

**Bestimmung
der lokalen Umgebung
von Metallatomen
in ungeordneten Phasen
mit Hilfe der
Röntgenabsorptions-
spektroskopie**

Diplomarbeit
zur Hauptprüfung für Chemiker
vorgelegt
von
Ulrich Reinöhl
Stuttgart, Januar 1997

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Stuttgart, den

.....

(Ulrich Reinöhl)

‘Nichts existiert außer den Atomen und der Leere’.

Demokrit

‘Wir sind zugleich Zuschauer und Mitspieler im großen Drama der Natur’.

Niels Bohr

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Problemstellung	2
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1 Erzeugung von Röntgenstrahlen	4
2.2 Röntgenabsorptionsspektrum.....	4
2.3 EXAFS-Gleichung.....	8
3 MESSTECHNIK	11
3.1 EXAFS-Messungen.....	11
3.2 IR–Messungen.....	12
4 DATENANALYSE	13
4.1 Konvertierung der Daten	13
4.2 Untergrundkorrektur	13
4.3 Interpretation.....	16
5 STRUKTURUNTERSUCHUNG VON PZT-VORSTUFEN	17
5.1 Allgemeines	17
5.2 Probenpräparation	18
5.3 Zirkon-1-propylat	18
5.4 Zirkon-1-butylat	21
5.5 Zirkon-Titan-1-propylat.....	23
5.6 Zirkon-Titan-1-butylat	26
5.7 Vergleich von reinem und gemischtem Alkoxid.....	29
5.8 IR-Spektrum.....	29

6 STRUKTURUNTERSUCHUNG VON PEPTISIERTEM ZIRKONOXID	32
6.1 Allgemeines	32
6.2 Probenpräparation	34
6.3 Peptisiertes Zirkonoxid ohne Zusatz von Polyvinylalkohol	34
6.4 Peptisiertes Zirkonoxid mit Polyvinylalkohol-Zusatz	41
6.5 Interpretation.....	45
6.6 IR-Spektrum.....	46
7 ZUSAMMENFASSUNG	48
8 LITERATUR	50

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Untersuchung atomarer und molekularer Strukturen zählt zu den wichtigsten Aufgaben, um ein tieferes Verständnis der Vorgänge in der Natur zu erlangen. Röntgenstrahlen eignen sich besonders für die Strukturaufklärung, weil ihre Wellenlänge im Bereich von 10^{-3} -1 nm des elektromagnetischen Spektrums liegt. Die klassische Untersuchungsmethode, die Röntgenbeugung, ermöglicht es, die Struktur kristalliner Festkörper exakt zu bestimmen; bei amorphen Systemen gelingt die Charakterisierung nur in einfachen Fällen. Zur Untersuchung solcher Systeme eignet sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS-Spektroskopie^I), denn sie ermöglicht die Bestimmung der lokalen Umgebung um ein absorbierendes Element, je nach der Energie der eingestrahnten Photonen, unabhängig von dem Aggregatzustand der Probe. Letzteres ist eine besondere Eigenschaft der Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Das Röntgenabsorptionsspektrum wird üblicherweise in zwei Bereiche unterteilt: den kantennahen Bereich einschließlich der Absorptionskante, XANES^{II} genannt, und den als EXAFS^{III} bezeichneten kantenfernen Bereich. Während XANES Informationen über die Koordinationsgeometrie des Absorberatoms liefert, können mit EXAFS Art und Abstand der Nachbaratome bis zu 5 Å um das Absorberatom, mit geringerer Genauigkeit auch deren Anzahl bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde nur der EXAFS-Bereich der Spektren ausgewertet.

^I X-Ray Absorption Fine Structure

^{II} X-Ray Absorption Near Edge Structure

^{III} Extended X-Ray Absorption Fine Structure

1.2 Problemstellung

Der Einsatz elementorganischer Vorstufen für die Keramikherstellung bietet grundsätzlich die Möglichkeit, Materialien mit hoher Homogenität und in hoher Reinheit zu gewinnen. Insbesondere können auf diesem Wege neuartige Materialien wie etwa Verbundwerkstoffe aus Keramikfasern entwickelt werden. Bisher steht dazu aber nur eine geringe Auswahl kommerziell erhältlicher Keramikfasern zu Verfügung.

Keramische Bleizirkonattitanat (PZT)-Materialien sind aufgrund ihrer piezoelektrischen und optoelektronischen Eigenschaften von anwendungstechnischem Interesse. Da über den Sol-Gel-Prozess¹⁻³ die Möglichkeit besteht, dünne Schichten und Fasern dieser Werkstoffe maßgeschneidert aufzubauen, können daraus beispielsweise elektronische Bauelemente hergestellt werden. Die molekularen Vorstufen im Sol-Gel-Prozeß, für PZT Zirkon- und Titanalkoxide, werden hydrolysiert und kondensieren in der Folge zu einem oxidischen Netzwerk. Das dabei entstehende Gel wird durch Erhitzen schließlich in ein Glas oder eine Keramik umgewandelt. Die polymere Struktur des Produktes und dessen makroskopische Eigenschaften hängen von verschiedenen Parametern ab, insbesondere von der Art der Vorstufen, vom Lösungsmittel und der bei der Hydrolyse zugesetzten Wassermenge. Eine detaillierte Beschreibung des Sol-Gel-Prozesses und der steuernden Parameter findet sich in Literatur⁴ und⁵.

Um den Einfluß dieser Faktoren zu verstehen, ist es wichtig, die Struktur der Vorstufen zu kennen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Nahordnung um die Zirkonatome in Zirkonalkoxiden sowie in gemischten Zirkon- und Titanalkoxiden, gelöst in dem entsprechenden Alkohol, EXAFS- und IR-spektroskopisch bestimmt. Ziel war es herauszufinden, ob sich in den gemischten Alkoxiden heterometallische Spezies bilden oder beide Alkoxide getrennt nebeneinander vorliegen, und ob die Kettenlänge des Alkylrestes die Struktur beeinflusst.

Für die Herstellung von Endlosfasern müssen die keramikbildenden Vorstufen bestimmte Eigenschaften aufweisen. Ihre Zusammensetzung und ihr rheologisches Verhalten sind nicht frei wählbar. Im Rahmen eines Forschungsprojektes zur Synthese keramischer Fasern auf der Basis von Zirkonoxid/Yttriumoxid^{6,7} wurden daher mehrere Proben peptisierten, d.h. in kolloider Zerteilung vorliegenden, Zirkonoxids EXAFS- und IR-spektroskopisch untersucht. Ziel war es, Informationen über die Struktur der Vorstufen zu erhalten, um eine reproduzierbare Prozeßführung zu ermöglichen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Erzeugung von Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlung entsteht, wenn hochenergetische Elektronen auf eine Metalloberfläche treffen. Die Elektronen verlieren dabei kinetische Energie, und die sogenannte Bremsstrahlung wird frei. Besitzen die Elektronen eine exakt definierte, vom Metall abhängige Minimalenergie, so können sie Elektronen aus kernnahen Schalen der Metallatome herausschlagen. Die angeregten Atome relaxieren, indem die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die überschüssige Energie wird nun entweder als Röntgenphoton emittiert oder über strahlungslose Prozesse wie den Auger-Effekt abgeführt⁸. Im Emissionsspektrum zeigen sich infolge der Fluoreszenz scharfe, der Bremsstrahlung überlagerte, diskrete Linien. Für die XAFS-Spektroskopie benutzt man die kontinuierliche Strahlung, für die Röntgenbeugung die charakteristischen Linien (z.B. $K_{\alpha 1}$). Da die Intensität der Bremsstrahlung jedoch relativ gering ist, wird zur Gewinnung gut aufgelöster XAFS-Spektren Synchrotronstrahlung eingesetzt. Diese entsteht, wenn elektrisch geladene Teilchen mit annähernd Lichtgeschwindigkeit auf gekrümmten Bahnen ein Magnetfeld durchlaufen, und bietet ein breites Röntgenspektrum hoher Intensität. Eine andere Quelle für Röntgenstrahlen ist die Drehanodentechnik, die wie die Synchrotronstrahlung eine um einige Zehnerpotenzen höhere Intensität als konventionelle Röntgenröhren liefert.

2.2 Röntgenabsorptionsspektrum

Obwohl das Phänomen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur schon seit etwa 1920 bekannt ist⁹⁻¹¹, wurde erst zu Beginn der Siebziger Jahre eine allgemein akzeptierte Theorie entwickelt¹²⁻¹⁶. Diese Theorie wird von Teo¹⁷, Königsberger und Prins¹⁸ sowie Teo und Joy¹⁹

ausführlich dargestellt. Bertagnolli und Ertel²⁰ geben einen kompakten Überblick über Theorie, Auswertungsverfahren und Anwendung der EXAFS Spektroskopie.

Ein monochromatischer Röntgenstrahl der Intensität $I_0(E)$ und der Energie E wird beim Durchgang durch Materie der Schichtdicke d gemäß folgendem Gesetz abgeschwächt:

$$I(E) = I_0(E) e^{-\mu(E)d} \quad (2.1),$$

wobei $\mu(E)$ den von der Energie abhängigen, linearen Absorptionskoeffizienten darstellt. $\mu(E)$ nimmt mit steigender Energie, d.h. abnehmender Wellenlänge λ , gemäß eines λ^3 -Gesetzes ab. Bei einer charakteristischen, für jedes Element unterschiedlichen Wellenlänge können die Röntgenphotonen Elektronen, die sich in einem kernnahen Niveau des entsprechenden Atoms befinden, abspalten. Dabei nimmt der Absorptionskoeffizient abrupt zu. Man nennt diesen Bereich die Absorptionskante des jeweiligen Energieniveaus. Steigt die Photonenenergie weiter an, so nimmt $\mu(E)$ wieder kontinuierlich ab. Sowohl die Kantenlage als auch die Größe des Sprungs, d.h. der Unterschied von $\mu(E)$ vor und nach der Kante, sind elementspezifisch: je höher die Ordnungszahl des absorbierenden Elementes, desto höher die Energie an der Absorptionskante und desto kleiner der Sprung²¹. Auch die elektrische Ladung des Absorbieratoms hat Einfluß auf die Kantenlage¹².

Der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ setzt sich zum einen aus einem Absorptionsanteil aufgrund des Photoelektrischen Effektes, beschrieben durch den „wahren“ Absorptionskoeffizienten $\tau(E)$, zum anderen aus dem Streuanteil, beschrieben durch den Streukoeffizienten $\sigma(E)$, zusammen:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E) \quad (2.2).$$

$\tau(E)$ hängt sowohl von der Ordnungszahl Z des Absorbers als auch von der Wellenlänge des eingestrahlten Photons ab. Es gilt:

$$\tau(E) \approx k \times Z^m \times \lambda^n \quad (2.3)$$

mit k als einer von Ordnungszahl und Kantenlage abhängigen Konstanten. Die Exponenten hängen ebenfalls von der Kantenlage ab, es ist jedoch $m \approx 4$, $n \approx 3$ ^{22,23}. Der Streukoeffizient $\sigma(E)$ ist auf zwei Arten von Streuung zurückführbar: ein Photon kann beim Durchdringen eines Stoffes entweder unter Energie- und Impulsübertragung wechselwirken, oder es wird ohne Verlust von Energie von seiner Bahn abgelenkt. Im letzteren Fall, der nur bei Elementen kleiner Ordnungszahl relevant ist, spricht man von Elastischer oder Rayleigh-Streuung, im ersteren Fall von Inelastischer oder Compton-Streuung. Die Rayleigh-Streuung verhält sich

proportional zur Ordnungszahl, weil die Wechselwirkung mit schwach gebundenen Elektronen erfolgt. In der Regel ist der Streuteil, ausgenommen für sehr leichte Elemente, jedoch vernachlässigbar. Von Victoreen²⁴ stammt eine gebräuchliche Formel, mit der der lineare, auf die Dichte bezogene Absorptionskoeffizient für die Elemente bis Ordnungszahl 83 berechnet werden kann.

Der einfache Kurvenverlauf von $\mu(E)$ nach der Absorptionskante tritt nur bei isolierten Atomen auf (z.B. einatomige Gase). Befinden sich andere Atome in der Umgebung des Absorberatoms, so kommt es zu einer Modulation des Absorptionskoeffizienten oberhalb der Kante. Über einen Bereich von ca. 1000 eV erstrecken sich Oszillationen mit einer Amplitude von 1-20 % des Sprungwertes. Üblicherweise gliedert man diese Feinstruktur in zwei Teile: die Absorptionskante und der bis ca. 40 eV darüberreichende Bereich werden XANES, der kantenferne Bereich EXAFS genannt. Im XANES-Bereich und auch einige eV vor der Kante können zusätzliche Absorptionen auftreten, wenn kernnahe Elektronen in unbesetzte Niveaus angeregt werden. Für diese Übergänge gelten die üblichen Auswahlregeln für Absorptionsspektren. Dadurch lassen sich Informationen über die Koordinationsgeometrie des Absorbers gewinnen. XANES wird aber durch Mehrfachstreuung des Photoelektrons, das Coulomb-Feld der ionisierten Absorberatome und deren Bandstruktur beeinflusst¹². Dies macht die theoretische Interpretation der XANES sehr schwierig. Nach der von Stern, Sayers und Lytle^{13,14} formulierten *short-range single electron single scattering*-Theorie läßt sich die Feinstruktur dadurch erklären, daß das emittierte Photoelektron an den Nachbaratomen des Absorbers rückgestreut wird. Die rückgestreute Elektronenwelle kann nun mit der ursprünglichen Welle je nach ihrer relativen Phase entweder konstruktiv, was zu erhöhter Absorptionswahrscheinlichkeit führt, oder destruktiv interferieren, wodurch die Absorptionswahrscheinlichkeit verringert wird. Daraus ergeben sich die charakteristischen Oszillationen im Verlauf des Absorptionskoeffizienten. Frequenz und Amplitude der sinusförmigen, gedämpften Schwingung hängen von der Art der Bindung, der Ordnungszahl von Absorber und Rückstreuern sowie deren Abstand vom Absorber ab.

Durch Auswerten des EXAFS-Bereichs können Art, Abstand (bis 1 % Fehler) und mit geringerer Genauigkeit die jeweilige Anzahl der Rückstreueratome (10-30 % Fehler) bestimmt werden. Die Identifikation von Elementen, die im Periodensystem aufeinander folgen, ist wegen der nahezu gleichen Rückstreuamplitude nicht möglich. In diesem Fall müssen entweder zusätzliche Informationen einbezogen oder Modellspezies verwendet werden.

2.3 EXAFS-Gleichung

Ausführliche Beschreibungen der EXAFS-Gleichung finden sich in den Literaturen^{12,15-18}.

Die Modulation $\chi(E)$ des Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ normiert auf die Untergrundabsorption $\mu_0(E)$ beträgt

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.4).$$

Die Energie E kann durch den Wellenvektor k des Photoelektrons ersetzt werden. Es gilt

$$k = \sqrt{\frac{8m_e}{h^2}(E - E_0)} \quad (2.5)$$

- mit
- k \equiv Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons
 - h \equiv Plancksches Wirkungsquantum
 - m_e \equiv Ruhemasse des Elektrons
 - E \equiv Energie des einfallenden Photons
 - E_0 \equiv Energie der Absorptionskante.

Für den Zusammenhang zwischen $\chi(k)$ und den Größen, die die Nahordnung um das Absorberatom charakterisieren, erhält man^{12,17,25,26}

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} S_{0,i}^2(k) F_j(k) \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp\left(\frac{2\Delta(r_j - \lambda_j(k))}{r_j}\right) \sin[2kr_j - \sigma_{ij}^{\bullet}(k)] \quad (2.6)$$

- mit
- N_j \equiv Anzahl der Atome in Schale j mit Abstand r_j vom Absorberatom i
 - $F_j(k)$ \equiv Rückstreuamplitude der Atome in Schale j
 - $S_{0,i}^2(k)$ \equiv amplitudenreduzierender Faktor
 - σ_j \equiv Debye-Waller-ähnlicher Faktor für statische und thermische Unordnung
 - $\sigma_{ij}^{\bullet}(k)$ \equiv Gesamtphasenfunktion des Photoelektrons
 - Δ \equiv Kernlochradius des Absorberatoms, entspricht näherungsweise dem Abstand zum nächsten Nachbarn¹⁸
 - $\lambda_j(k)$ \equiv mittlere freie Weglänge des Photoelektrons .

Zwei Arten von Streuprozessen können die EXAFS-Amplitude verringern: der amplitudenreduzierende Faktor $S_{0,i}^2(k)$ ^{17,18} berücksichtigt Mehrkörpereffekte wie „shake-up/shake-off“-Prozesse am Absorberatom, während inelastische Wechselwirkungen des Photoelektrons mit

den Nachbaratomen durch den Term $\exp\left(-\frac{2\sum_j \sigma_j(r_j)}{\lambda_j(k)}\right)$ beschrieben werden. Shake-up und

shake-off-Prozesse sind Mehrfachanregungseffekte, bei denen ein zweites Elektron (meistens ein Valenzelektron) in ein unbesetztes Niveau angehoben bzw. emittiert wird. Mehrfachanregungen spielen nur dann eine wesentliche Rolle, wenn die kinetische Energie des Photoelektrons die Bindungsenergie der äußeren Elektronen um ein Mehrfaches übersteigt.

Für niedrige k-Werte kann man deshalb $S_{0,i}^2(k) \approx 1$ setzen, ab ca. 7 \AA^{-1} wird $S_{0,i}^2(k) < 1$ ²⁷⁻³⁰.

Die mittlere freie Weglänge $\lambda_j(k)$ hängt von der Lebensdauer des Photoelektrons sowie der Energie der Röntgenstrahlung ab und verläuft im EXAFS-Bereich etwa proportional zu $E^{1/2}$ ^{17,31-33}.

Die Gesamtphasenfunktion $\phi_{ij}^{\bullet}(k)$ umfaßt die Phasenverschiebung des Absorbers $e_{\text{f}}^{\bullet}(k)$ und der Rückstreuer $\sum_j e_{\text{r}}^{\bullet}(k)$ ³⁴:

$$\phi_{ij}^{\bullet}(k) = e_{\text{f}}^{\bullet}(k) + \sum_j e_{\text{r}}^{\bullet}(k) - \sigma_j \quad (2.7)$$

mit $\sigma = 1$ für K- und L(I)-Kanten, $\sigma = 2$ bzw. $\sigma = 0$ (äquivalent) für L(II)- und L(III)-Kanten und ist darauf zurückzuführen, daß das Photoelektron zwei unterschiedliche Coulomb-Potentiale durchlaufen muß. Der Term $\exp(-\frac{2\sum_j \sigma_j(r_j)}{\lambda_j(k)})$ schließlich berücksichtigt die Tatsache, daß die Rückstreuer infolge statischer Unordnung und thermischer Bewegung um einen mittleren Abstand verteilt sind. Diese Verteilung kann in guter Näherung durch eine Normalverteilung mit der mittleren quadratischen Abweichung σ_j^2 beschrieben werden.

Zur anschaulichen Interpretation der EXAFS-Funktion führt man eine Fouriertransformation von $\chi(k)$ in den realen Raum durch. Es ergibt sich eine radiale Verteilungs- oder Modulofunktion

$$\text{Mod}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n w(k) \exp(2ikr) dk \quad (2.8).$$

Die Maxima von Mod(r) sind aufgrund der Phasenverschiebung $e_{\text{f}}^{\bullet}(k)$ um $\alpha_i = 0.2-0.3 \text{ \AA}$ zu kleineren Abständen verschoben^{16,17}. Da $\chi(k)$ nur in einem begrenzten Intervall transformiert

wird, können in $\text{Mod}(r)$ nicht-reelle Peaks entstehen. Diese können aber durch eine Fensterfunktion $w(k)$ – meist eine Rechteck-Gaußfunktion –, die die Wichtung der Punkte im zu transformierenden Bereich festlegt, stark gedämpft werden. Die Multiplikation der EXAFS-Funktion mit k^n gleicht das Abklingen der Schwingung mit zunehmendem k , das durch den Verlauf der Rückstreuamplitude $F_j(k)$ und den Faktor $\exp(-2k^2 \cdot \sigma_j^2)$ verursacht wird, aus. Nach Teo und Lee³⁵ wählt man für Rückstreuer mit Ordnungszahl $Z < 36$ $n = 3$, für solche mit $36 \leq Z \leq 57$ $n = 2$ und für $Z > 57$ $n = 1$. So erreicht man, daß über den gesamten k -Bereich hinweg die Oszillationen gleichmäßig gewichtet werden.

Die Gleichung (2.6) beinhaltet verschiedene Vereinfachungen. Zunächst geht man davon aus, daß der Atomdurchmesser viel kleiner als die interatomaren Abstände ist (sog. *small atom approximation*)³⁶. Darauf basierend betrachtet man die Photoelektronenwelle als ebene Welle (sog. *plane wave approximation*)²⁶; dies trifft aber nur ab ca. 4 \AA^{-1} oberhalb der Kante zu. Schließlich werden nur Einfachstreuprozesse berücksichtigt; Mehrfachstreuungseffekte sind jedoch dann von Bedeutung, wenn Rückstreueratome linear angeordnet sind (sog. *Vorwärtsstreuung* für Winkel von $150\text{-}180^\circ$ zwischen den Atomen)^{25,26}. Leistungsfähige Auswerteprogramme wie EXCURV90 (Daresbury Laboratory) oder FEFF (Universität Washington) können sphärische Wellen und Mehrfachstreuungseffekte berücksichtigen. Dazu muß Gleichung (2.6) in geeigneter Weise modifiziert werden^{26,37,38}.

3 Messtechnik

3.1 EXAFS-Messungen

EXAFS-Messungen werden in zwei verschiedenen Modi durchgeführt: Transmission oder Fluoreszenz. Während bei der Transmissionsmessung die Intensität vor und nach der Probe gemessen wird (Probe und Detektor sind linear angeordnet), detektiert man die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung im rechten Winkel zum einfallenden Röntgenstrahl (günstig, wenn hohe Empfindlichkeit erforderlich ist).

Die EXAFS-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen wurden im Juli 1996 am Meßplatz RÖMO II^{IV} des HASYLAB^V am DESY^{VI}, Hamburg in Transmission bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Messungen wurden in einer Küvette mit variabler Schichtdicke³⁹ bei einer DORIS-Energie von 4.4 GeV und einer Stromstärke von max. 60 mA an der Zr-K-Kante (17998 eV) durchgeführt. Der Monochromator war mit zwei Si(311)-Kristallen bestückt. Zur Detektion wurden mit Stickstoff gespülte Ionisationskammern verwendet.

Ausführliche Beschreibungen der Meßeinrichtung (DORIS-Speicherring, Strahlrohr, Doppelkristallmonochromator und eigentliches Experiment) finden sich in verschiedenen Doktorarbeiten^{4,40}.

^{IV} Röntgenmonochromator II

^V Hamburger Synchrotronstrahlungslabor

^{VI} Deutsches Elektronensynchrotron

3.2 IR-Messungen

Die IR-Messungen wurden mit einem Bruker IFS 66 aufgenommen. Bei den Messungen von Zirkonpropylat im MIR-Bereich ($5000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) wurden KBr-Presslinge verwendet, für 1-Propanol und für Zirkonoxid im MIR-Bereich Zinkselenid-Fenster (KRS-5) .

4 Datenanalyse

Die Auswertung von EXAFS-Spektren wurde bereits in diversen Übersichtsartikeln^{13,16,25,26}, Büchern^{17,18,28} sowie in Diplom- und Doktorarbeiten^{5,40-44} beschrieben. Sie soll daher mit Ausnahme des neuen Programms AUTOBK, das von der Universität Washington (Version 2.61; von M. Newville) stammt und im folgenden ausführlich dargestellt wird, hier nur kurz erläutert werden.

4.1 Konvertierung der Daten

Der erste Schritt bei der Datenauswertung besteht in der Umwandlung der Daten vom HASYLAB-Format auf die Absorption $\mu(E)d = \ln \frac{I_0(E)}{I(E)}$, wobei $I_0(E)$ die Primärstrahlintensität und $I(E)$ die Intensität des Röntgenstrahls nach der Probe sind. Dann muß die Kantenlage (E_0) korrigiert und die Grundabsorption, die durch Absorptionskanten niedriger Energie, Comptonstreuung und andere physikalische Prozesse hervorgerufen wird¹⁷, abgezogen werden. Dies alles erledigt das Programm EXRD, das zum Auswertepaket von Bertagnolli, Ertel und Kolb⁴⁵ gehört. Die aktuelle Version 1.4 wird in Literatur⁴⁴ beschrieben.

4.2 Untergrundkorrektur

Das Programm AUTOBK bestimmt den Untergrund nach der Absorptionskante ausgehend von folgender Beziehung:

$$\chi(E) = \frac{Q(E) - Q_0(E)}{Q_0(E_0)} \quad (4.1)$$

mit $E_0 \equiv$ Energie an der Absorptionskante

$Q_0(E) \equiv$ Untergrundabsorption

$\varphi Q_0(E_0) \equiv$ Kantensprung

Eine Normierung mit einem energieabhängigen Untergrund wird als nicht notwendig betrachtet, weil die Energieabhängigkeit von $Q_0(E)$ in der Regel mit der des Detektors vergleichbar ist. Die Untergrundkorrektur verläuft in drei Schritten:

1. Bestimmung von E_0 (am besten verwendet man den von EXRD angegebenen Wert)
2. Bestimmung der Normierungskonstante $\varphi Q_0(E_0)$ (wird aus der Differenz der Absorption vor der Kante und der Untergrundfunktion $Q_0(E)$ erhalten, nachdem diese bestimmt worden ist)
3. Approximation des Untergrunds mittels kubischer Spline-Funktionen
4. $\chi(E)$ wird auf $\chi(k)$ umgewandelt.

Zum Starten des Programms benötigt man die Steuerdatei *autobk.inp* und die Datei mit den Meßwerten. Die Meßdatei kann entweder als Binärdatei (*UWXAFS*-Format) oder im ASCII-Format eingesetzt werden. Die ASCII-Datei muß aus zwei Datenspalten für E in eV und $\mu(E)$ bestehen, d.h. ein Datenpunkt pro Zeile, und die Extension *.dat* besitzen. Die Steuerdatei muß wie folgt aussehen:

```
1  %-----%  autobk.inp  %-----%
2  title          =  ZrTiPr, kein Standard, rbkg = 0.6
3  data           =  zrtiprb.dat          %  ascii-Daten
4  output         =  zrtipr6.dat
5  rbkg           =  0.6
6  e0             =  17999.6
7  kmin           =  2.0
8  kmax           =  15.0
9  kweight        =  1.0
10 %-----%  end of autobk.inp  %-----%
```

Erklärungen:

- 1 Dateiname

- 2 Titelzeile
- 3 Name der Meßdatei mit Extension (Zeichen nach „%“ werden vom Programm nicht gelesen)
- 4 Name der Ausgabedatei (wählbar)
- 5 Obere Grenze des r-Bereichs, über den der Untergrund angepaßt wird
- 6 Kantenenergie in eV (Wert aus EXRD einsetzen)
- 7 Anfangswert des EXAFS-Bereichs im k-Raum
- 8 Endwert des EXAFS-Bereichs im k-Raum
- 9 k-Wichtung für die interne Fouriertransformation (0 oder 1 wählen)
- 10 Dateiende

Das Programm approximiert die Untergrundfunktion durch ein Polynom, das aus mehreren Spline-Funktionen zusammengesetzt wird. Dieses Polynom wird durch Fourier-Analyse so optimiert, daß die Fourier-transformierte, nicht-phasenkorrigierte EXAFS-Funktion $\mathfrak{M}(r)$ im Bereich kleiner r-Werte möglichst geringe Abweichungen vom tatsächlichen Untergrund zeigt. Dazu wählt man den r-Bereich so, daß in diesem Intervall keine reellen EXAFS-Oszillationen auftreten können. Außerdem muß der *rbkg*-Wert so gewählt werden, daß der zugehörige Funktionswert $\mathfrak{M}(rbkg)$ viel kleiner als das Maximum der ersten reellen Schale ist; *rbkg* muß also kleiner als der nicht-phasenkorrigierte Abstand der ersten Rückstreuerschale sein. Zu beachten ist, daß der Bereich mit $r \leq rbkg$ nicht in die EXAFS-Funktion eingeht. Wählt man *rbkg* zu hoch, so schneidet man damit EXAFS-Information weg!

Um den Nahkantenbereich zu betonen, sollte die k-Wichtung 0 oder 1 gesetzt werden, denn in diesem Gebiet ist die Untergrundkorrektur am schwierigsten. Für k_{\min} wählt man Werte zwischen 1.5 und 3 \AA^{-1} – je nach Qualität der Daten –, um den XANES-Bereich wegzuschneiden; k_{\max} sollte das Gebiet begrenzen, in dem EXAFS-Oszillationen erkennbar sind.

AUTOBK erstellt folgende Ausgabedateien: eine Protokolldatei *autobk.log*, die alle berechneten und die Eingabeparameter auflistet, eine Datei für die $\chi(k)$ -Funktion mit der Extension *k.chi* und eine Datei für die Untergrundfunktion mit der Extension *e.bkg*. Alle Ausgabedateien haben dasselbe Format wie die Meßdatei (die Einstellung kann aber geändert werden). Als Option kann auch die Fouriertransformierte $\mathfrak{M}(r)$ ausgedruckt werden (Befehl *datrsp = true* in die Steuerdatei einfügen), die dann jedoch die vorgegebene k-Wichtung besitzt.

4.3 Interpretation

Nachdem die EXAFS-Funktion ermittelt worden ist, wird sie zur Bestimmung der Strukturparameter r_i (Abstand des Rückstreuers i), N_i (Koordinationszahl) und σ_i (Debye-Waller-Faktor) $\chi(k)$ durch eine theoretische Funktion angepaßt. Dazu müssen eine Phasenkorrektur durchgeführt und die Rückstreuamplituden der Atome berechnet werden. Dies geschah in der vorliegenden Arbeit mit dem Programm EXCURV90. Dieses Programm gibt zwei Parameter an, durch die die Qualität der Anpassung beurteilt werden kann: den R-Wert und den Fit-Index FI (R-Wert normiert auf die Anzahl der Datenpunkte). Zur Entscheidung, ob eine neu hinzugefügte Rückstreuerschale signifikant ist, steht ein mathematischer Test nach Joyner et al.⁴⁶ zu Verfügung, der auf dem FI-Wert beruht.

5 Strukturuntersuchung von PZT-Vorstufen

5.1 Allgemeines

Bleizirkonattitanat(PZT)-Werkstoffe können über den Sol-Gel-Prozeß gezielt synthetisiert werden. Man geht dabei von Metallalkoxid-Vorstufen aus und vernetzt diese hydrolytisch. Die nach dem Calcinieren erhaltenen Produkte besitzen abhängig von den Edukten und der Prozeßführung unterschiedliche mikroskopische Strukturen und damit unterschiedliche makroskopische Eigenschaften.

Ziel dieser Arbeit ist es, die lokale Umgebung um die Zirkonatome in Zirkonalkoxiden und gemischten Zirkon-Titanalkoxiden zu bestimmen und die gefundenen Resultate zu vergleichen. Als Referenzverbindung diente Zirkonisopropylat, dessen Kristallstruktur bekannt ist⁴⁷. Es kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 18.262 \text{ \AA}$, $b = 19.833 \text{ \AA}$, $c = 12.067 \text{ \AA}$, $\alpha = 98.59^\circ$, $\beta = 96.26^\circ$ und $\gamma = 77.49^\circ$. Die Elementarzelle enthält vier über Alkoxygruppen verbrückte Dimere. Folgende Zr-O-Abstände treten auf (Mittelwerte): 1.94 \AA für terminale Alkoxygruppen, 2.17 \AA für verbrückende Alkoxygruppen, 2.066 \AA für die axiale Alkoxygruppe und 2.27 \AA für den axialen Alkohol-Liganden; die Zirkonatome sind somit verzerrt oktaedrisch koordiniert. Kryoskopische und ebullioskopische Messungen an Zirkon- und Titanalkoxiden unterschiedlicher Kettenlänge in verschiedenen Lösungsmitteln haben ergeben, daß die Alkoxide mit Ausnahme jener mit tertiären Alkoxy-Liganden in Form oligomerer Spezies vorliegen, wobei protische Lösungsmittel Koordinationsstellen an den Metallatomen einnehmen können und so den Oligomerisierungsgrad senken⁴⁸⁻⁵⁰. Die Länge unverzweigter Alkylketten am Ligand hat danach nur geringen Einfluß auf die Struktur, während Verzweigungen in der Alkylkette die Oligomerisierungstendenz herabsetzen.

Eine Kristallstrukturanalyse liegt auch für Titanethylat vor, derzufolge Alkoxy-verbrückte Tetramere auftreten⁵¹. Durch EXAFS-Untersuchungen wurde gezeigt, daß Titanalkoxide mit linearen Alkylresten oligomere Struktur besitzen⁵². Eine ausführliche Diskussion der Struktur von Zirkon- und Titanalkoxiden einschließlich Originalliteraturzitate findet sich in Literatur⁴.

Dort wurden bereits EXAFS-Untersuchungen von Zirkon-1-Propylat und -Butylat durchgeführt, die Dimere und Trimere als hauptsächlich vorliegende Spezies erbrachten.

Über gemischte Zirkon-Titanalkoxide gibt es bisher keine eindeutigen Befunde, jedoch lassen Röntgenbeugungsexperimente vermuten, daß in diesen Systemen heterometallische Oligomere vorliegen⁵³. Dies sollte durch EXAFS-Messungen leicht zu entscheiden sein.

EXAFS-Spektren an der Zr-K-Kante weisen eine Besonderheit auf: in der Fouriertransformierten erscheinen nicht-reelle Maxima, die bei der Untergrundkorrektur nicht vollständig entfernt werden können. Daher müssen die EXAFS-Funktionen vor der Anpassung Fouriergefiltert werden⁴.

5.2 Probenpräparation

Zur Probenvorbereitung wurden $Zr(O^iPr)_4$ (Fa. Alfa, 70%ig in 1-Propanol), $Ti(O^iPr)_4$ (Fa. Alfa, 98%ig), $Zr(O^iPr)_4$ (Fa. Heraeus, 80%ig in 1-Butanol) und $Ti(O^iBu)_4$ (Fa. Alfa, 99%ig) verwendet (alle Angaben in Gewichtsprozent).

Die Proben wurden unter Inertgasatmosphäre hergestellt und am Meßort über Teflonschläuche direkt in die Meßküvette gefüllt. Die Schichtdicke wurde dabei so gewählt, daß der Kantensprung $\Delta\mu d$ etwa 2.0 betrug.

5.3 Zirkon-1-propylat

Die gemessenen Daten wurden wie in Kapitel 4 beschrieben ausgewertet. Für die korrigierte Kantenlage wurden 18002 eV erhalten; die Anpassung an die experimentelle Funktion erfolgte im Intervall $k = 2.35-11.9 \text{ \AA}^{-1}$ ($E = 21.04-539.7 \text{ eV}$). Abbildung 5-1 zeigt die Fouriergefilterte experimentelle und die theoretische $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte.

Die $k^3\chi(k)$ -Funktion lässt sich mit fünf Rückstreuerschalen beschreiben. In Tabelle 5-1 sind die erhaltenen Parameter zusammengefasst: Koordinationszahlen N_i , Abstände r_i und Debye-Waller-Faktoren σ_i sowie die Fit-Parameter. Die Zr-O-Abstände liegen im Bereich der Werte

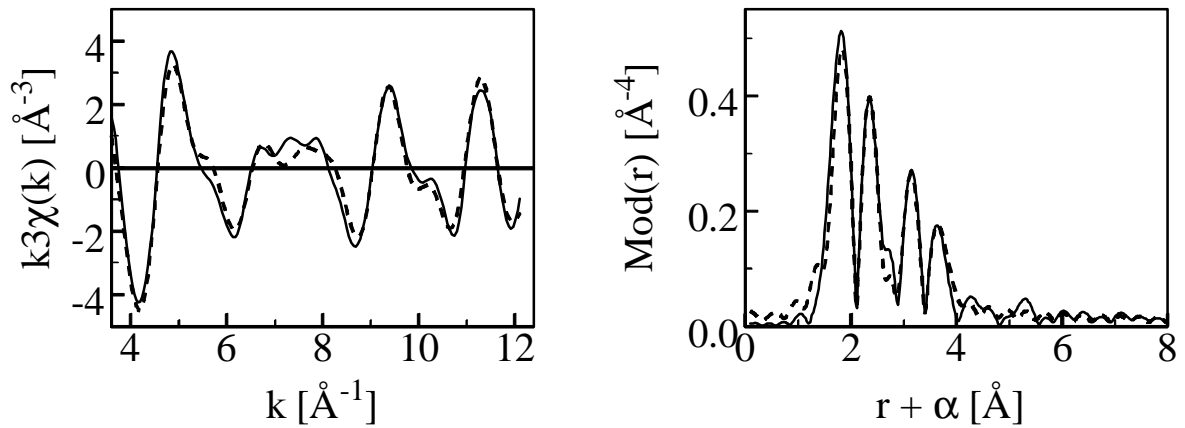


Abbildung 5-1: Fourier-gefilterte experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Zirkon-1-propylat, gemessen an der Zr-K-Kante; Fourier-Filter im Intervall $r = 1.1-8$ Å, interne Kantenlagekorrektur $D E_0 = 19.2$ eV.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	1.98	2	0.055	19.08
Zr-O	2.20	4	0.095	
Zr-C	3.10	2	0.063	
Zr-Zr	3.54	1	0.077	
Zr-C	3.57	4	0.097	

Tabelle 5-1: Resultate der Anpassung der theoretischen an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3\chi(k)$ -Funktion für Zirkon-1-propylat im k -Intervall $2.35-11.9$ Å⁻¹.

für die Referenzverbindung⁴⁷, auch der Zr-Zr-Abstand paßt zum Wert in Zirkonisopropylat (3.48-3.52 Å). Der Abstand von 1.98 Å ist eindeutig terminalen Alkoxygruppen zuzuordnen, während verbrückende Alkoxygruppen und axiale Liganden (Alkoxygruppe und Alkoholmolekül) zu einer einzigen Rückstreuerschale bei 2.2 Å zusammengefaßt wurden, um die Anzahl der Parameter möglichst klein zu halten. Anders als in Literatur⁴ wurde auch kein Kohlenstoff-Rückstreuer bei 2.8 Å gefunden; dagegen ist der Kohlenstoff-Rückstreuer bei 3.1 Å erforderlich, weil sich ohne diesen beide Fit-Parameter deutlich verschlechtern. Die Signifikanz dieses Rückstreuers wird durch den Test nach Joyner et al.⁴⁶ bestätigt. Der Zirkon-Zirkon-Abstand von 3.54 Å und der Zirkon-Kohlenstoff-Abstand von 3.57 Å entsprechen den Daten aus den Literaturen^{4,54}. Zur Bestimmung der Koordinationszahlen wurde von ganzen Zahlen ausgegangen und diese so variiert, daß sich der bestmögliche Fit-Index ergab.

Die erhaltenen Daten, insbesondere die Tatsache, daß nur zwei Sauerstoff-Rückstreuerschalen erhalten wurden, deuten auf eine hohe statische und dynamische Unordnung des Systems hin, wie es für eine flüssige Phase auch zu erwarten ist. Aufgrund der Unordnung des Systems und der geringen Rückstreuamplitude von Kohlenstoff kann die Verteilung der C-Rückstreuer in mehr als 3 Å Entfernung zum Absorberatom nicht genau aufgelöst werden. Insofern kann der C-Rückstreuer bei 3.57 Å nur als Mittelwert einer breiten Verteilung betrachtet werden.

Der Zirkon-Rückstreuer bei 3.54 Å beweist das Vorliegen von Oligomeren in der Probe, die Koordinationszahl läßt unter Berücksichtigung des Fehlers von bis zu 30 % auf ein Gemisch von Dimeren und Trimeren schließen analog zu den Ergebnissen von D. Peter⁴.

5.4 Zirkon-1-butylat

Die Daten wurden wie in Kapitel 4 beschrieben ausgewertet. Als korrigierte Kantenlage ergaben sich 18001 eV, das Intervall für die Anpassung lag zwischen 2.3 und 11.9 Å⁻¹. Abbildung 5-2 zeigt die Fourier-gelilterten experimentellen und die theoretische Funktionen, Tabelle 5-2 die bei der Anpassung gefundenen Parameter.

Auch in diesem Fall wurden fünf Rückstreuerschalen erhalten, denn bei drei Sauerstoffschalen nehmen die Debye-Waller-Faktoren dieser Rückstreuer nicht-reelle Werte kleiner als 0.05 an. Die Strukturparameter stimmen mit denjenigen von Zirkon-1-propylat praktisch über-

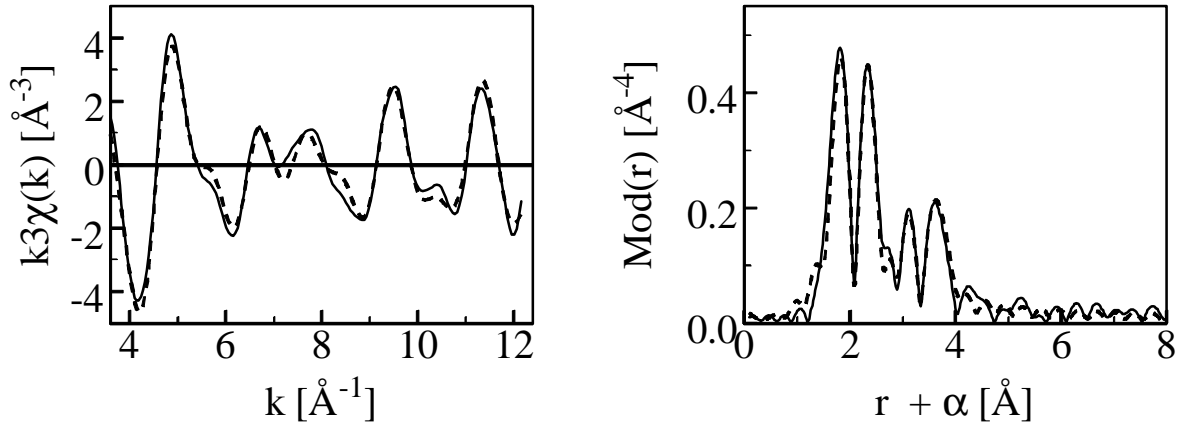


Abbildung 5-2: Fourier-gefilterte experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3c(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte, gemessen an der Zr-K-Kante für Zirkon-1-butylat; Fourier-Filter im Intervall 1.1-8 Å, k -Intervall 2.3-11.9 Å⁻¹, $\mathbf{D}E_0 = 18.7$ eV.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	1.98	2	0.055	17.46
Zr-O	2.20	4	0.089	
Zr-C	3.10	2	0.100	
Zr-Zr	3.53	1	0.071	
Zr-C	3.57	4	0.063	

Tabelle 5-2: Resultate der Anpassung an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3c(k)$ -Funktion für Zirkon-1-butylat.

ein. Es liegen also ebenfalls Dimere und Trimere vor.

Die unterschiedliche Kettenlänge der Alkylreste hat keinen Einfluß auf die Nahordnung um die Zirkonatome. Dies ist mit den in Literatur⁴ gefundenen Ergebnissen konsistent.

5.5 Zirkon-Titan-1-propylat

Die Datenauswertung erfolgte in der bereits beschriebenen Weise. Das Fit-Intervall lag zwischen 2.35 und 11.9 Å⁻¹, die korrigierte Kantenlage betrug 17999.6 eV. Abbildung 5-3 zeigt experimentelle und theoretische $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie die Fouriertransformierten.

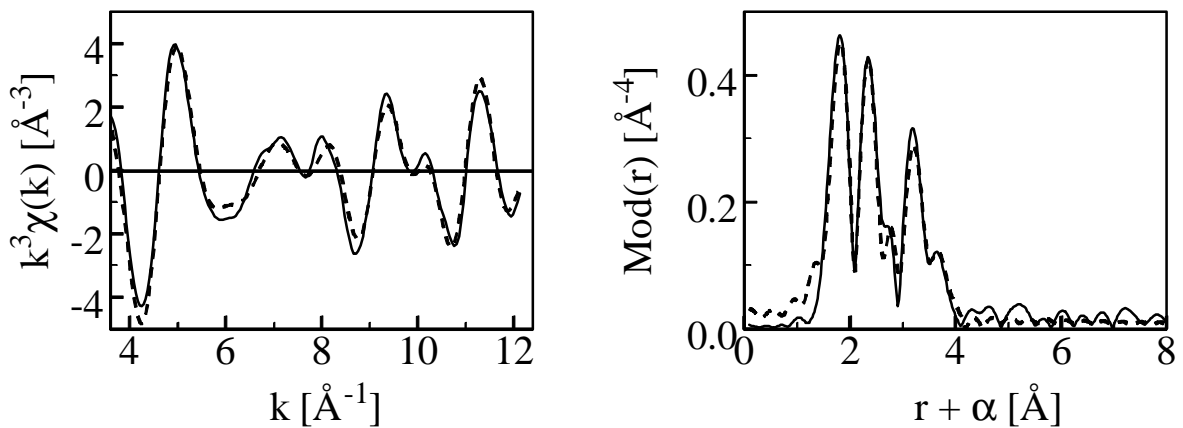


Abbildung 5-3: Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte, Fourier-gefiltert im Intervall 1.1-8 Å, gemessen an der Zr-K-Kante, für Zirkon-Titan-1-propylat; k -Intervall 2.35-11.9 Å⁻¹, $DE_0 = 20.85$ eV.

Die Anpassung im Bereich 1.5-2.5 Å gelang mit zwei Sauerstoffschalen bei 1.97 bzw. 2.19 Å. Durch das Einfügen eines weiteren Sauerstoff-Rückstreuers wurden auch hier unrealistische Debye-Waller-Faktoren erhalten. Der Bereich 2.5-4 Å ließ sich am besten durch einen Titanrückstreuer bei 3.43 Å und einen Kohlenstoffrückstreuer bei 3.63 Å beschreiben. Beim Hinzufügen einer Zirkonschale ergab sich keine Verbesserung des Fit-Index, mit Zirkon allein sogar ein deutlich schlechterer Wert. Wie Tabelle 5-3 zu entnehmen ist, wurde für die Koordinationszahlen der O- und C-Schalen eine Übereinstimmung mit Zirkon-1-propylat gefunden, während die Anpassung der Koordinationszahl von Titan höhere Werte ergab als die des strukturell entsprechenden Zirkonrückstreuers in $Zr(O^nPr)_4$.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	1.97	2	0.055	21.06
Zr-O	2.19	4	0.092	
Zr-Ti	3.43	1.4	0.059	
Zr-C	3.63	6	0.084	

Tabelle 5-3: Ergebnisse der Anpassung mit vier Rückstreuerschalen an die Fouriergefilterte experimentelle $k^3 C(k)$ -Funktion für gemischtes Zirkon-Titan-1-propylat.

Die Annahme einer Kohlenstoffschale bei 3.09 Å führt zu einer Verbesserung des Fit-Index, die aber deutlich geringer ausfällt als bei der reinen Zirkonverbindung. Der Kohlenstoff-Rückstreuer bei 3.09 Å ist somit nicht signifikant. Da keine Zirkon-Zirkon-Korrelation gefunden wurde, ist zu schließen, daß im System Zirkon-Titan-1-propylat fast ausschließlich heterometallische Oligomere vorliegen, nämlich Dimere und Trimere.

Abbildung 5-4 zeigt die experimentellen und theoretischen Funktionen für fünf Rückstreuer, Tabelle 5-4 die zugehörigen Parameter.

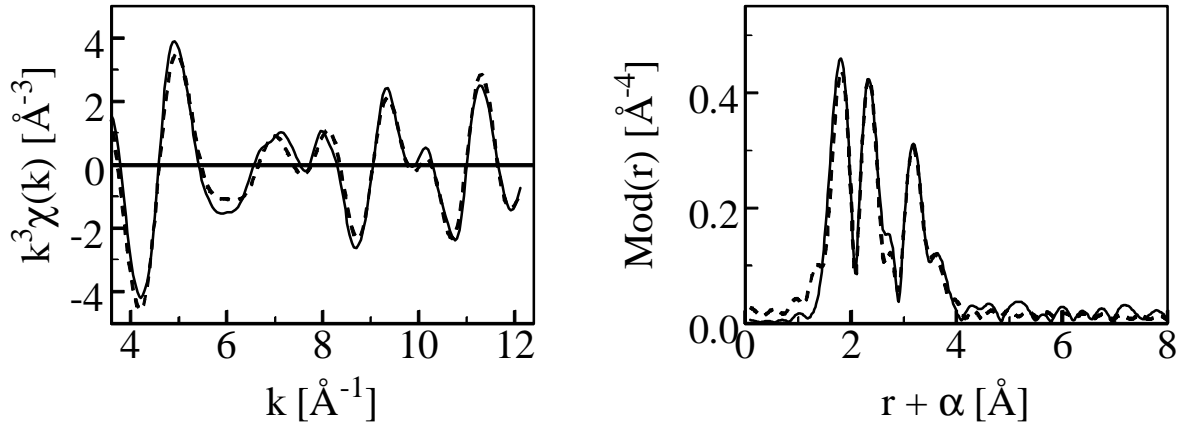


Abbildung 5-4: experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3 c(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Zirkon-Titan-1-propylat mit fünf Rückstreuern, gemessen an der Zr-K-Kante, Fourier-gefiltert im Intervall $r = 1.1-8 \text{ \AA}$; $D E_0 = 19.8 \text{ eV}$, $R = 19.15$.

	$r \text{ [}\text{\AA}\text{]}$	N	$\sigma \text{ [}\text{\AA}\text{]}$	R-Wert
Zr-O	1.98	2	0.059	19.15
Zr-O	2.20	4	0.092	
Zr-C	3.10	1	0.050	
Zr-Ti	3.44	1.4	0.067	
Zr-C	3.65	5	0.071	

Tabelle 5-4: bei der Anpassung an die experimentelle $k^3 c(k)$ -Funktion mit fünf Rückstreuern erhaltene Resultate für Zirkon-Titan-1-propylat.

5.6 Zirkon-Titan-1-butylat

Die Daten wurden wie schon beschrieben ausgewertet. Die korrigierte Kantenlage ergab sich zu 17999.1 eV. Abbildung 5-5 zeigt die bei der Anpassung im Intervall $k = 2.35-11.75 \text{ \AA}^{-1}$ erhaltenen und die experimentellen Funktionen für vier Rückstreuer. Beim Vergleich mit den Abbildungen 5-3 und 5-4 erkennt man die starke Ähnlichkeit der Spektren. Die Beschreibung gelang wie für das gemischte Propylat am besten mit vier Rückstreuerschalen. Tabelle 5-5 faßt die erhaltenen Parameter zusammen.

Wie zu erwarten, zeigen sich nur minimale Unterschiede zu den Daten aus Kapitel 5.5. Die Länge der Alkylketten am Ligand hat keinen Einfluß auf die Struktur.

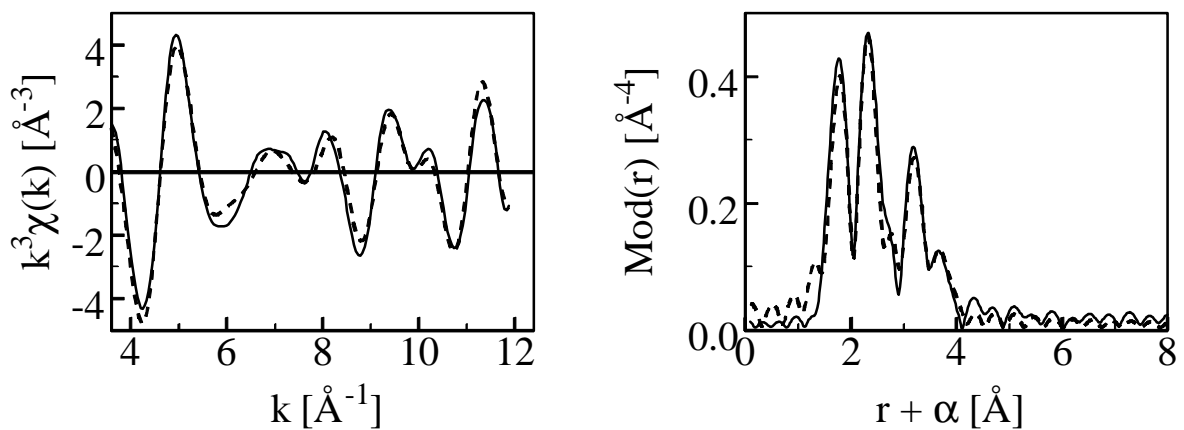


Abbildung 5-5: experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3c(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Zirkon-Titan-1-butylat mit vier Rückstreuern, gemessen an der Zr-K-Kante; Fourier-Filter im Intervall $r = 1.1-8 \text{ \AA}$, k -Intervall $2.35-11.75 \text{ \AA}^{-1}$; $DE_0 = 20.54 \text{ eV}$, $R = 20.27$.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	1.97	2	0.063	20.27
Zr-O	2.19	4	0.087	
Zr-Ti	3.42	1.4	0.058	
Zr-C	3.63	6	0.080	

Tabelle 5-5: Ergebnisse der Anpassung mit vier Rückstreuerschalen an die Fouriergefilterte experimentelle $k^3 c(k)$ -Funktion für gemischtes Zirkon-Titan-1-butylat.

Durch das Einfügen einer Kohlenstoffschale bei 3.09 Å ändert sich der R-Wert nicht, der Fit-Index wird nur geringfügig besser. Abbildung 5-6 zeigt die experimentellen und theoretischen Funktionen für fünf Rückstreuer, Tabelle 5-6 die entsprechenden Parameter. Diese C-Schale ist somit wie beim gemischten Propylat nicht signifikant.

Analog zum Propylat wurde kein Zirkon-Rückstreuer gefunden, d.h. es liegen nahezu ausschließlich heterometallische Oligomere vor, und zwar Dimere und Trimere. Der C-Rückstreuer bei 3.63 Å kann aufgrund des geringen Rückstreuvermögens von Kohlenstoff und der hohen Unordnung auch hier nicht genauer aufgelöst werden. Für das Absorberatom ergibt sich wie beim Propylat eine verzerrt oktaedrische Koordination durch Sauerstoff.

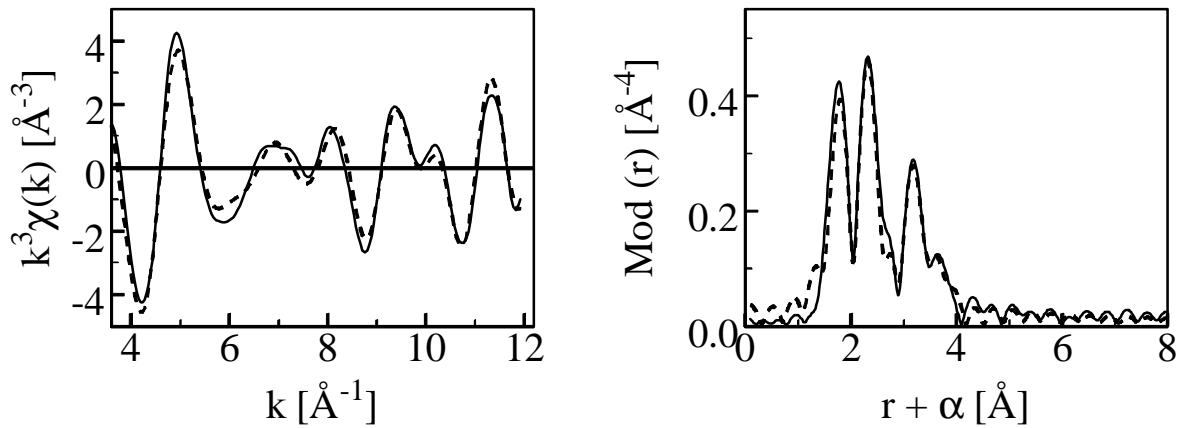


Abbildung 5-6: experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3\chi(k)$ -Funktion und die Fouriertransformierten für gemischtes Zirkon-Titan-1-butylat mit fünf Rückstreuerschalen, gemessen an der Zr-K-Kante, Fourier-gefiltert im Intervall $r = 1.1-8 \text{ \AA}$; $DE_0 = 19.78 \text{ eV}$, $R = 20.33$.

	$r \text{ [\AA]}$	N	$\sigma \text{ [\AA]}$	R-Wert
Zr-O	1.97	2	0.063	20.33
Zr-O	2.19	4	0.087	
Zr-C	3.11	1	0.077	
Zr-Ti	3.43	1.4	0.063	
Zr-C	3.64	5	0.063	

Tabelle 5-6: Resultate der Anpassung mit fünf Rückstreuern an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3\chi(k)$ -Funktion für gemischtes Zirkon-Titan-1-butylat.

5.7 Vergleich von reinem und gemischtem Alkoxid

Die Strukturparameter der untersuchten Zirkonalkoxide und der entsprechenden gemischten Zirkon- und Titanalkoxide unterscheiden sich wie gezeigt in Art und Koordinationszahl des dem Absorber benachbarten Metallatoms sowie in der Signifikanz des Kohlenstoff-Rückstreuers bei ca. 3.1 Å. Daraus ergibt sich, daß der Systeme sehr ähnlich sind, bei den gemischten Alkoxiden jedoch etwas kompakter. Dies und die hohe Unordnung in allen Systemen sind wohl die Ursache dafür, daß der C-Rückstreuer unterschiedliche Signifikanz besitzt. Entsprechend wurden auch jeweils nur zwei Sauerstoffschalen gefunden.

Die höhere Koordinationszahl des Titan verglichen mit derjenigen der äquivalenten Zirkon- atome im reinen Alkoxid kann durch einen höheren Oligomerisierungsgrad hervorgerufen worden sein, die Differenz ist jedoch methodeninherent zu klein, um eine eindeutige Festlegung zu treffen. In allen untersuchten Systemen liegen demnach hauptsächlich Dimere und Trimere vor, wobei im gemischten Alkoxid Trimere mit Zirkon oder Titan als Zentralatome vorliegen können (Ti-Zr-Ti und Zr-Ti-Zr).

5.8 IR-Spektrum

Zur weitergehenden Untersuchung der gemischten Zirkon-Titanalkoxide wurden FT-IR-Spektren von Zirkon-Titan-1-propylat und 1-Propanol aufgenommen. Die Messung des Alkoxids erfolgte im MIR-Bereich ($380\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$) in Kaliumbromid, die Messung des reinen Alkohols in Zinkselenid. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Bereich von $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, in dem Zr-O-Schwingungen zu erwarten sind, herausgegriffen. Wie den Abbildungen 5-7 und 5-8 zu entnehmen ist, wird das Spektrum vom Alkoholat-Liganden dominiert. Eine Zuordnung von Absorptionslinien zu Metall-Sauerstoff-Schwingungen ist nicht möglich.

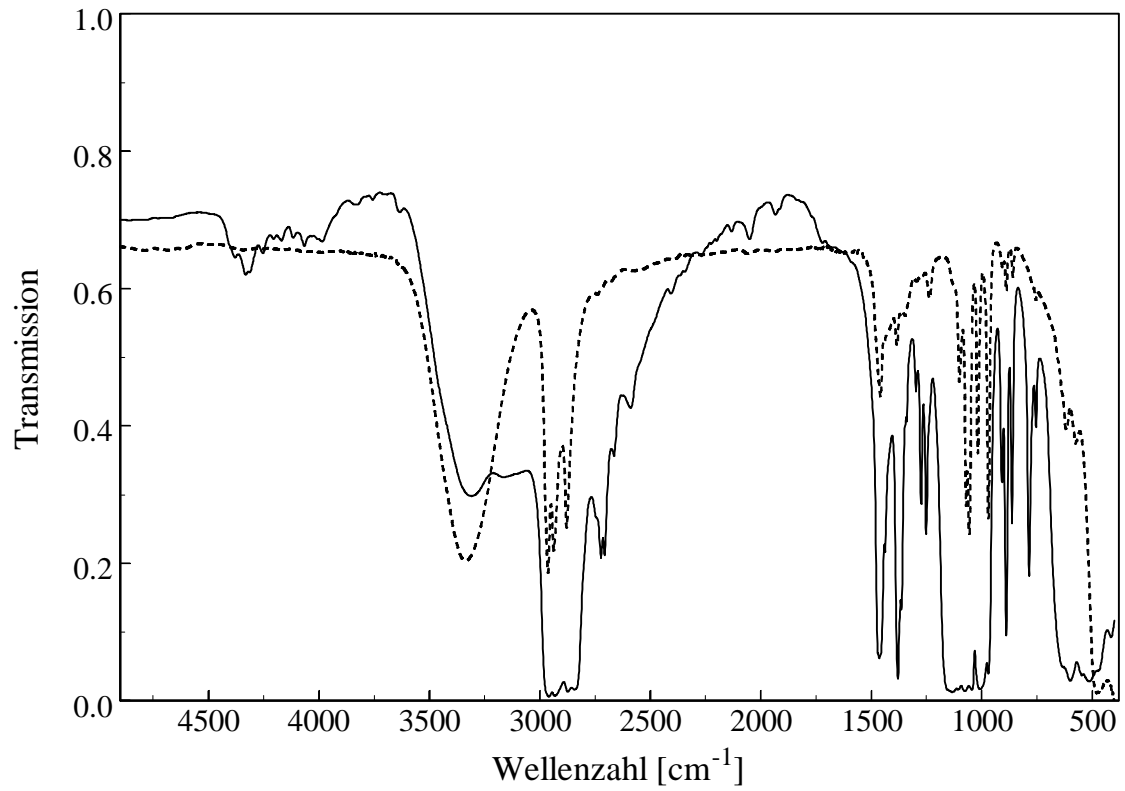


Abbildung 5-7: MIR-Spektrum von Zirkon-Titan-1-propylat (durchgezogene Linie) in Kaliumbromid und von 1-Propanol (gestrichelte Linie) mit Zinkselenid-Fenstern.

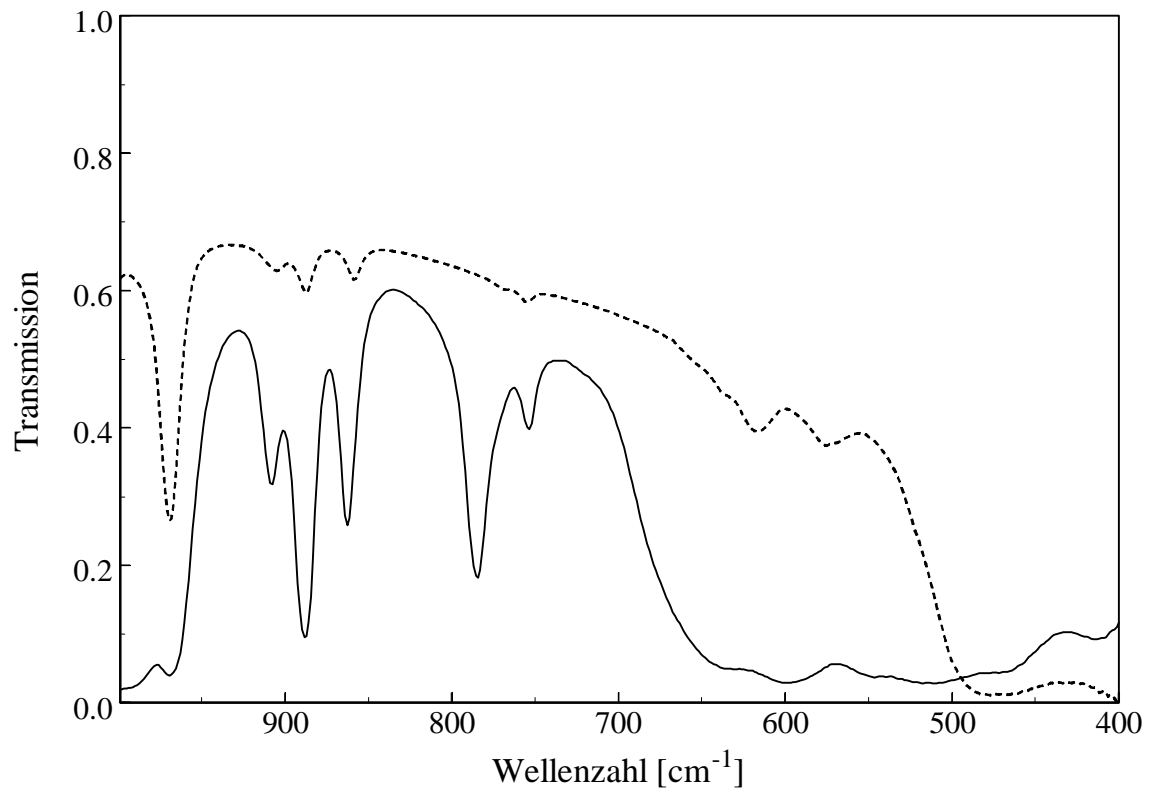


Abbildung 5-8: MIR-Spektrum von Zirkon-Titan-1-propylat (durchgezogene Linie) und 1-Propanol (gestrichelte Linie); Bereich von 400-1000 cm^{-1} .

6 Strukturuntersuchung von peptisiertem Zirkonoxid

6.1 Allgemeines

Bei der Herstellung keramischer Zirkonoxid-Fasern wird häufig von Zirkonalkoxiden ausgegangen. Durch Hydrolyse entstehen sog. Spinnmassen, die in einem Spinnprozeß zu Vorläuferfasern weiterverarbeitet werden. Aus den Vorläuferfasern bilden sich beim Calcinieren schließlich die eigentlichen Keramikfasern. Die Hydrolyse erfolgt entweder unter Wasserüberschuß und anschließender Peptisation des Zirkonoxidniederschlags, wobei das entstandene Partikel-Sol durch Zugabe von Polyvinylalkohol und Einengen auf eine geeignete Viskosität für den Spinnprozeß gebracht wird. Unter Peptisation versteht man die Stabilisierung eines kolloiden Systems, in dem ein Sekundär aggregat der Primärteilchen, z.B. ein Niederschlag, vorliegt, durch Zusatz von Substanzen, die die kolloiden Teilchen elektrisch aufladen; man erhält auf diese Weise ein stabiles Sol. Die andere Möglichkeit besteht darin, die Hydrolyse ohne Wasserüberschuß in Gegenwart eines Komplexbildners wie z.B. Acetylaceton durchzuführen. In diesem Fall kann das entstehende Polymer-Sol direkt zu Vorläuferfasern verarbeitet werden.

Zirkonoxid bildet bei Normaldruck drei verschiedene Modifikationen, von denen nur die monokline Form bei Raumtemperatur beständig ist. Sie geht bei ca. 1100 °C in die tetragonale Form und diese bei ca. 2700 °C in die kubische Form über. Keramische Materialien bestehen nicht ausschließlich aus monoklinem Zirkonoxid, sondern enthalten Einschlüsse der metastabilen tetragonalen Form. Da die monokline Modifikation eine geringere Dichte aufweist als die Hochtemperaturformen, kann die Ausdehnung eventuell vorhandener Risse im Material durch den martensitischen Phasenübergang von tetragonalem zu monoklinem Zirkonoxid gestoppt werden, wenn eine Zug-/Dehnungsbeanspruchung von außen einwirkt (die Volumenvergrößerung kompensiert die äußere Zugkraft)⁵⁵. Diesen Effekt üben aber nur solche Einschlüsse aus, die sich in der Nähe des Risses befinden oder sogar an der Rissoberfläche teilhaben. Man ist deshalb bestrebt, die Einschlüsse der Hochtemperaturmodifikationen bei Raumtemperatur zu stabilisieren, um die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe zu

verbessern. Dies gelingt, indem den Spinnmassen Zusatzstoffe wie Yttrium- oder Calciumoxid beigegeben werden, die feste Lösungen mit Zirkonoxid bilden (die festen Lösungen können als ein Extremfall eines Einschlusses von Hochtemperaturmodifikationen betrachtet werden). Das dotierte Zirkonoxid ist darüberhinaus ein Anionenhalbleiter und findet Anwendung als Festelektrolyt⁵⁶.

In der vorliegenden Arbeit sollte die lokale Umgebung der Zirkonatome in peptisiertem Zirkonoxid ohne und mit Zusatz von Polyvinylalkohol untersucht werden. Von besonderem Interesse war es, ob in den verschiedenen Proben gleiche Zirkon-Zirkon-Korrelationen vorliegen und ob der Zusatz von Polyvinylalkohol zu einer Veränderung in der Struktur führt. Als Referenzverbindung diente kristallines Zirkonylchlorid-octahydrat $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, das aus cyclischen Tetrameren der Zusammensetzung $\left[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16} \right]^{8+}$ mit dodekaedrischer Koordination an Zirkon besteht⁵⁷. Es kristallisiert in der Raumgruppe $\overline{P}4_21c$ (tetragonal) mit $a = 17.11 \text{ \AA}$, $c = 7.71 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Folgende Zr-O-Abstände treten auf (Mittelwerte): 2.142 \AA für die verbrückenden OH-Gruppen und 2.272 \AA für die terminalen Wassermoleküle, d.h. die Verbrückung der Dodekaeder erfolgt ausschließlich über zwei gemeinsame Hydroxylgruppen. Benachbarte Zirkonatome innerhalb der tetrameren Komplexe haben einen Abstand von 3.558 \AA . Die tetrameren Komplexe werden durch ein Netzwerk aus Sauerstoff- und Chloratomen im Kristallgitter zusammengehalten. Das tetramere Kation liegt auch in saurer Lösung von Zirkonoxid vor⁵⁸.

Zirkonoxid-Modifikationen und den Einfluß von Zusatzstoffen auf die Struktur beschreibt eine EXAFS-Untersuchung von Penner-Hahn et al.⁵⁹. Über Y_2O_3 -stabilisiertes Zirkonoxid liegen diverse EXAFS-Untersuchungen vor⁵⁹⁻⁶⁷. Danach ist die Störung der Struktur durch die Zusatzstoffe nur kurzreichweitig; zunehmende Abweichung von der idealen Stöchiometrie führt zur Stabilisierung der Phasen (Zr nimmt Koordinationszahl sieben an), aber nicht zu einer Störung der langreichweitigen Ordnung; Anionenleerstellen befinden sich, solange es die Zusammensetzung erlaubt, in der Umgebung der Zirkonatome.

Die Messungen erfolgten an der Zr-K-Kante, wobei wiederum nicht-reelle Maxima in der Fouriertransformierten auftraten, die durch Fourier-Filtern entfernt wurden.

6.2 Probenpräparation

Die Proben wurden von B. Schmid vorbereitet. Zirkon-1-propylat (Fa. Alfa, 70 Gew.% in 1-Propanol) wurde dazu vollständig hydrolysiert und der Niederschlag mit Salzsäure peptisiert. Die Proben 1 und 2 wurden auf diese Weise hergestellt, zeigten jedoch völlig unterschiedliche Trübung. Dies muß auf äußere Einflüsse wie Dauer des Erhitzens zurückgeführt werden. Für Probe 3 und 4 wurde jeweils noch Polyvinylalkohol zugesetzt, Probe 3 danach so aufkonzentriert, daß eine hochviskose Masse (Spinnmasse) erhalten wurde.

Alle Proben wurden in der bereits beschriebenen Flüssigkeitsküvette³⁹ vermessen. Die Schichtdicke wurde so gewählt, daß der Kantensprung $\Delta \mu d$ etwa 2.0 betrug.

6.3 Peptisiertes Zirkonoxid ohne Zusatz von Polyvinylalkohol

Die Daten wurden wie in Kapitel 4 beschrieben ausgewertet. Als korrigierte Kantenlage ergaben sich 18004 eV für Probe 1 und 18002 eV für Probe 2. Am besten gelang die Anpassung für Probe 1 mit vier Rückstreuern (O, O, Zr, O). Abbildung 6-1 zeigt die Fouriergefilterte experimentelle $k^3\chi(k)$ -Funktion, die theoretische $k^3\chi(k)$ -Funktion und deren Fouriertransformierte für Probe 1. In Tabelle 6-1 sind die bei der Anpassung an die experimentelle $k^3\chi(k)$ -Funktion erhaltenen Strukturparameter dargestellt.

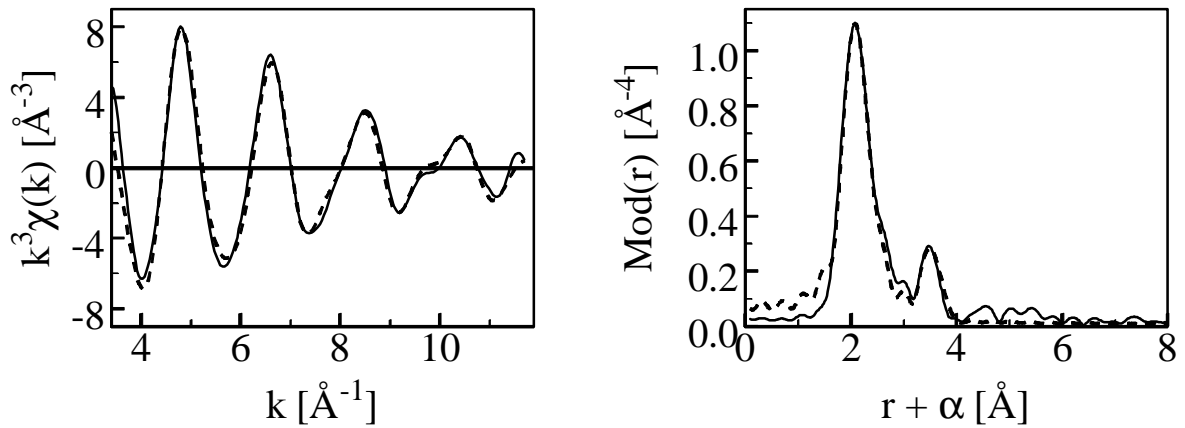


Abbildung 6-1: Fourier-gefilterte experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3 c(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte mit vier Rückstreuern für Probe 1, gemessen an der Zr-K-Kante; Fourier-Filter im Intervall 1.1-8 Å, k -Intervall 2.35-11.5 Å⁻¹, $D E_0 = 22.3$ eV.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	2.13	4	0.055	17.04
Zr-O	2.27	4	0.074	
Zr-Zr	3.48	0.2	0.089	
Zr-O	3.58	3	0.063	

Tabelle 6-1: Ergebnisse der Anpassung an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3 c(k)$ -Funktion für Probe 1 mit vier Rückstreuern.

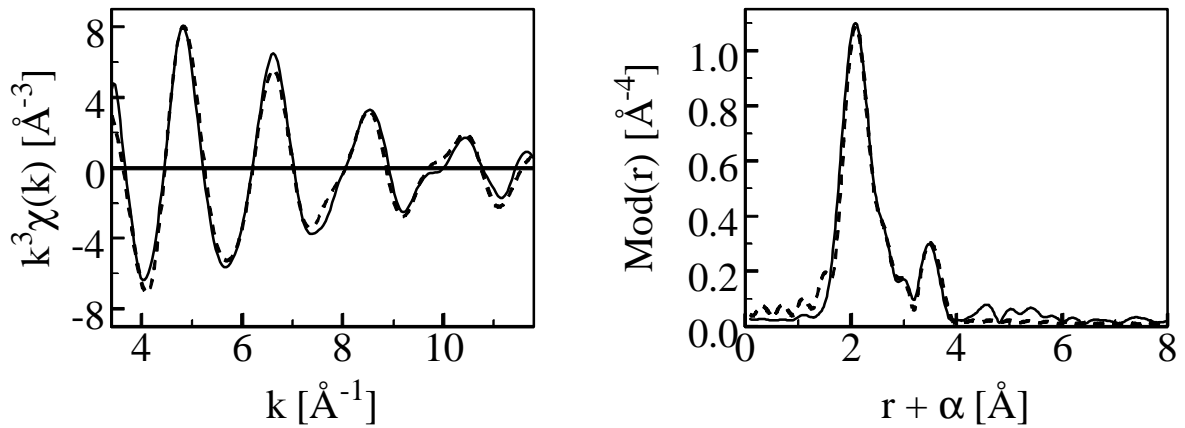


Abbildung 6-2: experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für fünf Parameter für Probe 1; Fourier Filter im Intervall 1.1-8 Å, k -Intervall 2.35-11.55 Å⁻¹, interne Kantenlagekorrektur $\mathbf{D} E_0 = 23.22$ eV.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	2.14	2	0.055	17.05
Zr-Cl	2.46	2	0.071	
Zr-Cl	2.64	1	0.067	
Zr-Zr	3.48	0.2	0.071	
Zr-O	3.57	3	0.067	

Tabelle 6-2: Resultate der Anpassung an die experimentelle $k^3\chi(k)$ -Funktion mit fünf Rückstreuern für Probe 1.

In der Fouriertransformierten sind zwei Hauptpeaks zu erkennen: bei ca. 2.2 Å und bei ca. 3.5 Å. Der vordere Peak ließ sich mit zwei Sauerstoffschalen bei 2.13 und 2.27 Å mit jeweils Koordinationszahl $N = 4$ beschreiben; die Zirkonatome sind somit achtfach koordiniert. Dies und die gefundenen Abstände passen zu den Daten der Referenzverbindung⁵⁷. Für den anderen Peak wurden eine Sauerstoffschale und eine Zirkonschale gefunden; letzterer konnte jedoch nur eine geringe Koordinationszahl zugeordnet werden. Obwohl die Rückstreuamplitude von Sauerstoff oberhalb von 3 Å sehr klein ist, ließ sich der Peak bei 3.5 Å mit einer Sauerstoffschale (Koordinationszahl 3) fast genauso gut beschreiben. Nach dem Joyner-Test⁴⁶ erweist sich der Zirkon-Rückstreuer aber als signifikant.

Der erste Peak kann auch durch eine Sauerstoff- und zwei Chlor-Rückstreuerschalen beschrieben werden, ein Chlor- und ein Sauerstoffrückstreuer genügen nicht. Abbildung 6-2 zeigt die experimentelle und theoretische $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für fünf Rückstreuer, Tabelle 6-2 die zugehörigen Parameter. Man erkennt, daß sich in diesem Fall für Zirkon nur eine Koordinationszahl von sieben ergibt, wie etwa auch in monoklinem Zirkonoxid. Die verbliebenen Sauerstoff- und der Zirkonrückstreuer haben sich dagegen nicht verändert. Da sich jedoch die ungefilterte $k^3\chi(k)$ -Funktion mit fünf Rückstreuern (O, Cl, Cl, Zr, O) deutlich schlechter beschreiben ließ als mit vier Rückstreuern (R-Wert 22.4 bzw. 18.2), fällt die Entscheidung eindeutig für die Beschreibung aus Tabelle 6-1 aus. Die Intensitätserhöhung des Nebenpeak bei ca. 3 Å wird durch Abbrucheffekte beim Fourier-Filtern verursacht, der bessere R-Wert für fünf Schalen ist eine Folge der erhöhten Intensität. Es liegt also ein nicht-reelles Maximum vor. Dasselbe Ergebnis ergibt sich auch bei der Anpassung an die mit k^2 gewichtete EXAFS-Funktion.

Bei der weitaus trüberen Probe 2 war die Beschreibung der Fourier-gefilterten experimentellen $k^3\chi(k)$ -Funktion ebenfalls sowohl mit vier Rückstreuerschalen (O, O, Zr, O) als auch mit fünf Schalen (O, Cl, Cl, Zr, O) möglich, im letzteren Fall ergab sich jetzt sogar ein besserer Fit-Index. Die Abbildung 6-3 zeigt die Fourier-gefilterte experimentelle und die theoretische $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für die weitaus trübere Probe 2 mit vier Rückstreuern, Tabelle 6-3 die bei der Anpassung erhaltenen Parameter. Die korrigierte Kantenlage betrug 18002 eV, das k-Intervall 2.35-11.14 Å⁻¹.

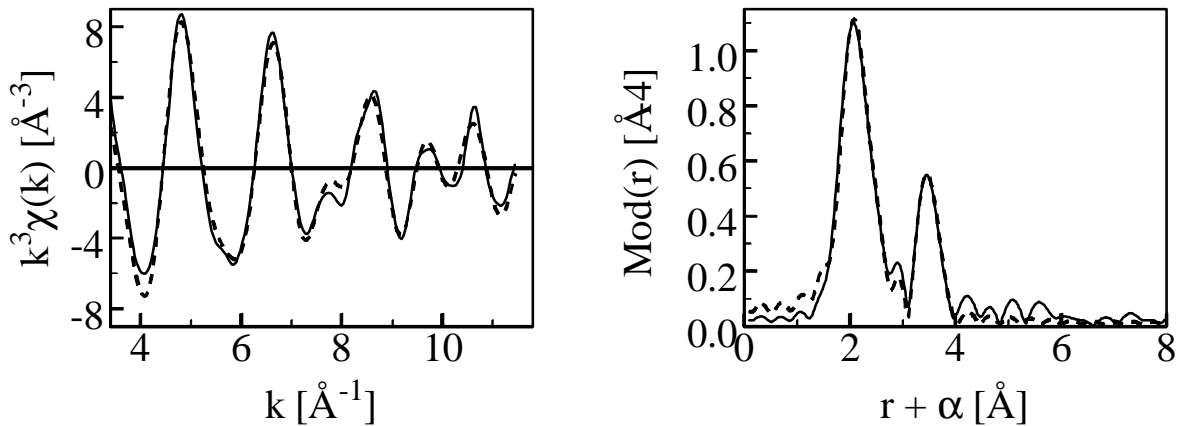


Abbildung 6-3: Fourier-gefilterte experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Probe 2 mit vier Rückstreuern, gemessen an der Zr-K-Kante; Fourier-Filter im Intervall 1.1-8 Å, k -Intervall 2.35-11.14 Å⁻¹, $\mathbf{D}E_0 = 20.7$ eV.

Die Spektren der beiden Proben unterscheiden sich, wie der optische Eindruck schon erwarten ließ, deutlich. Für die trübere Probe 2 erkennt man in der Fouriertransformierten bei 3.5 Å einen viel intensiveren Peak als für Probe 1, die praktisch keine Trübung aufwies. Dies läßt auf eine stärkere Zirkon-Zirkon-Korrelation schließen. Wie in Tabelle 6-3 zu sehen, bestätigt die Auswertung diese Annahme, denn als Koordinationszahl der Zirkonschale wurde jetzt $N = 1$ erhalten. Der Abstand des Zr-Rückstreuers hat auf 3.44 Å abgenommen. Auch die Koordinationszahl des Sauerstoffrückstreuers bei 3.6 Å hat sich geändert.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	2.12	4	0.055	16.59
Zr-O	2.26	4	0.063	
Zr-Zr	3.44	1	0.097	
Zr-O	3.60	5	0.055	

Tabelle 6-3: Ergebnisse der Anpassung an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3 c(k)$ -Funktion für Probe 2 mit vier Rückstreuern.

Mit fünf Rückstreuern ergibt sich in der Fouriertransformierten eine hervorragende Übereinstimmung von Fourier-gefilterter experimenteller und theoretischer Funktion, wie Abbildung 6-4 zu entnehmen ist. Die Koordinationszahl des Zirkon-Rückstreuers beträgt auch hier eins, Zirkon wird von vier Sauerstoff- und drei Chloratomen koordiniert. In Tabelle 6-4 sind die zugehörigen Strukturparameter zusammengefaßt. Der Fit-Index verbessert sich durch die Beschreibung mit fünf Parametern zwar leicht gegenüber der Beschreibung ohne Zr-Cl-Korrelation, die Differenz liegt jedoch in der Größenordnung, die allein durch die Annahme eines weiteren Rückstreuers zu erwarten ist. Führt man die Anpassung an die ungefilterte $k^3 \chi(k)$ -Funktion durch, so kehren sich die Verhältnisse genau um: jetzt erhält man für die Beschreibung mit vier Schalen den R-Wert 24.14, für fünf Schalen dagegen 26.8. Der Bereich bis 3 Å wird somit durch zwei Sauerstoffrückstreuer bei 2.12 bzw. 2.26 Å am besten beschrieben, da der Peak bei ca. 3 Å wie bei Probe 1 keinem reellen Rückstreuer zuzuordnen ist. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch bei der Anpassung an die $k^2 \chi(k)$ -Funktion.

Koordinationszahl und Abstand des Sauerstoffrückstreuers bei 3.6 Å können als Mittelung verschiedener Zr-O-Korrelationen betrachtet werden. Aufgrund der geringen Rückstreumplitude von Sauerstoff und der Unordnung des Systems (wäßrige Lösung!) kann die Verteilung nicht genauer aufgelöst werden (dies gilt analog zum Kohlenstoffrückstreuer bei 3.5 Å in Zirkonalkoxid).

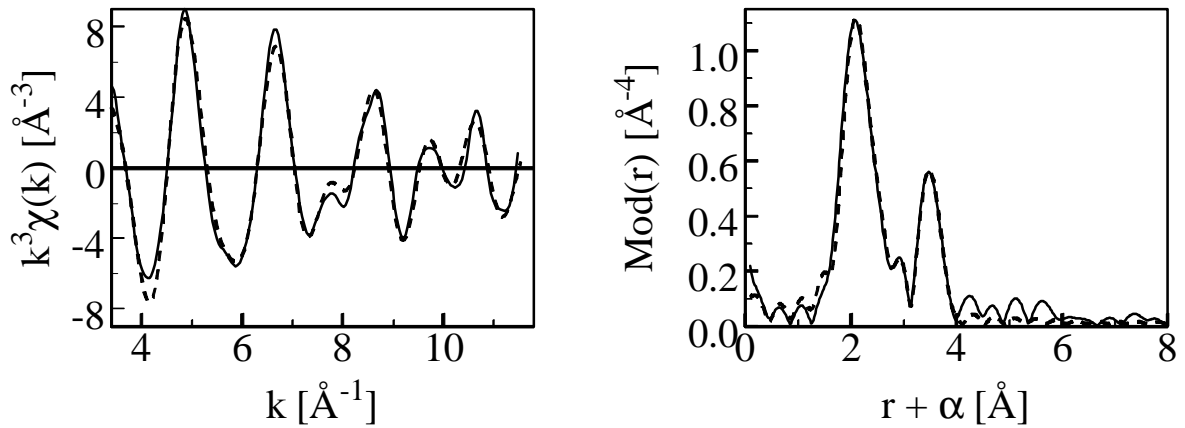


Abbildung 6-4: Fourier-gefilterte experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3 c(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Probe 2 mit fünf Rückstreuern, gemessen an der Zr-K-Kante; Fourier-Filter im Intervall 1.1-8 Å, k -Intervall 2.35-11.3 Å⁻¹, $D E_0 = 22.76$ eV.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	2.12	4	0.059	14.63
Zr-Cl	2.42	2	0.063	
Zr-Cl	2.61	1	0.063	
Zr-Zr	3.43	1	0.059	
Zr-O	3.57	4	0.084	

Tabelle 6-4: Resultate der Anpassung an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3 c(k)$ -Funktion für Probe 2 mit fünf Rückstreuern.

6.4 Peptisiertes Zirkonoxid mit Polyvinylalkohol-Zusatz

Für Probe 3 wurde ein Teil von Probe 1 mit Polyvinylalkohol versetzt und so aufkonzentriert, daß die Substanz stark zähflüssig war und nur mit Mühe in die Küvette gefüllt werden konnte. Für Probe 4 wurde ein Teil von Probe 2 mit Polyvinylalkohol versetzt, ohne das Gemisch noch aufzukonzentrieren.

Die Datenauswertung erfolgte in der schon dargestellten Weise. Am besten gelang die Beschreibung für Probe 3 mit vier Rückstreuern (O, O, Zr, O). Abbildung 6-5 zeigt die experimentellen und theoretischen Funktionen, Tabelle 6-5 die entsprechenden Strukturparameter. Als korrigierte Kantenlage ergaben sich 18003.5 eV, das k -Intervall für die Anpassung betrug $2.35\text{-}11.74 \text{ \AA}^{-1}$. Das Spektrum wies einige Ausreißer auf, die durch lineare Interpolation entfernt wurden. Die Ursache der schlechten Datenqualität dürfte in der hohen Viskosität der Substanz zu suchen sein.

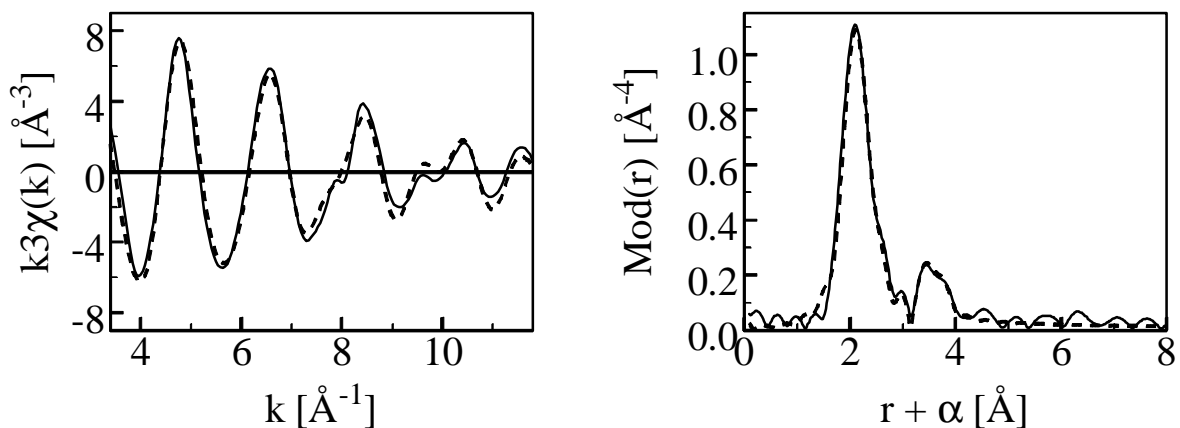


Abbildung 6-5: experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Probe 3, gemessen an der Zr-K-Kante; Fourier-Filter im Intervall $1.15\text{-}8 \text{ \AA}$, k -Intervall $2.35\text{-}11.74 \text{ \AA}^{-1}$; $D E_0 = 21.17$.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	2.14	4	0.063	21.28
Zr-O	2.28	4	0.081	
Zr-Zr	3.49	0.72	0.067	
Zr-O	3.58	2	0.095	

Tabelle 6-5: Resultate der Anpassung an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3 c(k)$ -Funktion für Probe 3 mit vier Rückstreuern.

Wie in Abbildung 6-5 zu sehen, ist der Peak bei 3.5 Å in der Fouriertransformierten gegenüber Probe 1 stark verbreitert. Die Beschreibung dieses Peaks gelang wiederum mit zwei Rückstreuern, wobei sich die Koordinationszahl des Zirkonrückstreuers auf 0.72 erhöht hat, die Koordinationszahl des Sauerstoffrückstreuers aber nur noch zwei beträgt. Die Abstände dieser Schalen sind dagegen unverändert. Der Bereich von 1.1-3 Å konnte analog zu Probe 1 mit zwei Sauerstoffschalen bei 2.14 bzw. 2.28 Å mit Koordinationszahl acht für das Absorberatom angepaßt werden. Mit einer Sauerstoff- und zwei Chlorschalen wurde ein deutlich schlechteres Ergebnis erreicht.

Das Spektrum von Probe 4 unterscheidet sich fast überhaupt nicht von demjenigen der Probe 2. Abbildung 6-6 zeigt die Fourier-gefilterte experimentelle und die theoretische $k^3 \chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Probe 4 mit vier Rückstreuern (O, O, Zr, O), Tabelle 6-6 die bei der Anpassung erhaltenen Parameter. Als korrigierte Kantenlage ergaben sich 18002 eV, das k-Intervall betrug 2.35-11.04 Å⁻¹. Die Resultate stimmen mit den Daten für Probe 2 nahezu überein (siehe Kapitel 6.3).

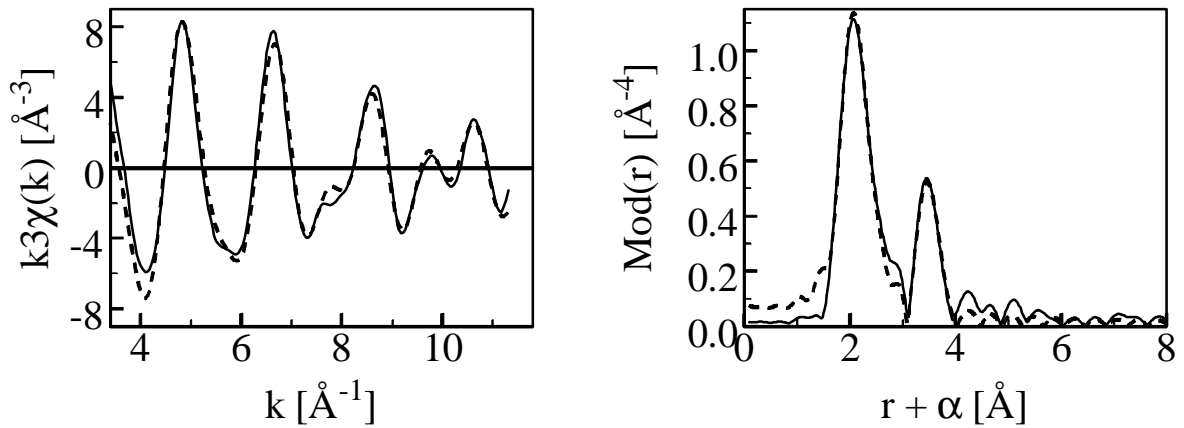


Abbildung 6-6: experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Probe 4 mit vier Rückstreuern, gemessen an der Zr-K-Kante; Fourier-Filter im Intervall 1.1-8 Å, k -Intervall 2.35-11.04 Å⁻¹; $DE_0 = 21.32$ eV.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	2.11	4	0.055	14.93
Zr-O	2.25	4	0.067	
Zr-Zr	3.42	1	0.063	
Zr-O	3.59	5	0.092	

Tabelle 6-6: Resultate der Anpassung an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3\chi(k)$ -Funktion für Probe 4 mit vier Rückstreuern.

Wie bei den Proben 1 und 2 gelang die Beschreibung mit Sauerstoffrückstreuern bei 2.12, 2.26 und 3.59 Å sowie einem Zirkonrückstreuer bei 3.43 Å. Die Anpassung war wiederum auch mit fünf Rückstreuerschalen (O, Cl, Cl, Zr, O) mit Koordinationszahl sieben für das Absorberatom möglich, wie Abbildung 6-7 zeigt. Die Abstände der einzelnen Rückstreuer stimmen ebenfalls mit den Daten für Probe 2 überein, der Fit-Index verbesserte sich von 14.93 für vier Rückstreuer auf 12.5. In Tabelle 6-7 sind die Strukturparameter für die Beschreibung mit fünf Schalen zusammengefaßt. Bei der Anpassung an die ungefilterte EXAFS-Funktion nahm der Fit-Index für die Beschreibung ohne Zr-Cl-Korrelation auf 18.2 ab, während sich für fünf Rückstreuer ein Wert von 22.4 ergab. Folglich kommt der Peak bei ca. 3 Å wie bei den Proben 1 und 2 durch Abbrucheffekte bei der Fourier-Filterung zustande. Somit ist hier wiederum der Beschreibung ohne Zirkon-Chlor-Wechselwirkung der Vorzug zu geben. Bei der Anpassung an die mit k^2 gewichtete EXAFS-Funktion ergab sich das gleiche Ergebnis.

Für alle Spektren gilt, daß der Sauerstoffrückstreuer bei 3.6 Å als Mittelwert einer breiten Verteilung aufzufassen ist. Aufgrund der geringen Rückstreuamplitude von O und der Unordnung der Systeme kann diese Verteilung nicht genauer aufgelöst werden. Nach dem Joyner-Test erwies sich der Rückstreuer aber stets als signifikant.

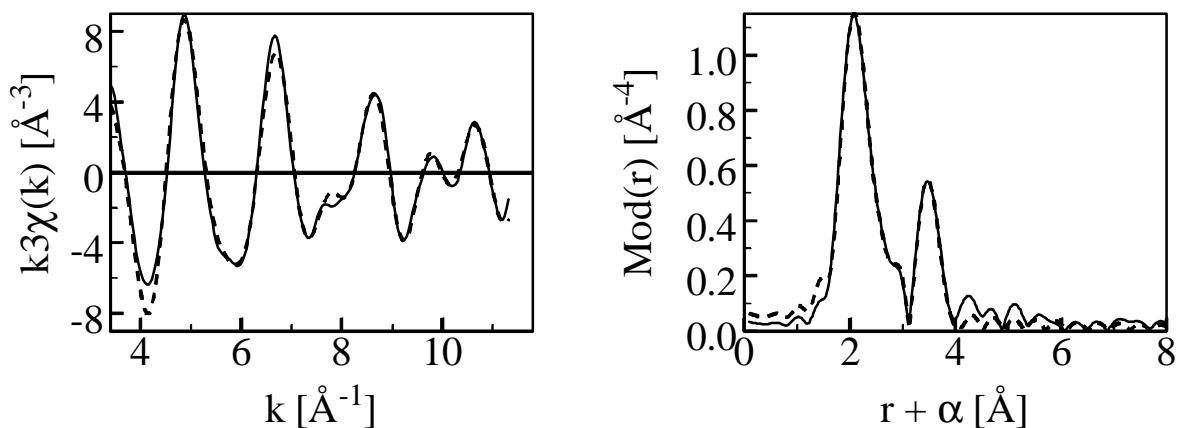


Abbildung 6-7: experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gestrichelte Linie) $k^3\chi(k)$ -Funktion sowie deren Fouriertransformierte für Probe 4 mit fünf Rückstreuern, gemessen an der Zr-K-Kante; Fourier-Filter im Intervall 1.1-8 Å, k -Intervall 2.35-11.05 Å^{-1} ; $D E_0 = 22.86$ eV.

	r [Å]	N	σ [Å]	R-Wert
Zr-O	2.12	4	0.055	12.52
Zr-Cl	2.43	2	0.067	
Zr-Cl	2.62	1	0.063	
Zr-Zr	3.42	1	0.067	
Zr-O	3.57	4	0.077	

Tabelle 6-7: Resultate der Anpassung an die Fourier-gefilterte experimentelle $k^3 c(k)$ -Funktion für Probe 4 mit fünf Rückstreuern.

6.5 Interpretation

Alle aufgenommenen EXAFS-Spektren zeigen dieselben Merkmale. Der Hauptpeak in der Fouriertransformierten kann durch zwei Sauerstoffrückstreuer bei 2.12 bzw. 2.26 Å beschrieben werden, entsprechend den Werten für die Referenzverbindung⁵⁷ (2.14 und 2.27 Å) und den Zr-O-Abständen in monoklinem Zirkonoxid (2.07 und 2.21 Å). Die oxidischen Strukturen sind also in der Spinnmasse bereits vorgebildet. Der Peak bei 3.5 Å läßt sich durch eine Zirkon- und eine Sauerstoffschale anpassen, jedoch mit unterschiedlicher Koordinationszahl. Die Tatsache, daß für die Proben 1, 2 und 4 mit Fourier-Filtern bessere Anpassungen bei Annahme zweier Chlor-Rückstreuerschalen erhalten wurden, kann durch Abbrucheffekte bei der Fouriertransformation erklärt werden. Infolge des Fourier-Filterns erhöht sich die Intensität des Peaks bei 3 Å und es wird die Beschreibung mit Zirkon-Chlor-Korrelationen möglich. Es liegt jedoch ein nicht-reelles Maximum vor. Der Vergleich dieser Spektren mit solchen von Zirkonoxid, das in anderen Säuren wie z.B. Bromwasserstoffsäure peptisiert wurde, sollte dieses Resultat bestätigen.

Obwohl die Proben 1 und 2 auf gleiche Weise hergestellt wurden, weisen ihre EXAFS-Spektren unterschiedliche Zirkon-Zirkon-Korrelationen auf. Für die trübere Probe 2 wurde eine Zr-Zr-Koordinationszahl gefunden, die auf das Vorliegen oligomerer Einheiten schließen läßt, während der Wert für Probe 1 auf das Vorherrschen monomerer Spezies hindeutet. Dieses Ergebnis läßt sich auch aus Kleinwinkelstreuungsmessungen ableiten; dabei wurden für Probe 1 Teilchen mit deutlich geringerer Ausdehnung gefunden als in Probe 2⁶⁸. Daraus ist zu schließen, daß in allen Proben oligomere Strukturen auftreten. Ihr Anteil und ihre Größe hängen offensichtlich von äußeren Einflüssen wie Acidität der Lösung und Dauer des Erhitzens während der Peptisation ab. Folgender Zusammenhang liegt nahe: je länger erhitzt wird, und je höher die Acidität, desto kleiner werden die Teilchenagglomerate.

Der Vergleich der Spektren von Probe 2 und 4 ergibt eindeutig, daß die Zugabe von Polyvinylalkohol zum peptisierten Zirkonoxid keinen Einfluß auf die Struktur besitzt. Daher muß die Zunahme der Zr-Zr-Koordinationszahl bei der hochviskosen Probe 3 gegenüber Probe 1 auf den geringeren Verdünnungsgrad zurückgeführt werden.

6.6 IR-Spektrum

Um weitere Informationen über die Systeme zu erhalten, wurden zusätzlich FT-IR-Spektren aufgenommen. Abbildung 6-8 zeigt beispielhaft das MIR-Spektrum (im Bereich von 380-4900 cm^{-1}) von peptisiertem Zirkonoxid für Probe 1 in Zinkselenid (KRS-5-Fenster). Das Spektrum wird durch die Wasser-Banden dominiert; eine Zuordnung von C-O- oder Zr-O-Schwingungen ist nicht möglich (Zr-O-Schwingungen sind bei ca. 550 und 760 cm^{-1} zu erwarten).

Zr-O- und Zr-Cl-Schwingungen treten auch im FIR-Bereich auf (Zr-Cl bei ca. 330, Zr-O bei ca. 440 cm^{-1}). Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

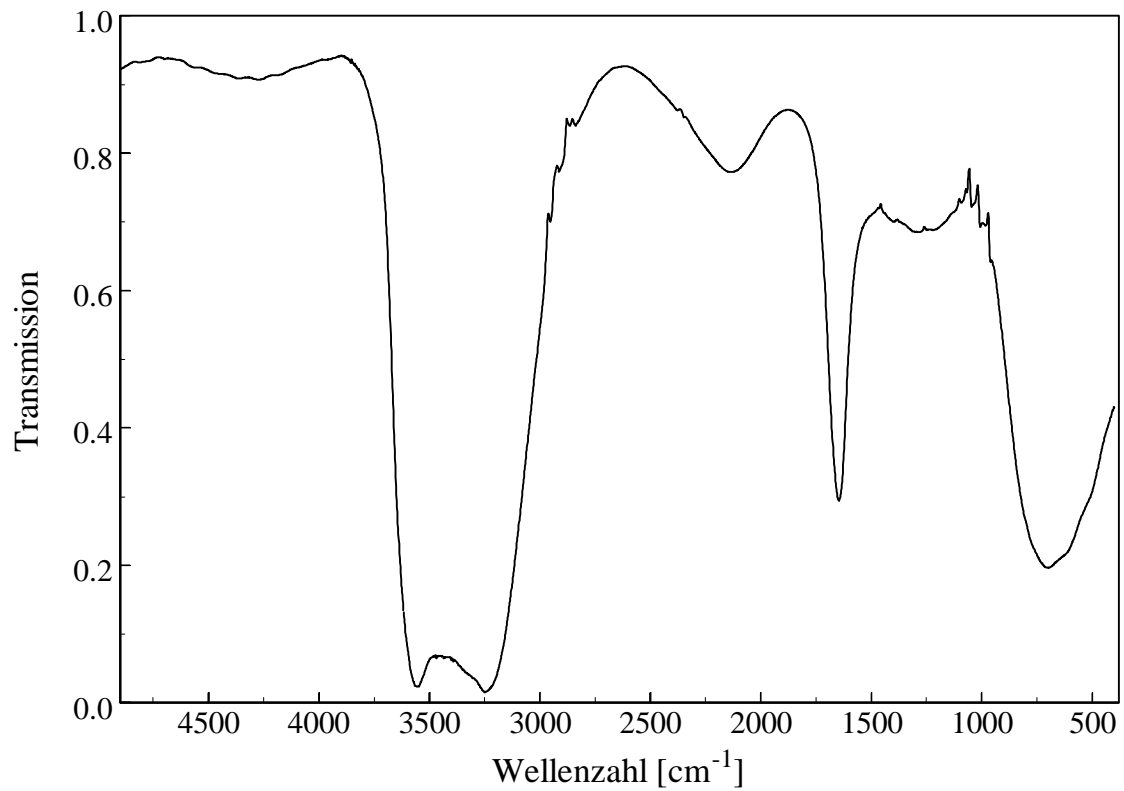


Abbildung 6-8: MIR-Spektrum von peptisiertem Zirkonoxid (Probe 1) in Zinkselenid mit Wasser als Hintergrund.

7 Zusammenfassung

Mit der EXAFS-Spektroskopie eröffnet sich die Möglichkeit, Informationen über die Struktur solcher Systeme zu erhalten, die mit konventionellen Beugungsmethoden nicht oder nur unzureichend charakterisiert werden können, insbesondere Flüssigkeiten und amorphe Feststoffe. Ihre herausragende Eigenschaft besteht darin, daß die lokale Umgebung eines bestimmten Elementes sogar in Mehrstoffsystemen mit hoher Empfindlichkeit selektiv bestimmt werden kann. Art, Anzahl und Abstand der Rückstreuer bis in maximal 5 Å Entfernung um das Absorberatom werden durch EXAFS-Messungen erhalten. Eindeutige Ergebnisse liefert die Methode jedoch nur, solange keine enge Abstandsverteilung vorliegt oder verschiedenartige Rückstreuelemente den gleichen Abstand vom Absorber besitzen; Schwierigkeiten macht die Zuordnung der Rückstreuer darüberhinaus, wenn das untersuchte System Elemente enthält, die im Periodensystem benachbart sind. Im ersten Fall stößt die Methode an ihre Grenze, im letzteren Fall kann dagegen der Vergleich mit Modellspektren Abhilfe schaffen. Wegen der Notwendigkeit, mit Synchrotronstrahlung zu arbeiten, und wegen der aufwendigen Spektrenauswertung muß die EXAFS-Spektroskopie zu den komplizierteren Untersuchungsmethoden gezählt werden, daher ist ihre Anwendung nur in solchen Fällen sinnvoll, wenn mit Beugungsmethoden keine Strukturbestimmung möglich ist.

Zur Auswertung der Spektren wird wie folgt vorgegangen: zuerst müssen die Rohdaten auf Absorptionskoeffizienten umgeformt, die Kantenlage korrigiert und die Grundabsorption subtrahiert werden. Dann wird die Feinstruktur aus der Gesamtfunktion extrahiert, indem man die Untergrundfunktion subtrahiert, und schließlich muß das so erhaltene Spektrum durch eine theoretische Funktion approximiert werden. Durch Optimierung der Anpassung erhält man die Nahordnung um das Absorberatom.

Ziel der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es, die Struktur von Vorstufen im Sol-Gel-Prozeß bei der Keramikherstellung auf Basis des Systems Bleizirkonattitanat und der Keramikfaserherstellung auf Basis von Zirkonoxid zu bestimmen; dazu wurden mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie Zirkon- und gemischte Zirkon-Titanalkoxide, gelöst im entsprechenden Alkohol, sowie in Salzsäure peptisiertes Zirkonoxid untersucht. Für

alle Alkoxide wurden oligomere Strukturen gefunden; gemischte Zirkon-Titanalkoxide bilden bevorzugt heterometallische Di- und Trimere, die reinen Zirkonalkoxide entsprechende monometallische Di- und Trimere. Die Länge der Alkylketten hat auf die Struktur keinen Einfluß.

Für das peptisierte Zirkonoxid ergab sich, daß in der salzsauren kolloidalen Lösung oxidische Strukturen bereits vorgebildet sind; es treten keine Zirkon-Chlor-Korrelationen auf. Die unterschiedlichen Koordinationszahlen für die Zirkon-Zirkon-Korrelation zeigen, daß die Größe der Kolloidteilchen abhängig von äußeren Einflüssen wie Acidität, Temperatur und Dauer des Erhitzens bei der Peptisation ist.

Die Zugabe von Polyvinylalkohol zu den Proben führte zu keiner Änderung der Nahordnung um die Zirkonatome. Somit hat die Gegenwart eines Schutzkolloids keinen Einfluß auf die Teilchenstruktur.

Für Zirkon-1-propoxid und für das peptisierte Zirkonoxid wurden zusätzlich IR-Spektren aufgenommen. In beiden Fällen erbrachte dies keine Aussagen über die Nahordnung um die Metallatome.

8 Literatur

- ¹ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science—The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990
- ² L. C. Klein (Ed.), *Sol-Gel-Technology for thin Films, Fibres, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1988
- ³ C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich (Ed.), *Better Ceramics through Chemistry*, Elsevier, New York, 1986
- ⁴ D. Peter, Dissertation, Universität Würzburg, 1993
- ⁵ U. Kolb, Dissertation, Universität Würzburg, 1995
- ⁶ N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer (Ed.), *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1984
- ⁷ J. Wang, R. Stevens, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 1421
- ⁸ C. Gerthsen, H. Kneser, H. Vogel, *Physik*, 15. Aufl., Springer, Berlin, 1986
- ⁹ H. Fricke, *Phys. Rev.* **16** (1920) 202
- ¹⁰ G. Hertz, *Z. Phys.* **3** (1920) 19
- ¹¹ R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **70** (1931) 317
- ¹² E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 3027
- ¹³ D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1204
- ¹⁴ D. E. Sayers, F. W. Lytle, E. A. Stern, *Adv. X-Ray Anal.* **13** (1970) 248
- ¹⁵ F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 4825
- ¹⁶ E. A. Stern, D. E. Sayers, F. W. Lytle, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 4835
- ¹⁷ B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, 1986
- ¹⁸ D. C. Konigsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principles, Applications and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley & Sons, New York, 1988
- ¹⁹ B. K. Teo, D. C. Joy (Ed.), *EXAFS-Spectroscopy: Techniques and Applications*, Plenum Press, New York, 1981
- ²⁰ T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *Angew. Chemie* **106** (1994) 15
- ²¹ G. D. Rieck, *Tables Relating to the Production, Wavelength and Intensities of X-Rays*, in *International Tables of X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1962

- ²² B. Walter, Fortschr. Röntgenstr. **35** (1927) 929
- ²³ B. Walter, ibidem **35** (1927) 1308
- ²⁴ J. A. Victoreen, Appl. Phys. **18** (1948) 855
- ²⁵ C. A. Ashley, S. Doniach, Phys. Rev. B **11** (1975) 1279
- ²⁶ P. A. Lee, J. B. Pendry, Phys. Rev. B **11** (1975) 2795
- ²⁷ E. A. Stern, B. A. Bunker, S. M. Heald, Phys. Rev. B **21** (1980) 5521
- ²⁸ Idem, in Literatur¹⁹
- ²⁹ Idem, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 1372
- ³⁰ J. J. Rehr, E. A. Stern, R. L. Martin, E. R. Davidson, Phys. Rev. B **17** (1978) 560
- ³¹ C. J. Powell, Surf. Sci. **44** (1974) 29
- ³² D. R. Penn, Phys. Rev. B **13** (1976) 5248
- ³³ M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Inter. Anal. **1** (1979) 2
- ³⁴ P. A. Lee, G. Beni, Phys. Rev. B **15** (1977) 2862
- ³⁵ B. K. Teo, P. A. Lee, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 2815
- ³⁶ J. J. Boland, S. E. Crane, J. D. Baldeschwieler, J. Chem. Phys. **77** (1982) 142
- ³⁷ J. J. Rehr, R. C. Albers, C. R. Natoli, E. A. Stern, Phys. Rev. B **34** (1986) 4350
- ³⁸ S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, J. Phys. C **17** (1984) 143
- ³⁹ T. S. Ertel, H. Bertagnolli, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. Sec. B **73** (1993) 769
- ⁴⁰ T. S. Ertel, Dissertation, Universität Würzburg, 1991
- ⁴¹ S. Hückmann, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1989
- ⁴² D. Peter, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1989
- ⁴³ U. Kolb, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1991
- ⁴⁴ A. Weber, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1995
- ⁴⁵ T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, Appl. Spectrosc. **46** (1992) 690
- ⁴⁶ R. W. Joyner, K. J. Martin, P. Meehan, J. Phys. C **20** (1987) 4005
- ⁴⁷ B. A. Vaartstra, J. C. Huffmann, P. S. Gradeff, K. Yunlu, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. D. Daran, S. Paraud, K. G. Caulton, Inorg. Chem. **29** (1990) 3126
- ⁴⁸ D. C. Bradley, P. Thornton, *Titan and Zirconium*, in Comprehensive Inorg. Chemistry Vol. III, S. 419 ff, Pergamon Press, 1973
- ⁴⁹ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978

- ⁵⁰ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. (1953) 2025
- ⁵¹ J. A. Ibers, Nature **197** (1963) 686
- ⁵² F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdaguer, Inorg. Chem. **27** (1988) 3166
- ⁵³ B. Friedrich, Dissertation, Universität Würzburg, 1994
- ⁵⁴ D. Peter, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, J. Sol-Gel-Science and Techn. **3** (1994) 91
- ⁵⁵ F. F. Lange, J. Mater. Sci. **17** (1982) 225; *ibid.* 235
- ⁵⁶ A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley & Sons, New York, 1984
- ⁵⁷ T. C. W. Mak, Can. J. Chem. **46** (1968) 3491
- ⁵⁸ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage, 1988
- ⁵⁹ P. Li, I.-W. Chen, J. E. Penner-Hahn, Phys. Rev. B **48** (1993) 10063; *ibid.* 10074; *ibid.* 10082
- ⁶⁰ M. H. Tuilier, J. Dexpert-Ghys, H. Dexpert, P. Lagarde, J. Sol. State Chem. **69** (1987) 153
- ⁶¹ C. Landron, D. Ruffier, B. Dubois, P. Odier, D. Bonnin, H. Dexpert, Phys. Stat. Sol. **121** (1990) 559
- ⁶² G. Antonioli, P. Lottici, I. Manzini, G. Guappi, A. Montenero, F. Paloschi, P. Parent, J. Non-cryst. Solids **177** (1994) 179
- ⁶³ E. Zschech, G. Auerswald, E. D. Klinkenberg, B. N. Novgorodov, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Rev. A **308** (1991) 255
- ⁶⁴ H. Dexpert, P. Lagarde, M. H. Tuilier, J. Dexpert-Ghys, in *EXAFS and Near Edge Structure III*, K. O. Hodgson, B. Hedman, J. E. Penner-Hahn (Ed.), Springer Verlag, Berlin, 1984, S. 439 ff.
- ⁶⁵ A. I. Goldman, E. Canova, Y. H. Kao, W. L. Roth, R. Wong, *ibidem*, S. 442
- ⁶⁶ C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney, J. Am. Ceram.Soc. **69** (1986) 272
- ⁶⁷ B. W. Veal, A. G. McKale, A. P. Paulikas, S. J. Rothman, L. J. Nowicki, Physica B **150** (1988) 234

⁶⁸ B. Schmid, Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung.