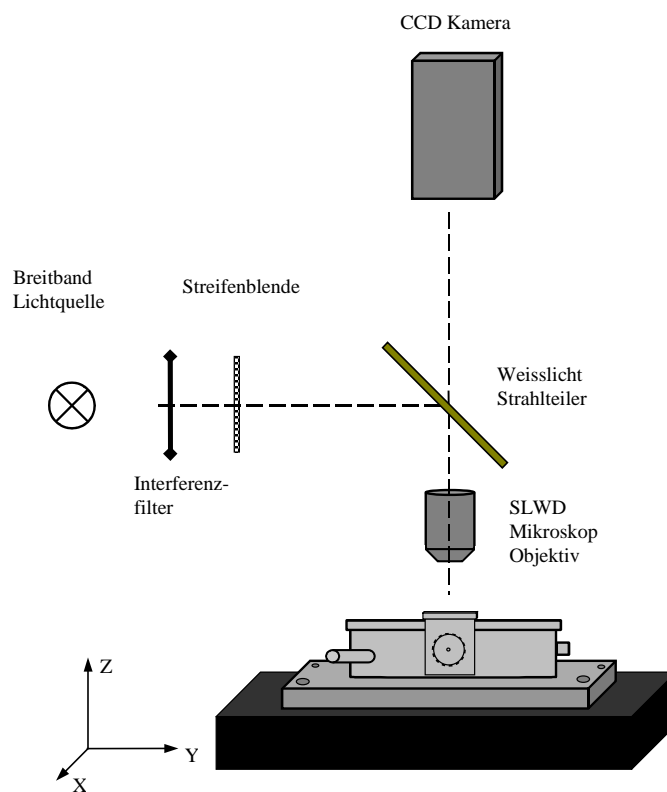


Abbildung 39: Strahlführung und optische Komponenten im Profilometer $PL\mu$ (Atos GmbH, Deutschland).

Die Topographie der Probe wird abgebildet und daraus Parameter wie Volumen und Rauheit ermittelt. Durch Verwendung spezieller Objektive wird ein Arbeitsabstand erreicht, der es ermöglicht, Proben direkt in der geschlossenen Ablationskammer unter Inertgasatmosphäre zu vermessen.

4.3 Untersuchungen an Standardmaterialien

Die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Probe ist abhängig von der Art des Probenmaterials. Bei der Ablation von Glas ist die optische Eindringtiefe der jeweiligen Laserwellenlänge von großer Bedeutung. Bei der Laserablation von Metallen muss dagegen die Reflexion und thermische Leitfähigkeit des Materials in Betracht gezogen werden. Die Optimierung der Laserablation besteht in der Parameterwahl zur definierten Ablation verschiedenster Matrices. Dazu wurden Referenzmaterialien aus Glas sowie Metalle und Legierungen untersucht. Die NIST61X Silicatgläser (NIST – National Institute of Standards and Technology, USA) werden in der Laserablation häufig als Standards verwendet, da sie homogen verteilt 61 Elemente in verschiedenen Konzentrationen enthalten. Die Konzentrationen der Hauptelemente Na, Al, Si, und Ca sind in den Glasstandards nahezu identisch (13,4 Gew.% Na₂O, 2,1 Gew.% Al₂O₃, 70 Gew.% SiO₂ und 11,8 Gew.% CaO). Die Konzentrationen der Spurenelemente variieren zwischen den Standards (NIST610 ~ 450 mg/g; NIST612 ~35 mg/g; NIST614 ~ 0,7 mg/g; NIST616 ~ 0,07 mg/g).

Tabelle 15: Zur Optimierung des LA-ICP-MS Systems verwendete zertifizierte Referenzmaterialien.

Silicatgläser	Legierte Stähle	Aluminium / Kupfer
NIST616	ZRM 179-2	BAM 313
	Werkzeugstahl	AlMg3
NIST614	ZRM 194-1	BAM 314
	Stahl legiert	AlSi11Cu2(Fe)
NIST612	ZRM 195-1	BAM 376
	Cr-Mo-Ni Stahl	Reinkupfer 99,5%
NIST610	ZRM 284-2	BAM 386
	Hochlegierter Stahl	Reinstkupfer
	ZRM 289-1	
	Hochwarmfester Stahl	
	ZRM 290-1	
	Schnellarbeitsstahl	
	ZRM 298-1	
Duplex Edelstahl		

Metallische Referenzmaterialien wurden in Form von legierten Stählen, Aluminium sowie Kupfer (Tabelle 15) zur Optimierung des LA-ICP-MS Systems untersucht.

4.3.1 Untersuchungen mit der ICP OES

Nach dem Aufbau des Laserablationssystems wurde die Detektion der Elemente zunächst mit Hilfe eines ICP OES durchgeführt. Im Vordergrund dieser Arbeiten standen dabei Versuche mit dem Ziel, ein tieferes Verständnis des Ablationsprozesses zu erhalten. Dazu wurden Proben aus handelsüblichem Aluminium, Kupfer, Messing, Stahl, Edelstahl sowie die zertifizierten Glasstandards NIST61X unter Variation der Ablationsbedingungen untersucht. Einerseits wurde die Abhängigkeit des abgetragenen Volumens und der erhaltenen Signalintensität von der Energiedichte, der Frequenz und der Pulszahl bestimmt. Andererseits wurde die Ablation durch Vergleich der Signale zahlreicher Elemente, im Hinblick auf Fraktionierungseffekte infolge der Ablationsbedingungen, ausgewertet. Die Experimente zur Untersuchung der Elementfraktionierung wurden an Proben aus Aluminium, Messing, Stahl und Edelstahl durchgeführt. Vergleichend dazu wurden diese Proben nasschemisch, nach Lösen in Königswasser mit der ICP OES quantitativ analysiert. Die bestimmten Konzentrationen (Kupfer – $57,84 \pm 0,33$ Gew.%, Zink – $36,21 \pm 0,95$ Gew.%) ergeben ein Verhältnis Cu:Zn von 1,6:1.

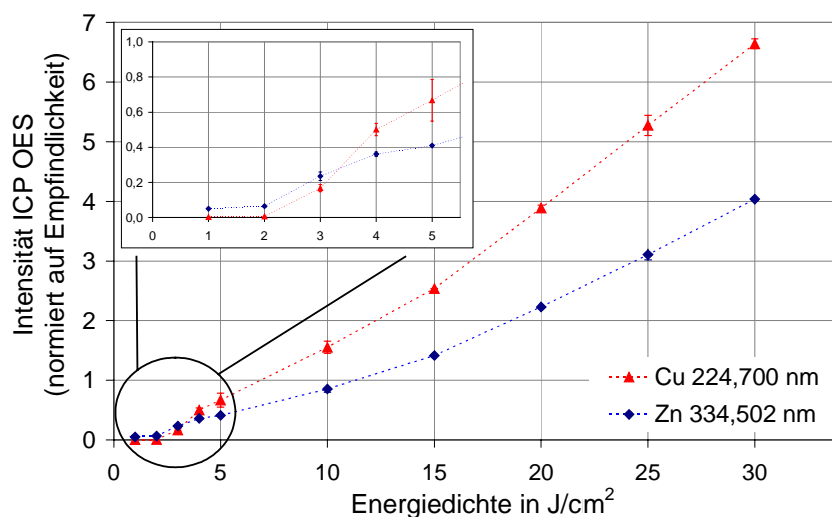


Abbildung 40: Ergebnisse der Laserablation von Messing (MS58) (\varnothing 100 μ m, 10 Hz in Argon 0,9 L/min) unter Variation der Energiedichte. Im Ausschnitt hervorgehoben ist die Fraktionierung von Kupfer und Zink bei niedrigen Energiedichten. Zur Verdeutlichung sind die Datenpunkte verbunden. Mit ICP OES wurde an einer gelösten Probe ein Cu:Zn Verhältnis von 1,6:1 ermittelt.

Die Laserablation mit einer Energiedichte von 5 J/cm^2 erzeugte für Messing (MS58) ein der Probenzusammensetzung vergleichbares Aerosol aus Kupfer und Zink (Abbildung 40). Geringere Energiedichten ermöglichen ebenfalls eine Abtragung von Material, es wird jedoch nahezu ausschließlich Zink detektiert. Erst ab etwa 3 J/cm^2 wird ein signifikantes Kupfersignal beobachtet. Die Elementfraktionierung durch bevorzugte Verdampfung einiger Elemente bzw. durch Fraktionierung der Elemente in unterschiedliche Partikelgrößen wurde bereits in anderen Studien detailliert untersucht^[67,71,106,107]. Das experimentell gefundene Cu:Zn Verhältnis wird durch Parameter wie Pulsdauer und Energiedichte beeinflusst^[72,108]. Für Energiedichten deutlich über der Ablationsschwelle werden konstante Cu:Zn Verhältnisse erhalten^[72]. Mit Energiedichten unterhalb des Schwellwertes wird das Material aufgeheizt und eine bevorzugte Verdampfung von Zink führt zu deutlich erhöhten Signalen^[107]. Bei höheren Energiedichten wird das flüchtigere Zink (Sdp. 1179 K vgl. Cu 2868 K) in kleinen Partikeln und auf der Oberfläche großer Partikel wiedergefunden. Im ICP werden die kleinen Partikel vollständig, die großen kupferreichen Partikel dagegen unvollständig ionisiert, was ebenfalls zu einem reduzierten Kupfersignal führt^[67].

Unterschiede in den Signalverhältnissen der Elemente in Abhängigkeit der Energiedichte wurden auch bei der Ablation von Aluminium, Stahl und Edelstahl ($\varnothing 100 \mu\text{m}$, 10 Hz in Argon 0,9 L/min) beobachtet. Erst ab etwa 3 J/cm^2 werden konstante Elementverhältnisse erhalten. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die im Folgenden vorgestellten Experimente an Metallen mit LA-ICP-MS bei Energiedichten $> 3 \text{ J/cm}^2$ durchgeführt.

Tabelle 16: Abtragungsrate in μm pro Puls für verschiedene Materialien, ermittelt nach Ablation mit 5 J/cm^2 , 10 Hz und einem \varnothing von $100 \mu\text{m}$.

Probe	Anzahl der Pulse						
	5	10	20	50	100	250	500
Aluminium	1,30	0,77	0,51	0,29	0,24	0,22	0,20
Messing	1,30	0,84	0,58	0,36	0,26	0,15	0,14
Kupfer	0,86	0,50	0,35	0,22	0,16	0,11	0,09
Edelstahl	0,56	0,40	0,26	0,13	0,09	0,05	0,05
Stahl	1,11	0,77	0,44	0,18	0,11	0,06	0,05
Glas	1,05	0,71	0,48	0,26	0,21	0,17	0,16

Die Bestimmung der Abhängigkeit der Ablationsrate von den Ablationsbedingungen zeigt, dass die Ablation pro Puls mit der Energiedichte zunimmt, mit steigender Pulszahl jedoch sinkt. Wie aus Tabelle 16 zu erkennen ist, sind die beobachteten Abtragungsraten abhängig vom Probenmaterial. Die der Ablationsrate (Tiefe des Kraters / Pulszahl) zugrunde liegende Kratertiefe wurde mit einem Lichtmikroskop bestimmt, indem der Verfahrweg zwischen dem Fokus auf die Probenoberfläche bzw. den Kraterboden ermittelt wurde. Erst ab etwa 100 Pulsen wird für die untersuchten Materialien eine nahezu konstante Ablationsrate pro Puls erreicht (Tabelle 16). Ergänzende Experimente mit Pulsfrequenzen von 5 und 20 Hz haben gezeigt, dass die gewählte Frequenz keinen Einfluss auf die Ablationsrate hat. Eine Abhängigkeit der Ablationsrate von der Probe wird bei einer quantitativen Analyse durch einen internen Standard bzw. die unabhängige Bestimmung des abgetragenen Volumens berücksichtigt und beeinflusst damit das analytische Resultat nicht.

Der Einfluss der Energiedichte auf die Ablation und die detektierten Signalintensitäten sollte für unbekannte Materialien jedoch sorgfältig untersucht werden.

4.3.2 Charakterisierung des Analysensystems

Die Kopplung des Laserablationssystems *GeolasQPlus* (MicroLas, Deutschland) mit dem ICP-MS VARIAN (Deutschland) wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals verwendet. Daraus erwächst die Notwendigkeit der Durchführung von Experimenten zur Charakterisierung des Systems anhand verschiedener Standardmaterialien. Die Herausforderung in der Optimierung der Laserablation besteht in der Erzeugung eines Aerosols, welches durch das ICP-MS umfassend analysiert werden kann. Die wesentliche Anforderung bei der Optimierung des ICP-MS besteht in der Abstimmung der Parameter zur vollständigen, nahezu zeitgleichen Analyse des trockenen Aerosols nach der Laserablation zur Unterstützung der orts- und zeitaufgelösten Probenahme. Das Analysensystem wurde anhand von Standardreferenzmaterialien aus Glas, legierten Stählen, Aluminium sowie Kupfer untersucht (siehe Tabelle 15) und die Parameter zur Ablation und zur Detektion optimiert.

4.3.2.1 Kammerdesign

Den größten Einfluss auf die Dispersion des Signals hat das Volumen der Probenkammer^[88]. Deshalb wurden Bausätze für verschiedene Probenkammerformen und -volumina entwickelt. Diese bestehen aus einem Einsatzstück aus Teflon[®] mit entsprechendem Probenkammervolumen sowie dem angepassten Einlassadapter für das Probengas (Abbildung 41). Damit kann in kurzer Zeit und ohne Abschalten des ICP das Probenkammervolumen zwischen 4,7, 10,6, 18,9 und 32 cm³ variiert werden (Tabelle 17). Das Kammervolumen kann somit an die Größe der zu untersuchenden Probe angepasst werden. Um den Einfluss der Probenkammerform zu untersuchen, wurde ein Einsatzstück mit einer nahezu rechteckförmigen Kammerform entwickelt.

Die Experimente zur Untersuchung des Einflusses des Probenkammervolumens wurden an einer Stahlprobe durchgeführt. Die Ergebnisse der Punktablation (1 Puls, 5 J/cm², Ø 10 µm nach Vorablation 1 Puls, Ø 25µm, in Argon 0,9 L/min) sind für ⁴⁸Ti in Abbildung 42 dargestellt.

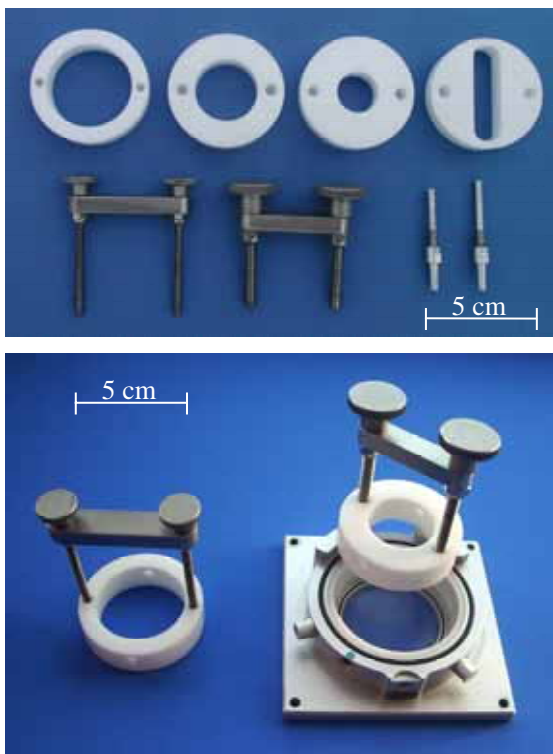


Abbildung 41: Einsätze zur Veränderung des Kammervolumens mit zugehörigem Transportgaseinlass und Werkzeug zur präzisen Montage.

Tabelle 17: Volumen der Probenkammer nach Einbau der entwickelten Probenkammereinsätze.

Bezeichnung	Volumen / cm ³
PK 5	4,70
PK10	10,60
PK18	18,85
PK32	32,00
PK10 Rechteck	10,06

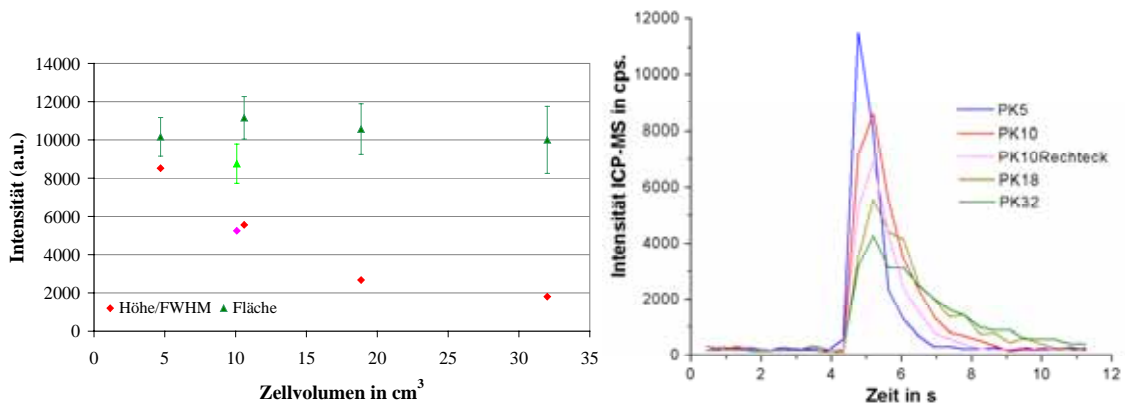


Abbildung 42: Abhängigkeit der Intensität von ^{48}Ti vom Volumen der Ablationszelle am Beispiel einer Stahlprobe bei einer Punktablation (1 Puls, 5 J/cm^2 , $\varnothing 10 \mu\text{m}$ nach Vorablation 1 Puls, $\varnothing 25 \mu\text{m}$, in Argon $0,9 \text{ L/min}$). Die Dispersion des Signals nimmt mit größerem Kammervolumen zu (rechts), gleichzeitig nimmt das Verhältnis der Peakhöhe zur Halbwertsbreite (FWHM) ab (links), während die detektierte Masse (Fläche unter dem Signal) im Rahmen des Fehlers konstant bleibt (links).

Mit zunehmendem Kammervolumen werden Signale mit geringerer Intensität und größerer Halbwertsbreite (FWHM) erhalten. Die Dispersion des Signales ist dabei proportional zum Kammervolumen. Die Fläche der Signale, gleichbedeutend mit der Menge an transportiertem und analysiertem Probenaerosol, bleibt über alle Kammervolumina im Rahmen der Fehler konstant. Die veränderte Kammergeometrie ‚PK10 Rechteck‘ ergibt ein mit ‚PK10‘ vergleichbares Signal. Die Signalintensität und die -fläche sind jedoch geringer als bei der runden Kammerform. Die turbulenten Strömungen in einer runden Probenkammer wirken sich demnach günstiger auf das Auswaschverhalten der Kammer aus. Die veränderten Strömungsverhältnisse der rechteckigen Probenkammer begünstigen offensichtlich die Ablagerung von Material. Für diese Kammer wurde eine deutlich geringere Fläche des Signals ermittelt.

4.3.2.2 Position der Probe in der Ablationskammer

Die Gasströmung in Ablationskammern mit großem Volumen ist nicht ausschließlich vorwärts gerichtet. Ein stark verengter Gaseinlass ($\varnothing_{\text{innen}}$ ca. $0,5 \text{ mm}$) ermöglicht bei einem Gasfluss von $1,0 \text{ L/min}$ einen Öffnungswinkel von 40° ^[88].

Damit ergibt sich in der Kammer zwischen Gaseinlass und -auslass ein Bereich mit sehr effizientem Aerosoltransport. In den Randbereichen wird ablatiertes Probenaerosol dagegen wesentlich schlechter aus der Kammer ausgespült.

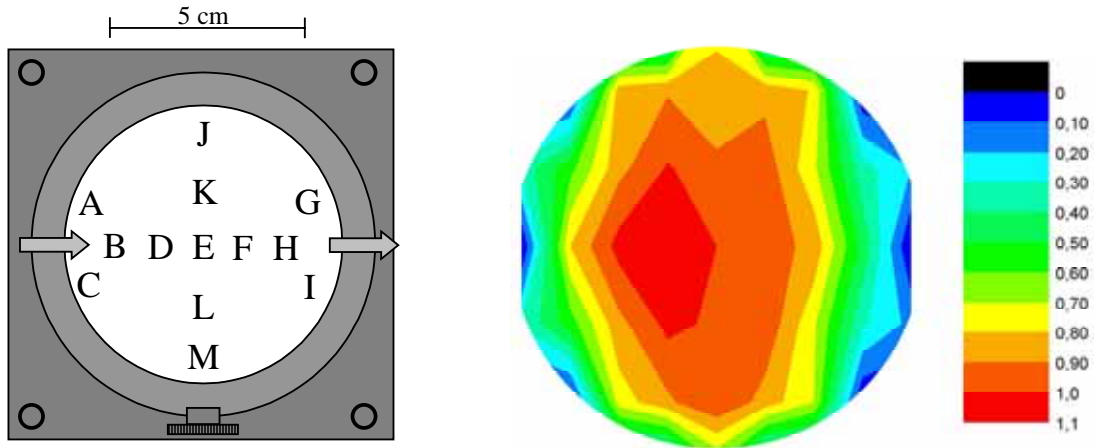


Abbildung 43: Schematische Darstellung der untersuchten Probenpositionen in der Ablationskammer (links), sowie der relativen Intensität normiert auf die zentrale Position E (rechts). Die Pfeile markieren den Gasein- und -auslass in der Probenkammer.

Mit zwei Referenzstandards (legierter Stahl – ZRM 284-2 und ZRM 289-1) wurde die Transporteffizienz des ablatierten Materials aus der Probenkammer in Abhängigkeit von der horizontalen Probenposition in der Kammer untersucht. Nach einer Vorablation (15 Pulse, 10 J/cm^2 , 4 Hz, $\varnothing 100 \mu\text{m}$) erfolgte die Ablation mit Datenaufnahme (30 s Gasblindwert ohne Ablation, 150 Pulse, 10 J/cm^2 , 4 Hz, $50 \mu\text{m}$). Der Mittelwert der Signalintensität über 25 s (83 Datenpunkte) wurde jeweils mit dem Signalmittelwert (25 s) des Gasblindwertes korrigiert. Aus drei Einzelablationen wurde eine mittlere Intensität für die jeweilige Position bestimmt und auf die zentrale Probenposition in der Ablationskammer (E) normiert. In Abbildung 43 ist die über die Elemente V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni gemittelte Intensitätsverteilung dargestellt. Die Transporteffizienz nimmt neben dem zentralen Strömungskanal erheblich ab. Die Probenpositionen links und rechts der zentralen Position ermöglichen nur noch eine Effizienz von 70 - 80 %. Die höchsten Intensitäten wurden an der Position D, welche sich näher am Gaseinlass befindet, detektiert. Gegenüber der zentralen Position E wurde eine Intensitätssteigerung von etwa 10 % ermittelt.

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss der vertikalen Probenposition gegenüber dem Gaseinlass untersucht. Dazu wurde die Position der Probenoberfläche relativ zum Gaseinlass in einem Bereich von $\pm 2250 \mu\text{m}$ variiert. Die Proben wurden in der Mitte der Kammer positioniert. Die Referenzposition der Probenkammer befindet sich bei $z = 0 \mu\text{m}$. Bei einer z -Position von $4500 \mu\text{m}$ befindet sich die Oberfläche der Probe oberhalb des Gaseinlasses, das Trägergas strömt seitlich gegen die Probe. Im Bereich von $7500 \mu\text{m}$ wird die Oberfläche genau überströmt, während in einer Position von $9000 \mu\text{m}$ der Trägergaseinlass über der Probenoberfläche liegt (Abbildung 44).

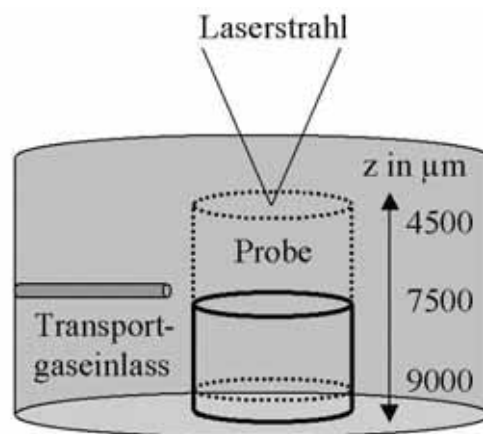


Abbildung 44: Schematische Darstellung der z -Position der Probenkammer, wenn sich die Probenoberfläche im Fokus des Laserstrahles befindet.

Die Experimente wurden an den Referenzmaterialien NIST610 (Silicatglas) und ZRM 284-2 (legierter Stahl) durchgeführt. Dazu erfolgte nach einer Vorablation (10 Pulse, $\varnothing 119 \mu\text{m}$) die Ablation mit Datenaufnahme (30 s Gasblindwert, 150 Pulse, 10 J/cm^2 , 4 Hz, $100 \mu\text{m}$). Der Mittelwert der Signalintensität über 25 s (83 Datenpunkte) wurde jeweils mit dem Signalmittelwert (25 s) des Gasblanks korrigiert. Aus den drei Einzelablationen wurde eine mittlere Intensität für jede Position errechnet. Die Ergebnisse für die gemessenen Isotope ^{51}V , ^{55}Mn und ^{60}Ni sind in Abbildung 45 dargestellt.

Ausgehend von einer Position der Probenoberfläche oberhalb des Gaseinlasses bei $4500 \mu\text{m}$ schwankt die gemessene Intensität bis zu einem z -Wert von $6500 \mu\text{m}$ stark. Die Standardabweichung der gemessenen Intensitäten verringert sich dabei deutlich. Ab $7000 \mu\text{m}$ sind nahezu konstante Signalintensitäten mit sehr geringer Schwankung zu erkennen.

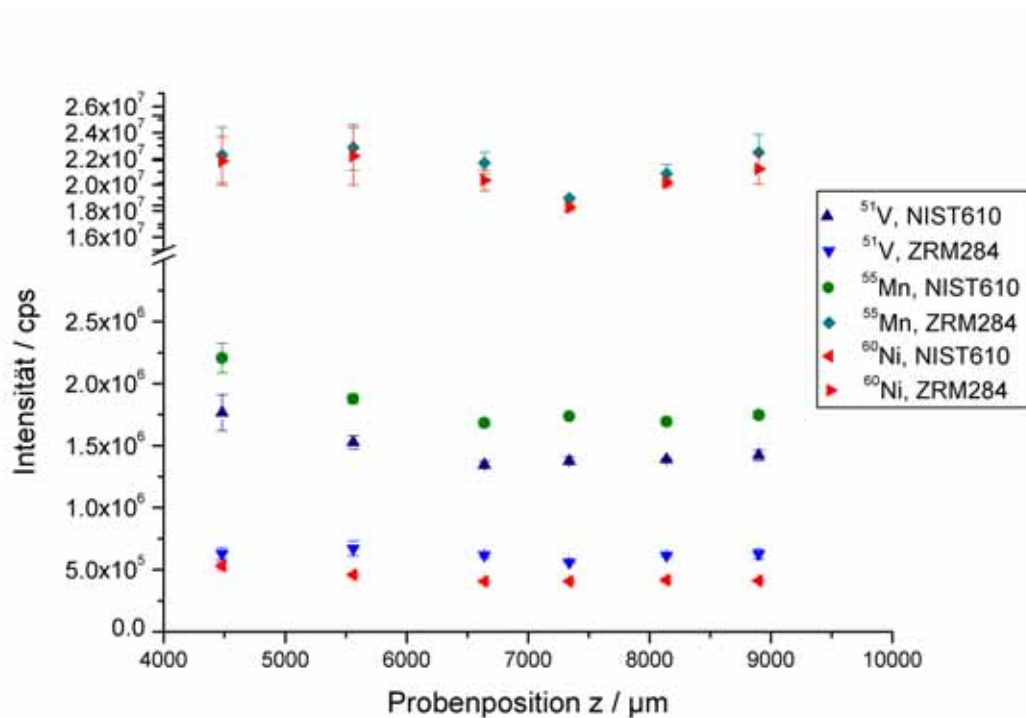


Abbildung 45: Ergebnis der Untersuchung zur vertikalen Probenpositionierung bezogen auf den Gaseinlass in der Ablationskammer anhand des Silicatglasstandards NIST 610 und des Referenzmaterials legierter Stahl ZRM 284-2. Die Probenhöhe bezeichnet die relative z-Position des xyz-Tisches, wenn die Probe jeweils im Fokus des Laserstrahls positioniert ist.

Basierend auf diesen Ergebnissen sollten alle zu untersuchenden Proben von der Mitte der Probenkammer 5 mm in Richtung Gaseinlass (Position D) positioniert werden. Die Probenoberfläche sollte dabei auf Höhe des Trägergaseinlasses ($z = 8000 \pm 500 \mu\text{m}$) durch das Trägergas überströmt werden.

4.3.2.3 Transferleitung und Übergang zum ICP

Die Transferleitung beeinflusst die Signaldispersion und stellt neben der Probenkammer den wichtigsten Parameter im Transportsystems für die Ablagerung des ablatierten Materials dar^[109]. Der Übergang Transferleitung/Fackel (ICP) wurde anhand von zwei Adapterformen untersucht. Die flexible Leitung kann einerseits über den Glasadapter gestülpt werden (eng), andererseits ohne Verengung in den Adapter übergehen (weit), wobei das Transportgas mit dem Probenaerosol ohne Versatz in das Injektionsrohr des ICP gelangt (Abbildung 46).

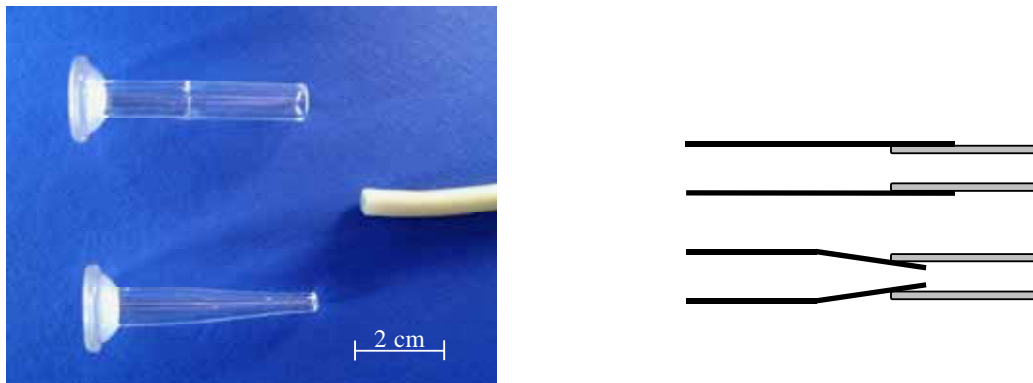


Abbildung 46: Übergang von der Transferleitung zum ICP. Der Schlauch geht ungehindert in den Adapter hinein (oben), oder wird über den Glasadapter gestülpt (unten). Zur Verdeutlichung sind die Anordnungen in der Abbildung rechts schematisch dargestellt.

Die Experimente wurden für zwei Schlauchlängen (0,75 m / kurz und 6,5 m / lang) mit beiden Übergangsstücken am Glasstandard NIST614 und an einer Edelstahlprobe durchgeführt. Die Auswertung für die Isotope ^{88}Sr , ^{48}Ti und ^{98}Mo ist in Abbildung 47 dargestellt.

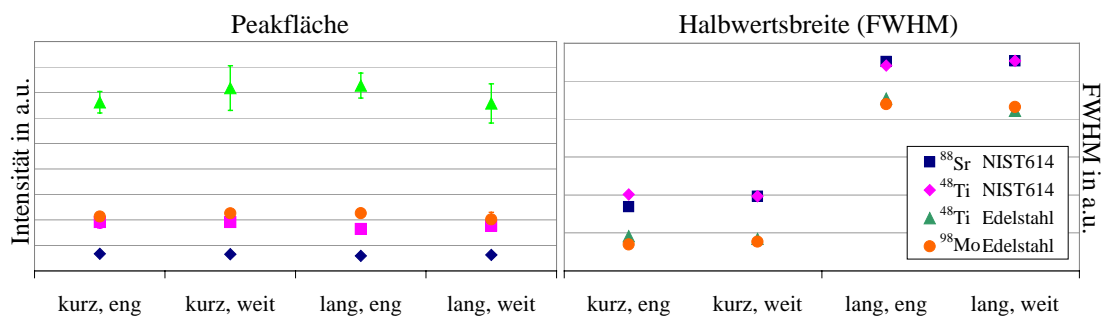


Abbildung 47: Abhängigkeit der Fläche sowie der Halbwertsbreite des Signals von der Länge der Transferleitung (kurz, lang) sowie dem Übergangsstück (eng, weit) zum ICP. Während die Peakfläche (eingetragene Masse) für alle Versuche konstant bleibt (Diagramm links), ist eine deutliche Abhängigkeit der Dispersion (Halbwertsbreite) des Signals von der Länge der Transferleitung zu beobachten (Diagramm rechts).

Die Ablation von zehn Kratern wurde mit jeweils 10 Pulsen (25 J/cm^2 , 10 Hz, $\varnothing 100 \mu\text{m}$) in Argon (0,90 L/min) durchgeführt. Die Auswertung der Signale zeigte keine Abhängigkeit vom Übergangsstück. Mit der Länge der Transferleitung steigt die Halbwertsbreite der Signale deutlich an, die Signalintensität nimmt ab (Abbildung 47 rechts). Die ermittelten Peakflächen sind für jeweils gleiche experimentelle Parameter im Rahmen der Fehler identisch (Abbildung 47 links).

Zur Vermeidung von Informationsverlusten von der orts- und tiefaufgelösten Probenahme bis ins Analysensystem, ist die Verwendung einer Probenkammer mit möglichst kleinem Volumen notwendig. Die Verbindung zwischen Laserablationssystem und ICP sollte generell so kurz wie möglich gewählt werden, um unnötige Dispersionen des Signals zu vermeiden. Der Einfluss der Probenposition auf das Signal wird durch Platzieren der Probe in der Kammermitte und dem Angleichen der Probenoberfläche auf Höhe des Transportgaseinlasses minimiert. Die Optimierung aller Einflussfaktoren ermöglicht eine höhere Auflösung des Analyseverfahrens durch einen effizienteren Probentransport.

4.3.2.4 Charakterisierung anhand der zertifizierten Silicatgläser NIST61X

Die zertifizierten Standardgläser der NIST61X Serie sind mit der LA-ICP-MS häufig untersucht worden. Dabei kamen unterschiedliche Laserablationssysteme in Kopplung mit Massenspektrometern verschiedener Hersteller zum Einsatz^[110,111]. Zur Charakterisierung des neu kombinierten LA-ICP-MS Systems wurde ein häufig genutztes Ablations- und Auswerteverfahren auf die Referenzgläser NIST616, NIST614, NIST612 und NIST610 angewendet. Die Ablation erfolgte mit einer Energiedichte von 20 J/cm^2 . Ein Krater von $50 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser wurde über 450 Pulse mit 5 Hz ablatiert. Für die Datenerfassung wurde 30 s ein Blindwertsignal (Transportgas ohne Ablation) aufgenommen, gefolgt von der Aufzeichnung des Ablationssignals für 90 s (Abbildung 48).

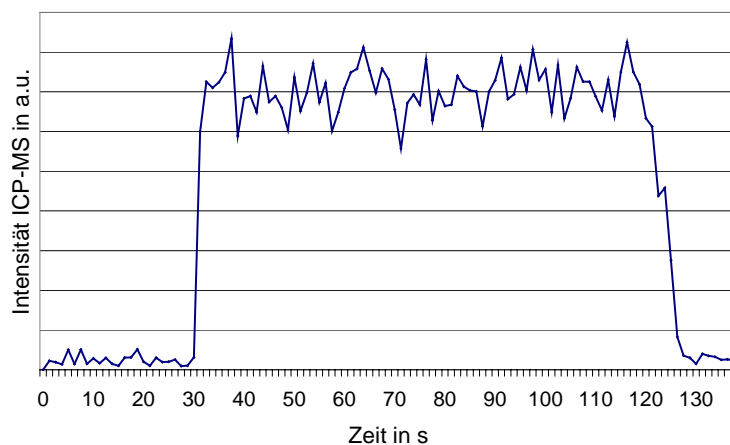


Abbildung 48: Schematische Darstellung eines typischen Signals nach Laserablation. Nach der Messung des Gasblindwertes (30s) wird für 90 s ein Laserablationssignal detektiert.

Der Einfluss des Umgebungsgases wurde durch Experimente in Argon und in Helium untersucht. Aus den aufgezeichneten Signalen wurde sowohl die Empfindlichkeit der Methode, als auch die Nachweisgrenze für die in Abbildung 49 aufgeführten Isotope ermittelt. Der Mittelwert der Signalintensität für die ersten 30 s des Signals wurde mit dem Blindwert (aus 30 s Blindwerterfassung) korrigiert. Die Empfindlichkeit S ergibt sich zu Intensität des Nettosignals (I) pro Konzentration (c) des Elementes X im jeweiligen Standard. Die dreifache Standardabweichung des Blindwertes (σ_{BW}) bezogen auf die Empfindlichkeit ergibt die Nachweisgrenze (NWG) des Systems für das jeweilige Element unter den gewählten experimentellen Bedingungen.

$$S_X = I_X / c_X \quad (3)$$

$$NWG_X = 3 \cdot \sigma_{BW} / S \quad (4)$$

Für die Bestimmung des Fraktionierungsindex (FI) wurden die Signale aller Elemente auf ^{42}Ca als interner Standard (Gehalt 8,6 % in allen Standards) normiert^[112]. Calcium wurde als interner Standard gewählt, da gesteinsbildende Minerale und die zertifizierten Silicatglasstandards NIST61X Calcium in vergleichbaren Konzentrationen enthalten. Anschließend wurde das Signal in zwei Bereiche á 35 s unterteilt und das Verhältnis der mittleren Intensität der zweiten 35 s (I_2) zum Mittelwert der ersten 35 s (I_1) bestimmt (Gleichung 5).

$$FI = \frac{I_2(X)/I_2(\text{Ca})}{I_1(X)/I_1(\text{Ca})} \quad (5)$$

Der Fraktionierungsindex wurde sowohl für Experimente mit Argon als auch mit Helium als Transportgas berechnet. Der Fraktionierungsindex ist ein Ausdruck für die relative Fraktionierung des jeweiligen Elementes X gegenüber Calcium ($FI \neq 1$).

Ein Vergleich der ermittelten Werte zeigt, dass in Argon deutlich größere Schwankungen auftreten. Der Fraktionierungsindex liegt dabei elementabhängig zwischen 0,9 und 1,2. Bei der Ablation in Helium treten wesentlich geringere Schwankungen auf und es werden Fraktionierungsindices zwischen 0,9 und 1,1 erhalten.

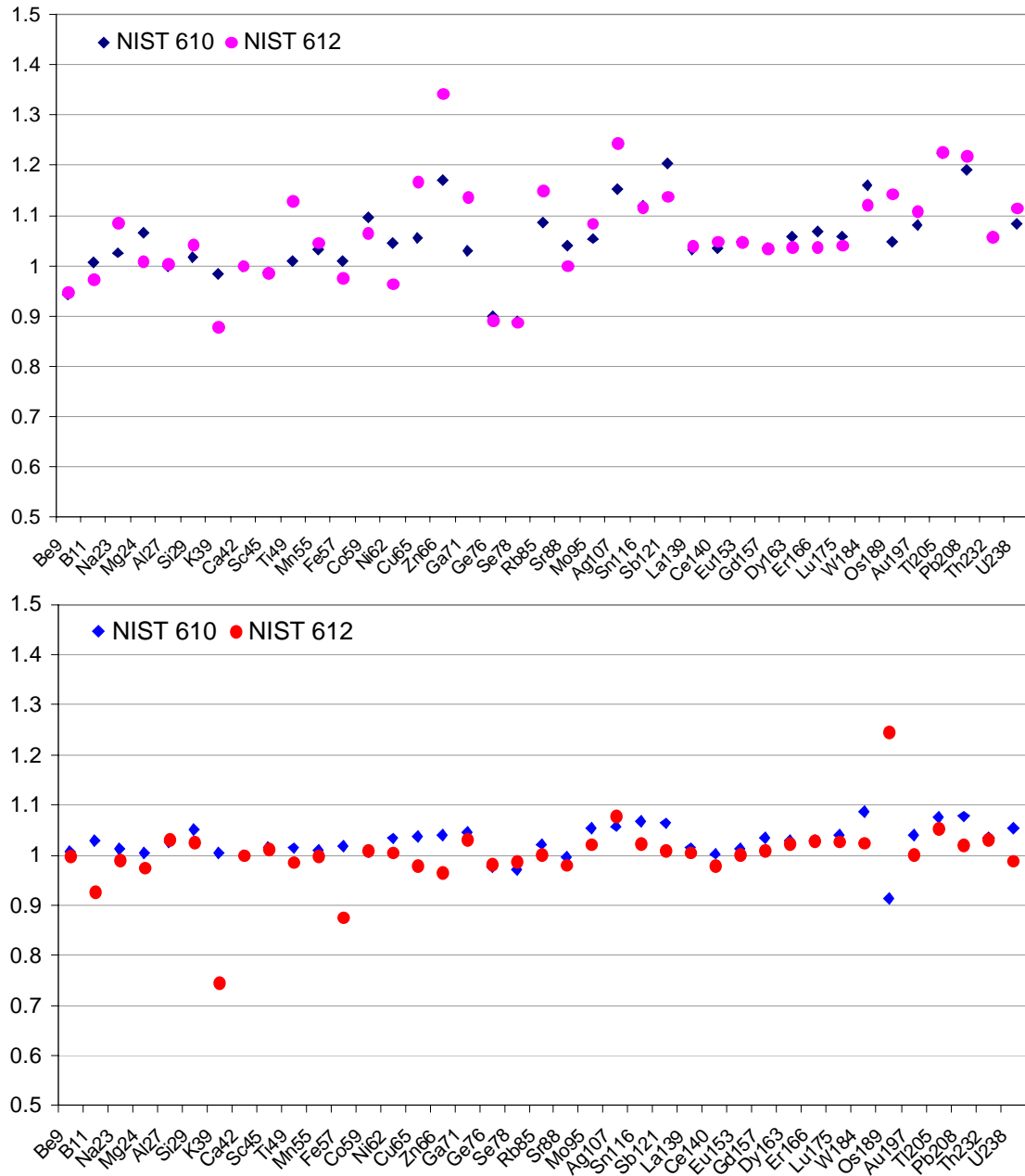


Abbildung 49: Fraktionierungsindex der aufgeführten Isotope, bezogen auf ^{42}Ca für die Ablation der NIST Standardgläser in Argon (oben) und Helium (unten).

Als deutlicher Ausreißer fällt für beide Standards in Helium ^{197}Au aus dem Verlauf des Fraktionierungsindex über den gesamten Massenbereich heraus.

Eine Interferenz der Masse durch TaO (Masse 197) und daraus resultierende Beeinflussung des Signals kann nicht ausgeschlossen werden. Sowohl bei Ablation in Argon, wie auch in Helium weicht der FI für ^{39}K in NIST612 deutlich von 1 ab, in Helium fällt zusätzlich ^{57}Fe aus dem Trend heraus. In Argon wurde diese Abweichung nicht beobachtet.

Der Vergleich der Ergebnisse mit Daten anderer Studien^[75,76] wird durch die Vielzahl an verwendeten Ablationssystemen mit unterschiedlichen Wellenlängen sowie der nachgeschalteten ICP-Massenspektrometer erschwert. Der Einfluss des jeweiligen LA-ICP-MS Systems wird bei der Unterscheidung nach der Quelle der Fraktionierung (Ablation, Transport, ICP) deutlich^[76], ist jedoch im Vergleich zu den gewählten experimentellen Parametern gering. Sowohl das Transportgas, als auch die verwendete Wellenlänge^[76,113] und Energiedichte^[75] haben einen signifikanten Einfluss auf den Fraktionierungsindex. Bei einer Ablation der NIST Standards mit einer Wellenlänge von 193 nm konnten dennoch stets Werte zwischen 0,9 und 1,2 erhalten werden, wobei stärkere Schwankungen in Argon^[113] im Vergleich zu Helium^[76] beobachtet wurden.

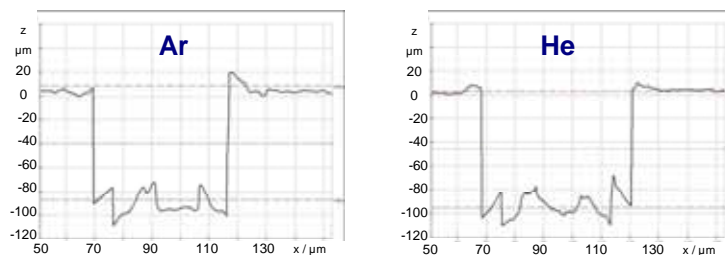


Abbildung 50: Kraterreliefs nach Ablation des Silicatglasstandards NIST612 in Argon (links) und Helium (rechts). Die Ablation erfolgte mit \varnothing 50 μm , 20 J/cm^2 mit 5 Hz über 450 Pulse mit einem Trägergasstrom von 0,9 L/min.

Die Nachweisgrenzen bei Ablation des Standards NIST612 in Argon variieren zwischen 700 $\mu\text{g}/\text{g}$ für die Übergangsmetalle und 5 $\mu\text{g}/\text{g}$ für Thorium und Uran. Bei der Ablation in Helium konnten diese Werte teilweise noch um Faktor 2 zu niedrigeren Nachweisgrenzen hin verbessert werden. Dies wird durch einen bis zu dreifachen Anstieg in der Empfindlichkeit bei Ablation in Helium gegenüber Argon erreicht. Die beobachtete Steigerung der Empfindlichkeit ist jedoch nicht auf eine höhere Ablationsrate in Helium gegenüber Argon zurückzuführen.

Die zertifizierten Konzentrationen der Elemente in den Stahlproben sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Nach der Aufzeichnung des Blindwertsignals für 30 s wurde die Ablation (\varnothing 50 μm) mit Energiedichten von 4, 10 und 20 J/cm^2 bei 5 Hz über 450 Pulse durchgeführt, die Intensität für die in Tabelle 19 aufgelisteten Isotope detektiert und die Empfindlichkeit und Nachweisgrenze für die Elemente bestimmt.

Tabelle 19: Abhängigkeit der Empfindlichkeit sowie der Nachweisgrenze von der Energiedichte für die Referenzmaterialien ZRM 179 – 298.

Isotop	4 J/cm^2		10 J/cm^2		20 J/cm^2	
	Empfindlichkeit	NWG	Empfindlichkeit	NWG	Empfindlichkeit	NWG
	in cps/ppm	in ppm	in cps/ppm	in ppm	in cps/ppm	in ppm
¹¹ B	18 – 39	22 – 38	10 – 249	2 – 63	55 – 312	1,6 – 9
²⁷ Al	116 – 162	11 – 17	496 – 744	2,5 – 3,5	755 – 967	1,7 – 1,9
³¹ P	4 – 9	400 – 900	35 – 104	32 – 107	52 – 109	32 – 75
⁴⁸ Ti	7 – 11	11 – 18	43 – 69	2,1 – 2,9	85 – 143	0,8 – 1,3
⁵¹ V	23 – 195	1,5 – 14	496 – 878	0,29 – 0,55	768 – 13054	0,02 – 0,4
⁵² Cr	64 – 184	34 – 110	442 – 875	5,9 – 12	870 – 1209	3,8 – 4,7
⁵³ Cr	7 – 22	23 – 81	53 – 398	1,4 – 10	95 – 141	3,4 – 4,1
⁵⁵ Mn	176 – 339	5 – 13	797 – 1548	1,3 – 2,4	865 – 1866	0,92 – 2
⁵⁹ Co	77 – 229	0,85 – 3	504 – 1040	0,19 – 0,44	1182 – 20238	0,01 – 0,16
⁶⁰ Ni	17 – 45	15 – 24	103 – 192	3,8 – 8	203 – 8921	0,08 – 3
⁶³ Cu	63 – 127	7 – 12	262 – 491	1,5 – 3	456 – 669	1,1 – 1,4
⁶⁵ Cu	29 – 60	13 – 28	133 – 243	3 – 5	219 – 323	2 – 3
⁷⁵ As	22 – 43	5 – 8	182 – 190	1,3 – 1,5	190 – 243	0,65 – 1,1
⁹⁸ Mo	4 – 24	4 – 10	89 – 237	0,5 – 1,1	249 – 385	0,25 – 0,45
¹¹⁸ Sn	149	4	743	0,5	891	0,38
¹⁸² W	3	10	115 – 129	30 – 35	244 – 260	0,63 – 1,1

Mit zunehmender Energiedichte steigt die Empfindlichkeit der Methode, da mehr Material abgetragen wird. Damit verbunden ist eine deutlich verringerte Nachweisgrenze. Während bei der Ablation mit einer Energiedichte von 4 J/cm^2 lediglich Nachweisgrenzen zwischen 1 und 100 ppm erzielt wurden, konnten mit 10 J/cm^2 bereits 0,5 bis 12 ppm erreicht werden. Bei der Ablation mit 20 J/cm^2 wurde eine Nachweisgrenze von 10 ppb für ⁵⁹Co bestimmt. Phosphor konnte in allen Versuchen nur mit deutlich höheren Nachweisgrenzen bestimmt werden.

4.3.3 Quantifizierungsstrategien

Bei der quantitativen Analyse mit Laserablation bestehen zwei große Herausforderungen. Die Richtigkeit und Präzision der Analyse wird nur mit einem Standard vergleichbarer Matrix und einem vergleichbaren Konzentrationsbereich des Analyten in Standard und Probe gewährleistet. Oftmals müssen Proben mit einem Konzentrationsunterschied von mehreren Größenordnungen (0,05% gegen 15%) miteinander verglichen werden. Matrices, für welche noch keine zertifizierten bzw. selbst kalibrierten Standards zur Verfügung stehen, können nur mit Standards anderer Matrices analysiert werden. Die sorgfältige Charakterisierung der Standardreferenzmaterialien, auch im Hinblick auf mögliche Querkalibrierungen (Bsp.: Analyt – Aluminium / Standard – Stahl), ist damit unerlässlich für die Richtigkeit und Präzision der Analysen.

4.3.3.1 Kalibrierung mit internem Standard

Die Kalibrierung relativer Methoden erfolgt mit einer Kalibrierfunktion, die aus einem matrixangepassten Blindwert sowie angepassten Standards über lineare Regression bestimmt wird. Mit einem internen Standard werden auftretende instrumentelle Schwankungen sowie Unterschiede im Ablationsverhalten korrigiert. Ein Element, dessen Konzentration im Blindwert, den Kalibrierstandards sowie in der Probe bekannt ist, wird als interner Standard verwendet. Bei der Analyse von flüssigen Proben besteht die Möglichkeit, ein Element in definierter Konzentration zuzugeben.

Die Schwierigkeit der Quantifizierung mit einer Kalibrierfunktion für die Anwendung in der Laserablation besteht darin, geeignete Kalibrierstandards zu finden. Weiterhin muss die Konzentration eines Elementes in Standard und untersuchter Probe vorab mit einer anderen Methode bestimmt werden. Die definierte Zugabe eines Elementes ist nur bei selbst hergestellten Referenzmaterialien möglich.

Da für viele Anwendungen keine ausreichende Zahl an matrixangepassten Referenzmaterialien zur Erzeugung einer Kalibrierfunktion zur Verfügung steht, wird auf eine semiquantitative Bestimmung unter Verwendung eines Standards neben dem Blindwert (Ein-Punkt-Kalibrierung) zurückgegriffen.

Die detektierte Intensität wird mit der Intensität des Blindwertes korrigiert, typischerweise dem Signal des Trägergasstromes. Für den internen Standard wird daraufhin das Netto-signal auf die Konzentration des Elementes im Standard bezogen. Der erhaltene Wert wird verglichen mit dem korrespondierenden Verhältnis in der Probe. Der erhaltene Faktor ist ein Maß für die Unterschiede bei der Ablation und Detektion von Standard und Probe. Er wird für die quantitative Bestimmung aller Elemente mit der gemessenen Intensität multipliziert.

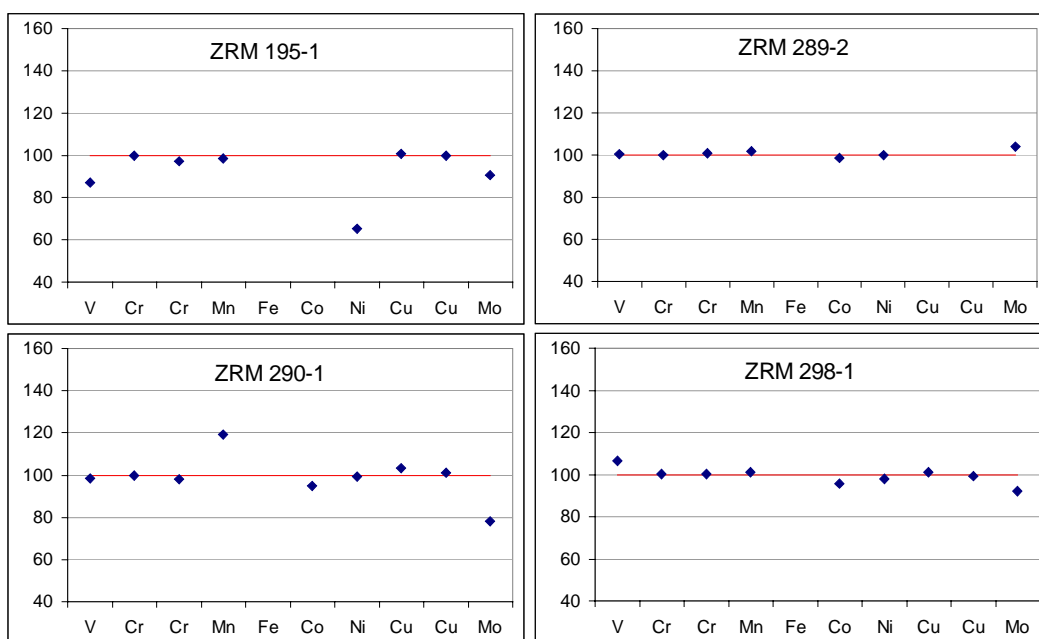


Abbildung 51: Ergebnis der Untersuchung metallischer Standardreferenzmaterialien bezogen auf den Standard ZRM 284-2 (siehe auch Tabelle 18) nach Kalibrierung mit internem Standard ^{52}Cr . Die Datenpunkte markieren den Vergleich der gemessenen Konzentrationen zur zertifizierten Konzentration (rote Linie) mit 100%.

Für die Quantifizierung mit internem Standard wurde das Referenzmaterial ZRM 284-2 (hochlegierter Stahl) (Zusammensetzung siehe Tabelle 18) als Standard verwendet und die Konzentrationen der Elemente in den in Abbildung 51 dargestellten Referenzmaterialien bestimmt. Die Ablation erfolgte durch Punktablation mit einem Kraterdurchmesser von 50 μm mit 20 J/cm^2 bei 4 Hz über 450 Pulse mit 0,90 L/min Helium als Trägergas. Zur Auswertung wurde die Fläche der Signale nach Korrektur mit dem Blindwert bestimmt.

Die erhaltenen Konzentrationen für die abgebildeten Elemente stimmen sehr gut mit den zertifizierten Werten überein. Signifikante Abweichungen wurden nur für ^{60}Ni (195-1) und ^{55}Mn (290-1) erhalten. Die im Vergleich zum Standard 284-2 (2,111 Gew.%) höhere Konzentrationen von Molybdän in den Stahlstandards 290-1 (4,38 Gew.%) und 298-1 (3,779 Gew.%) sowie die niedrigere Konzentration im Referenzmaterial 195-1 (0,768 Gew.%) wurden nicht vollständig wiedergefunden. Offensichtlich wird Molybdän mit einem deutlich höheren Siedepunkt (5833 K) im Vergleich zu den detektierten Elementen Vanadium bis Kupfer 3723 bis 2868 K bei der Ablation abhängig von der Matrix des jeweiligen Stahlstandards nicht vollständig freigesetzt.

4.3.3.2 Vollständige Quantifizierung ohne internen Standard

Eine weitere Kalibriermethode verwendet keinen internen Standard. Statt dessen wird die Gesamtsumme der Signalintensitäten betrachtet, da diese Summe das gesamte analysierte Probenaaerosol repräsentiert^[115]. Die Signale der Isotope wurden wie in Kapitel 4.3.2.4 beschrieben, sowohl für den Standard, als auch für die Probe aufgenommen. Der Blindwert wurde für 30 s detektiert und anschließend die Signale der Laserablation zeitaufgelöst aufgezeichnet. Dabei müssen für diese Quantifizierungsmethode die Intensitäten aller Elemente im Standard und in der Probe bestimmt werden. Die für den jeweiligen Blindwert korrigierten Intensitäten der Isotope werden je nach natürlicher Häufigkeit des Isotops auf 100 % korrigiert und zu $I_{\Sigma\text{-Standard}}$ bzw. $I_{\Sigma\text{-Probe}}$ summiert. Aus:

$$F = \sum I_{\Sigma\text{-Standard}} / \sum I_{\Sigma\text{-Probe}} \quad (6)$$

wird ein Korrekturfaktor F errechnet, welcher mit den Intensitätswerten der Probe multipliziert wird. Damit werden die Intensitäten der gemessenen Isotope der Probe für den Unterschied in der Ablation zum Standard korrigiert. Die Konzentration des Elementes X in der Probe ergibt sich durch Bezug des korrigierten Intensitätswertes ($I_{X\text{ Probe,korrigiert}}$) auf die Intensität des Standards relativ zur Konzentration des Elementes X im Standard.

$$c_{X\text{-Probe}} = \frac{I_{X\text{-Probe,korrigiert}} \cdot c_{X\text{-Standard}}}{I_{X\text{-Standard}}} \quad (7)$$

Die Evaluierung dieser Methode erfolgte an Proben aus dem binären System Cu-Al^[116]. Die Proben wurden im Rahmen einer Dissertation für Untersuchungen bezüglich der kupferarmen und kupferreichen Seite zur Bestimmung des Homogenitätsbereiches von CuAl₂ dargestellt. Dazu wurden die Elemente im Lichtbogenofen zusammengeschmolzen und in evakuierten Quarzglasampullen für mehrere Wochen bei 773 K getempert^[116]. Für die Untersuchungen mit Laserablation wurde keine Probenvorbereitung durchgeführt. Die Proben, jeweils ein Regulus aus dem Lichtbogenofen, wurden in der Probenkammer positioniert und jeweils 3 Punktablationen (\varnothing 100 μ m) mit 7 J/cm² bei 4 Hz über 200 Pulse durchgeführt. Die Ergebnisse der Laserablation wurden nach der Methode der vollständigen Quantifizierung ohne internen Standard ausgewertet. Zum Vergleich der Ergebnisse aus der Laserablationsanalyse wurde eine Teil jeder Probe in Königswasser gelöst und die Analyse mit ICP OES durchgeführt. Für die Auswertung wurde die Wiederfindungsrate von Kupfer und Aluminium bestimmt.

Tabelle 20: Analyse von Proben Cu_xAl_y mit der Laserablation und Auswertung nach der Methode der vollständigen Quantifizierung. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Untersuchung mit ICP OES (Cu 213,98 nm, Al 396,152 nm) angegeben. Die Probe CuAl (3024) wurde in der LA-ICP-MS als Standard verwendet.

Probe	LA-ICP-MS			ICP OES (nasschemisch)		
	²⁷ Al / Gew.%	⁶³ Cu / Gew.%	Σ	Al / Gew.%	Cu / Gew.%	Σ
3001	45,36 ± 1,08	54,89 ± 0,80	100,25	46,91 ± 0,20	53,63 ± 0,37	100,54
3003	6,06 ± 0,12	90,11 ± 0,05	96,17	6,89 ± 0,01	95,44 ± 0,04	102,33
3004	4,15 ± 0,06	91,71 ± 0,00	95,87	4,51 ± 0,05	95,85 ± 0,89	100,36
3005	7,06 ± 0,09	92,57 ± 0,28	99,63	7,89 ± 0,16	93,25 ± 0,89	101,14
3006	67,50 ± 0,40	38,50 ± 0,26	105,99	63,71 ± 1,05	36,76 ± 0,10	100,47
3007	38,25 ± 0,57	61,88 ± 0,68	100,13	39,18 ± 0,11	61,58 ± 0,07	100,76
3013	63,15 ± 0,34	42,15 ± 0,21	105,30	55,07 ± 0,76	42,04 ± 0,65	97,11
3026	100,06 ± 1,13	1,07 ± 0,04	101,13	100,05 ± 0,39	1,01 ± 0,03	101,06
3027	98,63 ± 0,97	2,47 ± 0,17	101,11	98,09 ± 0,56	2,15 ± 0,05	100,24
3024	30,00	70,00	100,00	30,48 ± 0,72	70,71 ± 0,71	101,19

Als Standard wurde in der Laserablation die Probe CuAl (3024) mit den Konzentrationen aus der ICP OES Analyse verwendet. Ein Vergleich der Resultate beider Methoden zeigt eine gute Übereinstimmung. In kupferreichen Proben wird mit der Laserablation teilweise ein Minderbefund an Kupfer erhalten, eine systematische Abweichung ist jedoch nicht zu erkennen. Sollte Kupfer, wie LA-ICP-MS Untersuchungen an Messing zeigen^[67], bevorzugt in großen Partikeln kondensieren, so könnte der Minderbefund von Kupfer durch eine unvollständige Ionisierung der Partikel begründet sein.

Die Auswertung der Laserablation mit der Methode der vollständigen Quantifizierung eignet sich sehr gut zur Analyse binärer und ternärer intermetallischer Verbindungen, wenn kein interner Standard zur Verfügung steht. Die Gesamtsumme der Intensitäten ermöglicht als Basis zur Korrektur eine einfache und sehr gute Quantifizierung. Als Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode müssen jedoch alle enthaltenen Elemente massenspektrometrisch erfasst werden. Zur quantitativen Analyse der Erdalkalimetall-Nitride und -Nitridhydride eignet sich diese Quantifizierungsmethode daher nicht.

4.3.3.3 Lösungskalibrierung mit dem Ultraschallzerstäuber (USN)

Die Kombination der Lösungskalibrierung mit der Laserablation bietet verschiedene Vorteile. Mit kommerziell erhältlichen Flüssigstandards kann die Zusammensetzung des Standards der Probe sehr gut angepasst werden. Mit Hilfe des USN wird daraus ein trockenes Aerosol erzeugt (siehe 4.2.5). Damit wird eine Beeinflussung des Plasmas durch Eintrag eines feuchten Aerosols vermieden. Der Argongasstrom vom USN kann direkt als Transportgas der Laserablation genutzt werden^[117]. Es können auch separate Gasströme verwendet werden und beide, das Aerosol des USN und die abgetragenen Partikel der Laserablation, vor dem ICP über eine Y-Verbindung zusammengeführt werden^[118]. Zur Quantifizierung wird jedoch stets ein Element als interner Standard benötigt. Weiterhin wurde eine Methode vorgeschlagen, den internen Standard durch eine Standardaddition zu ersetzen^[119]. In Abbildung 52 ist die simultane Aufnahme der Signale der Laserablation (Linienablation mit \varnothing 10 μm , 4 J/cm^2 bei 5 Hz über 700 μm mit 5 $\mu\text{m}/\text{s}$) von ZRM 290-1 für ^{52}Cr und des USN Aerosols einer 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ -Lösung MESIV (ICP Standard, Merck, Deutschland) dargestellt.

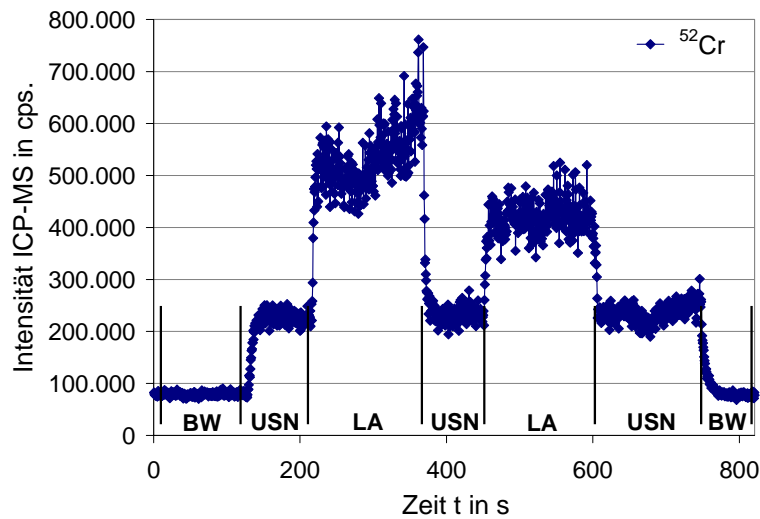


Abbildung 52: Zeitaufgelöstes Signal der simultanen Detektion einer Standardlösung (USN) und der Laserablation des Metallstandards ZRM 290-1, dargestellt für ^{52}Cr . Der Aufnahme des Blindwertes (BW) folgt die Detektion der Standardlösung (USN), welche dann von der Laserablation (LA) überlagert wird.

Zur Evaluierung dieser Quantifizierungsmethode wurden zwei Strategien der Auswertung näher untersucht. Aus dem Signal des USN können für die Elemente relative Empfindlichkeitsfaktoren (RSC) durch Bezug auf den internen Standard (^{52}Cr) errechnet werden. Dazu wurde das Verhältnis der gemessenen Konzentration zur eingesetzten Standardkonzentration für alle Elemente berechnet. Der bezüglich ^{52}Cr errechnete Korrekturfaktor ist in Tabelle 21 als $F(RSC)$ wiedergegeben. Das LA-Signal wurde mit Berücksichtigung dieses Faktors nach Gleichung 7 ausgewertet. In einem weiteren Experiment wurden mit verschiedenen Konzentrationen des Lösungsstandards lineare Kalibrierfunktionen ermittelt. Die erhaltenen Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 21 aufgelistet. Die Signale der Laserablation wurden unter Berücksichtigung des internen Standards mit Hilfe der Kalibrierfunktionen ausgewertet.

Die mit dieser Methode bestimmten Konzentrationen stimmen gut mit den zertifizierten Werten (Tabelle 21) überein. Die Abweichung der Messwerte zwischen den verschiedenen Auswerteverfahren könnten durch eine Matrixanpassung, bspw. durch Ablation einer geeigneten Probe als Blindwert während der Aufzeichnung des USN Signals, verringert werden^[117].

Tabelle 21: Ergebnisse der Quantifizierung mit USN Signal bezogen auf ^{52}Cr in Gew.%. Die Auswertung erfolgte über erstellte Kalibrierfunktionen sowie auf Basis berechneter relativer Empfindlichkeitsfaktoren.

Element	Korrel.	Kalibriergerade		F(RSC)	relative Empfindlichkeit		zert. Konz.	
		ZRM 284-2	ZRM 290-1		ZRM 284-2	ZRM 290-1	284-2	290-1
Mn	0,9987	$2,38 \pm 0,10$	$0,23 \pm 0,06$	0,57	$2,47 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,04$	1,745	0,244
Co	0,9993	-	$6,01 \pm 0,56$	1,39	$0,10 \pm 0,01$	$5,30 \pm 0,43$	0,053	5,12
Ni	0,9977	$12,60 \pm 0,29$	$0,10 \pm 0,14$	4,03	$9,46 \pm 0,29$	$0,53 \pm 0,10$	10,72	0,329

Inwieweit die vorgeschlagene Methode der Standardaddition^[119] ohne internen Standard für die Analyse binärer und ternärer Verbindungen geeignet ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

4.3.3.4 Quantifizierung nach Bestimmung der ablatierten Masse

Die bisher betrachteten Methoden können im Rahmen der Untersuchungen von binären Nitriden, Oxiden und Hydriden grundsätzlich nicht angewendet werden. Es steht weder ein Element als interner Standard zur Verfügung, noch sind alle Elemente mit der LA-ICP-MS detektierbar. Eine Auswertung auf Basis eines internen Standards sowie nach der Methode der vollständigen Quantifizierung ist somit nicht möglich. Daher wurde eine Quantifizierungsstrategie auf Basis des abgetragenen Volumens sowie der Dichte der Probe entwickelt. Diese wird nun im Zusammenhang mit der Evaluierung der Quantifizierungsmöglichkeiten vorgestellt.

Tabelle 22: Experimentell ermittelte Dichten der zertifizierten Referenzmaterialien nach dem Archimedischen Prinzip.

ZRM	Beschreibung	Dichte in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
179-2	Werkzeugstahl	$7,88 \pm 0,02$
194	-	$7,79 \pm 0,01$
195	Cr-Mo-Ni Stahl	$7,80 \pm 0,01$
284	Hochlegierter Stahl	$7,94 \pm 0,01$
289	Hochwarmfester Stahl	$7,86 \pm 0,01$
290	Schnellarbeitsstahl	$8,10 \pm 0,02$
298	Duplex Edelstahl	$7,79 \pm 0,02$

Die Kalibrierung wurde basierend auf:

- der detektierten Intensität im ICP-MS
- dem ablatierten Volumen, bestimmt mit Hilfe des Profilometers
- der Dichte der Probe

entwickelt und den bisher vorgestellten Kalibrierverfahren gegenübergestellt.

Die abgetragene Masse der Probe und des Standards wird aus dem abgetragenen Volumen, multipliziert mit der Dichte ermittelt. Unter der Annahme, dass die abgetragene Masse proportional dem Signal des ICP-MS ist, wird ein Korrekturfaktor nach Gleichung 6 durch Vergleich der abgetragenen Masse des Standards und der Probe ermittelt. Damit werden die Intensitäten der gemessenen Isotope der Probe korrigiert ($I_{\text{Probe, korrigiert}}$). Die Konzentration des Elementes X in der Probe ergibt sich nach Gleichung 7 durch den Vergleich der korrigierten Intensität der Probe mit der Intensität und der Konzentration für das jeweilige Element im Standard.

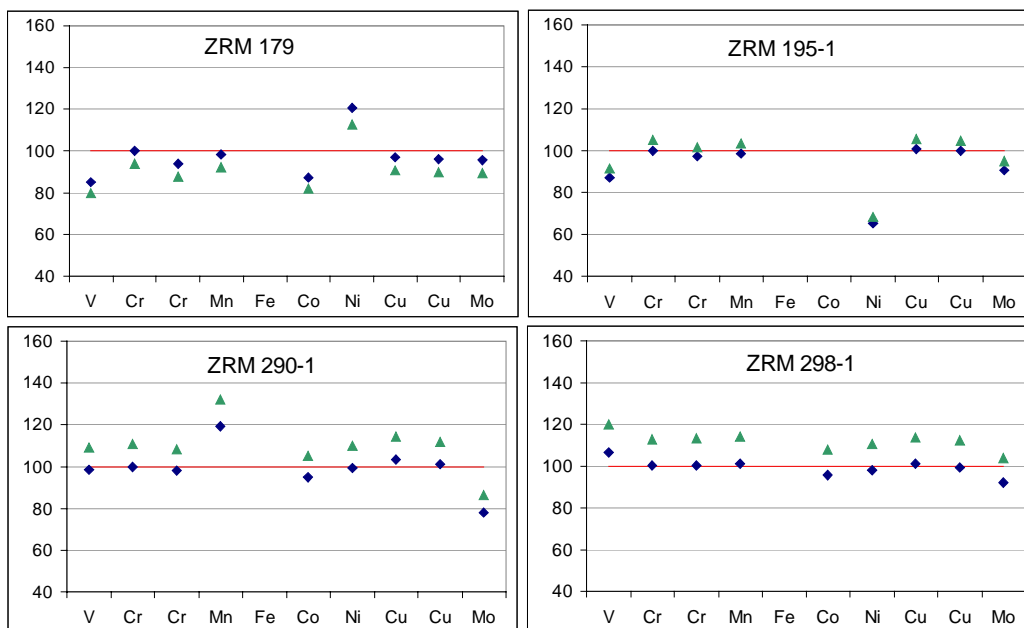


Abbildung 53: Vergleich von Quantifizierungsstrategien für metallische Standardreferenzmaterialien bezogen auf ZRM 284-2 (siehe auch Tabelle 18). Die Auswertung erfolgte nach dem ablatierten Volumen und Dichte (grün) und der Kalibrierung mit internem Standard ^{52}Cr (blau). Die Datenpunkte der gemessenen Konzentrationen sind im Vergleich zur zertifizierten Konzentration (rote Linie) mit 100% dargestellt.

Die Ablation der Krater (\varnothing 50 μm) erfolgte mit 20 J/cm^2 bei 4 Hz über 450 Pulse mit 0,90 L/min Helium als Transportgas. Zur Auswertung wurden die Flächen der Signale nach Korrektur mit dem Blindwert bestimmt. Die Volumina der Krater wurden nach Vermessen mit dem Profilometer bestimmt. Dazu wurde das Volumen des Kraterwalls vom ermittelten Kratervolumen subtrahiert (Abbildung 54), um die tatsächlich ablatierte Masse unter Berücksichtigung der bestimmten Dichten (Tabelle 22) zu ermitteln. Die mit dieser Methode bestimmten Konzentrationen (Abbildung 53, grün) zeigen eine systematische Abweichung von den in Bezug auf einen internen Standard (blau) erhaltenen Werten. Diese Abweichung kann auf Unsicherheiten bei der Bestimmung des abgetragenen Volumens zurückgeführt werden^[106].

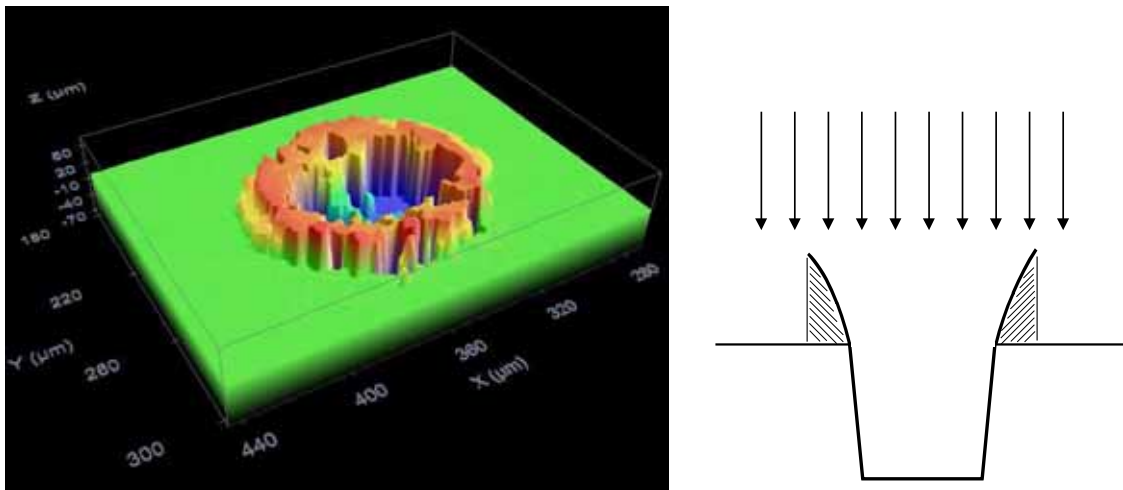


Abbildung 54: *Links:* Profilometerabbildung eines Kraters im Metallstandard ZRM 298-2. Deutlich erkennbar sind die Ablagerungen am Kraterrand aufgrund aufgeschmolzenen und abgelagerten Materials.

Rechts: Schematische Darstellung der Schattenwirkung des nach außen gewölbten Kraterschlotes durch die Abbildung mit Auflicht (schwarze Pfeile). Daraus ergibt sich eine Mehrbestimmung des abgelagerten Materials.

Durch einen nach außen gewölbten Kraterschlott (Abbildung 55) werden Abbildungsfehler erzeugt (Abbildung 54), wodurch das Volumen des Kraterschlotes zu viel bestimmt wird. Die Rohdichte (geometrische Dichte) des abgelagerten Materials unterscheidet sich durch die Ausbildung von Poren von der Rohdichte der kompakten Probe, was ebenfalls zu Fehlern in der Bestimmung des Volumens führt^[120].

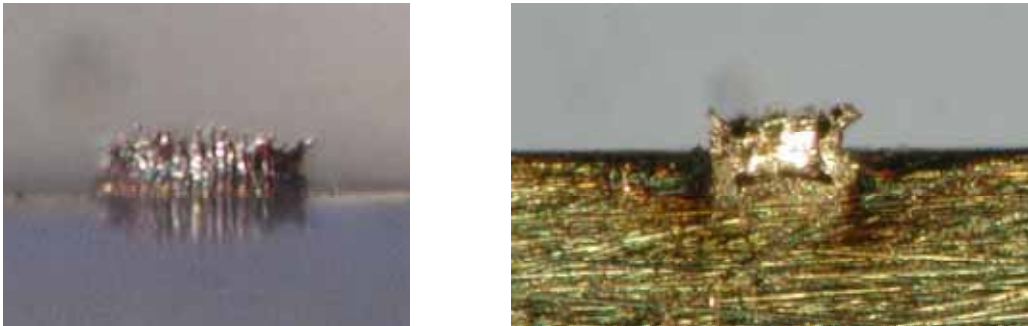


Abbildung 55: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Ablationskraters (\varnothing 100 μm) in Edelstahl nach Laserablation mit 10 J/cm^2 , 10 Hz, \varnothing 100 μm , 200 Pulse in Argon (0,9 L/min). Der Kraterschlot besteht aus aufeinander abgelagerten Tropfen (Bild links), der Schnitt durch den Krater (Bild rechts) zeigt deutlich den nach außen gewölbten Schlot.

Kann bei einer Analyse weder ein interner Standard verwendet werden, noch eine Detektion aller Elemente für die Auswertung nach der Methode der vollständigen Quantifizierung erfolgen, bietet die Auswertung auf Basis des abgetragenen Volumens eine gute Alternative. Bei sorgfältiger Bestimmung des Volumens werden, wie im Falle des Metallstandards ZRM 195-1 (Cr-Mo-Ni Stahl), sehr gute Übereinstimmungen mit den zertifizierten Werten erhalten werden.

Für eine Beurteilung der vorgestellten Quantifizierungsstrategien sollte stets die zugrunde liegende analytische Fragestellung mit in Betracht gezogen werden. Besteht die Möglichkeit der Auswertung mit einem internen Standard, ist diese Methode am zuverlässigsten. Die Summation aller gemessenen Signale liefert ein ebenso gutes Ergebnis, es müssen jedoch alle in der Verbindung enthaltenen Elemente massenspektrometrisch detektierbar sein. Können beide Vorgehensweisen nicht angewendet werden, bietet die Auswertung nach dem ablatierten Volumen eine gute Alternative.

4.3.4 Evaluierung der LA-ICP-MS

Die Analytik mit LA-ICP-MS stellt derzeit noch keine Routinemethode dar. Vielmehr muss für jede Probe eine Optimierung der Ablations- und Detektionsparameter vorgenommen werden. Die Vorteile der Laserablation, wie orts aufgelöste Analyse bei geringer Probenvorbereitung, müssen hinsichtlich der Richtigkeit sowie Präzision der Ergebnisse auch gegen komplementäre Methoden bestehen.

Die Analyse gelöster Proben mittels ICP OES bzw. ICP-MS liefert quantitativ richtige Ergebnisse hoher Präzision. Durch die Verwendung geeigneter Standardlösungen und die Möglichkeit der matrixangepassten Kalibrierung, wie auch Kalibrierung mittels Standardaddition kann eine Vielzahl unterschiedlicher Matrices mit sehr guten Ergebnissen analysiert werden. Nachteilig wirkt sich oftmals die Probenvorbereitung aus. Der Probenaufschluss kann zu Kontaminationen führen. Bestimmte Elementkombinationen sind schwer aufzuschließen, bzw. nur mit sehr großem Aufwand in mehrstufigen Prozessen in Lösung zu bringen. In der ICP OES werden Nachweisgrenzen zwischen 0,01 und 0,5 Gew.% erreicht^[97], wobei stets der Mittelwert der Konzentration eines Elementes in der Probe bestimmt wird. Mit der Mikrosonde (WDX) (siehe Abschnitt 2.2.7) werden feste Proben mit Nachweisgrenzen > 0,2 Gew.% orts aufgelöst analysiert. Diese zerstörungsfreie Methode liefert jedoch nur Informationen von der Oberfläche der eingebetteten und geschliffenen Probe, bzw. die gemittelte Tiefeninformation der Ausbreitungsbirne^[25]. Ähnlich der Laserablation werden die besten Ergebnisse bei Verwendung matrixangepasster Standards erhalten.

Für den Vergleich der Untersuchungsmethoden wurden handelsübliche Metalle als Proben ausgewählt, welche für die Analysen an gelösten Proben in kleine Stücke zerteilt wurden. Für die WDX-Experimente wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet und angeschliffen. Im Vorfeld der Laserablation wurde keine Probenvorbereitung durchgeführt. Die Ergebnisse der Laserablation wurden aus Linienablationen über die Proben erhalten. Nach einer Vorablation ohne Datenaufnahme zur Reinigung der Oberfläche erfolgte die Ablation über 1000 μm mit 10 $\mu\text{m/s}$ und 25 J/cm^2 bei 10 Hz mit einem Ablationsdurchmesser von 50 μm . Die quantitative Auswertung der Laserablation erfolgte unter Verwendung von Edelstahl als Standard mit den aus der Lösungsanalyse erhaltenen Konzentrationen. Die Ergebnisse der Untersuchung von Edelstahl wurden in Bezug auf Silberstahl erhalten. Dabei dienten wiederum die Ergebnisse der Lösungsanalyse als Referenz.

Der Vergleich der Methoden anhand ausgewählter Stahlproben zeigt deutlich, dass die Laserablation im Vergleich mit der Untersuchung der gelösten Proben mit ICP OES wie auch mit der Untersuchung der festen Proben mit WDX übereinstimmende Ergebnisse liefert (Tabelle 23).

Tabelle 23: Vergleich der ICP OES und der ESMA mit der LA-ICP-MS anhand der Analysen ausgewählter Stahlsorten. Die Ergebnisse sind in Gew.% angegeben.

Probe	Element	Lösung		Fest		Mikrosonde		Richtwert
		ICP OES		Laserablation				nach
		Ergebnis	Fehler	Ergebnis	Fehler	Ergebnis	Fehler	Datenblatt
Edelstahl	Fe	72,58	0,17	73,48	5,29	70,44	0,3	
	Cr	17,16	0,22	19,50	1,16	17,83	0,18	18,0
	Ni	8,50	0,13	10,35	0,57	9,18	0,35	9,50
	Mn	1,11	0,02	1,28	0,07	1,10	0,02	1,80
	Ti	0,427	0,004	0,957	0,074	0,44	0,03	
	Cu	0,245	0,003	0,254	0,016	0,29	0,01	
	Mo	< 0,25	-	0,270	0,020	-	-	
	Summe	100,02	-	106,09	-	99,28	-	
Silberstahl 115CrV3	Fe	72,34	0,23	82,80	9,09	71,21	0,24	
	Cr	17,07	0,13	19,10	1,93	18,28	0,07	
	Ni	7,79	0,03	8,19	0,71	8,21	0,18	
	Mn	1,58	0,01	1,85	0,21	1,58	0,02	0,70
	Ti	< 0,1	-	0,001	0,000	-	-	
	Cu	0,29	0,01	0,295	0,027	0,36	0,01	
	Mo	~ 0,3	-	-	-	-	-	
	Summe	99,07	-	112,23	-	99,64	-	
Werkzeugstahl 90MnCrV8	Fe	96,58	0,28	88,06	7,80	96,21	0,8	
	Cr	0,37	0,02	0,39	0,03	0,50	0,15	0,40
	Ni	< 0,15		0,14	0,01	-	-	-
	Mn	1,90	0,03	1,79	0,17	2,02	0,49	1,90
	Ti	< 0,15		0,002	0,000	-	-	
	Cu	0,24	0,01	0,213	0,021	0,27	0,03	
	Mo	< 0,15		0,047	0,003	-	-	
	Summe	99,09	-	90,64	-	99,00	-	
Werkzeugstahl C45	Fe	99,00	0,01	100,76	10,15	98,15	0,58	
	Cr	< 0,15		0,138	0,016	-	-	
	Ni	< 0,15		0,129	0,015	-	-	
	Mn	0,68	0,01	0,695	0,088	0,65	0,03	0,70
	Ti	< 0,15		0,004	0,001	-	-	
	Cu	0,13	0,01	0,120	0,016	0,14	0,01	
	Mo	< 0,15		0,035	0,012	-	-	
	Summe	99,81	-	101,88	-	98,94	-	

Als Methode zur Spurenanalyse ermöglicht die ICP-MS Konzentrationsbestimmungen bis zu ng/kg. Obwohl die Methode eine sehr hohe Empfindlichkeit bietet, erlaubt der neuartige Detektor im ICP-MS von VARIAN dennoch eine simultane Bestimmung von Spuren- und Hauptbestandteilen durch die massenspezifische Abschwächung (4.2.4). Die simultane Bestimmung von 70 - 99 % Eisen neben den Konzentrationen der Spurenelemente von ~ 0,2 % ist dennoch eine Herausforderung, welche nicht im Fokus der Anwendung dieses Gerätes liegt und daher deutliche Abweichungen (2 – 10 %) zu den verglichenen Methoden liefert. Gleichzeitig wurden Konzentrationen zwischen 10 und 470 mg/kg Titan und Molybdän in Silberstahl und Werkzeugstahl detektiert. Dies konnte weder durch die Analyse gelöster Proben mit ICP OES, noch mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde erreicht werden. Die Probenpräparation für die Vergleichsmethoden war wesentlich aufwändiger, während die Laserablation ohne Probenvorbereitung durchgeführt wurde. Sowohl die Optimierung der Parameter zur Laserablation, als auch die Auswertung der erhaltenen Signale sind dagegen noch zeitaufwändig. Die Abweichung der Summe aller Bestandteile von 100 % ist für die LA-ICP-MS auf die Bestimmung des Hauptbestandteils Eisen zurückzuführen.

Die Laserablation stellt somit eine komplementäre Methode zu etablierten Analyseverfahren dar. Die Vorteile der LA-ICP-MS bestehen in der geringen Probenvorbereitung und der Vielzahl an zugänglichen Informationen (orts-, und tiefenaufgelöst) in Kombination mit dem großen dynamischen Messbereich über mehr als sechs Größenordnungen. Mit Blick auf die Vielfalt der zugänglichen Informationen über eine Probe sollten die verglichenen Methoden ergänzend eingesetzt werden.

4.4 Analyse der Intercalationsverbindungen

4.4.1 Motivation

Die Ergebnisse der Stickstoffintercalation in Pulverproben und Kristalle im System Sr – N zeigen, dass die Bildung der jeweils folgenden Intercalationsstufe kontinuierlich, über Phasengemische erfolgt. Untersuchungen zur Intercalation von Wasserstoff in Kristalle von Sr_2N haben gezeigt, dass die Einlagerung in die hexagonalen Plättchen von den Kristallkanten zur Mitte hin fortschreitet. Daher sollte in den Einkristallen sowohl für die Stickstoffintercalation, als auch für die Wasserstoffintercalation eine Situation entstehen, in welcher Randbereiche und Kern eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Mit Hilfe der Laserablation soll untersucht werden, inwieweit Veränderungen in den Elementsignalen, in Abhängigkeit des Ablationsortes, mit verschiedenen Phasen aus dem System Sr_2N - Sr_xN_y bzw. $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ korrelieren.

Die Analyse der Intercalationsverbindungen stellt eine Herausforderung dar, da Wasserstoff und Stickstoff nicht mit dem ICP-MS zu detektieren sind. Untersuchungen zur Freisetzung von Wasserstoff nach Laserbeschuss von Graphit gelangen mit TOFMS^[121], die Ablation gepresster AlN Pulver, wie auch gesinterter AlN Proben wurde mit dieser Methode ebenfalls erfolgreich untersucht^[122]. Die entstandenen Fragmente nach Ablation von Si_3N_4 ^[123] sowie die Tiefenprofile von Stickstoff in GaAs und HfO_2 wurden mit SIMS näher untersucht^[124,125]. Bei diesen Methoden werden die Ablationsprodukte direkt in einem Ultrahochvakuum erzeugt und detektiert^[122,126]. In der ICP-MS erfolgt die Anregung dagegen im Argonplasma, welches in Luft bei Umgebungsbedingungen erzeugt wird. Daher sind Wasserstoff und Stickstoff als Analyten nicht detektierbar.

4.4.2 Entwicklung einer abgeschlossenen Probenkammer

Da luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben nicht ohne Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre in die kommerziell erworbene Kammer und das Ablationssystems überführbar sind, wurde die Ablationskammer modifiziert. Am Transportgaseinlass wurde ein 3-Wege Ventil angebracht, am Transportgasauslass ein 2-Wege Ventil.

Die gewählten Ventile besitzen einen glatten Gasdurchlass, wodurch Ablagerungen des Ablationsaerosols vermieden werden.

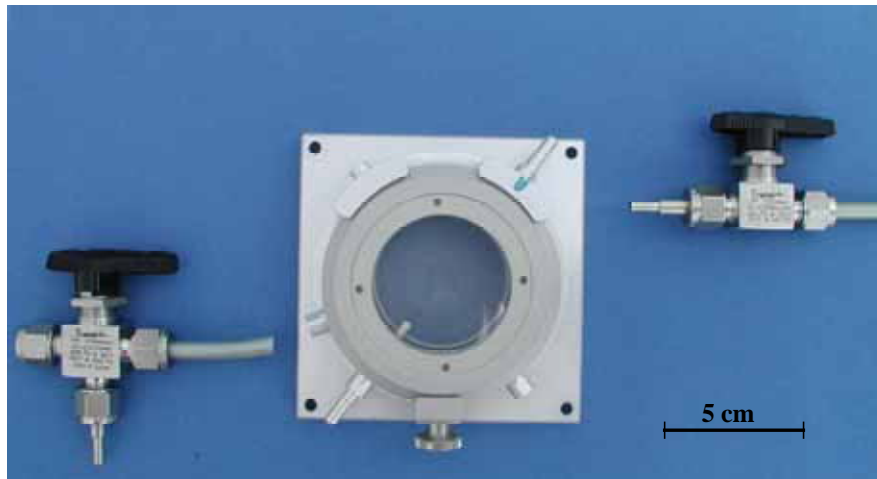


Abbildung 56: Modifizierte Probenkammer mit einem Drei-Wege Ventil am Transportgaseinlass (links) und einem Zwei-Wege Ventil am Gasauslass (rechts). Die angeschlossenen Schlauchstücke werden mit der Probenkammer verbunden, über die Edelstahladapter erfolgt die Verbindung zum LA-System.

Die Probe wird in einer Handschuhbox in die modifizierte Kammer eingebracht, die Ventile geschlossen und die Kammer in das Ablationssystem überführt. Nach dem Einbau in das Ablationssystem wird zuerst das Einlassventil für ca. 5 min mit dem Transportgas gespült, um sicherzustellen, dass keine Luft in den Gasleitungen zur Kammer verblieben ist. Anschließend werden schnell aufeinander folgend das Einlassventil und das Auslassventil geöffnet und die Kammer sowie die Transferleitung mit dem Inertgas gespült. Der flexible Aufbau mit zwei verschließbaren Ventilen ermöglicht darüber hinaus die Untersuchung der ablatierten Proben mit dem Profilometer (siehe 4.2.6). Die Kammer wird unter Ablationsgasatmosphäre verschlossen auf dem motorgesteuerten x-y-z – Tisch des Profilometers positioniert. Die Ablationskrater können ohne Beeinträchtigung durch das Kammerfenster bzw. die Gasumgebung abgebildet und vermessen werden.

4.4.3 Ablation von Pulverpresslingen

Im Vorfeld der Einkristalluntersuchungen mit LA-ICP-MS waren detaillierte Untersuchungen an gepressten Pulverproben notwendig, um die Eignung der Methode zur quantitativen Analyse der Intercalationsverbindungen zu überprüfen.

Pulverproben können mit benötigten Analyten versetzt und so, je nach Fragestellung, geeignete Standards hergestellt werden. In anderen Studien sind verschiedene Präparationsmethoden untersucht worden. Neben der Herstellung von Schmelztabletten mit einer Lithiumboratmischung ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und LiBO_2)^[127] sowie einer Matrix aus Eisen-III-Oxid (Fe_2O_3)^[127,128] wurde die Eignung von Polymeren^[129,130] als Bindematerialien untersucht. Eine Herstellung von Referenzmaterialien durch Sintern wurde ebenfalls entwickelt und evaluiert^[131]. Darüber hinaus wurden Presslinge ohne Zugabe von Bindern erfolgreich zur quantitativen Analyse eingesetzt. In einem Vergleich verschiedener Kalibrierstandards^[132] konnte die Eignung von Pulverpresslingen bestätigt werden. Inhomogenitäten, wie auch die fehlende Bindung der zugesetzten Analyten an die Partikel führen jedoch zu zufälligen Fehlern. In einer ausführlichen Untersuchung zur Laserablation an Pulverpresslingen wurden die Signalintensitäten weitgehend unabhängig von Korngröße (5 – 200 μm) und Pressdruck (5 – 10 t) erhalten. Eine Abhängigkeit der Signalintensität von der chemischen Bindung der Elemente und der Matrix wurde dagegen nachgewiesen^[133].

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden unter gleichen Bedingungen hergestellt. Die Beeinflussung des Signals durch Matrixeffekte kann aufgrund der engen Verwandtschaft der untersuchten Verbindungen aus dem System Sr–N ausgeschlossen werden.

4.4.3.1 Präparation und Charakterisierung

Für die Herstellung von Presslingen stand in der Handschuhbox die hydraulische Laborpresse *PE-011/PE-MAN* (Breitländer, Deutschland) zur Verfügung. Diese ermöglicht eine Kraft bis zu 2×10^5 N auf das Presswerkzeug auszuüben. Für die Experimente wurden Presslinge mit \varnothing 8 mm und einer Höhe von 3 mm hergestellt.

Mit einem Pressdruck von 1×10^5 N wurden stabile Presslinge erhalten, die mit einem Skalpell in Stücke zerteilt wurden (Abbildung 57). Auf die Zugabe eines Bindematerials wurde verzichtet, um Reaktionen zwischen dem Binder und den zur Untersuchung vorliegenden Proben auszuschließen.

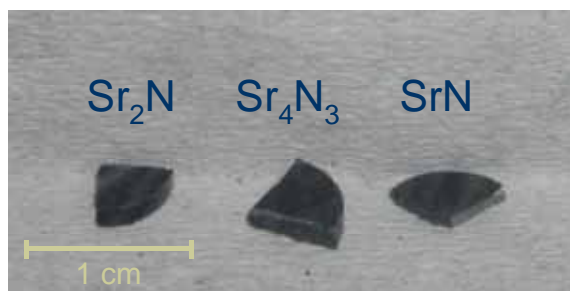


Abbildung 57: Teile der Pulverpresslinge der untersuchten Verbindungen. Im Vorfeld der Laserablation wurde jeweils ein Viertel des Presslings mit Röntgenbeugung und ICP OES (gelöste Proben) charakterisiert.

Die Kohäsion zwischen den Pulverpartikeln war in allen Fällen ausreichend, um stabile Presslinge zu erzeugen (Abbildung 57). Während der Analysen wurden keine zufälligen Signale aufgrund des Zerfalls der Presslinge erhalten, wie dies in anderen Studien beobachtet wurde^[130].

Die relative Ablation der Pulverpresslinge wurde durch Zugabe eines internen Standards bestimmt. Als interner Standard wurde den Pulverproben vor dem Pressen Ca_3N_2 (Aldrich, USA) zugegeben und das jeweilige Gemisch im Achatmörser homogenisiert. Im Vorfeld wurden Untersuchungen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen durchgeführt, um den für diese Fragestellung optimalen Gehalt an internem Standard zu ermitteln. Die in Abbildung 58 aufgetragenen Intensitäten wurden aus jeweils 3 Linienablationen ermittelt. Die Resultate zeigen eine gute Korrelation der erhaltenen Intensitäten mit den eingesetzten Gewichtsanteilen von Sr_2N und Ca_3N_2 in den Presslingen. Die starke Schwankung der Daten für die Proben mit einem Gewichtsverhältnis $\text{Sr}_2\text{N}/\text{Ca}_3\text{N}_2$,70/30' und ,60/40' kann auf Inhomogenitäten in den Presslingen zurückgeführt werden, da die zeitaufgelösten Signale für ^{88}Sr und ^{44}Ca genau entgegengesetzt verlaufen.

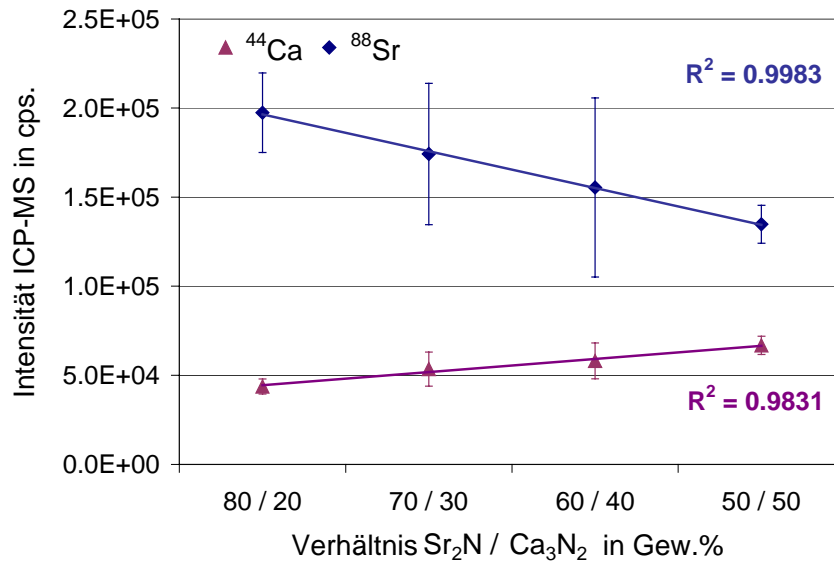


Abbildung 58: Ergebnis der LA-ICP-MS Analyse von Pulverpresslingen, die Sr₂N und Ca₃N₂ in unterschiedlichen Gewichtsanteilen enthalten. Die Daten wurden aus Linienablationen über 500 µm mit 5 µm/s (3 J/cm², 10 Hz, Ø 25 µm) nach Vorablation 800 µm mit 10 µm/s (3 J/cm², 10 Hz, Ø 120 µm) in Argon (0,9 L/min) ermittelt. Zur Verdeutlichung des linearen Zusammenhanges zwischen der eingesetzten Konzentration und den detektierten Signalen ist der Korrelationskoeffizient R² für die lineare Regression der aufgenommenen Daten für die Isotope ⁴⁴Ca und ⁸⁸Sr angegeben.

Alle folgenden Untersuchungen wurden mit einem Verhältnis von 80 Gew.% Probe zu 20 Gew.% interner Standard durchgeführt, d.h. jeweils 200 mg der Strontiumverbindung mit 40 mg Calciumnitrid (Ca₃N₂) im Mörser homogenisiert und anschließend gepresst.

Teile der Pulverpresslinge wurden im Achatmörser verrieben und mit Röntgenbeugung untersucht. Damit konnte im Rahmen der Nachweisgrenze gezeigt werden, dass während der Präparation der Presslinge keine Zersetzung der eingesetzten Verbindungen erfolgt. Untersuchungen der in HCl (30 %ig, Merck, Deutschland) gelösten Proben mit der ICP OES bestätigten über die Bestimmung der Elementkonzentrationen diese Ergebnisse (Abbildung 59). Gemessene und berechnete Konzentrationen stimmen sehr gut überein. Eine Freisetzung von Stickstoff während der Präparation der Presslinge ist damit auszuschließen.

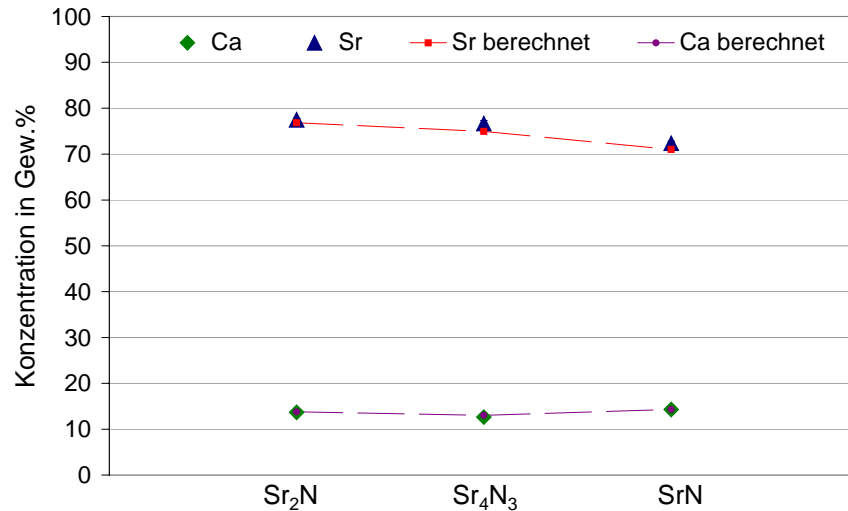


Abbildung 59: ICP OES Analyse von Sr (216,596 nm) und Ca (317,933 nm) von gelösten Pulverpresslingen (HCl, 30 %ig, Merck, Deutschland) aus 80 Gew.% Sr₂N, Sr₄N₃ und SrN mit jeweils 20 Gew.% Ca₃N₂. Zum Vergleich sind die berechneten Konzentrationen aufgetragen und die Werte zur Verdeutlichung verbunden (gestrichelte Linie).

Die Dichte der untersuchten Verbindungen wurde mit Hilfe der Pyknometrie bestimmt (Abschnitt 2.2.5). Dabei wurde nicht die Rohdichte (Volumen mit Hohlräumen) des Presslings gemessen, sondern die Reindichte der Verbindungen (Tabelle 24) ermittelt.

Tabelle 24: An Pulverpresslingen experimentell ermittelte Dichte der Verbindungen. Die Ergebnisse der Helium-Pyknometrie sind im Vergleich zur röntgenographischen Dichte aufgelistet.

Verbindung	Dichte in g·cm ⁻³	
	pyknometrisch	röntgenographisch
Sr ₂ N	3,565 ± 0,005	3,54
Sr ₄ N ₃	3,682 ± 0,011	3,71
SrN	3,880 ± 0,015	3,92
SrN ₂	4,207 ± 0,008	4,20
(Sr ₂ N)H	3,933 ± 0,038	3,96
(Sr ₂ N)D	3,924 ± 0,003	

Das bei der Punktablation an Pulverpresslingen ablatierte Volumen wurde mit dem Profilometer ermittelt (siehe Kapitel 4.2.6).

4.4.3.2 Laserablationsuntersuchungen

Die LA-ICP-MS Untersuchungen wurden an Pulverpresslingen durchgeführt, die aus jeweils 80 Gew.% Sr_2N , Sr_4N_3 , SrN oder SrN_2 vermischt mit 20 Gew.% Ca_3N_2 hergestellt wurden. Die Signale wurden aus je 5 Linienablationen über $600\ \mu\text{m}$ mit $5\ \mu\text{m/s}$ ($3\ \text{J/cm}^2$, 10 Hz, $\varnothing\ 50\ \mu\text{m}$) nach Vorablation $800\ \mu\text{m}$ mit $10\ \mu\text{m/s}$ ($3\ \text{J/cm}^2$, 10 Hz, $\varnothing\ 100\ \mu\text{m}$) in Argon (0,9 L/min) ermittelt. Dabei wurden stets mehrere Isotope von Strontium detektiert, um sowohl einen Einfluss durch das bei der Präparation eingesetzte Strontium, wie auch durch Interferenzen im ICP-MS auszuschließen. Anschließend wurde der Mittelwert der Signalintensität mit dem Blindwert (Trägergas) korrigiert. Im Gegensatz zu den Untersuchungen der gelösten Proben mit ICP OES, zeigen die Untersuchungen mit der Laserablation Signalintensitäten, die zunächst nicht mit den Strontiumkonzentrationen in den Verbindungen zu vereinbaren sind.

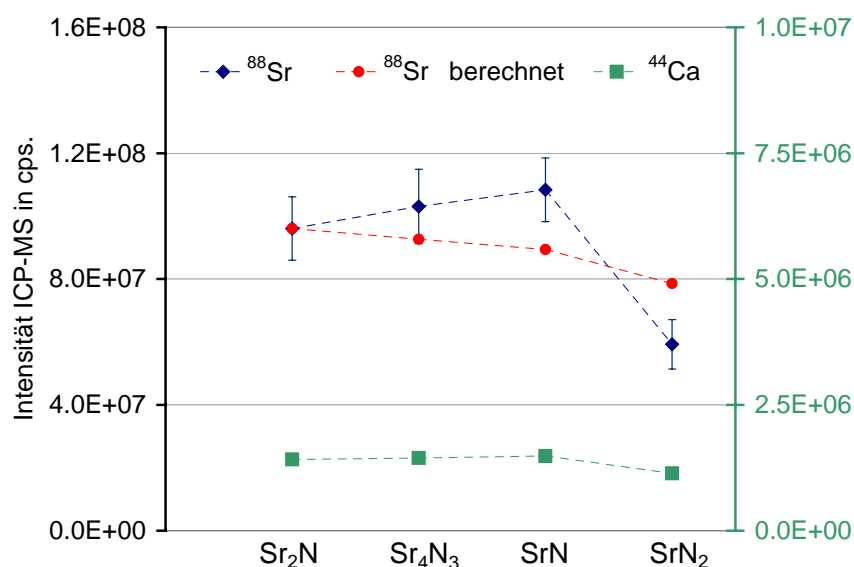


Abbildung 60: LA-ICP-MS Untersuchung von Pulverpresslingen Sr_2N , Sr_4N_3 , SrN und SrN_2 mit internem Standard Ca_3N_2 . Die aufgetragenen Mittelwerte wurden aus je 5 Linienablationen über $600\ \mu\text{m}$ mit $5\ \mu\text{m/s}$ ($3\ \text{J/cm}^2$, 10 Hz, $\varnothing\ 50\ \mu\text{m}$) nach Vorablation $800\ \mu\text{m}$ mit $10\ \mu\text{m/s}$ ($3\ \text{J/cm}^2$, 10 Hz, $\varnothing\ 100\ \mu\text{m}$) in Argon (0,9 L/min) ermittelt. Neben den gemessenen Intensitäten für ^{88}Sr (blaue Karos, linke Skala) ist zusätzlich die mit der jeweiligen Strontiumkonzentration aus der Summenformel berechnete Intensität für Sr_4N_3 , SrN und SrN_2 bezogen auf Sr_2N (rote Kreise, linke Skala) angegeben. ^{44}Ca (grüne Vierecke, rechte Skala) wurde als interner Standard (Ca_3N_2) detektiert.

Die Intensität des ICP-MS Signals nimmt ausgehend von Sr_2N über Sr_4N_3 bis SrN zu. SrN_2 , das ebenfalls untersucht wurde, zeigt eine geringere Intensität für Strontium als alle anderen Verbindungen (Abbildung 60). Das als interner Standard detektierte ^{44}Ca Signal bleibt in allen Versuchen nahezu konstant, wodurch die Annahme einer gleichmässigen Ablationsrate für alle Presslinge bekräftigt wird. Aufgrund der engen chemischen Verwandtschaft der Proben wird unter identischen Ablationsbedingungen ein vergleichbares Ablagerungsverhalten des Probenaerosols angenommen. Bei den Analysen wurde kein Auswaschungseffekt (Memoryeffekt) von abgelagertem Strontium beobachtet. Die Intensität I_x des aus dem Massenspektrometer erhaltenen Signals ist proportional der Konzentration des Elementes X in der Probe. Im idealen Fall ergibt sich das Signal aus der ablatierten Masse m sowie der Konzentration c_x .

$$I_x = m \cdot c_x \quad (8)$$

Die ablatierte Masse ist abhängig vom abgetragenen Volumen V und der Dichte ρ der Probe.

$$m = \rho \cdot V \quad (9)$$

Aufgrund der Analysen mit dem internen Standard Ca_3N_2 kann für die untersuchten Verbindungen ein vergleichbares ablatiertes Volumen angenommen werden. Durch die unterschiedliche Dichte der Strontiumverbindungen wird bei gleichem Volumen eine für jede Verbindung charakteristische Masse ablatiert (Gleichung 9 und Tabelle 25). Die gemessene Intensität ist direkt proportional der Masse von ablatiertem Strontium und ergibt sich somit nach Gleichung 8 aus der abgetragenen Masse und der nach der Summenformel erwarteten Konzentration an Strontium.

Die in Abbildung 60 dargestellten Intensitäten stimmen gut mit der Abfolge des berechneten ablatierten Strontiums für Sr_2N , Sr_4N_3 , SrN und SrN_2 überein. Da mit Ca_3N_2 jeweils die gleiche Calciumverbindung als interner Standard zugegeben wurde, besteht kein Unterschied in der Masse von ablatiertem Calcium und es werden vergleichbare Signalintensitäten erhalten (Abbildung 60).

Tabelle 25: Berechnung der Masse von ablatiertem Strontium, bei identischem Ablationsvolumen sowie der erwarteten relativen Intensitäten für Strontium nach Analyse von Sr₂N, Sr₄N₃ und SrN mit LA-ICP-MS bezogen auf Sr₂N ohne und unter Berücksichtigung der Dichte.

	Sr ₂ N	Sr ₄ N ₃	SrN	SrN ₂
Strontiumgehalt in Gew.%	92,60	89,30	86,20	75,77
Dichte in g·cm ⁻³	3,54	3,71	3,92	4,20
ablatiertes Sr (g) in 1 cm³ Pressling	3,28	3,31	3,38	3,18
relative Intensität (Konz.)	1	0,96	0,93	0,82
relative Intensität (Konz. & Dichte)	1	1,01	1,03	0,97

Die Berechnung der erwarteten Intensitäten unter Berücksichtigung der Dichte (Tabelle 25) zeigt, dass eindeutige Ergebnisse durch den geringen Intensitätsunterschied zwischen den Verbindungen schwer zu erhalten sind. Aufgrund des Konzentrationsunterschiedes von Sr in den Verbindungen bezogen auf Sr₂N sind Unterschiede von 4, 7 bzw. 18 % in den Signalintensitäten für Strontium bei der Analyse von Sr₄N₃, SrN bzw. SrN₂ zu erwarten und eine eindeutige Unterscheidung der Verbindungen möglich. Durch den Einfluss der Dichte werden Signalintensitäten für Strontium entgegen dem Konzentrationsverlauf erhalten. Der Unterschied zwischen den Signalen wird auf 1 bzw. 3 % verringert. Damit sind keine signifikanten Unterschiede der erhaltenen Signale zu erwarten, da die Unterschiede im Bereich der Standardabweichung der Methode (bis zu 2 %) liegen. Aus dem Trend vieler gemittelter Einzelmessungen kann die Strontiumkonzentration bestimmt und die jeweils vorliegende Probe den Verbindungen Sr₄N₃, SrN oder SrN₂ zugeordnet werden.

Aufgrund des offensichtlichen Einflusses der Dichte auf die quantitative Analyse der Intercalationsverbindungen wurde an Pulverpresslingen der phasenreinen Verbindungen die Reindichte mittels Pyknometrie bestimmt (siehe Kapitel 2.2.5). Die erhaltenen Werte stimmen mit denen der röntgenographischen Dichte aus Beugungsuntersuchungen sehr gut überein (Kapitel 4.4.3.1, Tabelle 24). Für alle notwendigen Berechnungen wurden die röntgenographischen Dichten verwendet. Um einen Einfluss der Präparation der Pulverpresslinge durch inhomogene Vermischung mit dem internen Standard auszuschließen, wurden ebenfalls Presslinge der Verbindungen Sr₂N, Sr₄N₃, SrN und SrN₂ ohne Zugabe von Ca₃N₂ untersucht.

Gestützt durch die Ergebnisse der simultanen Detektion des ^{44}Ca Signals aus den vorangegangenen Versuchen beruht die Datenauswertung auf der Annahme, dass stets das gleiche Volumen ablatiert wurde. Die für Sr_2N , Sr_4N_3 , SrN und SrN_2 erhaltenen Signale zeigen den erwarteten Verlauf. Nach der Korrektur mit der Dichte der jeweiligen Verbindung werden die Signalintensitäten in Abhängigkeit der Konzentration erhalten (Abbildung 61).

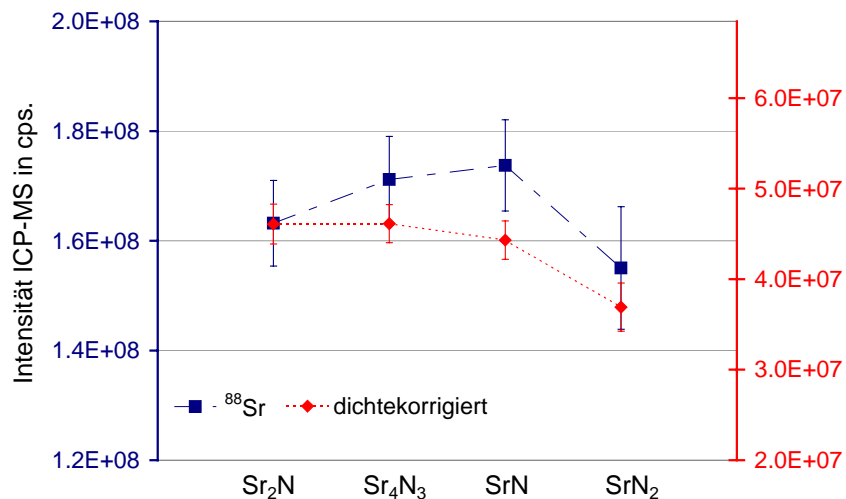


Abbildung 61: Mittelwert der mit LA-ICP-MS gemessenen Intensität für ^{88}Sr (blau) im Vergleich zur Signalintensität nach Korrektur für die Dichte (rot) gemessen an Pulverpresslingen von Sr_2N , Sr_4N_3 , SrN und SrN_2 . Die Daten wurden aus Linienablationen über $600\ \mu\text{m}$ mit $5\ \mu\text{m/s}$ ($3\ \text{J/cm}^2$, $10\ \text{Hz}$, $\varnothing\ 50\ \mu\text{m}$) nach Vorablation $800\ \mu\text{m}$ mit $10\ \mu\text{m/s}$ ($3\ \text{J/cm}^2$, $10\ \text{Hz}$, $\varnothing\ 100\ \mu\text{m}$) in Argon ($0,9\ \text{L/min}$) ermittelt.

Bei einem konstanten Ablationsvolumen wird die Konzentration des Elementes in der Probe durch Korrektur der Intensität des Signals für die Dichte bezogen auf eine Referenzsubstanz bestimmt.

$$c_{X_{\text{Probe}}} = \frac{(I_{X_{\text{Probe}}} / \rho_{\text{Probe}}) \cdot c_{X_{\text{Standard}}}}{(I_{X_{\text{Standard}}} / \rho_{\text{Standard}})} \quad (10)$$

Die Konzentration Strontium wurde für alle Verbindungen bezogen auf Sr_2N nach Gleichung 10 berechnet. Die daraus erhaltenen Ergebnisse stimmen im Rahmen der Standardabweichung gut mit den berechneten Werten überein (Abbildung 62). Ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichte der Verbindungen werden falsche Ergebnisse für die Strontiumkonzentration in den Verbindungen erhalten (Abbildung 62).

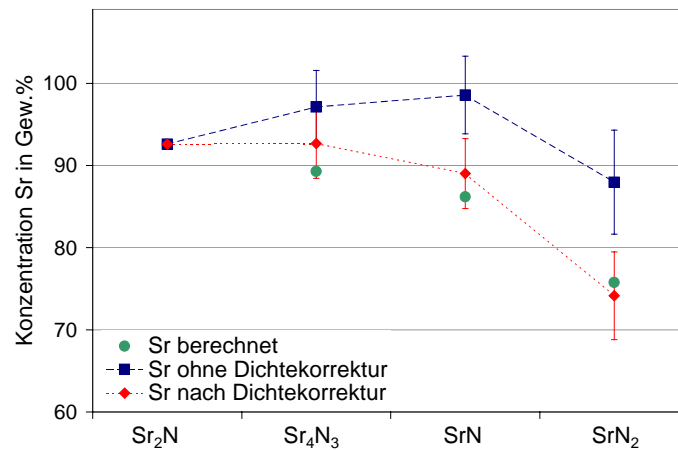


Abbildung 62: Berechnete Konzentration an Sr aus den gemessenen Intensitäten (blau) und den dichtekorrigierten Signalintensitäten (rot) in Bezug auf Sr₂N. Zum Vergleich sind die nach der Summenformel berechneten Konzentrationen für die Verbindungen (grün) abgebildet.

In einem weiteren Experiment wurden Punktablationen an Presslingen der reinen Verbindungen durchgeführt. Mit einer Energiedichte von 3 J/cm^2 wurden die Presslinge mit einem Ablationsdurchmesser von $50 \text{ }\mu\text{m}$ mit 5 Hz über 50 Pulse ablatiert. Die erhaltenen Signale wurden nach der Korrektur für den Blindwert integriert. Das abgetragene Volumen wurde mit dem Profilometer (siehe Kapitel 4.2.6) bestimmt (Abbildung 63). Die abgebildeten Reliefs repräsentieren einen Schnitt durch den Ablationskrater. Die mit dem Profilometer bestimmten Kratervolumina zeigen keine signifikanten Unterschiede. Im Rahmen der Standardabweichung wird von den Pulverpresslingen der untersuchten Verbindungen ein vergleichbares Volumen abgetragen. Die Strontiumkonzentration der Verbindungen wurde unter Berücksichtigung der Dichte der Verbindungen und des abgetragenen Volumens bezogen auf Sr₂N bestimmt (Abbildung 64). Damit konnte auf einen internen Standard verzichtet werden.

Die detektierten Signale bestätigen die schon zuvor erhaltenen, dichteabhängigen Resultate. Darüber hinaus wurde durch die genaue Bestimmung des abgetragenen Volumens eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Konzentrationen erhalten (Abbildung 64).

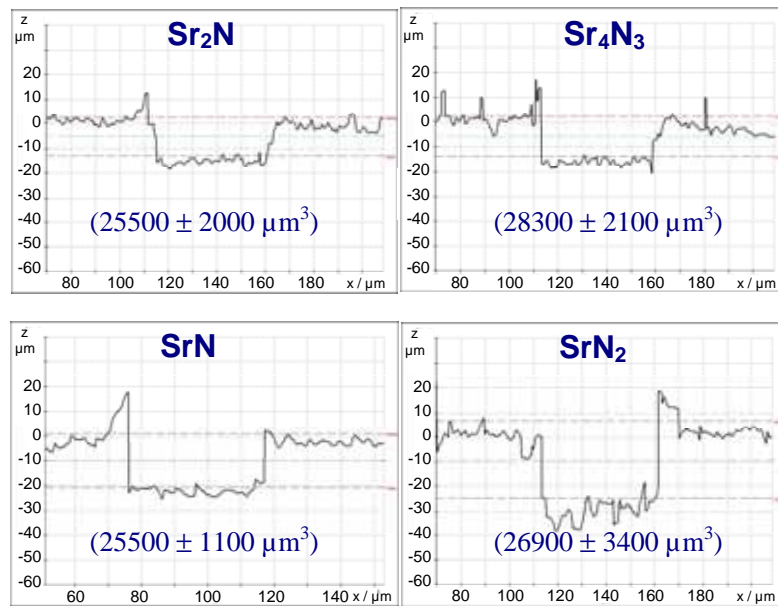


Abbildung 63: Kraterreliefs in Pulverpresslingen nach Laserablation (Krater \varnothing 50 μm) mit 3 J/cm^2 bei 5 Hz über 50 Pulse. Die Krater wurden 3-dimensional mit dem Profilometer abgebildet und hinsichtlich des abgetragenen Volumens ausgewertet. Die grüne Linie markiert die mittlere Höhe der Probenoberfläche, die roten Linien geben den Bereich der mittleren Rauheit der Oberfläche an. Das gemessene Volumen der Ablationskrater ist in der jeweiligen Reliefabbildung angegeben.

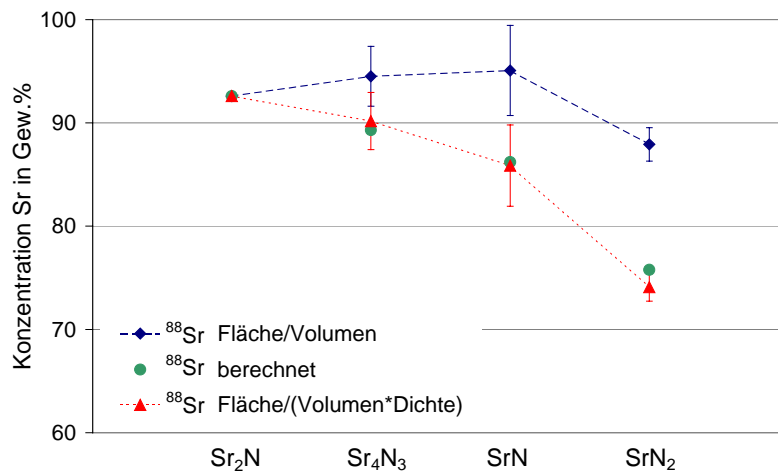


Abbildung 64: Konzentration von Strontium in Sr_2N , Sr_4N_3 , SrN und SrN_2 ermittelt durch Punktablation der Presslinge mit \varnothing 50 μm , 3 J/cm^2 , 5 Hz, 50 Pulse und einer zeitaufgelösten Messung mit 20 ms Dwell Time. Zur Auswertung wurden die Signale integriert. Die errechneten Konzentrationen ergeben sich bezogen auf Sr_2N und nach Bestimmung des ablatierten Volumens (blaue Karos) sowie unter zusätzlicher Berücksichtigung der Dichte der Verbindungen (rote Dreiecke) im Vergleich zu der nach der jeweiligen Summenformel berechneten Strontiumkonzentration (grüne Kreise).

Die schon vorgestellte Verbindung $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ wurde ebenfalls vergleichend gegen Sr_2N mit der Laserablation untersucht. $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ besitzt im Vergleich zu Sr_2N eine höhere Dichte bei geringerer Strontiumkonzentration (Tabelle 26). Somit sollten die gewonnenen Erkenntnisse aus der Laserablation der Nitridazide, über den Einfluss der Dichte auf das Signal der LA-ICP-MS, auf die Experimente mit Strontiumnitridhydrid übertragbar sein.

Tabelle 26: Berechnete Strontiumkonzentration sowie über Röntgenbeugungsuntersuchungen ermittelte Dichte der untersuchten Verbindungen Sr_2N und $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$. Daraus abgeleitet ist die relative Ablation für die Verbindungen.

	Sr_2N	$(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$
Dichte (röntgenographisch) in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3,54	3,96
Konzentration Sr in Gew.% (berechnet)	92,6	92,2
relative Ablation	1	1,11

Die Ablationsuntersuchungen wurden an Pulverpresslingen ohne Zugabe eines internen Standards durchgeführt. Für Sr_2N und $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ wurden jeweils 5 Krater ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) mit einer Energiedichte von 1 bzw. 3 J/cm^2 mit einer Wiederholrate von 10 Hz ablatiert. Die Daten wurden mit einer Dwell Time von 10 ms aufgezeichnet.

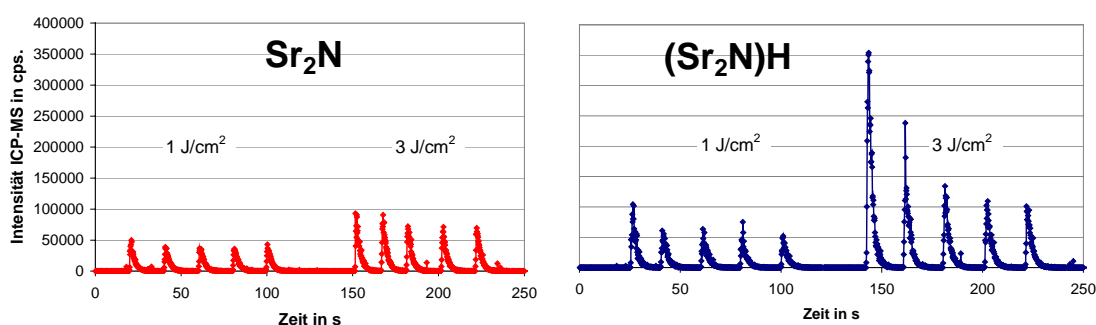


Abbildung 65: Zeitaufgelöste Signale der Laserablation nach Punktablation von Presslingen Sr_2N (rot) und $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ (blau). Dargestellt sind die Signale der Ablation von je 5 unabhängigen Kratern $\varnothing 50 \mu\text{m}$ mit 5 Pulsen bei 10 Hz mit 1 J/cm^2 (jeweils links) und 3 J/cm^2 (jeweils rechts).

Der auffallenden Signaländerung während der Ablation des Nitridhydrids mit 3 J/cm^2 könnte eine Wasserstoff-Freisetzung zugrunde liegen. Eine Freisetzung des intercalierten Wasserstoffs bei der Ablation von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ würde zu einer Verringerung der Dichte und somit einer Abnahme der ablatierten Masse, bei gleichen Ablationsbedingungen, führen. Der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ablationskratern wurde mit $200 \mu\text{m}$ so gewählt, dass ein Überlappen der Krater und der beeinflussten Zone um einen Ablationskrater auf den Bereich des folgenden Kraters vermieden wird. Da kein interner Standard zur Verfügung stand, kann ein Einfluss von Schwankungen der Laserenergie ($\pm 0,1 \text{ J/cm}^2$), wie auch Veränderungen in Transport und Anregung des Aerosols nicht ausgeschlossen werden.

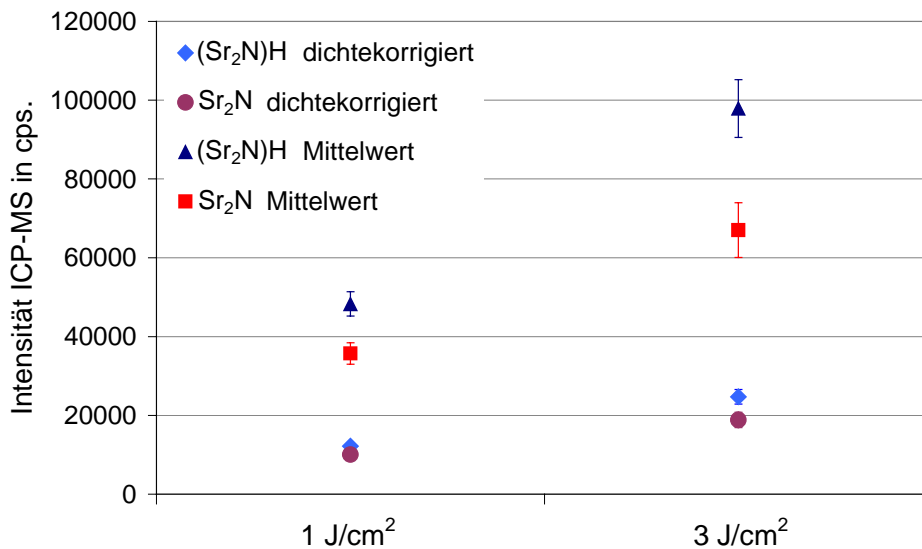


Abbildung 66: Vergleich der Mittelwerte der mit LA-ICP-MS detektierten Signale (Sr_2N rotes Viereck, $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ schwarzes Dreieck) mit den berechneten Intensitäten nach Dichtekorrektur. Für eine Energiedichte von 1 J/cm^2 werden mit der Dichtekorrektur identische Intensitätswerte für Sr_2N (blaues Karo) und $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ (brauner Kreis) erhalten, für 3 J/cm^2 nähern sich die dichtekorrigierten Intensitäten deutlich einander an. Die Strontiumkonzentrationen von 92,6 Gew.% (Sr_2N) und 92,2 Gew.% ($(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$) sollten nahezu identische Signalintensitäten erzeugen.

Die Mittelwerte der gemessenen Intensitäten zeigen die aufgrund der Dichte und der berechneten Konzentration erwartete Abfolge.

Die höhere Dichte von $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ kompensiert die gegenüber Sr_2N geringere Konzentration von Strontium in dieser Verbindung. Daraus resultiert ein Signal höherer Intensität (Abbildung 66). Der Mittelwert der Signalintensität wurde mit der Dichte der Verbindungen korrigiert. Unter Annahme einer gleichen Ablationsrate für beide Verbindungen wird für die Ablation mit 1 J/cm^2 eine identische Intensität für Sr_2N und $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ erhalten (Abbildung 66). Dies entspricht der nahezu gleichen Konzentration von Strontium in beiden Verbindungen. Für die Ablation mit 3 J/cm^2 nähern sich die Signalintensitäten deutlich aneinander an. Ohne eine Dichtekorrektur würde auch hier eine falsche Strontiumkonzentration bestimmt werden.

Die Experimente zur quantitativen Analyse der Verbindungen im System $\text{Sr} - \text{N} / \text{H}$ haben gezeigt, dass die LA-ICP-MS als Methode zur Untersuchung der Verbindungen grundsätzlich geeignet ist. Die quantitative Analyse der geringen Unterschiede der Konzentration von Strontium wird durch die Dichteunterschiede der Verbindungen beeinträchtigt. Damit stellt die Untersuchung dieser Verbindungen mit LA-ICP-MS eine große Herausforderung dar. Die Laserablation als Methode der orts aufgelösten Analyse wird im Folgenden auf die Untersuchung an Einkristallen ausgedehnt. Dabei sollen die erarbeiteten Ergebnisse aus den Untersuchungen der Pulverpresslinge in die Interpretation der experimentellen Ergebnisse einfließen, indem bei der Quantifizierung die Dichte in das Resultat einbezogen wird.

4.4.4 Ablation von Einkristallen

Erste Untersuchungen wurden an phasenreinen Einkristallen von Sr_2N , Sr_4N_3 und SrN durchgeführt, um zu zeigen, dass die Methode der Quantifizierung unter Berücksichtigung der Dichte auch für Analysen an Einkristallen erfolgreich eingesetzt werden kann.

Die Untersuchungen wurden in der Probenkammer PK 5 (Kapitel 4.3.2.1) mit einem Volumen von $4,70 \text{ cm}^3$ durchgeführt. Dazu wurden an 5 Punkten je Kristall Ablationen mit 3 J/cm^2 , 5 Hz und einem Ablationsdurchmesser von $50 \mu\text{m}$ mit jeweils 5 Pulsen durchgeführt (Abbildung 67). Die Signale wurden mit einer Dwell Time von 10 ms detektiert.

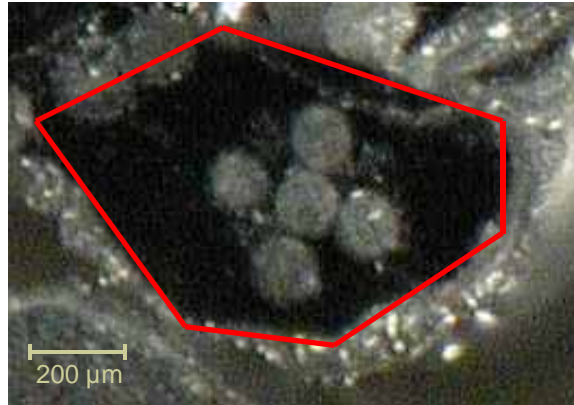


Abbildung 67: Lichtmikroskopische Abbildung eines Einkristalls von Sr_2N mit Ablationskratern, \varnothing 50 μm . Die rote Linie markiert den Umriss des Kristalls. Die Aufnahme erfolgte durch das Kammerfenster der modifizierten Probenkammer mit einem externen Mikroskop. Die Randbereiche sind durch einsetzende Oxidation des Kristalls beeinträchtigt.

Die integrierten Signale folgen im Mittel dem gleichen Trend, der schon bei der Ablation von Presslingen der Pulverproben erhalten wurde (Abbildung 68 links). Auch bei der Ablation der Kristalle steigt die Signalintensität ausgehend von Sr_2N über Sr_4N_3 zu SrN an, obwohl die Konzentration an Strontium in den Verbindungen in der genannten Reihenfolge abnimmt. Unter Berücksichtigung der Dichte der Verbindungen wurde die Strontiumkonzentration relativ zu Sr_2N ermittelt. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den tatsächlichen Konzentrationswerten (Abbildung 68 rechts).

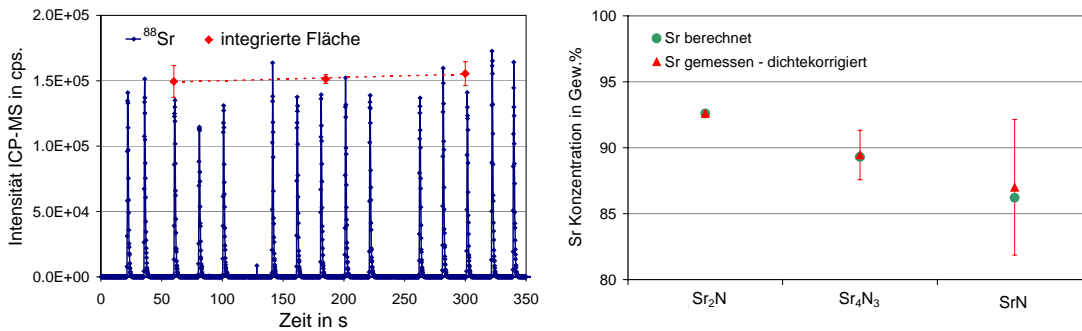


Abbildung 68: Links: Signale der zeitaufgelösten LA-ICP-MS Analyse von Kristallen der Verbindungen Sr_2N , Sr_4N_3 und SrN . Die Daten wurden aus Punktablationen über 5 Pulse mit 3 J/cm^2 , 10 Hz, und einem Ablationsdurchmesser von 50 μm in Argon (0,9 L/min) ermittelt.

Rechts: Berechnete Strontiumkonzentration von Sr_4N_3 und SrN relativ zu Sr_2N (rote Dreiecke) im Vergleich zur aus der Summenformel berechneten Konzentration (grüne Punkte).

Die Ergebnisse der LA-ICP-MS Analyse der Kristalle von Sr_2N , Sr_4N_3 und SrN zeigen, dass unter Berücksichtigung der jeweiligen Dichte eine gute Übereinstimmung der ermittelten Strontiumkonzentration mit den erwarteten Konzentrationswerten erhalten wird. Durch die Verwendung der Probenkammer PK5 wird das ablatierte Material effektiv aus der Kammer transportiert und es werden Signale mit einer geringen Halbwertsbreite erhalten. Mit der damit verbundenen höheren Empfindlichkeit der Messung werden jedoch auch geringe Schwankungen in der Energiedichte ($\pm 0,1 \text{ J/cm}^2$), des Transportgasflusses und der Einkopplung der Laserenergie in die Probe als Signalschwankung detektiert. Die Einflüsse können in diesem Fall nicht mit einem internen Standard korrigiert werden, da nur Strontium als Analyt zur Verfügung steht.

Die Aussagekraft der orts aufgelösten Analyse unvollständig umgesetzter Einkristalle im System Sr – N wird eingeschränkt, da zum einen nur Strontium mit dem ICP-MS gemessen werden kann, zum anderen eine Zuordnung der Verbindungen nur unter Berücksichtigung der Dichte möglich ist. Die Signale der orts aufgelösten LA-ICP-MS Analyse können in Bezug auf die erarbeiteten Kenntnisse über die Intercalationsreaktionen und Produkte hinsichtlich des Fortschreitens des Intercalationsprozesses interpretiert werden.

Für die orts aufgelösten Analysen der Kristalle von Sr_2N , Sr_4N_3 und SrN wurden an 17 Punkten Ablationen ($\varnothing 10 \mu\text{m}$) mit jeweils 5 Pulsen bei 3 J/cm^2 mit 5 Hz in der Probenkammer PK5 (4.3.2.1) im Heliumgasstrom (0,9 L/min) durchgeführt. Alle Isotope von Strontium wurden mit einer Dwell Time von 5 ms detektiert. Anschließend wurden die erhaltenen Intensitäten der gemessenen Isotope entsprechend ihrer natürlichen Häufigkeit summiert. Die so erhaltenen Signale wurden integriert und die errechneten Flächen ausgewertet. Der aus den experimentellen Daten ermittelte Trend der Strontiumkonzentration lässt Rückschlüsse auf das Fortschreiten der Intercalation von N_2 in den Kristall zu. Die Untersuchungen zur Intercalation des Stickstoffs wurden an Kristallen durchgeführt, welche im Falle von Sr_2N bereits partiell Anteile an Sr_4N_3 enthielten. Die untersuchten Kristalle der Intercalationsverbindungen wurden einerseits unter Reaktionsbedingungen dargestellt, welche keine Intercalation zu phasenreinen Verbindungen ermöglichen sollten (siehe Kapitel 3.1.2). Die Kristalle von Sr_4N_3 wurden durch Intercalation des Stickstoffs in Sr_2N bei einem Reaktionsdruck von 12 bar, die Kristalle von SrN bei einem Reaktionsdruck von 390 bar erhalten.

Zum Vergleich wurden Kristalle untersucht, die unter den optimierten Bedingungen zur Bildung phasenreiner Produkte (Sr_4N_3 – 45 bar N_2 -Druck, SrN – 1250 bar N_2 -Druck) hergestellt wurden (vgl. Kapitel 3.1.2).

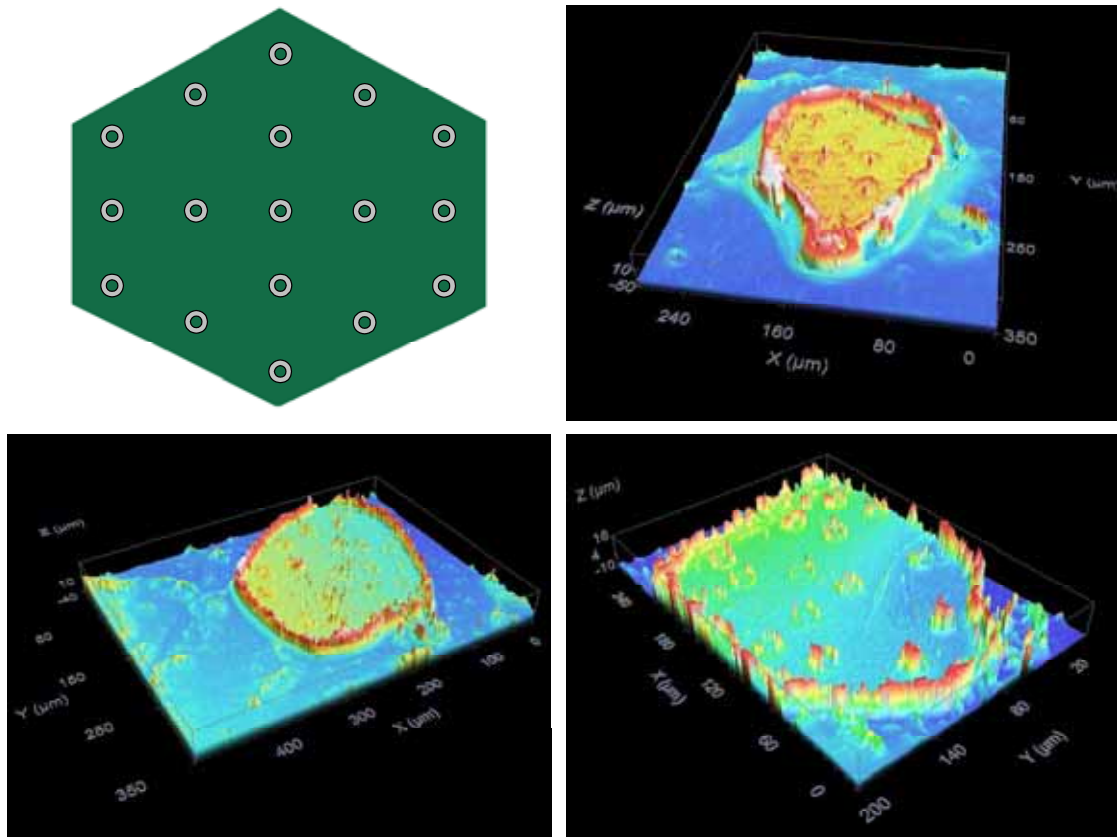


Abbildung 69: Ortsaufgelöste Analyse von Einkristallen mit LA-ICP-MS anhand von Punktablationen mit je 5 Pulsen, \varnothing 10 μm bei 3 J/cm^2 mit 5 Hz (schematisch oben links). Die Kristalle wurden nach der Analyse mit dem Profilometer abgebildet (Sr_2N (oben rechts), Sr_4N_3 (unten links) sowie SrN (unten rechts)).

Nach der Untersuchung mit Laserablation wurden die Ventile am Trägergasein- und -auslass der Probenkammer geschlossen und diese auf dem xyz-Tisch des Profilometers positioniert. Je ein Bild eines untersuchten Kristalls von Sr_2N , Sr_4N_3 und SrN ist in Abbildung 69 exemplarisch dargestellt. Aus den summierten und integrierten Signalen der Strontiumisotope wurden Intensitätskarten erstellt, welche die Abhängigkeit der Strontiumsignale vom Ablationsort zeigen (Abbildungen 70 - 72).

Die mittlere Intensität der untersuchten Kristalle nimmt wie erwartet in der Reihenfolge von Sr_2N über Sr_4N_3 und SrN zu, da durch die zunehmende Dichte mehr Material abgetragen wurde. Die Analyse der unvollständig umgesetzten Kristalle ergibt eine deutliche Variation der Intensität vom Ablationsort.

Die ICP-MS Signale der orts aufgelösten Laserablation an Kristallen von Sr_2N zeigen eine geringe Variation der Intensität (Abbildung 70). Beide dargestellten Intensitätsverteilungen sind durch nahezu konstante Messwerte über den jeweils dargestellten Kristall gekennzeichnet. Die höheren Messwerte an den Kristallkanten können durch teilweise Bildung von Sr_4N_3 während der Synthese begründet sein.

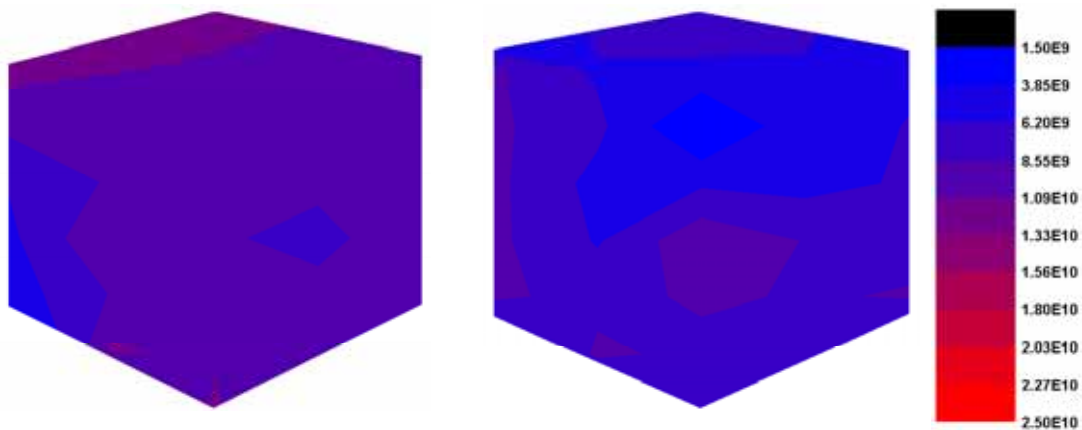


Abbildung 70: Intensitätskarten berechnet aus 17 Punktablationen an Kristallen von Sr_2N (dargestellt für zwei Kristalle). Die Kristalle können nach der Synthese aus den Elementen partiell Anteile von Sr_4N_3 enthalten. Dargestellt sind zwei Kristalle, die Form der Karte gibt jeweils schematisch die Form des Kristalls wieder. Die Untersuchungen wurden mit Punktablationen (je 5 Pulse, \varnothing 10 μm , 3 J/cm^2 , 5 Hz) in der Probenkammer PK5 durchgeführt. Die Isotope von Strontium wurden mit einer Dwell Time von 5 ms detektiert, die Signale entsprechend der natürlichen Häufigkeit der Isotope summiert und die Flächen der Signale ausgewertet.

Die Signale der Untersuchungen von unvollständig umgesetzten Kristallen von Sr_4N_3 zeigen eine ortsabhängige Variation. Allgemein werden im Vergleich zu Sr_2N höhere Werte erhalten. Die in Abbildung 71 links dargestellte Intensitätsverteilung deutet darauf hin, dass die Intercalation von den Kanten des Kristalls zum Kern fortschreitet. In der Mitte des Kristalls wurden die gleichen Intensitätswerte wie bei der Untersuchung der Sr_2N Kristalle erhalten, sodass dort nicht umgesetztes Sr_2N vorhanden sein könnte.

Der in Abbildung 71 rechts dargestellte Kristall von Sr_4N_3 zeigt, dass die Intercalation von einer Seite des Kristalls aus fortschreitet.

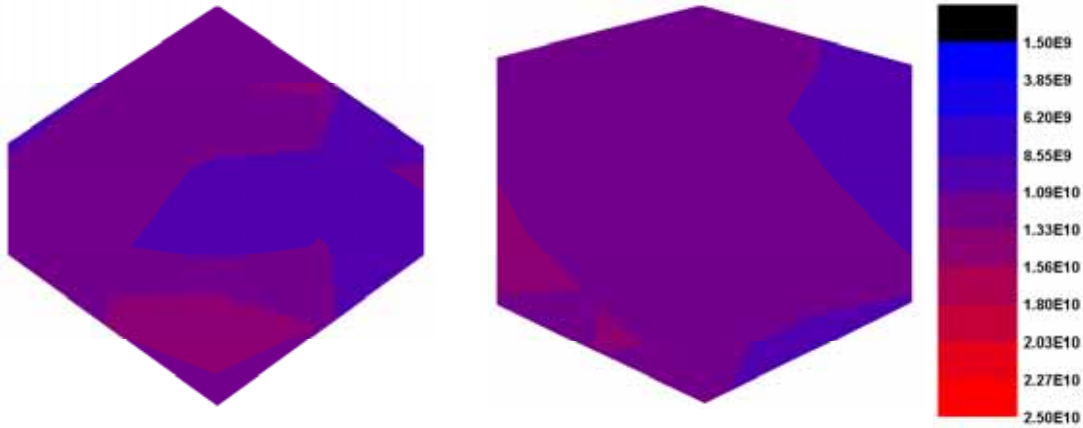


Abbildung 71: Intensitätskarten berechnet aus 17 Punktablationen an unvollständig umgesetzten Kristallen von Sr_4N_3 nach der Intercalation von Stickstoff bei 12 bar und 920 K. Dargestellt sind zwei Kristalle, die Form der Karte gibt jeweils schematisch die Form des Kristalls wieder. Die Untersuchungen wurden mit Punktablationen (je 5 Pulse, \varnothing 10 μm , 3 J/cm^2 , 5 Hz) in der Probenkammer PK5 durchgeführt. Die Isotope von Strontium wurden mit einer Dwell Time von 5 ms detektiert, die Signale entsprechend der natürlichen Häufigkeit der Isotope summiert und die Fläche der Signale ausgewertet.

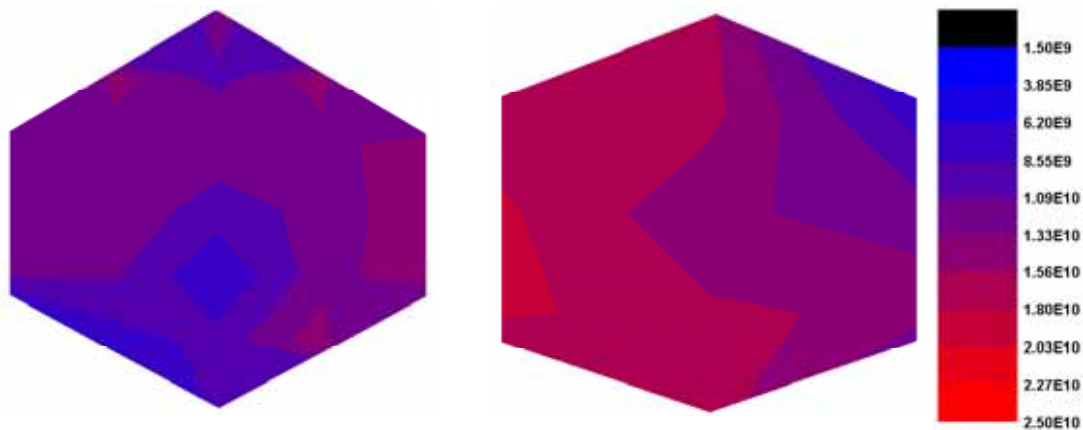


Abbildung 72: Intensitätskarten berechnet aus 17 Punktablationen an Kristallen von SrN nach der Intercalation von Stickstoff bei 390 bar und 920 K. Dargestellt sind zwei Kristalle, die Form der Karte gibt jeweils schematisch die Form des Kristalls wieder. Die Untersuchungen wurden mit Punktablationen (je 5 Pulse, \varnothing 10 μm , 3 J/cm^2 , 5 Hz) in der Probenkammer PK5 durchgeführt. Die Isotope von Strontium wurden mit einer Dwell Time von 5 ms detektiert, die Signale entsprechend der natürlichen Häufigkeit der Isotope summiert und die Fläche der Signale ausgewertet.

Aus den Untersuchungen von unvollständig umgesetzten SrN Kristallen kann ebenfalls ein Verlauf der Intercalation des Stickstoffs von den Kristallkanten zum Kern abgeleitet werden (Abbildung 72 links). Dabei liegen die erhaltenen Intensitätswerte für diesen Kristall im Bereich der Messwerte für Sr_4N_3 , nur an den Kristallkanten wird schon eine höhere Intensität beobachtet. Der in Abbildung 72 rechts dargestellte Kristall zeigt eine fortschreitende Intercalation des Stickstoffs zu einer Kante des Kristalls.

Die Analyse von Kristallen, welche unter den optimierten Reaktionsbedingungen bei 45 bar (Sr_4N_3) und 1250 bar (SrN) umgesetzt wurden, ergibt jeweils nahezu gleiche Intensitätswerte über den gesamten Kristall (Abbildung 73). Die für diese Kristalle erhaltenen Intensitätswerte stimmen im Mittel jeweils mit den Intensitäten der schon intercalierten Bereiche in den unvollständig umgesetzten Kristallen überein.

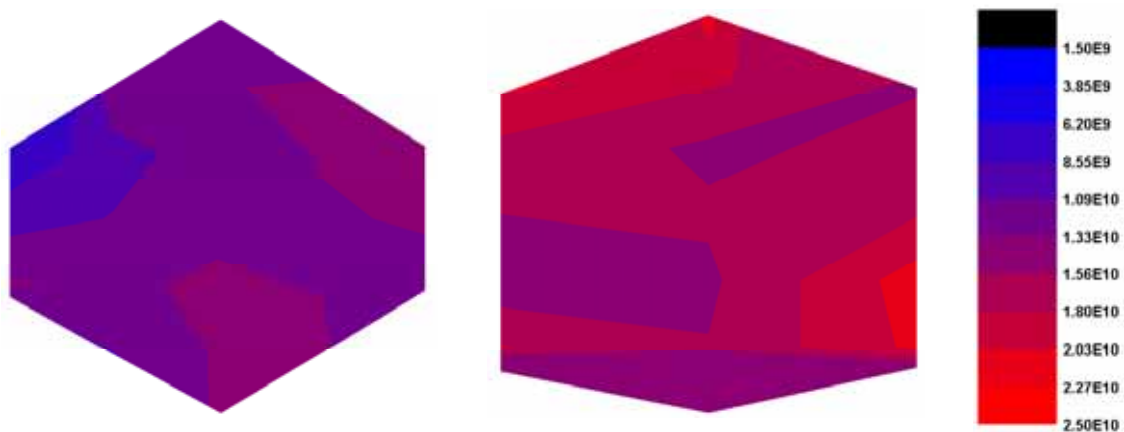


Abbildung 73: Intensitätskarten berechnet aus 17 Punktablationen an phasenreinen Kristallen von Sr_4N_3 (links) und SrN (rechts) nach der Intercalation von Stickstoff bei 45 und 1250 bar bei 920 K. Die Untersuchungen wurden mit Punktablationen (je 5 Pulse, \varnothing 10 μm , 3 J/cm^2 , 5 Hz) in der Probenkammer PK5 durchgeführt. Die Isotope von Strontium wurden mit einer Dwell Time von 5 ms detektiert, die Signale entsprechend der natürlichen Häufigkeit der Isotope summiert und die Fläche der Signale ausgewertet.

Für die Bewertung der Intensitätskarten müssen mehrere Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Auch wenn die Beiträge der einzelnen Einflüsse gering sind, wirken sie sich in der Summe auf die Unsicherheit der Messergebnisse bei der orts aufgelösten Detektion aus.

Änderungen der Ablationseffizienz entstehen durch:

- leichtes Verkippen der Kristalle (μm Bereich) auf dem mit Vaseline beschichteten Objektträger
- ungenaues Fokussieren der Kristalle. Mit der Optik des Ablationssystems ist das Fokussieren der Kristalle nur mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 10 \mu\text{m}$ möglich.
- geringe Schwankungen ($\pm 0,1 \text{ J/cm}^2$) der Energiedichte

Eine direkte Zuordnung der Bereiche unterschiedlicher Intensität zu den Verbindungen aus der Intercalationsreihe $\text{Sr}_2\text{N} - \text{Sr}_4\text{N}_3 - \text{SrN}$ ist auf Basis dieser Daten nicht möglich. Dazu müsste die Dichte der Kristalle ebenfalls orts aufgelöst bestimmt und in die Betrachtung einbezogen werden. Anhand der Intensitätsverteilung kann jedoch ein Trend für das Fortschreiten der Intercalation in die Kristalle abgeleitet werden.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass der am Farbunterschied erkennbare Verlauf der Intercalation des Wasserstoffs in Sr_2N (vgl. Kapitel 3.2.4) auch auf das Fortschreiten der Intercalation des Stickstoffs übertragen werden kann.

4.4.5 Ablation von Calciumnitriden

Der Einfluss der Dichte auf das Ergebnis der Analyse binärer Systeme mit nur einem massenspektrometrisch erfassbaren Element wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Deshalb wurden Laserablationsuntersuchungen an einem weiteren binären System mit Augenmerk auf diese Besonderheit durchgeführt.

Tabelle 27: Berechnete Calciumkonzentrationen sowie über Helium-Pyknometrie und Röntgenbeugungsuntersuchungen ermittelte Dichten der untersuchten Verbindungen Ca_2N und Ca_3N_2 . Daraus abgeleitet ist die relative Ablation für die Verbindungen.

	Ca_2N	Ca_3N_2
Dichte (pyknometrisch) in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2,29 \pm 0,01$	$2,58 \pm 0,01$
Dichte (röntgenographisch) in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,29	2,59
Konzentration Ca in Gew.% (berechnet)	85,1	81,1
relative Ablation	0,93	1

Aus Ca_3N_2 kann durch Erhitzen im Vakuum die dem Sr_2N isotype Verbindung Ca_2N hergestellt werden. Die Verbindung Ca_2N enthält, im Vergleich zu Ca_3N_2 , mehr Calcium, bei einer geringeren Dichte der Verbindung (Tabelle 27). Pulverpresslinge der Verbindungen Ca_2N und Ca_3N_2 wurden mit einer Linienablation über $600\ \mu\text{m}$ mit $5\ \mu\text{m}/\text{s}$ untersucht (Abbildung 74). Die Ablation mit einer Energiedichte von $3\ \text{J}/\text{cm}^2$, bei $10\ \text{Hz}$ und einem Ablationsdurchmesser von $50\ \mu\text{m}$ führte zu den in Abbildung 75 dargestellten Signalen.



Abbildung 74: Lichtmikroskopische Abbildung der Presslinge von Ca_2N (links) und Ca_3N_2 (rechts) nach Laserablation.

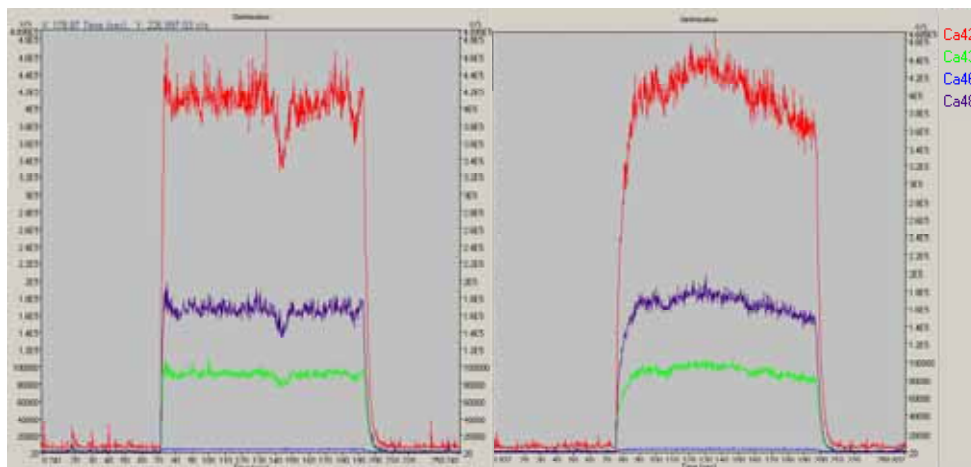


Abbildung 75: Zeitaufgelöste Signale der ICP-MS Analyse mehrerer Ca – Isotope nach Laserablation von Presslingen Ca_3N_2 (links) bzw. Ca_2N (rechts). Die Ablation erfolgte jeweils über eine Linie von $600\ \mu\text{m}$ mit $5\ \mu\text{m}/\text{s}$ mit $3\ \text{J}/\text{cm}^2$ bei $10\ \text{Hz}$ und einem Ablationsdurchmesser von $50\ \mu\text{m}$.

Die Mittelwerte der erhaltenen Signale für ^{43}Ca wurden mit dem Gasblindwert korrigiert. Die daraus erhaltenen Intensitäten (blau) sind in Abbildung 76 dargestellt und zur Verdeutlichung des Trends durch eine gestrichelte Linie verbunden. Nach der Korrektur für die jeweilige Dichte wurde die Konzentration an Calcium für Ca_2N bezogen auf Ca_3N_2 errechnet. Diese ermittelte Konzentration (Abbildung 76, rot) stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert (grün) überein. Ohne Berücksichtigung der Dichte wäre für Ca_2N eine Calciumkonzentration von 78 Gew.% bestimmt worden. Der nach der Summenformel berechnete Gehalt von 85,1 Gew.% Ca wurde durch die Dichtekorrektur gut übereinstimmend mit 88 ± 11 Gew.% erhalten.

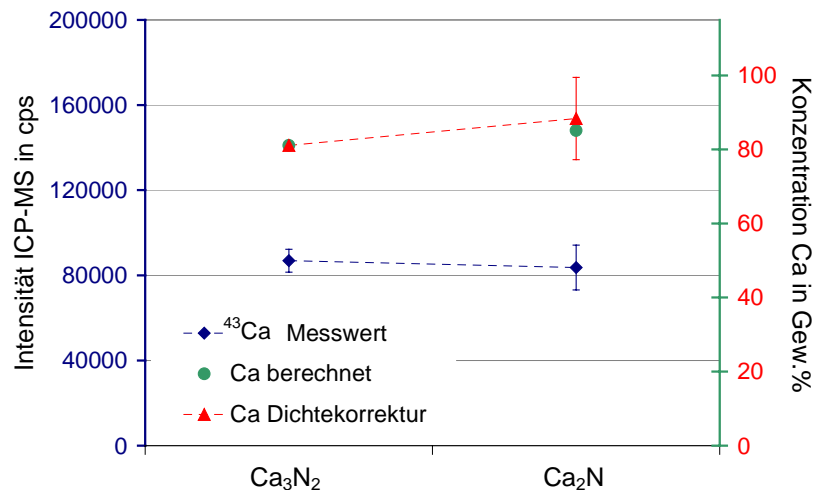


Abbildung 76: Ergebnis der LA-ICP-MS Analyse an Presslingen von Ca_2N und Ca_3N_2 . Die Mittelwerte der Signalintensitäten sind als blaue Karos dargestellt (linke Skala). Durch die höhere Dichte von Ca_3N_2 wird ein höherer Mittelwert der Signale erhalten. Nach der Dichtekorrektur stimmt die ermittelte Konzentration für Ca_2N (rote Dreiecke) bezogen auf Ca_3N_2 mit der auf Basis der Summenformel berechneten Konzentration (grüne Kreise) sehr gut überein.

Die Untersuchungen der Calciumnitride bestätigen den an den Strontiumverbindungen gefundenen Einfluss der Dichte der untersuchten Verbindung auf das Resultat der LA-ICP-MS Analyse. Die Signalintensitäten wurden wiederum in Abhängigkeit der Konzentration und der Dichte erhalten. Nur unter Berücksichtigung der Dichte konnte die erwartete Calciumkonzentration in Ca_2N richtig ermittelt werden.

4.5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Kopplung des Laserablationssystems *GeolasQPlus* (MicroLas, Deutschland) mit einem ICP-MS von VARIAN (Deutschland) angewendet. Durch die Optimierung der Komponenten wurde die Grundlage zur Untersuchung verschiedenster Proben geschaffen. Mit der weiterentwickelten Probenkammer ist es möglich, Einkristalle von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen mit LA-ICP-MS zu untersuchen. Die Proben können in der Handschuhbox in der Kammer positioniert werden und unter Inertgasatmosphäre in das Laserablationssystem übertragen werden. Anhand zahlreicher Experimente an Standardreferenzmaterialien wurde die Leistungsfähigkeit des Systems untersucht und optimiert.

In der Literatur beschriebene Quantifizierungsstrategien wurden auf die Anwendbarkeit für die gegebene Fragestellung untersucht. Die Laserablation binärer Stickstoffverbindungen stellte dabei eine neue Herausforderung dar. Da keine Möglichkeit der quantitativen Erfassung des Stickstoffs mittels ICP-MS besteht, wurden bei den untersuchten Verbindungen Sr_2N , Sr_4N_3 , SrN sowie SrN_2 ausschließlich Signale für Strontium erhalten, welche von der Dichte der jeweiligen Verbindungen abhingen. Eine Quantifizierung des Strontiumgehaltes wurde erst durch Bestimmung des abgetragenen Volumens mit dem Profilometer und der Berechnung der ablatierten Masse, unter Berücksichtigung der pyknometrisch ermittelten Dichte der Verbindungen, möglich. Durch die LA-ICP-MS Untersuchungen an den Wirt – Gast Verbindungen $\text{Sr}_2\text{N} - (\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$, sowie $\text{Ca}_2\text{N} - \text{Ca}_3\text{N}_2$ wurde die Eignung der entwickelten Methode zur Quantifizierung bestätigt. Die an gepressten Pulvern erarbeitete Prozedur wurde auch auf die quantitative Analyse an Einkristallen erfolgreich übertragen. Mit der orts aufgelösten Analyse von Einkristallen wurden die bei den Untersuchungen der Intercalation von Stickstoff und Wasserstoff in Einkristalle von Sr_2N erarbeiteten Kenntnisse bestätigt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Intercalation von Stickstoff in die Kristalle kontinuierlich von den Kanten zur Kristallmitte fortschreitet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Redox-Intercalationsprozess von Stickstoff und Wasserstoff in Strontiumsubnitrid (Sr_2N) untersucht. Die Reaktionsbedingungen zur Synthese von Sr_2N wurden zur Darstellung von Einkristallen der Verbindung optimiert. Bei einer Reaktionstemperatur von 1170 K und einer Abkühlung mit 3,5 K/min reagiert Stickstoff mit Strontium unter Bildung von Sr_2N -Kristallen. Einkristalle ($200\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) der Verbindung wurden unter dem Mikroskop von verwachsenen Kristallen abgetrennt und über Röntgenbeugungsuntersuchungen charakterisiert. Die Reaktionsparameter der für die Intercalation von Stickstoff in mikrokristalline Pulverproben von Sr_2N erfolgreich eingesetzte Gasdruckmethode^[21] wurden durch Reaktionen an mikrokristallinen Pulverproben und Einkristallen optimiert. Dabei wurde gefunden, dass zur Darstellung phasenreiner Einkristalle von Sr_4N_3 (45 bar) bzw. SrN (1250 bar) deutlich höhere Reaktionsdrücke als bei vergleichbaren Reaktionen an Pulverproben (10 bzw. 400 bar) notwendig sind. Die Einkristalle wurden über Röntgenbeugungsuntersuchungen als die phasenreinen Intercalationsverbindungen Sr_4N_3 bzw. SrN identifiziert, waren jedoch gekennzeichnet von Störungen der einkristallinen Struktur. Es wurden zusätzliche Reflexe durch die Ausbildung von Domänen erhalten. Aufgrund der strukturellen Modifikation der Wirtsstruktur konnte keine Verfeinerung der gemessenen Beugungsdaten der Produkte erfolgen. Im Anschluss an die Röntgenuntersuchungen wurden die Kristalle mit Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Damit wurde gezeigt, dass die Morphologie der Kristalle nach der Intercalation des Stickstoffs weder durch Risse in den Kristallflächen, noch Auffächerungen der Schichten gekennzeichnet ist. Die Kristallstrukturen von Sr_4N_3 und SrN zeigen Orientierungsbeziehungen zur Wirtsstruktur Sr_2N , wonach die Reaktionen als topotaktische Redox-Intercalationen zu beschreiben sind. In einer Reaktion bei Drücken um 6000 bar wird eine vollständige Besetzung der im Sr_2N unbesetzten Schichten mit Diazenidionen erreicht, gleichzeitig erfolgt in einer Komproportionierungsreaktion der Austausch der Nitridionen gegen Diazenidionen zum reinen Diazenid SrN_2 . Die Reaktion zu SrN_2 ist ebenfalls eine topotaktische Reaktion, aufgrund der Komproportionierungsreaktion jedoch nicht als Intercalation zu beschreiben. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Kristalle von SrN_2 zeigte ein Ablösen der Schichten und Risse in den Basisflächen.

Basierend auf den experimentellen Erkenntnissen der Intercalationsreaktionen von Stickstoff konnte auch Wasserstoff in die Struktur von Sr_2N mit der Gasdruckmethode intercaliert werden. Dabei wurde erstmals phasenrein das Strontiumnitridhydrid $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ hergestellt. Die Kristallstruktur wurde durch eine Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an einer deuterierten Probe bestimmt. Zusätzlich durchgeführte chemische Analysen bestätigten die Phasenreinheit der Probe. Die Ergebnisse zur Intercalation von Wasserstoff in Sr_2N Einkristalle zeigen, dass die Intercalation von den Kristallkanten zur Mitte des Kristalls verläuft. Dies wird durch die unterschiedliche Farbe der Verbindungen Sr_2N (schwarz) und $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$ (dunkelgelb) deutlich sichtbar. Bei einer unvollständigen Intercalation von Wasserstoff in einen Kristall sind die Randbereiche bereits dunkelgelb, während der Kern des Kristalls noch schwarz ist. Aufgrund der chemischen und strukturellen Verwandtschaft sollten die Intercalationsprozesse von Wasserstoff und Stickstoff in Sr_2N nach dem gleichen Mechanismus verlaufen. Zur Bestätigung der kontinuierlichen Intercalation von den Kristallkanten zum Kern des Kristalls wurden orts aufgelöste Analysen an unvollständig umgesetzten Einkristallen mit LA-ICP-MS durchgeführt. Dazu wurde ein Laserablations-ICP-MS System aufgebaut, wobei erstmalig das Laserablationssystem *GeolasQPlus* (MicroLas, Deutschland) mit dem ICP-MS von VARIAN (Deutschland) gekoppelt wurde.

Im Anschluss an den Aufbau des Systems wurden zahlreiche Experimente zur Optimierung durchgeführt und Daten zur Abhängigkeit der Analyseergebnisse von den Parametern der Laserablation (Energiedichte, Frequenz, Trägergas) sowie der Analyse im ICP-Massenspektrometer (Plasmagasflüsse, Ionenoptik, Quadrupol Dwell Time) erarbeitet. Analysen von Standardmaterialien bestätigten durch den Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten die Leistungsfähigkeit des LA-ICP-MS Systems. Verschiedene, in der Literatur beschriebene Quantifizierungsmethoden wurden getestet und auf die Eignung zur Analyse der binären Stickstoffverbindungen aus dem System Sr-N untersucht. Die Anwendbarkeit der LA-ICP-MS zur Analyse der Intercalationsverbindungen wurde an gepressten Pulvern überprüft. Die Auswertung der erhaltenen Daten führte zu Ergebnissen, welche zunächst nicht mit den ermittelten Daten aus der Analyse gelöster Proben mit ICP-OES zu vereinbaren waren.

Infolge der Intercalation des Stickstoffs nimmt die Dichte der Verbindungen von Sr_2N über Sr_4N_3 zum SrN und dem reinen Diazenid SrN_2 deutlich zu, während die Konzentration an Strontium in dieser Reihenfolge abnimmt. Richtige Strontiumkonzentrationen konnten in den phasenreinen Verbindungen durch eine entwickelte Quantifizierungsmethode auf Basis der abgetragenen Masse und der Dichte der untersuchten Verbindung ermittelt werden. Dieser bisher für die LA-ICP-MS nicht beschriebene Effekt wurde anhand der Untersuchung der den Strontiumnitriden strukturell verwandten Calciumnitriden verifiziert. Bei den Analysen von Ca_2N und Ca_3N_2 wurden nur durch Berücksichtigung der Dichte der Verbindungen die richtigen Konzentrationen für Calcium ermittelt. Auf Basis der Bestimmung des abgetragenen Volumens und der Dichte der Verbindungen wurde somit eine Möglichkeit der Quantifizierung erarbeitet und den in der Literatur beschriebenen Quantifizierungsmethoden gegenübergestellt.

Durch Analysen vollständig umgesetzter Kristalle konnten die einzelnen Verbindungen identifiziert und durch Bezug der erhaltenen Daten auf die jeweilige Dichte quantifiziert werden. Die orts aufgelöste Untersuchung der Einkristalle wurde durch diesen zum Konzentrationsverlauf gegenläufigen Effekt deutlich erschwert. Die durchgeführten Experimente konnten den Mechanismus der Intercalation von den Kristallkanten zum Kern bestätigen, eine Quantifizierung der Strontiumgehalte war jedoch nicht möglich.

Die Synthese und Untersuchung ternärer Verbindungen z.B. im System Strontium-Barium-Stickstoff könnte weitere Einblicke in die Abhängigkeit der LA-ICP-MS Resultate von der Dichte geben, da zwei massenspektrometrisch detektierbare Elemente zur Verfügung stünden.

In-situ Neutronenbeugungsuntersuchungen der Intercalation von Stickstoff bzw. Deuterium in Strontiumsubnitrid könnten weitere Beiträge zum Verständnis des Intercalationsprozesses liefern. Mit detaillierten Untersuchungen, aufbauend auf den Ergebnissen der thermoanalytischen Experimente könnten Parameter für eine gezielte Freisetzung von Stickstoff und Wasserstoff in Abhängigkeit der Temperatur erarbeitet werden. Damit würde sich ein Anwendungsfeld z.B. in Richtung der Kalibrierung von Sensoren eröffnen. Eine Analyse der im Deintercalationsprozess entstehenden Gasspezies mit einem Massenspektrometer könnte interessante Beiträge zum Verständnis der Amonniaksynthese liefern.

6 Literaturverzeichnis

- 1 R. Schlögel
"Katalytische Ammoniaksynthese - eine "unendliche Geschichte"?"
Angew.Chem. 115, **2003**, 2050-2055.
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 42, **2003**, 2004-2008.
- 2 D. C. S. Souza, V. Pralong, A. J. Jacobson and L. F. Nazar
"A reversible solid-state crystalline transformation in a metal phosphide induced by redox chemistry"
Science 296, **2002**, 2012-2015.
- 3 A. Lerf
"Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds"
J.Phys.Chem.Solids 65, **2004**, 553-563.
- 4 "Intercalation Chemistry"
(Hrsg.: M. S. Whittingham, A. J. Jacobson)
1. Aufl., Academic Press, New York, **1982**.
- 5 N. E. Brese and M. O'Keeffe
"Synthesis, crystal structure, and physical properties of Sr₂N"
J.Solid State Chem. 87, **1990**, 134-140.
- 6 Y. Prots, G. Auffermann, M. Tovar and R. Kniep
"Sr₄N₃: a hitherto missing member in the nitrogen pressure reaction series Sr₂N - Sr₄N₃ - SrN - SrN₂"
Angew.Chem. 114, **2002**, 2392-2394.
Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 41, **2002**, 2288-2290.

- 7 G. Auffermann, Y. Prots and R. Kniep
"SrN and SrN₂: diazenides by synthesis under high N₂ - pressure"
Angew.Chem. 113, **2001**, 565-567.
Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 40, **2001**, 547-549.
- 8 H.-H. Emons, D. Anders, G. Roewer and F. Vogt
"Der Einfluß des Stickstoffs auf Erdalkalimetall-Erdalkalimetallhalogenid-Systeme"
Z.Anorg.Allg.Chem. 333, **1964**, 99-107.
- 9 O. Reckeweg and F. J. DiSalvo
"Alkaline earth metal nitride compounds with the composition M₂NX (M = Ca, Sr, Ba; X = -, H, Cl or Br)"
Solid State Sci. 4, **2002**, 575-584.
- 10 Th. Sichla and H. Jacobs
"Synthesis and crystal structure of a calcium nitride deuteride Ca₂ND"
Eur.J.Solid State Inorg.Chem. 32, **1995**, 49-56.
- 11 B. Wegner, R. Essmann, J. Bock, H. Jacobs and P. Fischer
"Structure and H⁻ ionic-conductivity of barium hydride nitride, Ba₂H(D)N"
Eur.J.Solid State Inorg.Chem. 29, **1992**, 1217-1227.
- 12 Th. Sichla, F. Altdorfer, D. Hohlwein, K. Reimann, M. Steube, J. Wrzesinski and H. Jacobs
"Kristallstrukturbestimmung an einer Strontium-hydrid-imid-nitrid-Phase - Sr₂(H)N/SrNH bzw. Sr₂(D)N/SrND- mit Röntgen-, Neutronen- und Synchrotron-Strahlung"
Z.Anorg.Allg.Chem. 623, **1997**, 414-422.
- 13 Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences - Principles and Applications"
(Hrsg.: P. Sylvester)
Mineralogical Association of Canada, **2001**.

-
- 14 J. S. Becker
"Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in material science"
Spectrochim.Acta Part B 57, **2002**, 1805-1820.
- 15 J. S. Becker and H.-J. Dietze
"State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials"
Int.J.Mass Spectrom. 228, **2003**, 127-150.
- 16 J. Su, Becker, M. Zoriy, C. Pickhardt, M. Przybylski and J. S. Becker
"Investigation of Cu-, Zn- and Fe-containing human brain proteins using isotope enriched tracers by LA-ICP-MS and MALDI-FT-ICR-MS"
Int.J.Mass Spectrom. 242, **2005**, 56-65.
- 17 M. V. Zoriy, M. Kayser, A. Izmer, C. Pickhardt and J. S. Becker
"Determination of uranium isotopic ratios in biological samples using laser ablation inductively coupled plasma double focusing sector field mass spectrometry with cooled ablation chamber"
Int.J.Mass Spectrom. 242, **2005**, 297-302.
- 18 R. W. Hutchinson, A. G. Cox, C. W. McLeod, P. S. Marshall, A. Harper, E. L. Dawson and D. R. Howlett
"Imaging and spatial distribution of β -amyloid peptide and metal ions in Alzheimer's plaques by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry"
Anal.Biochem. 346, **2005**, 225-233.
- 19 J. S. Becker, C. Pickhardt and W. Pompe
"Determination of Ag, Tl, and Pb in few milligrams of platinum nanoclusters by on-line isotope dilution in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry"
Int.J.Mass Spectrom. 237, **2004**, 13-17.

- 20 D. H. Gregory, A. Bowman, Ch. F. Baker and D. P. Weston
"Dicalcium nitride, Ca₂N - a 2D "excess electron" compound; synthetic routes and crystal chemistry"
J.Mater.Chem. 10, **2000**, 1635-1641.
- 21 G. Auffermann, R. Kniep and W. Bronger
"Reactive gas pressure syntheses of nitride-diazenides and hydridometalates"
Z.Anorg.Allg.Chem. **2006**, in press.
- 22 D. M. Töbrens, N. Stüßer, K. Knorr, H. M. Mayer and G. Lampert
"E9: The new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center"
Mater.Sci.Forum 378-381, **2001**, 288-293.
- 23 "Analytical Chemistry"
(Hrsg.: R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, M. Valcárel and H. M. Widmer)
2. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- 24 J. Nölte
"ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker"
WILEY-VCH, Weinheim, **2002**.
- 25 V. D. Scott, G. Love and S. J. B. Reed
"Quantitative Electron-Probe Microanalysis"
2. Aufl., Ellis Horwood, Hertfortshire, **1995**.
- 26 H. Hantsche
"Röntgenmikroanalyse mit dem Rasterelektronenmikroskop"
in: "*Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*" (Hrsg.: P. F. Schmidt)
Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**, 371-449.

-
- 27 V. Kohlschütter
"Über disperses Aluminiumhydroxyd. I."
Z.Anorg.Allg.Chem. 105, **1918**, 1-25.
- 28 W. Kleber
"Über topotaktische Gefüge"
Kristall und Technik 2, **1967**, 5-12.
- 29 J. B. Clark, J. W. Hastie, L. H. E. Kihlberg, R. Meteselaar and M. M. Thackeray
"Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state"
Pure Appl.Chem. 66, **1994**, 577-594.
- 30 H.-P. Boehm, R. Setton and E. Stumpp
"Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds"
Pure Appl.Chem. 66, **1994**, 1893-1901.
- 31 F. W. Dafert and R. Miklauz
"Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit den Erdalkalimetallen"
Monatsh.Chem. 34, **1913**, 1685-1712.
- 32 A. Guntz and F. Benoit
"Sur La Chaleur De Combinaison Des Métaux Alcalino-Terreux Avec L'Oxygène, L'Hydrogène Et L'Azote"
Ann.Chim.(Paris) 20, **1923**, 5.
- 33 S. M. Ariya, E. A. Prokofyeva and I. I. Matveeva
"Investigation of metallic nitrides II. The subnitrides of strontium and barium"
J.Gen.Chem.U.S.S.R. 25, **1955**, 609-612.
- 34 J. Gaudé, P. L'Haridon, Y. Laurent and J. Lang
"Le système strontium-azote. II. Sur une nouvelle combinaison du strontium et de l'azote"
Rev.Chim.Minér. 8, **1971**, 287-299.

- 35 J. Gaudé, P. L'Haridon, Y. Laurent and J. Lang
"Le système strontium-azote. III. Étude structurale de Sr_2N "
Bull.Soc.Fr.Mineral.Cristallogr. 95, **1972**, 56-60.
- 36 J.-F. Brice, J.-P. Motte and J. Aubry
"Sur les nitrures «anormaux» des métaux alcalino-terreux: « Ca_2N , Sr_2N et SrN »"
Rev.Chim.Minér. 12, **1975**, 105-112.
- 37 G. Auffermann, Y. Prots, R. Kniep, S. F. Parker and S. M. Bennington
"Inelastic neutron scattering spectroscopy of diazenides: Detection of the N=N stretch"
ChemPhysChem 9, **2002**, 815-817.
- 38 G. Auffermann, U. Schmidt, B. Bayer, Y. Prots and R. Kniep
"Speciation of nitrogen - $[\text{N}^{3-}]$ and $[\text{N}^{2-}]$ - in binary compounds"
Anal.Bioanal.Chem. 373, **2002**, 880-882.
- 39 F. Hulliger
"Structural Chemistry of Layer-Type Compounds"
(Hrsg.: F. Lévy)
D. Reidel, Dordrecht-Holland, **1976**.
- 40 A. v. Antropoff and K. H. Krüger
"Zur Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit Stickstoff und anderen Gasen. II.
Die Kinetik der Reaktion der Erdalkalimetalle mit Stickstoff"
Z.Phys.Chem.(Munich) A167, **1933**, 49-53.
- 41 M. J. Buerger
"Polymorphism and phase transformations"
Fortschr. Mineral. 39, **1961**, 9-24.

-
- 42 X. Yang, Y. Makita, Z.-H. Liu, K. Sakane and K. Ooi
"Structural characterization of self-assembled MnO₂ nanosheets from birnessite manganese oxide single crystals"
Chem.Mater. 16, **2004**, 5581-5588.
- 43 U. Müller
"Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie"
Z.Anorg.Allg.Chem. 630, **2004**, 1519-1537.
- 44 M. J. McKelvy and W. S. Glaunsinger
"Molecular intercalation reactions in lamellar compounds"
Annu.Rev.Phys.Chem. 41, **1990**, 497-523.
- 45 L. B. Ebert
"Intercalation compounds of graphite"
Annu.Rev.Mat.Sci. **1976**, 181-211.
- 46 W. Rüdorff and H. Schulz
"Über die Einlagerung von Ferrichlorid in das Gitter von Graphit"
Z.Anorg.Allg.Chem. 245, **1940**, 121-156.
- 47 Won-Chun Oh
"Deintercalation and thermal stability of Na-graphite intercalation compounds"
Carbon Science 2, **2001**, 22-26.
- 48 R. Schöllhorn and A. Weiss
"Schichteinlagerungsverbindungen von Dichalcogeniden der Metalle der 4. und 5. Nebengruppe mit Ammoniak"
Z.Naturforsch., B: Chem.Sci. 27, **1972**, 1273-1274.
- 49 R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, M. S. Whittingham and F. R. Gamble
"Structural studies of the intercalation complexes TiS₂*NH₃ and TaS₂*NH₃"
Inorg.Chem. 14, **1975**, 1691-1696.

- 50 R. R. Chianelli
"Microscopic studies of transition metal chalcogenides"
J.Cryst.Growth 34, **1976**, 239-244.
- 51 R. Schöllhorn and A. Weiss
"Schichteinlagerungsverbindungen des Komplexe-Carbides Ta₂S₂C"
Z.Naturforsch., B: Chem.Sci. 28b, **1973**, 716-720.
- 52 C. T. Lin, D. P. Chen, P. Lemmens, X. N. Zhang, A. Maljuk and P. X. Zhang
"Study of intercalation/deintercalation of Na_xCoO₂ single crystals"
J.Cryst.Growth 275, **2005**, 606-616.
- 53 J.-F. Brice, J.-P. Motte and J. Aubry
"Sur deux hydruronitrures mettant en jeu un métal: Ca₂NH, Ba₂NH"
C.R.Acad.Sci. 276, **1973**, 1093-1095.
- 54 J.-F. Brice, J.-P. Motte, A. Courtois, J. Protas and J. Aubry
"Etude structurale de Ca₂NH par diffraction des rayons X, diffraction des neutrons et résonance magnétique nucléaire du proton dans le solide"
J.Solid State Chem. 17, **1976**, 135-142.
- 55 B. Wegner, R. Essmann, H. Jacobs and P. Fischer
"Synthesis of barium imide from the elements and orientational disorder of anions in BaND studied by neutron diffraction from 8 to 294 K"
J.Less-Common Met. 167, **1990**, 81-90.
- 56 Air Liquide
"Encyclopédie des gaz"
3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2002**.
- 57 N. E. Brese, M. O'Keeffe and R. B. von Dreele
"Synthesis and crystal structure of SrD₂ and SrND and bond valence parameters for hydrides"
J.Solid State Chem. 88, **1990**, 571-576.

-
- 58 A. L. Gray
"Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry"
Analyst 110, **1985**, 551-556.
- 59 D. Günther, S. E. Jackson and H. P. Longerich
"Laser ablation and arcs-spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers"
Spectrochim. Acta, Part B 54, **1999**, 381-409.
- 60 S. A. Darke and J. F. Tyson
"Review of solid sample introduction for plasma spectrometry and a comparison of results for laser ablation, electrothermal vaporization, and slurry nebulization"
Microchem. J. 50, **1994**, 310-336.
- 61 J. S. Becker and H.-J. Dietze
"Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis"
Int. J. Mass Spectrom. 197, **2000**, 1-35.
- 62 K. Meissner, T. Lippert, A. Wokaun and D. Günther
"Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS"
Thin Solid Films 453-454, **2004**, 316-322.
- 63 D. Günther and B. Hattendorf
"Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry"
Trends Anal. Chem. 24, **2005**, 255-265.

- 64 R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov and H. Liu
"Laser ablation in atomic spectroscopy"
in: *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*
Bd. 11, (Hrsg.: R. A. Meyers)
John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2000**, 9485-9506.
- 65 D. J. Figg and M. S. Kahr
"Elemental fractionation of glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry"
Appl.Spectrosc. *51*, **1997**, 1185-1192.
- 66 S. E. Jackson and D. Günther
"The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry"
J.Anal.At.Spectrom. *18*, **2003**, 205-212.
- 67 H.-R. Kuhn and D. Günther
"Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols"
Anal.Chem. *75*, **2003**, 747-753.
- 68 P. M. Outridge, W. Doherty and D. C. Gregoire
"The formation of trace element-enriched particulates during laser ablation of refractory materials"
Spectrochim.Acta, Part B *51*, **1996**, 1451-1462.
- 69 M. E. Taylor, D. L. Blaney and G. Cardell
"Elemental fractionation in ultraviolet laser ablation sampling of igneous silicate minerals relevant to Mars"
Appl.Surf.Sci. *165*, **2000**, 166-177.

-
- 70 O. V. Borisov, X. L. Mao and R. E. Russo
"Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry"
Spectrochim.Acta, Part B 55, **2000**, 1693-1704.
- 71 X. L. Mao, W.-T. Chan, M. Caetano, M. A. Shannon and R. E. Russo
"Preferential vaporization and plasma shielding during nano-second laser ablation"
Appl.Surf.Sci. 96-98, **1996**, 126-130.
- 72 X. L. Mao, A. C. Ciocan and R. E. Russo
"Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy"
Appl.Spectrosc. 52, **1998**, 913-918.
- 73 St. F. Foley, S. E. Jackson, B. J. Fryer, J. D. Greenough and G. A. Jenner
"Trace element partitioning coefficients for clinopyroxene and phlogopite in alkaline lamprophyre from Newfoundland by LAM-ICP-MS"
Geochim.Cosmochim.Acta 60, **1996**, 629-638.
- 74 M. Guillong, H.-R. Kuhn and D. Günther
"Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry"
Spectrochim.Acta Part B 58, **2003**, 211-220.
- 75 P. M. Outridge, W. Doherty and D. C. Gregoire
"Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper"
Spectrochim.Acta, Part B 52, **1997**, 2093-2102.

- 76 M. Guillong and D. Günther
"Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry"
J.Anal.At.Spectrom. 17, **2002**, 831-837.
- 77 D. J. Figg, J. B. Cross and C. Brink
"More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry on glass samples"
Appl.Surf.Sci. 127-129, **1998**, 287-291.
- 78 M. von Allmen, A. Blatter
"Laser-Beam Interactions with Materials"
2 Aufl., Springer, Berlin, **1995**.
- 79 D. Günther and C. A. Heinrich
"Comparison of the ablation behavior of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis"
J.Anal.At.Spectrom. 14, **1999**, 1369-1374.
- 80 N. N. Nedialkov, S. E. Imamova, P. A. Atanasov, P. Berger and F. Dausinger
"Mechanism of ultrashort laser ablation of metals: molecular dynamics simulation"
Appl.Surf.Sci. 247, **2005**, 243-248.
- 81 M. Hauer, D. J. Funk, T. Lippert and A. Wokaun
"Time-resolved techniques as probes for the laser ablation process"
Opt.Lasers Eng. 43, **2005**, 545-556.
- 82 A. Semerok, C. Chaléard, V. Detalle, J. L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Sallé, P. Palianov, M. Perdrix and G. Petite
"Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses"
Appl.Surf.Sci. 138-139, **1999**, 311-314.

-
- 83 C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling and B. Wellegehausen
"Short-pulse laser ablation of solid targets"
Opt.Commun. 129, **1996**, 134-142.
- 84 R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, P. Laporte, S. Valette, A. Fraczkiewicz and P. Fortunier
"Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy"
Appl.Phys.Lett. 80, **2002**, 3886-3888.
- 85 R. E. Russo, X. L. Mao, M. Caetano and M. A. Shannon
"Fundamental characteristics of laser-material interactions (ablation) in noble gas at atmospheric pressure using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy"
Appl.Surf.Sci. 96-98, **1996**, 144-148.
- 86 S. M. Eggins, L. P. J. Kinsley and J. M. G. Shelley
"Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS"
Appl.Surf.Sci. 127-129, **1998**, 278-286.
- 87 I. Horn and D. Günther
"The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS"
Appl.Surf.Sci. 9710, **2003**, 1-14.
- 88 D. Bleiner and D. Günther
"Theoretical description and experimental observation of aerosol transport processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry"
J.Anal.At.Spectrom. 16, **2001**, 449-456.

- 89 M. Gäckle and D. Merten
"Modelling the temporal intensity distribution of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in single shot mode"
Spectrochim.Acta, Part B 59, **2004**, 1893-1905.
- 90 Y. Huang, Y. Shibata and M. Morita
"Micro laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. 1. instrumentation and performance of micro laser ablation system"
Anal.Chem. 65, **1993**, 2999-3003.
- 91 S. A. Darke and J. F. Tyson
"Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry"
J.Anal.At.Spectrom. 8, **1993**, 145-209.
- 92 B. Hattendorf, C. Latkoczy and D. Günther
"Laser Ablation-ICPMS - It's the aerosol size that really matters in this high-throughput technique for ultratrace analysis of solids"
Anal.Chem. **2003**, 341A-347A.
- 93 C. H. Stirling, D.-C. Lee, J. N. Christensen and A. N. Halliday
"High-precision ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th isotopic analysis using laser ablation multiple-collector ICPMS"
Geochim.Cosmochim.Acta 64, **2000**, 3737-3750.
- 94 D. Günther
"Laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry"
Anal Bioanal Chem 372, **2002**, 31-32.
- 95 R. E. Russo, X. L. Mao, H. Liu, J. Gonzalez and S. S. Mao
"Laser ablation in analytical chemistry - a review"
Talanta 57, **2002**, 425-451.

-
- 96 D. Günther, R. Frischknecht, C. A. Heinrich and H.-J. Kahlert
"Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials"
J.Anal.At.Spectrom. 12, **1997**, 939-944.
- 97 J. A. C. Broekaert
"Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas"
WILEY-VCH, Weinheim, **2002**.
- 98 M. Otto
"Analytische Chemie"
2. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2002**.
- 99 G. L. Moore
"Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry"
Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, **1989**.
- 100 H.-J. Dietze
"Massenspektrometrische Spurenanalyse"
1. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, **1975**.
- 101 M. A. Vaughan and G. Horlick
"Ion trajectories through the input ion optics of an inductively coupled plasma-mass spectrometer"
Spectrochim.Acta, Part B 45, **1990**, 1301-1311.
- 102 G. Horlick, A. Montaser
"Analytical characteristics of ICPMS"
in: "*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*" (Hrsg.: A. Montaser)
WHILEY-VCH, Weinheim, **1998**, 503-613.

- 103 P. J. Turner, D. J. Mills, E. Schröder, G. Lapitajs, G. Jung, L. A. Iacone, D. A. Haydar and A. Montaser
"Instrumentation for Low- and High-Resolution ICPMS"
in: "*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*" (Hrsg.: A. Montaser)
WHILEY-VCH, Weinheim, **1998**, 421-501.
- 104 K. Hu, P. S. Clemons and R. S. Houk
"Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens. I. Ion trajectories and detector performance"
J.Am.Soc.Mass Spectrom. **4**, **1993**, 16-27.
- 105 K. Hu and R. S. Houk
"Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens. II. Polyatomic ion interferences and matrix effects"
J.Am.Soc.Mass Spectrom. **4**, **1993**, 28-37.
- 106 O. V. Borisov, X. L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano and R. E. Russo
"Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn Alloys"
Spectrochim.Acta Part B **54**, **1999**, 1351-1365.
- 107 M. Gagean and J.-M. Mermet
"Study of laser ablation of brass materials using inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection"
Spectrochim.Acta Part B **53**, **1998**, 581-591.
- 108 V. Margetic, K. Niemax and R. Hergenröder
"A study of non-linear calibration graphs for brass with femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy"
Spectrochim.Acta Part B **56**, **2001**, 1003-1010.

-
- 109 J. Koch, I. Feldmann, N. Jakubowski and K. Niemax
"Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP"
Spectrochim.Acta Part B 57, **2002**, 975-985.
- 110 S. Elliott
"Laser ablation of low-level NIST glass reference materials on the high sensitivity Varian ICP-MS"
Varian ICP-MS At Work ICP-MS-022, **2003**.
- 111 E. Schroeder, M. Hamester and M. Kaiser
"Properties and characteristics of a laser ablation ICP-MS system for the quantitative elemental analysis of glasses"
Appl.Surf.Sci. 127-129, **1998**, 292-298.
- 112 B. J. Fryer, S. E. Jackson and H. P. Longerich
"The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma - mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences"
Canad.Mineral. 33, **1995**, 303-312.
- 113 J. Gonzalez, X. L. Mao, J. Roy, S. S. Mao and R. E. Russo
"Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS"
J.Anal.At.Spectrom. 17, **2002**, 1108-1113.
- 114 D. Günther and C. A. Heinrich
"Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier"
J.Anal.At.Spectrom. 14, **1999**, 1363-1368.

- 115 A. M. Leach and G. M. Hieftje
"Standardless semiquantitative analysis of metals using single-shot laser ablation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry"
Anal.Chem. 73, **2001**, 2959-2967.
- 116 M. Armbrüster
"Bindungsmodelle für intermetallische Verbindungen mit der Struktur des CuAl₂-Typs, Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, 2004"
Culliver-Verlag, Göttingen, **2005**.
- 117 C. Pickhardt, J. S. Becker and H.-J. Dietze
"A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples"
Fres.J.Anal.Chem. 368, **2000**, 173-181.
- 118 D. Günther, H. Cousin, B. Magyar and I. Leopold
"Calibration studies on dried aerosols for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry"
J.Anal.At.Spectrom. 12, **1997**, 165-170.
- 119 J. J. Leach, L. A. Allen, D. B. Aeschliman and R. S. Houk
"Calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using standard additions with dried solution aerosols"
Anal.Chem. 71, **1999**, 440-445.
- 120 I. Horn, M. Guillong and D. Günther
"Wavelength dependant ablation rates for metals and silicat glasses using homogenized laser beam profiles - implications for LA-ICP-MS"
Appl.Surf.Sci. 182, **2001**, 91-102.
- 121 T. Shibahara, Y. Sakawa and T. Tanabe
"Hydrogen release behavior from graphite under pulsed laser irradiation"
J.Nucl.Mater. 337-339, **2005**, 654-658.

-
- 122 J. Günster, R. Görke, J. G. Heinrich and R. Souda
"Pulsed laser ablation of dense sintered AlN and AlN powder samples studied by time-of-flight mass spectroscopy"
Appl.Surf.Sci. 173, **2001**, 76-83.
- 123 S. L. Wang, K. W. D. Ledingham, W. J. Jia and R. P. Singhal
"Studies of silicon-nitride (Si₃N₄) using laser ablation mass spectrometry"
Appl.Surf.Sci. 93, **1996**, 205-210.
- 124 G. M. Guryanov
"Cluster ion emission from nitrogen-doped GaAs and optimization of SIMS conditions for nitrogen analysis"
Appl.Surf.Sci. 231-232, **2004**, 217-220.
- 125 T. Conard, W. Vandervorst, H. De Witte and S. Van Elshocht
"Nitrogen analysis in high-*k* stack layers: a challenge"
Appl.Surf.Sci. 231-232, **2004**, 581-584.
- 126 S. D. Hanton, P. A. Cornelio Clark
"Secondary Ion Mass Spectrometry as Related to Surface Analysis"
in: "*Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*"
Bd. 13, (Hrsg.: R. A. Meyers)
John Wiley & Sons Ldt., Chincester, **2000**, 11872.
- 127 C. Pickhardt, I. B. Brenner, J. S. Becker and H.-J. Dietze
"Determination of trace elements in zeolites by laser ablation ICP-MS"
Fres.J.Anal.Chem. 368, **2000**, 79-87.
- 128 M. Ødegård, J. Mansfeld and S. H. Dundas
"Preparation of calibration materials for microanalyses of Ti minerals by direct fusion of synthetic and natural materials: Experience with LA-ICP-MS analysis of some important minor and trace elements in ilmenite and rutile"
Fres.J.Anal.Chem. 370, **2001**, 819-827.

- 129 W. Klemm and G. Bombach
"A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)"
Fres.J.Anal.Chem. 370, **2001**, 641-646.
- 130 O. V. Borisov, Ch. J. Bannochie and R. E. Russo
"Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry of pressed pellet surrogates for Pu material disposition"
Appl.Spectrosc. 55, **2001**, 1304-1311.
- 131 L. P. Bédard, D. R. Baker and N. Machado
"A new technique for the synthesis of geochemical referenc samples for laser ablation-ICP-MS analysis of zircons"
Chem.Geol. 138, **1997**, 1-7.
- 132 C.-A. Craig, K. E. Jarvis and L. J. Clarke
"An assessment of calibration strategies for the quantitative and semiquantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)"
J.Anal.At.Spectrom. 15, **2000**, 1001-1008.
- 133 M. Motelica-Heino, O. F. X. Donard and J.-M. Mermet
"Laser ablation of synthetic geological powder using ICP-AES detection: effect of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength"
J.Anal.At.Spectrom. 14, **1999**, 675-682.

Verwendete Programme

- P1 *"Win XPOW"*
Version 1.2, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- P2 J. Rodriguez-Carvajal
"Fullprof"
Version FullProf2000, Laboratoire Léon Brillouin, **2004**.
- P3 G. M. Sheldrick
"SHELXS-97 Release 97-2"
Version WinGX, WinGX, **1997**.
- P4 G. M. Sheldrick
"SHELXL-97 Release 97-2"
Version WinGX, **1997**.
- P5 NETZSCH
"NETZSCH Thermal Analysis"
Version 4.3, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, **2003**.
- P6 K. Brandenburg
"Diamond"
Version 2.1e, Crystal Impact GbR, **2001**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Rüdiger Kniep möchte ich für die interessante und abwechslungsreiche Aufgabe und sein stetes Interesse an dieser Arbeit danken. Zusätzlich danke ich ihm für die Möglichkeit durch die Teilnahme an internationalen Konferenzen meine Erfahrung und mein Wissen zu erweitern.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. G. Auffermann für die stete Diskussionsbereitschaft und die zahlreichen kritischen Hinweise. Damit verbunden gilt mein Dank Frau Dipl.-Chem. U. Schmidt, Frau A. Völzke und Herrn Dipl.-Arch. M. Böhme sowie allen zeitweiligen Mitarbeitern der Kompetenzgruppe Analytik für die Durchführung der chemischen Analysen, die Unterstützung bei der Lösung vieler kleiner und großer Probleme sowie die lockere Arbeitsatmosphäre.

Den Herren Dr. H. Borrmann, Dr. Yu. Prots, Dr. R. Cardoso Gil, Dr. H. Zhang sowie S. Hückmann danke ich für die Aufnahme von unzähligen Pulverdiffraktogrammen sowie Einkristalldatensätzen und die Unterstützung bei der Interpretation der Daten.

Für die Einweisung in die Heliumpyknometrie danke ich Herrn Dr. U. Burkhardt. Mein Dank gilt auch Frau Dipl. Ing. M. Eckert für die Anfertigung der Probenschliffe.

Bei Herrn Dr. R. Ramlau, Frau K. Schulze und Frau P. Scheppan möchte ich mich für die REM-Abbildungen sowie die durchgeführten WDX-Untersuchungen bedanken.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. R. Niewa, Herrn Dr. S. Hoffmann und Frau S. Müller für die Durchführung der thermoanalytischen Untersuchungen und wertvolle Diskussionen.

Herrn M. Armbrüster und Herrn N. Reinfried danke ich für die guten Ideen und praktischen Hinweise, durch die viele Probleme schnell und unkompliziert gelöst wurden.

Diese Arbeit wäre nicht ohne die große Menge an Literatur möglich gewesen, die stets schnell und zuverlässig von Frau Dipl. Bibl. I. Wanschura bereitgestellt wurde. Hierfür ein großes Dankeschön!

Bei allen noch nicht erwähnten Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes für Chemische Physik fester Stoffe möchte ich mich für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit und die freundliche Atmosphäre bedanken.

Bei Herrn Prof. D. Günther sowie den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Spurenelement- und Mikroanalytik an der ETH Zürich danke ich für die zügige Einführung in die LA-ICP-MS sowie Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, deren Motivation und Unterstützung die Entstehung dieser Arbeit erst ermöglichten.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die der Dissertation zugrunde liegenden Forschungsarbeiten wurden in der Zeit vom 01. Juli 2002 bis zum 01. Juli 2005 am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Kniep durchgeführt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 19. März 2003 an.

Dresden, den 12. 12. 2005

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	René Chemnitzer
Geburtsdatum	03. Mai 1977
Geburtsort	Zwickau
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1983-1991	Polyt. Oberschule „Fritz Heckert“, Fraureuth
1991-1996	Abitur, Gymnasium „A.v.Humboldt“ Werdau

Studium

1997-2002	TU Bergakademie Freiberg Studiengang: “Angewandte Naturwissenschaft“ Vertiefungsfach: Umwelt- und Umweltsystemanalytik Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Otto und Prof. Dr. H. Hermann (Institut für Troposphären- forschung, Leipzig) Thema: “Bestimmung von Metallen in troposphärischen Partikeln und Wolkentröpfchen mit Atom- Absorptionsspektrometrie”
Juni 2002	Diplom
seit Juli 2002	Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden Dissertation bei Prof. Dr. R. Kniep

