

**Ludwig-Maximilians-Universität München
Fakultät für Geowissenschaften
Sektion Kristallographie**

**Hochtemperatur-Strukturforschung mittels Beugungsmethoden
an den oxidischen Materialien Mullit und Zirkonia**

Inaugural Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt von
Gerhard Brunauer
aus München**

Tag der Einreichung: 08.03.2004

1. Berichtstatter: Prof. Dr. F. Frey
2. Berichtstatter: Prof. Dr. W. Heckl

Tag der mündlichen Prüfung: 30.06.2004

***Lernen ist eine Tätigkeit, bei der man das Ziel nie erreicht
und zugleich immer befürchten muss, das schon
Erreichte wieder zu verlieren.***

Konfuzius

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in-situ Strukturuntersuchungen mittels Röntgen- und Neutronendiffraktion bis rund 1900K an zwei oxidischen Verbindungen – 3:2-Mullit und Sc_2O_3 -dotiertem Zirkonia – durchgeführt, die von hoher materialwissenschaftlicher Relevanz sind. Mittels Rietveld-Analysen zur Auswertung der gemessenen Reflexprofile konnten folgende neue Erkenntnisse gewonnen werden:

(i) Die Struktur von Mullit ist geprägt durch eine komplexe Fehlordnung, die sich in alternierenden Tetraedern (T/T*) und einem modulierten Untergrund äußert. Zur Strukturanalyse wurden undotierte Sinterproben und dotierte (Cr_2O_3 , Fe_2O_3) Pulverproben untersucht. Bedingt durch die Fehlordnung ändert sich die Struktur temperaturabhängig bei etwa 1000K, in Abhängigkeit von Chemismus und Synthetisierungsmethode. Die Änderungen rühren von der Ausdehnung der AlO_6 -Oktaeder her, die eine dominante Dehnung entlang der b-Achse zeigen und von thermisch bedingten Rotationen der TO_4 -Tetraeder. Große Bindungslängen in den alternativen Tetraedern lassen – im Gegensatz zu den regulären Tetraedern – den Schluss zu, dass keine Silikat-Tetraeder mehr vorliegen. Für die Positionen der O^* -Atome wären Splitlagen ein Lösungsansatz für eine alternative Strukturbeschreibung.

(ii) Bei Temperaturen um 1300K weist Sc_2O_3 -dotiertes Zirkonia mit die höchsten Ionenleitfähigkeitswerte auf. Zu deren Verständnis wurden Strukturanalysen an gealterten und ungealterten Zirkonia-Proben mit jeweils 9, 10 und 11 Mol-% Sc_2O_3 -Dotierungen durchgeführt. Es wurden Temperaturbereiche koexistierender Phasen beobachtet, die sich durch anisotrope Profilverbreiterungen und Asymmetrien manifestieren. Über eine Analyse der Profilformen, in denen sich in Abhängigkeit von der Temperatur die Domänenstruktur widerspiegelt, die mit einer ferroelastischen Phasenumwandlung ($\text{Fm}3\text{m} \leftrightarrow \text{R}-3\text{m}$ für 10% und 11% Sc_2O_3 , und $\text{Fm}3\text{m} \leftrightarrow \text{P}4_2/\text{nmc}$ für 9% Sc_2O_3) einhergeht, wurde das 3-Phasen-Modell entwickelt. Es besteht aus einer rhomboedrischen (bzw. tetragonalen) Hauptphase, einer verzerrten rhomboedrischen (bzw. tetragonalen) Nebenphase und einer kubischen Phase. Dabei wurde die innere Struktur der Domänenwände zwischen zwei benachbarten Zwillingsdomänen über die Nebenphase und die kubische Phase beschrieben. Insgesamt zeigt sich ein sehr komplexes strukturelles Verhalten, das sich nicht einfach mit der Ionenleitfähigkeit korrelieren lässt.

Abkürzungen

•	Leerstelle
A.D.P.	atomic displacement parameter
B2	Röntgenpulverdiffraktometer am HASYLAB, Hamburg
Cr _s	Cr-dotierter Mullit von Prof. H. Schneider, DLR
D2B	Neutronenpulverdiffraktometer am ILL, Grenoble
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
E9	Neutronenpulverdiffraktometer am HMI, Berlin
Fe _s	Fe-dotierter Mullit von Prof. H. Schneider, DLR
fwhm	Halbwertsbreite
HASYLAB	Hamburger Synchrotron Laboratorium
HMI	Hahn-Meitner-Institut (Berlin)
HRPT	Neutronenpulverdiffraktometer am PSI (Villigen, Schweiz)
ILL	Institut Max von Laue – Paul Langevin (Grenoble, Frankreich)
K	kubische Phase (Zirkonia)
KCM	Synthetischer Mullit der Keith Ceramic Materials Ltd.
O	Oktaeder
p.d.f.	probability density function
P _K	Sintermullit von Prof. W. Kriven
P _S	Sintermullit von Prof. H. Schneider, DLR
P _S (D2B h)	Probe P _S gemessen am D2B beim Aufheizen
P _S (D2B k)	Probe P _S gemessen am D2B beim Abkühlen
PSI	Paul-Scherrer-Institut (Villigen, Schweiz)
R	rhomboedrische Phase (Zirkonia)
RT	Raumtemperatur
ScZ	Scandium dotiertes Zirkonia
T	regulärer Tetraeder (Mullit)
T*	alternativer Tetraeder (Mullit)
T	tetragonale Phase (Zirkonia)

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	IX
1. Einleitung	1
2. Strukturuntersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie	2
2.1 Röntgen- und Neutronendiffraktometrie (ein kurzer Vergleich)	2
2.2 Rietveld-Analyse	3
2.3 Temperaturfaktor, Debye-Waller-Faktor, p.d.f.	8
2.4 Spannungen und Teilchengrößeneffekte	10
3. Experimentelles	12
3.1 Röntgendiffraktometrie: Pulverdiffraktometer B2, HASYLAB	12
3.2 Neutronendiffraktometrie	13
3.2.1 Pulverdiffraktometer D2B, ILL	13
3.2.2 Pulverdiffraktometer E9, HMI	14
3.2.3 Pulverdiffraktometer HRPT, PSI	14
3.3 Hochtemperaturmessungen (verwendete Heizöfen)	15
3.3.1 <i>STOE</i> -Ofen (Röntgen)	15
3.3.2 Neutronenstreuofen	16
3.4 Probenpräparation	17
4. Hochtemperatur-Strukturanalysen von 3:2-Mullit	19
4.1 Mullit: Vorkommen, Synthese, Chemismus	19
4.2 Mullit-Struktur	21
4.3 Untersuchte Proben	27
4.4 Auswertungen und Ergebnisse	28
4.4.1 Undotierte Mullit-Proben (P_S , P_K)	34
4.4.2 Cr-dotierter Mullit (Cr_S)	45
4.4.3 Fe-dotierter Mullit (Fe_S)	55

4.4.4	KCM-Mullit (<i>KCM</i>)	57
4.4.5	Diskussion	59
4.5	Schlussfolgerungen und Ausblick	70
5. Hochtemperatur-Strukturanalysen von Sc₂O₃-dotiertem Zirkonia		73
5.1	Einführung	73
5.2	Domänenwand-Modell	79
5.3	Probencharakterisierung	81
5.4	Auswertung und Ergebnisse	82
5.4.1	Zirkonia dotiert mit 11 Mol-% Sc ₂ O ₃	84
5.4.1.1	Ergebnisse: ScZ11u	85
5.4.1.2	Ergebnisse: ScZ11a	92
5.4.1.3	Diskussion	96
5.4.2	Zirkonia dotiert mit 10 Mol-% Sc ₂ O ₃	99
5.4.2.1	Ergebnisse: ScZ10a	100
5.4.2.2	Diskussion	102
5.4.3	Zirkonia dotiert mit 9 Mol-% Sc ₂ O ₃	103
5.4.3.1	Ergebnisse: ScZ9u	104
5.4.3.2	Ergebnisse: ScZ9a	106
5.4.3.3	Diskussion	108
5.5	Schlussfolgerungen	109
	Veröffentlichungen	112
	Literaturverzeichnis	115
Anhang I (Mullit)		123
Anhang II (Zirkonia)		135
	Danksagung	
	Lebenslauf	

Abbildungsverzeichnis

2.3.1	<i>Graphische Darstellung von Fehlordnungsanteilen</i>	9
3.1.1	<i>Schematische Darstellung des B2</i>	12
3.2.1	<i>Schematische Darstellung des D2B [11]</i>	13
3.2.2	<i>Schematische Darstellung des E9 [12]</i>	14
3.2.3	<i>Schematische Darstellung des HRPT [13]</i>	14
3.3.1	<i>Abbildung des STOE-Ofens [14]</i>	15
3.3.2	<i>Abbildung und schematischer Querschnitt eines Neutronenspiegelofens</i>	16
4.1.1	<i>Hochtemperatur-Phasendiagramm im System SiO₂-Al₂O₃ [31]</i>	20
4.2.1	<i>Strukturelle Merkmale von Mullit [nach 17]</i>	22
4.4.1	<i>Zwangsbedingungen für einen undotierten 3:2-Mullit [3]</i>	30
4.4.2	<i>Neutronendiffraktogramme (HRPT) von Probe P_S (a) und Probe Cr_S (b) bei RT</i>	33
4.4.3	<i>Neutronendiffraktogramm (D2B) von Probe P_S bei RT</i>	34
4.4.4	<i>Strukturbild von undotiertem Mullit</i>	34
4.4.5	<i>Temperaturabhängigkeit der Zell-Volumina</i>	35
4.4.6	<i>Ausdehnungskoeffizienten von P_S-D2B(h)</i>	35
4.4.7	<i>Ausdehnungskoeffizienten von P_K-D2B</i>	35
4.4.8	<i>Temperaturabhängigkeit von B_{iso}(Al1)</i>	35
4.4.9	<i>Temperaturabhängigkeit des Lageparameters x(Al2/Si); undotierte Proben</i>	37
4.4.10	<i>Temperaturabhängigkeit des Lageparameters y(Al2/Si); undotierte Proben</i>	37
4.4.11	<i>Temperaturabhängigkeit der Besetzung von Al2; undotierte Proben</i>	37
4.4.12	<i>Temperaturabhängigkeit von B_{iso} (Al2/Al*/Si); undotierte Proben</i>	37
4.4.13	<i>Temperaturabhängigkeit des Lageparameters x(Al*); undotierte Proben</i>	37
4.4.14	<i>Temperaturabhängigkeit des Lageparameters y(Al*); undotierte Proben</i>	37
4.4.15	<i>Temperaturabhängigkeit des Lageparameters x(O1); undotierte Proben</i>	39
4.4.16	<i>Temperaturabhängigkeit des Lageparameters y(O1); undotierte Proben</i>	39
4.4.17	<i>Temperaturabhängigkeit von B_{iso}(O1); undotierte Proben</i>	39
4.4.18	<i>Temperaturabhängigkeit des Lageparameters x(O2); undotierte Proben</i>	39
4.4.19	<i>Temperaturabhängigkeit des Lageparameters y(O2); undotierte Proben</i>	39
4.4.20	<i>Temperaturabhängigkeit von B_{iso}(O2); undotierte Proben</i>	39
4.4.21	<i>Temperaturabhängigkeit der Besetzung von O3; undotierte Proben</i>	40

4.4.22	Temperaturabhängigkeit von $B_{\text{iso}}(\text{O3}/\text{O}^*)$; undotierte Proben	40
4.4.23	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(\text{O}^*)$; undotierte Proben	41
4.4.24	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(\text{O}^*)$; undotierte Proben	41
4.4.25	Röntgendiffraktogramm (B2) von Probe Cr_S bei RT und Neutronendiffraktogramm (HRPT) bei 1223K	45
4.4.26	Temperaturabhängigkeit des Zell-Volumens	46
4.4.27	Ausdehnungskoeffizienten: Cr_S (B2)	46
4.4.28	Ausdehnungskoeffizienten: Cr_S (E9)	46
4.4.29	Strukturbild von Cr-dotiertem Mullit	47
4.4.30	Temperaturabhängigkeit von $B_{\text{iso}}(\text{Al1}/\text{Cr1}/\text{Cr2})$	47
4.4.31	Temperaturabhängigkeit der Besetzung von Cr1	47
4.4.32	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(\text{Al2}/\text{Si})$; Cr-dotierte Proben	49
4.4.33	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(\text{Al2}/\text{Si})$; Cr-dotierte Proben	49
4.4.34	Temperaturabhängigkeit der Besetzung von Al2; Cr-dotierte Proben	49
4.4.35	Temperaturabhängigkeit von $B_{\text{iso}}(\text{Al2}/\text{Al}^*/\text{Si})$; Cr-dotierte Proben	49
4.4.36	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(\text{Al}^*)$; Cr-dotierte Proben	49
4.4.37	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(\text{Al}^*)$; Cr-dotierte Proben	49
4.4.38	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(\text{O1})$; Cr-dotierte Proben	51
4.4.39	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(\text{O1})$; Cr-dotierte Proben	51
4.4.40	Temperaturabhängigkeit von $B_{\text{iso}}(\text{O1})$; Cr-dotierte Proben	51
4.4.41	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(\text{O2})$; Cr-dotierte Proben	51
4.4.42	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(\text{O2})$; Cr-dotierte Proben	51
4.4.43	Temperaturabhängigkeit von $B_{\text{iso}}(\text{O2})$; Cr-dotierte Proben	51
4.4.44	Temperaturabhängigkeit der Besetzung von O3; Cr-dotierte Proben	52
4.4.45	Temperaturabhängigkeit von $B_{\text{iso}}(\text{O3}/\text{O}^*)$; Cr-dotierte Proben	52
4.4.46	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(\text{O}^*)$; Cr-dotierte Proben	53
4.4.47	Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(\text{O}^*)$; Cr-dotierte Proben	53
4.4.48	Neutronendiffraktogramm (D2B) von Probe Fe_S bei RT	55
4.4.49	Neutronendiffraktogramm (D2B) von Probe KCM bei RT	57
4.5.1	Temperaturabhängige Lagenverschiebungen in den untersuchten Mulliten	62
4.5.2	Thermische Ellipsoide von P_S , P_K und Cr_S , jeweils bei RT und $\sim 1750\text{K}$	65
4.5.3	Vergleich des Untergrunds von P_K gemessen am D2B und Cr_S gemessen am HRPT jeweils bei RT und 1773K	69

5.1.1	Phasendiagramm von Sc_2O_3 -dotiertem Zirkoniumdioxid [63]	74
5.1.2	Fluoritstruktur [65]	75
5.1.3	Deformation kubischer Kristalle bei Phasenübergängen [66]	76
5.1.4	Ionenbewegung in einem Gitter [70]	77
5.2.1	Domänenwand-Modell [nach 90]	80
5.4.1	Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ11u bei RT	86
5.4.2	Röntgendiffraktogramme (B2) von ScZ11u bei 773K und 873K	87
5.4.3	Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen (B2) von ScZ11u bei 773, 833 und 853K; Übergang $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}+\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}$	89
5.4.4	Ausschnitte aus dem Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ11u bei 773K	91
5.4.5	Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ11a bei RT Verfeinerung mit Überstrukturzelle R' und rhomboedrischer Zelle R	93
5.4.6	Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ11a bei RT Verfeinerung mit einer rhomboedrischen Zelle und zwei rhomboedrischen Zellen	94
5.4.7	Neutronendiffraktogramm (D2B) von ScZ10a bei 473K	99
5.4.8	Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ10a bei RT	101
5.4.9	Neutronendiffraktogramm (D2B) von ScZ9u bei RT	103
5.4.10	Ausschnitte aus dem Neutronendiffraktogramm (D2B) von ScZ9u bei RT	104
5.4.11	Ausschnitte aus den Neutronendiffraktogrammen (D2B) von ScZ9a bei RT und 1023K	107
5.4.12	Phasendiagramm nach [63], eingetragen sind die Ergebnisse dieser Arbeit	109

Abbildungen im Anhang

I-1	Temperaturabhängigkeiten: Nullpunkt, R_{wp} , χ^2 , Skalenfaktor, Halbwertsbreiten	124
I-2	Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten, undotierte und Cr-dotierte Proben	125
I-3 – I-7	A.D.P.'s von undotiertem und Cr-dotiertem Mullit	126
I-8 – I-15	Bindungslängen von undotiertem und Cr-dotiertem Mullit	129
I-16 – I-27	Bindungswinkel von undotiertem und Cr-dotiertem Mullit	132
II-1 – II-9	Verfeinerte Parameter von ScZ11u und ScZ11a	136
II-10 – II-14	Verfeinerte Parameter von ScZ10a	140
II-15 – II-22	Verfeinerte Parameter von ScZ9u und ScZ9a	141

Tabellenverzeichnis

4.2.1	<i>Verfeinerte Strukturparameter von Mullit nach Balzar et al. [44]</i>	21
4.2.2	<i>Bindungslängen und -winkel für 3:2-Mullit nach Balzar et al. [44]</i>	24
4.4.1	<i>Überblick der Messungen an Mullit</i>	28
4.4.2	<i>Verfeinerte Strukturparameter von Fe-dotiertem Mullit bei RT (D2B)</i>	56
4.4.3	<i>Bindungslängen und -winkel für Fe-dotierten Mullit (RT)</i>	56
4.4.4	<i>Verfeinerte Strukturparameter von KCM-Mullit bei RT (D2B)</i>	58
4.4.5	<i>Bindungslängen und -winkel für KCM-Mullit (RT)</i>	58
4.5.1	<i>Tabellarische Aufstellung der thermischen Expansion (Gitterparameter, Zell-Volumina) von Mullit</i>	60
4.5.2	<i>Überblick über die Änderung der Strukturparameter in Mullit</i>	61
4.5.3	<i>Fehlordnungsanteile in [\AA^2] der isotropen Temperaturfaktoren bei 1750K</i>	64
4.5.4	<i>Überblick über die Bindungslängen [\AA] von P_S, P_K und Cr_S bei RT und deren maximale Änderung im Temperaturverlauf</i>	68
4.5.5	<i>Überblick über die Bindungswinkel [$^\circ$] von P_S, P_K und Cr_S bei RT und deren maximale Änderung im Temperaturverlauf</i>	68
5.4.1	<i>Überblick der Messungen an Zirkonia</i>	82
5.4.2	<i>Ergebnisse der Messungen an ScZ11u bei RT und 873K</i>	88
5.4.3	<i>Ergebnisse der Messungen an ScZ11a bei RT und 973K</i>	92
5.4.4	<i>Ergebnisse der Messungen an ScZ10 am D2B und B2 bei RT und 873K</i>	100
5.4.5	<i>Ergebnisse der Messungen an ScZ9u am B2 und D2B bei RT und 1273K bzw. 873K</i>	105
5.4.6	<i>Ergebnisse der Messungen an ScZ9a am B2 und D2B bei RT und 1273K</i>	106

1. Einleitung

Mullit ($\text{Al}_2\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ mit x = Sauerstoffleerstellen pro Elementarzelle) ist kristalliner Hauptbestandteil vieler traditioneller keramischer Materialien (z.B. von Porzellan), findet aber außerdem wegen seiner hervorragenden thermomechanischen Eigenschaften auch technische Anwendung in Hochleistungskeramiken unter Hochtemperaturbedingungen. Um das Hochtemperaturverhalten von Mullit zu verstehen, wurden an Hand von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten die Struktureigenschaften unter diesen hohen Temperaturen analysiert und bestimmt.

Konkreter Anlass für diesen Teil der Arbeit war dabei eine Dissertation von Margalit [1] bzw. eine Veröffentlichung von Schneider *et al.* [2], in denen aus Röntgenbeugungsdaten auf mögliche Anomalien im thermischen Ausdehnungsverhalten geschlossen wurde. Die vorliegende Arbeit baut dabei auf erste Ergebnisse einer Diplomarbeit des Verfassers auf [3].

Zirkoniumdioxid (ZrO_2) ist durch seine hervorragende Sauerstoffionen-Leitfähigkeit eine gefragte Keramik im Bezug auf technische Einsatzmöglichkeiten im Hochtemperaturbereich. Im Speziellen ist das mit Scandium dotierte Zirkonia $x(\text{Sc}_2\text{O}_3) \cdot (1-x)(\text{ZrO}_2)$ von hoher Relevanz (z.B. für die Brennstoffzelle). Allerdings treten bei diesem Material Alterungsprozesse auf, bei denen die Leitfähigkeit der Sauerstoffionen abnimmt, so dass es sich bisher nicht durchsetzen konnte. Die zunehmende Diskussion um den Einsatz von Brennstoffzellen – die neben der großen technischen Bedeutung auch von wesentlicher wirtschaftlicher und ökologischer Bedeutung sind – bietet daher einen Ansatzpunkt zur Klärung der bestehenden Alterungsprozesse. Abhängig von Gehalt der Dotierung, Temperatur und Alterung, treten unterschiedliche Strukturen und Phasenzusammensetzungen in Zirkonia auf.

In einer vorausgehenden Diplomarbeit von Göbel [4] wurden erste Lösungsversuche angestrengt, an die in dieser Arbeit angeknüpft wird. Dazu wurden temperaturabhängige Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente zur Bestimmung der Struktur und Phasenverteilung in Proben mit einer hohen Ionenleitfähigkeit durchgeführt.

2. Strukturuntersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie ist eine eminent wichtige Methode, deren Grundlagen in einschlägigen Lehrbüchern zu finden sind. Im Folgenden sollen daher nur einige für diese Arbeit wichtige Aspekte zusammengestellt werden.

2.1 Röntgen- und Neutronendiffraktometrie (ein kurzer Vergleich)

In dieser Arbeit sollten Strukturuntersuchungen bei Temperaturen bis zu 1870K unter realen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden. Zur Wahl stehen dazu die Röntgen- und Neutronenbeugung. Für diese Arbeit wurden Beugungsexperimente mit beiden Methoden durchgeführt. Auf die zur Untersuchung der hier beschriebenen Proben genutzten Instrumente wird unter *Kapitel 3* näher eingegangen. Der Vorteil von Röntgendiffraktometrie – insbesondere unter Verwendung eines Multidetektors – liegt in deutlich kürzeren Messzeiten, ohne die die Vielzahl von Messpunkten zur Charakterisierung von Phasenübergängen (Zirkonia) nur schwer zu realisieren gewesen wäre.

Der entscheidende Unterschied zwischen Röntgen- und Neutronenbeugung beruht darauf, dass bei der Röntgenstreuung Wechselwirkungen mit den Elektronen der Atomhülle stattfinden, wohingegen Neutronenstrahlung mit den Atomkernen wechselwirkt. So sind in Mullit die Si- und Al-Ionen wegen ihrer fast gleichen Anzahl von Elektronen mittels Röntgenbeugung kaum zu unterscheiden und Sauerstoff weist nur ein sehr schwaches Röntgenstreuvermögen auf (Atomformfaktor!). Entscheidend ist ein Vorteil, den die Neutronenbeugung in diesem Fall bietet, nämlich Reflexprofile auch bei sehr hohen Streuvektoren zu messen. Dies ist für die Auswertung der Temperaturfaktoren, die entscheidende Informationen beinhalten, wichtig. Auch lassen sich die dynamischen und statischen Fehlordnungsanteile (*Abb. 2.3.1*) bei der Neutronenstreuung gut unterscheiden, da die Neutronen im Kristall Energieänderungen erfahren, die im Vergleich zur Energie der Neutronen relativ groß sind und sich dadurch detektieren lassen. Weitere Vorteile von Neutronenbeugung sind die Möglichkeit größere Proben zu untersuchen, um damit z.B. Texturen zu erkennen und die Einsatzmöglichkeit eines Ofens: Fremdreﬂexe durch die Ofenmaterialien werden weitgehend vermieden (siehe *Kapitel 3.3.2*) und das hohe Durchdringungsvermögen der Neutronen bedingt keine wesentlichen Intensitätsverluste.

2.2 Rietveld-Analyse

Zur Auswertung der Messungen wurde das Programm FullProf [5] verwendet, das auf dem Rietveld-Verfahren [6] beruht. Die Anpassung der gemessenen Pulverdiagramme erfolgte im Falle der Mullit-Proben mittels Pseudo-Voigt-Funktionen, wobei sowohl ein Gauß-, als auch ein Lorentzanteil bestimmt werden kann. Die Daten des Zirkonia-Probenmaterials wurden mittels einer Funktion von Thompson, Cox und Hastings [7], einer modifizierten pseudo-Voigt-Funktion analysiert. Diese Funktion erlaubt es Spannungsanteile und Teilchengrößeneffekte für Gauß und Lorentz zu bestimmen (*siehe Kapitel 2.3*).

Die zu verfeinernden Parameter lassen sich in zwei Kategorien einordnen. Zum einen, die Gruppe der instrumentellen Parameter:

- $2Q$ - Nullpunkt
- Halbwertsbreiten bestimmende Parameter U, V, W
- Asymmetrieparameter P
- Untergrundparameter
- Profilparameter

Die zweite Gruppe bilden die strukturellen Parameter:

- Skalenfaktor
- Gitterkonstanten $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
- Atomkoordinaten x, y, z aller Atome
- an-/isotropen A.D.P.'s (β_{ij} und B_i)
- Besetzung n_i aller Atome

Das Programm FullProf nutzt das Rietveld-Verfahren zur Strukturverfeinerung durch Anpassung von Reflexprofilen an gemessene Intensitäten. Dies setzt die Kenntnis der Auflösungsfunktion voraus, die für eine Anpassung von überlagerten Reflexen notwendig ist. Für ein Zwei-Achsen-Diffraktometer kann die Halbwertsbreite $fwhm$ eines Bragg-Reflexes als eine Funktion des Winkels Q und der Parameter U, V, W errechnet werden aus

$$fwhm^2 = U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W. \quad (2.2.1)$$

Mit Hilfe der Methode kleinster Quadrate (*least-squares*) lassen sich die berechneten Intensitäten $y_i(calc)$ an die beobachteten Intensitäten $y_i(obs)$ anpassen. Dabei wird der Untergrund $y_i(back)$ abgezogen. $y_i(back)$ beinhaltet dabei u.a. den Störuntergrund, inkohärente und evtl. auch diffuse Streuanteile. Die gewichtete Summe der Quadrate der Abweichung χ^2 wird nun über alle Messpunkte i minimalisiert:

$$c^2 = \sum w_i (y_i(obs) - y_i(back) - s y_i(calc))^2 \quad (2.2.2)$$

Der Wichtungsfaktor $w_i = 1/(y_i(obs) + y_i(back))$ ergibt sich aus der Unsicherheit des Messpunktes (Statistik). s ist ein Skalierungsfaktor. Die Anpassung erfolgt durch Variation der instrumentellen und strukturellen Parameter. Die an der Stelle i berechnete Intensität $y_i(calc)$ ergibt sich aus der Summe der Intensitäten I_k des Reflexes k mit der Profildfunktion G (Gauß):

$$y_i(calc) = \sum_k I_k G(2\Theta_i - 2\Theta_k) \quad (2.2.3)$$

mit

$$I_k = c_k \cdot I_0 \cdot H_k \cdot P_k \cdot L_k \cdot A_k \cdot E_k \cdot T_k \cdot |F_k|^2 \quad (2.2.4)$$

wobei

c_k : Skalenfaktor,

I_0 : Primärstrahlintensität,

H_k : Flächenhäufigkeitsfaktor,

P_k : Polarisationsfaktor,

L_k : Lorentz-Faktor,

A_k : Absorptionsfaktor,

E_k : Extinktionsfaktor,

T_k : Temperaturfaktor und

F_k : Strukturfaktor.

Nach Rietveld kann jeder k -te Bragg-Reflex an der Position Q_i durch einen Wert y_i einer Gaußkurve beschrieben werden, sofern keine durch Teilchengrößeneffekte oder Spannungen verursachten Linienverbreiterungen auftreten:

$$G(2\Theta_i - 2\Theta_k) = \frac{2}{fwhm} \sqrt{\frac{\ln 2}{\mathbf{p}}} \exp\left(\frac{-4 \ln 2 (2\Theta_i - 2\Theta_k)^2}{fwhm^2}\right) \quad (2.2.5)$$

Zur Beschreibung von Linienverbreiterungen stehen erweiterte Funktionen zur Verfügung.

Für die pseudo-Voigt-Funktion gilt

$$pV = \mathbf{h}L + (1 - \mathbf{h})G, \quad (2.2.6)$$

wobei $\mathbf{h} = A + B(2Q)$ das Mischungsverhältnis von Gauß- und Lorentzanteil angibt. A und B sind dabei freie Parameter beim Verfeinerungsprozess.

Für den Lorentzanteil der pseudo-Voigt-Funktion gilt:

$$L(2\Theta_i - 2\Theta_k) = \frac{2}{\mathbf{p} \cdot fwhm} \left/ \left\{ 1 + \frac{4}{fwhm^2} (2\Theta_i - 2\Theta_k)^2 \right\} \right. \quad (2.2.7)$$

Im Fall der Funktion von Thompson-Cox-Hastings wird *Gleichung 2.2.1* modifiziert:

$$fwhm_G^2 = (U_i + U_G^2) \tan^2 \Theta + V_i \tan \Theta + W_i + Y_G / \cos^2 \Theta \quad (2.2.8)$$

$$fwhm_L = U_L \tan \Theta + (Y_i + Y_L) / \cos \Theta, \quad (2.2.9)$$

wobei U_i , V_i , W_i und Y_i die instrumentelle Auflösung beschreiben, und U_G/U_L und Y_G/Y_L die isotropen Gauß und Lorentzanteile von Spannung [%] und Teilchengröße [Å] angeben:

$$\mathbf{e}_G = (\mathbf{p} / 1.8) \sqrt{U_G^2} \quad (2.2.10)$$

$$\mathbf{e}_L = (\mathbf{p} / 1.8) U_L \quad (2.2.11)$$

$$L_G = (180 / \mathbf{p}) \mathbf{I} / \sqrt{Y_G} \quad (2.2.12)$$

$$L_L = (180 / \mathbf{p}) \mathbf{I} / Y_L. \quad (2.2.13)$$

Da es bei kleinen Beugungswinkeln ($2\Theta \leq 40^\circ$) zu Asymmetrien P der Reflexe kommen kann („Besen-Effekt“), werden die Reflexprofile durch folgenden Faktor von Berar und Baldinozzi (in [5]) korrigiert, der aus vier unabhängigen Parametern zusammengesetzt ist, wobei hier hauptsächlich die ersten beiden wichtig sind:

$$\left(1 + \frac{P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z)}{\tan \Theta} + \frac{P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z)}{\tan 2\Theta}\right), \quad (2.2.14)$$

wobei

$$z = (2\Theta_i - 2\Theta_0) / fwhm \quad (2.2.15)$$

$$F_a(z) = 2z \cdot \exp(-z^2) \quad (2.2.16)$$

und

$$F_b(z) = 2(2z^2 - 3) \cdot F_a(z). \quad (2.2.17)$$

Bei der Neutronenstreuung hat der Strukturfaktor (vgl. Gleichung 2.2.4) des k -ten Reflexes mit den Miller-Indizes (h_1, h_2, h_3) folgende Form:

$$y_{i,k} = F(h_1 h_2 h_3) = \sum_i b_i n_i \exp(-W_{i,k}) \cdot \exp(2\pi i(h_1 x_i + h_2 y_i + h_3 z_i)) \quad (2.2.18)$$

mit

i : Nummer eines Atoms in der Elementarzelle,

b_i : Streulänge des i -ten Atoms;

(b_i wird bei Röntgenstreuung durch den Atomformfaktor f_i ersetzt),

n_i : Besetzungsfaktor des i -ten Atoms (zur Beschreibung möglicher Fehlorderungen),

$\exp(-W_{i,k})$: Debye-Waller-Faktor des i -ten Atoms beim k -ten Reflex und

x_i, y_i, z_i : Lagekoordinaten des i -ten Atoms.

Eine Aussage über die Qualität der gesamten Anpassung liefert der R -Faktor, der bei der Verfeinerung minimalisiert wird. Der gewichtete (*weighted*) Profil- R -Faktor R_{wp} berechnet sich an jedem Punkt $2Q_i$ als Summe über alle Messpunkte:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}}. \quad (2.2.19)$$

Der erwartete (*expected*) Profil- R -Faktor R_{exp} errechnet sich aus der Zählstatistik, der Zahl der Messpunkte N , der Zahl der verfeinerten freien Parameter P und der Anzahl der Zwangsbedingungen C . R_{exp} gibt den für R_{wp} bestmöglichen zu erwartenden Wert an.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P - C}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}}. \quad (2.2.20)$$

Aus dem Quotienten von R_{wp} und R_{exp} erhält man den sog. GOF (*goodness of fit*), der als Maß für die Qualität der Verfeinerung anzusehen ist. Ab einem Wert von kleiner als 2 kann man von einer guten Anpassung sprechen, wobei darauf zu achten ist, dass in diesem Wert auch die Messstatistik berücksichtigt wird, was bei einer gleich guten Anpassung zweier Messungen zu einem schlechteren GOF bei der Messung mit höheren Intensitäten führt.

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.2.21)$$

2.3 Temperaturfaktor, Debye-Waller-Faktor, p.d.f.

Der Debye-Waller-Faktor (siehe z.B. [8]) berücksichtigt die Einflüsse auf die Bragg-Intensitäten durch thermisch bedingte Schwingungen oder durch statische Verschiebungen. Im einfachsten Fall (Modell) kann der Einfluss durch thermisch bedingte Schwingungen mittels eines harmonischen Temperaturfaktors T_i beschrieben werden. Bezogen auf den Realraum bedeutet dies eine gauß'sche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten um die Schwerpunktlagen der Atome, wobei die A.D.P.'s (*atomic displacement parameters*) die mittlere quadratische Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage $\langle \bar{u}^2 \rangle$ angibt. Für den isotropen Fall (kugelförmige Aufenthaltswahrscheinlichkeit) gilt für den Debye-Waller-Faktor:

$$T_{iso} = \exp\left(-B_{iso} \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.3.1)$$

mit

$$B_{iso} = 8\pi^2 \langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = \text{isotroper A.D.P.} \quad (2.3.2)$$

Bei anisotropen Bedingungen (Beschreibung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit mittels einer Ellipse) lautet der Debye-Waller-Faktor:

$$T_{aniso} = \exp\left(-(\mathbf{b}_{11}h_1^2 + \mathbf{b}_{22}h_2^2 + \mathbf{b}_{33}h_3^2 + 2\mathbf{b}_{12}h_1h_2 + 2\mathbf{b}_{23}h_2h_3 + 2\mathbf{b}_{31}h_3h_1)\right) \quad (2.3.3)$$

mit den A.D.P.'s \mathbf{b}_{ij}

$$\mathbf{b}_{11} = 2\pi^2 U_{11} a^{*2} \text{ u.s.w.,} \quad (2.3.4)$$

wobei die U_{ii} dem mittleren Auslenkungsquadrat längs der kristallographischen Achsen entsprechen und U_{ij} ($i \neq j$) die Orientierung der Schwingungsellipsoide angeben.

Verlaufen die Werte für die $\langle \bar{u} \rangle$ bei einer Extrapolation gegen 0K nicht durch den Ursprung, sondern, wie in der folgenden Graphik dargestellt, durch einen Punkt i , so weist ein endlicher Wert auf einen statischen Fehlordnungsanteil hin.

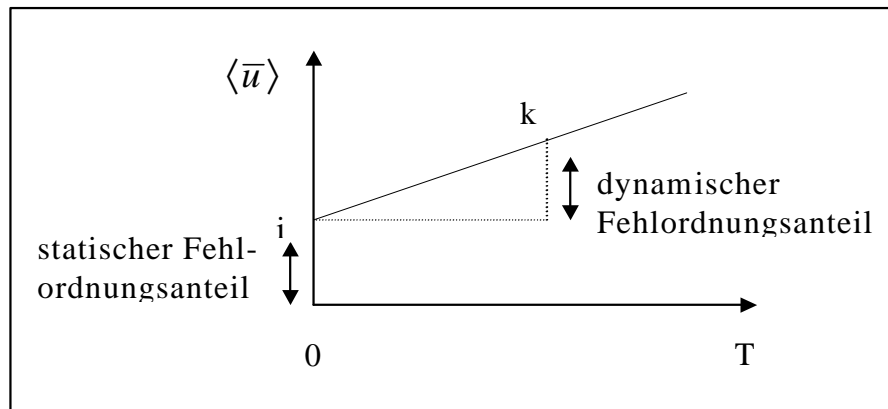


Abb. 2.3.1: Graphische Darstellung von Fehlordnungsanteilen

Atome befinden sich nie in ihrer Ruhelage, sondern schwingen temperaturabhängig um ihre Schwerpunktlage. Daher gibt man die Dichte der Wahrscheinlichkeit des Aufenthaltsortes (sog. „probability density function“, *p.d.f.*) an, die sich als Fourier-Transformation des Temperaturfaktors errechnet und eine durchschnittliche Verteilung eines Atoms um seine Schwerpunktlage angibt, wobei über Zeit und Raum gemittelt wird [8, 9]. Die Funktion der *p.d.f.* ergibt sich im isotropen Fall aus:

$$p.d.f._{iso} = (2\mathbf{p}\langle u^2 \rangle)^{-3/2} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{u^2}{\langle u^2 \rangle}\right). \quad (2.3.5)$$

Hier im anisotropen Fall:

$$p.d.f._{aniso} = \sqrt{\frac{\det P}{(2\mathbf{p})^3}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} P_{ij} u_i u_j\right). \quad (2.3.6)$$

Treten sehr große thermische Schwingungen oder große statische Auslenkungen auf, so lassen sich diese durch anharmonische A.D.P.'s bzw. durch Splitpositionen beschreiben.

2.4 Spannungen und Teilchengrößeneffekte

Die Beugung an Pulverkörnern bedingt häufig anomale Reflex-Profile. Im einfachsten Fall versucht man die verursachten Effekte durch Spannungen und Teilchengrößen zu beschreiben. Beide bewirken eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe mit zunehmendem Streuwinkel, was als Funktion von hkl zuzüglich einiger Parameter dargestellt werden kann. Diese sind von dem verwendeten Modell abhängig.

Üblicherweise beschreibt man die durch Spannungen verursachten Reflexverbreiterungen RV durch:

$$RV(\text{Spannung}) = e \tan(\varrho). \quad (2.4.1)$$

Die Abhängigkeit der Reflexbreite von den Teilchengrößen beschreibt die Scherrer-Formel:

$$RV(\text{Teilchengröße}) = c/\cos(\varrho). \quad (2.4.2)$$

Das Programm FullProf bietet die Möglichkeit mit Hilfe der Thompson-Cox-Hastings-Funktion [7], einer modifizierten pseudo-Voigt-Funktion, sowohl den isotropen Gaußanteil, als auch den Lorentzanteil vorhandener Spannungen und Teilchengrößen zu bestimmen. Die Halbwertsbreite der Anteile von Gauß und Lorentz dieser Funktion ergibt sich aus

$$fwhm_G^2 = (U_i + U_G^2) \tan^2 Q + V_i \tan Q + W_i + Y_G/\cos^2 Q \quad (2.4.3)$$

und

$$fwhm_L = U_L \tan Q + (Y_i + Y_L)/\cos Q. \quad (2.4.4)$$

U_i , V_i , W_i und Y_i geben dabei die instrumentelle Auflösung an, U_G/U_L und Y_G/Y_L stehen für die isotropen Parameter, welche die Gauß- bzw. Lorentzanteile von Spannungen und Teilchengrößen beschreiben. Ein Anstieg der Halbwertsbreiten (Parameter U) deutet auf ein Vorhandensein von Spannungen hin. Der berechnete Wert $U-U_i$ gibt die isotrope Verbreiterung wieder. Der Parameter Y_G steht für den isotropen Teilchengrößeneffekt.

Der Gaußanteil am Spannungseffekt in [%] lässt sich berechnen aus

$$\mathbf{e}_G = (\mathbf{p}/1.8) \sqrt{U_G^2} , \quad (2.4.5)$$

$$\mathbf{e}_L = (\mathbf{p}/1.8) U_L . \quad (2.4.6)$$

Der Teilchengrößeneffekt in [Å] stellt sich dar durch

$$L_G = (180/\mathbf{p}) \mathbf{I} / \sqrt{Y_G} , \quad (2.4.7)$$

$$L_L = (180/\mathbf{p}) \mathbf{I} / Y_L . \quad (2.4.8)$$

Näheres zu diesem Themengebiet unter *Kapitel 5.2*.

3. Experimentelles

3.1 Röntgendiffraktometrie¹: Pulverdiffraktometer B2, HASYLAB

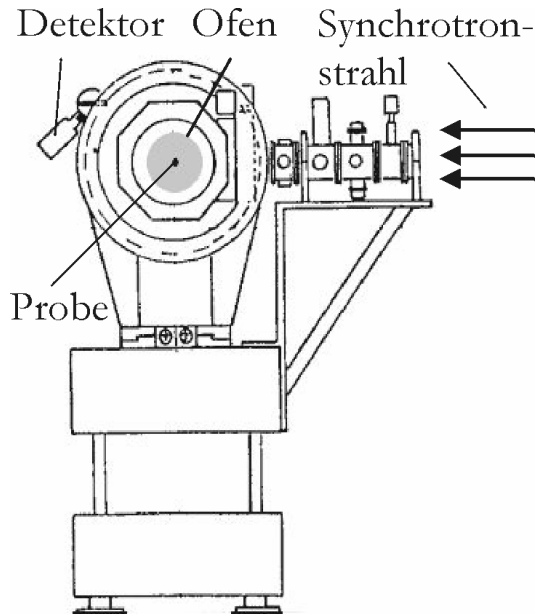


Abb. 3.1.1: Schematische Darstellung des B2

Das Röntgenpulverdiffraktometer B2 (Abb. 3.1.1) am Hamburger HASYLAB, ist ein hochauflösendes 3-Achsen-Röntgendiffraktometer mit einer maximalen Winkelauflösung von 0.001° und einem Messbereich von $-30^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$. Die Messungen wurden im Debye-Scherrer Modus durchgeführt, unter Verwendung eines Ge(111)-Doppel-Monochromators, der monochromatische Photonen aus dem weißen Strahl filtert. Die Proben befanden sich dabei in Quarzglaskapillaren und waren mit Diamantpulver verdünnt, um die Absorption zu verringern. Die Wellenlänge wurde durch die Reflexpositionen eines Standards (z.B. Si-NBS(640b)) bestimmt. Näheres zu diesem Instrument findet man unter [10].

¹ Im Rahmen von weiteren Messungen an Cristobalit, Pigeonit, Augit und Enstatit wurden Experimente an den Röntgeneinkristalldiffraktometern D3 und F1 (HASYLAB, Hamburg) durchgeführt, auf die allerdings im Zusammenhang mit dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll (DFG -SPP- Bo1199/1-2).

3.2 Neutronendiffraktometrie²

3.2.1 Pulverdiffraktometer D2B, ILL

Das Neutronendiffraktometer D2B am ILL (Grenoble) (Abb. 3.2.1) ist ein hochauflösendes 2-Achsen-Diffraktometer mit einem Messbereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 165^\circ$ und einem hohen Neutronenfluss am Probenort. Die Besonderheit dieses Gerätes ist eine über den gesamten Bereich von 2θ hinweg kaum abnehmende Auflösung, was auf dem hohen Monochromatorwinkel (Ge(115)) von 135° beruht. Es wird ein Multidetektor benutzt, der aus 64 ^3He -Zählrohren zusammengesetzt ist, die jeweils um 2.5° gegeneinander versetzt sind, und einen Winkelbereich von 160° abdecken [11].

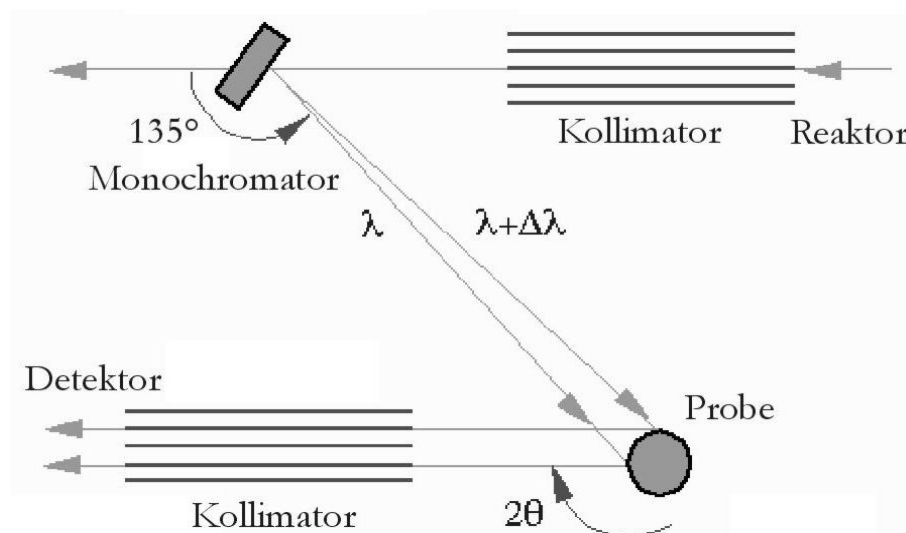
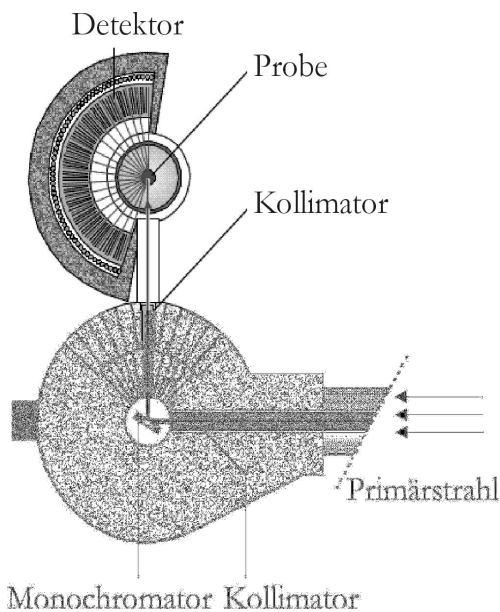


Abb. 3.2.1: Schematische Darstellung des D2B [11]

² Weitere Messungen wurden an Perowskiten am Neutronendiffraktometer D20 (ILL, Grenoble) durchgeführt, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit jedoch nicht näher erörtert werden sollen (DFG -SPP- Bo1199/1-2).

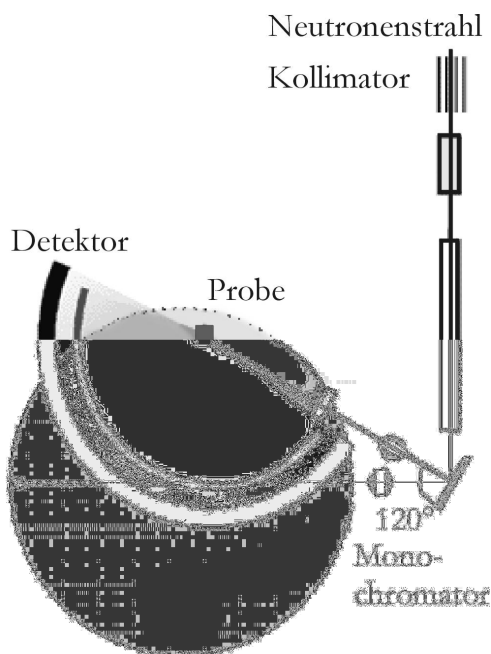
3.2.2 Pulverdiffraktometer E9, HMI



Das Pulverdiffraktometer E9 des HMI, Berlin (Abb. 3.2.2), ist ebenfalls ein hochauflösendes Gerät, dessen Multidetektor aus 64 ^3He -Zählrohren besteht und einen Winkelbereich von 160° abdeckt. Der maximale Messbereich liegt bei $0 \leq 2\theta \leq 155^\circ$ [12]. Gemessen wurde mit einem Ge(511)-Monochromator und einer Wellenlänge von 1.79\AA .

Abb. 3.2.2: Schematische Darstellung des E9 [12]

3.2.3 Pulverdiffraktometer HRPT, PSI



Mit dem HRPT des PSI, Villigen (Abb. 3.2.3), steht ein hochauflösendes Pulverdiffraktometer für thermische Neutronen zur Verfügung, dessen Aufbau ebenfalls dem D2B ähnlich ist, und das einen Winkelbereich von 160° abdeckt [13].

Abb. 3.2.3: Schematische Darstellung des HRPT [13]

3.3 Hochtemperaturmessungen (verwendete Heizöfen)

3.3.1 *STOE*-Ofen (Röntgen)

Bei den Experimenten am B2 (HASYLAB) wurde ein Röntgenofen der Firma *STOE* verwendet (Abb. 3.3.1), der standardisiert mit einem Graphit-Heizelement ausgestattet ist. Damit lässt sich eine in der Mitte des Ofens rotierende Quarzglaskapillare mit der jeweiligen Probe bis auf ca. 1250K erhitzen. Der sog. *STOE*-Ofen hat eine Temperaturbeständigkeit von 0.2K, die absolute Temperaturanzeige wurde durch ein vorausgehendes Eich-Experiment mit NaCl-Kristallen bestimmt und hatte eine Genauigkeit von ± 5 K.



Abb. 3.3.1: Abbildung des *STOE*-Ofens [14]

3.3.2 Neutronenstreuofen

Bei den Neutronenbeugungs-Heizexperimenten wurde ein Spiegelofen verwendet (Abb. 3.3.2). Der Ofen besteht aus zwei sich „überlappenden“ coaxialen Aluminium-Rotationsellipsoiden, in deren Foci je eine Halogenlampe montiert ist. Im „anderen Brennpunkt“, der durch Überlagerung der beiden Ellipsoide entsteht, kann eine Probe angebracht werden, die auf eine maximale Temperatur von 2300K geheizt werden kann [15]. Die Probengröße wird limitiert durch die Ausdehnung der Heizwendeln bestimmt (maximale Höhe von 10 mm, Durchmesser maximal 6 mm). Die Temperaturschwankungen liegen dabei innerhalb von ± 5 Grad konstant, der Temperaturgradient liegt bei ca. ± 20 Grad. Um etwaige Streubeiträge des Ofenmaterials – z.B. durch Aluminium – zu vermeiden, werden Sekundär-Kollimatoren (vor den Detektoren) eingesetzt.

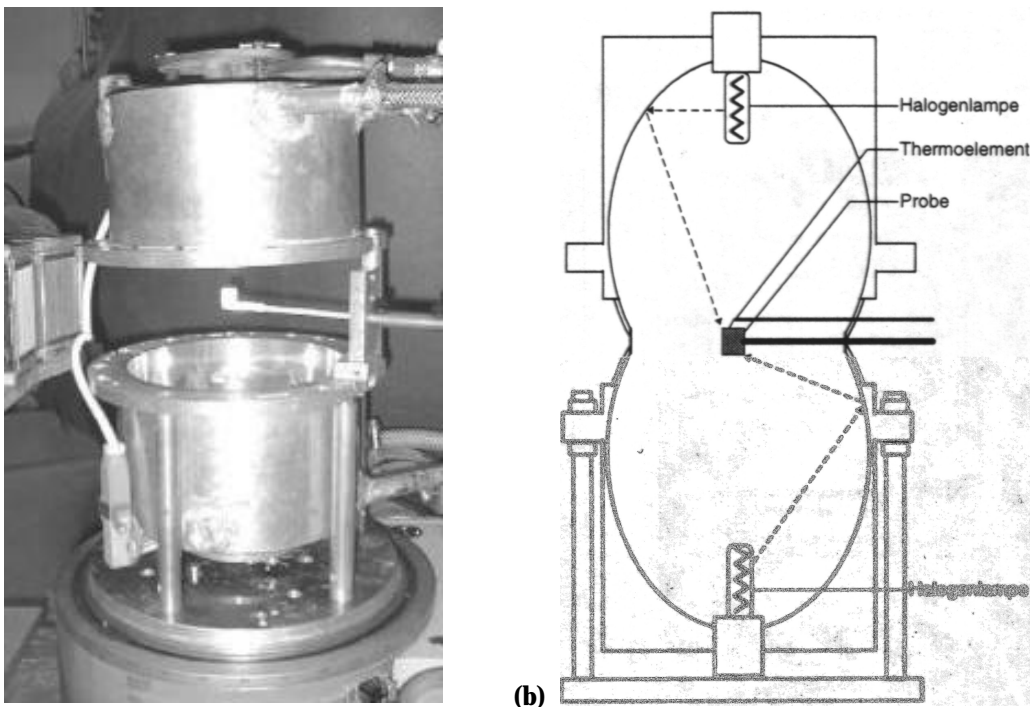


Abb. 3.3.2: Abbildung und schematischer Querschnitt eines Neutronenspiegelofens ((b) aus [16])

3.4 Probenpräparation

Für die Versuche am Synchrotron wurden die Proben (*vgl. Kapitel 4.2 und 5.2*) wie folgt präpariert: Im Falle des Zirkonia wurde – zur Verringerung der Absorption – fein gemörstertes Pulver jeweils mit einem Anteil von etwa 80% Diamantpulver vermischt und in Quarzglas-kapillaren (Durchmesser: 0.3 mm) eingefüllt. Im Fall von Mullit war eine Zugabe von Diamantpulver nicht notwendig.

Bei den Neutronenbeugungsexperimenten wurden sowohl die Zirkonia-, als auch die Mullit-Proben auf die gleiche Art für die Versuchsdurchführung vorbereitet: Die Probe wurde in einen Pt-Tiegel (Höhe: 10mm, Durchmesser: 6mm) gegeben, der seinerseits an ein Degussit-Rohr (Al_2O_3) montiert wurde. Damit konnte der Tiegel mit der Probe in das Zentrum des Ofens gebracht werden. An die Probe wurde ein Thermoelement herangeführt, um die Temperatur möglichst genau zu bestimmen. Zugleich können die automatisch mitgemessenen Pt-Reflexe als Referenz für die Temperaturbestimmung herangezogen werden. Um Fremdrelexe des Degussit-Rohres zu vermeiden wurde dieses komplett mit einer Mischung aus Hochtemperaturkleber und Gadolinium-Oxid bestrichen (Gd-Oxid ist ein sehr starker Neutronenabsorber).

4. Hochtemperatur-Strukturanalysen von 3:2-Mullit

4.1 Mullit: Vorkommen, Synthese, Chemismus

Neben den polymorphen Al_2SiO_5 -Modifikationen Disthen, Andalusit und Sillimanit existiert im System $m \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - n \cdot \text{SiO}_2$ nur Mullit, der neben den Endgliedern als einzig stabile Phase – bei hohen Temperaturen und Atmosphärendruck – gilt [17].

Namensgebend für Mullit ist die *Isle of Mull* in Schottland. Dort tritt es in hochgradig kontakt-metamorph überprägten Tonsandsteinen [18, 19] auf, die durch Erhitzen von Tonmineralen durch Vulkanismus [20] entstanden sind. Natürliche Vorkommen von Mullit sind äußerst selten und wirtschaftlich unbedeutend, wohingegen synthetisch produzierter Mullit in der keramischen Industrie breite Anwendung findet. Als kristalliner Hauptbestandteil vieler traditioneller Gebrauchskeramiken, wie z.B. Porzellan, findet Mullit seit langem Anwendung. Seinen ausgezeichneten mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften aber hat Mullit erst in den letzten Jahren seinen Einsatz neben hochfeuerfesten Werkstoffen, auch in Hochleistungskeramiken zu verdanken. So zeichnen Mullit geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten, niedrige Wärmeleitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante, hervorragende Kriech- und Oxydationsbeständigkeit, sowie hohe chemische Resistenz und hohe mechanische Belastbarkeit aus. Mullit wird – nicht zuletzt auf Grund des wachsenden Bedarfs an nichtmetallischen Werkstoffen – u. a. als keramisches Substrat im Multilayer-Packaging für mikroelektronische Bauteile [21], für optische Materialien, wie z.B. als potentielles Fenstermaterial im Bereich der russischen Raumstation MIR [22], oder als Matrixmaterial in keramischen Verbundwerkstoffen eingesetzt [23].

Mullit ist von seiner chemischen Zusammensetzung her ein Mischoxid aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Sillimanit (Al_2SiO_5). Seine nichtstöchiometrische Sauerstoffdefizitstruktur [24] kann durch die Formel $\text{Al}_2\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ beschrieben werden, wobei x die Anzahl der Sauerstofflückenstellen pro Elementarzelle angibt. Nach Saalfeld [25], Burnham [26] und Perotta [27] kommen alle Werte zwischen $x=0$ (50 Mol-% Al_2O_3 , Sillimanit) und $x=1$ (100 Mol-% Al_2O_3 , Iota- Al_2O_3) für einen Mullit in Frage. Die Synthetisierung stellte sich aber als schwierig heraus, so dass zunächst nur Werte zwischen ~ 0.20 und ~ 0.60 [28] angenommen wurden. Erst in den 90er Jahren ist es gelungen Mullit bis $x \sim 0.60$ [29], dann bis $x=0.90$ [30] herzustellen (vgl. Abb. 4.1.1). Mullite im Bereich ab $x=0.25$ werden als stöchiometrischer Mullit, diejenigen im Bereich ab $x=0.40$ als chemischer Mullit bezeichnet.

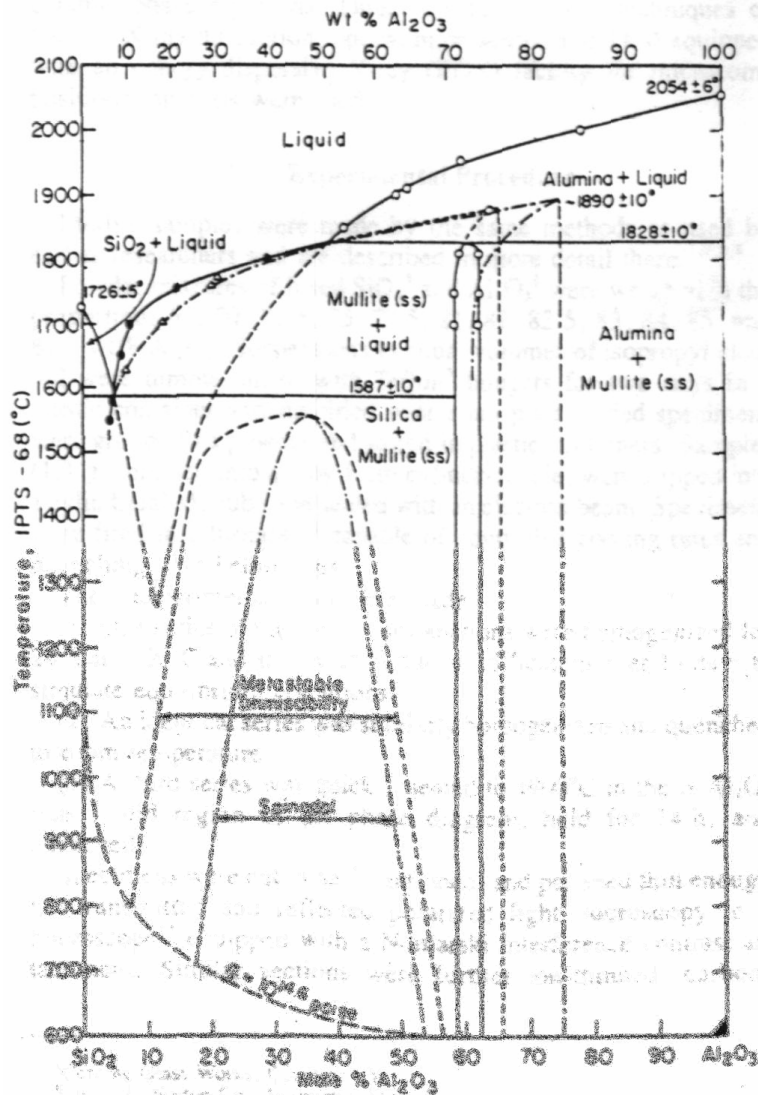


Abb. 4.1.1: Hochtemperatur-Phasendiagramm des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [31]

Grundsätzlich unterscheidet man 2 Typen von Mulliten:

- (i) Als Zersetzungsprodukt von Tonmineralen, Disthen, Andalusit und Sillimanit, oder durch Festkörperreaktion von Oxiden entsteht Typ-I von Mullit, der sog. Sintermullit, mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ -Verhältnis von 3:2. Diese Art von Mullit wurde erstmals durch Durovic und Fejdi 1976 [32] synthetisiert.
- (ii) Beim Ziehen aus der Schmelze entsteht Typ-II von Mullit. Dieser ist aluminiumreicher als der Sintermullit, und hat ein $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ -Verhältnis 2:1.

Verschiedene Herstellungsverfahren sind in [3, 23, 29, 33-36] beschrieben.

4.2 Mullit-Struktur

Über die Kristallstruktur von Mullit wurde schon früh durch Sadanaga [37] berichtet, woraufhin diverse Veröffentlichungen zu diesem Thema folgten von Burnham [38], Durovic [39, 40], Saalfeld und Guse [41], und Angel *et al.* [42, 43]. Einkristallstrukturanalysen ergaben für unterschiedlich zusammengesetzte Mullite das gleiche Strukturmodell (*vgl. Abb. 4.2.1*).

Mullit kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbam* und hat die Gitterkonstanten $a=7.57\text{\AA}$, $b=7.68\text{\AA}$ und $c=2.88\text{\AA}$. Seine Struktur besteht aus parallel zur *c*-Achse kantenverknüpften AlO_6 -Oktaedern, ihrerseits verknüpft durch $(\text{Al}/\text{Si})\text{O}_4$ -Tetraeder-Doppelketten, ebenfalls parallel zu *c*. Nach Sadanaga *et al.* [37] stellt Mullit eine ungeordnete Phase zwischen den zwei geordneten Phasen von Sillimanit (*Pbmn*) und Andalusit (*Pnmm*) dar. Mullit kann also als Defektstruktur von Sillimanit betrachtet werden (*vgl. Abb. 4.2.1*). Der wesentliche Unterschied zum Sillimanit mit seiner geordneten Verteilung der Tetraederkationen, sind die in Mullit statistisch verteilten Tetraederkationen, was sich in der – gegenüber Sillimanit – halbierten *c*-Gitterkonstante widerspiegelt. Es gibt drei verschiedene Aluminium- und vier verschiedene Sauerstoff-Lagen, wohingegen Si nur auf einer festen Position liegt. Variationen der Besetzungen bestimmter Atome sind – bedingt durch den Chemismus – möglich. Alle Atome sitzen auf speziellen Lagen (Spiegelebene *m*), mit Al1 und O3 auf zentrosymmetrischen Plätzen ($2/m$). *Tab. 4.2.1* zeigt die Strukturparameter von 3:2-Mullit [44].

Atom	Lage	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$	Besetzung
Al1	2a	0	0	0	0.23(3)	1
(Al,Si)2	4h	0.1485(1)	0.3407(1)	0.5	0.24(2)	0.525(2), 0.342(2)
(Al,Si)*	4h	0.2610(7)	0.2073(7)	0.5	0.00(1)	0.100(2), 0.033(2)
O2	4h	0.3577(2)	0.4235(2)	0.5	2.12(4)	1
O3	2d	0.5	0	0.5	2.06(18)	0.475(10)
O*	4h	0.4635(20)	0.0465(18)	0.5	4.53(36)	0.198(6)
O1	4g	0.1265(2)	0.2197(2)	0	2.16(4)	1

Tab. 4.2.1: Verfeinerte Strukturparameter von Mullit nach Balzar et al. [44], adaptiert an die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur

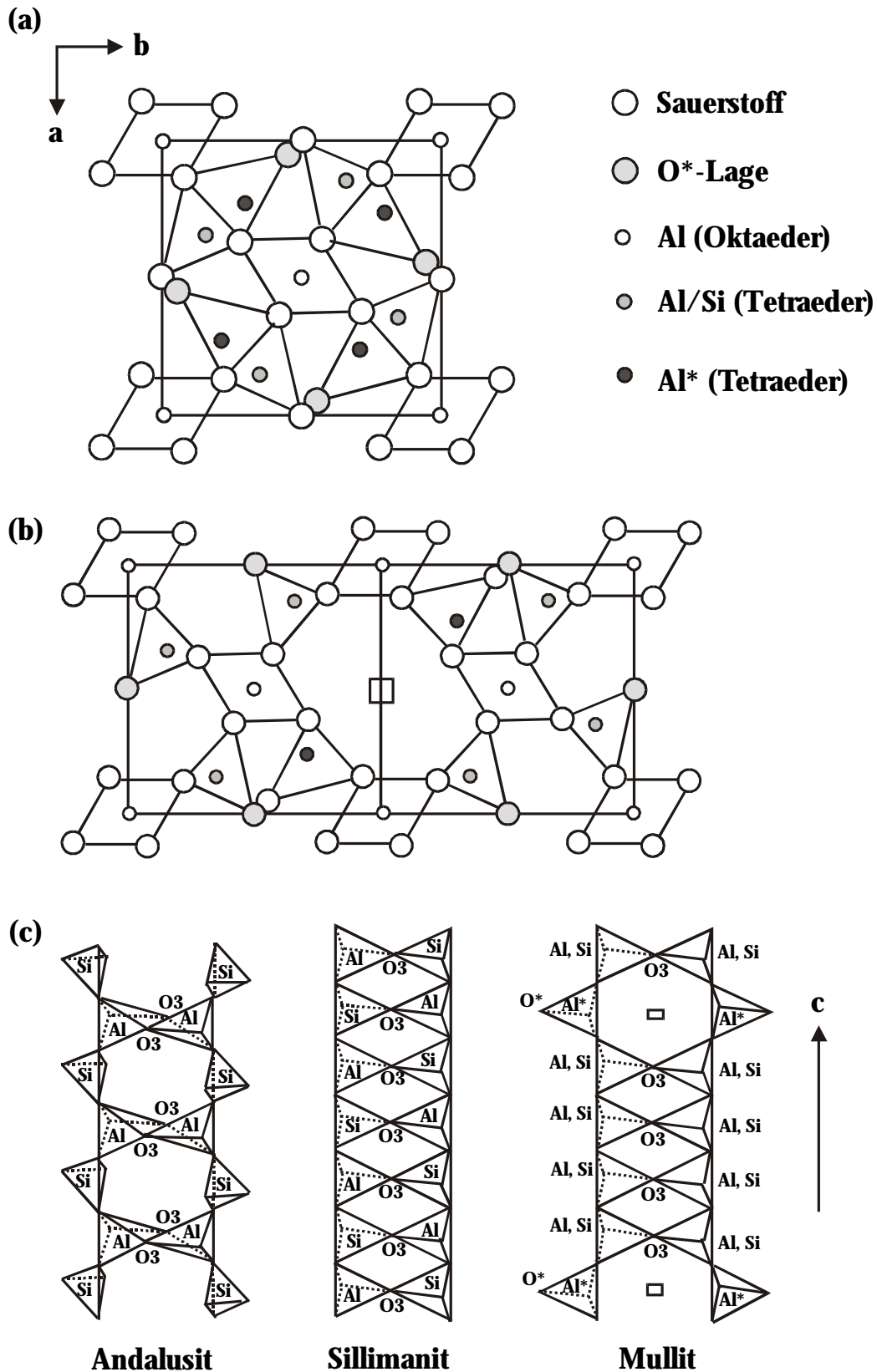


Abb. 4.2.1: Strukturelle Merkmale von Mullit; a) gemittelte Struktur, b) Atomverschiebungen, c) Tetraederkettentypen der Aluminiumsilikate [nach 17]

Durch den höheren Al_2O_3 -Gehalt in Mullit gegenüber Sillimanit ist eine Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} in den Tetraederplätzen notwendig, gekoppelt mit einem Auftreten von Sauerstoffleerstellen ($2\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} = 2\text{Al}^{3+} + \bullet$) um den Ladungsausgleich zu schaffen [28]. Daraus resultiert die Defektstruktur [45]. Die Leerstellen befinden sich nur auf den O3-Positionen und ziehen den Verlust der tetraedrischen Koordination der benachbarten Kationen nach sich, die dann eine neue, mit Al^* bezeichnete Tetraederposition besetzen. O^* bildet die zentrale (gemeinsame) Verbindung zwischen den Doppel-Tetraederketten und ist teilweise geordnet besetzt. Fehlt dieses Atom O^* (z.B. in Sillimanit), so kommt es zum Umklappen der Al- bzw. Si-Tetraeder (Abb. 4.2.1b, c). Eine Sauerstoffleerstellenordnung und möglicherweise auch ein Ordnen der tetraedrisch koordinierten Kationen, bedingt eine inkommensurable Modulation der Struktur (Antiphasen-Domänenstruktur), die von der Zusammensetzung abhängig ist [28].

Für die Domänenstruktur des 2:1-Mullit kommen zwei mögliche Zusammensetzungen in Frage [24]:

- (i) 28 Al, 8 Si, 58 O und 2 •
- (ii) 30 Al, 6 Si, 57 O und 3 •

Dabei ist für $\frac{2}{3}$ der Zusammensetzung von (i) und $\frac{1}{3}$ der Zusammensetzung von (ii) ein Al:Si-Verhältnis von 4:1 erfüllt, das für den 2:1-Mullit gilt. Eine Ordnung der Sauerstoffleerstellen ist durch Satellitenreflexe in Beugungsbildern zu erkennen, deren Schärfe und Intensität abhängig von Temperatur und Zusammensetzung ist. Die geordnete Verteilung der Leerstellen zieht Gitterspannungen nach sich, wodurch die hohe Härte von Mullit (8.5 auf der Mohs-Skala) bedingt ist.

In einem Al-reichen Mullit mit 82 Gew.% Al_2O_3 fanden Nakajima und Ribbe [46] submikroskopische (001)-Verzwilligungen und Satellitenreflexe in c^* -Richtung, aber keine scharfen Satelliten in Richtung $hk0$ und $0kl$, und gehen daher von einer 2-dimensionalen Überstruktur aus, im Gegensatz zur bisherigen Annahme einer Überstruktur, die durch das Ordnen der Sauerstoff-Leerstellen und dem damit einhergehenden Wechsel der Al-Lage auf die Al^* -Position bedingt ist.

Strukturelle Untersuchungen zum Temperaturverhalten bis 1200K von Mullit sind aus der Literatur bekannt [2]. Vergleichende Röntgenuntersuchungen an 2:1 und 3:2-Mulliten bis 1066K von Schneider *et al.* [2] zeigen zwischen 673K und 773K Abweichungen von einem linearen Verhalten der Gitterkonstanten. Die thermische Expansion ist gering. Die Gitterparameter von 3:2-Mullit weisen eine stärkere Vergrößerung mit steigender Temperatur auf, als die von 2:1-Mullit, wobei in beiden Fällen die Gitterkonstante b – im Vergleich zu a und c – die stärkste Zunahme aufweist. Alle Messungen laufen im Temperaturbereich bis 1066K reversibel ab. Die stärksten Abweichungen von einer Linearität sind in a-Richtung zu finden. Die Zunahme der Gitterparameter oberhalb der Abweichungen werden als Folge von Deformationen, Rotationen und Umklappen der $[\text{Al}^*\text{O}_4]$ -Tetraeder und Deformation der $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeder vermutet. Allerdings liegt noch kein schlüssiges Modell für diese Spekulationen vor. Zum Verständnis der Domänenstrukturen im Bereich zwischen 650K und 800K wären genaue in-situ Strukturanalysen notwendig.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Al1-O1	1.941(2)	O2-Al1-O1	89.53(6)
		O2-Al1-O1	90.47(6)
Al1-O2	1.892(1)	O2-Al1-O2	99.34(9)
		O2-Al1-O2	80.66(9)
(Al,Si)2-O1	1.724(1)	O1-(Al,Si)2-O1	113.49(11)
(Al,Si)2-O2	1.701(2)	O2-(Al,Si)2-O3	110.47(8)
		O2-(Al,Si)2-O1	106.95(8)
(Al,Si)2-O3	1.660(1)	O3-(Al,Si)2-O1	109.47(7)
(Al,Si)*-O1	1.766(3)	O1-(Al,Si)*-O1	109.49(30)
(Al,Si)*-O2	1.816(5)	O2-(Al,Si)*-O*	105.3(5)
		O2-(Al,Si)*-O1	100.43(21)
(Al,Si)*-O*	1.965(15)	O*-(Al,Si)*-O1	118.74(23)

Tab. 4.2.2: Bindungslängen und -winkel für 3:2-Mullit nach Balzar *et al.* [44], adaptiert an die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur

Die Bindungslängen in 3:2-Mullit wurden von Balzar *et al.* ermittelt [44] und sind in Tab. 4.2.2 angegeben. Dabei wurde festgestellt, dass die Längen der tetraedrisch koordinierten Kationen etwas kürzer sind als die der oktaedrisch koordinierten Kationen. Dies ist durch den geringeren Ionenradius von Si^{4+} im Vergleich zu Al^{3+} bedingt. Der Abstand $\text{Al}^*\text{-O}^*$ scheint zu lang zu sein. Diese Betrachtung ist allerdings nur mit großer „Vorsicht“ zu bewerten, da der O^* -Platz nur eine geringe Besetzung aufweist und die genauen Werte der Strukturparameter auf Grund der Korrelation sehr unsicher sind.

Die mögliche Art und Anzahl der Übergangsmetalle, die in die Mullit-Struktur eingebracht werden können, sind von Radius, Valenz, Synthese-Temperatur und atmosphärischer Umgebung abhängig [2]. Dabei sind V_2O_3 , Cr_2O_3 und Fe_2O_3 am meisten prädestiniert für einen Fremdionen-Einbau. Dotiert man Mullit mit Cr_2O_3 , so lässt sich bei geringer Cr_2O_3 -Dotierung Cr auf der Al1-Lage finden [47], bei höherem Dotierungsgehalt (ab 5 Gew.% Cr_2O_3) nimmt die Besetzung eines Zwischengitterplatzes durch Cr zu. Wegen der bevorzugten Lage des Cr-Atoms in oktaedrischer Umgebung [48], geht Rager [47] von einer Besetzung der Al1-Lage und von möglicherweise etwas verzerrten oktaedrischen Lagen auf $(\frac{1}{10}, \frac{1}{4}, 0)$ oder $(\frac{1}{5}, \frac{1}{2}, 0)$ aus. Das Auftreten sowohl eines regulären Platzes als auch eines Zwischengitterplatzes für Cr wurde von Ikeda *et al.* [49], Piriou [50] und Bauchspiess [51] berichtet. Mittels *ICP* (*engl. incoherent channeling patterns*) an einem Mullitkristallit mit 11.5 Gew.% Cr_2O_3 wiesen Rossouw *et al.* [52] auf eine bevorzugte Lage des Cr auf $(0, \frac{1}{4}, 0)$ hin, im Widerspruch zu Rager *et al.* [47]. Rossouw diskutiert aber auch die Diskrepanz der Strukturangaben von Fischer *et al.* [53], nach der kein Cr auf diesem Platz, sondern nur auf der Al1-Position zu finden sei. Die möglichen Gründe für diese Diskrepanz lägen darin, dass

- (i) bei *ICP* nur ein Kristallit untersucht worden sei, bei Röntgen-/Neutronenpulvermessungen dagegen eine Vielzahl von Kristalliten,
- (ii) die Sauerstoffleerstellen-Nahordnung zu einer gemittelten Struktur führt, die nicht die genaue lokale Struktur wiedergibt. (Eine Besetzung mit zusätzlichen Cr-Atomen ergäbe sich dann möglicherweise als Konsequenz benachbarter Defekte im Sauerstoff-Untergitter.)

Fischer *et al.* [53] berichten ferner über die Bindungsabstände. Der mittlere Al1-O-Abstand liegt demnach – wie erwartet – bei 1.935Å. Die Expansion in c-Richtung lässt sich durch ein Cr-Atom an der Al1-Position und der damit verbundenen Ausdehnung der

oktaedrischen Bindungsabstände von Al1-O2 verstehen. Die starke Ausdehnung der Al1-O1-Abstände in Cr-Mullit, verantwortlich für die Dehnung in Richtung von a und b, wird durch eine Verkürzung der Tetraederbindungen teilweise wieder ausgeglichen. Kleine Verschiebungen der Al* und O*-Lagen spiegeln Defizite in der Elektronendichte wieder, was durch zusätzliche Cr-Atome ausgeglichen werden könnte.

Abgesehen von diesen z.T. noch recht unklaren strukturellen Problemen, ist das strukturelle Verhalten im Temperaturbereich zwischen 1250K und der Zersetzung/Schmelze (ca. 2100K) weitgehend unbekannt. Ergebnisse von Vorläuferarbeiten aus dem Hause – zusammen mit auswärtigen Arbeitsgruppen – wurden in [54-58] publiziert. Vergleiche zwischen undotierten und dotierten Mulliten waren völlig unbekannt. Vorläufige Ergebnisse wurden nur als Exp. Reports bzw. als Konferenzbeitrag [59, 60] mitgeteilt.

4.3 **Untersuchte Proben**

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sintermullit-Proben [3, 54-60] wurden von Prof. H. Schneider (DLR, Köln) zur Verfügung gestellt (P_S), gewonnen durch Sol-Gel-Synthese. Dieses Verfahren ist ideal geeignet, um Komponenten in Form von Alkoholaten ($Zr-nO_3H_7$) bzw. Chloriden ($ScCl_3 \cdot 6H_2O$) mit Hilfe unverdünnter Essigsäure bzw. Methoxyethanol in Lösung zu bringen und zu mischen. Bei der dabei ablaufenden Reaktion bildet sich ein anorganisches Netzwerk, das die Metallionen in idealer statistischer Mischung fixiert. Wird das Lösungsmittel eingedampft, so bildet sich ein festes Xerogel, das bei ca. 575K vorzerstört wird und anschließend in einer Kugelmühle gemahlen werden kann. Das so erhaltene Pulver wird unter Sauerstoff calciniert und kalt-isostatisch zu Formkörpern gepresst. Auf diese Weise entstehen Korngrößenverteilungen mit hohem Feinstanteil und sehr guter Durchmischung der Komponenten. Dies hat den Vorteil, dass zum einen die Reaktionen nicht diffusionsgesteuert ablaufen, wie das bei Festkörperreaktionen der Fall ist, zum anderen, dass mit deutlich geringeren Sintertemperaturen gearbeitet werden kann. Die Probe hatte einen Anteil von 28.6 Gew.% SiO_2 und 71.4 Gew.% Al_2O_3 .

Zusätzlich wurden zwei dotierte Pulverproben, die ebenfalls von Prof. H. Schneider stammen, untersucht: Eine mit Cr_2O_3 dotierte Probe (Cr_S) mit einer chemischen Ausgangszusammensetzung von 38 Gew.% SiO_2 , 52 Gew.% Al_2O_3 und 10 Gew.% Cr_2O_3 . Sie wurde über eine Dauer von 10 Tagen bei 1923K getempert [59]. Eine mit Fe_2O_3 dotierte Probe (Fe_S) bestand aus 38 Gew.% SiO_2 , 52 Gew.% Al_2O_3 und 10 Gew.% Fe_2O_3 und wurde 28 Tage bei 1573K getempert.

Des weitern wurde ein kommerziell erhältliches Mullit-Pulver der Firma Keith Ceramic Materials Ltd. (*KCM*) untersucht, das im elektrischen Funkenofen hergestellt und anschließend pulverisiert wurde. Diese Probe hatte eine Zusammensetzung von 76.5% Al_2O_3 , 22.5% SiO_2 , 0.05% Fe_2O_3 , 0.1% CaO/MgO , 0.3% Na_2O/K_2O , Rest: TiO_2 und freies Eisen [34].

Vergleichsproben zu P_S stammen von Prof. W. Kriven (University of Illinois, Urbana) (P_K), hergestellt nach dem Heißpress-Verfahren. Dabei wird hydrothermal gezüchtetes stöchiometrisches Mullit-Pulver ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) bei 1873K für eine Stunde unter Ar-Atmosphäre gepresst [3]. Diese Proben wurden bereits zu meiner Diplomarbeit untersucht.

4.4 Auswertungen und Ergebnisse

Eine Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an den verschiedenen Mulliten ist in *Tab. 4.4.1* enthalten.

Substanz	Diff.	l [Å]	Temperatur [K]
P_K	D2B	1.594	siehe [3]
P_S	D2B	1.594	RT, 823, 873, 923, 1023, 1123, 1173, 1223, 1273, 1323, 1373, 1423, 1473, 1523, 1573, 1623, 1673, 1698, 1723, 1748, 1773, 1823, 1873
	HRPT	1.886	RT, 773
Cr_S	HRPT	1.494	RT, 1273, 1823
	E9	1.796	RT, 623, 873, 1223, 1323, 1373, 1423, 1473, 1523, 1573, 1623, 1673, 1723, 1773, 1873
	B2	1.200	RT, 473, 573, 598, 623, 673, 723, 773, 798, 823, 873, 973, 1073, 1123, 1173, 1223, 1248
Fe_S	D2B	1.594	RT
<i>KCM</i>	D2B	1.594	RT

Tab. 4.4.1: Überblick der Messungen an Mullit

Wie erwähnt wurden die Diffraktogramme mit Hilfe des Programms FullProf ausgewertet, das auf der Rietveld-Methode basiert (*vgl. Kapitel 2.2*). Zur Anpassung der Reflexprofile wurde die Pseudo-Voigt-Funktion gewählt.

Ausgehend von den Strukturdaten von Balzar *et al.* [44] wurden zuerst die Analyse der Daten der undotierten Proben durchgeführt. Im Falle der Cr- bzw. Fe-dotierten Proben, wurden alle aus der bekannten Literatur bekannten Atomlagen für Cr [47-53] probeweise verwendet. Als sinnvoll konnten nach einer ersten Verfeinerung nur die Positionen (0,0,0) und (0,¼,0) betrachtet werden und wurden daher für die weiteren Berechnungen herangezogen. Alle anderen möglichen Lagen wurden mit einer Besetzung von Null berechnet und wurden nicht mehr weiter berücksichtigt.

Die Strukturverfeinerungen erfolgten unter folgenden Zwangsbedingungen:

Für 3:2-Mullit ($Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.75}$) lassen sich die in *Abb. 4.4.1* zusammengefassten Zwangsbedingungen für die Lagen-Besetzungen wie folgt formulieren:

Die Lagen Al* und O* (*vgl. Tab. 4.2.1*) treten nur gemeinsam auf, und dann auch gleichbesetzt, deshalb gilt:

$$n^{Al^*} = n^{O^*} . \quad (4.4.1)$$

Für die anderen Atomlagen folgt damit:

$$n^{Al2} + n^{Al^*} = 2.5, \quad (4.4.2)$$

$$n^{O3} + n^{O^*} = 1.75. \quad (4.4.3)$$

Für die drei Al-Lagen des einfachen Strukturmodells ergaben sich aus ersten Verfeinerungen mit FullProf folgende Besetzungen: $n^{Al1^*} = 2$, $n^{Al2^*} = 3.635$ und $n^{Al3^*} = 1.046$.

Aus den nun bekannten Besetzungen für Al2* (und Si) und aus den Streulängen lässt sich die neue Besetzung von Al2 berechnen:

$$n^{Al2^*} \cdot b^{Al} = n^{Si} \cdot b^{Si} + n^{Al2} \cdot b^{Al}, \quad (4.4.4)$$

$$3.635 \cdot 0.345 = 1.5 \cdot 0.415 + n^{Al2} \cdot 0.345,$$

$$n^{Al2} \sim 1.8.$$

Mit Hilfe von Gleichung (4.4.2) erhält man für die Besetzung von Al* einen Ausgangswert von 0.7 und damit nach Gleichung (4.4.1) auch für die Besetzung von O*. Für die Besetzung von O3 folgt nach Gleichung (4.4.3): $n^{O3} = 1.05$.

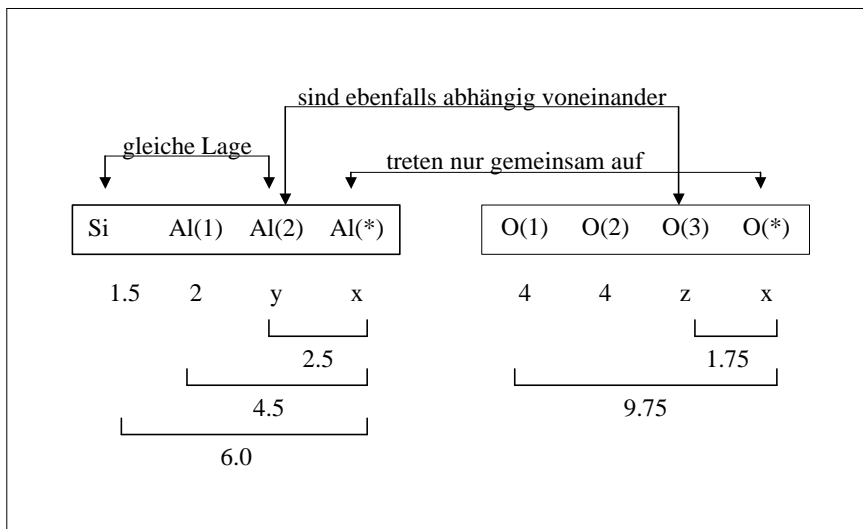


Abb. 4.4.1: Zwangsbedingungen für einen undotierten 3:2-Mullit [3];
x,y,z: unbekannte Besetzungen

Für eine Cr- (bzw. Fe-) dotierte Probe ergibt sich folgende Änderung der Besetzung von Al1:

$$n^{\text{Cr/Fe}} + n^{\text{Al1}} = 2 \quad (4.4.5)$$

$$n^{\text{Cr1/Fe1}} + n^{\text{Cr2/Fe2}} = 0.5 \quad (4.4.6)$$

Mit diesen Zwangsbedingungen für die Besetzungen wurden die Strukturverfeinerungen durchgeführt.

Bei der Verfeinerung wurden die Lagen von Al2 und Si aneinander gekoppelt, ebenso wie die Temperaturfaktoren dieser beiden Atome. Gleiches gilt für die Temperaturfaktoren von Al1, Cr1 (Fe1) und Cr2 (Fe2), die Besetzungen von Cr1 (Fe1) und Cr2 (Fe2), und die Besetzungen von Al2, Al*, O3 und O*. Damit ergaben sich im Fall der „isotropen“ Verfeinerung 31 (undotierte Proben) bzw. 32 (dotierte Proben) freie Parameter, im anisotropen Fall 45 bzw. 49. Maximal 12 Parameter (für die dotierten Proben) wurden unter den oben angeführten Zwangsbedingung gekoppelt verfeinert.

Die Berechnungen mit FullProf wurden zunächst mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt und dann auf anisotrope Temperaturfaktoren erweitert. Es zeigte sich aber, dass durch die relativ kurzen Messzeiten und die damit relativ geringen Intensitäten von durchschnittlich 4000 Counts pro Messpunkt eine verlässliche „anisotrope“ Auswertung – mit einer

Ausnahme – nicht erhalten werden konnte, so dass auf eine Darstellung dieser Ergebnisse in dieser Arbeit verzichtet wurde. Die erwähnte Ausnahme betrifft die (Neutronen-) Messungen am HRPT.

Die Anpassungen (vgl. *Abb. 4.4.2*) lieferten Ergebnisse mit einem durchschnittlichen R_{wp} -Wert von 6.7 und einem durchschnittlichen χ^2 von 2.4. Im Verhalten der Geräteparameter ließen sich keine Auffälligkeiten feststellen (*Abb. I-1*). (Keine Schwankungen der Nullpunkte, Skalenfaktoren bleiben innerhalb der Fehlergrenzen konstant.) Die Halbwertsbreiten bestimmenden Parameter U , V und W zeigen ein innerhalb der Proben und Fehler „normales“ Verhalten, d.h. Spannungen oder Verzerrungen konnten nicht nachgewiesen werden, die Asymmetrieparameter bleiben innerhalb der Fehler konstant, Zentrierungs-Fehler der Proben sind nicht nachweisbar.

Beispiele für typische beobachtete und berechnete Intensitätsverteilungen zeigt *Abb. 4.4.2a,b*. Lücken in den Diffraktogrammen korrespondieren zu Bereichen, in denen Pt/Rh-Reflexe des Thermoelements auftraten. Deutlich zu erkennen ist ein modulierter diffuser Untergrund, den das zur Cr-dotierten Probe gehörende Diagramm (*Abb. 4.4.2b*) aufweist.

Profilanpassungen wurden auch nach dem Modell von Guse und Saalfeld [24] mit einer Achsenvervielfachung für die verschiedenen Proben durchgeführt (vgl. [3]). Es konnte aber keine erkennbare Verbesserung der Verfeinerungen erzielt werden. Hinweise auf eine Überstruktur (Satellitenreflexe) konnten unter Einbeziehung dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

Um die Auswertungen der verschiedenen Messungen sinnvoll miteinander vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse durch Wellenlängenkorrekturen anhand der Gitterkonstanten aufeinander normiert. So wurden im Fall der Cr-dotierten Probe die E9 und HRPT- Messungen auf die des B2 „normiert“, da dem Experiment bei letzterer Messung eine sehr genaue Wellenlängenbestimmung vorausgegangen war. Im Fall der undotierten Proben wurde auf die Messung am HRPT normiert, da diese Messungen die beste Messstatistik aufwiesen. Die Notwendigkeit für eine Normierung ergab sich, als Differenzen in den Gitterkonstanten gleicher Proben bei verschiedenen RT-Messungen auftraten. Aber auch nach einer Normierung konnten Abweichungen innerhalb der Werte für die undotierten Proben

festgestellt werden. Diese Abweichungen lassen sich durch die unterschiedliche Vorgeschichte der jeweiligen Probe erklären. So wurde z.B. im Fall des Cr-Mullits für die Messungen am HRPT und E9 die identische Probe verwendet, für die Messung am B2 wurde dagegen eine „frische“ Probe verwendet.

Die Tatsache, dass die Normierung bei Cr-Mullit eine Übereinstimmung zeigt, bei den undotierten Proben jedoch nicht, ist ein Hinweis auf die Glaubwürdigkeit der Abweichungen der Gitterkonstanten für die undotierten Proben, d.h. die relativen Abweichungen können als signifikant angesehen werden. Ein weiterer Hinweis auf die Signifikanz im undotierten Probenmaterial gibt das Auftreten einer Hysterese beim Abkühlen.

Zusätzlich zu den Normierungen wurden diejenigen Temperaturpunkte, bei denen ein Referenzmaterial mitgemessen wurde – was bei den Messungen mit dem Neutronenstreuofen durch das Pt/Rh-Thermoelement bzw. durch den Pt-Tiegel der Fall war – auf die Temperaturgenauigkeit hin überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Dabei war festzustellen, dass die Temperaturanzeige über Thermoelemente mit Literaturwerten nicht genau übereinstimmt. Die Gründe dafür konnten nicht abschließend geklärt werden. Mögliche Gründe sind eine denkbare Strahlungsheizung des eingesetzten Pt-Tiegels und/oder der Probe, oder mangelnde direkte stabile Kontakte des Thermoelements mit den Proben. Somit ergibt sich stets eine gewisse Unsicherheit in der absoluten Temperatur, die hier jedoch durch die Kalibrierungen deutlich verringert werden konnte. Für künftige Experimente sollte daher eine alternative Probenbefestigung überlegt werden.

Ergebnisse der Messungen, die oberhalb 1800K durchgeführt wurden, zeigen generell ein abweichendes Verhalten. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sich der Ofen in seiner Sättigungsphase befand und, vor allem, bei diesen Temperaturen bereits ein teilweises Schmelzen/Zersetzen der Proben stattgefunden haben könnte. Diese Ergebnisse müssen als nicht signifikant betrachtet werden.

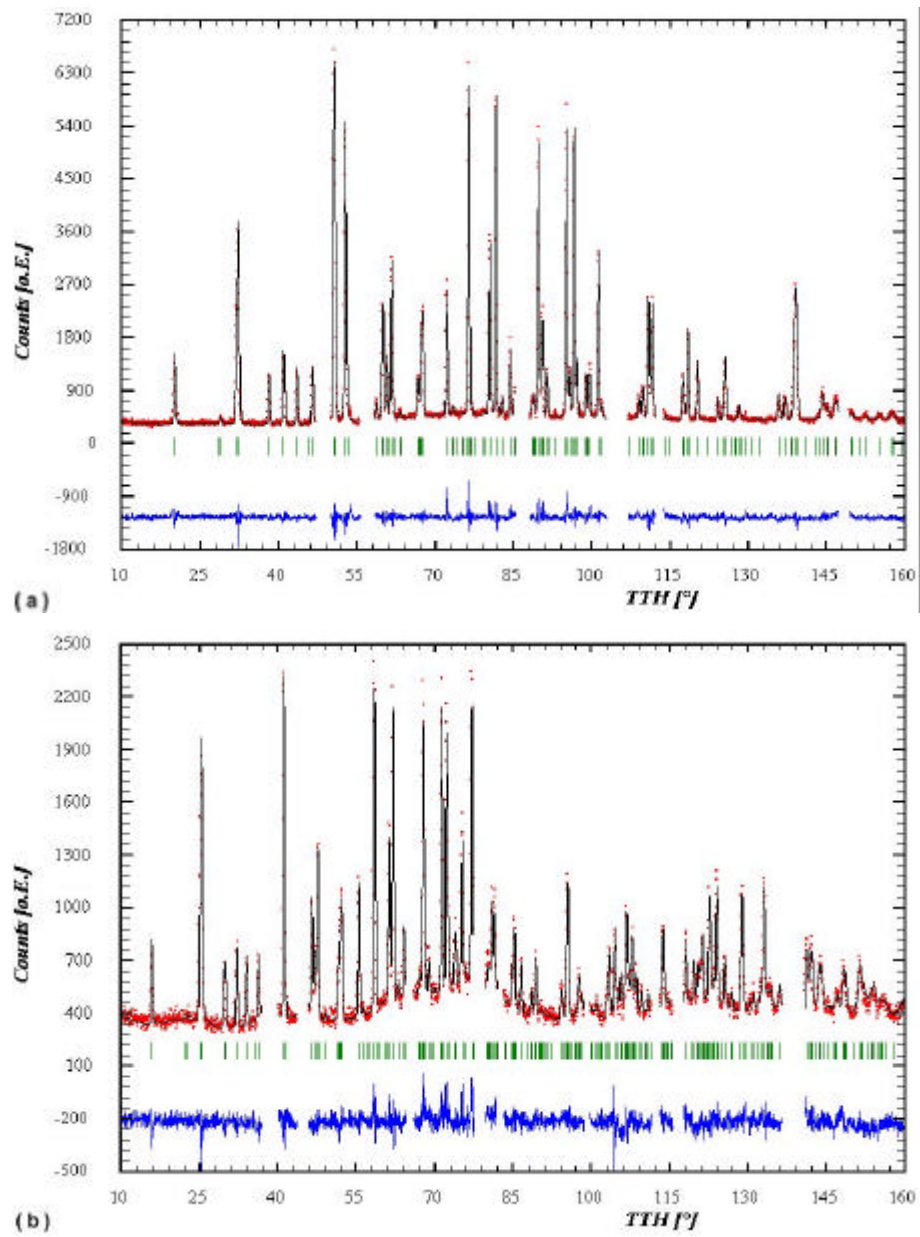


Abb. 4.4.2: Neutronendiffraktogramme (HRPT) von Probe P_S (a) und Probe Cr_S (b) bei RT. Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot. Die Pt/Rh-Reflexe sind ausgeschnitten.

4.4.1 Undotierte Mullit-Proben (P_S , P_K)

Beispielhaft für Messungen und Verfeinerungen an den undotierten Proben ist in *Abb. 4.4.3* das Ergebnis für die Probe P_S bei Raumtemperatur dargestellt. Ein Strukturbild des undotierten Mullits zeigt *Abb. 4.4.4*.

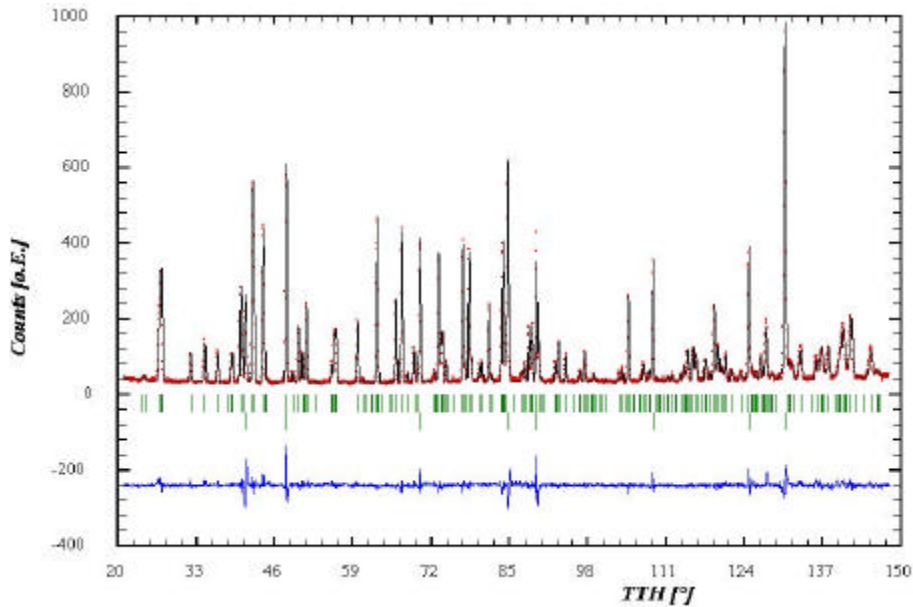


Abb. 4.4.3: Neutronendiffraktogramm (D2B) von Probe P_S bei RT. Rietveld-Verfeinerung mit Pt/Rh-Reflexen. Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

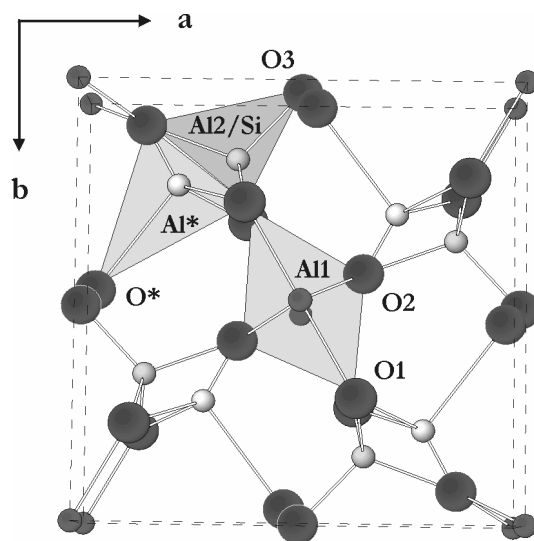


Abb. 4.4.4: Strukturbild von undotiertem Mullit

(a) Temperaturabhängigkeit der Zell-Volumina und Gitterparameter

Während sich der Verlauf der Gitterparameter (Abb. I-2a-c) für jede Probe mittels quadratischer Gleichungen gut anpassen lässt, zeigt der Verlauf der Volumina (Abb. 4.4.5) eine „Anomalie“ der Ausdehnung: bei rund 1000K ist eine Änderung im linearen Anstieg $\Delta V/\Delta T$ zu beobachten. Analog treten bei den einzelnen Ausdehnungskoeffizienten $(\Delta a/a)/\Delta T$ „Anomalien“ im Bereich von ca. 1000K auf (Abb. 4.4.6 und 4.4.7). Darüber hinaus kommt es im Temperaturbereich von über 1750K zu weiteren Anomalien. Probe P_S , die auch beim Abkühlen gemessen wurde, zeigt eine deutliche Hysterese.

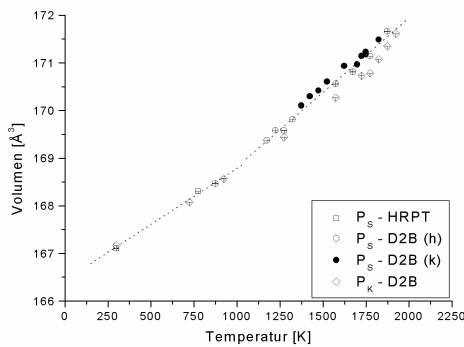


Abb. 4.4.5
Temperaturabhängigkeit der Zell-Volumina
gepunktete Linie: „guide to the eye“ an P_S -D2B(h)³

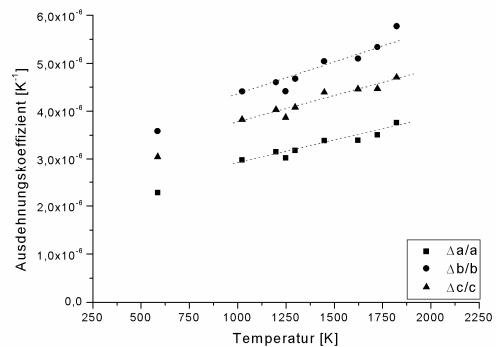


Abb. 4.4.6
Ausdehnungskoeffizienten von P_S -D2B(h)

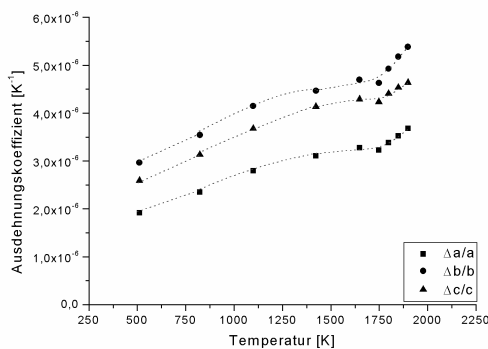


Abb. 4.4.7
Ausdehnungskoeffizienten von P_K -D2B
gepunktete Linien: „guide to the eye“

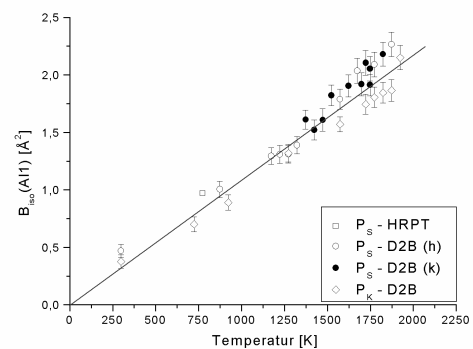


Abb. 4.4.8
Temperaturabhängigkeit von $B_{iso}(A11)$

³ D2B(h) bezeichnet die am D2B gemessene Probe P_S beim Heizen; D2B(k) beim Abkühlvorgang

(b) Temperaturabhängigkeit von B_{iso} (AlI)

Bei dem isotropen Temperaturfaktor B_{iso} von AlI (*Abb. 4.4.8*) besteht eine sehr gute Übereinstimmung für beide Proben und Messungen. Innerhalb der Fehler lässt sich eine gemeinsame Anpassung durchführen. Der Graph $B(T)$ verläuft durch den Ursprung und hat bei 1750K einen dynamischen Fehlordnungsanteil von $\langle \bar{u}_{\text{iso}}^2 \rangle = 0.024 \text{Å}^2$. Beide Proben P_K und P_S unterscheiden sich diesbezüglich kaum, einem für P_S minimal stärkeren Anteil an dynamischer Fehlordnung wird keine Signifikanz beigemessen.

(c) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von Al2/Si

Der Lageparameter x von Al2 bzw. Si (*Abb. 4.4.9*) steigt mit zunehmender Temperatur leicht an, wobei die sich bei der Probe P_K bei etwa 1000K andeutende Anomalie auf Grund der großen Fehler nicht signifikant ist. Eine gemeinsame Ausgleichsgerade gibt einen Anstieg von 0.352 (bei RT) um 0.8% bis 1750K an, wohingegen der y -Wert (*Abb. 4.4.10*) leicht abnimmt. Eine (gemeinsame) Ausgleichsgerade durch die Messpunkte (D2B, HRPT-Messungen) ergibt eine Abnahme von 0.1585 um 1.0% bis 1750K für P_S und 1.6% für P_K .

Die Besetzung der Al2-Position (*Abb. 4.4.11*) zeigt mit zunehmender Temperatur für beide Proben innerhalb der Fehlergrenzen ein gleichermaßen starkes Abfallen von 1.92 (bei RT) um rund 5% bis 1750K.

Der Verlauf des isotropen Temperaturfaktors ist für die Atome Al2 bzw. Si und für das Atom Al* gemeinsam in *Abb. 4.4.12* dargestellt. Für die Probe P_S zeigen alle Messungen eine sehr gute Übereinstimmung. Beide Proben P_K und P_S zeigen ein etwas unterschiedliches Verhalten. Während sich für P_S ein statischer Fehlordnungsanteil von $\langle \bar{u}_{\text{iso}}^2 \rangle = 0.003 \text{Å}^2$ und ein dynamischer Anteil von $\langle \bar{u}_{\text{iso}}^2 \rangle = 0.021 \text{Å}^2$ (1750K) ergibt, weist P_K keinen statischen Anteil und einen dynamischen Anteil von $\langle \bar{u}_{\text{iso}}^2 \rangle = 0.018 \text{Å}^2$ (1750K) auf.

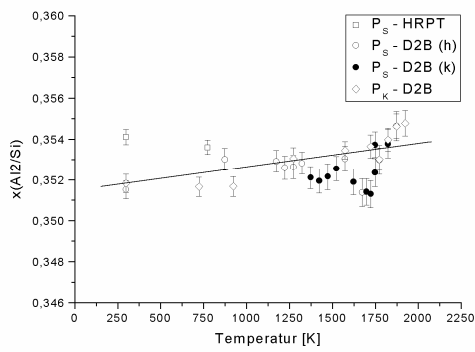


Abb. 4.4.9
Temperaturabhängigkeit von $x(\text{Al}_2/\text{Si})$
Ausgleichsgerade durch $P_S\text{-D2B}(h)$

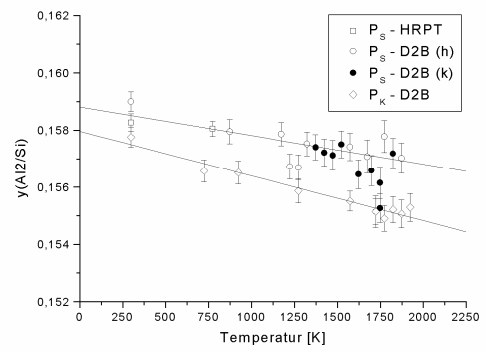


Abb. 4.4.10
Temperaturabhängigkeit von $y(\text{Al}_2/\text{Si})$

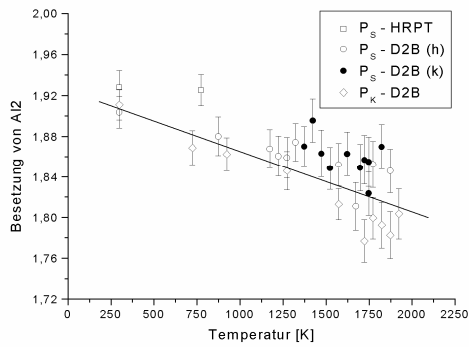


Abb. 4.4.11
Temperaturabhängigkeit der Besetzung von Al_2

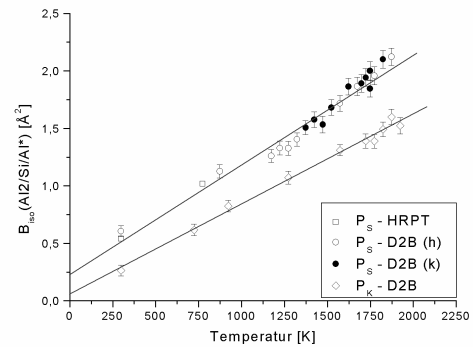


Abb. 4.4.12
Temperaturabhängigkeit von $B_{\text{iso}}(\text{Al}_2/\text{Si}/\text{Al}^*)$

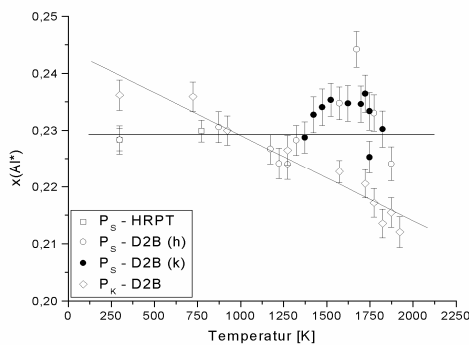


Abb. 4.4.13
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(\text{Al}^*)$

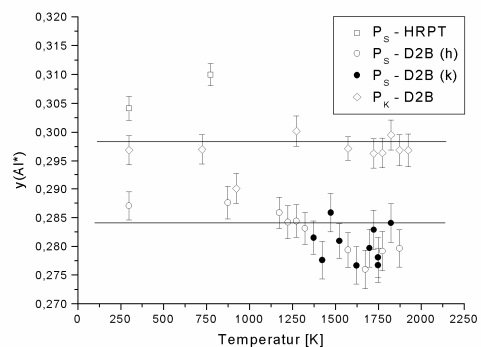


Abb. 4.4.14
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(\text{Al}^*)$

(d) Temperaturabhängigkeit der Al*-Strukturparameter

Während der x-Wert von Al* (Abb. 4.4.13) für die Probe P_S (D2B, HRPT) konstant bei etwa 0.23 bleibt, nimmt er für Probe P_K von 0.2362 (bei RT) um rund 10% (bis 1750K) ab. Bei Probe P_K ist wiederum eine „Anomalie“ bei etwa 1000K zu beobachten, die jedoch, bedingt durch die großen Fehler, als nicht signifikant bewertet werden muss. Der Lageparameter y (Abb. 4.4.14) zeigt einen konstanten Wert von 0.2841 für P_S (D2B) und 0.2983 für P_K. Dabei ist jedoch auffällig, dass die Messpunkte der einzelnen Messreihen deutlich differieren. Alle Ergebnisse liegen jedoch innerhalb des Unsicherheitsbereiches.

(e) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von O1

Der x-Wert der O1-Lage (Abb. 4.4.15) bleibt konstant mit einem Wert von 0.3736, während der y-Wert (Abb. 4.4.16) mit steigender Temperatur von 0.2808 (bei RT) um insgesamt 1.5% (bis 1750K) abnimmt. Die Ergebnisse aus der HRPT-Messung liegen geringfügig außerhalb der Fehlerbreiten, sind aber deutlich kleiner als die der D2B-Messung.

Abb. 4.4.17 zeigt eine Übereinstimmung der B_{iso}(O1)-Werte aus den Messungen am D2B und HRPT (P_S). Bei RT stimmen die Werte für die Proben P_S und P_K überein, differieren jedoch mit zunehmender Temperatur, wobei P_S einen höheren dynamischen Fehlordnungsanteil $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle$ aufweist (P_S: 0.031Å², P_K: 0.024Å² bei jeweils 1750K). Der gemittelte statische Fehlordnungsanteil liegt bei $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.005\text{Å}^2$.

(f) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von O2

Abb. 4.4.18 zeigt einen gemittelten Anstieg des Lageparameters x mit zunehmender Temperatur von 0.1425 um 2.3% (vgl. RT zu 1750K). Auffällig ist wiederum, dass die Werte aus der HRPT-Messung unterhalb der Werte aus der Messung des D2B verlaufen. Für die Probe P_K nimmt x(O2) zunächst bis ca. 1000K zu und bleibt dann konstant. Das Verhalten der y-Lage von O2 (Abb. 4.4.19) ist für P_S nahezu konstant, während für P_K die Ausgleichsgerade eine Abnahme von 0.0794 um 1.8% (vgl. RT zu 1750K) ergibt.

Analog zum Verhalten des isotropen Temperaturfaktors von O1 zeigt auch der von O2 (Abb. 4.4.20) eine gute „interne“ Übereinstimmung aller Messungen an Probe P_S. Allerdings liegen die Werte aus der HRPT-Messung systematisch über denen der D2B-Messung. Ein gemittelter statischer Anteil liegt bei $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.003\text{Å}^2$. Der dynamische Anteil der Probe P_S ist generell größer als bei Probe P_K.

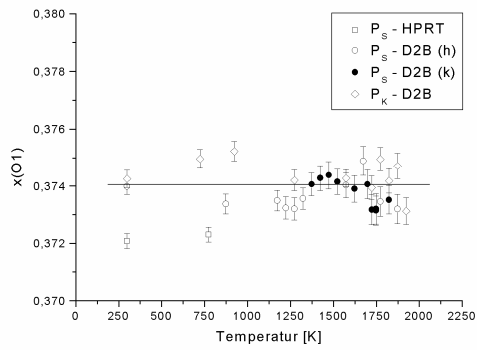


Abb. 4.4.15
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(O1)$

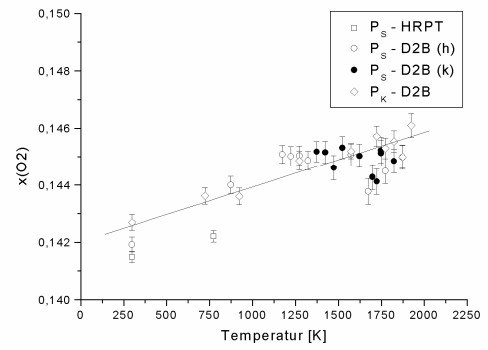


Abb. 4.4.18
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(O2)$

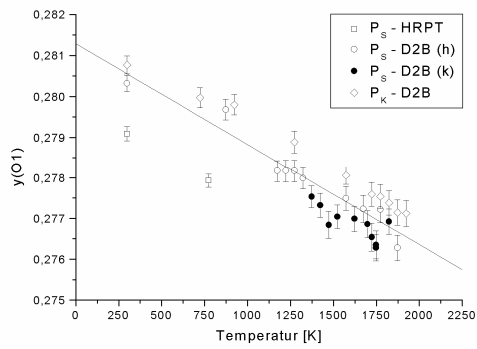


Abb. 4.4.16
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(O1)$

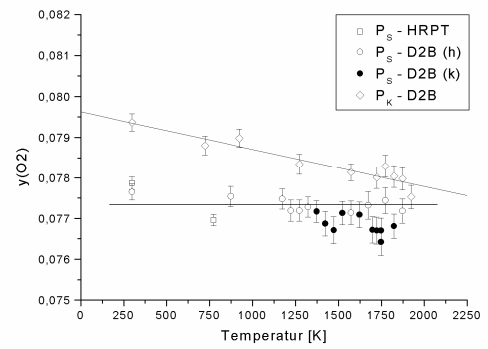


Abb. 4.4.19
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(O2)$

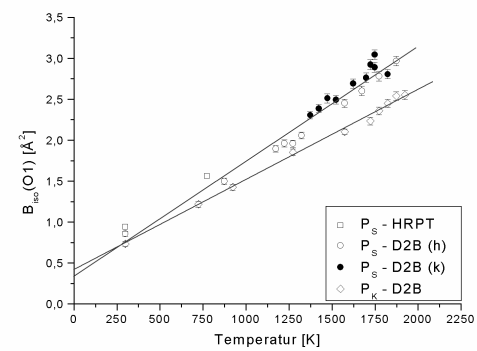


Abb. 4.4.17
Temperaturabhängigkeit von $B_{iso}(O1)$

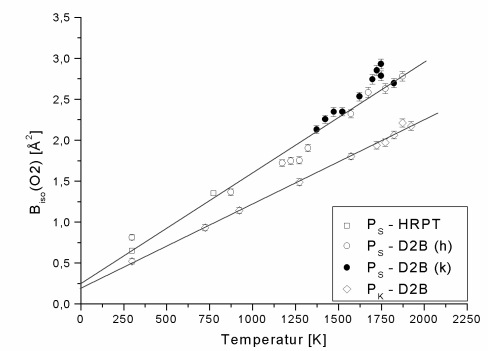


Abb. 4.4.20
Temperaturabhängigkeit von $B_{iso}(O2)$

(g) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von O3

Die Besetzung der O3-Lage (Abb. 4.4.21) zeigt im Fall der undotierten Proben ein Abfallen innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 1.17 bei RT um 8.9% bis 1750K mit steigender Temperatur.

Das temperaturabhängige Verhalten des isotropen Temperaturfaktors wurde für die Atome O3 und O* gemeinsam verfeinert und kann demnach nur gemeinsam erörtert werden (Abb. 4.4.22). Dabei ergibt sich für Probe P_S ein etwas geringerer dynamischer Fehlordnungsanteil $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle$ als für P_K (P_S: 0.032Å², P_K: 0.035Å² bei jeweils 1750K). Die Messungen an P_S (D2B und HRPT) stimmen im Rahmen der Fehlerbreiten miteinander überein. Die statischen Fehlordnungsanteile $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle$ liegen für P_S bei 0.012Å², für P_K bei 0.004Å² (Abb. 4.4.22).

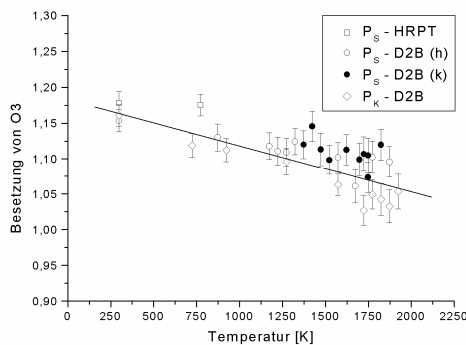


Abb. 4.4.21
Temperaturabhängigkeit der Besetzung von O3

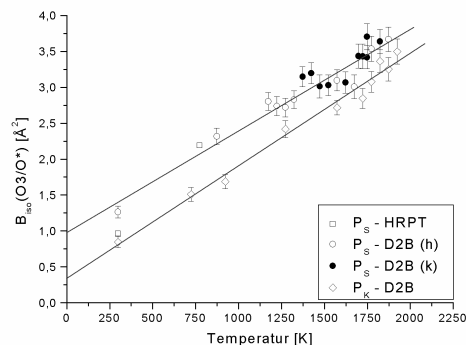


Abb. 4.4.22
Temperaturabhängigkeit von $B_{iso}(O3/O^*)$

(h) Temperaturabhängiges Verhalten der O*-Lagen

Für den Lageparameter x (Abb. 4.4.23) ergibt sich innerhalb des Signifikanzbereiches von 3σ ein konstantes Verhalten bei ca. 0.053, ebenso wie für die y-Lage, die innerhalb der Fehlergrenzen konstant bei 0.447 bleibt (Abb. 4.4.24). Für Probe P_K ergibt sich bis 1000K ein konstanter Verlauf, gefolgt von einer Abnahme, jedoch ist diese Tendenz – im Rahmen der Fehlerbreiten – als nicht signifikant zu bewerten.

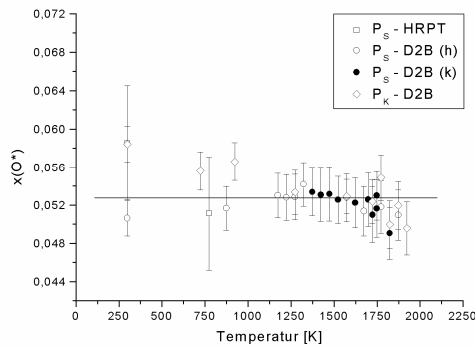


Abb. 4.4.23
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(O^*)$

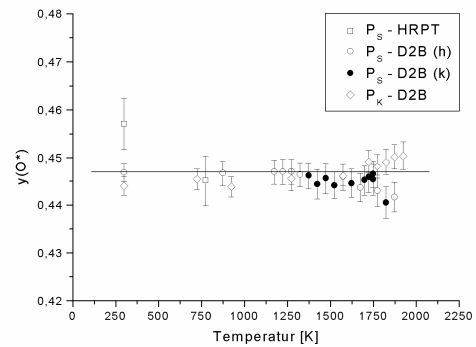


Abb. 4.4.24
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(O^*)$

(i) Temperaturabhängigkeit der A.D.P.'s b_{ij} (HRPT-Messung)

Die A.D.P.'s von Probe P_S sind im Anhang gemeinsam mit denen von Probe Cr_S graphisch dargestellt (I-3 bis I-7) und werden daher an dieser Stelle für die relevanten Strukturplätze gemeinsam diskutiert. Die angeführten Fehlordnungsanteile beziehen sich jeweils auf die Temperatur bei 0K.

Al1 (Cr1, Cr2) Ausgleichsgeraden für den Verlauf der A.D.P.'s b_{11} ergeben keinen statischen Fehlordnungsanteil; für die undotierte Probe ergibt sich ein höherer dynamischer Anteil. Für U_{22} (umgerechnet) ergibt sich im Rahmen der Fehlerbreiten ein statischer Fehlordnungsanteil von 0.001\AA^2 . Der dynamische Anteil ist für beide Proben gleich. Die Auswertungen liefern für b_{33} unterschiedliche dynamische Fehlordnungsanteile für die beiden Proben. Statische Anteile liegen für Probe P_S bei $U_{33}=0.001\text{\AA}^2$, für Cr-Mullit bei $U_{33}=0.082\text{\AA}^2$. Der Verlauf von b_{12} ist innerhalb der Fehlerbreiten für beide Proben konstant Null.

Al2 (Si, Al)* Ausgleichsgeraden für die Werte b_{11} zeigen im Vergleich beider Proben einen innerhalb der Fehlergrenzen gleichen dynamischen Anteil; es ist kein signifikanter statischer Fehlordnungsanteil festzustellen. Die Koeffizienten b_{22} beider Proben lassen sich durch eine gemeinsame Ausgleichsgerade anpassen, und weisen einen statischen Anteil von $U_{22}=0.0009\text{\AA}^2$ bei RT auf. Eine gemeinsame Ausgleichsgerade durch b_{33} ergibt (innerhalb der Fehlerbreiten) einen für beide Proben

gleichen Anstieg mit der Temperatur und einen statischen Fehlordnungsanteil von $U_{33}=0.028\text{\AA}^2$. Für die Ausgleichsgeraden durch \mathbf{b}_{12} ergibt sich für die undotierte Probe ein konstanter Wert, der innerhalb der Toleranz Null ist, und bei der Cr-dotierten Probe ein konstanter Wert von $U_{12}=0.0018\text{\AA}^2$.

O1 Ausgleichsgeraden ergeben für die Parameter \mathbf{b}_{11} einen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Proben. Für Probe P_S ergibt sich ein statischer Fehlordnungsanteil von $U_{11}=0.0010\text{\AA}^2$, für die Cr-dotierte Probe ein Wert von 0.0019\AA^2 . Innerhalb der Fehlergrenzen zeigen die \mathbf{b}_{22} für beide Proben einen Anstieg, der im Vergleich für Probe P_S steiler verläuft. Für P_S ergibt sich ein statischer Fehlordnungsanteil von $U_{22}=0.0005\text{\AA}^2$, für Cr_S ist $U_{22}=0.0016\text{\AA}^2$. \mathbf{b}_{33} zeigt für beide Proben eine unterschiedliche Zunahme (für P_S etwas höher). Für Probe P_S ergibt sich ein statischer Anteil von $U_{33}=0.0309\text{\AA}^2$, für Cr_S ist $U_{33}=0.0960\text{\AA}^2$. Die Werte für die undotierte Probe liegen also deutlich unterhalb der Werte des Cr-dotierten Materials. Eine gemeinsame Ausgleichsgerade für die \mathbf{b}_{12} ergibt innerhalb der Toleranz einen konstanten Wert von $U_{12}=-0.0024\text{\AA}^2$.

O2 Ausgleichsgeraden für die A.D.P.'s \mathbf{b}_{11} zeigen für beide Proben Anstiege, wobei der für Probe P_S leicht größer erscheint, aber als nicht signifikant angesehen werden muss. Für P_S ergibt sich ein statischer Fehlordnungsanteil von $U_{11}=0.0056\text{\AA}^2$, für Cr_S ist $U_{11}=0.0169\text{\AA}^2$. Die Werte der undotierten Probe liegen systematisch unter denen des Cr-dotierten Materials. Ausgleichsgeraden durch \mathbf{b}_{22} zeigen für beide Proben dynamische Anteile, die für beide Proben innerhalb der Fehlergrenzen annähernd gleich sind. Für P_S ergibt sich ein statischer Fehlordnungsanteil von $U_{22}=0.0011\text{\AA}^2$, für Cr_S ist $U_{22}=0.0019\text{\AA}^2$. Die Werte für die undotierte Probe liegen auch hier systematisch unterhalb denen von Cr_S . Ausgleichsgeraden für \mathbf{b}_{33} ergeben für beide Proben innerhalb der Fehler einen gleichen dynamischen Anteil. Statische Fehlordnungsanteile sind für P_S : $U_{33}=-0.0339\text{\AA}^2$ und für Cr_S : $U_{33}=0.0515\text{\AA}^2$. Auch hier liegen die Werte für P_S systematisch unterhalb denen von Cr_S . Eine für beide Proben gemeinsame Ausgleichsgerade durch die \mathbf{b}_{12} -Werte zeigt ein abnehmendes Verhalten mit zunehmender Temperatur mit einem statischen Anteil von $U_{12}=-0.0024\text{\AA}^2$.

*O3/O** Die \mathbf{b}_{11} zeigen für beide Proben ein innerhalb der Fehlerbreite konstantes Verhalten mit einem statischen Anteil von $U_{11}=0.0028\text{\AA}^2$, der innerhalb von 3σ um Null ist. Eine gemeinsame Ausgleichsgerade durch \mathbf{b}_{22} ergibt innerhalb der Toleranz

eine Konstante bei $U_{22}=0.0022\text{\AA}^2$ und liegt damit innerhalb von 3σ um Null. b_{33} zeigt einen für beide Proben gemeinsamen Anstieg mit einem statischen Fehlerrandanteil von $U_{33}=0.0271\text{\AA}^2$. Ausgleichsgeraden durch b_{12} geben zwar für beide Proben einen Anstieg an, der aber innerhalb der Signifikanz als eher konstant bei $U_{12}=0.0031\text{\AA}^2$ bewertet werden muss.

(j) Temperaturabhängigkeit der Bindungslängen und -winkel in den strukturbestimmenden Koordinationspolyedern

Die im Folgenden beschriebenen Bindungslängen und Bindungswinkel sind im Anhang unter I-8 bis I-27 graphisch dargestellt und können dort unmittelbar mit den Ergebnissen von Cr-dotiertem Mullit verglichen werden. In den Tab. 4.5.4 und 4.5.5 (S.68) sind die Ergebnisse zusammengefasst. Auf eine explizite Fehlerangabe wurde verzichtet. Der aus den Lageparametern abgeschätzte durchschnittliche Fehler für die Bindungslängen liegt bei 0.1%. Soweit nicht anders erwähnt, stimmen die Werte für die Bindungslängen und -winkel der untersuchten Proben innerhalb der Fehlergrenzen mit denen aus der Literatur – nur für RT(!) bekannten Werte – überein.

Oktaeder

Das Verhalten der Bindungslänge Al1-O1 zeigt für die Probe P_S einen kontinuierlichen linearen Anstieg mit zunehmender Temperatur (I-8). Für Probe P_K lässt sich dagegen eine „Anomalie“ bei etwa 1000K feststellen, wobei das zunächst bei einem konstanten Wert verlaufende Verhalten in ein linear ansteigendes übergeht. Die Werte für P_S liegen dabei systematisch über denen von P_K . Die Bindungslänge Al1-O2 nimmt für P_K linear zu, wobei die Zunahme ab etwa 1000K weniger stark ist (I-9). Die Werte für Probe P_S liegen systematisch über denen von P_K . Bei rund 700K kommt es zu einer Überkreuzung beider Graphen. Der Bindungswinkel O2-Al1-O1 bleibt dabei für beide Proben konstant (I-16, I-17), wohingegen der Winkel O2-Al1-O2 bei beiden Mulliten gleichermaßen zu- bzw. abnimmt (I-18, I-19).

regulärer Tetraeder (T)

In Probe P_S nimmt die Bindungslänge Al2-O1 (I-10) tendenziell ab, wobei sich auch hier eine „Anomalie“ bei etwa 1000K andeutet. In Probe P_K ist – innerhalb der Toleranz – eher von

einem konstanten Verhalten auszugehen. Die Länge Al2-O2 bleibt konstant, wobei die Werte von P_S systematisch über denen von P_K liegen (I-11). Die Bindungslänge Al2-O3 zeigt für P_S einen konstanten Wert, für P_K nimmt sie deutlich ab. Alle Werte für P_S liegen oberhalb der Werte für P_K (I-12). Bei den Bindungswinkeln O1-Al2-O1 ist für beide Proben gleichermaßen eine Änderung bei ca. 1000K zu beobachten (I-20). Ein anfänglich bei einem konstanten Wert verlaufendes Verhalten geht in eine lineare Zunahme über. Die Werte für P_S liegen auch hier systematisch oberhalb denen für P_K . O2-Al2-O3 (I-21) zeigt einen konstanten Wert für beide Proben, wobei der Wert für P_S systematisch unterhalb derer von P_K liegt. Für den Bindungswinkel O2-Al2-O1 ergibt eine gemeinsame Ausgleichsgerade eine Abnahme mit steigender Temperatur (I-22), während bei O3-Al2-O1 (I-23) im Rahmen der Toleranz ein konstanter Verlauf für beide Proben vorliegt.

alternativer Tetraeder (T)*

Die Bindungslänge Al*-O1 verläuft für P_S bei einem konstanten Wert, während für P_K ein Anstieg mit zunehmender Temperatur beobachtet werden kann (I-13). Dagegen verlaufen die Bindungslängen Al*-O2 für beide Proben einheitlich und zeigen eine Abnahme mit systematisch kleineren Werten für P_S (I-14). Al*-O* zeigt einen konstanten Wert für beide Proben (I-15), die Werte für P_S liegen dabei systematisch über denen von P_K . Auffällig ist hier, dass für beide Proben eine deutlich geringere Bindungslänge vorliegt, als in der Literatur (für RT!) angegeben wird. Die Bindungswinkel O1-Al*-O1 bleiben für P_S konstant, für P_K nehmen die Werte ab etwa 1000K ab (I-24). Andererseits steigen die Winkel O2-Al*-O* im Fall von P_K nach einem anfänglich konstanten Verhalten ab ca. 950K an, für P_S bleiben diese Winkel über den gesamten Temperaturbereich hin bei einem konstanten Wert (I-25). Während der Bindungswinkel O*-Al*-O1 für P_S linear abnimmt, steigen die Werte für P_K linear um einen vergleichbaren Betrag (I-26). Analog zum Verhalten von O1-Al*-O1 bleibt für P_S auch der Winkel O2-Al*-O1 konstant, wohingegen für P_K wiederum eine Änderung zu beobachten ist: der zunächst konstante Wert nimmt ab etwa 1000K ab (I-27). Die Werte für Probe P_K liegen dabei systematisch unterhalb denen von Probe P_S .

4.4.2 Cr-dotierter Mullit (Cr_5)

An Cr-dotierten Mullit-Proben wurden Neutronenbeugungsexperimente (E9, HRPT), sowie Röntgenbeugungsuntersuchungen (B2) durchgeführt (siehe Tab. 4.4.1, S.27). Die Struktur ist in Abb. 4.4.29 dargestellt. Folgendes Bild zeigt repräsentative Messungen und Anpassungen.

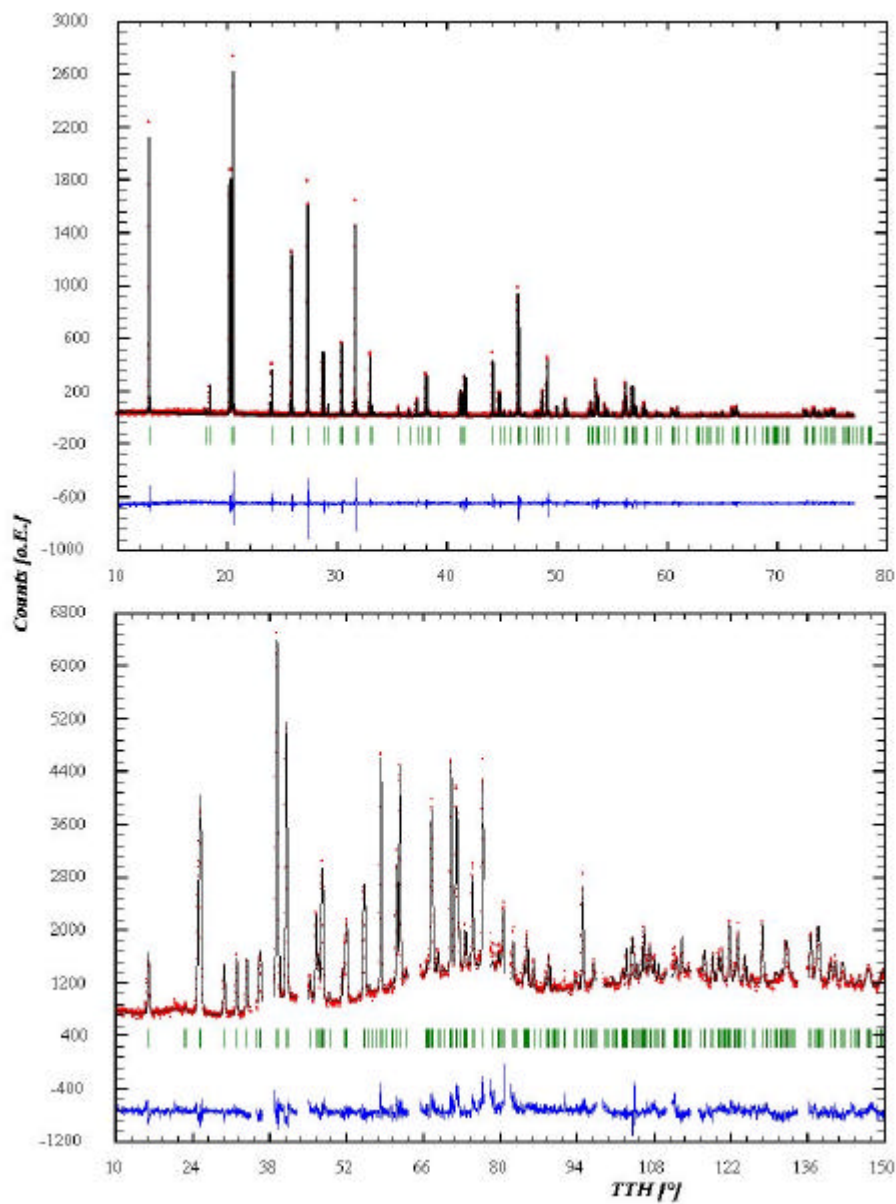


Abb. 4.4.25: Röntgendiffraktogramm (B2) von Probe Cr_5 bei RT (Bild oben) und Neutronendiffraktogramm (HRPT) bei 1223K (Bild unten, die Pt/Rh-Reflexe sind ausgeschnitten). Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

(a) Temperaturabhängigkeit von Zell-Volumina und Gitterparametern

Auch im Falle der Cr-dotierten Probe lassen sich die Gitterparameter (Abb. I-2d-f) jeweils gut durch quadratische Gleichungen anpassen. In den Graphiken der Volumina (Abb. 4.4.26) sind deutliche „Anomalien“ bei etwa 1000K zu beobachten, die sich auch in den Ausdehnungskoeffizienten widerspiegeln (Abb. 4.4.27 und 4.4.28). Auch im Temperaturbereich von über 1500K kommt es zu „Anomalien“ im Verhalten der Expansionskoeffizienten und Volumina. Besonders auffällig ist, dass sich die Werte von $\Delta c/c$ und $\Delta b/b$ (Neutronenmessung, E9) überkreuzen, die Richtung der maximalen thermischen Dehnungs-Anisotropie bei rund 700K also wechselt.

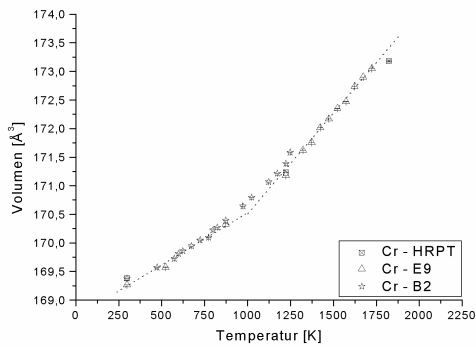


Abb. 4.4.26

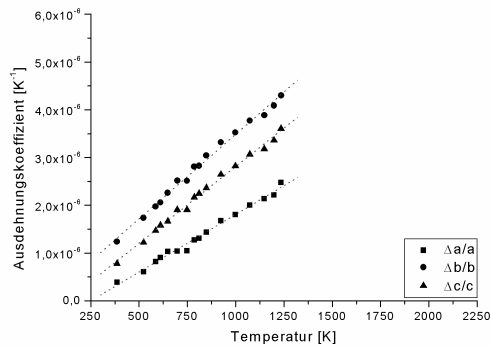


Abb. 4.4.27

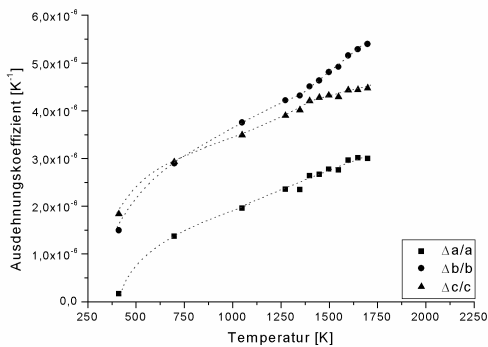


Abb. 4.4.28

Abb. 4.4.26
Temperaturabhängigkeit des Zell-Volumens;
gepunktete Linie: „guide to the eye“ an Cr-E9

Abb. 4.4.27
Ausdehnungskoeffizienten von Cr_S (B2)
gepunktete Linien: „guide to the eye“

Abb. 4.4.28
Ausdehnungskoeffizienten von Cr_S (E9)

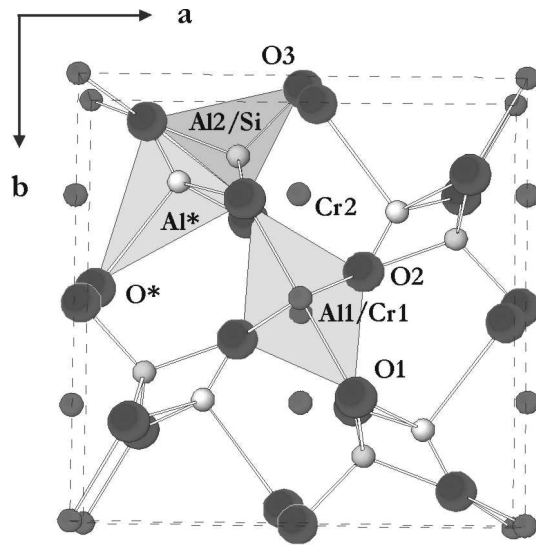


Abb. 4.4.29: Strukturbild von Cr-dotiertem Mullit (vgl. Abb. 4.4.4, S.33)

(b) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von Al1, Cr1 und Cr2

Die isotropen Temperaturfaktoren der Atome Al1, Cr1 und Cr2 zeigen für alle Messungen einen Anstieg (Abb. 4.4.30). Dargestellt ist eine Ausgleichsgerade durch die Messungen am HRPT und E9, die innerhalb der Toleranz sehr gut übereinstimmen, und einen statischen Fehlordnungsanteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.009 \text{ \AA}^2$ und einen dynamischen Anteil von 0.025 \AA^2 bei 1750K haben.

Die Lage des Atoms Cr1 ist bei RT mit 0.5 voll besetzt (vgl. Abb. 4.4.31). Die Röntgenmessungen (B2) zeigen einen konstanten Verlauf bei zunehmender Temperatur, wobei Cr1 hier innerhalb der Toleranzgrenzen mit 0.5 immer voll besetzt ist. Die Auswertung der Neutronenmessungen (E9, HRPT) zeigt hingegen eine Abnahme mit zunehmender Temperatur. Bei 1723K ergibt sich eine Besetzung von 0.36 (-28%).

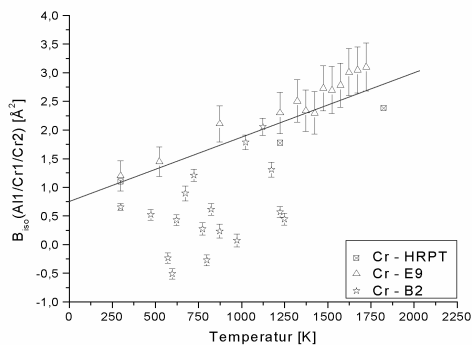


Abb. 4.4.30
Temperaturabhängigkeit von $B_{iso}(Al1/Cr1/Cr2)$

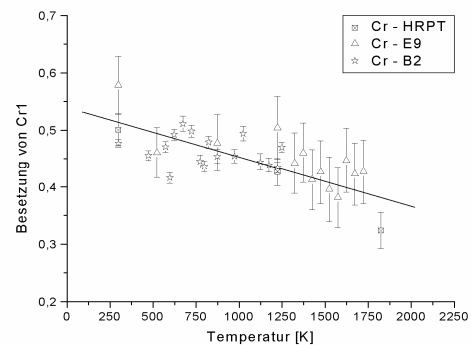


Abb. 4.4.31
Temperaturabhängigkeit der Besetzung von Cr1

(c) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von Al₂/Si

Der Lageparameter x ist temperaturunabhängig. Ausgleichsgeraden durch die Werte aus den Messungen am B2 und HRPT ergaben $x=0.3536$, eine Ausgleichsgerade durch die Werte der E9-Messung $x=0.3488$ (Abb. 4.4.32). Innerhalb des Signifikanzbereiches ließe sich auch eine gemeinsame Ausgleichsgerade durch sämtliche Ergebniswerte finden, doch sind alle Werte der E9-Messung systematisch kleiner. Das Verhalten der y -Parameter (Abb. 4.4.33) konnte nicht eindeutig bestimmt werden: die Auswertung der Messungen an HRPT und B2 ergaben bis 1750K eine leichte Abnahme um etwa 1.3% und die Messung am E9 eine Zunahme um etwa 1.3%. Allerdings liegen alle Werte innerhalb eines Bereichs von 3σ , so dass auch hier ein eher konstanter Verlauf ($y=0.1580$) diskutiert werden kann. Beide Lageparameter weisen – entsprechend der Ergebnisse der E9-Messung – auf eine „Anomalie“ hin, der zu Folge $x(\text{Al}_2/\text{Si})$ bis 1000K abnimmt, dann konstant verläuft, wohingegen $y(\text{Al}_2/\text{Si})$ zunächst konstant verlaufen würde und ab 1000K ansteigt.

Die Besetzung von Al₂ (Abb. 4.4.34) ist, nach den Ergebnissen der B2-Messung konstant 1.84, also innerhalb der Fehlergrenzen voll besetzt ($n^{\text{Al}_2}=1.8$). Eine Anpassung der Werte aus der Messung am HRPT zeigt eine Abnahme mit steigender Temperatur um 3.2% (vgl. RT zu 1750K), wohingegen die Ergebnisse der E9-Messung eine Abnahme um 5.7% innerhalb des gleichen Temperaturintervalls angeben. Wirklich ist aber bei Berücksichtigung eines Fehlerintervalls von 3σ wohl eher von einer konstant bleibenden Besetzung des Al₂-Platzes auszugehen.

Der Verlauf des gemittelten isotropen Temperaturfaktors der Atome Al₂/Si/Al* (Abb. 4.4.35) zeigt ebenfalls eine deutliche Diskrepanz bei Vergleich der verschiedenen Messungen. Während die HRPT-Messung einen dynamischen Fehlordnungsanteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.030\text{\AA}^2$ (1750K) und einen statischen Anteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.014\text{\AA}^2$ ergibt, führt die Auswertung der Messungen an E9 (und B2) auf einen schwächeren dynamischen Anteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.009\text{\AA}^2$ (1750K) und einen gleich großen statischen Anteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.009\text{\AA}^2$.

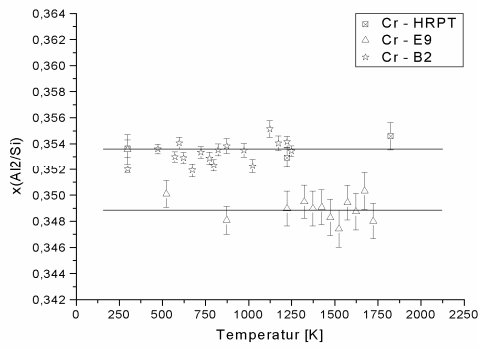


Abb. 4.4.32
Temperaturabhängigkeit von $x(\text{Al}_2/\text{Si})$

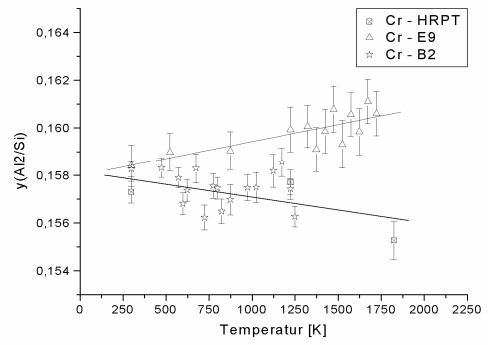


Abb. 4.4.33
Temperaturabhängigkeit von $y(\text{Al}_2/\text{Si})$

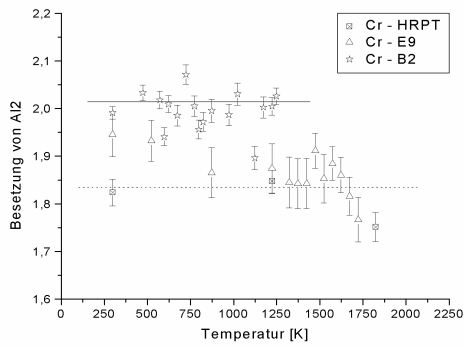


Abb. 4.4.34
Temperaturabhängigkeit der Besetzung von Al_2

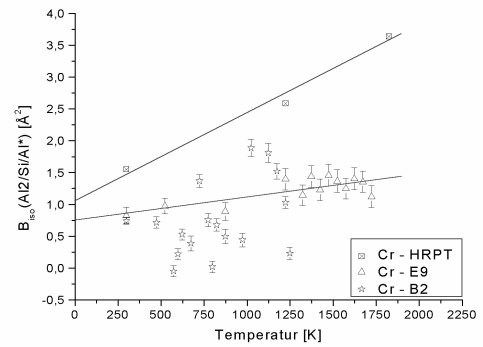


Abb. 4.4.35
Temperaturabhängigkeit von $B_{\text{iso}}(\text{Al}_2/\text{Si}/\text{Al}^*)$

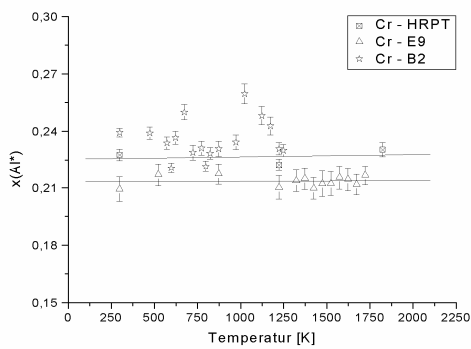


Abb. 4.4.36
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(\text{Al}^*)$

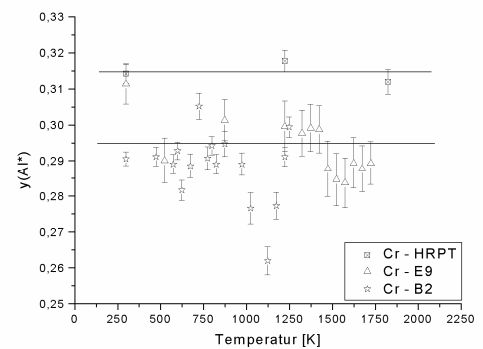


Abb. 4.4.37
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(\text{Al}^*)$

(d) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von Al*

Die Lage von Al* bleibt mit zunehmender Temperatur innerhalb der Toleranzgrenzen konstant. Für den Lageparameter x ergibt eine Ausgleichsgerade einen Wert von 0.225, wobei festzustellen ist, dass die Werte aus den Messungen am E9 systematisch unter denen der restlichen Werte liegen (Abb. 4.4.36). Für die y-Lage (Abb. 4.4.37) ergeben Ausgleichsgeraden durch die Werte aus den Messungen am E9 und B2 $y=0.2948$, sowie aus der Messung am HRPT $y=0.3146$. Erwähnenswert wäre hier das tendenziell abfallende Verhalten von y um 6.5% (E9) bzw. um 3.1% (B2) bis 1750K. Doch ist die Signifikanz für diesen Befund wegen großer Fehlerbalken und Streuung zweifelhaft.

(e) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von O1

Die x-Lage von O1 (Abb. 4.4.38) ist konstant mit einem Wert von ca. 0.372. Bei der y-Lage (Abb. 4.4.39) erkennt man an Hand der Ausgleichsgeraden eine leichte Abnahme mit zunehmender Temperatur von etwa 0.277 um 0.9% (vgl. RT zu 1750K) innerhalb aller Messreihen. Auf Grund der Fehler und der Toleranz bewegt sich diese Abnahme allerdings in einem Bereich, der auch als konstant angesehen werden kann. Wobei sich möglicherweise eine „Anomalie“ bei den Werten der E9-Messung andeutet, bei der sich eine Abnahme bis 1000K abzeichnet, die dann in ein konstantes Verhalten übergeht.

$B_{iso}(O1)$ zeigt einen leichten dynamischen Anteil (B2), die E9 und HRPT-Messungen ergeben einen stärkeren Anstieg; die Ausgleichsgerade ergibt einen statischen Fehlordnungsanteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.013 \text{Å}^2$ und bei 1750K einen dynamischen Anteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.026 \text{Å}^2$ (Abb. 4.4.40).

(f) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von O2

Die Lage von O2 bleibt für alle Messungen konstant mit einem Mittelwert für x von 0.1437 und einem y-Wert von 0.0778 (Abb. 4.4.41/42).

Ausgleichsgeraden durch die Werte des isotropen Temperaturfaktors von O2 ergaben für alle Messreihen einen Anstieg mit zunehmender Temperatur (Abb. 4.4.43). Dabei liegen die Werte der HRPT-Messung systematisch über den Werten der E9-Messung, bleiben aber innerhalb der Toleranzgrenzen gleich. Die Werte von B2 sind starken Schwankungen unterworfen, eine gemeinsame Ausgleichsgerade durch die Werte der Messungen an HRPT und E9 weisen einen statischen Fehlordnungsanteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.011 \text{Å}^2$ auf und einen dynamischen Anteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.029 \text{Å}^2$ bei 1750K.

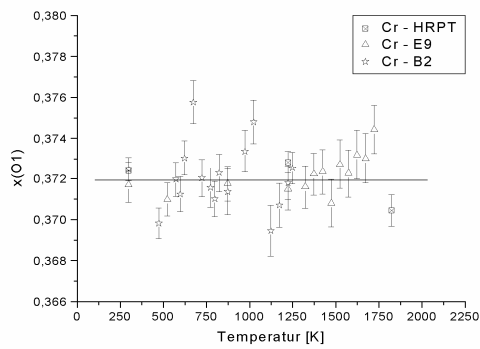


Abb. 4.4.38
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(O1)$

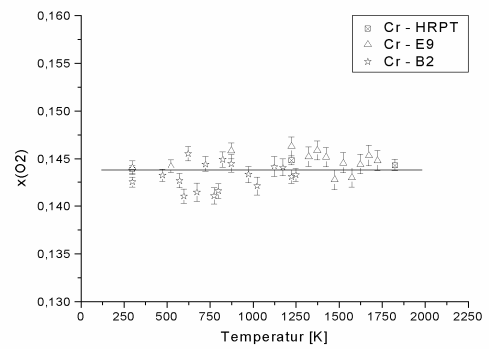


Abb. 4.4.41
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(O2)$

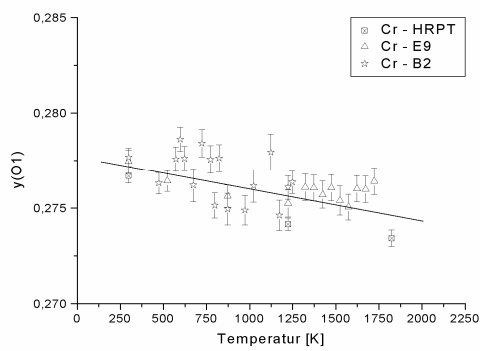


Abb. 4.4.39
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(O1)$

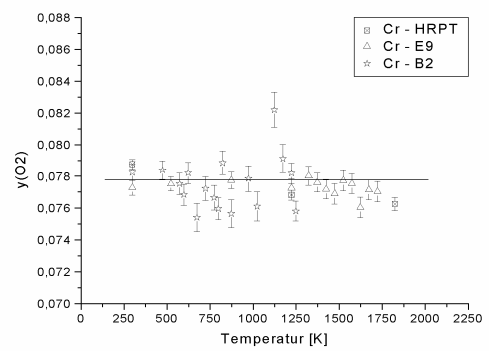


Abb. 4.4.42
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(O2)$

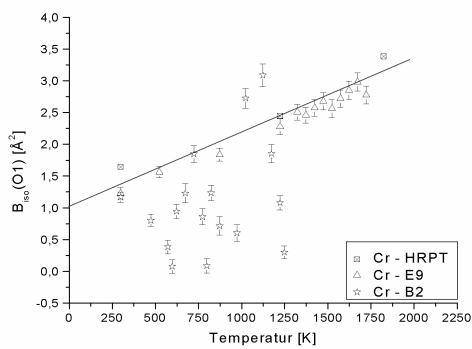


Abb. 4.4.40
Temperaturabhängigkeit von $B_{iso}(O1)$

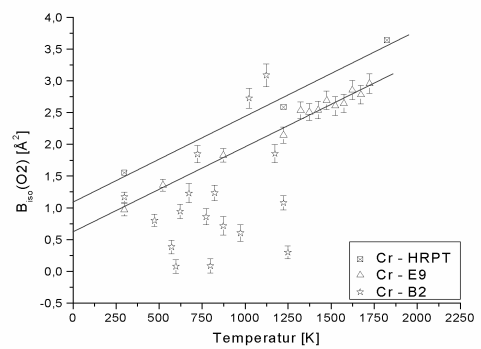


Abb. 4.4.43
Temperaturabhängigkeit von $B_{iso}(O2)$

(g) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von O3

Die Besetzung von O3 (Abb. 4.4.44) zeigt im Falle der Probe Cr_s – auf Grund der Zwangsbedingungen – analog zur Besetzung von Al2 eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der B2-Messung und denen der HRPT und E9-Messung. Eine Anpassung an die Werte von HRPT zeigt einen Abfall um 5.4% (bis 1750K), wohingegen die von E9 eine Abnahme um 9.5% innerhalb des gleichen Temperaturintervalls aufweisen. Ein gleichbleibender Wert unter Einbezug der Toleranz von 3σ ist eher wahrscheinlich.

Alle Messungen an der mit Cr dotieren Probe zeigen für B_{iso}(O3/O*) einen vergleichbar großen dynamischen Anteil, wobei die Werte aus den E9 und HRPT-Experimenten innerhalb der Fehler gleich verlaufen (Abb. 4.4.45). Die Werte aus der B2-Messung schwanken sehr stark. Bei etwa 1000K tritt eine Änderung im Verhalten auf: demnach würden die Werte aus den Messungen am HRPT und E9 übereinstimmend bis 1000K auf einen Anstieg und ab dieser Temperatur auf einen konstanten Verlauf mit einem dynamischen Fehlordnungsanteil von $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.032 \text{Å}^2$ hinweisen. Der statische Fehlordnungsanteil läge in diesem Fall bei $\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle = 0.008 \text{Å}^2$.

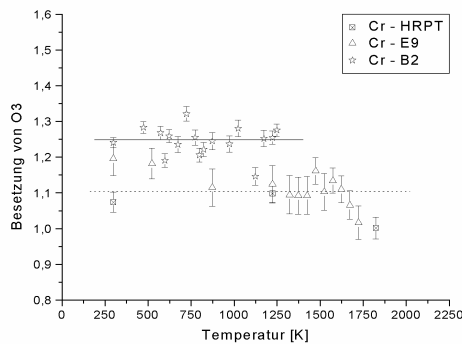


Abb. 4.4.44
Temperaturabhängigkeit der Besetzung von O3

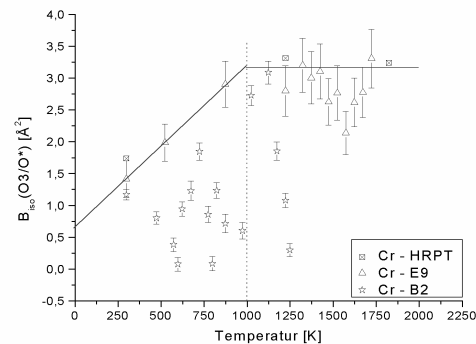


Abb. 4.4.45
Temperaturabhängigkeit von B_{iso}(O3/O*)
Linien: „guide to the eye“

(h) Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von O*

Einzelanpassungen der Werte aus den Messungen (E9, HRPT, B2) weisen für die x-Lage (Abb. 4.4.46) jeweils auf eine deutliche Zunahme hin, die innerhalb ihrer Fehlergrenzen gut übereinstimmen. Eine (gemeinsame) Ausgleichsgerade für die x-Parameter ergibt ein Anwachsen auf 0.0613 (+26.1%) bei 1823K, die Änderung dieses Wertes ist allerdings sehr gering. Für die Ergebnisse der y-Lage (Abb. 4.4.47) lässt sich innerhalb der Toleranz eine gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Messungen und ein konstanter Wert mit zunehmender Temperatur feststellen. Allerdings liegen die Ergebnisse aus der HRPT-Messung mit $y=0.4582$ systematisch leicht oberhalb der anderen Werte (E9, B2) mit $y=0.4408$.

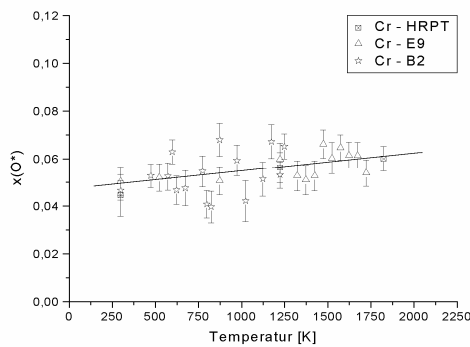


Abb. 4.4.46
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $x(O^*)$

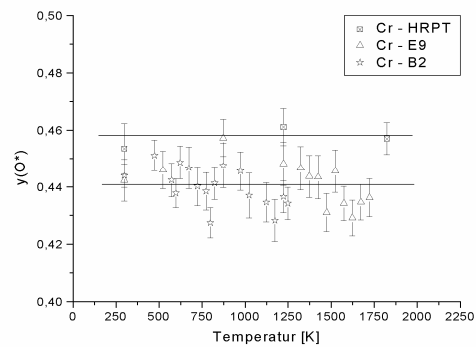


Abb. 4.4.47
Temperaturabhängigkeit des Lageparameters $y(O^*)$

(i) Temperaturabhängiges Verhalten der A.D.P.'s b_{ij}

Für die graphische Darstellung der Ergebnisse der A.D.P.'s sei hier auf den Anhang I-3 bis I-7 verwiesen, eine Beschreibung befindet sich unter Kapitel 4.4.1.

(j) Temperaturabhängiges Verhalten von Bindungslängen und -winkel

Wie schon im Fall des undotierten Mullits sei hierfür auf die Abbildungen im Anhang (I-8 bis I-27), für eine Zusammenfassung der Ergebnisse auf die Tab. 4.5.4 und 4.5.5 (S.67) verwiesen. Der aus den Lageparametern abgeschätzte durchschnittliche Fehler liegt bei 0.1%.

Oktaeder

Das Verhalten der Bindungslänge Al1-O1 zeigt für die Werte aus der Messung am HRPT einen kontinuierlichen linearen Anstieg mit zunehmender Temperatur (I-8). Beim Verlauf der analogen E9-Werte lässt sich dagegen eine Änderung bei etwa 1000K feststellen, wobei das zunächst steigende Verhalten von einem konstanten abgelöst wird. Im Fall der Bindungslänge Al1-O2 steigen die Werte aus der HRPT-Messung linear an, diejenigen aus der E9-Messung steigen ebenfalls, aber nur bis ca. 1000K, darüber ergibt sich eher ein Verlauf bei einem konstanten Wert (I-9). Die zugehörigen Bindungswinkel O2-Al1-O1 und O2-Al1-O2 bleiben bei zunehmender Temperatur konstant (I-16 bis I-19).

regulärer Tetraeder (T)

Die Bindungslänge Al2-O1 (I-10) verläuft nach den Resultaten aus beiden Neutronenmessungen temperaturunabhängig bei einem konstanten Wert, ebenso wie Al2-O2 (I-11). Während die Werte für Al2-O3 aus der Messung am HRPT einen konstanten Wert mit steigender Temperatur haben, nehmen diese Werte nach der Auswertung der E9-Messung innerhalb der Toleranz linear zu (I-12). Bei den Bindungswinkeln O1-Al2-O1 tritt eine Änderung bei ca. 1000K auf (I-20). Dabei geht das anfänglich zunehmende in ein konstantes Verhalten über. Im Verlauf von O2-Al2-O3 (I-21) zeigt sich ein gleichbleibender Wert. Beim Bindungswinkel O2-Al2-O1 kommt es ab 1000K zu einer Änderung: die zunächst steigenden Werte (E9) bleiben darüber konstant. Die Werte aus der HRPT-Messung bleiben dagegen über den gesamten Temperaturbereich konstant (I-22). Während für die Winkel O3-Al2-O1 (I-23) die Werte aus der HRPT-Messung ebenfalls konstant sind, nehmen die Werte aus der E9-Messung bis ca. 1000K ab und bleiben dann konstant.

alternativer Tetraeder (T)*

Die zu dem alternativen Tetraeder gehörigen Bindungslängen bleiben mit steigender Temperatur konstant (vgl. I-13 bis I-15). Im Fall der Bindungslänge Al*-O2 ist auffällig, dass die Werte aus der HRPT-Messung deutlich oberhalb derer des E9 liegen. Die Bindungswinkel lassen keine Änderung im Temperaturverlauf erkennen (I-24 bis I-27).

4.4.3 Fe-dotierter Mullit (Fe_s)

Mit einer Wellenlänge von 1.593742Å wurde die mit Fe dotierte Mullit-Probe bei Raumtemperatur untersucht. Unter Verwendung der Ergebnisse für den Cr-Mullit wurde die Auswertung durchgeführt. Es wurde hier – wie auch beim Cr-Mullit – von zwei möglichen Lagen für Fe auf (0,0,0) und (0,¼,0) ausgegangen. Die Verfeinerung (vgl. Abb. 4.4.48) ergab eine hauptsächliche Besetzung von Fe auf der Position (0,0,0), aber auch eine Besetzung der Lage (0,¼,0) mit 13%. Die verfeinerten Gitterkonstanten ergaben sich zu $a=7.57151(5)\text{Å}$, $b=7.72755(5)\text{Å}$ und $c=2.89967(2)\text{Å}$. Es konnte ein χ^2 -Wert von 2.34 bei einem R_{wp} von 6.64 erreicht werden.

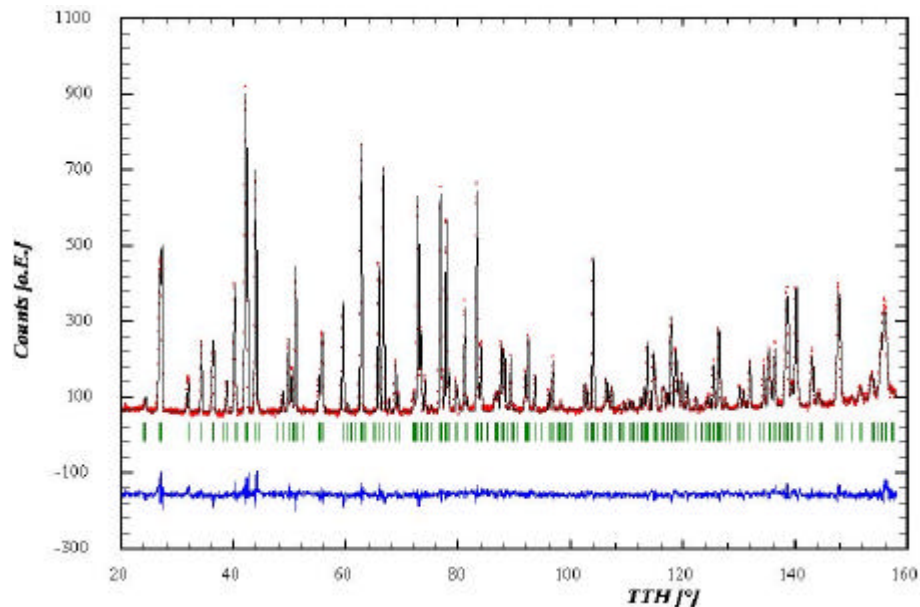


Abb. 4.4.48 : Neutronendiffraktogramm (D2B) von Probe Fe_s bei RT.
Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tab. 4.4.2 und 4.4.3 zusammengestellt. Da in diesem Fall keine Heizexperimente durchgeführt wurden, soll auf eine weitere Diskussion in dieser Arbeit verzichtet werden.

	x	y	z	B _{iso}	Besetzung
Al1	0	0	0	0.776(37)	1.5
Fe1	0	0	0	0.776(37)	0.435(5)
Fe2	0	0.25	0	0.776(37)	0.065(5)
Al2	0.35162(27)	0.15908(22)	0.5	0.383(31)	1.885(10)
Si	0.35162(27)	0.15908(22)	0.5	0.383(31)	1.5
Al*	0.23581(158)	0.28813(158)	0.5	0.383(31)	0.615(10)
O1	0.37436(19)	0.27917(14)	0	0.971(20)	4
O2	0.14337(20)	0.07781(14)	0.5	0.944(23)	4
O3	0.5	0	0.5	1.175(56)	1.135(10)
O*	0.05457(129)	0.44965(121)	0.5	1.175(56)	0.615(10)

Tab. 4.4.2: Verfeinerte Strukturparameter von Fe-dotiertem Mullit bei RT (D2B-Messung)

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Al1-O1	1.954	O2-Al1-O1	89.90
		O2-Al1-O1	90.10
Al1-O2	1.909	O2-Al1-O2	98.88
		O2-Al1-O2	81.12
(Al,Si)2-O1	1.730	O1-(Al,Si)2-O1	113.87
(Al,Si)2-O2	1.697	O2-(Al,Si)2-O3	110.71
		O2-(Al,Si)2-O1	106.91
(Al,Si)2-O3	1.665	O3-(Al,Si)2-O1	109.20
(Al,Si)*-O1	1.791	O1-(Al,Si)*-O1	108.11
(Al,Si)*-O2	1.770	O2-(Al,Si)*-O*	108.99
		O2-(Al,Si)*-O1	101.31
(Al,Si)*-O*	1.855	O*-(Al,Si)*-O1	117.34

Tab. 4.4.3: Bindungslängen und -winkel für Fe-dotierten Mullit (RT)

4.4.4 KCM-Mullit (KCM)

Die Probe des synthetischen Mullits (KCM) wurde mit einer Wellenlänge von 1.59374\AA nur bei Raumtemperatur untersucht. Als Startwerte wurden die verfeinerten Daten der Probe P_s herangezogen. Der Dotierungsgehalt von zusätzlichen Atomen in diesem Mullit ist derart gering, dass eine Auswertung mit Fe/Ti keine verbesserten Ergebnisse lieferte. Die Verfeinerung (vgl. Abb. 4.4.49) mit einem R_{wp} -Wert von 8.12 und einem χ^2 von 2.94 ergab folgende Gitterkonstanten: $a=7.57896(5)\text{\AA}$, $b=7.68017(5)\text{\AA}$, $c=2.88547(2)\text{\AA}$.

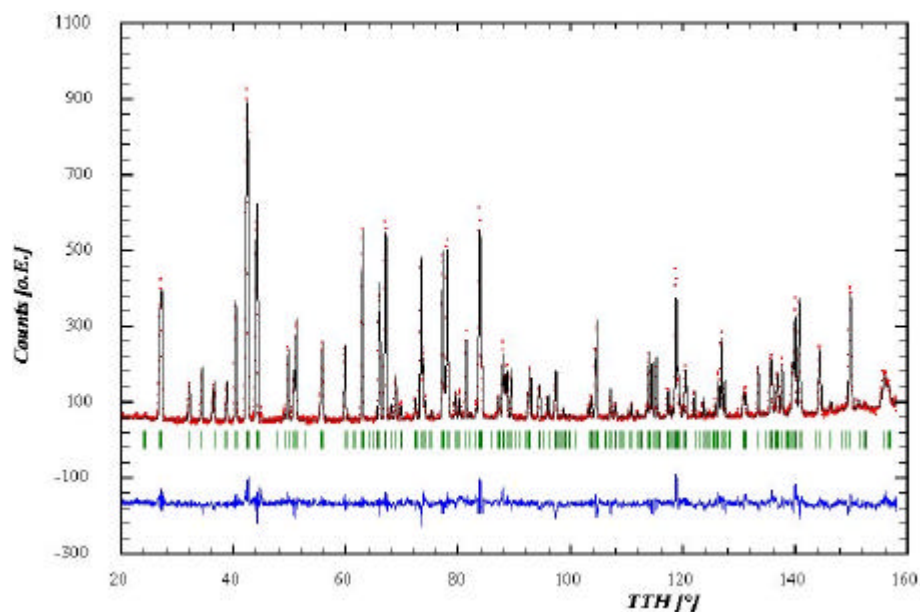


Abb. 4.4.49 : Neutronendiffraktogramm (D2B) von Probe KCM bei RT. Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

Die Tab. 4.4.4 und 4.4.5 zeigen die Ergebnisse für den KCM-Mullit, die – wie auch schon im Fall des Fe-dotierten Mullits – in die Diskussion nicht eingehen sollen, da hierzu weiterführende Hochtemperatur-Untersuchungen vorausgehen müssten.

	x	y	z	B _{iso}	Besetzung
Al1	0	0	0	0.526(46)	2
Al2	0.35027(39)	0.15948(32)	0.5	0.720(41)	1.595(13)
Si	0.35027(39)	0.15948(32)	0.5	0.720(41)	1.5
Al*	0.23324(142)	0.29186(139)	0.5	0.720(41)	0.905(13)
O1	0.37370(24)	0.28271(18)	0	0.935(25)	4
O2	0.14294(24)	0.07806(17)	0.5	0.955(28)	4
O3	0.5	0	0.5	1.613(84)	0.845(13)
O*	0.05118(114)	0.44603(118)	0.5	1.613(84)	0.905(13)

Tab. 4.4.4: Verfeinerte Strukturparameter von KCM-Mullit bei RT (D2B)

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Al1-O1	1.924	O2-Al1-O1	89.43
		O2-Al1-O1	90.57
Al1-O2	1.901	O2-Al1-O2	98.72
		O2-Al1-O2	81.28
(Al,Si)2-O1	1.734	O1-(Al,Si)2-O1	112.55
(Al,Si)2-O2	1.691	O2-(Al,Si)2-O3	111.12
		O2-(Al,Si)2-O1	107.27
(Al,Si)2-O3	1.670	O3-(Al,Si)2-O1	109.31
(Al,Si)*-O1	1.794	O1-(Al,Si)*-O1	107.03
(Al,Si)*-O2	1.779	O2-(Al,Si)*-O*	108.01
		O2-(Al,Si)*-O1	101.08
(Al,Si)*-O*	1.818	O*-(Al,Si)*-O1	118.41

Tab. 4.4.5: Bindungslängen und -winkel für KCM-Mullit (RT)

4.4.5 Diskussion

(a) Thermische Expansion

Die Gitterparameter aller untersuchten Mullite lassen sich prinzipiell mittels quadratischer Gleichungen gut anpassen. Die Zunahmen der Volumina der verschiedenen Mullite sind untereinander vergleichbar (siehe Tab. 4.5.1). Andererseits zeigen alle Messwerte schwache „Anomalien“ bei rund 1000K [54-60], die eher eine Interpretation mittels zweier Bereiche (unterhalb/oberhalb 1000K) mit jeweils linear beschreibbaren Expansionsverhalten als nicht unplausibel erscheinen lassen. Diese Interpretation wird durch das Temperaturverhalten der Strukturparameter unterstützt. Cr-dotierter Mullit unterscheidet sich dabei durch einen leicht höheren Raumtemperaturwert. Im Einklang mit Ergebnissen aus Dilatometrie-Messungen von Brunauer *et al.* [58] zeigen die Gitterkonstanten b die größte Zunahme, die Gitterkonstanten a den geringsten Anstieg. Ebenso liegen die Gitterparameter von Cr-Mullit höher als die der undotierten Proben. Die Ausdehnungskoeffizienten bestätigen diese Interpretationen: sowohl eine quadratische Anpassung, als auch ein Zerlegen in zwei „lineare Bereiche“ ist als ein anomales Verhalten zu bewerten, da diese Ableitungen der Gitterkonstanten nach der Temperatur normalerweise konstante Werte ergeben müssten. Ein anomales Verhalten nahe der Zersetzungstemperatur bei ca. 2100K soll hier nicht weiter diskutiert werden, da Proben bei diesen Temperaturen möglicherweise ein inhomogenes Verhalten (Teil-Schmelzen, Zersetzen!) zeigen könnten. Der untere Temperaturbereich (<500K) soll hier ebenfalls nicht diskutiert werden, da für eine zuverlässige Ermittlung der Ausdehnungskoeffizienten mehr und konstante Temperaturschritte erforderlich gewesen wären.

An dieser Stelle seien zum Vergleich der Expansionskoeffizienten von Mullit – mit $3.56 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für die Proben P_S und P_K und $2.88 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für Probe Cr_S (bis 1000K) – die Ausdehnungskoeffizienten von anderen technischen Keramiken erwähnt: Sillimanit $2.8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (bis 530K), Si_3N_4 $2.9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, Porzellan $3.8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (bis 1030K), SiC $6.25 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ (RT bis 930K), Al_2O_3 $8.2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (RT bis 430K).

Als Folge der unterschiedlichen Proben (Pulver, Sinterkörper) und Herstellungsmethoden sind leichte Unterschiede im Expansionsverhalten, wie zwischen P_S und P_K zu verstehen. Für die thermische Expansion von Cr-Mullit ergeben die Messungen am B2 und

E9 Diskrepanzen, die aber auf Grund der unterschiedlichen thermischen Vorgeschichte der Probe unplausibel sind. Das Verhalten der Röntgendaten von Cr₅ (B2, Abb. 4.4.27), vor allem im Hinblick auf die von Schneider *et al.* [2] diskutierten Diskontinuitäten kann nicht bewertet werden, da zu wenige Messpunkte für Temperaturen <1250K verfügbar sind. Der Wechsel der thermischen Dehnungs-Anisotropie, die sich aus den am E9 gemessenen Daten ergibt (Abb. 4.4.28), könnte ebenfalls auf die Probenvorgeschichte zurückzuführen sein, nachdem diese Probe bereits zu verschiedenen Hochtemperatur-Messungen (HRPT, D2B) verwendet wurde.

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der thermischen Expansionen der einzelnen Proben:

Temperatur [K] / Gitterparameter [Å]	298K	1773K	Zunahme [%]
a (P _S)	7.5406	7.5875	+0.62
a (P _K)	7.5421	7.5853	+0.57
a (Cr ₅)	7.5653	7.6057	+0.53
b (P _S)	7.6888	7.7616	+0.95
b (P _K)	7.6883	7.7514	+0.82
b (Cr ₅)	7.7084	7.7819	+0.95
c (P _S)	2.8832	2.9060	+0.79
c (P _K)	2.8829	2.9046	+0.75
c (Cr ₅)	2.9026	2.9262*	+0.81
Volumen [Å ³]	298K	1773K	Zunahme [%]
P _S	167.1018	171.1398	+2.42
P _K	167.1698	170.7807	+2.16
Cr ₅	169.2663	173.2760*	+2.37

Tab. 4.5.1: Tabellarische Aufstellung der thermischen Expansion (Gitterparameter, Zell-Volumina) von Mullit (* Wert durch Interpolation erhalten)

(b) Temperaturabhängiges Verhalten der Atomlagen

Das Verhalten der Lageparameter für die Proben P_S und Cr₅ stimmt gut überein. Große Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit gibt es zwischen den Werten der Proben P_S und P_K. Die Änderungen sind tabellarisch unter Tab. 4.5.2 zusammengefasst.

Bedingt durch Änderungen der Lagen von y(O1) und x(O2), und eine parallel verlaufende Lageverschiebung der Al2/Si-Atome, ergibt sich für die Probe P_S folgendes Verhalten: die Abnahme von y(O1) und gleichzeitige Zunahme von x(O2) korrespondiert mit einer Expansion der Koordinations-Oktaeder in Richtung der b-Achse (O1-Verschiebung), und in Richtung der a-Achse (O2-Verschiebung). Der Al2/Si-Tetraeder kontrahiert, wobei Al2/Si durch das Verhalten von O1 und O2 in Richtung O3 bzw. entlang a- und b-Achse ausweicht. Der Al*-Tetraeder wird im Gegenzug etwas gedehnt, Al* bleibt dabei auf seiner Position. Veranschaulichen soll dies *Abb. 4.5.1a*.

	Probe P _S	Probe P _K	Probe Cr
$\Delta x(\text{Al}_2/\text{Si})$	↑ 0.8%	↑ 0.8%	-
$\Delta y(\text{Al}_2/\text{Si})$	↓ 1.0%	↓ 1.6%	-
$\Delta x(\text{Al}^*)$	-	↓ 10.2%	-
$\Delta y(\text{Al}^*)$	-	-	-
$\Delta x(\text{O1})$	-	-	-
$\Delta y(\text{O1})$	↓ 1.4%	↓ 1.4%	↓ 0.9%
$\Delta x(\text{O2})$	↑ 2.3%	↑ 2.3%	-
$\Delta y(\text{O2})$	-	↓ 1.8%	-
$\Delta x(\text{O}^*)$	-	-	↑ 26.1%
$\Delta y(\text{O}^*)$	-	-	-
$\Delta \text{occ}(\text{Al}_2)$	↓ 4.9%	↓ 4.9%	(↓ 4.5%)
$\Delta \text{occ}(\text{O}_3)$	↓ 8.9%	↓ 8.9%	(↓ 7.5%)
$\Delta \text{occ}(\text{Cr1})$			↓ 28.1%

Tab. 4.5.2: Überblick über die Änderung der Strukturparameter in Mullit (- Zunahme, - Abnahme)

Die Strukturänderungen, die an Probe P_K ermittelt wurden, entsprechen prinzipiell denen in Probe P_S, allerdings kommen einige zusätzliche Lagenverschiebungen hinzu. So zeigt P_K nicht nur eine Dehnung des Oktaeders, sondern auch – bedingt durch eine leichte Abnahme von y(O2) – eine Verzerrung des Oktaeders. Auch hier verschiebt sich Al2/Si bei der Kontraktion des Tetraeders, aber auch Al* verschiebt sich deutlich entlang der x-Achse (*siehe Abb. 4.5.1b*).

Für Cr-Mullit sind nur zwei Bewegungen von Atomen zu beobachten (*Abb. 4.5.1c*). Zum einen expandiert der Oktaeder leicht in b-Richtung durch eine Abnahme der y-Lage. Das Verhalten von y(Al2/Si) könnte auf eine geringfügige Abnahme hinweisen, was im Einklang

mit den Ergebnissen von Probe P_S und P_K stehen würde. Deutlich dagegen verschiebt sich die Position von O* entlang der a-Richtung, wodurch der Al*-Tetraeder verzerrt wird. Diese Verschiebung ist (vermutlich) eine Konsequenz der Lagenbesetzung von Cr auf (0, 1/4, 0), die temperaturabhängig ist.

Die unter *Ergebnissen (Kapitel 4.4)* diskutierten „Anomalien“ der Lageparameter deuten auf unterschiedliche strukturelle Änderungen in den verschiedenen Proben hin, die jedoch unter Beachtung der Fehlergrenzen alleine betrachtet noch nicht aussagekräftig sind. Erst in Kombination mit dem Verhalten der Gitterparameter, d.h. erst über eine Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel kann dies verdeutlicht werden (*vgl. S.42 ff*).

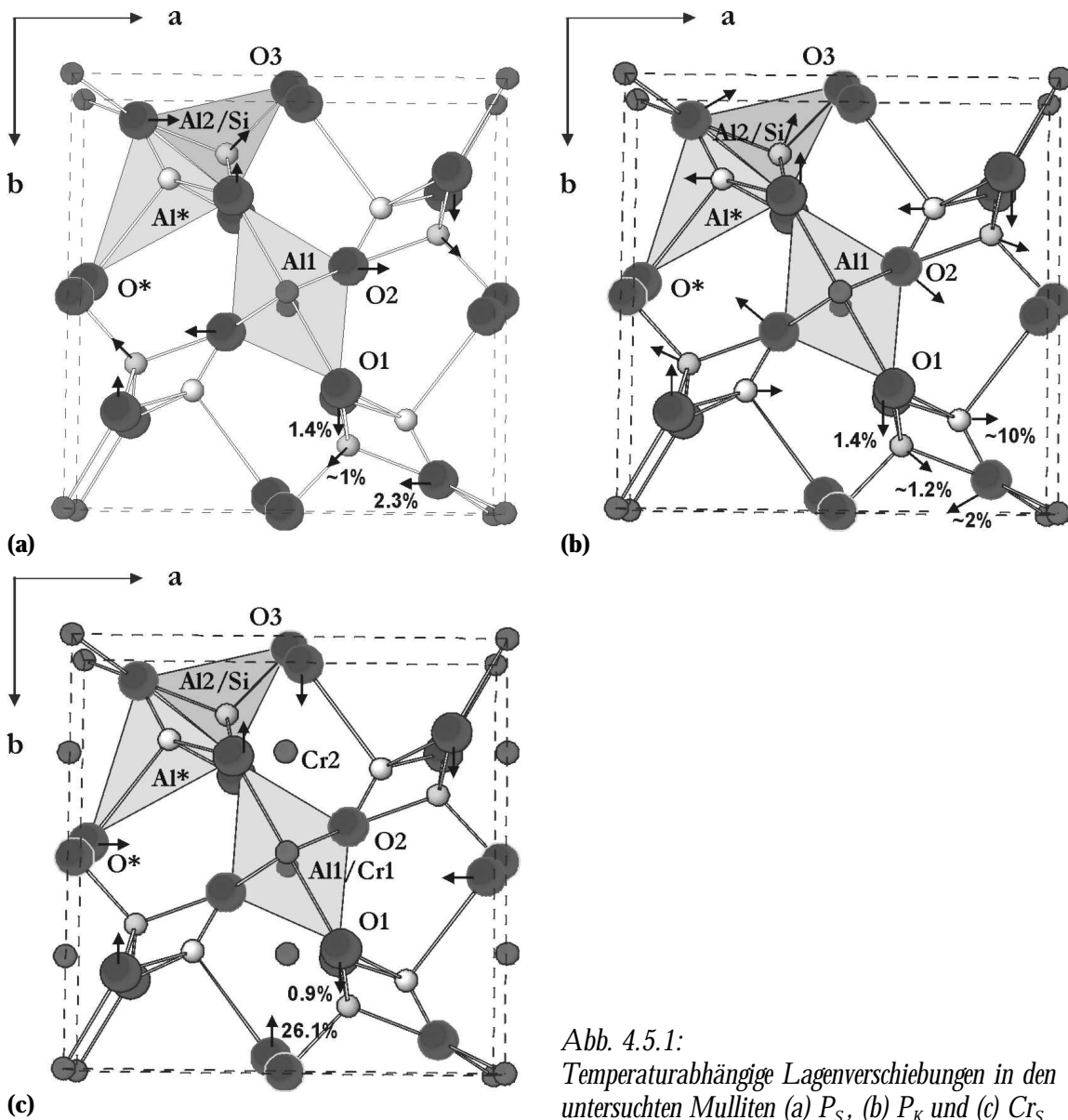


Abb. 4.5.1:
Temperaturabhängige Lagenverschiebungen in den untersuchten Mulliten (a) P_S, (b) P_K und (c) Cr_S

(c) Variation der Atomlagen-Besetzungen

Das Verhalten der Besetzungen in den Proben P_S und P_K ist einheitlich. Die Diskussion kann wegen der eingeführten Zwangsbedingungen auf zwei Besetzungsänderungen reduziert werden. Zum einen nimmt die Besetzung von Al2 mit steigender Temperatur bis 1750K um 4.9% ab, die Besetzung von Al* steigt im Gegenzug dazu an. Zum anderen nimmt die Besetzung von O3 im gleichen Temperaturintervall um 8.90% ab, wodurch die Besetzung von O* gleichermaßen steigt. Wie aus der Literatur bekannt ist, findet mit zunehmender Temperatur ein Wechsel des Aluminium-Atoms vom Al2- auf den Al*-Platz statt, während die Silizium-Atome die Al2-Positionen beibehalten. Dies bedeutet natürlich auch einen gleichzeitigen Austausch von O3 auf O*-Plätze. Zurück zu führen auf diese Besetzungsänderung ergibt sich eine lokale chemische Fehlordnung, die dem diffusen Untergrund in den Messungen entsprechen könnte. Da ferner ein deutlich höherer Sauerstoff-Transfer (O3→O*) im Vergleich zum Aluminiumaustausch (Al2→Al*) stattfindet, müssen Sauerstoff-Leerstellen auftreten, wie auch schon in der Literatur beschrieben wurde. Hinweise für die Ausbildung einer inkommensurabel modulierten Struktur – wie sie in der Literatur diskutiert wird [61] – , die durch zwei gekoppelte „Wellen“ O- -O bzw. Al-Al*-Al verursacht wird, kann nicht gefunden werden. Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, dass man bei solchen Problemstellungen an die Grenzen der Aussagekraft von Pulverdiffraktionsdaten stößt. Einkristalldiffraktionsdaten (nicht verfügbar, mangels 3:2-Mullit-Einkristallen!) bzw. elektronenmikroskopische Verfahren müssten hier eingesetzt werden.

An Cr-Mullit lässt sich – im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten – ein vergleichbares Verhalten der Besetzungsparameter der Atome Al2 und O3 diskutieren. Doch sind die vorliegenden Daten diesbezüglich nicht verlässlich interpretierbar. Die Zwangsbedingungen, die O3 an O* koppeln, beeinflussen dieses Verhalten zusätzlich. Zudem konnte aber eindeutig ein Wechsel von rund $\frac{1}{3}$ der Chrom-Atome von der Al1-Lage auf die $(0, \frac{1}{4}, 0)$ -Position mit zunehmender Temperatur nachgewiesen werden.

(d) Variation der Temperaturfaktoren (A.D.P.'s b_{ij}), thermische Ellipsoide

Sowohl die isotropen Temperaturfaktoren, als auch die anisotropen A.D.P.'s zeigen bis auf das Verhalten von O3 bzw. O* ein normales Verhalten. In *Tab. 4.5.3* sind die Ergebnisse der statischen und dynamischen Fehlordnungsanteile zusammengefasst. Der isotrope Temperaturfaktor von Al1 weist im Vergleich zu Al2 einen größeren dynamischen Anteil auf, korrespondierend zu einer stärkeren Beweglichkeit des Aluminiums im Oktaeder. *Abb. 4.5.2* gibt einen Überblick über die Strukturen der verschiedenen Mullite durch Darstellung thermischer Ellipsoide bei RT und 1750K. Die thermischen Ellipsoide von O2 weisen eindeutige Drehungen auf. Möglicherweise liegt bei O3 ein ähnliches Verhalten vor, doch kann dies auf Grund der Fehler nicht eindeutig bewiesen werden. Auffallend ist das konstante Verhalten von b_{11} und b_{22} der Atome O3 bzw. O*. Dies kann allerdings auf die Zwangsbedingungen zurückgeführt werden (Kopplung O3 \leftrightarrow O*): bei Freigabe aller Parameter zeigt nämlich der thermische Verlauf von O3 ein normales Verhalten, während das thermische Ellipsoid des Atoms O* stark in Richtung der a-Achse zigarrenförmig verzerrt ist. Dies kann auf eine Splitlage⁴ hindeuten. Um diese Frage zu klären, ob also die O*-Lage möglicherweise in der bisherigen Literatur falsch beschrieben wird, müssten gezielte p.d.f.-Analysen durchgeführt werden, die den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten würden. Es sei auch angemerkt, dass diese Diskussion natürlich auch das Temperaturverhalten der Al*-Koordinationspolyeder behandeln würde.

	P_s		P_K		Cr_s	
	statisch	dynamisch	statisch	dynamisch	statisch	dynamisch
$\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle$ (Al1)	0	0.024	0	0.024	0.009	0.025
$\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle$ (Al2)	0.003	0.021	0	0.018	0.009 0.014	0.009 0.030
$\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle$ (O1)	0.005	0.031	0.005	0.024	0.013	0.026
$\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle$ (O2)	0.003	0.030	0.003	0.022	0.011	0.029
$\langle \bar{u}_{iso}^2 \rangle$ (O3)	0.012	0.032	0.004	0.035	0.008	0.032

Tab. 4.5.3: Fehlordnungsanteile in [Å^2] der isotropen Temperaturfaktoren bei 1750K

⁴ Splitlagen bezeichnen variable Positionen in verschiedenen Zellen, die aber bei der Bestimmung einer gemittelten Struktur nicht aufgelöst werden können.

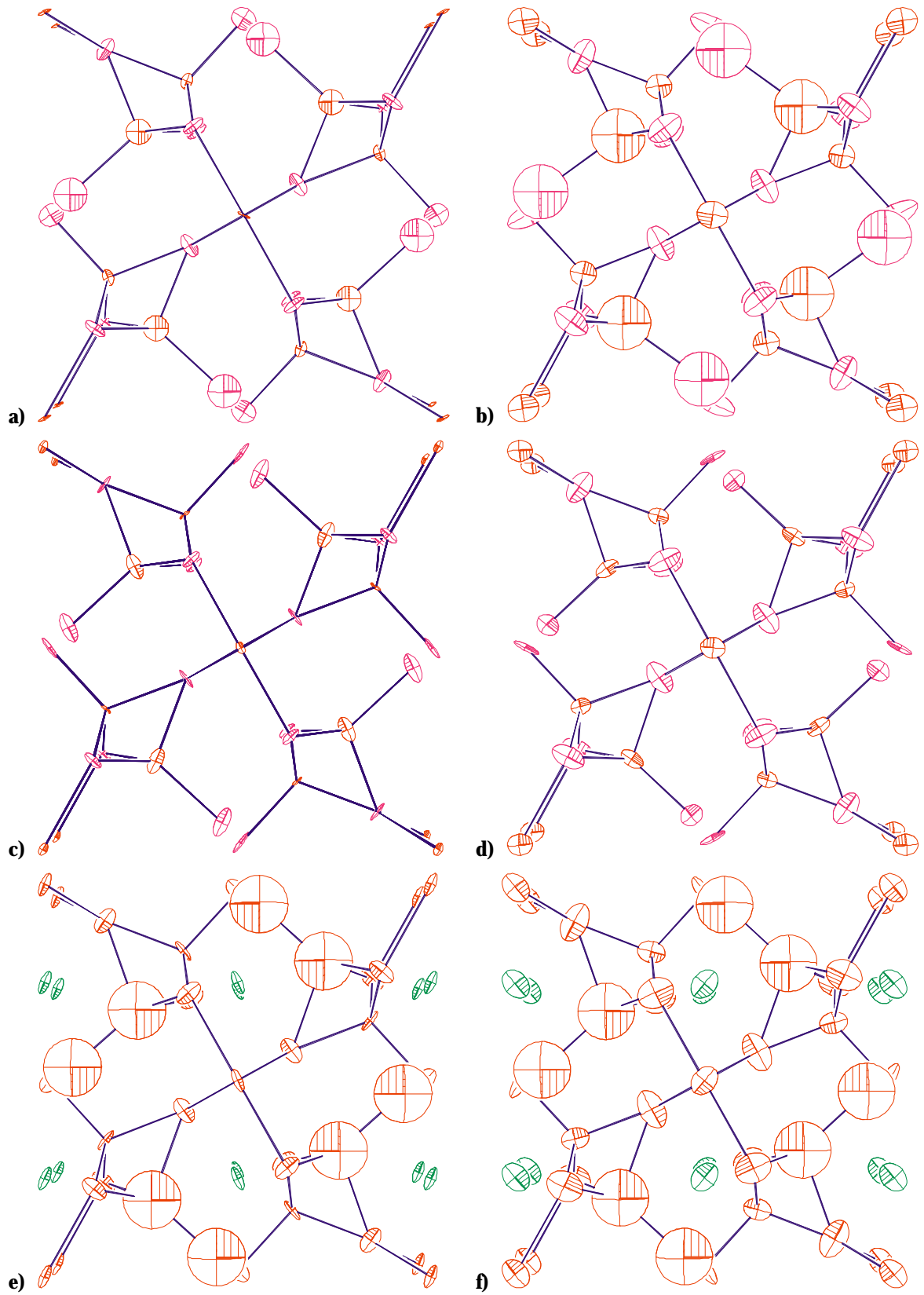


Abb. 4.5.2: Thermische Ellipsoide von P_S (a, b), P_K (c, d) und Cr_S (e, f) jeweils bei RT und $\sim 1750\text{K}$ bezogen auf das Strukturbild Abb. 4.4.4 bzw. 4.4.29

(e) Temperaturabhängiges Verhalten der Koordinationspolyeder

Oktaeder

Die Anomalie der Bindungslänge Al1-O1 (möglicherweise auch Al1-O2) (Probe P_K), die bis 1000K ein konstantes Verhalten zeigt, dann aber ansteigt, deutet für diese Probe eine Expansion der Oktaeder ab 1000K an. Die Probe P_S zeigt dagegen zwar auch ein anomales Verhalten, deutlich sichtbar im Verhalten von Al1-O2, dennoch dehnt sich in diesem Fall der Oktaeder eher kontinuierlich aus. Der konstante Bindungswinkel O2-Al1-O1 und der abnehmende Winkel O2-Al1-O2 spricht (bei beiden Proben) dafür, dass der Oktaeder in seiner Grundebenen (durch die vier O2-Atome aufgespannt) einer leichten Drehung unterworfen ist, wodurch sich auch eine schwache Verzerrung des Oktaeders ergibt. Diese findet möglicherweise nur bis 1000K statt und bleibt dann konstant. Die Fehler sind allerdings zu groß um eindeutige Aussagen treffen zu können.

Bei Cr-Mullit ist eher von einer stetigen Zunahme der Bindungslängen des Oktaeders auszugehen. Zwar zeichnet sich auch hier eine mögliche Anomalie bei 1000K bei der Messung der Probe am Instrument E9 ab, die Ergebnisse sind jedoch auf Grund des sprunghaften Verhaltens ab 1000K und der Fehler nicht signifikant. Da beide Bindungswinkel hier konstant verlaufen, kann von einem stabilen Oktaeder für Cr-Mullit ausgegangen werden, der mit zunehmender Temperatur linear expandiert.

regulärer Tetraeder (T)

Während im Fall der Probe P_S die Bindungslängen konstant bleiben, zeigt im Fall der Probe P_K die Bindungslänge Al2-O1 (möglicherweise auch Al2-O3) eine „Anomalie“ bei 1000K: der bis dahin konstante Wert nimmt oberhalb 1000K ab. Dies bedeutet, dass der Tetraeder T oberhalb 1000K kontrahiert. Die durchschnittlichen Bindungslängen beider Proben liegen mit $\sim 1,70\text{\AA}$ durchaus im Bereich üblicher Tetraederabstände in Alumo-Silikaten für Al-O mit $1,71\text{\AA}$. Die systematisch höheren Werte für Al2-O3 bei Probe P_S im Vergleich zu Probe P_K lassen sich über eine höhere Besetzung des Al-Platzes verstehen.

Die Bindungswinkel im Tetraeder T zeigen ein für beide Proben einheitliches Verhalten mit einem um 1° leicht abnehmenden Winkel O2-Al2-O1 und einen Verlauf für O1-Al2-O1, der bis 1000K konstant bleibt, dann um etwa 1° ansteigt. Bei Probe P_K zeigt auch O2-Al1-O1 ein eher konstantes Verhalten bis 1000K und eine folgende Abnahme. Dies könnte dahin interpretiert werden, dass der Tetraeder versucht eine stabile Lage zu behalten

und temperaturbedingte Fluktuationen durch einen Ausgleich der Bindungswinkel zu erreichen.

Bei der Cr-dotierten Probe ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Ergebnissen der Messungen am HRPT und E9 zu beobachten, der vermutlich auf die Probenvorgeschichte zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der Messungen am E9 streuen oberhalb von 1000K stark und sind demzufolge nicht sehr aussagekräftig. Doch lässt sich für den Abstand Al2-O1 (beider Proben) ein gemeinsames Verhalten feststellen, wonach ab rund 1000K ein Anstieg der Werte zu erkennen ist. Der Abstand Al2-O2 bleibt für beide Proben konstant. Dagegen kommt es bei der Bindungslänge Al2-O3 zu einer Diskrepanz zwischen den Ergebnissen aus beiden Messreihen: die Ergebnisse der HRPT-Messung zeigen ein eher konstantes Verhalten, während die E9-Messungen einen Anstieg ab rund 1000K andeuten. Die Bindungswinkel bleiben konstant (HRPT). [Es soll an dieser Stelle daran erinnert werden, dass die Messungen am Neutronendiffraktometer HRPT im Vergleich zu denen am E9 mit einer besseren Auflösung durchgeführt werden konnten.]

alternativer Tetraeder (T)*

Bindungslängen und -winkel im Tetraeder T* bleiben (für P_S) konstant, nur die Länge Al*-O2 nimmt – wie auch bei P_K – bis 1750K um 0.04Å ab. Das Verhalten von Probe P_K unterscheidet sich insofern, als Al*-O1 ansteigt und Al*-O* abnimmt. Die Bindungswinkel sind dabei verschieden. Insgesamt ergeben sich Bindungslängen in T*, die mit durchschnittlich 1.789Å deutlich zu hoch sind, und Winkel, die von denen des regulären Tetraeders abweichen. Eine weitere Diskussion soll allerdings hier nicht geführt werden, da – wie schon erwähnt – der Aussagekraft der Strukturdaten aus einer Bestimmung der gemittelten Struktur Grenzen gesetzt sind. Liegen in der wahren Struktur tatsächlich Splitlagen vor, so ist die gesamte T* betreffende Diskussion neu zu führen. Der gegenwärtige Kenntnisstand erlaubt dies jedoch nicht.

Für die Cr-dotierte Probe ist ein eher konstantes Verhalten zu beobachten, doch macht eine hohe Streuung der Werte eine tiefergehende Diskussion nicht sinnvoll. Ebenfalls sind hier die Bindungslängen mit durchschnittlich 1.819Å zu groß für einen regulären Tetraeder und auch die Bindungswinkel stimmen nicht mit denen von T überein.

	P_S		P_K		Cr_S	
Al1-O1	1.815	- 2.5%	1.756	- 1.1% <i>Anomalie</i>	1.972	- 2.3% <i>Anomalie</i>
Al1-O2	1.697	<i>konst.</i>	1.681	<i>konst.</i>	1.912	- 0.5% <i>Anomalie</i>
<i>mittlerer Oktaeder</i>	1.736		1.706		1.932	
(Al,Si)2-O1	1.729	<i>konst.</i>	1.729	(- 0.4%) <i>(Anomalie)</i>	1.720	<i>konst.</i>
(Al,Si)2-O2	1.697	<i>konst.</i>	1.681	<i>konst.</i>	1.689	<i>konst.</i>
(Al,Si)2-O3	1.652	<i>konst.</i>	1.652	- 1.8%	1.647	(- 3.2%) <i>(Anomalie)</i>
<i>mittlerer Tetraeder T</i>	1.702		1.698		1.694	
(Al,Si)*-O1	1.817	<i>konst.</i>	1.775	- 6.2%	1.867	<i>konst.</i>
(Al,Si)*-O2	1.744	- 2.3%	1.810	- 1.9%	1.851	<i>konst.</i>
(Al,Si)*-O*	1.807	- 2.3%	1.768	- 4.1%	1.692	<i>konst.</i>
<i>mittlerer Tetraeder T*</i>	1.796		1.782		1.819	

Tab. 4.5.4: Überblick über die Bindungslängen [Å] von P_S , P_K und Cr_S bei RT und deren maximale Änderung im Temperaturverlauf. (Die in Klammern angegebenen Änderungen beziehen sich auf differierende Ergebnisse aus verschiedenen Messreihen.)

	P_S		P_K		Cr_S	
O2-Al1-O1	89.75	<i>konst.</i>	89.75	<i>konst.</i>	89.67	<i>konst.</i>
O2-Al1-O1	90.25	<i>konst.</i>	90.25	<i>konst.</i>	90.32	<i>konst.</i>
O2-Al1-O2	99.26	- 0.9% <i>Anomalie</i>	98.73	- 0.9% <i>Anomalie</i>	98.73	<i>konst.</i>
O2-Al1-O2	80.75	- 0.8% <i>Anomalie</i>	81.27	- 0.8% <i>Anomalie</i>	81.27	<i>konst.</i>
O1-(Al,Si)2-O1	113.32	- 0.9% <i>Anomalie</i>	112.47	- 0.7% <i>Anomalie</i>	114.86	- 0.9% <i>Anomalie</i>
O2-(Al,Si)2-O3	110.96	<i>konst.</i>	112.02	<i>konst.</i>	111.08	(- 1.0%) <i>(Anomalie)</i>
O2-(Al,Si)2-O1	106.86	- 0.8%	106.86	- 0.8%	105.44	(- 1.5%) <i>(Anomalie)</i>
O3-(Al,Si)2-O1	109.68	<i>konst.</i>	109.68	<i>konst.</i>	109.98	(- 1.6%) <i>(Anomalie)</i>
O1-(Al,Si)*-O1	105.56	<i>konst.</i>	108.03	- 7.4%	102.43	<i>konst.</i>
O2-(Al,Si)*-O*	111.49	<i>konst.</i>	107.34	- 8.3%	112.75	<i>konst.</i>
O2-(Al,Si)*-O1	101.53	<i>konst.</i>	99.56	- 3.2% <i>Anomalie</i>	93.99	<i>konst.</i>
O*-(Al,Si)*-O1	117.78	- 1.5%	119.46	- 1.9%	122.76	<i>konst.</i>

Tab. 4.5.5: Überblick über die Bindungswinkel [°] von P_S , P_K und Cr_S bei RT und deren maximale Änderung im Temperaturverlauf. (Die in Klammern angegebenen Änderungen beziehen sich auf differierende Ergebnisse aus verschiedenen Messreihen.)

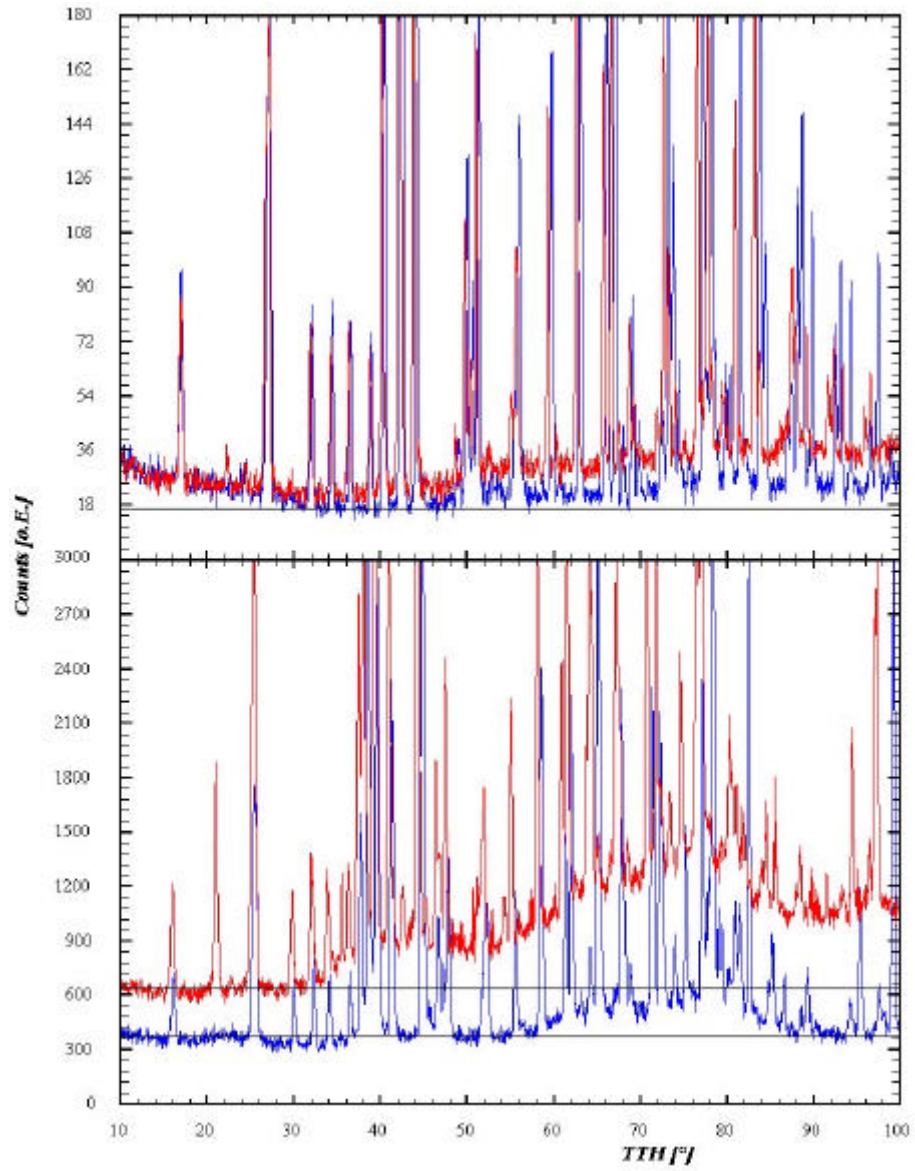


Abb. 4.5.3: Vergleich des Untergrunds von P_K gemessen am D2B (Bild oben) und Cr_S gemessen am HRPT (Bild unten) jeweils bei RT (schwarz) und 1773K (grau)

4.5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Zur Strukturanalyse von Mullit wurden zwei unterschiedliche undotierte Sinterproben und eine Cr-dotierte Pulverprobe mittels Beugungsmethoden temperaturabhängig untersucht. Zusätzliche Beugungsexperimente wurden bei Raumtemperatur an einer Fe-dotierten und einer industriell hergestellten Pulverprobe der Firma *KCM* durchgeführt.

Die hauptsächlich temperaturabhängigen Änderungen der Struktur rühren von der Ausdehnung der AlO_6 -Oktaeder in Abhängigkeit von Dotierungsgehalt und -menge her. Hinzu tritt eine thermisch bedingte Rotation der TO_4 -Tetraeder: O1-Atome verschieben sich hauptsächlich entlang b, O2-Atome entlang a. Insgesamt ergibt sich eine dominante Dehnung entlang der b-Gitterkonstanten. Gemäß den typischen Expansionskoeffizienten von (Alumo-) Silikatstrukturen kann man dann davon ausgehen, dass für die Ausdehnung bis 1000K zunächst die Rotation der Tetraeder, für die Dehnung über 1000K die Ausdehnung der Oktaeder verantwortlich sind. Diese Ausdehnung der Oktaeder kann möglicherweise durch die Dotierung mit Cr auf den Al1-Plätzen vermindert werden, wobei die Bindungslängen der Oktaeder in Cr-Mullit größer sind, als die in den undotierten Mulliten. Eine detaillierte Behandlung müsste eine Analyse der Fehlordnungsstrukturen in Mulliten einschließen. Dazu müssten allerdings zusätzliche Experimente durchgeführt werden und insbesondere eine Analyse der diffusen Streuung in fehlgeordneten Mulliten umfassen.

Temperaturabhängige strukturelle Änderungen lassen sich üblicherweise aus einer Betrachtung der gemittelten Struktur d.h. Atomlagenänderung, Positionsbesetzungsänderung und dem Verhalten von Bindungslängen und -winkeln ermitteln. Die zu großen Bindungslängen in T^* deuten aber darauf hin, dass hier – im Gegensatz zu T – kein „Silikat“-Tetraeder mehr vorliegt, da die Lücken hier viel zu groß sind. Abstände dieser Größenordnung sind eher typisch für koordinative Sauerstoffbrücken-Verbindungen, in deren Lücken Kationen eingebettet sind. Ein Vorhandensein von Splitlagen für O^* , wofür auch die großen thermischen Ellipsoide sprechen, und eine damit verbundene Verschiebung der Al^* -Atome, deren Position im Mittel zwischen den einzelnen Lagen von O^* einnehmen, wäre eine alternative Strukturbeschreibung. Möglicherweise sind also die Al^* -Lagen in der bisherigen Literatur falsch beschrieben. Hierzu müssten p.d.f.'s angefertigt werden, um herauszufinden, ob die Al^* Position

möglicherweise auf Kugelschalen verschmiert sind. In der hier durchgeführten Auswertung wird statistisch über alle Lagen gemittelt und ein Mittelpunkt als Durchschnitt der wahren Positionen der mittleren wahrscheinlichen Aufenthaltsorte ermittelt.

Somit spiegelt diese Strukturdiskussion de facto eine komplexe Fehlordnung in der Mullitstruktur wieder. Daher hat auch die Angabe von Bindungslängen nur begrenzte Relevanz, da sie sich als gemittelte Werte aus den fehlgeordneten Strukturen ergeben. Starke Hinweise für diese Interpretation der Fehlordnung sind ohnehin das Alternieren der Tetraeder und eine Modulation des Untergrundes (*Abb. 4.5.3*), die ja bei der gesamten Strukturanalyse unberücksichtigt bleibt.

Eigentlich nötige anharmonische⁵ Auswerteverfahren können nicht zuverlässig durchgeführt werden. Dazu wären Untersuchungen an Einkristallen sinnvoll, die jedoch auch nicht zwingend erfolgsversprechend sind. Das Hauptproblem dabei liegt darin, dass 3:2-Mullit-Einkristalle (mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 3:2) nicht verfügbar sind. Alle bisherigen Arbeiten an Mullit-Einkristallen betreffen jeweils nur 2:1-Mullite.

Zusammenfassend kann man nun festhalten, dass es (sehr wahrscheinlich) eine strukturelle Änderung bei etwa 1000K gibt, die primär durch eine Fehlordnung in Mullit bedingt ist. Ein unterschiedliches Verhalten verschiedener Proben ist dann aus unterschiedlichen Chemismen und Herstellungsverfahren heraus zu verstehen. Setzen bei einer Temperaturwechselbeanspruchung auch Festkörperreaktionen ein, die über ein weitgehendes Verhalten der Korngrenzenflächen (Sinter-Material!) und über Diffusionsprozesse zu verstehen sein würden, kommt es zu Proben-Inhomogenitäten und zu irreversibel ablaufenden Prozessen.

Unter all diesen Gesichtspunkten ist somit eine „einfache“ Interpretation des thermischen Dehnungsverhaltens (bei hohen Temperaturen) auf struktureller Basis kaum möglich. Die Grenzen der Pulvermethoden sind dann erreicht.

⁵ „anharmonisch“: Auswertung mittels anharmonischen anisotropen A.D.P.

5. Hochtemperatur-Strukturanalysen von Sc_2O_3 -dotiertem Zirkonia

5.1 Einführung

Keramikmaterialien auf der Basis von Zirkonia, d.h. dotiertem ZrO_2 , finden heutzutage in vielen Bereichen der Technik ihren Einsatz. Durch gezielte Dotierung können die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Zirkonia derart verändert werden, dass sich eine hohe Härte und ein gutes Verschleißverhalten ergibt, das mit dem von Korund vergleichbar ist. Auch können Bruch- und Korrosionsbeständigkeit dadurch beeinflusst werden. Anwendungsbeispiele für solche Hochleistungskeramiken sind in der Schmuckindustrie (Diamantersatz) genauso zu finden, wie in der Zahntechnik (Zahnersatz), der orthopädischen Chirurgie (künstliche Gelenke) oder auch im Automobilbau (Brennstoffzelle, λ -Sonde).

Durch Dotieren mit Kationen geringer Valenz entstehen Leerstellen auf dem Sauerstoff-Gitter. Dies führt bei Zirkonia zu einer hervorragenden Sauerstoffionen-Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen ($\sim 1270\text{K}$) und ist von großer technischer Bedeutung. Insbesondere ist das mit Scandium dotierte Zirkonia $x(\text{Sc}_2\text{O}_3) \cdot (1-x)(\text{ZrO}_2)$ von hoher Relevanz in Bezug auf technische Anwendungen wie z.B. in der Brennstoffzelle. Allerdings treten bei diesem Material Alterungsprozesse auf, bei denen die Leitfähigkeit der Sauerstoffionen abnimmt, so dass es sich bisher nicht durchsetzen konnte. Die zunehmende Diskussion um den Einsatz von Brennstoffzellen, die neben der großen technischen Bedeutung auch von wesentlicher wirtschaftlicher und ökologischer Bedeutung sind, bietet daher einen Ansatzpunkt zur Klärung der bestehenden Alterungsprozesse. Allein Japan erwartet einen Absatz von 5 Millionen Brennstoffzellen betriebenen Kraftfahrzeugen bis zum Jahre 2020. Deutschland geht im gleichen Zeitfenster von einer Umrüstung von rund 6 Millionen (Einfamilien-) Häusern auf Brennstoffzellen betriebene Heizsysteme aus [62].

Abhängig von Gehalt der Dotierung, Temperatur und Alterung, treten unterschiedliche Strukturen und Phasenzusammensetzungen in Zirkonia auf, wodurch sich auch die verschiedenen Phasendiagramme erklären lassen, die in der Literatur beschrieben sind. Stellvertretend soll hier das Phasendiagramm für Sc_2O_3 - ZrO_2 von Ruh *et al.* [63] gezeigt werden, in das die Ergebnisse dieser Arbeit später eingetragen werden.

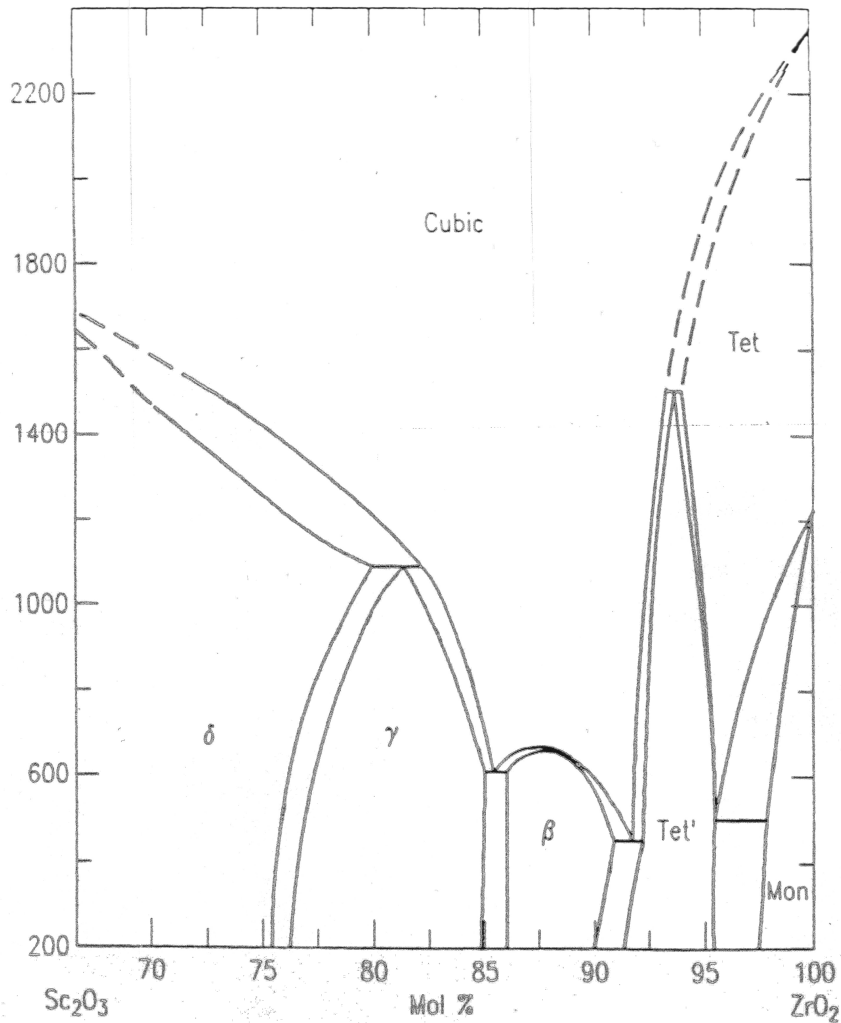


Abb. 5.1.1: Phasendiagramm von Sc_2O_3 -dotiertem Zirkoniumdioxid [63] (Temperaturangabe in $^{\circ}C$); **b, g d**: rhomboedrische Phasen)

Zirkonia ist polymorph. Unter Normaldruck und in der Tieftemperaturmodifikation liegt es in der Baddeleyit-Struktur ($P2_1/c$) vor. Seine verschiedenen Modifikationen lassen sich alle von der idealen kubischen Fluoritstruktur ($Fm\bar{3}m$, Abb. 5.1.2) ableiten. Diese liegt in allen Fällen in der Hochtemperaturphase – bis zum Schmelzpunkt bei $\sim 3150K$ – vor und wird zu tieferen Temperaturen hin durch Spannungen und Teilchengrößen geprägt, wodurch sich Verzerrungen ergeben [64].

Die Fluoritstruktur ist kubisch flächenzentriert (fcc, engl. face centered cubic), wobei die durch Metallionen gebildeten Tetraederlücken von Sauerstoffionen besetzt sind. Die Oktaederlücke im Zentrum bleibt dabei unbesetzt. Damit ergeben sich alternierend hexaedrische Koordinationen um die Metallionen und tetraedrische Koordinationen um die Sauerstoffionen.

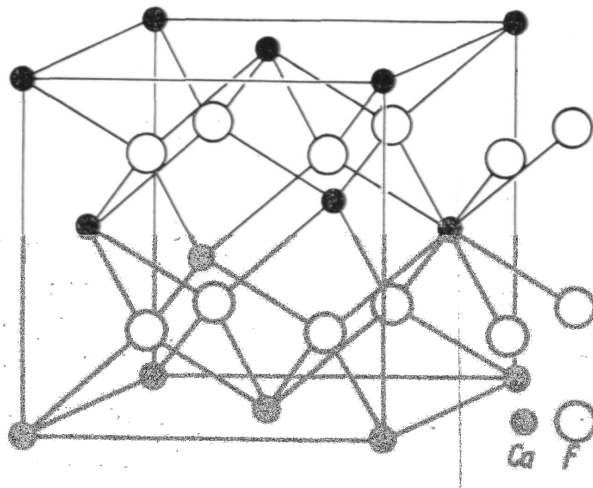


Abb. 5.1.2: Fluoritstruktur [65]

Zu beobachten sind in solchen Fällen Phasenübergänge, bei der die Kristallstruktur im Wesentlichen erhalten bleibt. Es kommt jedoch in Folge von Atomlagen-Verschiebungen und Änderungen der Gittermetrik zu Symmetrie-Erniedrigungen, die eine Änderung der Raumgruppe mit sich führen. Dabei sind zwei Arten von Phasenumwandlungen (PU) möglich:

PU 1. Ordnung: Bei diesem Typ von Phasenumwandlung entsteht eine neue Kristallstruktur (rekonstruktiv), gekennzeichnet durch sprunghafte Änderungen der ersten Ableitungen von G :

$$\partial(G/T)/\partial(1/T) = H, \quad (5.1.1)$$

$$(\partial G/\partial p)_T = V, \quad (5.1.2)$$

$$(\partial G/\partial T)_p = -S, \quad (5.1.3)$$

wobei G : freie Reaktionsenthalpie, T : Temperatur, H : Reaktionsenthalpie, p : Druck, V : Volumen, S : Entropie.

PU 2. Ordnung: Bei diesen Phasenumwandlungen kommt es zu Verzerrungen des Gitters (displaziv). Dabei tritt kein Volumensprung auf, vielmehr läuft der Phasenübergang kontinuierlich ab, jedoch verhalten sich folgende zweite Ableitungen sprunghaft:

$$(dV/dp)_T = -bV, \quad (5.1.4)$$

$$(dH/dT)_p = C_p, \quad (5.1.5)$$

$$(dS/dT)_p = C_p/T, \quad (5.1.6)$$

mit C_p : Molwärme.

Tritt ein zu großer Volumensprung auf, so kommt es am Beispiel Brennstoffzelle durch Spannungen und Rissbildungen zu einem Bruch der Zellen. Damit ist eine Gasdichtheit der Zellen nicht mehr gegeben.

Abhängig vom Dotierungsgehalt (Sc_2O_3) existieren bei RT Modifikationen mit tetragonal verzerrter Fluoritstruktur ($P4_2/nmc$, α_2 , α_2' , α_2'') oder rhomboedrisch verzerrter Fluoritstruktur ($R-3m$, β , γ , δ), wie aus dem obigen Phasendiagramm ersichtlich. Die Entstehung dieser Verzerrungen ist in *Abb. 5.1.3* dargestellt [66]. Durch hinreichende Stabilisierung tritt zusätzlich dazu auch die kubische Struktur bei RT auf (z.B. 10 Mol-% Sc_2O_3 : rhomboedrisch + kubisch). Näheres zu den verschiedenen Modifikationen ist zu finden in [64, 67, 68, 69].

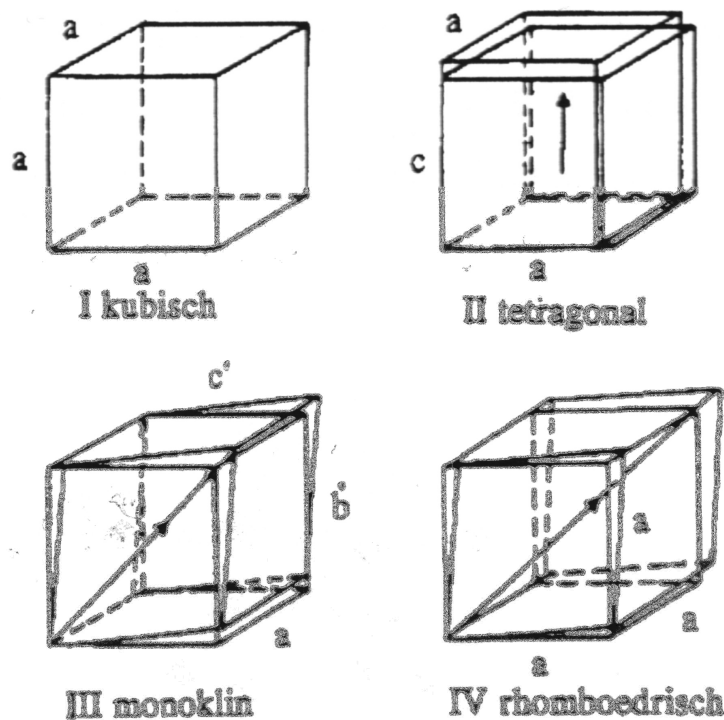


Abb. 5.1.3: Deformation kubischer Kristalle bei Phasenübergängen [66]. Die tetragonale Phase II entsteht aus der kubischen Phase I durch Verzerrung entlang einer Würfelkante. Erfolgt die Verzerrung längs einer Flächen-diagonalen, erhält man die monokline Elementarzelle III. Bei Verzerrung entlang der Raumdiagonalen entsteht die rhomboedrische Phase IV.

Durch Defekte, wie Leerstellen oder Fremdatome, lässt sich die gute Ionenleitfähigkeit erklären. So führt eine Dotierung von Zirkoniumdioxid (ZrO_2) mit Sc_2O_3 zu Fehlstellen im Sauerstoffionengitter. Zusätzlich wird durch hinreichende Dotierung eine Umwandlung der kubischen Hochtemperaturphase in eine Tieftemperaturphase mit einer anderen Struktur verhindert oder verzögert, und stabilisiert diese bei Raumtemperatur.

Bei der Leerstellendiffusion (Abb. 5.1.4a) springen Atome thermisch angeregt in benachbarte Leerstellen, wodurch die Leerstellen selbst gegenläufig zu den Atomen durch das Gitter wandern. Ein modulierter Untergrund in Zirkonia liefert einen Hinweis für das Vorhandensein von Korrelationen zwischen solchen Leerstellen. Mikrodomänenmodelle können hierzu Erklärungen geben.

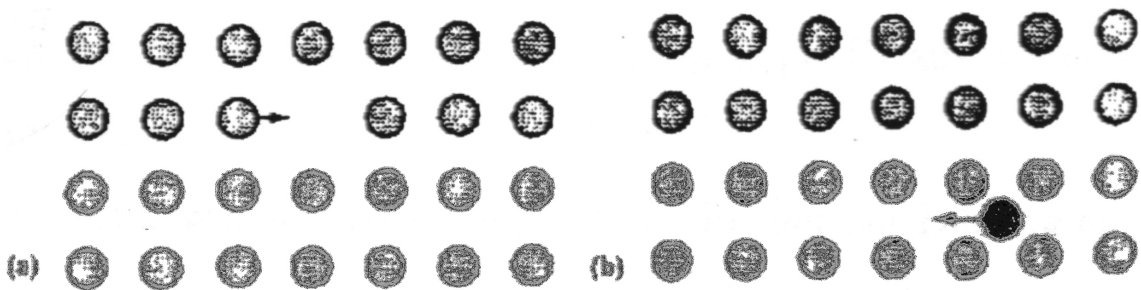


Abb. 5.1.4: Ionenbewegung in einem Gitter: (a) nach dem Leerstellenmechanismus, (b) nach dem Zwischengittermechanismus [70]

Bei der sog. Alterung – die im Laufe der Zeit bei Temperaturen von 1000K - 1500K auftritt – sinkt die Leitfähigkeit kontinuierlich mit einem exponentiell abfallenden Verlauf. Die Alterung lässt sich meist durch kurzes Erhitzen auf höhere Temperaturen (~2000K) rückgängig machen [71].

Für die Alterungsmechanismen, die noch nicht vollständig geklärt werden konnten, ist bekannt, dass sie von Zusammensetzung, Gefüge und Einsatzbedingungen abhängig sind. Dazu gibt es verschiedene Theorien [siehe auch 4]:

- (i) langsame diffusionskontrollierte Entmischungen metastabiler Phasen und Wachstum schlecht leitender Phasen
- (ii) Veränderungen in der Mikrostruktur, Ordnung von Kationen und Anionen im Gitter (Mikrodomänen, Defektcluster)
- (iii) Diffusionskontrollierte Ausscheidungen von Verunreinigungen (z.B. Scandiumionen, Scandiumoxid) in den Korngrenzen (Gefügeeﬀekt).

Im Rahmen einer vorausgehenden Diplomarbeit von Göbel [4] wurden bereits Proben mit hoher Leitfähigkeit mit Neutronen- und Röntgenbeugungsmethoden bei RT und 1273K untersucht: im speziellen gealterte und ungealterte Proben mit $x=9, 10$ und 11 Mol-% Sc_2O_3 (im folgenden ScZ9, ScZ10 und ScZ11 genannt).

Das Ausgangsmaterial (ungealtert) von ScZ9 enthielt einen tetragonalen (**T**, $P4_2/nmc$) und einen kubischen (**K**, $Fm3m$) Phasenanteil, während das von ScZ10 rein kubisch (**K**) war und das von ScZ11 rhomboedrisch (**R'**, $R-3$), mit einer sehr großen Überstrukturzelle (**R'**), die vor Kurzem durch Wurst *et al.* [72] gelöst werden konnte.

Durch das Altern (1000h bei 1273K) ändern sich die Phasenanteile in ScZ9 von **T** und **K**. Die Probe ScZ10 zeigt einen Übergang von **K** zu **K** und **R** und ScZ11 bleibt **R'**. Diese Tatsache erklärt, dass ScZ10 die höchste Ionenleitfähigkeit innerhalb der hier untersuchten Proben aufweist, während sich die größere Menge von Sauerstoffleerstellen in ScZ11 eher zu ordnen versucht, was die Leitfähigkeit beschränkt, die auf statistisch verteilten Leerstellen beruht. Während des Alterns von ScZ10 gehen die Leerstellen teilweise in eine Ordnung über, wie der geringe Phasenanteil von **R'** verdeutlicht und was den Alterungseffekt möglicherweise erklärt. Oberhalb von 1273K zeigen alle untersuchten Proben die Fluorit-Struktur ($Fm3m$, mit statistisch verteilten Kationen und Leerstellen auf den Anionenpositionen). Die vorausgehenden Neutronenmessungen gaben Hinweise auf anisotrope Reflex-Verbreiterungen und Asymmetrien [73]. Dies erinnert an frühere Ergebnisse über ferroelastische Phasenumwandlungen bei PbTiO_3 , was durch spezifische Domänenstrukturen innerhalb der Pulverkörner interpretiert wurde [16, 74, 75].

5.2 Domänenwand-Modell

Domänenstrukturen, die beispielsweise bei strukturellen Phasenumwandlungen und Entmischungsvorgängen auftreten wurden von Jagodzinski [76] und Jagodzinski und Frey [77] beschrieben. Dennoch existiert bislang keine allgemeine Theorie der Streuung an 3-dimensionalen Domänen- bzw. Domänenwandstrukturen, oder ist nur ansatzweise vorhanden (z.B. in Jagodzinski [78]). Dagegen existiert hinreichend Literatur über lamellare Domänen mit ebenen Grenzflächen (z.B. [79 - 82]). Die Dicke von Domänenwänden wurde z.B. von Wruck *et al.* [83], Chrosch und Salje [84, 85] oder Hayward *et al.* [86] durch Simulationsrechnungen bestimmt.

Aus energetischen Gründen kommt es bei der Gradientenbildung in Defektstrukturen zu lamellaren Domänenstrukturen, sowohl bei lamellaren Ausscheidungen, als auch bei lamellaren Überordnungen. Abhängig von der Struktur bilden sich schon bei geringen Defektkonzentrationen Subzellen in den Ebenen. Dadurch kann die Oberflächenenergie der Defekt-Subzellen verringert werden. So kommt es auch zu Anordnungen mit einem mittleren Abstand, also zu einer (im Mittel) periodischen Domänenstruktur. Untersuchungen zur Bestimmung dieser Domänenstrukturen und insbesondere der atomaren Strukturen innerhalb der Domänenwände, wurden bislang selten durchgeführt (z.B. Berthold und Jagodzinski [87]).

Zum Verständnis der unter *Kapitel 5.4* angeführten Ergebnisse sei folgendes vorweggenommen: Die Reflexe der kubischen Hochtemperatur-Phase (**K**) spalten zu tieferen Temperaturen – abhängig von der Dotierung – in monokline, tetragonale (**T**) oder rhomboedrische (**R**) Reflexgruppen auf. Wie unter *Kapitel 5.1* erwähnt wurde, zeigten bereits vorausgehende Messungen anisotrope Reflexverbreiterungen und Asymmetrien dieser aufgespalteten Reflexgruppen in Richtung der aufspaltenden kubischen Reflexe.

Die Asymmetrien dieser Reflexe lassen sich mit Hilfe von jeweils zwei Phasen (z.B. **T1** und **T2**) beschreiben, die beide den gleichen Strukturtyp aufweisen, sich allerdings durch ein unterschiedliches c/a -Verhältnis unterscheiden. Nach *Kapitel 2.4* werden die kubische Phase (**K**) und die jeweilige Hauptphase (z.B. **T1**) durch die Teilchengrößen bestimmenden Parameter Y_i repräsentiert, weshalb diese hier zur Verfeinerung freigegeben wurden. Die jeweilige Nebenphase (z.B. **T2**) gibt die Verzerrung der Struktur wieder, wofür die spannungsbestimmenden Parameter U_i verfeinert wurden.

Die Ergebnisse können interpretiert werden durch das Auftreten von Zwillingsdomänen, die beim Symmetrieverlust während des Phasenübergangs entstehen, korrespondierend zur ferroelastischen Aizu-Spezies $m3mF-3m$ [88]. Dies führt zu 4 möglichen Orientierungen der Domänen mit 9 unterschiedlichen Wandorientierungen ($\{100\}$, $\{110\}$) [89]. Diese Wände sind nicht unendlich dünn, sondern beinhalten einen kontinuierlichen Übergang von einem Orientierungszustand zum nächsten. Dabei wird ein Bereich durchlaufen, der die Symmetrie der höhersymmetrischen Struktur aufweist, wie in folgendem Domänenwand-Modell repräsentativ dargestellt wird:

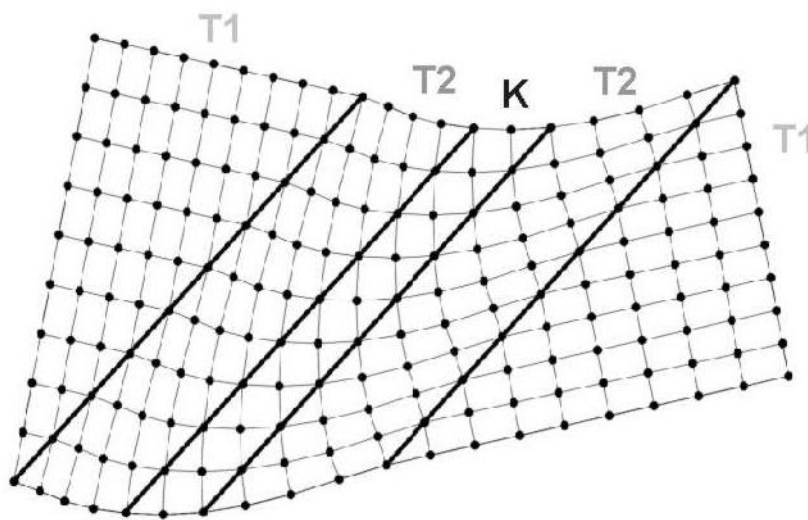


Abb. 5.2.1: Domänenwand-Modell [nach 90]

Zur Veranschaulichung der Verwachsungen dient das Domänenwand-Modell (siehe auch [91]). Dabei befindet sich zwischen zwei unterschiedlich orientierten aber spannungsfreien Individuen der Hauptphase (hier **T1**) (Zwilling!), ein Bereich mit einer verzerrten Übergangsphase (**T2**), die ein geringeres c/a -Verhältnis aufweist, als die Hauptphase. Diese wird ihrerseits durch einen endlichen Bereich **K** getrennt. Hier sei nochmals erwähnt, dass die kubische Phase und die Hauptphase durch Teilchengrößen, die Nebenphase durch Verzerrungen gekennzeichnet ist. (Zwar sollte die Nebenphase auch einen Größeneffekt zeigen, doch dominieren starke Verzerrungen und die gemessenen Profile lassen eine gemeinsame Verfeinerung beider Parameter nicht als zuverlässig erscheinen.)

5.3 Probencharakterisierung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zirkonia Proben wurden von Schnöller (Siemens AG, München) zur Verfügung gestellt. An ihnen wurden bereits in einer vorausgehenden Arbeit [4, 73] Untersuchungen durchgeführt. Sie wurden durch das Sol-Gel-Verfahren in Form von zylindrischen Zirkonoxid-Sinter-Proben in einer Größe von 10 x 20 mm hergestellt ([4], vgl. auch *Kapitel 4.3*). Die Sinterung findet hier bei etwa 1703K unter Sauerstoffatmosphäre statt. Aus den Sinterkörpern wurden Messproben durch Schleifen herauspräpariert [4].

Die Alterung der Proben wurde von Haering (Siemens AG, Erlangen [92]) durchgeführt. Dabei wurden die Proben für 1000 Stunden bei 1273K bis zur Einstellung des Ordnungsgleichgewichtes bzw. bis zum Stillstand der Leitfähigkeit getempert.

5.4 Auswertung und Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diverse temperaturabhängige Beugungsexperimente an den Proben (ungealtert: ScZ9u, ScZ10u, ScZ11u, gealtert: ScZ9a, ScZ10a, ScZ11a) durchgeführt, um die Phasenübergänge und die dabei auftretenden Effekte beschreiben zu können. Diese Messungen sind in *Tab. 5.4.1* aufgeführt.

Substanz	Gerät	λ [Å]	Temperatur [K]
ScZ9u	B2	1.357	RT, 473, 673, 723, 773, 823, 873
	D2B	1.594	RT, 773, 1023, 1273
ScZ9a	B2	1.219	RT
	D2B	1.594	RT, 673, 1023, 1273
ScZ10u	B2	1.219	RT
ScZ10a	B2	1.219	RT
	D2B	1.594	RT, 473, 773, 873, 1023, 1173, 1273, 1473
ScZ11u	B2	1.178	RT, 573, 773, 788, 803, 818, 833, 843, 853, 873
	D2B	1.594	RT, 723, 733, 743, 753, 758, 763, 773, 783, 793, 803, 808, 813, 818, 823, 828, 833, 853, 873
ScZ11a	B2	0.908	RT, 373, 473, 573, 673, 773, 823, 853, 873, 893, 913, 923, 933, 973, 1073, 1173
	D2B	1.594	RT
	E9	1.789	RT, 773, 853, 873, 893, 913, 933, 943, 973, 1873

Tab. 5.4.1: Überblick der Messungen an Zirkonia

Für die Durchführung der Messungen an den Proben ScZ11u, ScZ10u, ScZ10a und ScZ9a am Instrument B2 wurde ein Einzeldetektor mit Analysator gewählt. Dieser ermöglicht eine sehr hohe Auflösung zur Bestimmung von z.B. Asymmetrien oder Aufspaltungen. Bei den Messungen an den Proben ScZ11a und ScZ9u wurde eine Bildplatte (sog. OBI) eingesetzt. Damit wird eine hohe Intensität erreicht, jedoch bei einer geringeren Auflösung im Vergleich zum Einzeldetektor. Der Vorteil dieser Methode liegt in äußerst kurzen Messzeiten (ca. 5 min.) verglichen zu den Messungen mit Einzelzählrohr (ca. 12 h). Die Neutronenbeugungsexperimente wurden zur Bestimmung der Sauerstoff-Parameter durchgeführt.

Die Verfeinerung der gemessenen Reflexprofile erfolgte für alle Proben mit Hilfe der Rietveld-Technik, wobei als Variante der pseudo-Voigt-Profilfunktion die Option der Thompson-Cox-Hastings-Funktion gewählt wurde (vgl. Kapitel 2.2 und 2.4). Es wurde jeweils versucht die Auswertung mittels des 3-Phasen-Modells (Kapitel 5.2) durchzuführen. Dies war jedoch nicht immer für alle Messungen erfolgreich. Nur bei Probe ScZ11u konnten für die Messungen am Instrument B2 alle Reflexprofile mit Hilfe dieses Modells verfeinert werden. Die Messungen der Proben, bei denen dieses Modell nur teilweise oder gar nicht erfolgreich war, wurden zur Vereinfachung dann nur mit jeweils einer Hauptphase (tetragonal bzw. rhomboedrisch) angepasst und sind so in den Abbildungen dargestellt. Einzelmessungen mit 3-Phasen-Modell sind, wo möglich, in den Tabellen zusammengefasst. Wie gezeigt werden wird, sollte der Ansatz als richtig angesehen werden.

Bei der Auswertung wurden für jede Messreihe, die die Geräteauflösung beschreibenden Parameter U_i , V_i , W_i und Y_i der kubischen Phase der Messungen der jeweils höchsten Temperatur eingesetzt, um die Verfeinerung der beiden rhomboedrischen bzw. tetragonalen Phasen bei niedriger Temperatur durchzuführen und dabei festgehalten. Hier sei nochmals erwähnt, dass für die kubische Phase und für die aufgespaltene Hauptphase jeweils der Teilchengrößen bestimmenden Parameter Y_L , für die Nebenphase die spannungsbestimmenden Parameter e_C zur Verfeinerung frei gegeben wurden. Für die Auswertungen, die nur mit Hilfe einer Hauptphase möglich waren, bedeutet dies, dass die Effekte der Spannungen mit in die Ergebnisse der Teilchengrößen eingeflossen sind.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse für die verschiedenen Proben getrennt voneinander beschrieben.

5.4.1 Zirkonia dotiert mit 11 Mol-% Sc_2O_3

Aus der Arbeit von Göbel [4] ist bekannt: Bei 1273K kann an mit 11 Mol-% Sc_2O_3 dotiertem Zirkonia (ScZ11u und Scz11a) die kubische Hochtemperaturphase (**K**, Fm3m) beobachtet werden. Bei Raumtemperatur ist eine rhomboedrische Überstrukturzelle (**R'**, $R\text{-}3$) vorhanden, die durch Wurst *et al.* [72] beschrieben wurde. Die Gitterkonstanten $a_{R'}$ und $b_{R'}$ leiten sich von der rhomboedrisch aufgestellten kubischen Zelle nach der Beziehung $a_{R'} \approx \sqrt{31} \cdot a_R$ und $c_{R'} \approx 2 \cdot c_R$ ab. Auf Grund der hohen Anzahl an Atomen, für die jeweils Lageparameter, Besetzungen und isotrope Temperaturfaktoren bei den Auswertungen verfeinert wurden (136 freie Parameter pro Zelle), ergaben sich relativ schlechte Anpassungen (*siehe Abb. 5.4.1, 5.4.5*).

Es sei hier vorweggenommen: mit zunehmender Temperatur verschwinden die Überstruktur-Reflexe der Phase **R'** allmählich, bis eine rhomboedrische Zelle (**R**, $R\text{-}3$) ohne Überstruktur vorliegt, deren Gitterkonstanten sich aus den kubischen durch $a_R = a_K / \sqrt{2}$ und $c_R = \sqrt{3} \cdot a_K$ berechnen lassen.

Reflexe, die bei der **R**-Phase aufspalten, zeigen charakteristische Linienverbreiterungen und Asymmetrien, die in Richtung der zugehörigen kubischen Reflexe zeigen (*z.B. Abb. 5.4.3 oben*). Dagegen bleiben die Reflexe, die nicht aufspalten, vergleichsweise scharf (*Abb. 5.4.3 unten*). Um die Reflexverbreiterung zu beschreiben, wurden nur die Parameter U_G , U_L , Y_G und Y_L freigegeben. Die kubischen Reflexe sind anfangs sehr schwach und breit, und werden mit zunehmender Temperatur stärker und auch schärfer. Um die Asymmetrie beschreiben zu können, wurden als Annäherung zwei rhomboedrische Phasen **R1** und **R2** zusätzlich zu **K** eingeführt (3-Phasen-Modell, vgl. *Kapitel 5.2*), die unterschiedliche c/a -Verhältnisse aufweisen. Dabei beschreibt **R1** die rhomboedrische Hauptphase, während mit der rhomboedrischen Nebenphase **R2** die Asymmetrien an den Reflexflanken angepasst werden. Wie aus den *Abb. 5.4.1, 5.4.2* und *5.4.5* ersichtlich ist, konnten damit zufriedenstellende Anpassungen an die Messprofile erzielt werden. Im Übergangsbereich werden die rhomboedrischen Reflexe zu schwach, so dass sie nur noch mittels einer rhomboedrischen (Durchschnitts-)Phase zuverlässig angepasst werden konnten.

Die oben beschriebene Einschränkung, dass nur die Teilchengrößen beschreibenden Parameter Y_L für die rhomboedrische Hauptphase **R1** und die kubische Phase **K**, und die Spannungsparameter e_C für die rhomboedrische Nebenphase **R2** freigegeben werden sollten, ergab sich, nachdem verschiedene Modelle für die Anpassung der Profilbreiten der drei Phasen (**R1**, **R2**, **K**) durchgeführt worden waren.

5.4.1.1 Ergebnisse: ScZ11u

Bei Raumtemperatur wird eine rhomboedrische Überstrukturzelle **R'** beobachtet. Die Auswertung der Messprofile nach [72] ergab Gitterkonstanten von $a=19.8036(6)\text{\AA}$ und $c=18.0398(8)\text{\AA}$. Profilanpassungen mit und ohne Überstrukturzelle sind in *Abb. 5.4.1* für die RT-Messung am Instrument B2 dargestellt. Des weiteren zeigt *Abb. 5.4.2* stellvertretende Diffraktogramme bei höheren Temperaturen.

Die Überstruktur-Reflexe der Phase **R'** verlieren mit zunehmender Temperatur an Intensität, bis bei 773K eine „einfache“ rhomboedrische Zelle **R** vorliegt. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die erwähnte **R**-Phase möglicherweise nicht wirklich existiert. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Überstrukturphase **R'** bis zur Phasenumwandlung vorhanden ist, nur haben die zugehörigen Überstrukturefflexe bei geringem Phasenanteil eine derart geringe Intensität, dass sie im Untergrund verschwinden.

Zwischen 773K und 853K tritt neben der rhomboedrischen Zelle auch die kubische Hochtemperaturphase **K** auf (*Abb. 5.4.3 oben und mitte*). Oberhalb 853K ist nur noch die kubische Phase **K** vorhanden (B2-Daten, *Abb. 5.4.3 unten*).

Auszugsweise sind die Ergebnisse der Synchrotron- und Neutronenbeugungsexperimente bei jeweils RT und 873K in *Tab. 5.4.2* zusammengestellt. Oberhalb von 873K ergaben sich keine weiteren strukturellen Änderungen.

Die Geräteparameter zeigen keinerlei Anomalien. Anpassungen konnten mit einem durchschnittlichen χ^2 von 4.59 für D2B und 2.20 für B2 erzielt werden.

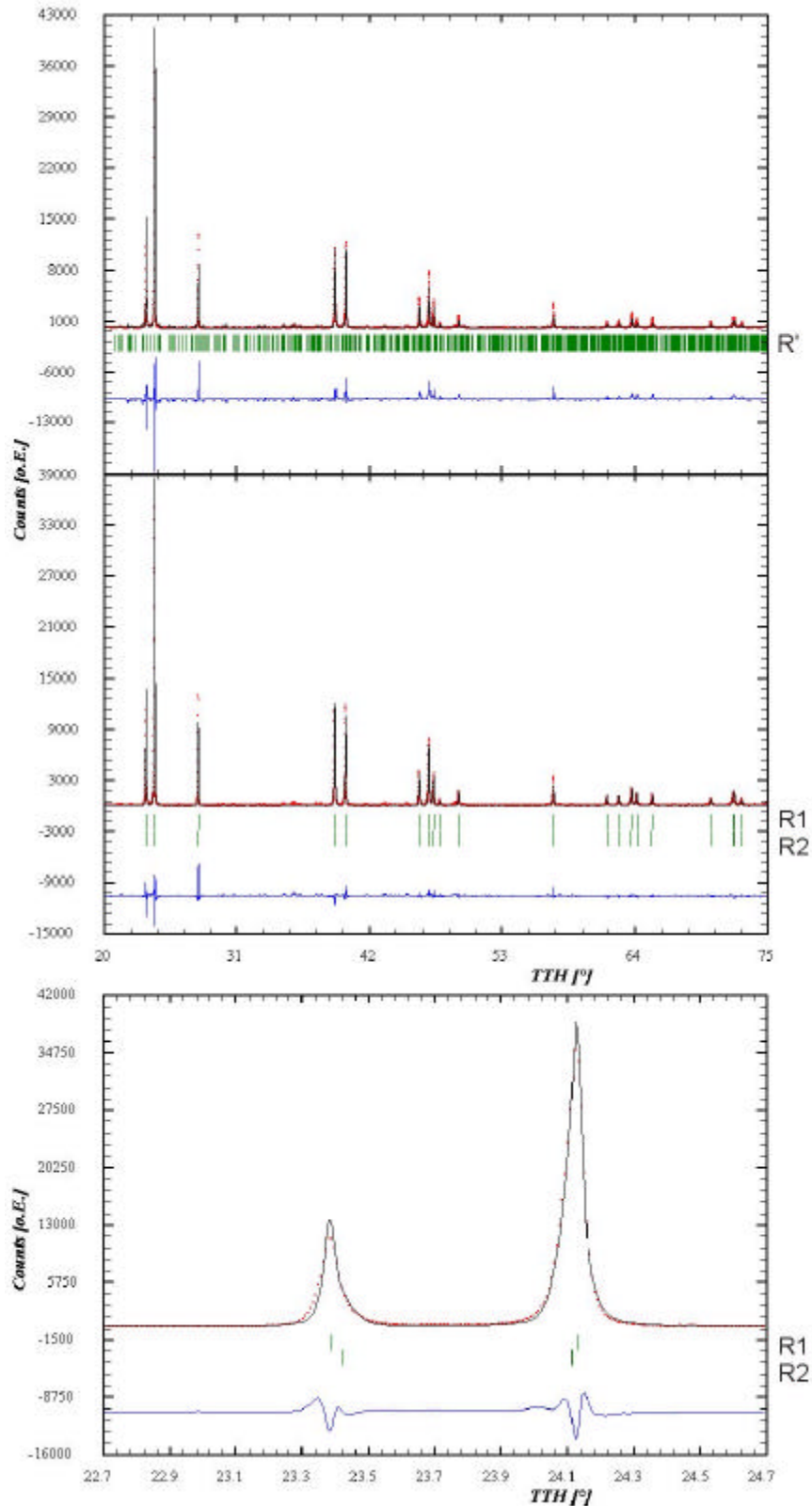


Abb. 5.4.1: Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ11u bei RT. Rietveld-Verfeinerung mit Überstrukturzelle (oben), mit zwei rhomboedrischen Phasen (mitte) und vergrößertem Ausschnitt (unten). Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

Betrachtet man die rhomboedrische Aufspaltung der kubischen Reflexe temperaturabhängig, so verschwindet diese oberhalb von 853K und man kann eine kubische Phase mit scharfen Reflexen hoher Intensität feststellen (Abb. 5.4.3 unten), was auf einen hohen Phasenanteil und einen endlichen kubischen Bereich im Probenmaterial hindeutet. Zu niedrigen Temperaturen hin spalten die kubischen Reflexe in ein rhomboedrisches Reflexpaar auf, wobei die aufspaltenden Reflexe deutlich breiter werden und von geringerer Intensität sind, was auf einen geringeren Phasenanteil schließen lässt. Des Weiteren zeigen diese rhomboedrischen Reflexe Asymmetrien auf den zu den kubischen Reflexen hingewandten Flanken, und es lässt sich eine Erhöhung des Untergrundes zwischen den rhomboedrischen Paaren beobachten (Abb. 5.4.3 oben). Verdeutlicht wird dies durch Abb. 5.4.4, für die die Standardwerte aus der Messung bei 873K eingesetzt wurden, um eine Anpassung mit einer rhomboedrischen Phase und einer kubischen Phase durchzuführen. Aus ihr geht die Notwendigkeit der Verwendung einer zweiten rhomboedrischen Phase hervor.

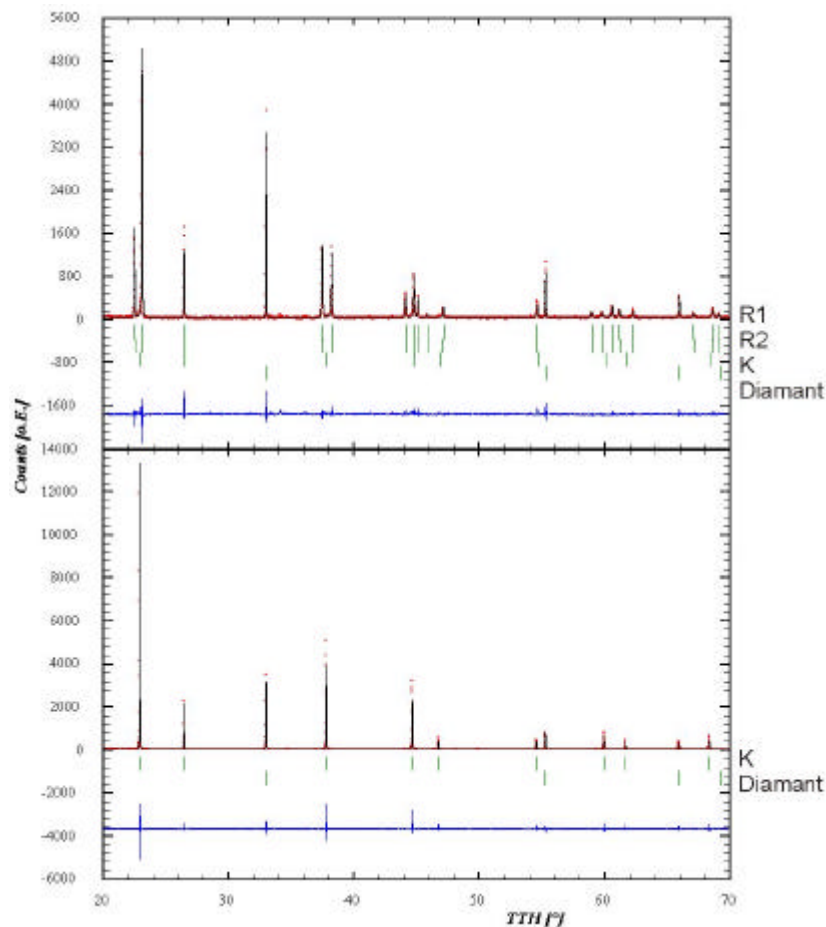


Abb. 5.4.2: Röntgendiffraktogramme (B2) von ScZ11u bei 773K (oben) und 873K (unten). Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

	ScZ11u (B2)			ScZ11u (D2B)		
	RT		873K	RT		873K
	R1 R-3	R2 R-3	K Fm3m	R1 R-3	R2 R-3	K Fm3m
z(O)	0.2521(11)	0.2521(11)	-	0.24762(32)	0.24762(32)	-
B _{iso} (Zr) [Å ²]	1.236(34)	1.236(34)	1.551(79)	1.719(64)	1.719(64)	2.112(36)
B _{iso} (O) [Å ²]	3.709(34)	3.709(34)	3.463(532)	3.456(64)	3.456(64)	3.850(71)
occ(O)	0.311(3)	0.311(3)	0.035(1)	0.335(5)	0.335(5)	0.042(1)
a [Å]	3.55696(3)	3.56078(8)	5.14182(3)	3.55739(7)	3.55960(17)	5.11286(3)
c [Å]	9.01918(8)	9.00563(24)	-	9.01406(30)	9.00992(48)	-
TG [Å]/Sp. [ε _G]	446(3)	0.69(1)	1627(19)	265(4)	0.48(2)	1407(161)
Anteil [%]	67.69(1.44)	32.31(1.02)	100(1.14)	35.49(7.40)	64.51(8.88)	100(1.52)
Nullpunkt	0.0593(5)		0.1181(4)	0.022(2)		0.019(1)
chi ²	8.00		2.20	7.50		3.59

Tab. 5.4.2: Ergebnisse der Messungen an ScZ11u bei RT und 873K

Anhand der auf das kubische System normierten rhomboedrischen Gitterparameter (Abb. II-1a,b) ist eine Abnahme der Reflex-Aufspaltung mit zunehmender Temperatur zu beobachten, wobei die Werte langsam aufeinander zu laufen und leicht oberhalb von 843K auf den kubischen Wert hin springen (B2-Daten). a_{R1} ist dabei kleiner als a_{R2} und c_{R1} größer als c_{R2} , wie durch das kleinere c/a -Verhältnis für **R2** festgelegt ist. Die D2B-Messungen bestätigen dieses Ergebnis. Die mittleren normierten Gitterparameter (Abb. II-2a,b) der rhomboedrischen Phasen stimmen im Rahmen einer Toleranz von 3σ mit den kubischen Werten überein.

Beide Messungen an Probe ScZ11u zeigen anhand der pseudokubischen c/a -Verhältnisse der rhomboedrischen Phasen ein identisches Temperatur-Verhalten (Abb. II-3a). Die c/a -Verhältnisse der beiden Phasen **R1** und **R2** aus der B2-Messung nehmen mit zunehmender Temperatur ab und laufen bis 833K zunächst leicht aufeinander zu, dann stärker; d.h. die Reflexasymmetrie verschwindet. Per Definition wird die Phase mit dem kleineren c/a -Verhältnis als **R2** bezeichnet. Ab 853K wird nur noch mit einer rhomboedrischen Phase angepasst. Bei den D2B-Messungen, wo von RT an nur eine rhomboedrische Phase angepasst wurde, liegen die c/a -Verhältnisse entsprechend als Mittelwerte zwischen denen der Phasen **R1** und **R2** (B2-Daten). Die c/a -Verhältnisse selbst (Abb. II-3c) nehmen temperaturabhängig ab, auf den theoretischen Wert hin.

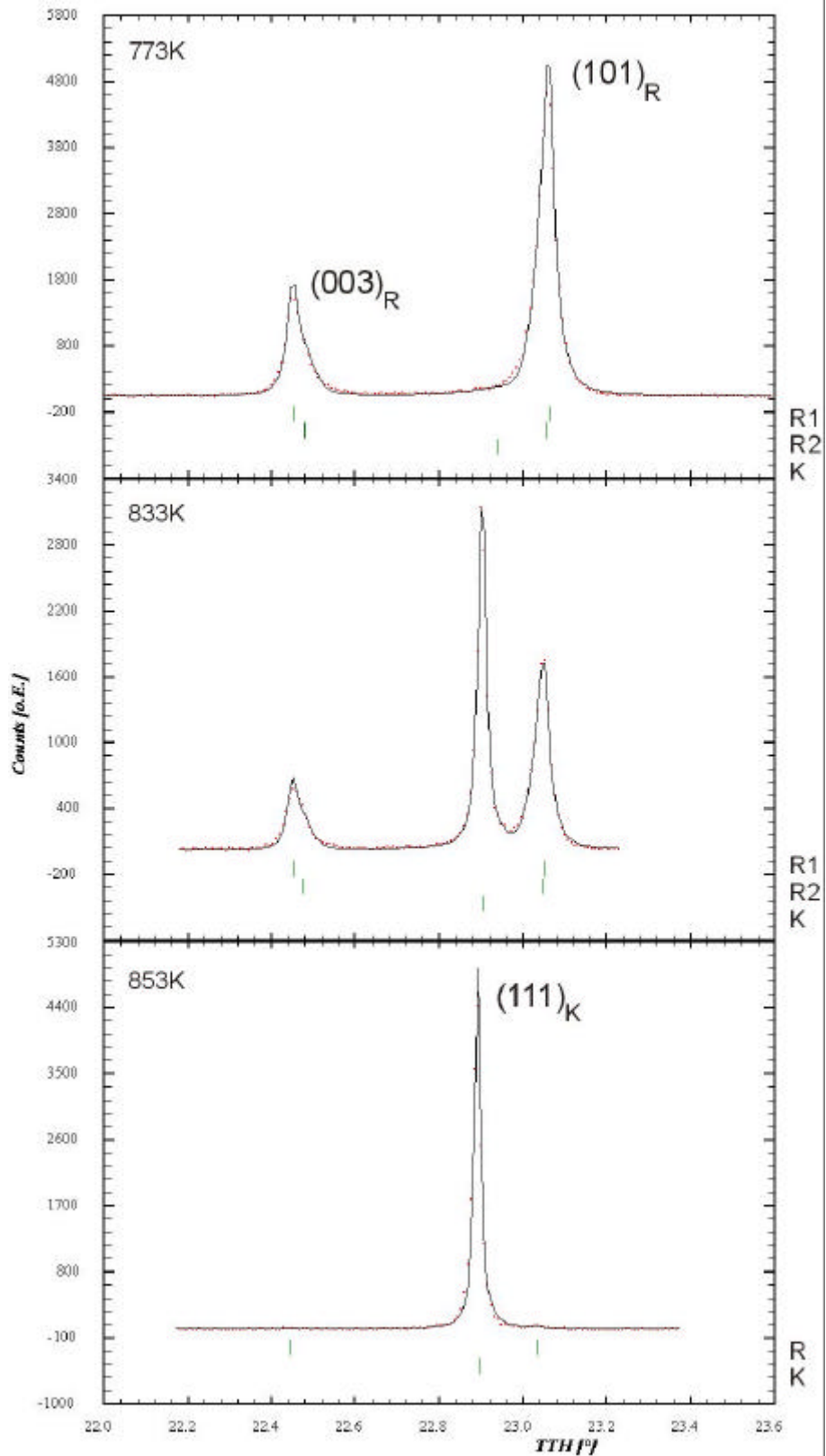


Abb. 5.4.3: Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen (B2) von ScZ11u bei 773, 833 und 853K; Übergang $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}+\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}$. Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert.

Wie die Abbildungen der Phasenanteile verdeutlichen (*Abb. II-4a,b*), liegt der Anteil der kubischen Phase (B2-Messung) von 773K bis etwa 818K konstant bei ~5%, steigt dann steil an, bis er ab 873K als alleinige Phase vorliegt. Im Gegensatz dazu verlaufen die beiden rhomboedrischen Phasen zunächst konstant bis ca. 818K, wobei **R1** einen Anteil von ~40%, **R2** einen Anteil von ~55% hat. Im Bereich zwischen 773K und 788K nimmt der Phasenanteil von **R2** auf Kosten von **R1** zunächst zu. Zwischen 818K und 853K nehmen beide rhomboedrischen Phasen rasch auf einen Anteil von 0% ab. Das Phasengleichgewicht ist bei etwa 830K eingestellt. Die D2B-Messungen bestätigen den Phasenübergang, wobei hier allerdings nur eine rhomboedrische Phase beschrieben wird. Das Phasengleichgewicht liegt hier bei etwa 760K vor. Die sich ergebende Diskrepanz zwischen den Messreihen ist zurückzuführen auf eine ungenaue Temperaturbestimmung bei den Messungen mit dem Neutronenspiegelofen.

Die Teilchengröße (*Abb. II-5a,b*) der kubischen Phase liegt bis 818K konstant bei 200Å (B2), woraufhin ein steiler Anstieg bis 853K auf 1600Å folgt. Bei den D2B-Messungen erfolgt der Anstieg der Teilchengrößen analog zu den Phasenanteilen zwischen 753K und 773K von ~400Å auf ebenfalls 1600Å. Die Größe der Teilchen der rhomboedrischen Phase **R** verläuft konstant bei 300Å (Instrument D2B), im Fall von **R1** (Instrument B2) steigen die Werte von 450Å bei RT langsam auf 600Å bei 773K leicht an und verlaufen dann konstant weiter.

Der Anteil an Spannungen in **R2**, gewonnen aus der alleinigen Verfeinerung der Parameter U_p , ergab eine bis 818K konstante Verzerrung von ~0.50%. Ab 833K sinkt die Verzerrung auf einen Wert von 0.10% bei 853K (*Abb. II-6*).

Die isotropen A.D.P.'s von Sauerstoff und Zirkonium (bzw. Scandium) (*Abb. II-7a,b*) wurden im Verhältnis von 3:1 aneinander gekoppelt berechnet, nachdem sich dieses Verhältnis bei den Auswertungen höherer Temperaturen mit der kubischen Phase als sinnvoll erwiesen hat. Zudem wurden die B_{iso} -Parameter für **R1** und **R2** gemeinsam berechnet. Für die rhomboedrische Phase ergab sich dabei ein Anstieg der A.D.P.'s (B2-Daten), der ab 573K jedoch gedämpft wird (*Abb. II-7b*). Im Fall der D2B-Daten liegt eher ein konstanter Wert der A.D.P.'s der rhomboedrischen Phase vor. Der im Rahmen der Signifikanz von 3σ gemeinsame statische Fehlordnungsanteil beträgt 3.84Å^2 bei RT.

Der Lageparameter $z(O)$ zeigt keine Temperaturabhängigkeit und es liegt über den gesamten Temperaturbereich ein konstanter Wert von 0.248 für $R1/R$ und 0.25 für $R2$ vor (Abb. II-8a). Aus beiden Messungen ergeben sich konstante Verläufe der Sauerstoffbesetzungen in Probe ScZ11u, wobei die Werte von B2 bei 0.312 liegen, die von D2B bei 0.330 (Abb. II-9a).

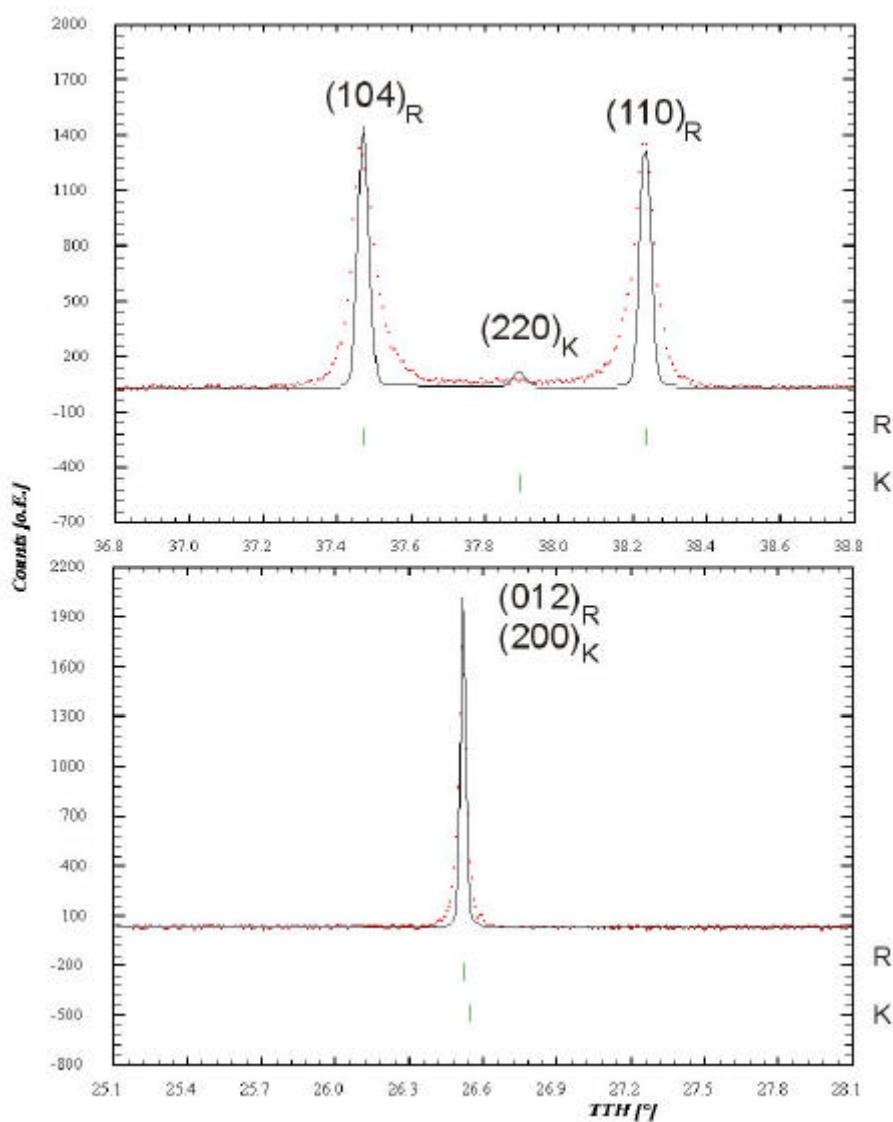


Abb. 5.4.4: Ausschnitte aus dem Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ11u bei 773K. Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert.

5.4.1.2 Ergebnisse: ScZ11a

Als Vergleich zur ungealterten Probe wurde die bei 1273K über 1000h gealterte Probe des mit 11 Mol-% Sc₂O₃ dotierten Zirkonia (ScZ11a) untersucht. Die RT-Messungen von beiden Instrumenten wurden probeweise mit Hilfe der Überstrukturzelle von Wurst *et al.* [72] verfeinert. Dabei ergab sich beispielhaft für die Messung am Instrument B2 eine gute Anpassung mit Gitterkonstanten von $a=19.81039(14)\text{\AA}$ und $c=18.03998(16)\text{\AA}$.

Es konnten insgesamt gute Profilanpassungen mit Werten für χ^2 von ~ 6 für die Messungen am E9 gemacht werden, wofür relativ kurze Messzeiten pro Temperaturstufe verantwortlich sind. Bei den B2-Messungen sind die Bewertungen der Profilanpassungen (R-Faktoren) nicht signifikant, da die bei der Berechnung herangezogenen Intensitäten (OBI, Multidetektor!) korrigiert hätten werden müssen, wozu jedoch kein Programm zur Verfügung stand. Aus diesem Grund wurden auch keine Angaben in der Zusammenstellung der Ergebnisse in Tab. 5.4.3 gemacht.

	ScZ11a (B2)			ScZ11a (E9)		
	RT		973K	RT		973K
	R1 R-3	R2 R-3	K Fm3m	R1 R-3	R2 R-3	K Fm3m
z(O)	0.24791(44)	0.24791(44)	-	0.24761(51)	0.2476(5)	-
B _{iso} (Zr) [\AA^2]	2.177(30)	2.177(30)	1.948(29)	1.153(114)	1.153(114)	1.883(45)
B _{iso} (O) [\AA^2]	4.003(232)	4.003(232)	3.554(243)	3.006(199)	3.006(199)	3.306(77)
occ(O)	0.306(4)	0.306(4)	0.038(1)	0.330(8)	0.330(8)	0.041(1)
a [\AA]	3.55791(3)	3.55885(7)	5.11835(4)	3.5399(2)	3.5401(3)	5.0889(1)
c [\AA]	9.02399(11)	9.01070(22)	-	8.9751(8)	8.9651(9)	-
TG [\AA]/Sp. [ϵ_G]	498(10)	0.43(3)	1979(185)	421(24)	0.38(2)	997(18)
Anteil [%]	48(2)	52(2)	100(1)	29(8)	71(11)	100(2)
Nullpunkt	0.0177(3)		0.0114(3)	-0.0330(53)		-0.038(2)
χ^2	o.A.		o.A.	5.93		6.90

Tab. 5.4.3: Ergebnisse der Messungen an ScZ11a bei RT und 973K

Bei RT liegt eine rhomboedrische Überstrukturzelle **R'** vor (Abb. 5.4.5 oben), die auch mit einer „einfachen“ rhomboedrischen Phase angepasst werden kann (Abb. 5.4.5 unten). Mit zunehmender Temperatur geht **R'** in eine rhomboedrische Zelle **R** über (vgl. Probe ScZ11u). Die B2-Daten zeigen, dass ab 773K neben **R** noch eine kubische Phase **K** auftritt, die mit der Temperatur an Intensität zunimmt (auf Kosten der rhomboedrischen Phase). Bei den E9-Daten tritt **K** ab 853K auf (wobei hier keine weiteren Messungen bei Zwischentemperaturen vorliegen). Daraus ergibt sich ein zweiter Phasenübergang, der im Fall der B2-Messungen bei 893K (E9-Daten: 973K) abgeschlossen ist.

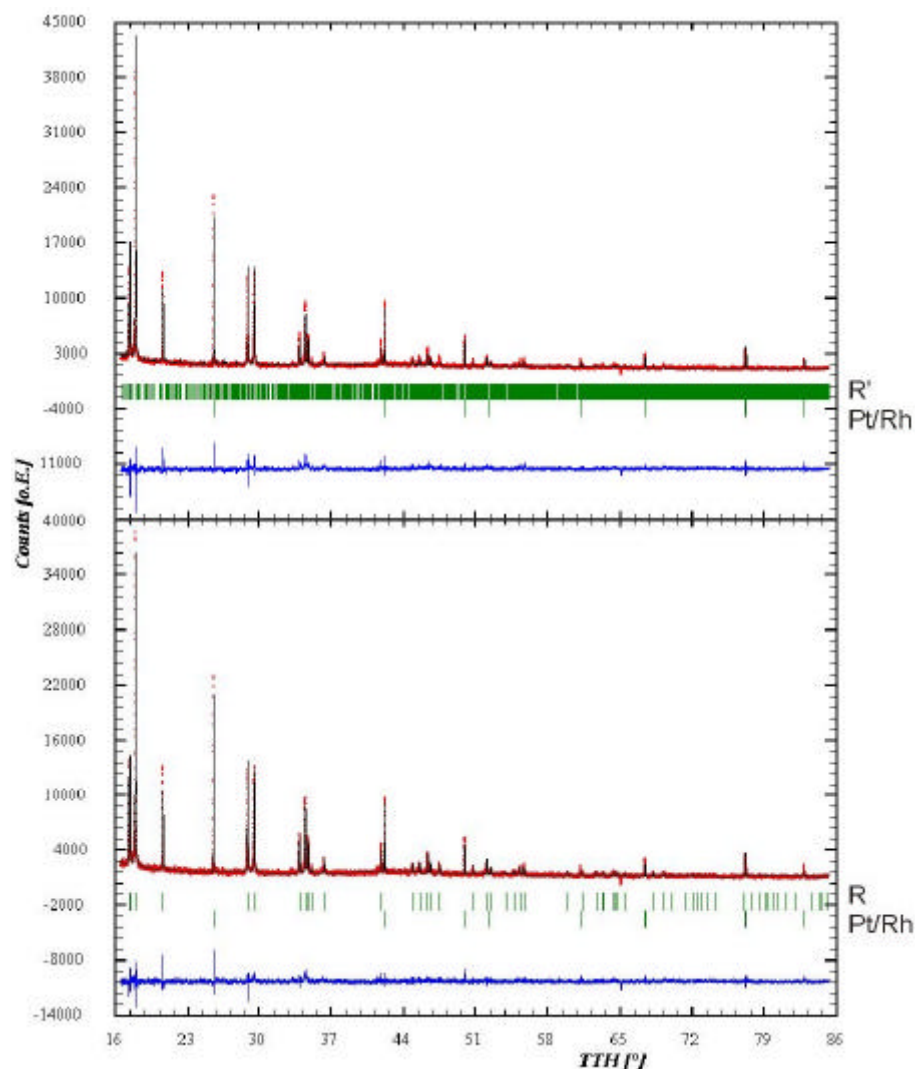


Abb. 5.4.5: Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ11a bei RT. Rietveld-Verfeinerung mit Überstrukturzelle **R'** (oben) und rhomboedrischer Zelle **R** (unten). Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

Zur Bestimmung der Teilchengrößen wurden entsprechend der Auswertung der Probe ScZ11u auch an den Messdaten dieser Probe ScZ11a Profilanpassungen mit einer rhomboedrischen Phase **R** und einer kubischen Phase **K** durchgeführt, wobei hier eine Aufteilung der **R**-Phase in eine rhomboedrische Hauptphase **R1** und eine rhomboedrische Nebenphase **R2** nur teilweise erfolgreich war (z.B. Abb. 5.4.6; Tab. 5.4.3).

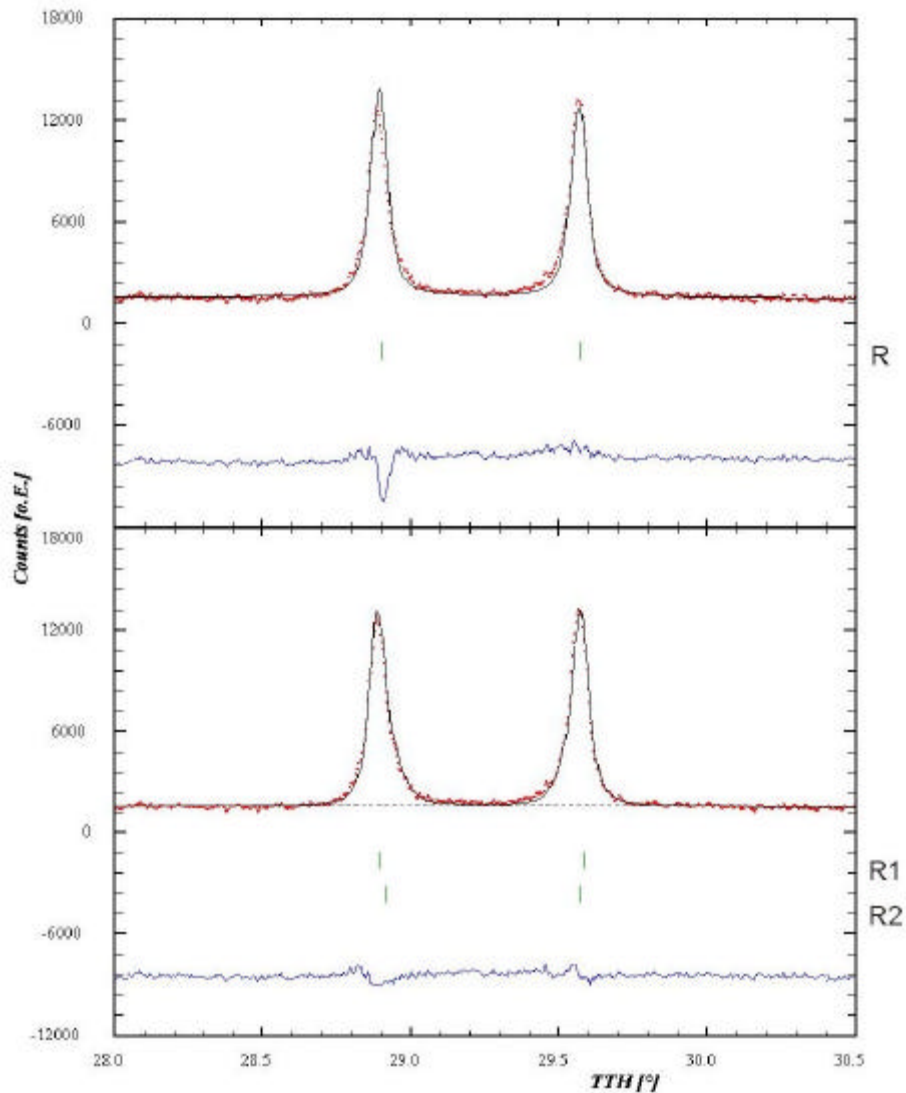


Abb. 5.4.6: Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ11a bei RT. Rietveld-Verfeinerung mit einer rhomboedrischen Zelle (oben) und zwei rhomboedrischen Zellen (unten). Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

Für die normierten Gitterkonstanten (*Abb. II-1c*) ist ein Anstieg zu beobachten, der für a_R stärker verläuft, als für c_R . Dabei laufen die rhomboedrischen Gitterkonstanten auf die kubischen Werte hin zu und es kommt zu einem Volumensprung bei $T > 900\text{K}$. Die mittleren normierten Gitterkonstanten der **R**-Phase stimmen mit denen der K-Phase im Rahmen der Toleranz überein (*Abb. II-2c,d*). Die c/a -Verhältnisse zeigen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung, hier zwischen den beiden Messreihen (*Abb. II-3b,d*).

Der Anteil der kubischen Phase steigt bei der B2-Messung – auf Kosten der rhomboedrischen Phase – zwischen 773K und 873K von 5% auf 11% leicht an. Zwischen 873K und 893K erfolgt eine rasche Zunahme auf 100% der Phase **K** (*Abb. II-4c,d*). Das Phasengleichgewicht liegt hier bei $\sim 880\text{K}$ vor. Die E9-Daten ergeben eine leicht verschobene Temperatur des Phasengleichgewichts, die hier bei $\sim 910\text{K}$ liegt. Die Teilchengrößen der kubischen Phase (*Abb. II-5c,d*) steigen während der Phasenumwandlung steil von $\sim 250\text{\AA}$ auf $\sim 2500\text{\AA}$ (B2-Daten) bzw. auf $\sim 1050\text{\AA}$ (E9-Daten). Die Teilchengrößen der rhomboedrischen Phase steigen jeweils leicht von $\sim 380\text{\AA}$ bei RT auf $\sim 520\text{\AA}$ bei 873K (B2-Daten) bzw. von $\sim 300\text{\AA}$ bei RT auf $\sim 600\text{\AA}$ bei 973K (E9-Daten).

Anhand der Graphik für die isotropen A.D.P.'s von Sauerstoff (*Abb. II-7c*) ist auf Grund der großen Streuung der Werte und der großen Fehler keine signifikante Änderung bis 973K zu beobachten. Der Wert für die kubische Phase nimmt ab 973K mit zunehmender Temperatur auf einen „vernünftigen“ Wert hin zu. *Abb. II-8b* zeigt an Hand der E9-Daten einen Anstieg des Lageparameters $z(\text{O})_R$ von ~ 0.2475 bei RT auf den kubischen Wert $z(\text{O})_K = 0.25$ bei 973K. Die Ergebnisse der Synchrotrondaten sind auf Grund ihrer Streuung und Fehler nicht signifikant. Die Sauerstoff-Besetzung der Phase **R** (*Abb. II-9b*) zeigt im Temperaturverlauf einen konstanten Verlauf bei 0.32 (E9-Daten) bzw. 0.30 (B2-Daten).

5.4.1.3 Diskussion

Bei dem mit 11 Mol-% Sc_2O_3 dotierten Zirkonia (ScZ11u und ScZ11a) treten zwei Phasenumwandlungen auf. Dabei geht im Temperaturbereich zwischen 890K und 770K die kubische Hochtemperaturphase **K** mit einer Fluorit-Struktur (Fm3m) in eine rhomboedrische Zelle **R** (R-3) mit einer kleinen Überstrukturzelle über. Für die rhomboedrische Zelle in der hexagonalen Aufstellung stehen beim Phasenübergang vier Orientierungsmöglichkeiten für die Raumdiagonalen der kubischen Zelle [111] zur Wahl für die neue c-Achse; für die rhomboedrische a-Achse kommen die Flächendiagonalen der kubischen Zelle in Frage. Dabei gilt: $a_R = a_K / \sqrt{2}$ und $c_R = \sqrt{3} \cdot a_K$. Beim zweiten Phasenübergang unterhalb von 770K geht die kleinere rhomboedrische Überstrukturzelle **R** in eine große Überstrukturzelle **R'** (R-3) über. Hierfür gilt: $a_{R'} \approx \sqrt{31} \cdot a_R$ und $c_{R'} \approx 2 \cdot c_R$.

Es lässt sich also zusammenfassen:
$$K \xrightarrow{890K > T > 770K} R \xrightarrow{770K > T} R'$$

Der ferroelastische Phasenübergang **R** \rightarrow **K**, der bei ScZ11 auftritt, ist erster Ordnung, wie durch das gemeinsame Auftreten der beiden Phasen **T** und **K** dokumentiert ist (Abb. 5.4.3 Mitte, S.89). Dies wird ferner belegt durch die auf die kubische Struktur normierten rhomboedrischen Gitterparameter (Abb. II-1), die zu hohen Temperaturen hin aufeinander zulaufen und dann auf die kubischen Werte springen.

Das c/a-Verhältnis der kubischen Phase in rhomboedrischer Aufstellung, das sich aus $\frac{c}{a} = \frac{a_K \cdot \sqrt{3}}{a_K / \sqrt{2}}$ ergibt, liegt bei $\sqrt{6} = 2.45$. Dies ist der Wert, auf den die c/a-Verhältnisse der rhomboedrischen Phasen bei zunehmender Temperatur zulaufen (Abb. II-3c,d).

Die Phasenanteile (Abb. II-4) der kubischen Phase zeigen ein anfänglich nahezu konstantes Verhalten (ScZ11u, B2-Daten: bis 818K) mit einem Anteil von ~5%. Das spiegelt sich im Auftreten von flachen breiten Reflexen bei niedrigen Temperaturen wieder (Abb. 5.4.3 oben, S.89). Im Bereich des zweiten Phasenübergangs steigt der Phasenanteil der kubischen Phase steil an. Am Beispiel von ScZ11u (B2) liegt der Anteil an **K** bei 833K bereits bei 41%, ab 873K bei 100%. Dies wird bestätigt durch das Auftreten scharfer Reflexe mit hoher Intensität.

Im Gegenzug nehmen die Anteile der rhomboedrischen Phasen mit zunehmender Temperatur ab.

Das Phasengleichgewicht der gealterten Probe liegt dabei etwa 50K (B2-Daten) höher, als das der ungealterten Probe. Vergleicht man die Temperaturen der auftretenden Effekte zwischen Neutronen- und Röntgenmessungen an gleichen Proben, so stellt man fest, dass diese nicht ganz miteinander übereinstimmen. Dies lässt sich auf die ungenauere Temperaturbestimmung bei der Verwendung des Neutronenspiegelofens im Vergleich zum *STOE*-Ofen zurückführen.

Das Verhalten der Teilchengrößen ist analog zu den Phasenanteilen. Die Teilchengrößen der kubischen Phase (*Abb. II-5*) nehmen vor dem Phasenübergang $R \rightarrow K$ nur leicht zu und liegen bei etwa 200-300Å. Dies stellt einen endlichen kubischen Bereich in der Domänenwand dar, was sich im Auftreten separater und deutlicher kubischer Reflexe in den Messprofilen zeigt. Die Teilchengrößen steigen dann steil an und liegen, limitiert durch die Geräteauflösung, nach dem Phasenübergang bei rund 1600Å. Da die die Halbwertsbreiten bestimmenden Parameter U_i , V_i , W_i aus der Messung bei hoher Temperatur übernommen wurden und damit abgeschätzte Werte mit einer gewissen Ungenauigkeit darstellen, kann die zusätzliche Verbreiterung durch Teilchengrößen größer als 1600Å – wie in *Abb. II-5* zu sehen – als nicht signifikant betrachtet werden. Dies äußert sich auch in den großen Fehlern, die bei den Werten der hohen Temperaturen auftreten. Zudem werden Rietveld-Fehler durch das Programm generell zu klein abgeschätzt. Dadurch ergibt sich für das D2B z.B. eine maximale Auflösung von ca. 1600Å.

Bei der Auswertung der B2-Daten erwiesen sich die Standardwerte, die aus der Messung bei hoher Temperatur gewonnen wurden, als so gut, dass die Auflösung des Messgerätes sehr gut damit beschrieben werden konnte. Betrachtet man die Teilchengrößen der rhomboedrischen Hauptphase **R1** (ScZ11u, B2-Daten) (*Abb. II-5a,b*), so liegen die Werte im Temperaturbereich zwischen 773K und 818K bei etwa 600Å (D2B: 300Å; ScZ11a: ~500Å). Die unterschiedlichen Teilchengrößen im Vergleich von B2- und D2B-Daten (ScZ11u) ergeben sich dadurch, dass im Fall der B2-Daten eine Anpassung mit Hilfe von zwei rhomboedrischen Phasen erfolgte, wodurch Teilchengrößeneffekte und Spannungen auf beide Phasen verteilt sind, während im Fall der Auswertung der D2B-Daten lediglich die rhomboedrische Hauptphase angepasst wurde, wobei die Spannungsanteile in dieser einen Phase berücksichtigt werden mussten und sich so eine kleinere Teilchengröße ergab. In

Analogie zum c/a-Verhältnis nimmt die Verzerrung der kubischen Phase aus den B2-Daten (ScZ11u) mit zunehmender Temperatur ab (*Abb. II-6*).

Die Auswertungen des Lageparameters $z(\text{O})_{\mathbf{R}}$ konnten – insbesondere im Bezug auf die Neutronendaten des D2B – nicht die erhofften Ergebnisse liefern (*Abb. II-8a*). Zum einen ist die Streuung der Werte ab 773K großen Fehlern unterworfen, was zum Teil auf die – durch das Programm – zu klein abgeschätzten Rietveld-Fehler zurückzuführen ist. Zum anderen ist die Überstruktur \mathbf{R}' bei RT nicht berücksichtigt, wodurch sich ebenfalls Fehler ergeben und die Werte als nicht signifikant zu betrachten sind.

Die Neutronenmessungen an ScZ11a (E9) verdeutlichen, im Vergleich zur hohen Streuung der anderen Messungen, einen Anstieg des Lageparameters $z(\text{O})_{\mathbf{R}}$ mit zunehmender Temperatur auf den kubischen Wert von 0.25 bei 973K (*Abb. II-8b*); ebenso zeigt die Besetzung mit Sauerstoff im Neutronenfall jeweils ein konstantes Verhalten (*Abb. II-9*).

Die isotropen A.D.P.'s von Sauerstoff und Zirkonium wurden im Verhältnis von 3:1 aneinander gekoppelt berechnet, zusätzlich wurden die B_{iso} -Parameter für $\mathbf{R1}$ und $\mathbf{R2}$ gemeinsam verfeinert. Für die rhomboedrische Phase ergab sich dabei ein Anstieg der A.D.P.'s, der allerdings durch den abnehmenden Fehlerrungsanteil (Spannungen!) gedämpft wird (*Abb. II-7*).

Zusammenfassend kann für den Phasenübergang $\mathbf{K} \leftrightarrow \mathbf{R}$, der ferroelastisch und erster Ordnung ist, gesagt werden, dass anisotrope Reflex-Verbreiterungen und Asymmetrien der rhomboedrischen Reflexe hin zu den aufspaltenden kubischen Reflexen auftreten, die mit Hilfe des 3-Phasen-Modells ($\mathbf{R1}$, $\mathbf{R2}$, \mathbf{K}) gut beschrieben werden können. Es gibt also eine Mikrostruktur in der Domänenwand zwischen Zwillingsdomänen, was als mögliche Erklärung für den Alterungsprozess in Sc_2O_3 dotiertem Zirkonia angesehen werden kann. Dies ist eine im Bezug auf Pulverproben neue Erkenntnis, die bisher nur von Einkristallen her bekannt war.

5.4.2 Zirkonia dotiert mit 10 Mol-% Sc_2O_3

Wie von Göbel [4] berichtet wurde, liegt bei der ungealterten Probe des mit 10 Mol-% Sc_2O_3 dotierten Zirkonia (ScZ10u) bereits bei RT eine rein kubische Phase **K** vor, während die gealterte Probe (ScZ10a) neben der kubischen Phase **K** auch eine rhomboedrische Phase **R** aufweist. Diese Ergebnisse bestätigten sich hier bei Untersuchungen, die am Instrument B2 durchgeführt worden sind. Die dabei entstandenen Messprofile konnten mit einem durchschnittlichen χ^2 von 2.43 angepasst werden.

Da für die ungealterte Probe (ScZ10u) keine weitere Phasentransformation bei hohen Temperaturen erfolgt, wurden weiterführende Experimente lediglich an der gealterten Probe (ScZ10a) durchgeführt (vgl. Tab. 5.4.1). Dabei konnten gute Anpassungen mit einem durchschnittlichen χ^2 von 1.98 erzielt werden (siehe Abb. 5.4.7). Die Geräteparameter zeigten keinerlei Anomalien.

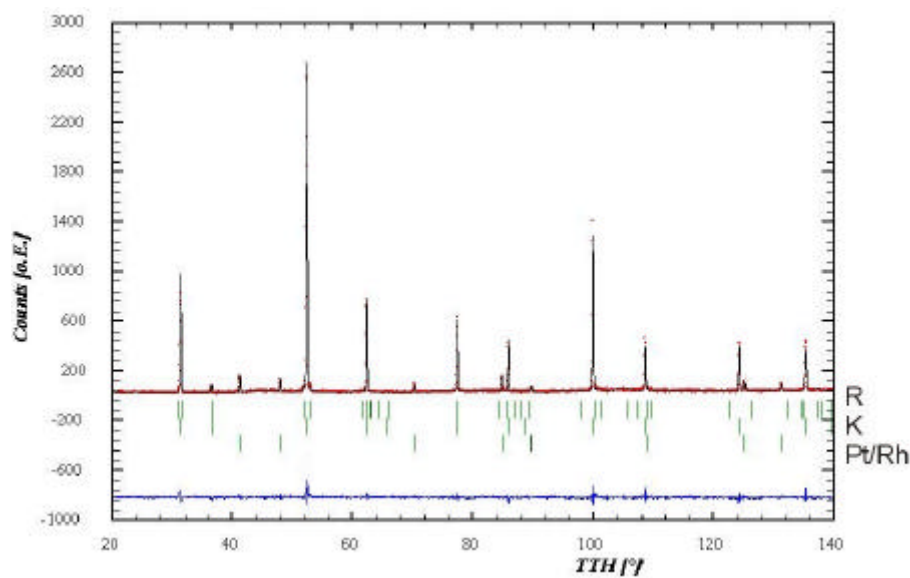


Abb. 5.4.7: Neutronendiffraktogramm (D2B) von ScZ10a bei 473K. Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

5.4.2.1 Ergebnisse: ScZ10a

Bei Raumtemperatur kann sowohl eine rhomboedrische Struktur **R**, als auch eine kubische Struktur **K** beobachtet werden (Abb. 5.4.7). Die kubischen Reflexe sind bei RT schon relativ scharf mit hoher Intensität, dagegen sind die rhomboedrischen Reflexe sehr schwach. Dennoch konnte die Messung am Gerät B2 mit Hilfe des 3-Phasen-Modells gut angepasst werden (siehe Abb. 5.4.8, Tab. 5.4.4), wohingegen Versuche einer Verfeinerung der D2B-Daten mit diesem Modell nicht erfolgreich waren. Eine Erklärung hierfür liefert auch die höhere Intensität und Auflösung des Instruments B2. Auch hier sei bemerkt, dass die rhomboedrische Struktur **R** möglicherweise eine Überstrukturzelle **R'** ist, deren Überstrukturreflexe – bedingt durch einen geringen Phasenanteil – aus dem Hallenuntergrund heraus nicht zu erkennen sind.

Zwischen 473K und 773K verschwinden die rhomboedrischen Reflexe zu Gunsten der kubischen, wobei hier keine Zwischentemperaturen gemessen worden sind. Ab 773K ist dann nur noch die kubische Phase vorhanden. Folgende Tabelle stellt auszugsweise die Ergebnisse der Messungen bei RT und 873K gegenüber.

	ScZ10u (B2)	ScZ10a (B2)			ScZ10a (D2B)		
	RT	RT			RT		873K
	K Fm3m	R1 R-3	R R-3	K Fm3m	R R-3	K Fm3m	K Fm3m
z(O)	-	0.2429(11)	0.2429(11)	-	0.2512(36)	-	-
B _{iso} (Zr) [Å ²]	0.072(36)	0.173(121)	0.173(121)	0.376(19)	4.359(999)	1.404(44)	1.702(55)
B _{iso} (O) [Å ²]	2.780(138)	0.255(326)	0.255(326)	2.921(71)	5.059(945)	2.967(83)	3.352(108)
a [Å]	5.08708(4)	3.56290(4)	3.5823(5)	5.0873(1)	3.5652(15)	5.0889(1)	5.12286(8)
c [Å]	-	9.00164(17)	8.9278(2)	-	8.9809(53)	-	-
TG[Å]/Sp. [ε _G]	-	0.00623(18)	0.61(4)	0.0352(2)	341(38)	1182(63)	1587(41)
Anteil [%]	100(1)	8(0.2)	65(2)	27(2)	9(1)	91(2)	100(2)
Nullpunkt	0.0553(4)	0.0605(2)			-0.0242(12)		-0.0346(15)
chi ²	3.66	2.12			2.11		1.56

Tab. 5.4.4: Ergebnisse der Messungen an ScZ10 am D2B und B2 bei RT und 873K

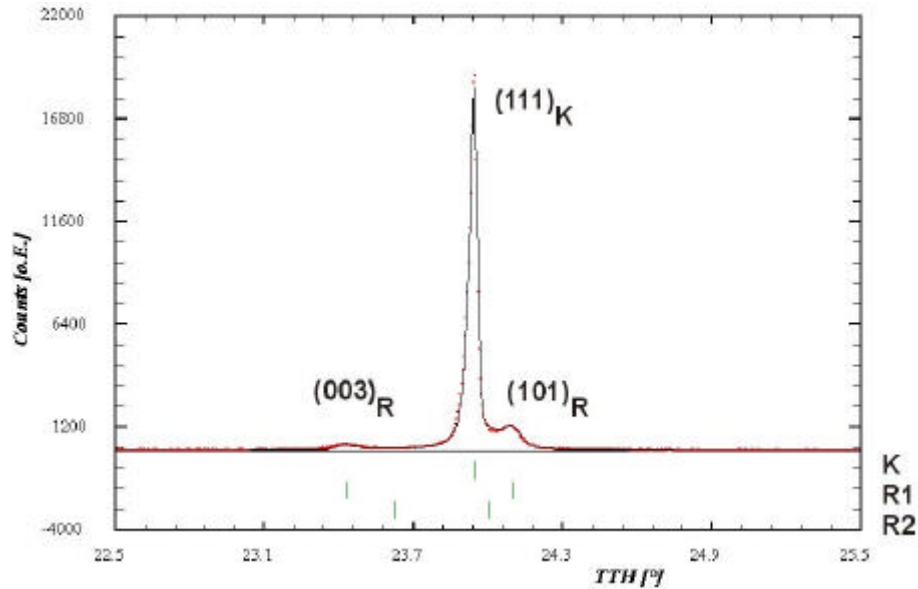


Abb. 5.4.8: Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm (B2) von ScZ10a bei RT, Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert.

Die auf die kubische Struktur normierten rhomboedrischen Gitterparameter (Abb. II-10) zeigen eine leichte Zunahme mit steigender Temperatur, ebenso die kubischen Werte. Oberhalb von 473K findet ein Volumensprung der rhomboedrischen Phase zur kubischen Phase statt. Die mittleren normierten Gitterparameter (Abb. II-11) zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den rhomboedrischen und kubischen Werten.

Der Phasenanteil der Phase **R** liegt bei RT bei ~10% (Abb. II-12). Ab 773K beträgt der kubische Anteil 100%. Die Teilchengrößen der kubischen Phase (Abb. II-13) nehmen von 1100Å bei RT auf 1650Å bei 1473K zu. Der Spannungsanteil (ohne Abbildung) – beschrieben durch den Parameter U_i – nimmt von 0.61% bei RT auf 0.36% bei 473K leicht ab.

Abb. II-14 zeigt die Zunahme der isotropen A.D.P.'s von Sauerstoff der kubischen Phase. Der statische Fehlordnungsanteil liegt bei RT bei 3Å^2 . Nicht dargestellt sind die A.D.P.'s der rhomboedrischen Phase, die im Rahmen der Fehler konstant bleiben.

5.4.2.2 Diskussion

Im Vergleich zu den beiden Proben von ScZ11, tritt bei ScZ10a nur ein Phasenübergang unterhalb $\sim 770\text{K}$ (bis RT!) von der kubischen Hochtemperaturphase **K** mit einer Fluorit-Struktur (Fm3m) zur rhomboedrischen Phase **R** (R-3) auf. Diese Phasentransformation ist erster Ordnung, wie das Vorhandensein beider Phasen (**K** und **R**) getrennt voneinander in den Temperaturen nach dem Phasenübergang bestätigt (vgl. Abb. 5.4.8). Bei ScZ10u dagegen liegt von RT an eine rein kubische Phase vor. Es lässt sich hierfür zusammenfassen:

ScZ11u: $K(T > RT)$

ScZ11a: $K \xrightarrow{770\text{K} > T} R$

Die kubischen Reflexe sind, verglichen mit denen bei ScZ11 von RT an äußerst scharf und von hoher Intensität, was durch den schon zu Anfang hohen Phasenanteil von $\sim 90\%$ verdeutlicht wird (Abb. II-12). Dagegen sind die rhomboedrischen Reflexe von sehr geringer Intensität. Dennoch konnte mit Hilfe des 3-Phasen-Modells eine gute Anpassung an das Messprofil (B2-Messung) erzielt werden.

Die auf die kubische Struktur normierten Gitterparameter (Abb. II-10) steigen mit zunehmender Temperatur, es deutet sich auch hier an, dass die Gitterkonstanten der rhomboedrischen Phase zu hohen Temperaturen hin auf den kubischen Wert zu laufen, wobei es beim Phasenübergang **R** \leftrightarrow **K** zu einem Volumensprung kommt, was den Phasenübergang erster Ordnung belegt. Die Teilchengrößen der kubischen Phase (Abb. II-13) steigen, wie erwartet, von hier $\sim 1200\text{\AA}$ bei RT auf 1650\AA bei 773K und harmonieren damit mit dem Verhalten der Phasenanteile. Die Verzerrung, erzielt aus der Verfeinerung von U, nimmt von 0.61% bei RT auf 0.36% bei 473K leicht ab, was mit dem Verhalten des c/a -Verhältnisses bzw. den Gitterkonstanten konform geht. Gleichzeitig findet bei den B_{iso} von Sauerstoff keine signifikante Kompensierung im Gegensatz zu den Proben ScZ11a und ScZ11u statt.

5.4.3 Zirkonia dotiert mit 9 Mol-% Sc_2O_3

Es ist bekannt [4], dass Zirkonia dotiert mit 9 Mol-% Sc_2O_3 (ScZ9) bei RT sowohl eine kubische Phase **K**, als auch eine tetragonale Phase **T** zeigt. Bei 1273K dagegen ist nur eine kubische Phase **K** vorhanden.

Die gemessenen Diffraktogramme an den Proben ScZ9u und ScZ9a konnten mit einem durchschnittlichen χ^2 von 1.98 gut angepasst werden. Als charakteristische Profilanpassung sei stellvertretend für beide Proben Abb. 5.4.9 gezeigt. Auszugsweise sind die Ergebnisse der Verfeinerungen bei jeweils RT und 873K bzw. 1273K in den Tab. 5.4.5 (S.105) und 5.4.6 (S.106) zusammengestellt.

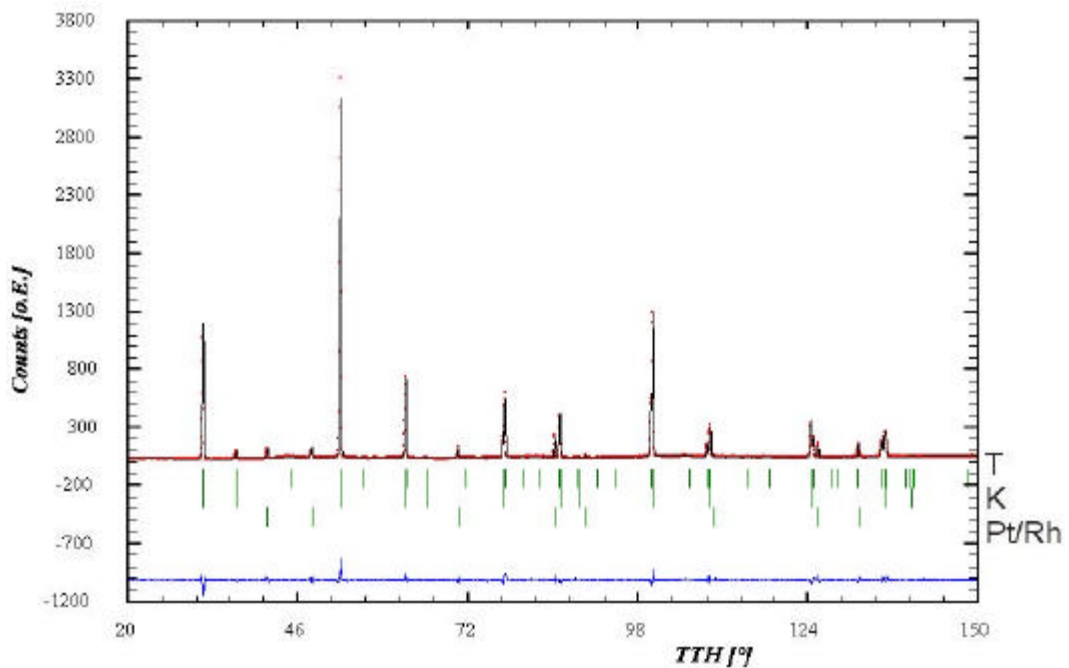


Abb. 5.4.9: Neutronendiffraktogramm (D2B) von ScZ9u bei RT. Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert, darunter Differenzplot.

5.4.3.1 Ergebnisse: ScZ9u

Bei Raumtemperatur wird an der Probe ScZ9u eine tetragonale Struktur (**T**, $P4_2/nmc$) und zusätzlich eine kubische Phase (**K**, $Fm\bar{3}m$) beobachtet (siehe Abb. 5.4.10). Die aufspaltenden Reflexe der **T**-Phase zeigen schwache Reflexverbreiterungen im Vergleich zu den zugehörigen kubischen Reflexen. Dennoch konnten Verfeinerungen der Messdaten mit Hilfe einer zweiten tetragonalen Phase zur Anpassung der Linienverbreiterung bei den RT-Messungen zufriedenstellend eingeführt werden. Diejenigen Reflexe, die nicht aufspalten, bleiben über alle Temperaturen verhältnismäßig scharf. Ab 870K (Instrument B2) liegen nur noch Reflexe der kubischen Phase **K** vor.

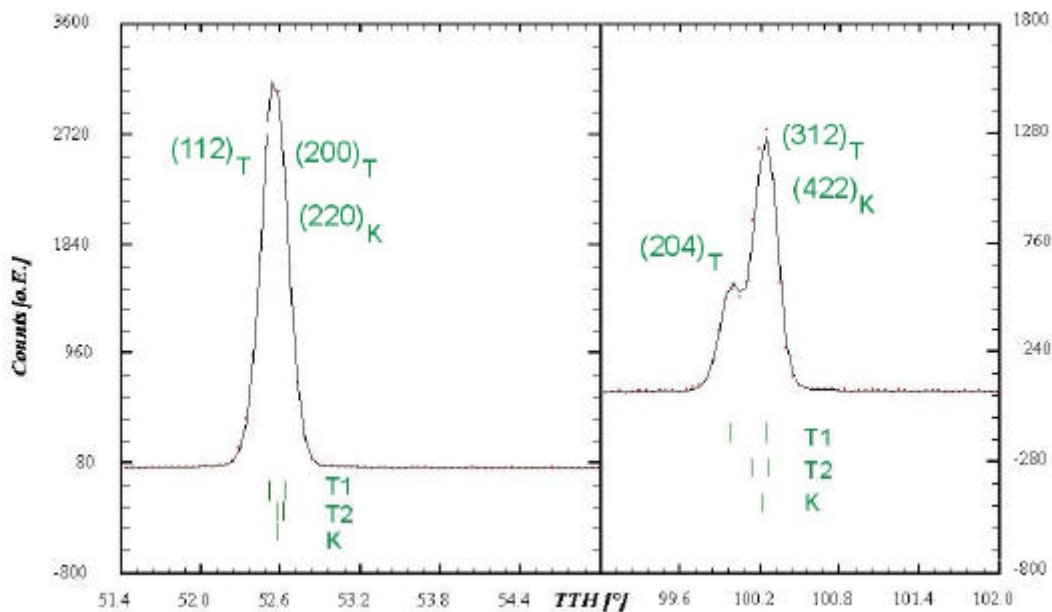


Abb. 5.4.10: Ausschnitte aus dem Neutronendiffraktogramm (D2B) von ScZ9u bei RT. Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert.

Die auf das kubische System normierten Gitterparameter der Phase **T** (Abb. II-15a) zeigen temperaturabhängig eine Zunahme, wie auch die kubischen Gitterkonstanten selbst. Dabei laufen die Werte der **T**-Gitterkonstanten langsam aufeinander zu, mit einem Sprung bei $\sim 870\text{K}$ zu den kubischen Werten hin. Die Werte der gemittelten tetragonalen Gitterkonstanten stimmen mit den kubischen deutlich überein (Abb. II-16a). Das pseudokubische

c/a -Verhältnis (Abb. II-17a) der tetragonalen Phase scheint eher konstant zu verlaufen, erst bei Temperaturen nahe dem Phasenübergang zu K deutet sich eine Abnahme an.

Abb. II-18a zeigt das Verhalten der Phasenanteile in ScZ9u. Dabei nimmt die Phase **K** von einem Anteil von 100% bei 873K auf einen Anteil von 0.80% bei 723K ab (Instrument B2). Im Gegenzug steigt die Phase **T** entsprechend. Das Phasengleichgewicht liegt bei ~ 840 K. Die Auswertung der D2B-Daten ergab noch bei 773K einen Anteil von 100% an kubischer Phase. Auch hier ist vermutlich die ungenauere Temperaturbestimmung bei den Neutronenmessungen verantwortlich.

Die Teilchengröße (Abb. II-19a) der Phase **K** liegt bis etwa 500K konstant bei ~ 500 Å (Instrument B2) und steigt anschließend langsam auf einen Wert von ~ 1100 Å, der ab ca. 800K erreicht ist. Der Spannungsanteil in Phase **T** ergab ein bis 673K konstantes Verhalten bei $\sim 0.20\%$. Ab 700K sinkt die Verzerrung auf einen Wert von 0.01% bei 773K (Abb. II-20).

Der Lageparameter $z(\text{O})_{\text{T}}$ bleibt über den gemessenen Temperaturbereich konstant (Abb. II-21a). Die isotropen A.D.P.'s von Sauerstoff und Zirkonium (bzw. Scandium) weisen für die Daten des B2 große Fehler auf und sind eher sprunghaft in ihrem Verhalten (Abb. II-22a,b). Die Werte der tetragonalen Phase sind stark negativ und daher aus der Abbildung entnommen worden. Dagegen zeigen die Parameter der kubischen Phase für die Daten des D2B, wie erwartet, ein normales Verhalten mit ansteigenden Werten für zunehmende Temperaturen und dabei geringe Fehler.

	ScZ9u (B2)				ScZ9u (D2B)			
	RT			873K	RT			1273K
	T1 P4 ₂ /nmc	T2 P4 ₂ /nmc	K Fm3m	K Fm3m	T1 P4 ₂ /nmc	T2 P4 ₂ /nmc	K Fm3m	K Fm3m
$z(\text{O})$	0,545(17)	0.545(17)	-	-	0.4948(11)	0.4948(11)	-	-
$B_{\text{iso}}(\text{Zr}) [\text{Å}^2]$	0.127(87)	0.127(87)	0.444(175)	0.139(38)	1.307(68)	1.307(68)	2.281(346)	2.392(40)
$B_{\text{iso}}(\text{O}) [\text{Å}^2]$	1.807(87)	1.807(87)	6.563(697)	0.417(38)	2.886(102)	2.886(102)	3.242(458)	4.373(82)
$a [\text{Å}]$	3.5946(1)	3.5977(1)	5.09024(3)	5.11681(2)	3.5955(1)	3.5963(2)	5.0894(1)	5,1608(1)
$c [\text{Å}]$	5.1049(2)	5.0943(2)	-	-	5.1049(1)	5.0953(4)	-	-
TG[Å]/Sp.[ϵ_{G}]	643(39)	0.18(4)	515(70)	1105(54)	412(58)	0.24(4)	515(21)	452(14)
Anteil [%]	29(5)	70(3)	1(0.05)	100(1)	74(4)	21(3)	5(0.2)	100(2)
Nullpunkt	0.0225(3)			0.0233(8)	-0.036(1)			-0.029(6)
χ^2	3.96			2.75	1.72			1.85

Tab. 5.4.5: Ergebnisse der Messungen an ScZ9u am B2 und D2B bei RT und 1273K bzw. 873K

5.4.3.2 Ergebnisse: ScZ9a

Die gealterte Probe des mit 9 Mol-% Sc₂O₃ dotierten Zirkonia (ScZ9a) zeigt bei Raumtemperatur analog zu ScZ9u eine tetragonale Phase (**T**, P4₂/nmc) und zusätzlich eine kubische Phase (**K**, Fm3m). Oberhalb von rund 1000K kann nur noch die kubische Phase **K** beobachtet werden (siehe Abb. 5.4.11).

	ScZ9a (B2)			ScZ9a (D2B)			
	RT			RT			1273K
	T1 P4 ₂ /nmc	T2 P4 ₂ /nmc	K Fm3m	T1 P4 ₂ /nmc	T2 P4 ₂ /nmc	K Fm3m	K Fm3m
z(O)	0.493(27)	0.493(27)	-	0.498(56)	0.498(56)	-	-
B _{iso} (Zr) [Å ²]	0.018(21)	0.018(21)	1.834(312)	1.267(127)	1.267(127)	2.074(292)	2.291(50)
B _{iso} (O) [Å ²]	2.261(74)	2.261(74)	2.230(451)	2.752(196)	2.752(196)	3.575(487)	4.855(116)
a [Å]	3.59409(1)	3.59659(4)	5.0895(15)	3.5574(1)	3.5596(2)	5.0891(2)	5.16435(9)
c [Å]	5.10268(2)	5.10072(5)	-	9.0141(3)	9.0099(5)	-	-
TG [Å]/Sp. [ε _G]	-	-	-	-	-	435(52)	1674(183)
Anteil [%]	45(2)	41(2)	14(3)	34(7)	62(8)	4(1)	100(2)
Nullpunkt	0.0551(2)			-0.0540(17)			-0.0474(22)
chi ²	3.16			3.48			1.45

Tab. 5.4.6: Ergebnisse der Messungen an ScZ9a am B2 und D2B bei RT und 1273K

Die Gitterparameter der tetragonalen Phase, die auf das kubische System normiert wurden, zeigen – wie auch die kubischen Gitterkonstanten selbst – eine Zunahme im Temperaturverlauf (Abb. II-15b). Dabei tritt oberhalb von 673K ein Volumensprung zu den kubischen Werten hin auf. Die gemittelten normierten Gitterkonstanten von tetragonaler und kubischer Phase steigen im Rahmen der Fehler mit zunehmender Temperatur gemeinsam an (Abb. II-16b). Beim c/a-Verhältnis der tetragonalen Phase (Abb. II-17b) deutet sich dagegen eine leichte Abnahme an.

Der Anteil der tetragonalen Phase beträgt bei RT rund 96% und sinkt mit zunehmender Temperatur (Abb. II-18b). Im Gegenzug steigt die kubische Phase entsprechend und ist bei ~800K mit 100% vertreten. Die Teilchengröße der kubischen Phase (Abb. II-19b) liegt bis etwa 500K konstant bei ~500Å und steigt anschließend; bei 1000K können etwa 1650Å beobachtet werden. Ein Spannungsanteil, wie im Falle der anderen Zirkonia-Proben

konnte nicht ermittelt werden; die zugehörigen Parameter wurden durch das Programm auf Null gesetzt.

Der Lageparameter $z(O)_T$ zeigt über alle Temperaturen im Rahmen der Fehlergrenzen einen konstanten Wert bei 0.50 (Abb. II-21b). Die isotropen A.D.P.'s von Sauerstoff und Zirkonium (bzw. Scandium) steigen sowohl für die tetragonale, wie auch für die kubische Phase an (Abb. II-22c,d). Statische Fehlordnungsanteile liegen bei RT bei 1.15\AA^2 für Zr/Sc und bei 2.38\AA^2 für Sauerstoff.

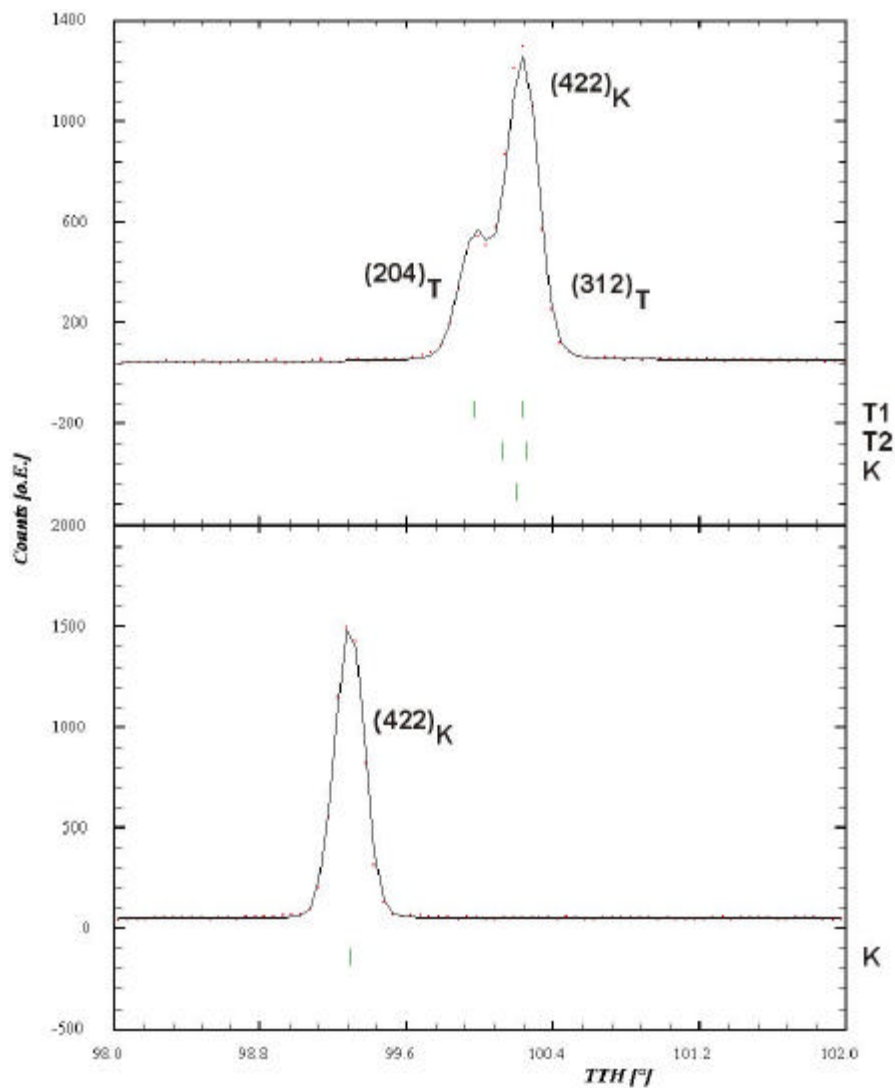
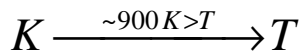


Abb. 5.4.11: Ausschnitte aus den Neutronendiffraktogrammen (D2B) von ScZr₉a bei RT (Bild oben) und 1023K (Bild unten). Rietveld-Verfeinerung. Die Reflexpositionen sind markiert.

5.4.3.3 Diskussion

Bei dem mit 9 Mol-% dotierten Zirkonia (ScZ9) wird ein ferroelastischer Phasenübergang erster Ordnung von der kubischen Struktur (**K**, Fm3m) zur tetragonalen Struktur (**T**, P4₂/nmc) beobachtet. Dieser tritt bei ScZ9u unterhalb von 870K auf (ScZ9a: T<1000K). Belegt wird dies, wie auch bei den anderen Proben, durch das Verhalten der tetragonalen Gitterparameter (*Abb. II-15a*), wo es zu einem Volumensprung zu kleineren Werten beim Phasenübergang **T** → **K** kommt. Des weiteren treten die beiden Phasen **T** und **K** bei Temperaturen unterhalb von 870K für ScZ9u (1000K für ScZ9a) gemeinsam auf (*vgl. Abb. 5.4.11*). Vereinfacht lässt sich für beide Proben gemeinsam aussagen:



Die Anteile der kubischen Phase wachsen im Zuge der Phasenumwandlung dramatisch auf Kosten der tetragonalen Phase (*Abb. II-18*). Für die Diskrepanzen in den Temperaturen der Ergebnisse beider Messungen an B2 und D2B ist vermutlich auch hier (analog zu ScZ11u) die ungenauere Temperaturbestimmung bei den Neutronenmessungen verantwortlich, zudem wären zur genauen Bestimmung der Übergangstemperatur kleinere Temperaturschritte nötig gewesen. Die tetragonale Aufspaltung der kubischen Reflexe bei RT verschwindet mit zunehmender Temperatur, so dass ab rund 900K nur eine kubische Phase mit etwas schärferen Reflexen und höherer Intensität beobachtet werden kann (*Abb. 5.4.11*). Ersteres steht im Einklang mit dem geringen Anteil an Phase **K** (0.80% bei 723K), letzteres spiegelt den hohen Anteil an **K** wieder (100% bei 873K) und deutet – wie schon bei Probe ScZ11u – auf einen endlichen kubischen Bereich im Probenmaterial hin (~500Å).

Analog zu den Phasenanteilen der kubischen Phase verhalten sich auch die Teilchengrößen von **K** (*Abb. II-19a*). Im Vergleich zur Probe ScZ11u (Messung am Gerät B2) beträgt die maximale Teilchengröße hier nur rund 1200Å (Instrument B2). Dies kann erklärt werden durch die hier breiteren und an Intensität schwächeren Reflexe der kubischen Phase. Dagegen verhält sich der Spannungsanteil der kubischen Phase in ScZ9u wie erwartet und nimmt im Zuge der Phasenumwandlung ab (*Abb. II-20*). Die Lageparameter $z(O)_T$ bleiben bei zunehmender Temperatur konstant bei 0.50 (*Abb. II-21*). Die Ergebnisse der isotropen A.D.P.'s von Sauerstoff und Zirkonium (bzw. Scandium) der kubischen Phase sind für das Instrument D2B – bedingt durch kleine Fehlergrenzen und einen erwarteten Anstieg – als signifikant anzusehen (*Abb. II-22*). Im Gegensatz dazu stehen die Werte der B2-Daten.

5.5 Schlussfolgerungen

Es wurden 3 Proben mit unterschiedlichem Sc_2O_3 -Dotiergehalt jeweils ungealtert und gealtert temperaturabhängig untersucht. An den gemessenen Diffraktogrammen wurden Rietveld-Verfeinerungen unter Verwendung des Programms FullProf durchgeführt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in dem Phasendiagramm von Ruh *et al.* [63] (Abb. 5.4.13, vgl. auch Abb. 5.1.1, S.74) dargestellt. Die auftretenden Diskrepanzen lassen sich durch Abhängigkeit von Parametern wie z.B. Synthesemethode, Temperatur, Alterung, Partikelgrößen, Zusammensetzung und Gehalt der Dotierung erklären.

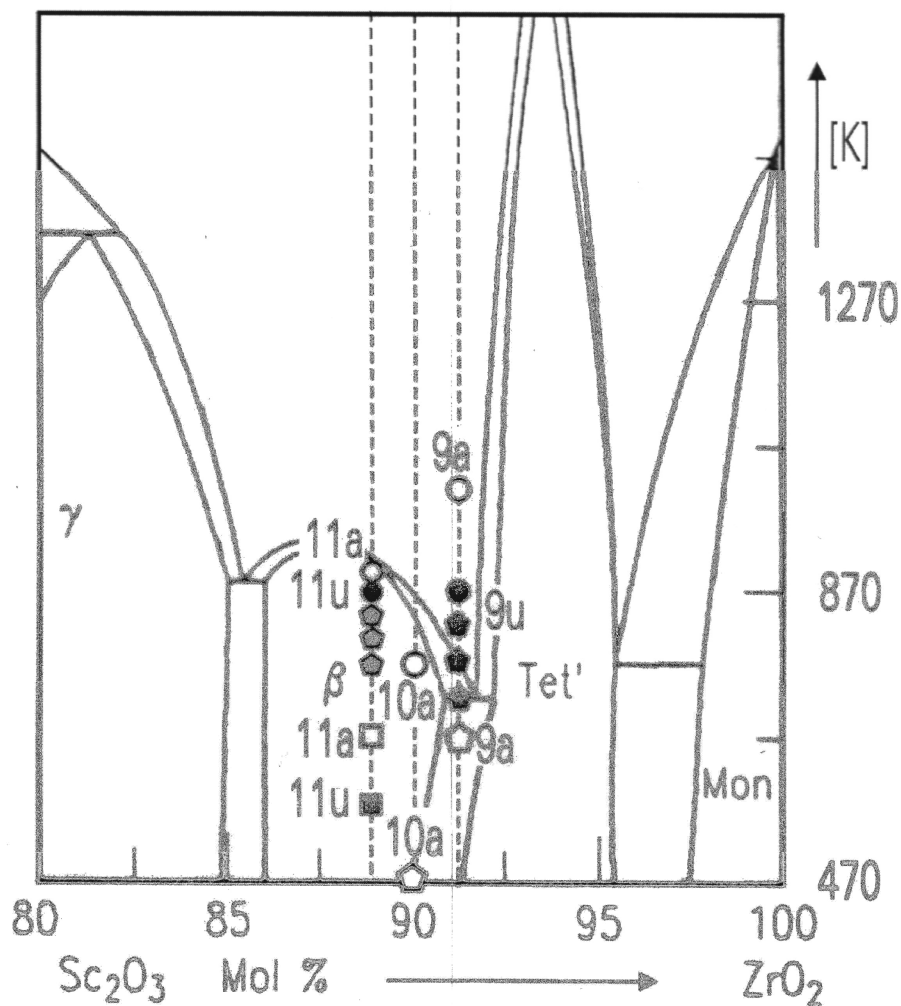


Abb. 5.4.12: Phasendiagramm nach [63], eingetragen sind die Ergebnisse dieser Arbeit
 ○ kubische Phase, ◊ 2-Phasen-Bereich (R+K bzw. T+K), ◻ rhomboedrische Phase

Als Näherung wurde das 3-Phasen-Modell eingeführt, um die charakteristischen anisotropen und asymmetrischen Linienverbreiterungen in Pulverdiagrammen zu beschreiben, die bei dem ferroelastischen Phasenübergang in Scandium-dotiertem Zirkoniumdioxid auftreten. Dennoch sollten die Grundsätze des dargelegten Modells als richtig angesehen werden. In seiner einfachsten Form besteht jeder Kristall bei RT aus verschiedenen Domänen (Zwillingen) einer Hauptphase, die untereinander durch Domänenwände getrennt sind, die ihrerseits sowohl eine stark verspannte Phase als auch einen Bereich der Hochtemperaturphase enthalten. Die absoluten Werte der verfeinerten Parameter sollten auf Grund der Näherungen nicht allzu ernst genommen werden.

Im Speziellen wurde bei Probe ScZ11u keine genaue Abschätzung über die Größe des verzerrten Bereiches von **R2** gemacht. Da aber der Phasenanteil dieser Phase annähernd identisch mit der von **R1** ist, sollte auch die Größe der Bereiche in etwa gleich sein.

Wie unter *Kapitel 5.4.1.1* beschrieben wurde, sind zu Beginn der Phasenumwandlung nur wenige Anteile der **K**-Phase in den Domänenwänden vorhanden, die als eigenständige Bereiche auftreten, wie aus den zugehörigen Reflexen zu erkennen ist (*Abb. 5.4.3*). Diese überraschende Tatsache steht im Widerspruch zum üblicherweise erwarteten *tanh*-Verhalten der Ordnungsparameter durch die Domänenwand [91], wonach **R1** – getrennt durch einen äußerst schmalen Bereich **K** – „direkt“ in **R2** übergehen sollte. Aus dem derzeitigen Wissen kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Reflexe tatsächlich von sehr kleinen Teilchen innerhalb der Pulverprobe stammen (für die eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur in anderen Fällen beobachtet wurde, z.B. bei BaTiO₃ [93, 94]), oder von Entspannungen auf der Teilchenoberfläche.

Auch für die weiteren Proben konnten analoge Effekte nachgewiesen werden. Somit kann auf jeden Fall auf eine Existenz der Domänen innerhalb der Kristallite geschlossen werden, was sicher aus den Umständen folgt, dass die berechneten Breiten der nicht aufspaltenden Reflexe breiter sind, als die beobachteten. Andererseits würde eine Verbreiterung auf Grund von verschiedenen Kristallitgrößen innerhalb der Probe auch eine Verbreiterung dieser Reflexe nach sich ziehen. Anders ausgedrückt müssen planare Defekte (Wände) und vielleicht auch kohärente Effekte vorhanden sein.

Es muss angenommen werden, dass die hier gefundenen Ergebnisse typisch sind für Pulverproben, die sich aus kleinen Kristalliten zusammensetzen. Dagegen können in

Einkristallen Domänen mit größeren Abmessungen als die Kristallite vorkommen (z.B. in PbTiO_3 [75]).

Als Folgerung muss eine Diskussion von ferroelastischen Phasenumwandlungen in Pulvern auf Basis der Landau Theorie auch eine Änderung der Ordnungsparameter beinhalten. Diese Effekte werden von Salje *et al.* genauer für unter Spannung stehende Teilchen [95] und für Spannungseffekte [96, 97] beschrieben.

Veröffentlichungen

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurden folgende Titel vorab in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht:

Kriven, W.M., Palko, J.W., Sinogeikin, S., Bass, J.D., Sayir, A., Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Schneider, J., *High temperature single crystal properties of mullite*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2529-2541

Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Hansen, T., Kriven, W., *High temperature crystal structure of a 3:2 mullite from neutron diffraction data*, Z. Krist. 216 (2001) 284-290

Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Schneider, H., *High temperature thermal expansion of mullite: an in situ neutron diffraction study up to 1600°C*, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 2563-2567

Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Ghose, S., Krane, H.-G., Schmidt, H., Bismayer, U., Paulmann, C., *a-b Phasenumwandlung und Domänen in Cristobalit*, Z. Krist. S18 (2001) 177

Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Schneider, H., Fischer, P., Hansen, Th., Többens, D., Ehrenberg, H., *Neutron-diffraction study up to 1600°C of 3:2 mullite*, Appl. Phys. A74 (2002) 986-988

Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Ehrenberg, H., *Domain structure and phase transition in Sc-doped zirconia*, J. Phys. Cond. Matter 14 (2002) 135-144

Konferenzbeiträge und Reports

Kriven, W.M., Palko, J.W., Sinogeikin, S., Bass, J.D., Sayir, A., Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Schneider, J., *High temperature single crystal properties of mullite*, Int. Conf. on "New Developments in high temperature ceramics" (1998) Istanbul, Türkei

Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Hansen, Th., *Hochtemperatur-Strukturanalyse von 3:2-Mullit*, DGK (1999) Leipzig, Abstract in G. Brunauer, H. Boysen, F. Frey, T. Hansen, *Hochtemperatur-Strukturanalyse von 3:2-Mullit*, Z. Krist. S16 (1999) 100

Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Hansen, Th., Kriven, W.M., *High temperature structure analysis of 3:2-mullite*, XVIII Int. Cryst. Congress (1999) Glasgow, Schottland

Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Schneider, H., Hansen, Th., *Strukturanalyse von unterschiedlich dotiertem 3:2-Mullit bei Raum- und Hochtemperatur mit Hilfe der Neutronenbeugung*, DGK (2000) Aachen

Frey, F., Brunauer, G., Boysen, H., Schneider, H., *Structural thermal expansion of (3:2) sinter mullite up to 1600°C*, Mullite 2000 (2000) Oban, Schottland

Schneider, H., Frey, F., Brunauer, G., Boysen, H., Hansen, T., *Thermal expansion of mullite*, High Temperature Materials Chemistry, IUPAC (2000) Jülich

Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Fischer, P., *Neutron diffraction study up to 1475°C of 3:2-mullite*, Exp. Report I/99 S37 (2000) HRPT PSI

Boysen, H., Ratheesh, R., Brunauer, G., Ehrenberg, H., *The structure of complex perovskites $Ba_2(B'Nb)O_6$* , OTH-01-902, HASYLAB (2000) Jahresbericht

Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Ehrenberg, H., *Domänenstruktur und Phasenumwandlungen in Sc-dotiertem Zirkonia*, DGK (2001) Bayreuth

Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Ghose, S., Krane, H.G., Schmidt, H., Bismayer, U., Paulmann, C., *Alpha-beta Phasenumwandlung und Domänen in Cristobalit*, DGK (2001) Bayreuth

Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Schneider, H., Fischer, P., Hansen, Th., Többers, D., Ehrenberg, H., *Thermo-Neutronendiffraktometrie bis 1900 K zur Struktur und Expansion von reinem und Cr-dotiertem 3:2-Mullit*, DGK (2001) Bayreuth

Brunauer, G., Lehnert, H., *High temperature structure of mullite with different composition*, Exp. Report OTH-01-0850 (2001) E9 HMI

Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Schneider, H., Fischer, P., Hansen, T., Többers, D., Ehrenberg, H., *Neutron diffraction study up to 1900 K of 3:2 mullite*, ICNS (2001) München

Literaturverzeichnis

- [1] Margalit, J., *Thermische Ausdehnung von Mullit bis 1500°C*, Dissertation (1993) TH-Aachen
- [2] Schneider, H., Rodewald, K., Eberhard, E., *Thermal expansion discontinuities of mullite*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1994) 2896-2898
- [3] Brunauer, G., *Hochtemperatur-Strukturanalyse von 3:2-Mullit*, Diplomarbeit (1998) LMU-München
- [4] Göbel, U., *Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Struktur, Ionenleitung und Alterung in Scandium-dotiertem Zirkonia*, Diplomarbeit (1999) LMU-München
- [5] Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, Th., *FullProf - Manual*, http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_divers.htm
- [6] Rietveld, H.M., *The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6* , Acta Cryst. 20 (1966) 508-513
- [7] Thompson, P., Cox, D.E., Hastings, J.B., *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3* , J. Appl. Cryst. 20 (1987) 79-83
- [8] Willis, B.T.M., Pryor, A.W., *Thermal Vibrations in Crystallography*, Univ. Press (1975) Cambridge
- [9] Zucker, U.H., Schulz, H.H., *Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals*, Acta Cryst. A38 (1982) 563-576
- [10] http://www-hasyllab.desy.de/facility/experimental_stations/stations/B2.htm
- [11] <http://www.ill.fr/YellowBook/D2B>
- [12] <http://www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/e9/e9.html>
- [13] <http://sinq.web.psi.ch/sinq/instr/hrpt.html>
- [14] <http://www.stoe.com/products/hightemp.htm>
- [15] Lorenz, G., Neder, R.B., Marxreiter, J., Frey, F., Schneider, J., *A mirror furnace for neutron diffraction up to 2300K*, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 632-635

- [16] Lehnert, H., *Kritisches Verhalten von gekoppelten Ordnungs-/Unordnungs- und displaziven Phasenübergängen bei perowskitähnlichen Verbindungen sowie Analyse der Fehlordnung in Lithiumniobat*, Dissertation (1999) LMU-München
- [17] Paulmann, C., *Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Charakterisierung der Realstruktur von 2:1-Mullit*, Dissertation (1993) Universität Hannover
- [18] Bowen, N.L., Greig, J.W., *The system Al_2O_3 - SiO_2* , J. Am. Ceram. Soc. **7** (1924) 238-254
- [19] Bowen, N.L., Greig, J.W., *Mullite, a silicate of alumina*, J. Wash. Acad. Sci. **14** 9 (1928) 183-191
- [20] Schröcke, H., Weiner, K.L., *Mineralogie*, de Gruyter (1981) 693
- [21] Tummala, R.R., *Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990's*, J. Am. Ceram. Soc. **74** 5 (1991) 895-908
- [22] Prochazka, S., Klug, F.J., *Infrared-transparent mullite ceramic*, J. Am. Ceram. Soc. **66** 12 (1983) 874-880
- [23] Schneider, H., Okada, K., Pask, J.A., *Mullite and mullite ceramics*, John Wiley & Sons (1994)
- [24] Guse, W., Saalfeld, H., *Das diffuse Beugungsbild von Mullit, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$* , Z. Krist. 143 (1976) 177-187
- [25] Saalfeld, H., *A modification of Al_2O_3 with the sillimanite structure*, VIII Int. Ceram. Congress, Copenhagen (1962) 71-74
- [26] Burnham, C.W., *Refinement of the crystal structure of sillimanite*, Z. Krist. 115 (1964) 127-148
- [27] Perotta, A.J., Young, J.E., *Silica-free phases with mullite-type structures*, J. Am. Soc. 57 (1974) 405-407
- [28] Cameron, W.E., *Mullite: a substituted alumina*, Am. Min. 62 (1977) 747-755
- [29] Schneider, H., Saruhan, B., Voll, D., Merwin, L., Sebald, A., *Mullite precursor phases*, J. Europ. Ceram. Soc. 11 (1993) 87-94
- [30] Fischer, R.X., Schneider, H., Voll, D., *Formation of aluminium rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating* J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1994) 109-113
- [31] Aksay, I.A., Pask, J.A., *Stable and metastable equilibria in the system SiO_2 - Al_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 507-512

- [32] Durovic, S., Fejdi, P., *Synthesis and crystal structure of germanium mullite and crystallochemical parameters of d-mullites*, Silikaty 2 (1976) 97-112
- [33] Guse, W., Mateika, D., *Growth of mullite single crystals ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) by the Czochralsky method* J. Cryst. Growth 22 (1974) 237-240
- [34] <http://www.kcm.co.uk/kcmtswf.html>
- [35] *Mullite '94*, J. Europ. Ceram. Soc. (1996)
- [36] Schneider, H., Ikeda, K., Saruhan, B., Rager, H., *Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies on Cr-doped mullite precursors*, J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) 211-215
- [37] Sadanaga, R., Tokonami, M., Takéuchi, Y., *The structure of mullite, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, and relationship with the structures of sillimanite and andalusite*, Acta Cryst. 15 (1962) 65-68
- [38] Burnham, C.W., *The crystal structure of mullite*, Yearb. Carnegie Inst. 62 (1963) 158-165
- [39] Durovic, S., *Die Kristallstruktur der Mullitmischkristallreihe und ihre Beziehung zur Struktur des Sillimanits*, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 40, H.5 (1963) 287-293
- [40] Durovic, S., *Refinement of the crystal structure of mullite*, Chem. Zvesti 23 (1969) 113-128
- [41] Saalfeld, H., Guse, W., *Structure refinement of 3:2-mullite*, N. Jb. Min. Mh. 4 (1981) 145-150
- [42] Angel, R.J., Prewitt, C.T., *Crystal structure of mullite: a re-examination of the average structure*, Am. Min. 71 (1986) 1476-1482
- [43] Angel, R.J., McMullan, R.K., Prewitt, C.T., *Substructure and superstructure of mullite by neutron diffraction*, Am. Min. 76 (1991) 332-342
- [44] Balzar, D., Ledbetter, H., *Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite*, Am. Min. 78 (1993) 1192-1196
- [45] Rahman, S.H., *Crystal chemistry of mullite*, in: *Mullite and mullite ceramics*, Schneider, H., Okada, K., Pask, J.A., (eds), John Wiley & Sons (1994)
- [46] Nakajima, Y., Ribbe, P.H., *Twinning and superstructure of Al-rich mullite*, Am. Min. 66 (1981) 142-147
- [47] Rager, H., Schneider, H., Graetsch, H., *Chromium incorporation in mullite*, Am. Min. 75 (1990) 392-397
- [48] Wells, A.F., *Structural inorganic chemistry*, 5th edition, Clarendon Press (1984) Oxford

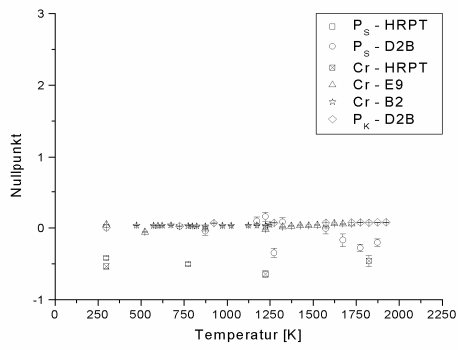
- [49] Ikeda, K., Schneider, H., Akasaka, M., Rager, H., *Crystal-field spectroscopic study of Cr-doped mullite*, Am. Min. 77 (1992) 251-257
- [50] Piriou, B., Rager, H., Schneider, H., *Time-resolved fluorescence spectroscopy of Cr³⁺ in mullite*, J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) 195-201
- [51] Bauchspiess, K.R., Schneider, H., Kulikov, A., *EXAFS studies of Cr-doped mullite*, J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) 203-209
- [52] Rossouw, C.J., Miller, P.R., *Location of interstitial Cr in mullite by incoherent channeling patterns from characteristic X-ray emission*, Am. Min. 84 (1999) 965-969
- [53] Fischer, R.X., Schneider, H., *Crystal structure of Cr-mullite*, Am. Min. 85 (2000) 1175-1179
- [54] Kriven, W.M., Palko, J.W., Sinogeikin, S., Bass, J.D., Sayir, A., Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Schneider, J., *High temperature single crystal properties of mullite*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2529-2541
- [55] Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Hansen, T., *Hochtemperatur-Strukturanalyse von 3:2-Mullit*, Z. Krist. Suppl. 16 (1999) 100
- [56] Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Fischer, P., *Neutron diffraction study up to 1475°C of 3:2-mullite*, Exp. Report I/99 S-37 (2000) HRPT PSI
- [57] Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Hansen, T., Kriven, W., *High temperature crystal structure of a 3:2 mullite from neutron diffraction data*, Z. Krist. 216 (2001) 284-290
- [58] Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Schneider, H., *High temperature thermal expansion of mullite: an in situ neutron diffraction study up to 1600°C*, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 2563-2567
- [59] Brunauer, G., Lehnert, H., *High temperature structure of mullite with different compositions*, Exp. Report OTH-01-0850 (2001) E9 HMI
- [60] Brunauer, G., Frey, F., Boysen, H., Schneider, H., Fischer, P., Hansen, Th., Többens, D., Ehrenberg, H., *Neutron-diffraction study up to 1600°C of 3:2 mullite*, Appl. Phys. A74 (2002) 986-988
- [61] Janssen, T., Janner, A., *Incommensurability in crystals*, Advances in Physics **36** 5 (1987) 519-624
- [62] Mannsbart, W., Cremer, C., Jochem, E., Marscheider-Weidemann, F., Nathani, C., Ostertag, K., Radgen, P., Schleich, J., Schlomann, B., Schmid, C., Schön, M., Walz, R., *Rationelle Energieverwendung*, Z. BWK 54 (2002) 91-97

- [63] Ruh, R., Garrett, H.J., Domagala, R.F., Patel, V.A., *The system zirconia-scandia*, J. Am. Soc., **60** 9-10 (1977) 399-403
- [64] Barker, W.W., Bailey, F.P., Garrett, W., *A high-temperature neutron diffraction study of pure and scandia-stabilized zirconia*, J. Sol. State Chem. **7** (1973) 448-453
- [65] Kleber, W., *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH, Berlin (1990) 158
- [66] Hellwege, K.H., *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin (1981)
- [67] Jansen, H.J.F., *Electronic structure of cubic and tetragonal zirconia*, Phys. Rev. B **43** 9 (1991) 7267-7269
- [68] Thornber, M.R., Bevan, D.J.M., Gaham, J., *Mixed oxides of the type MO_2 (Fluorite) – M_2O_3 . Crystal structures of the intermediate phases $Zr_5Sc_2O_{13}$ and $Zr_3Sc_4O_{12}$* , Acta Cryst. B24 (1968) 1183
- [69] Thornber, M.R., Bevan, D.J.M., Summerville, E., *Mixed oxides of the type MO_2 (Fluorite) – M_2O_3 . Phase studies in the system $ZrO_2 – M_2O_3$ ($M = Sc, Yb, Er, Dy$)*, J. Sol. State Cem. B1 (1970) 545-553
- [70] Smart, L., More, E., *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg-Verlag (1997) Braunschweig/Wiesbaden
- [71] Badwal, S.P.S., *Ceramic superionic conductors*, Mat. Sci. and Tech. **11** (1994) 567-627
- [72] Wurst, K., Bevan, D.J.M., Mohyla, J., Hofmann, M., Schweda, E., *Die Kristallstruktur von $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$* , Z. Krist. S20 (2003) 159
- [73] Göbel, U., Boysen, H., Lehnert, H., Frey, F., Hohlwein, D., Schneider, R., *Struktur und Ionenleitung in Scandia-dotiertem Zirkonia*, Z. Krist. S17 (2000) 212
- [74] Lehnert, H., Boysen, H., Schneider, J., Frey, F., Hohlwein, D., Radaelli, P., Ehrenberg, H. *A powder diffraction study of the phase transition in $LaAlO_3$* , Z. Krist. 215 (2000) 536-541
- [75] Lehnen, P., Dec, J., Kleemann, W., *Ferroelectric domain structures of $PbTiO_3$ studied by scanning force microscopy*, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 1932
- [76] Jagodzinski, H., *Diffuse X-ray scattering from crystals*, Prog. Cryst. Growth and Charact. **14** (1987) 47-102
- [77] Jagodzinski, H., Frey, F., *Disorder diffuse scattering of X-rays and neutrons*, International Tables for Crystallography, Vol. B (1992) 4.2.4.2.
- [78] Jagodzinski, H., *Diffraction in surfaces and interfaces*, Festkörperprobleme XVIII (Adv. in solid state physics) (1978) 129-153

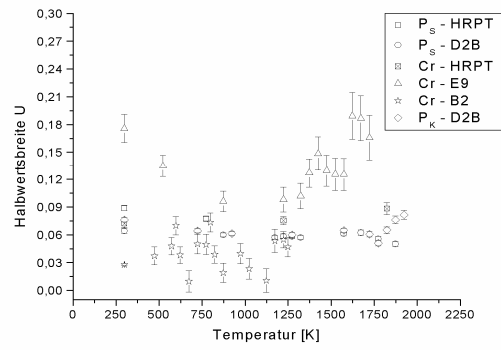
- [79] Boysen, H., Frey, F., Lerch, M., Vogt, T., *A neutron powder investigation of the phase transition in NiTiO₃*, Z. Krist. 210 (1995) 328-337
- [80] Boysen, H., *Diffuse scattering by domains and domain walls.*, Phase Transitions 55 (1995) 1-16
- [81] Frey, F., *Diffuse scattering from periodic and aperiodic crystals*, Z. Krist. 212 (1997) 257
- [82] Frey, F., *Diffuse scattering by domain structures*, in: *Local structure from diffraction*, Billinge, S.J.L., Thorpe, M., (eds.), Plenum Press (1998) 295
- [83] Wruck, B., Salje, E., Zhang, M., Abraham, T., Bismayer, U., *On the thickness of ferroelastic twin walls in lead phosphate Pb₃(PO₄)₂ An X-ray study.*, Phase Transitions 48 (1994) 135-148
- [84] Chrosch, J., Salje, E., *Thin domain walls in YBa₂Cu₃O_{7-d} and their rocking curves: an X-ray study* Physica C225 (1994) 111-116
- [85] Chrosch, J., Salje, E., *Temperaturabhängige röntgenographische Untersuchungen der Domänenwanddicke in LaAlO₃*, Z. Krist. S15 (1998) 104
- [86] Hayward, S.A., Chrosch, J., Salje, E.K.H., Carpenter, M.A., *Thickness of pericline twin walls in anorthoclase: an X-ray diffraction study*, Eur. J. Min. 8 (1996) 1301-1310
- [87] Berthold, B., Jagodzinski, H., *Analysis of the distribution of impurities in crystals by anomalous X-ray scattering*, Z. Krist. 193 (1990) 85-100
- [88] Aizu, K., *Determination of state parameters and formulation of spontaneous strain for ferroelastics*, J. Phys. Jpn. 28 (1970) 706
- [89] Sapriel, J., *Domain-wall orientations in ferroelastics*, Phys. Rev. B12 (1975) 5128-5140
- [90] Brunauer, G., Boysen, H., Frey, F., Ehrenberg, H., *Domain structure and phase transition in Sc-doped zirconia*, J. Phys. Cond. Matter 14 (2002) 135-144
- [91] Salje, E.K.H., *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*, Univ. Press (1990) Cambridge
- [92] Haering, C., *Degradation der Leitfähigkeit von stabilisiertem Zirkoniumoxid in Abhängigkeit von der Dotierung und den damit verbundenen Gitterverzerrungen*, Dissertation (1999) Universität Erlangen-Nürnberg
- [93] Erdem, E., Böttcher, R., Gläsel, H.-J., Hartmann, E., Hrisch, D., Böttcher, R., Klimm, C., Michel, D., Semmelhack, H.-C., Hormes, J., Rumpf, H., *CPP preparation and characterisation of ultrafine perovskitic powders*, J. Mater. Sci. 34 (1999) 2319; 38 (2003) 3211

- [94] Wada, S., Suzuki, T., Norma, T., *The effect of the particle sizes and the correlational sizes of dipoles introduced by the lattice defects on the crystal structure of barium titanate fine particles*, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5368-5379
- [95] Pertsev, N.A., Salje, E.K.H., *Thermodynamics of pseudoproper and improper ferroelastic inclusions and polycrystals: effect of elastic clamping on phase transitions*, Phys. Rev. B61 (2000) 902-908
- [96] Bratkovsky, A.M., Salje, E.K.H., Marais, S.C., Heine, V., *Strain coupling as the dominant interaction in structural phase transitions*, Am. Phys. Soc.: Phys. Rev. 55 (1995) 79-126
- [97] Bratkovsky, A.M., Heine, V., Salje, E.K.H., *Strain effects, particularly in phase transitions*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 354 (1996) 2875-2896

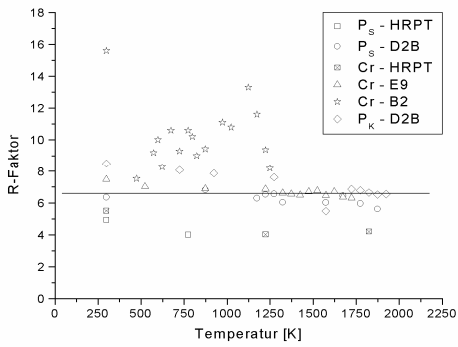
Anhang I (Mullit)



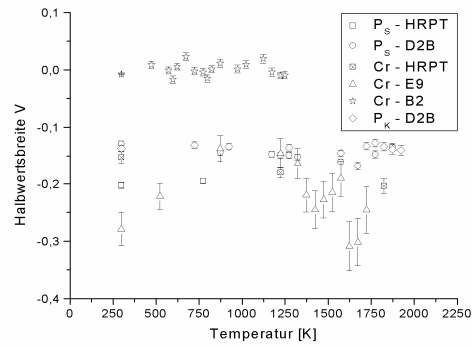
a)



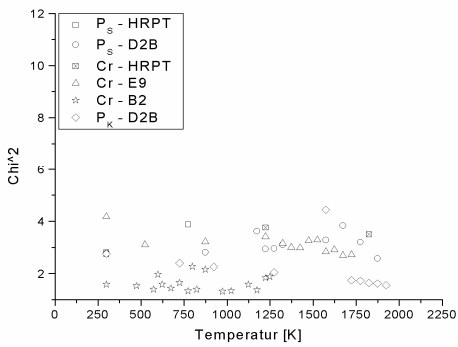
e)



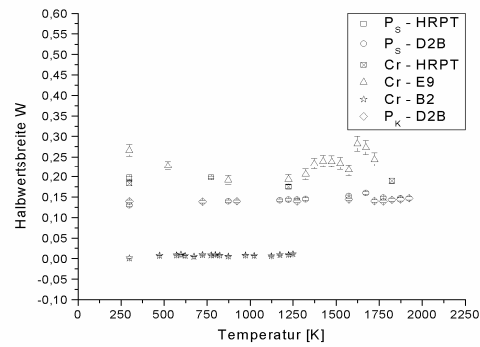
b)



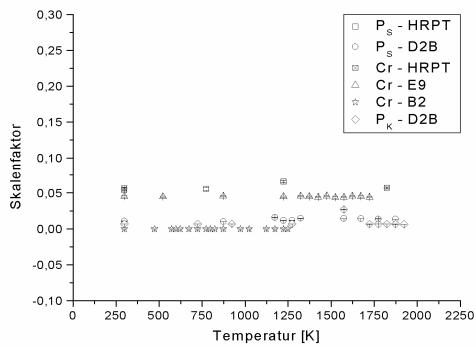
f)



c)



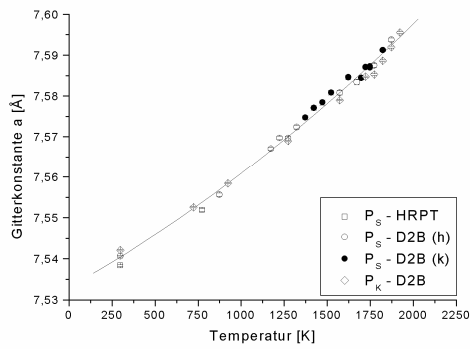
g)



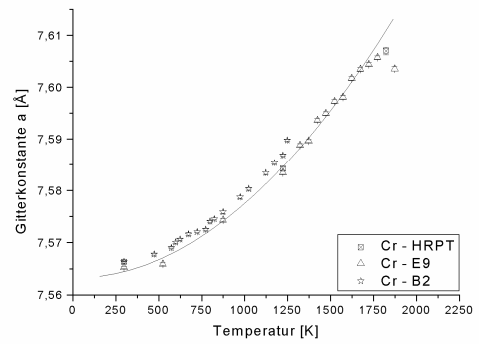
d)

Abb. I-1:
Temperaturabhängigkeit der Parameter

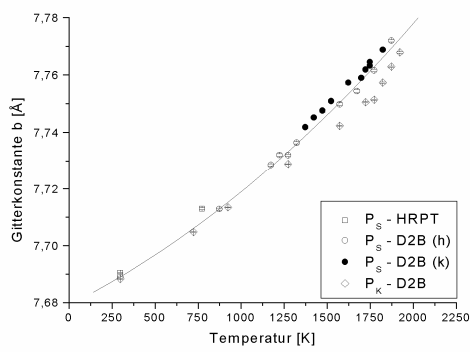
- a) Nullpunkt
- b) R_{wp}
- c) χ^2
- d) Skalenfaktor
- e) Halbwertsbreite U
- f) Halbwertsbreite V
- g) Halbwertsbreite W



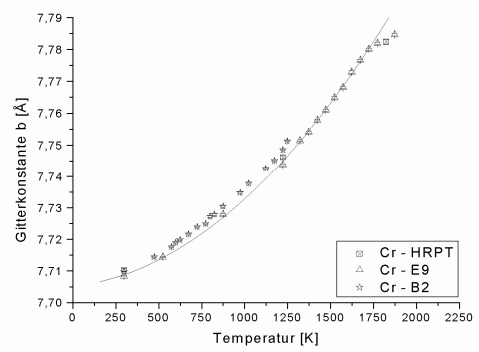
a)



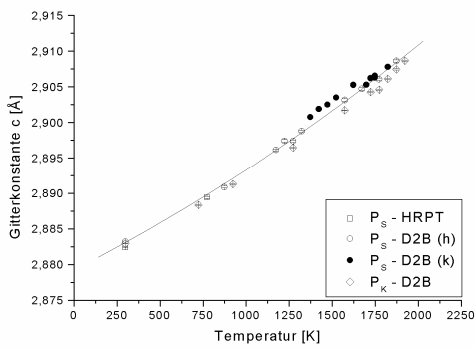
d)



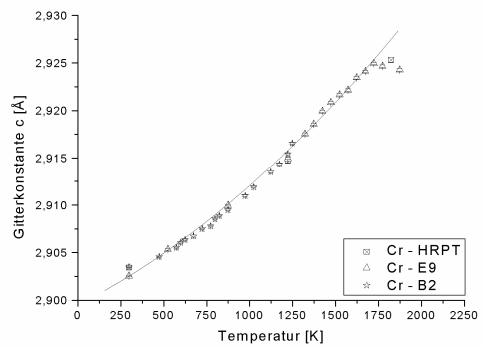
b)



e)



c)



f)

Abb. I-2: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten, undotierte a)-c) und Cr-dotierte Proben d)-f) durchgezogene Linie: quadratische Anpassung an P_S -D2B(h) a)-c), an Cr-E9 d)-f)

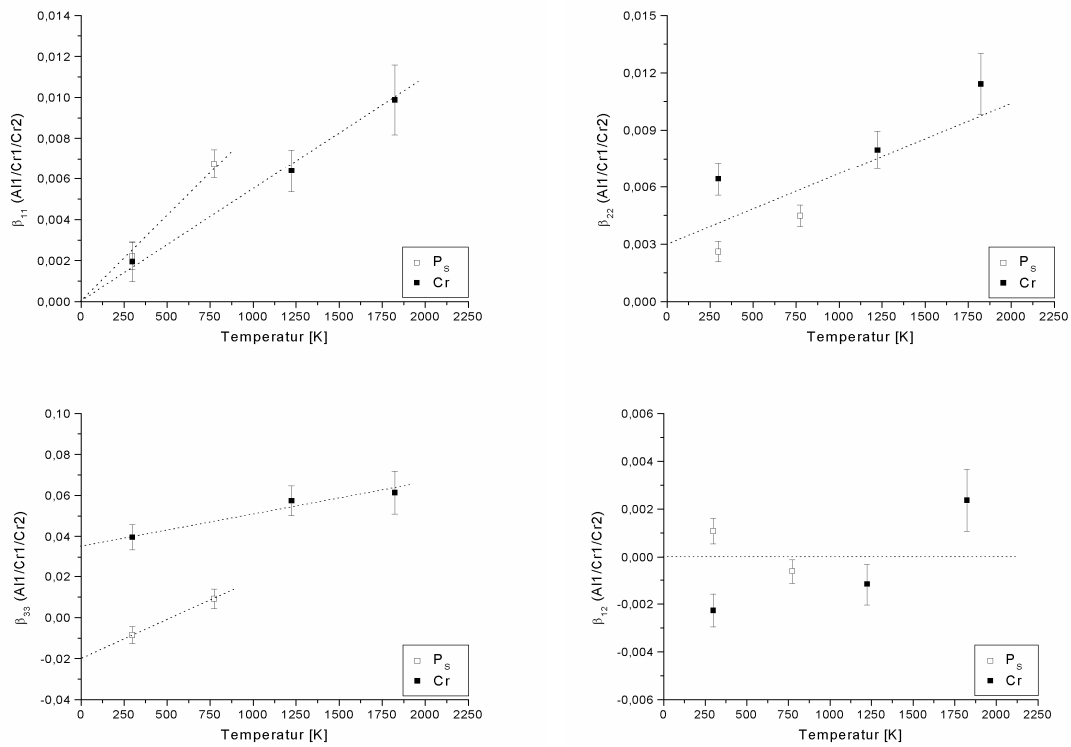


Abb. I-3: A.D.P.'s von Al1 (Cr1 und Cr2), undotierte und Cr-dotierte Probe gemessen am HRPT

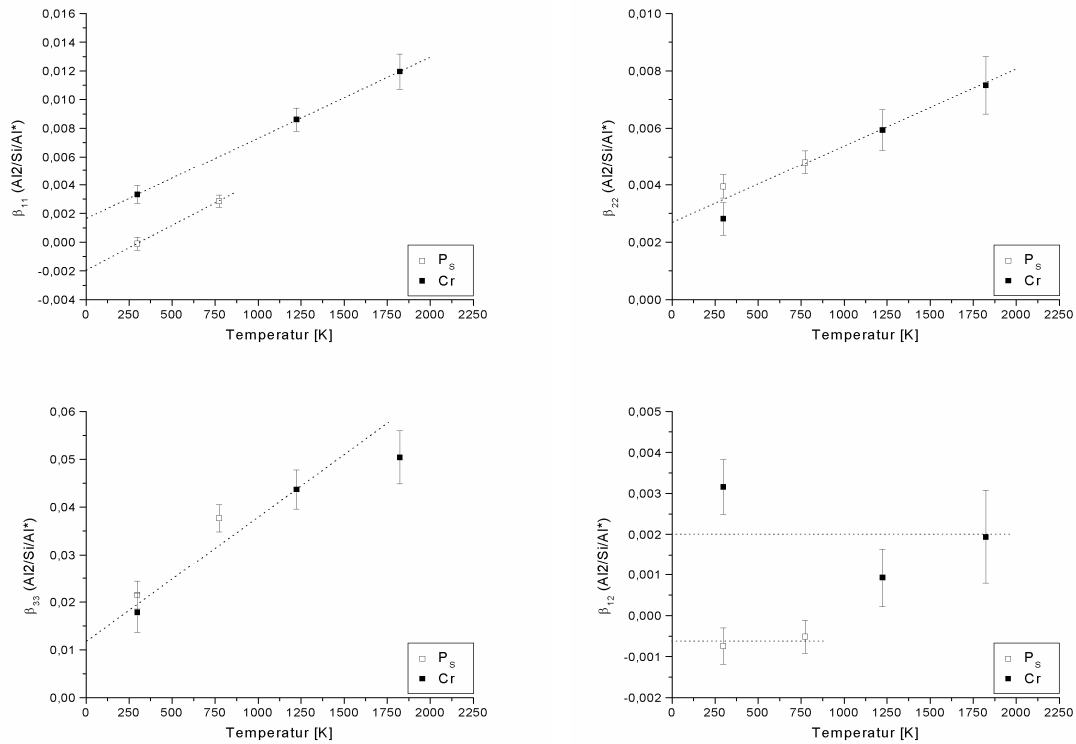


Abb. I-4: A.D.P.'s von Al2, Si und Al*, undotierte und Cr-dotierte Probe gemessen am HRPT

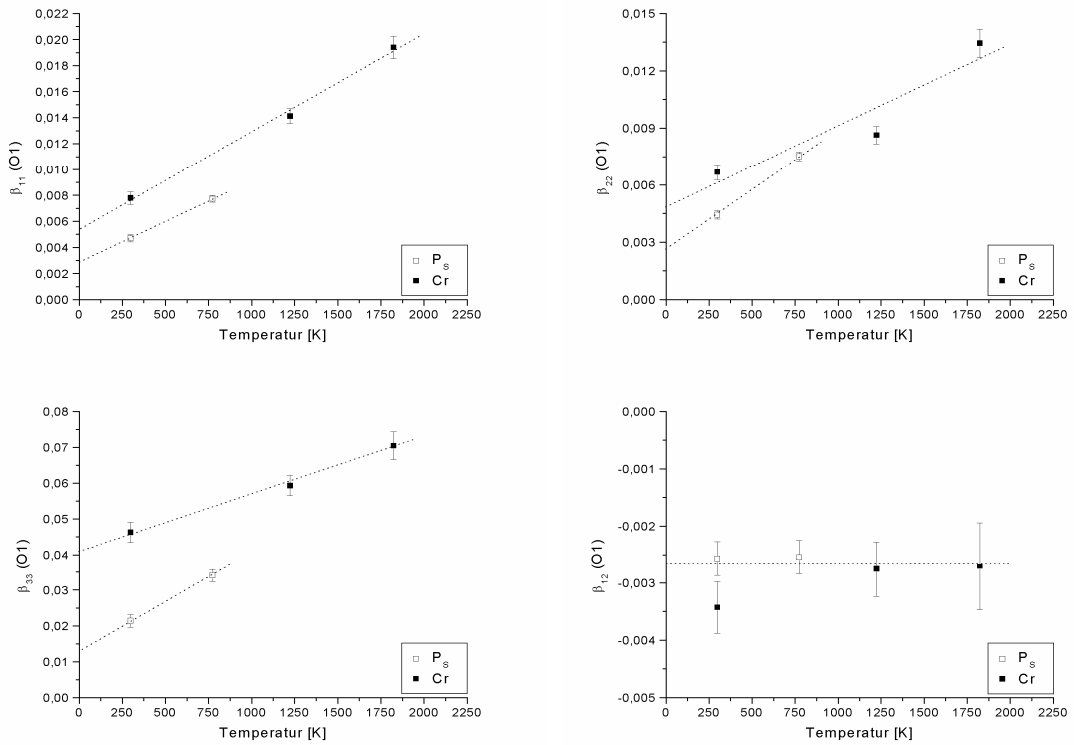


Abb. I-5: A.D.P.'s von O1, undotierte und Cr-dotierte Probe gemessen am HRPT

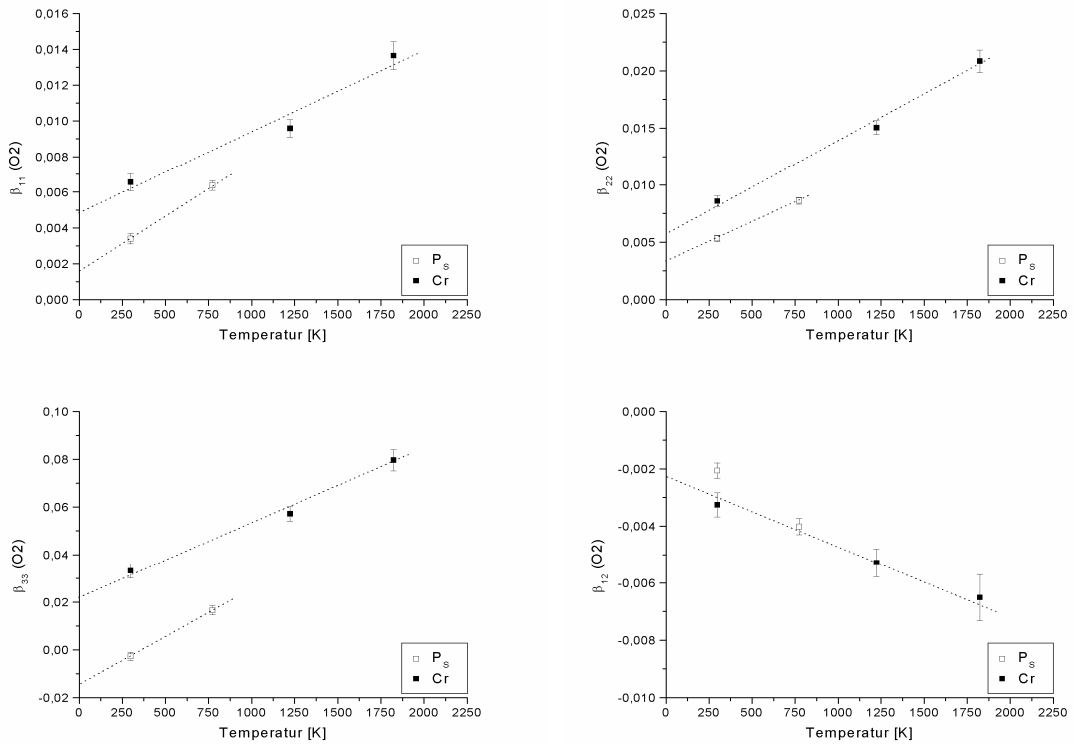


Abb. I-6: A.D.P.'s von O2, undotierte und Cr-dotierte Probe gemessen am HRPT

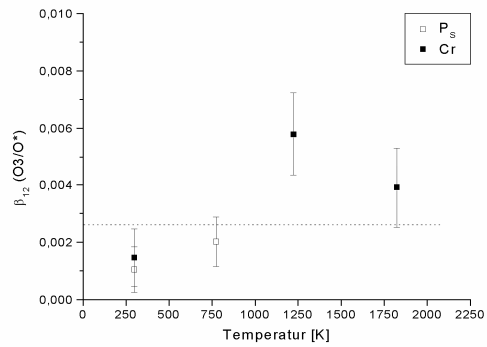
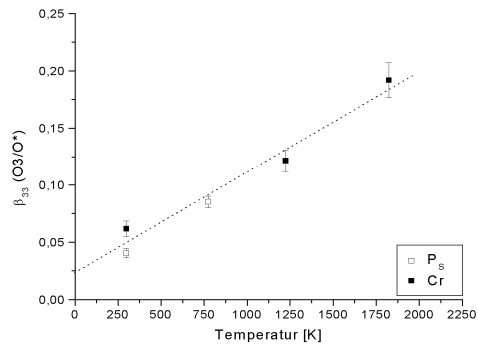
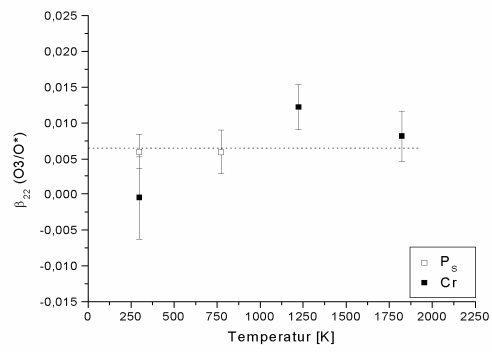
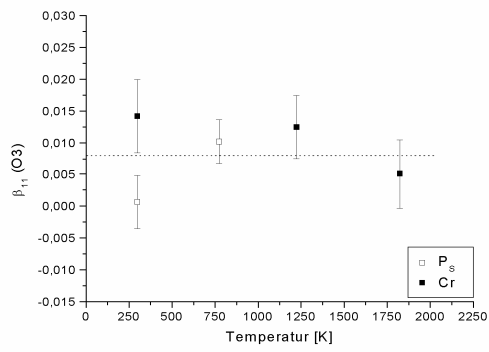
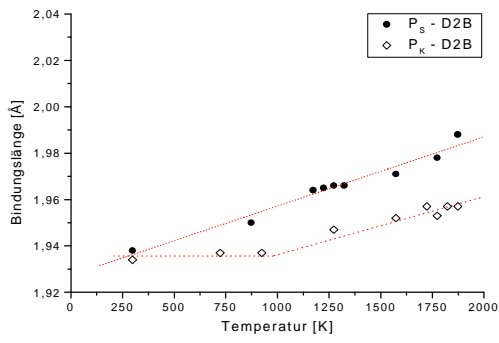
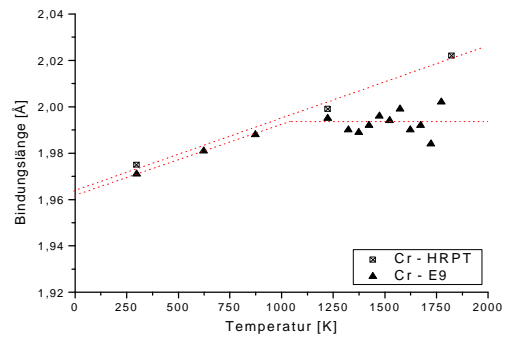


Abb. I-7: A.D.P.'s von O_3 und O^* , undotierte und Cr-dotierte Probe gemessen am HRPT

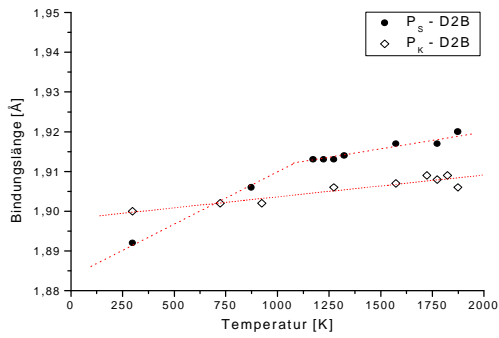


a)

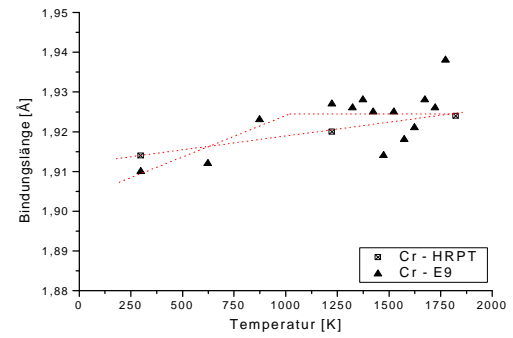


b)

Abb. I-8: Bindungslänge Al1-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit (Lit. 1.941Å)

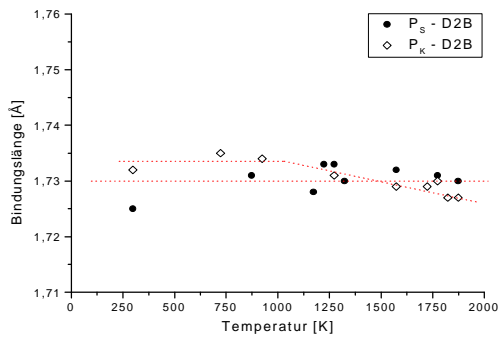


a)

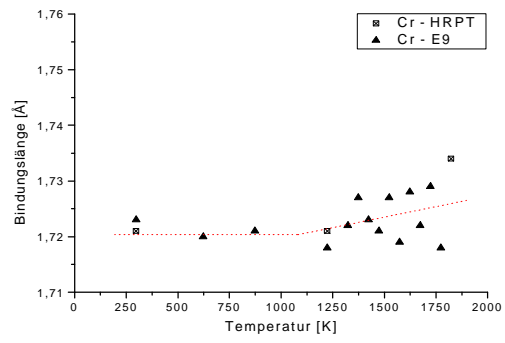


b)

Abb. I-9: Bindungslänge Al1-O2 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit (Lit. 1.892Å)

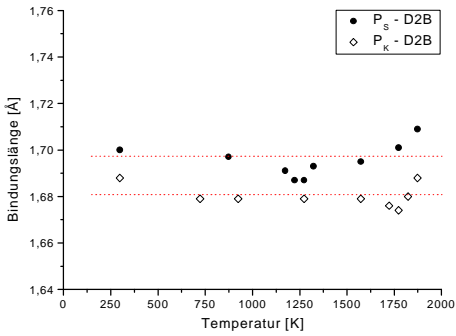


a)

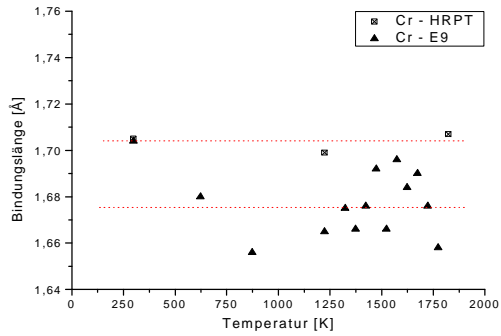


b)

Abb. I-10: Bindungslänge Al₂-O₁ von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit (Lit. 1.724Å)

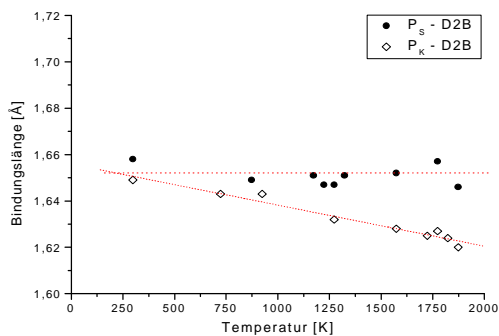


a)

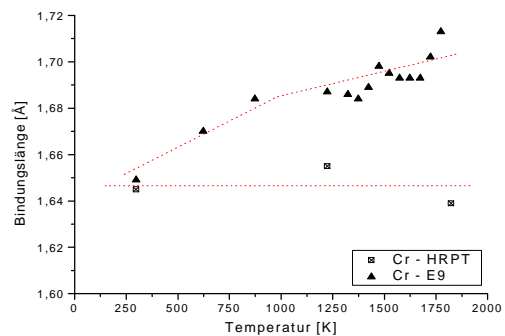


b)

Abb. I-11: Bindungslänge Al₂-O₂ von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit (Lit. 1.701Å)

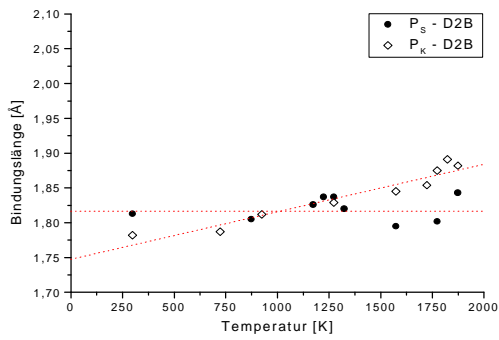


a)

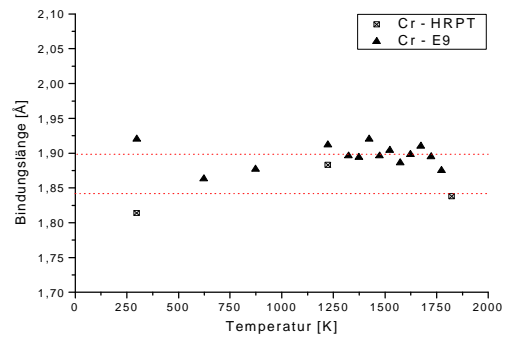


b)

Abb. I-12: Bindungslänge Al₂-O₃ von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit (Lit. 1.660Å)

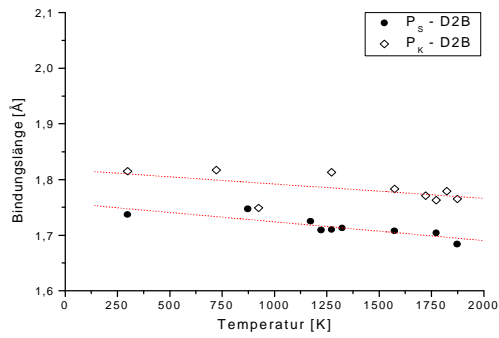


a)

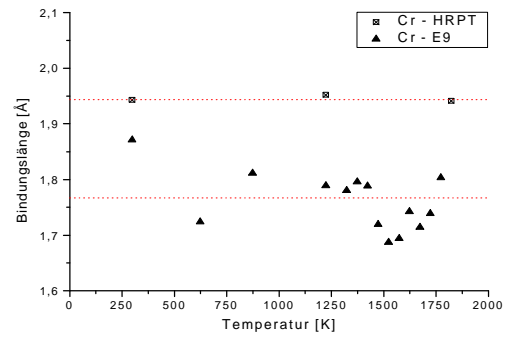


b)

Abb. I-13: Bindungslänge Al*-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit (Lit. 1.766Å)

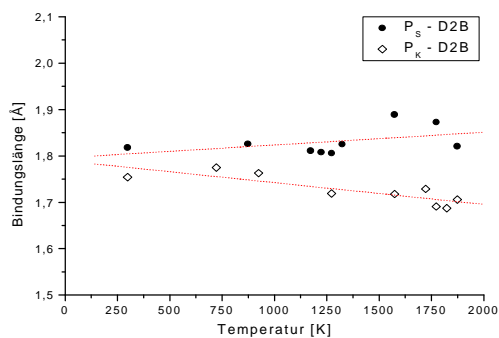


a)

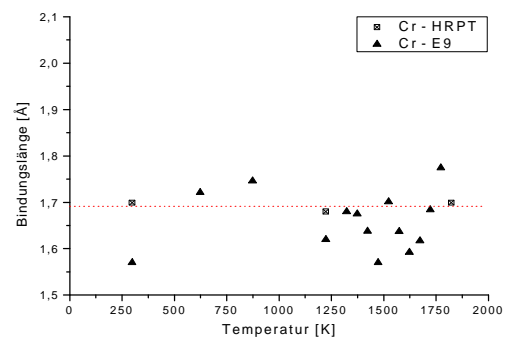


b)

Abb. I-14: Bindungslänge Al*-O2 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit (Lit. 1.816Å)

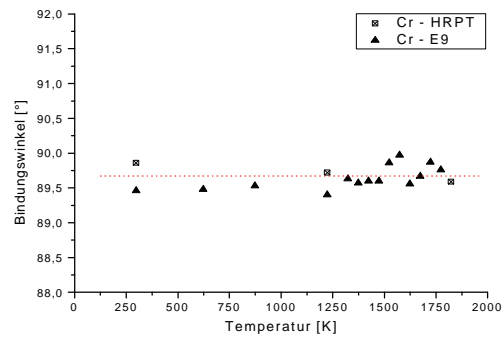
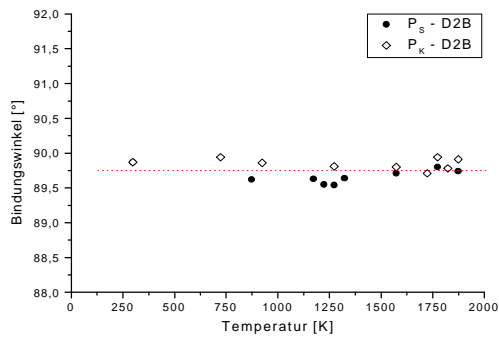


a)

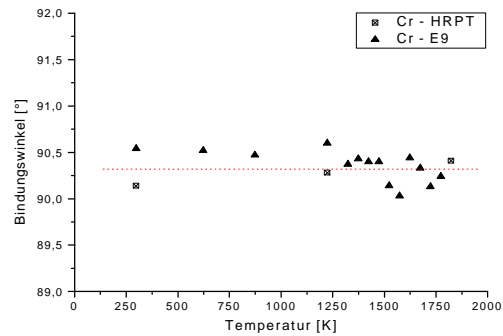
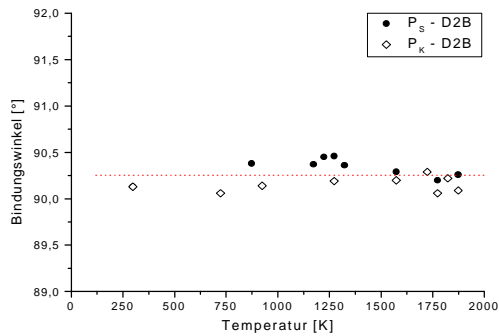


b)

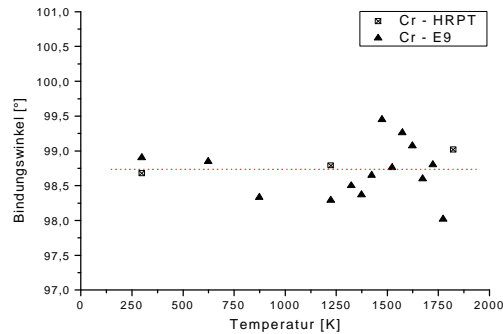
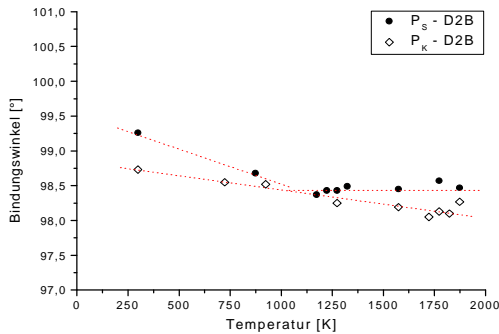
Abb. I-15: Bindungslänge Al*-O* von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit (Lit. 1.965Å)



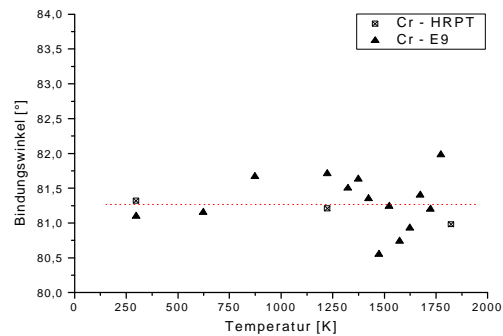
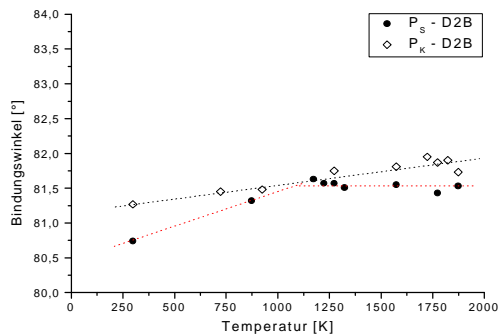
a) b)
Abb. I-16: Bindungswinkel O2-A11-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



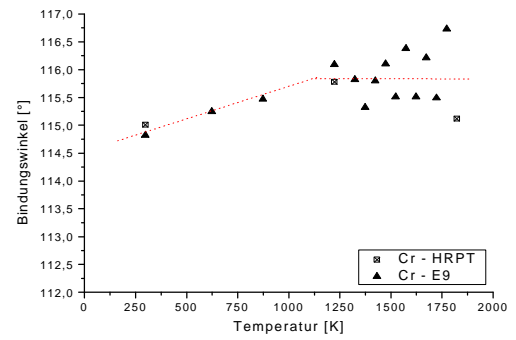
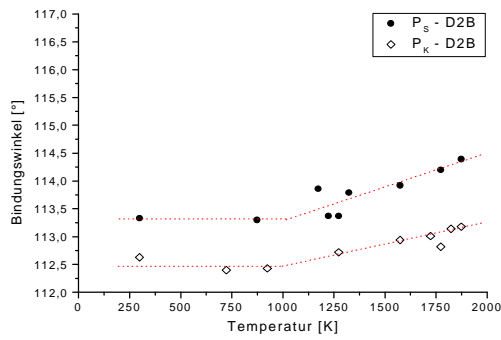
a) b)
Abb. I-17: Bindungswinkel O2-A11-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



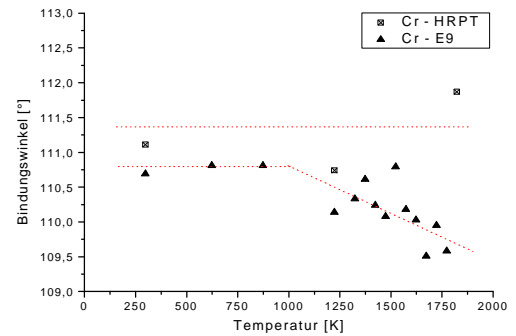
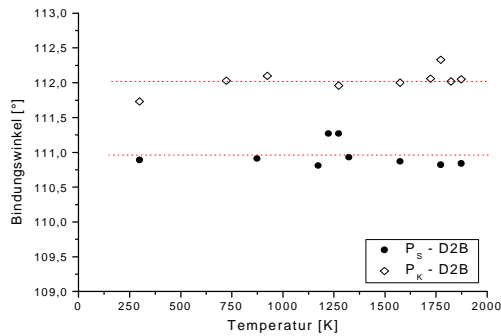
a) b)
Abb. I-18: Bindungswinkel O2-A11-O2 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



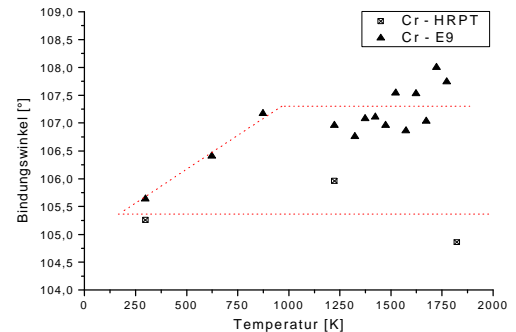
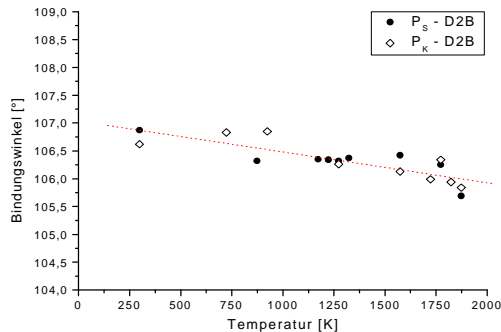
a) b)
Abb. I-19: Bindungswinkel O2-A11-O2 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



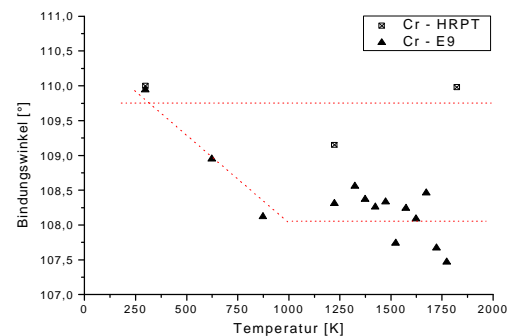
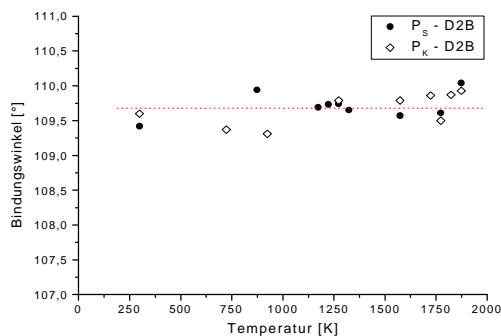
a) **b)**
 Abb. I-20: Bindungswinkel O1-Al2-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



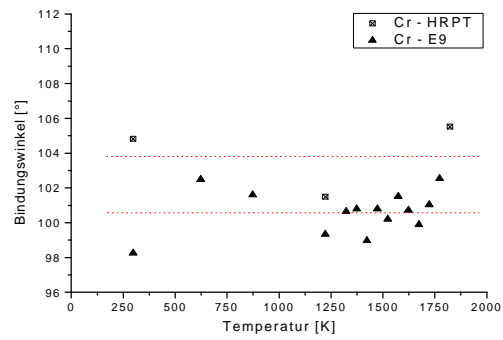
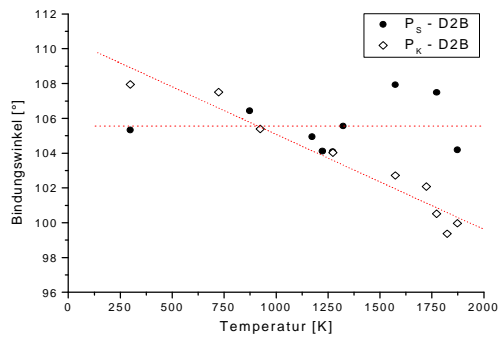
a) **b)**
 Abb. I-21: Bindungswinkel O2-Al2-O3 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



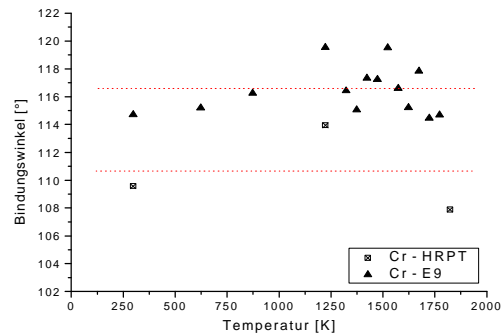
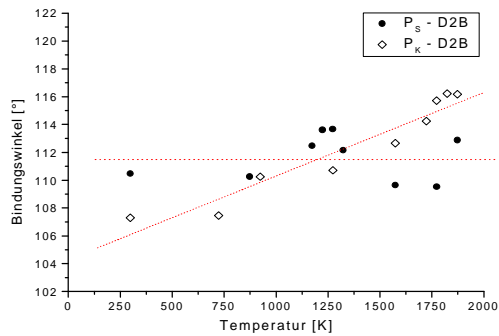
a) **b)**
 Abb. I-22: Bindungswinkel O2-Al2-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



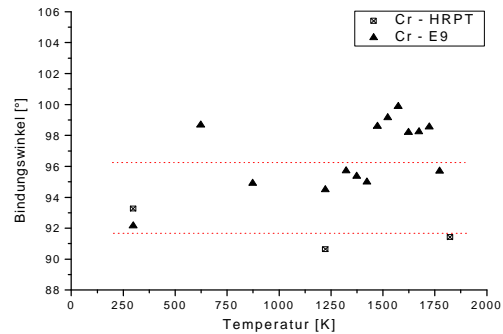
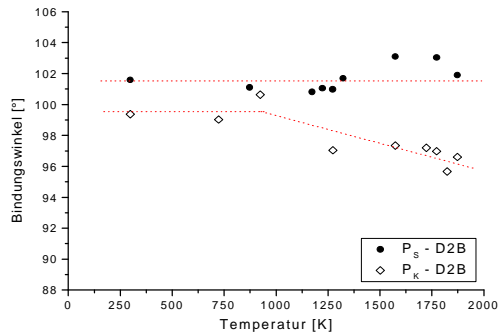
a) **b)**
 Abb. I-23: Bindungswinkel O3-Al2-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



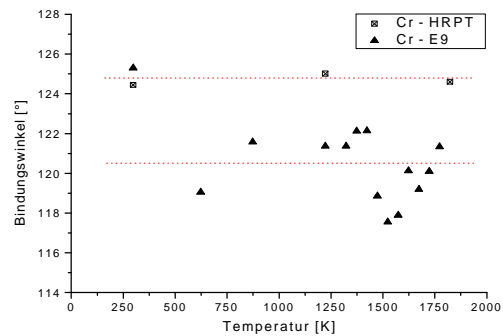
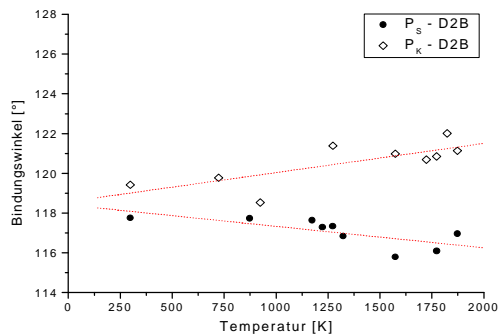
a) **b)**
 Abb. I-24: Bindungswinkel O1-Al*-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit



a) **b)**
 Abb. I-25: Bindungswinkel O2-Al*-O* von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit

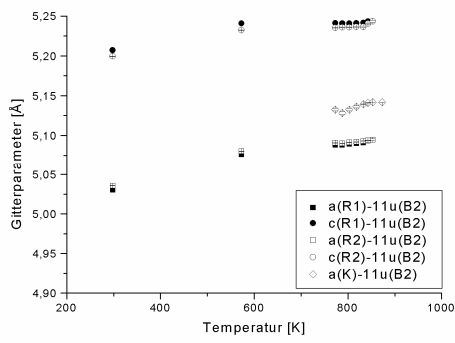


a) **b)**
 Abb. I-26: Bindungswinkel O2-Al*-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit

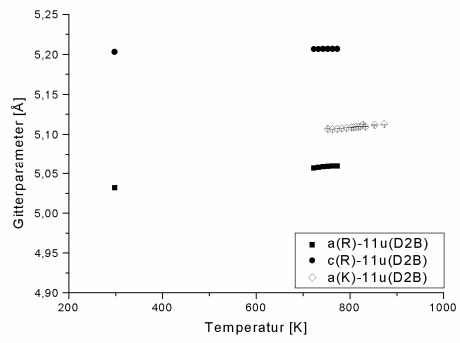


a) **b)**
 Abb. I-27: Bindungswinkel O*-Al*-O1 von a) undotiertem Mullit und b) Cr-dotiertem Mullit

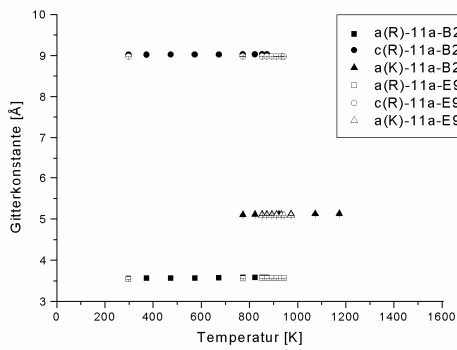
Anhang II (Zirkonia)



a)

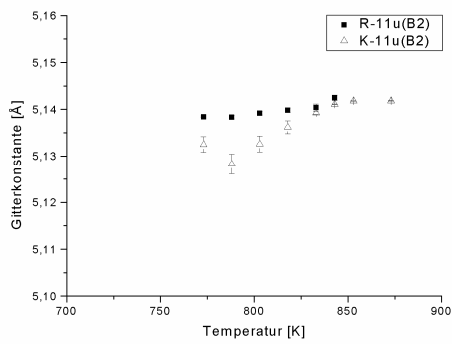


b)

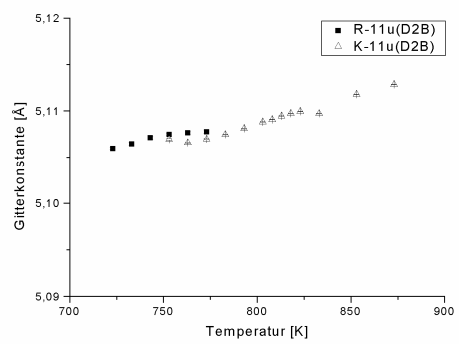


c)

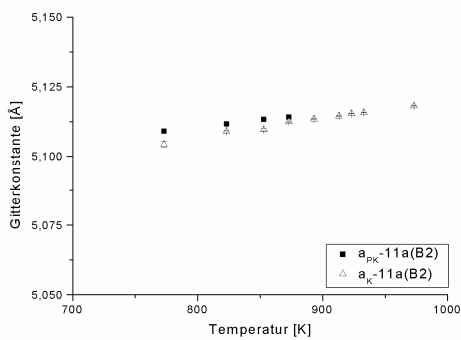
Abb. II-1
normierte Gitterkonstanten* für ScZ11u (a-b)
und ScZ11a (c)



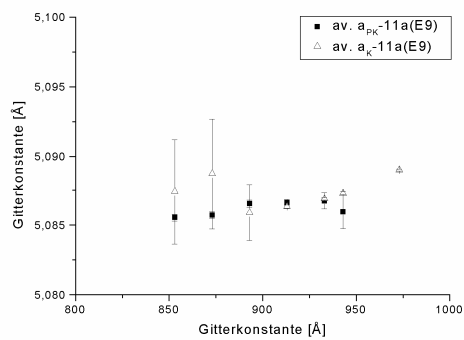
a)



b)



c)



d)

Abb. II-2: mittlere normierte Gk* für ScZ11u (a-b) und ScZ11a (c-d), gepunktete Linien: guide to the eye“

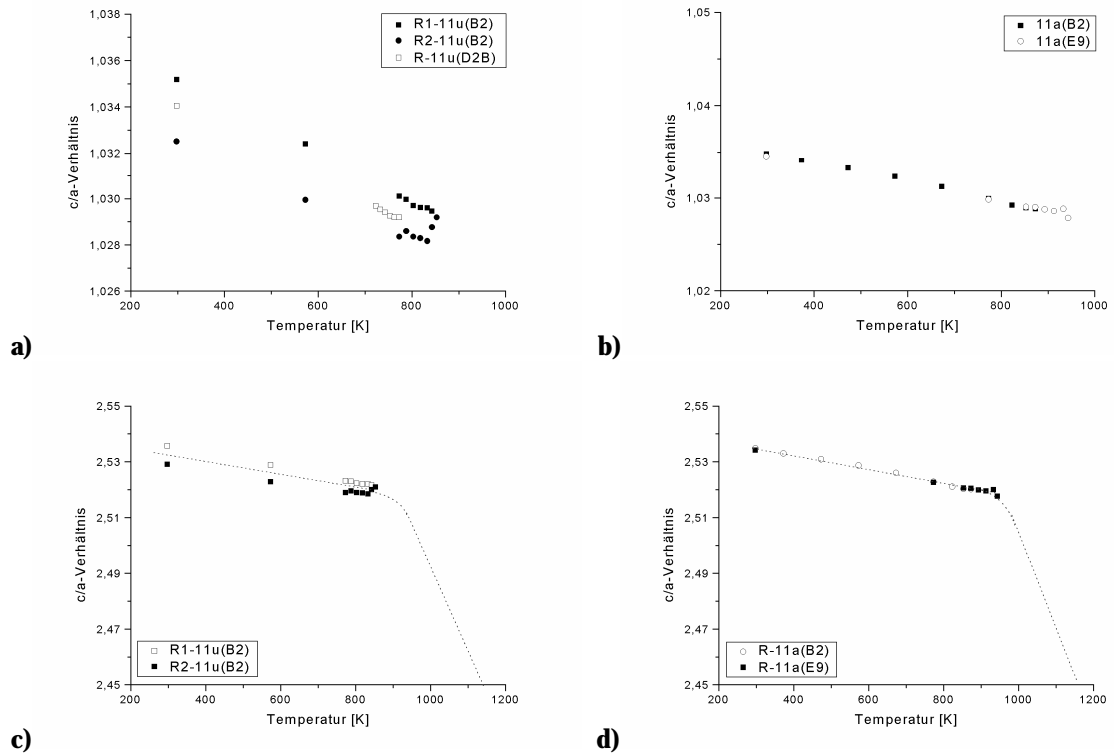


Abb. II-3: pseudokubisches c/a -Verhältnis der R -Phasen für ScZ11u (a) und ScZ11a (b), und c/a -Verhältnis der R -Phasen für ScZ11u-B2 (c) und ScZ11a-B2 (d)

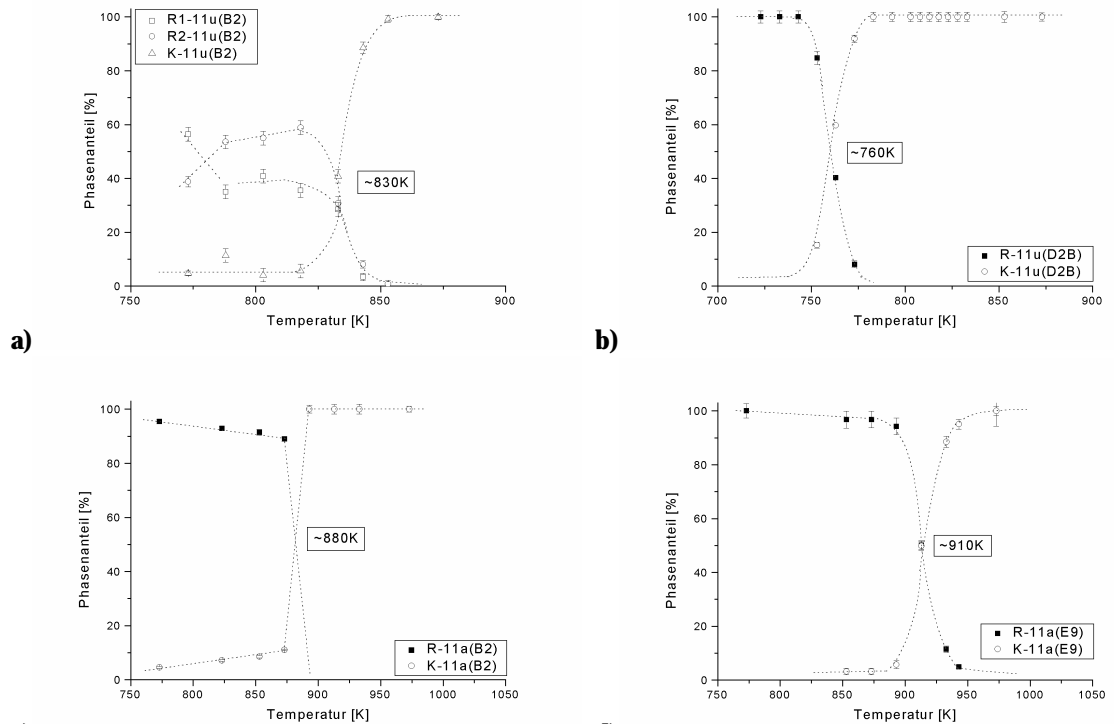
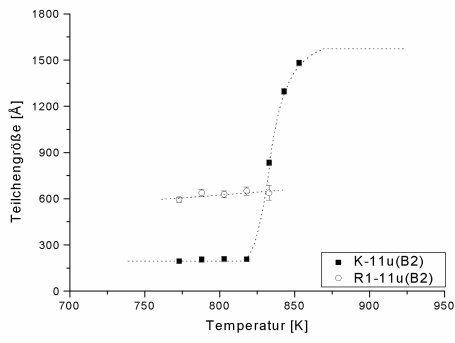
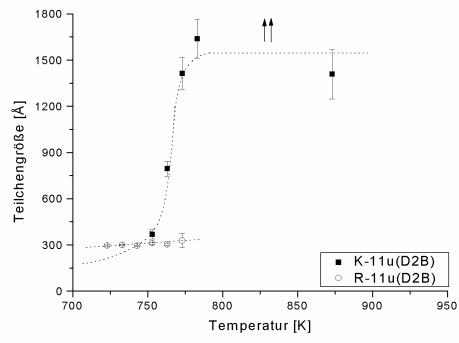


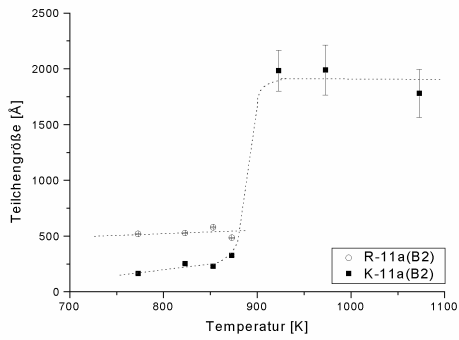
Abb. II-4: Phasenanteile für ScZ11u (a-b) und ScZ11a (c-d), gepunktete Linien: „guide to the eye“



a)



b)



c)

d)

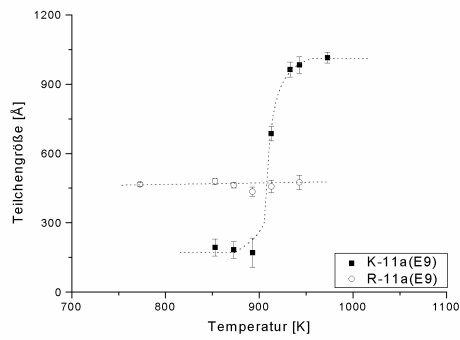


Abb. II-5: Teilchengrößen für ScZ11u (a,b) und ScZ11a (c,d), gepunktete Linien: „guide to the eye“

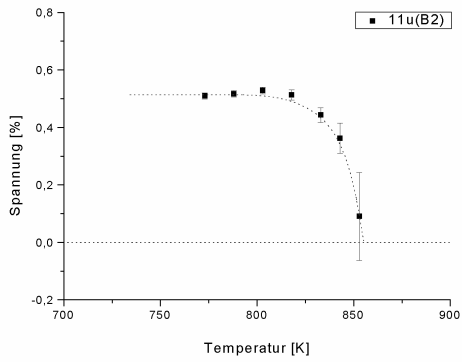
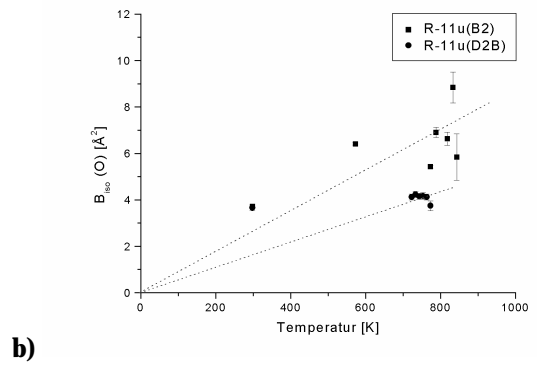
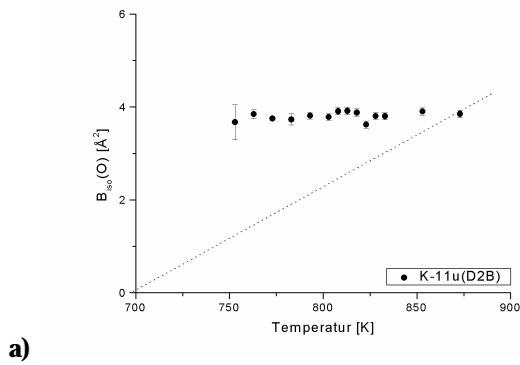
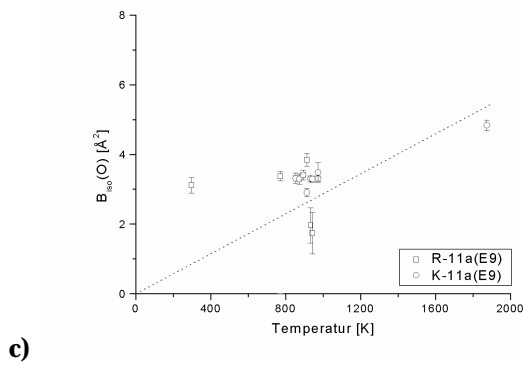


Abb. II-6:
Spannungsanteil in **R2** für ScZ11u,
gepunktete Linien: „guide to the eye“



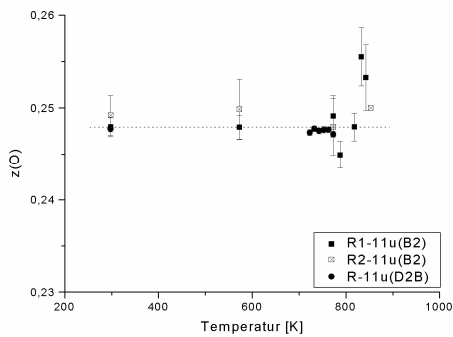
a)

b)

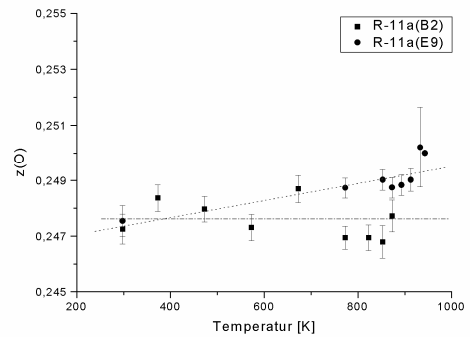


c)

Abb. II-7: isotrope A.D.P.'s von Sauerstoff und Zirkonium bzw. Scandium für ScZ11u (a,b) und ScZ11a (c), gepunktete Linien: „guide to the eye“

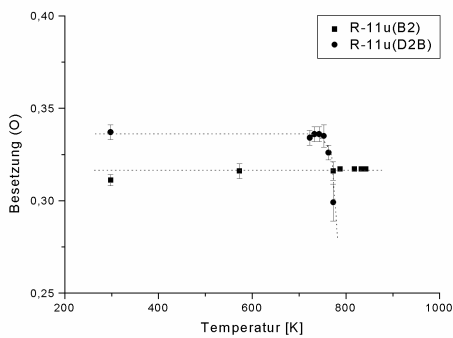


a)

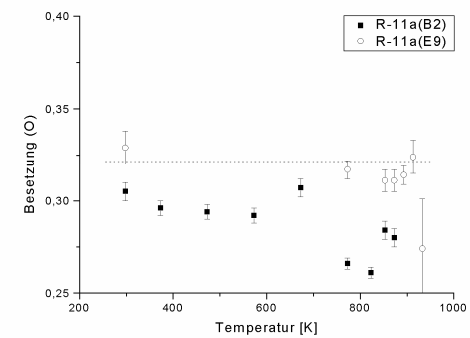


b)

Abb. II-8: Lageparameter $z(O)$ für ScZ11u (a) und ScZ11a (b), gepunktete Linien: „guide to the eye“



a)



b)

Abb. II-9: Sauerstoff-Besetzung für ScZ11u (a) und ScZ11a (b), gepunktete Linien: „guide to the eye“

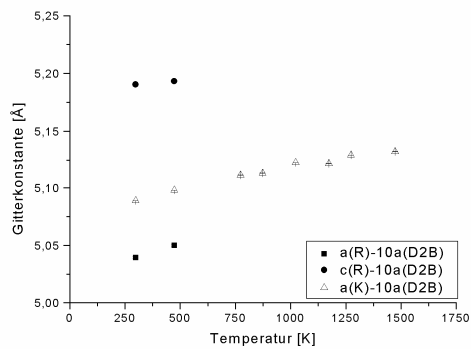


Abb. II-10:
normierte Gitterkonstanten für ScZ10a

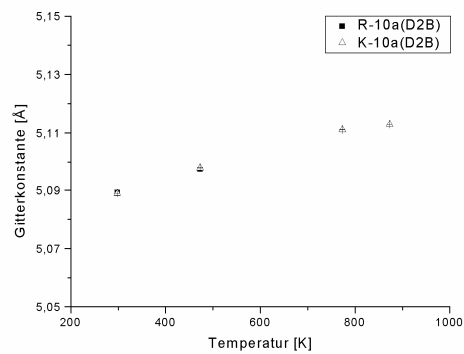


Abb. II-11:
mittlere normierte Gitterkonstanten für ScZ10a

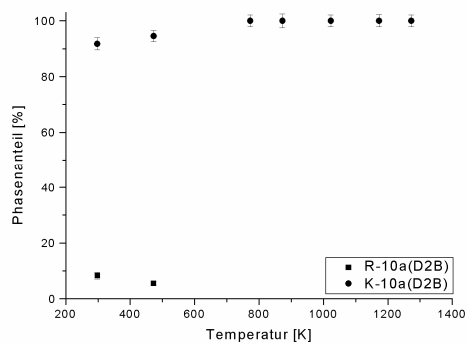


Abb. II-12:
Phasenanteile für ScZ10a

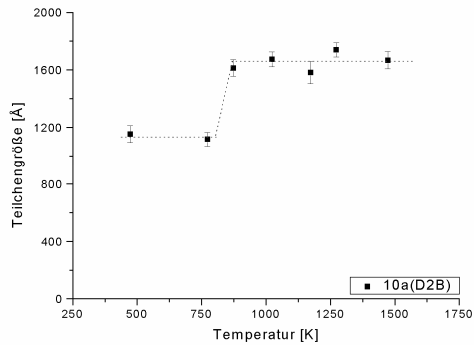


Abb. II-13:
Teilchengrößen der Phase **K** für ScZ10a

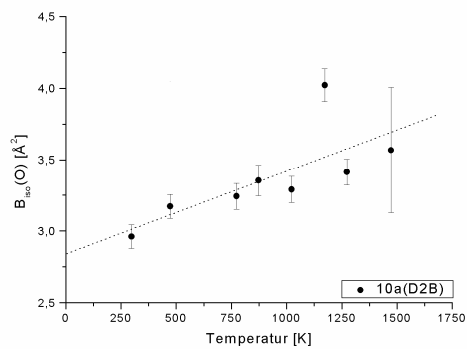
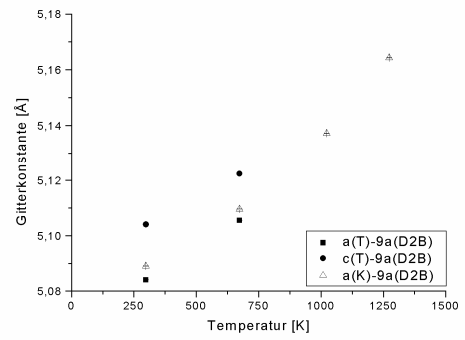
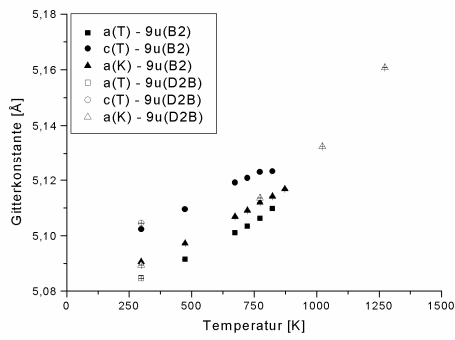
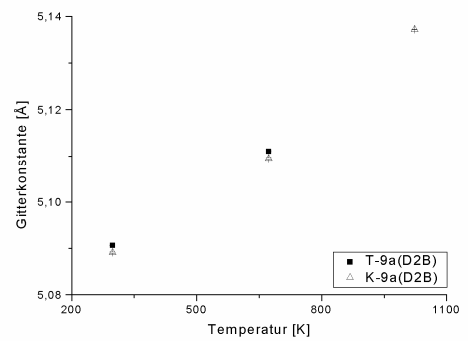
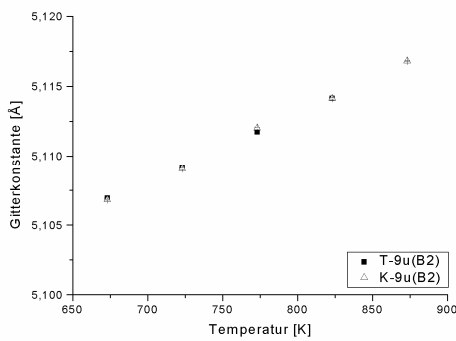


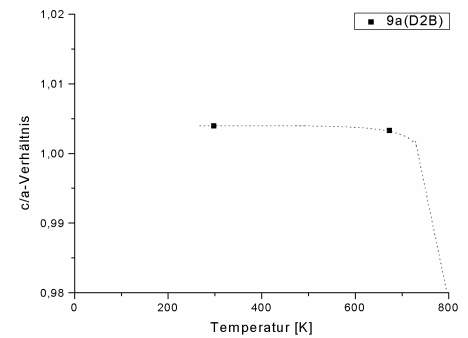
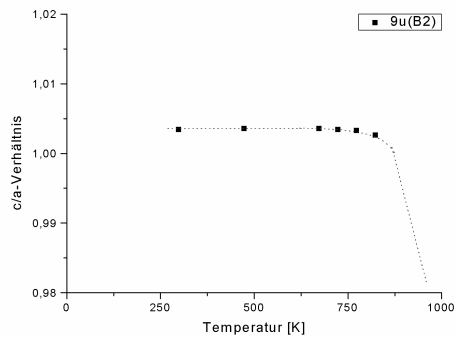
Abb. II-14:
isotrope A.D.P.'s von Sauerstoff der Phase **K** für ScZ10a



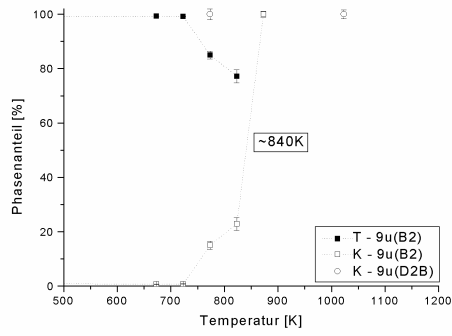
a) **b)**
 Abb. II-15: normierte Gitterkonstanten für ScZ9u (a) und ScZ9a (b)



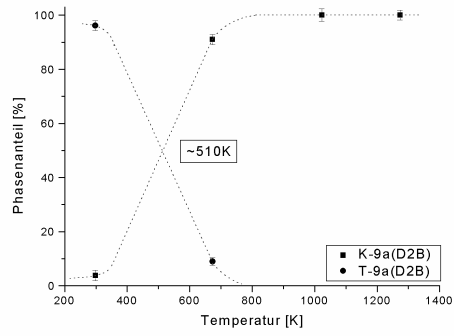
a) **b)**
 Abb. II-16: mittlere normierte Gitterkonstanten für ScZ9u (a) und ScZ9a (b),
 gepunktete Linien: „guide to the eye“



a) **b)**
 Abb. II-17: pseudokubisches c/a-Verhältnis der Phase **T** für ScZ9u (a) und ScZ9a (b),
 gepunktete Linien: „guide to the eye“

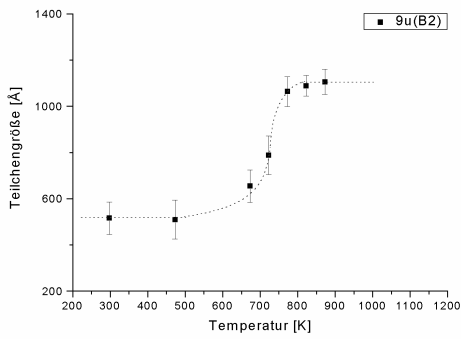


a)

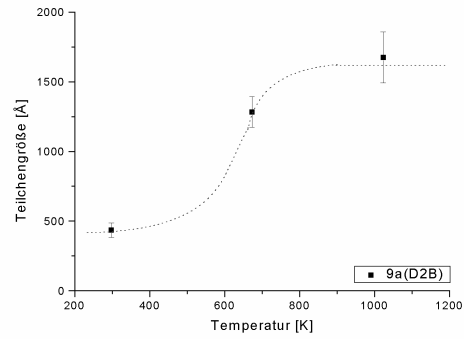


b)

Abb. II-18: Phasenanteile für ScZ9u (a) und ScZ9a (b), gepunktete Linien: „guide to the eye“



a)



b)

Abb. II-19: Teilchengrößen der Phase **K** für ScZ9u (a) und ScZ9a (b), gepunktete Linien: „guide to the eye“

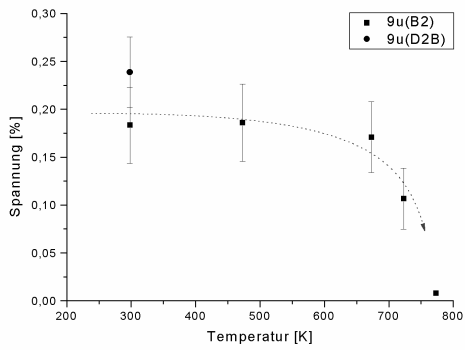
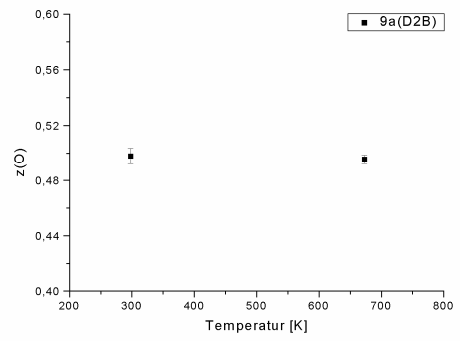
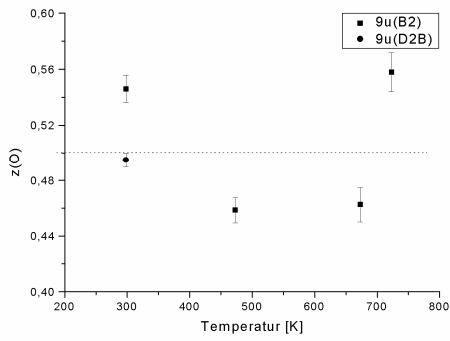
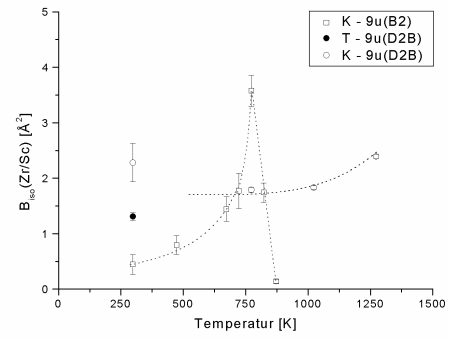
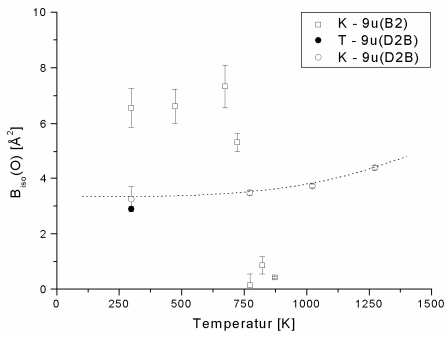


Abb. II-20:

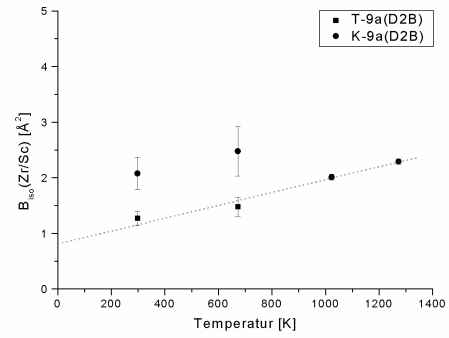
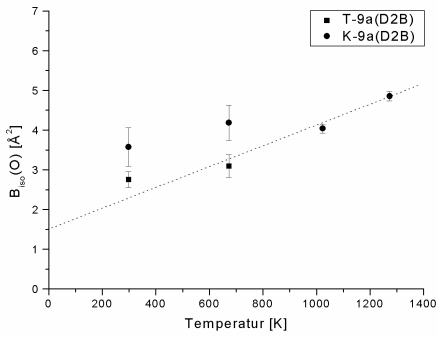
Spannungsanteile der Phase **T** für ScZ9u, gepunktete Linie: „guide to the eye“



a) **b)**
 Abb. II-21: Lageparameter $z(O)$ der Phase **T** für ScZ9u (a) und ScZ9a (b)
 gepunktete Linie: „guide to the eye“



a) **b)**



c) **d)**
 Abb. II-22: isotrope A.D.P.'s von Sauerstoff und Zirkonium bzw. Scandium für ScZ9u (a,b)
 und ScZ9a (c,d), gepunktete Linien: „guide to the eye“

Danksagung

Zu aller Erst an meine Eltern und meinen Bruder Thomas, die mich immer wieder zur Durchführung dieser Arbeit überreden konnten, und ohne die ich gar nicht erst so weit gekommen wäre; für die mentale und finanzielle Unterstützung: ein herzliches Dankeschön!

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Friedrich Frey für die Bereitstellung der interessanten Themen, für das gemeinsame „Durchstehen“ der zwischen- durch doch sehr schwierigen Perioden, für die gemeinsamen Diskussionen und für die lehrreiche Zeit in seiner Arbeitsgruppe.

Herrn Dr. Hans Boysen danke ich überaus für die allzeit hilfreichen Diskussionen, für die Hilfestellung bei der Auswahl der Themen und für die tatkräftige Unterstützung bei diversen Messreisen.

Ich bedanke mich bei Frau Prof. Dr. Waltraut Kriven, sowie bei Herrn Prof. Dr. Hartmut Schneider für die großzügige Bereitstellung der Mullit-Proben und die gute Zusammenarbeit. Herrn Prof. Dr. Hartmut Schneider danke ich darüber hinaus für die unkomplizierte Übergangsregelung und Unterstützung während der „Dürrezeit“. Weiterer Dank gilt Hr. Schnöller für die Überlassung der Zirkonia-Proben.

Des Weiteren gilt mein Dank den Betreuern der Diffraktometer, die stets bereit waren zur erfolgreichen Durchführung der Experimente ihren Beitrag zu leisten und für ihre hilfreichen Diskussionen, i.e. Herrn Dr. Thomas Hansen (ILL), Herrn Dr. Peter Fischer (PSI), Herrn Dr. Daniel Többens (HMI), und den Herrn Dres. Helmut Ehrenberg, Horst Schmidt, Hans-Georg Krane, Carsten Paulmann und Carsten Bächt (HASYLAB).

Besten Dank an Herrn Prof. Dr. Reinhard Fischer für die anregenden und weiterführenden Diskussionen.

Im Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts und im Speziellen der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Frey bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. In diesem Zusammenhang möchte ich auch besonders Herrn Dr. Julius Schneider für die Unterstützung am Pulverdiffraktometer hervorheben, Frau Renate Wunderlich und Herrn Peter Dreier, die diverse Pulver- und Einkristallaufnahmen angefertigt haben und Proben präpariert haben, sowie die Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt, die auch noch so kurzfristig immer eine gute Problemlösung bereit hatten.

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowohl im Rahmen des Vorhabens Fr747/16-1, als auch im Rahmen des Schwerpunktprogramms Strukturgradienten unter Bo1199/1-2.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Gerhard Hans Brunauer
Geburtsdatum	13. November 1972
Geburtsort	München, Deutschland
Eltern	Johann Georg Brunauer, Ingeborg Anna Brunauer, geb. Kettner
Familienstand	Ledig
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulbildung

1979 - 1983	Grundschule an der Hirschbergstraße, München
1983 - 1992	Städtisches Käthe-Kollwitz-Gymnasium, München
07/1992	Allgemeine Hochschulreife

Universitätsausbildung

11/1992 - 09/1998	Studium der Mineralogie an der LMU München,
09/1998	Abschluss als Diplom-Mineraloge, Thema der Diplomarbeit: <i>Hochtemperatur-Strukturanalyse von 3:2-Mullit</i> , durchgeführt am Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der LMU München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Frey
11/1998	Beginn des Promotionsstudiums im Fach Kristallographie
11/1998 - 10/1999	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der LMU München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Frey
03/2000 - 06/2000	Wissenschaftliche Hilfskraft am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) Köln
07/2000 - 09/2002	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der LMU München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Frey
02/2004 - 03/2004	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der LMU München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Frey