Zur kinetischen Stabilität von nanokristallinem Maghemit

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor−Ingenieurs (Dr.−Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.−Ing. Guido Torsten Schimanke
aus Düsseldorf

Berichterstatter: Prof. M. Martin
Mitberichterstatter: Prof. P.C. Schmidt
Tag der Einreichung: 5.3.2001
Tag der Prüfung: 7.5.2001

Darmstadt 2001

D 17

Diese Arbeit widme ich meinem Vater. Das Gedenken an ihn wird mir im weiteren Verlauf meines Lebens helfen und mir hoffentlich die Stärke geben, mich meinen Fehlern und Ängsten zu stellen.

Diese Arbeit wurde durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Martin im Fachbereich Chemie an der Technischen Universität Darmstadt in dem Zeitraum vom 1.2.1997 bis zum 1.11.2000.

Mein Dank gilt vielen, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Meiner Familie, Birgit, Fionn, Jarle, die oftmals zu wenig von ihrem Lebenspartner und Vater hatten und die für mich da waren.

Prof. M. Martin, der mir diese Arbeit ermöglichte und auf dessen Hilfe und Anregungen ich immer bauen konnte.

Alle im Arbeitskreis, Uli der dafür sorgte, daß das Diffraktometer immer in Schuß war, Thorsten der sich mit mir die Nächte am EXAFS−Meßstand um die Ohren gehauen hat. Und Oli, Heiko, Heike und Frank die immer eine Hilfe waren und mit denen es Spaß gemacht hat, zusammen zu arbeiten.
Für das "also bei diesem Teil der Arbeit bin ich ausgestiegen" danke ich Marvin, Michaela und Olaf.

Prof. H. Hahn und Uli möchte ich danken für die Möglichkeit zur Nutzung der IGC und die Hilfe.
Prof. H. Fueß für die Möglichkeit die TEM−Bilder zu erstellen und Vero für die Hilfe dabei.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung....1

2 Das System Eisen−Sauerstoff....5

3 Darstellung der Nanokristalle....11

4 Charakterisierung....15

4.1 Messmethoden zur Charakterisierung....15

4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD)....15
4.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)....17
4.1.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)....18

4.2 Messungen und Ergebnisse....21

4.2.1 XRPD....21
4.2.2 TEM....25
4.2.3 XAS....28

5 Die Phasenumwandlung....39

5.0.1 Versetzungen....39

5.1 Modell der Phasenumwandlung....41

5.1.1 Strukturbeziehungen....41
5.1.2 Energetische Betrachtung....46

5.2 Kinetische Messungen....48

5.2.1 Messaufbau....48
5.2.2 XRPD−Messungen....49
5.2.3 Auswertung der Kinetik....52
5.2.4 Fehlerbetrachtung....60

5.3 Funktionsweise des c++ Programms....61

5.4 Vergleich Modell−Messung....64

6 Zusammenfassung....67

7 Literaturverzeichnis....71

8 Anhang....77

8.1 Verwendete Symbole....77

8.2 Kristallographische Daten....79

8.3 Kristallitgrößen....80

8.4 EXAFS−Daten....81

8.5 Kinetische Daten....82

8.6 c++ Programm (reaktion)....85

8.6.1 Headerdatei (Deklaration der Klasse "Schicht")....85
8.6.2 Definition und Implimetierung der Klasse "Schicht"....86
8.6.3 Hauptprogramm....89

1 Einleitung

"Papa, was machst d'nn da ?" −− Dies ist die 91−seitige Antwort und ich hoffe, daß Sie sie besser verstehen werden als meine beiden Kinder.

Die Physik und Chemie der kleinen Dimensionen bietet immer noch einige Überra−schungen und Ungeklärtheiten. Viele Eigenschaften von Stoffen ändern sich, wenn die Teilchen immer kleiner werden, und man in einen Bereich von einigen Nanometern kommt. Nanokristalle, die in dieser Arbeit betrachtet werden, bestehen aus 10^3 bis 10^6 Elementarzellen. Dieses sind bei einem Würfel 10 − 100 Elementarzellen in jede Dimension, was eine durchaus überschaubare Zahl ist, und so einige Auswirkungen auf die Eigenschaften dieser Materialien hat. Durch die große Oberfläche ändert sich beispielsweise die katalytische Aktivität. Defekte wie Versetzungen haben nur eine kurze Strecke um wieder zu "verheilen", und sind somit Nanokristalle fast immer frei von mehrdimensionalen Defekten. Aber selbst die thermodynamisch zwingenden Punktdefekte treten in den wenigsten Nanokristallen auf, statistisch bedingt durch ihre kleine Dimension.

Betrachtet man die elektronischen Eigenschaften, muß man beachten, daß die Theorie der elektronischen Bänder von unendlich ausgedehnten Kristallen ausgeht. Da dies in nanokristallinen Halbleitern nicht gegeben ist, ändert sich ihre Bandstruktur. Liegt die Bandlücke im Energiebereich des sichtbaren Lichts, kann man somit sehr schön eine Farbänderung mit abnehmender Kristallitgröße sehen [1,2].

Weitere Unterschiede zwischen mikrokristallinen und nanokristallinen Materialien zeigen sich mit dem Superparamagnetismus [1,3], der Duktilität von nanokristallinen Keramiken [1,4] oder der Stabilisierung metastabiler Phasen [5,6,7], wobei diese Liste nicht vollständig ist.

Wie sieht es mit den Erkenntnissen in der nanokristallinen Welt der Eisenoxide aus ?
Hier gibt es schon einige Untersuchungen, vor allem über den metastabilen Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$), der hauptsächlich auf magnetischen Speicherträgern eingesetzt wird. Die magnetischen Eigenschaften ändern sich mit der Kristallitgröße, und bei Kristalliten kleiner als ≈ 8 nm wird superparamagnetisches Verhalten beobachtet. Des weiteren wurde auch die Phasenumwandlung des Maghemits zum thermodynamisch stabilen Hämatit ($\alpha-Fe_2O_3$) untersucht. Dabei wurde meist eine Umwandlungstemperatur bestimmt, [8−15], z.B. über DTA−Messungen, was jedoch für eine metastabile Modifikation nur bedingt sinnvoll ist. Selbst bei Raumtemperatur kommt es zu einer Phasenumwandlung, wenn auch sehr langsam mit einer Halbwertszeit von ca. 10^{16} Jahren beim Maghemit (aus Werten dieser Arbeit extrapoliert). Die Beschleunigung der Reaktion mit der Erhöhung der Temperatur ist jedoch fließend, womit keine festlegbare Umwandlungstemperatur existiert. Dies kann ein Grund dafür sein, daß die in der Literatur ermittelten Werte in einem weiten Bereich zwischen 370°C und 565°C liegen, da immer Temperaturrampen gefahren wurden. Wird die Temperatur schnell erhöht, wird eine höhere "Umwandlungstemperatur" gemessen, und der gleiche Effekt stellt sich bei weniger empfindlichen Meßgeräten ein.
Es hat sich aber bei diesen Messungen ein interessanter Aspekt ergeben, der in dieser Arbeit genauer untersucht und erklärt werden soll. Es zeigte sich, daß die Umwandlung mit abnehmender Kristallitgröße bei niedrigeren Temperaturen meßbar ist. Die kinetischen Hemmnisse, die verhindern, daß sich der Maghemit in den stabilen Hämatit umwandelt, werden also durch eine Verkleinerung der Kristallite abgebaut. Eine fundierte Erklärung fehlt bisher. Es wird damit argumentiert, daß durch die große Oberfläche die freie Enthalpie des Systems erhöht ist, und deshalb die Reaktion schneller vonstatten geht. Diese vage Beschreibung soll hier mit einem Modell quantifiziert werden, und damit eine mögliche Erklärung für diese Änderung der kinetischen Stabilität des Maghemits geben werden.
Die Messungen der "Umwandlungstemperatur" sind, wie erwähnt, für quantitative Aussagen nicht brauchbar. Eine sinnvolle Größe, die Messungen bei verschiedener Kristallitgröße vergleichbar macht, ist die Aktivierungsenergie für die Phasenum−wandlung. Sie kann aus kinetischen Messungen bei unterschiedlicher Temperatur erhalten werden. Es sind nur zwei Arbeiten [16,17] zur Kinetik der Phasenum−

wandlung des Maghemits zum Hämatit bekannt, die jedoch keine Größenabhängigkeit untersucht haben. So werden in dieser Arbeit in situ Messungen zur Phasenumwandlungskinetik mit verschiedenen Ausgangskristallitgrößen der Maghemitkristalle durchgeführt.

Zum besseren Verständnis der Arbeit soll das Systems Eisen−Sauerstoff kurz vorgestellt werden und dann erläutert werden, wie nanokristalliner Maghemit in unterschiedlicher Kristallitgröße mit der Inertgaskondensation dargestellt wurde. Es folgen dann die beiden Hauptteile der Arbeit. Im ersten Teil (Kapitel 4) werden die Nanokristalle umfassend charakterisiert, um so etwas über den Aufbau der Nanokristalle zu erfahren, und damit die Basis für den weiteren Teil der Arbeit zu liefern. Dazu soll geklärt werden, ob und welche Unterschiede zwischen nanokristallinem und mikrokristallinem Material bestehen. Möglich ist eine Änderung der kristallinen Fernordnung durch eine Änderung der Gitterparameter, entweder in ganzen Kristallit oder in einem Bereich nahe der Oberfläche. Des weiteren könnte die Nahordnung durch eine höhere thermische Beweglichkeit der Ionen, eine größere Anzahl Fehlstellen oder durch lokale Verzerrungen gestört sein. Als Untersuchungsmethoden dienen die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD), die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES und EXAFS) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Der zweite Teil (Kapitel 5) beschäftigt sich mit der Phasenumwandlung des Maghemits zum Hämatit. Dabei wird ein Modell vorgestellt, welches die energetischen und geometrischen Aspekte der Phasenumwandlung berücksichtigt, um damit die Kristallitgrößenabhängigkeit der Reaktion zu erklären. Da das Modell mit den in der Literatur vorhandenen Daten nicht überprüft werden kann, sind eigene kinetische Messungen durchgeführt worden. Als Methode diente die in situ Röntgenpulverdiffraktometrie. Aus der Auswertung der Kinetik bei verschiedenen Temperaturen ist es möglich, die Aktivierungsenergie für die Phasenumwandlung zu ermitteln, welche eine quantitative Aussage über die kinetische Stabilität des Maghemits ermöglicht.

2 Das System Eisen−Sauerstoff

Als Grundlage soll hier kurz das System Eisen−Sauerstoff [18,19] vorgestellt werden. Im Phasendiagramm (Abb. 1) erkennt man, daß drei thermodynamisch stabile Eisen−oxide bekannt sind. Dabei handelt es sich mit steigendem Oxidationsgrad um Wüstit (FeO), Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (α−Fe_2O_3). In das Phasendiagramm sind zusätzlich Sauerstoffisobaren eingezeichnet, da das Molverhältnis zwischen Eisen und Sauerstoff nicht durch Einwaage erzeugt wird, sondern durch das Einstellen des Sauerstoffpartialdruckes. Heizt man ein Eisenoxid bei einem vorgegebenen Sauer−stoffpartialdruck auf, so wird das Phasendiagramm entlang der entsprechenden Isobaren durchlaufen. Die kristallographischen Daten zu den Eisenoxiden stehen in den Tabellen 2.1 und 8.1.

Eine weitere, metastabile Modifikation des Fe_2O_3 ist der Maghemit (γ−Fe_2O_3). Die Besonderheit des Maghemits liegt darin, daß er strukturell den beiden ersten Oxiden mehr ähnelt, als der Hämatit. Der Zusammenhang zwischen dem Wüstit, dem Magnetit und dem Maghemit besteht darin, daß bei ihnen die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden.

Im Wüstit erfolgt die Verteilung des zweiwertigen Eisens entsprechend der NaCl−Struktur auf die Oktaederlücken, wodurch es zur Ausbildung einer kubisch dichtesten Packung kommt. Im Wüstit liegen Eisen und Sauerstoff nicht im stöchiometrischen Verhältnis vor. Im Phasendiagramm ist zu erkennen, daß immer ein Eisenunterschuß von mindestens 5 Prozent vorliegt. Damit die Ladungsbilanz wieder ausgeglichen wird, werden im Wüstit für eine Eisenleerstelle zwei Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert.

Der Magnetit kristallisiert in der Spinellstruktur. Die Eisenionen besetzen die Hälfte der vorhandenen Oktaederlücken und ein Achtel der vorhandenen Tetraederlücken. Die Aufteilung der zwei− und dreiwertigen Ionen erfolgt entsprechend einem inversen Spinell. Das heißt, daß die eine Hälfte der dreiwertigen Eisenionen die Tetraederlücken besetzt und die andere Hälfte, zusammen mit den zweiwertigen Ionen, die Oktaederlücken besetzt [19]. Bei höheren Temperaturen verteilen sich die zwei− und dreiwertigen Eisenionen statistisch auf die strukturell möglichen Tetraeder− und Oktaederplätze.

Der Maghemit leitet sich von dieser Struktur ab, mit dem Unterschied, daß nur dreiwertiges Eisen existiert und zum Ladungsausgleich Leerstellen auf den Oktaederplätzen entstehen. Die Eisenleerstellen können sich je nach Darstellungsbedingungen auf zwei verschiedene Weisen anordnen [19−22]. Einerseits erfolgt eine statistische Leerstellenverteilung, wobei die kubische Raumgruppe erhalten bleibt, oder andererseits führt eine regelmäßige Anordnung der Leerstellen dazu, daß die Elementarzelle in eine Raumrichtung verdreifacht werden muß, um den Maghemit zu beschreiben. Es entsteht somit eine tetragonale Struktur.
Verkompliziert werden die strukturellen Aspekte des Maghemits zusätzlich dadurch, daß bisher zwei kubische Raumgruppen gefunden wurden, in denen der Maghemit kristallisiert. In der höher symmetrischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ befindet sich der Sauerstoff auf nur einer Punktlage, wohingegen der Sauerstoff in der nieder symmetrischen Raumgruppe $P4_332$ auf zwei Punktlagen zu finden ist. Aus der zweiten leitet sich die tetragonale Raumgruppe $P4_32_12$ ab, in welcher der tetragonale Maghemit mit der Überstruktur kristallisiert. In welcher Struktur der Maghemit kristallisiert, hängt von der Präparationsmethode ab, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, daß der Maghemit eine metastabile Modifikation ist.

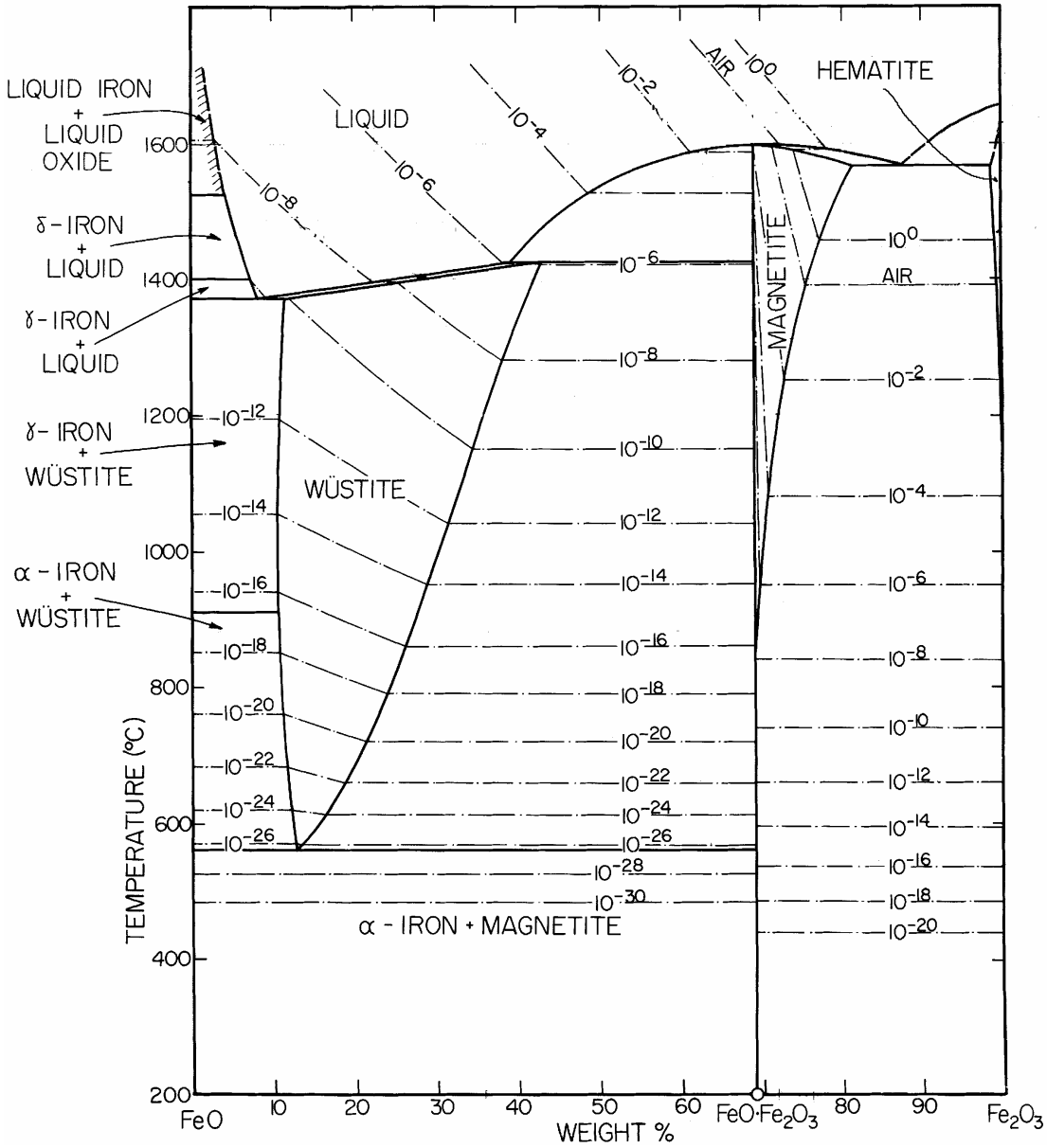

Abb. 1: Phasendiagramm Eisen−Sauerstoff mit Sauerstoffisobaren [23]

Der Hämatit kristallisiert im Gegensatz zu den anderen drei Phasen mit einer hexagonal dichtesten Sauerstoffpackung in der Korundstruktur, bei der das Eisen die in dieser Struktur vorhandenen Oktaederplätze besetzt. Durch die unterschiedliche Sauerstoffpackung läßt es sich erklären, daß bei vorsichtiger Oxidation von Magnetit nicht der thermodynamisch stabile Hämatit entsteht, sondern der Maghemit. Bei Temperaturen unterhalb von 300°C ist thermische Energie nicht ausreichend, um das Sauerstoffgitter umzulagern.

	Wüstit	***Magnetit***	***Maghemit***	***Hämatit***
Struktur	NaCl	Spinell	Defekt−Spinell	Korund
Raumgruppe	Fm3m	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$ #	R−3m
a / nm	0,4302	0,8396	0,835	0,5034
c / nm	−	−	(3·a #)	1,3753
Molvolumina / $cm^3\ mol^{-1}$	47,946	44,552	32,835	30,291
Fe1 x y z	0 0 0	0,125 0,125 0,125	0,125 0,125 0,125	0 0 0,3553
Fe2 x y z	−	0,5 0,5 0,5	0,5 0,5 0,5	−
O x y z	0,5 0,5 0,5	0,25468 0,25468 0,25468	0,25468 0,25468 0,25468	0,3059 0 0,25

Tabelle 2.1: Strukturdaten der Eisenoxide

Daten für die tetragonale Struktur und die kubische Raumgruppe $P4_332$ sind im Anhang.

3 Darstellung der Nanokristalle

Zur Darstellung der Nanokristalle wurde die Inertgaskondensation (IGC) genutzt [24−26]. Weitere Methoden zur Darstellung von Nanokristallen beruhen auf kontrollierten Fällungen in Lösungsmitteln, oder thermischer Zersetzung von Precursern, z.B. Carbonyl−Komplexen. Die IGC hat den Vorteil, daß sie sowohl auf Lösungsmittel, als auch auf Precurser verzichtet und so eine Verunreinigung leichter verhindert werden kann. Als Ausgangsmaterial für die IGC kann das Material gewählt werden, welches nanokristallin dargestellt werden soll oder im Falle von Oxiden das Metall, welches in situ oxidiert wird. Zur Darstellung von nanokristallinem Eisenoxid wurden in dieser Arbeit elementares Eisen (Aldrich 99,995%) und Sauerstoff (Linde 99,999%) eingesetzt.

Das Prinzip der IGC soll hier kurz am Beispiel von Eisenoxiden erläutert werden. Das Eisen wird in einer inerten Atmosphäre bei niedrigem Druck, hier Helium bei 4 −7 mbar, verdampft (Abb. 2). Der sich über dem aufgeschmolzenen Eisen bildende Eisendampf wird durch Stöße mit dem Atmosphärengas abgekühlt. Der Dampf ist nun sehr stark übersättigt, und es kommt zur homogenen Keimbildung von festem Eisen. Es bildet sich eine Wachstumszone aus, in der sich die Keime sowohl durch Zusammenlagern mehrerer Keime, als auch durch Aufwachsen weiter vergrößern. Dieses Wachstum wird unterbrochen, indem die Kristallite durch Konvektion des inerten Gases in der Kammer aus der Wachstumszone entfernt werden.

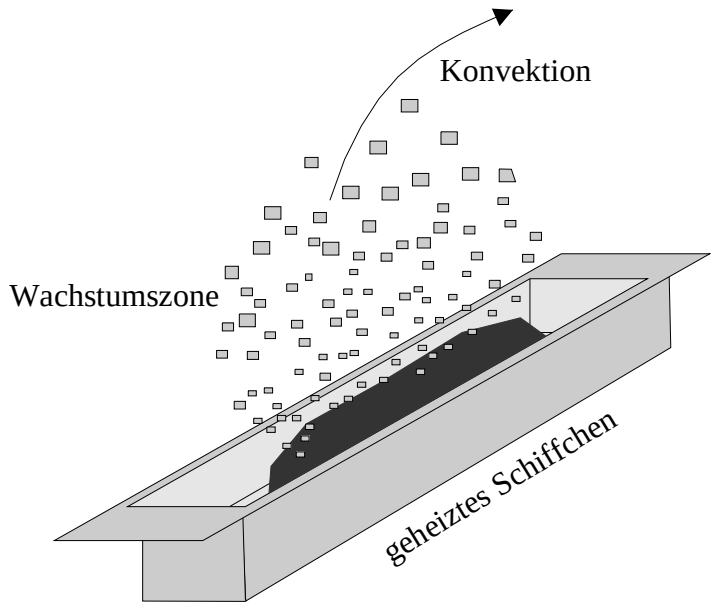

Abb. 2: Prinzip der Inert Gas Kondensation

Die Größe der sich bildenden Nanokristalle kann durch Wechsel des Inertgases, Änderung des Gasdruckes und durch Änderung der Heizleistung variiert werden. Da in der Wachstumszone die Übersättigung sehr groß ist, führt eine Steigerung der Übersättigung dazu, daß die Nanokristalle größer werden, da mehr Material zum Wachstum zur Verfügung steht. Dies kann man durch eine Erhöhung des Druckes, der Verwendung eines schwereren Gases, z.B. Argon, oder durch Erhöhung des Eisendampfdruckes durch eine höhere Heiztemperatur erreichen.

Der Aufbau der IGC−Kammer ist in Abb. 3 dargestellt. Das Eisen wird in einem Al_2O_3−Einsatz aufgeschmolzen. Beheizt wird der Einsatz durch ein Molybdän−Schiffchen, welches sich durch Stromdurchfluß aufheizt. Dazu wird es an zwei wassergekühlten Kupferelektroden befestigt. Die elektrische Spannung, die über dem Schiffchen abfällt, wird solange erhöht, bis das Eisen aufschmilzt (1535°C). Da die Temperatur des Schiffchens nicht direkt gemessen werden kann, mißt man die Spannung. Es wird dabei die Spannung eingestellt, bei der zu erkennen ist, daß die Bildung der Nanokristalle einsetzt, was an einer dunklen Verfärbung der Kühlplatte zu erkennen ist. Da sich der elektrische Widerstand von Versuch zu Versuch durch unterschiedlichen Kontakt und Materialvariation des Mo−Schiffchens leicht ändert, muß jedes Mal eine andere Spannung angelegt werden. Hier waren es Spannungen zwischen 2,1 V und 2,4 V.
Mit Hilfe einer Turbopumpe kann ein Ultrahochvakuum (UHV) erzeugt werden, und dann die benötigte Atmosphäre durch den Gaseinlaß eingestellt werden. Die benötigte

Konvektion in der Kammer wird durch eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Platte erzeugt, auf der sich das nanokristalline Eisen abscheidet. Ist die vorgelegte Menge Eisen im Al_2O_3−Einsatz verdampft, kann durch eine Nachfüllschleuse weiteres Eisen aufgefüllt werden, ohne daß Luft in die Kammer eindringt.

Da Eisen mit fast allen Metallen niedriger schmelzende Legierungen bildet, ist das Aufschmelzen direkt in einem Metall−Tiegel nicht möglich. Dies stellt auch ein Problem bei der Herstellung von nanokristallinem Eisen dar. Im Laufe der Zeit bilden sich auf dem kühleren Rand des Al_2O_3−Einsatzes Eisentropfen, welche in das Mo−Schiffchen tropfen können. Die dabei entstehende Legierung schmilzt auf, der Heiz−strom wird damit unterbrochen, und somit die Verdampfung des Eisens beendet.

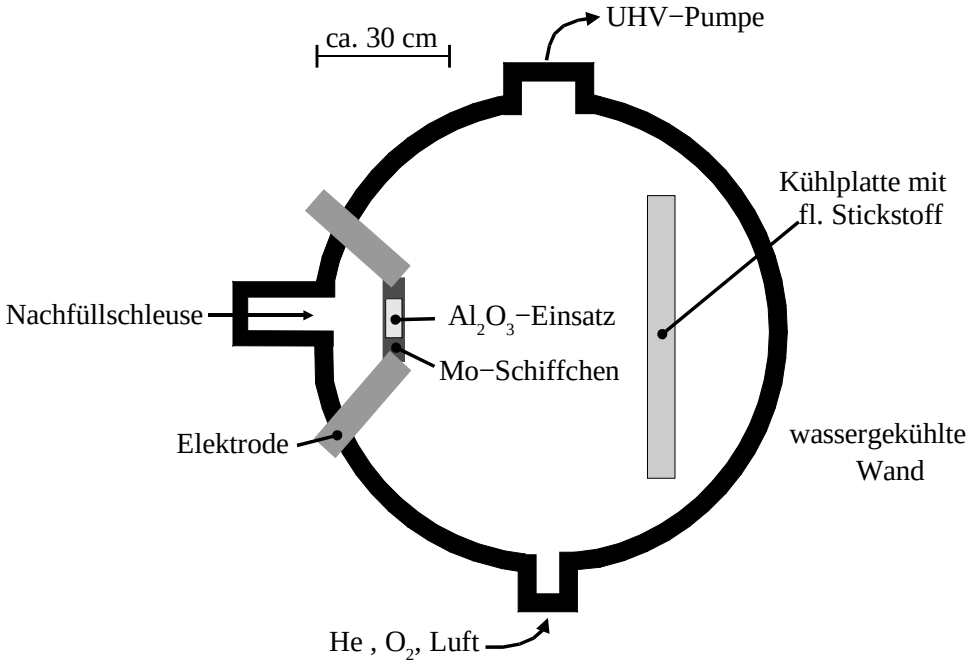

Abb. 3: Aufbau der IGC−Kammer

Ist das Mo−Schiffchen durchgebrannt, wird die Kammer wieder evakuiert, und das nanokristalline Eisenoxid kann durch vorsichtigen Einlaß von Sauerstoff erzeugt werden. Damit die Reaktion möglichst vollständig abläuft, werden die Nanokristalle in der Kammer unter Sauerstoff über Nacht belassen. Die Kammer selbst wird von außen auf ca. 90°C geheizt. Danach wird das hergestellte Pulver entnommen. Je nachdem, wann das Mo−Schiffchen durchschmilzt, können zwischen 300 mg und 3 g nanokristallines Eisenoxid hergestellt werden.

Es wurden insgesamt 11 Proben hergestellt, die im folgenden durchnumeriert sind. Als Kennzeichnung, daß die Probenentnahme von der Kühlplatte oder von der Wand der Kammer erfolgte, dienen die Buchstaben "P" oder "W" (z.B. 4P).

4 Charakterisierung

Abhängig von den Herstellungsbedingungen können die entsprechenden Proben aus mehreren Phasen bestehen, sowie unterschiedliche Kristallitgrößen aufweisen. Es muß somit eine Charakterisierung der vorhandenen Phasen und deren Kristallitgrößen vorgenommen werden.

4.1 Messmethoden zur Charakterisierung

Als Messmethoden eignen sich zur Phasenbestimmung die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS). Zur Kristallitgrößenbestimmung wurden die XRPD und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genutzt.

4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD)

Die XRPD (x−ray powder diffraction) beruht auf der Beugung der Röntgenstrahlen an dem regelmäßigem Kristallgitter der zu untersuchenden Pulver. Die Röntgenstrahlen werden in unterschiedlicher Tiefe an den, aus den Atomen gebildeten, Netzeben reflektiert. Nur wenn die Weglängendifferenz zwischen den in unterschiedlicher Tiefe reflektierten Röntgenstrahlen ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz (Abb. 4). Die Bragg Beziehung (Gl. 4.1) beschreibt dieses Verhalten.

$$2 \cdot d_{\mathrm{hkl}} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \qquad 4.1$$

Schon bei einer Abweichung des Einfallswinkels von wenigen hundertstel Grad überwiegt die destruktive Interferenz der vielen reflektierten Röntgenstrahlen. Die Auftragung der winkelabhängig aufgenommen Intensität wird Diffraktogramm genannt (z.B. Abb. 7).

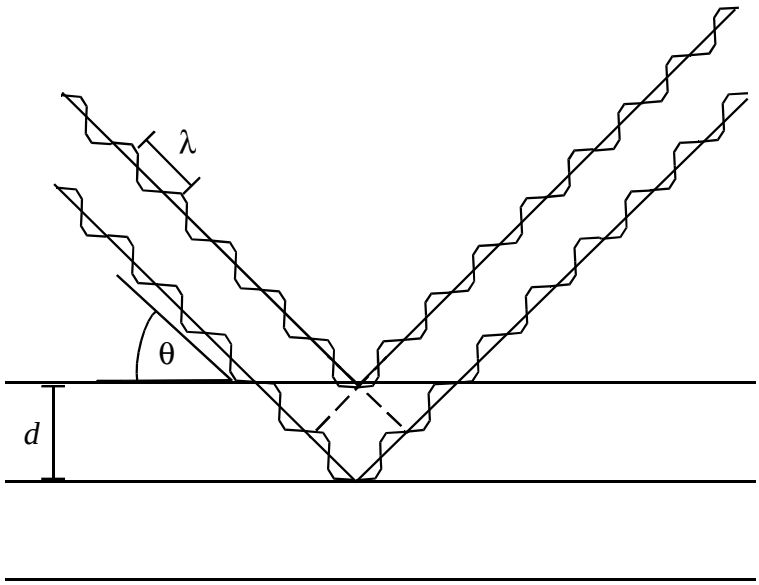

Abb. 4: Bragg Bedingung

Der Abstand *d* (Abb. 4) der einzelnen Netzebenen ist spezifisch für eine kristalline Substanz, womit ein Diffraktogramm zur Phasenidentifizierung herangezogen werden kann. Dazu wird es mit Diffraktogrammen von bekannten Verbindungen aus Daten−banken verglichen. Mit den Abständen läßt sich auch die Größe der Elementarzelle errechnen und somit ist erkennbar, ob die nanokristallinen Proben eine Änderung in der röntgenographischen Dichte zeigen. Diese Dichte berücksichtigt nur das Innere der Kristallite und sagt nichts über die Gesamtdichte der Probe mit den Poren und den amorphen Anteilen aus.

Eine Besonderheit bei nanokristallinen Materialen sind die breiten Reflexe in den Diffraktogrammen. Solch eine Verbreiterung der Reflexe entsteht dadurch, daß auch einige zehntel Grad neben einem Reflex die Auslöschung der Röntgenstrahlen nicht vollständig ist. Dies kommt dadurch, daß nicht genug Netzebenen vorhanden sind, um die Auslöschung zu erreichen. Es ist somit möglich, durch die Breite der Reflexe auf den Durchmesser der Kristallite zu schließen. Haben die Kristallite keine kugel−ähnliche Form, sondern die Form von Stäbchen oder Scheiben, muß darauf geachtet werden, wie die Röntgenstrahlen auf die Probe fallen, da die Kristallite dann meist eine Textur ausbilden.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit der Verbreiterung der Reflexe. Steht der Kris−

tallit unter mechanischer Spannung, ist der Netzebenenabstand nicht mehr im gesamten Kristall gleich. Somit gilt die Bragg−Beziehung nicht mehr streng, und es kommt zu einer Verbreiterung der Reflexe.

Es gibt nun mehrere Modelle, um aus der Verbreiterung β der Reflexe die Information über die Größe und den Streß (mechanische Spannungen) der Kristallite zu ermitteln. Sind die Kristallite nahezu streßfrei, so kann zur Größenanalyse die Scherrerformel (Gl. 4.2) genutzt werden [27].

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \qquad 4.2$$

K ist die Scherrer−Konstante mit einem Wert nahe 1, die von der Kristallitform und der Kristallstruktur abhängt. *L* ist die Dicke der durchstrahlten Kristallite. Sind die Kristallite größer als 1 µm, so ist die Verbreiterung durch die Kristallitgröße nicht mehr relevant.

Tritt die Verbreiterung der Reflexe ausschließlich durch mechanische Verspannungen auf, so kann mit Hilfe der Wilson−Beziehung (Gl. 4.3) die mittlere Verzerrung *e* (engl. mean strain) ermittelt werden.

$$\beta = 4 \cdot e \cdot \tan\theta \qquad 4.3$$

Die Williamson−Hall−Beziehung (Gl. 4.4) zieht beide Reflex−Verbreiterungen in Betracht, benötigt aber qualitativ hochwertige Diffraktogramme, um beide Effekt zu trennen.

$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{K \cdot \lambda}{L} + \frac{16 \cdot e^2 \cdot \sin^2\theta}{\beta \cdot \cos\theta} \qquad 4.4$$

Da die Kristallite im Rahmen dieser Arbeit immer kleiner 1 µm sind, tritt auch immer eine Verbreiterung der Reflexe durch die kleine Kristallitgröße auf, womit die Wilson−Beziehung für diese Arbeit nicht relevant ist.

4.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop funktioniert im Prinzip wie ein normales optisches Mikroskop. Die Rolle des "Lichtes" nehmen hierbei beschleunigte Elektronen ein, und als "Linsen" fungieren magnetische und elektrische Felder. Es wird somit ausgenutzt, daß sich Elektronen wie Wellen verhalten können. Durch die kurze Wellenlänge der beschleunigten Elektronen ist es möglich, auch Objekte in Nanometergröße darzustellen. An den abgebildeten Nanokristallen kann man nun die Größe direkt messen, da die Vergrößerung bekannt ist.

Da die Wellenlänge des Elektronenstrahls in dem Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlen liegt, wird der Elektronenstrahl an dem atomaren Gitter gebeugt. Es ergibt sich die Möglichkeit Beugungsaufnahmen durchzuführen, und somit die aus der XRPD ermittelten Netzebenenabstände zu überprüfen.

4.1.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die XAS (x−ray absorption spectroscopy) beruht darauf, daß Röntgenstrahlen Elektronen aus den kernnahen Schalen herausschlagen. Ab einer elementspezifischen Wellenlänge haben die Röntgenquanten genügend Energie, um ein Elektron aus den inneren Schalen auf ein Valenzorbital, oder in das Kontinuum zu heben, welches sich dann als Photoelektron durch das Material bewegt. Im Spektrum wird dies als Absorptionskante sichtbar. Die Röntgenabsorption folgt dem Lambert−Beer−Gesetz (4.5), welches hier massenabhängig mit der Dichte ρ anstelle der sonst üblichen Konzentration geschrieben ist.

$$\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = -\mu(\lambda) \cdot \rho \cdot x \qquad 4.5$$

Der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ setzt sich aus den elementspezifischen Absorptionskoeffizienten $\mu_i(\lambda)$ der in der Probe vorhandenen Elemente und deren Massenanteilen f_i zusammen (4.6).

$$\mu(\lambda) = \sum_i f_i \cdot \mu_i(\lambda) \qquad 4.6$$

Wenn sich die Elektronendichte am Zentralatom durch Oxidation verringert, sind die verbleibenden Elektronen durch die stärkere Coulomb−Wechselwirkung fester an den Kern gebunden, und es wird eine höhere Energie benötigt, um ein Elektron zu entfernen. Die Absorptionskante verschiebt sich dementsprechend zu niedrigeren Wellenlängen. Somit ist es möglich, den Oxidationszustand eines Elements im Material zu bestimmen, was mit den vorher genannten Methoden nicht möglich ist.

Strukturelle Informationen erhält man durch das herausgeschlagene Photoelektron. Dieses Elektron wird als Welle betrachtet, die an benachbarten Atomen zurückgestreut wird. Die ausgehende Elektronenwelle und die rückgestreute Elektronenwelle können, abhängig vom Abstand Absorber−Rückstreuer und der Energie des Elektrons (Wellenlänge der Elektronenwelle), konstruktiv oder destruktiv interferieren (Abb. 5). Es ergeben sich somit unterschiedliche Elektronenzustände, die eine unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Der Absorptionskurve wird nach der Kante eine Oszillation aufgeprägt (Abb. 6). "Die Röntgenstrahlung sieht folglich schon das zurückgestreute Photoelektron, während es gerade von ihr selbst erzeugt wird."

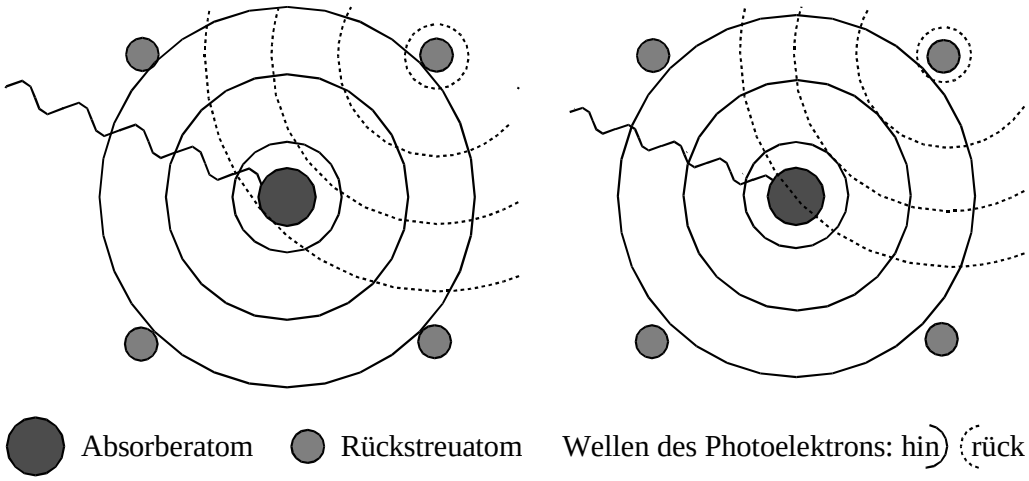

Abb. 5: Interferenzen bei unterschiedlichen Wellenlängen der Röntgenstrahlen (es wird nur eine der vier Rückstreuwellen gezeigt)

Die Oszillation liefert Informationen über die Umgebung des Absorberatoms und beschreibt die Nahordnung eines Systems, im Gegensatz zu der Röntgenbeugung, die die Fernordnung beschreibt. Die Untersuchung ist dabei elementspezifisch, da die Absorptionskante für alle Elemente bei unterschiedlichen Energien liegt.

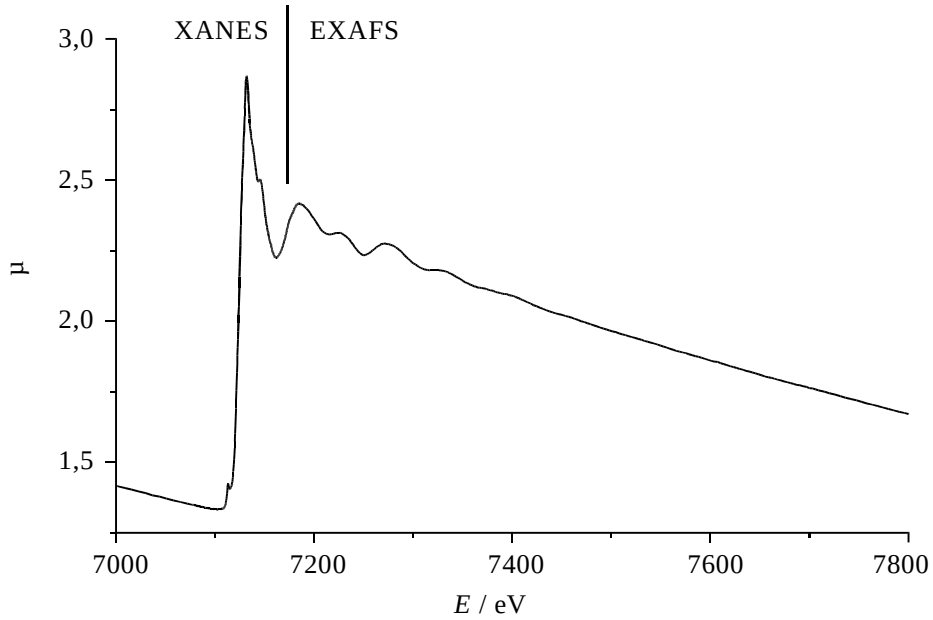

Abb. 6: Unterscheidung XANES zu EXAFS in einem XAS−Spektrum

Im Spektrum wird zwischen einem kantennahen Bereich (XANES, x−ray absorption near edge structure) bis ca. 50 eV nach der Absorptionskante, sowie einem kanten−fernen Bereich (EXAFS, extended x−ray absorption fine structure) ab 50 eV (Abb. 6) unterschieden. Da die Photoelektronen im XANES−Bereich nur eine sehr geringe

kinetische Energie besitzen, ist die Wechselwirkung mit der Umgebung sehr stark und nur schwer zu beschreiben. Die höher energetischen Photoelektronen können mit einfacheren Theorien beschrieben werden, und so wird im weiteren nur die EXAFS betrachtet.

Um die Oszillation hinter der Kante auswerten zu können, muß sie aus dem Spektrum extrahiert werden. Dazu wird der Untergrund abgezogen, und um die Spektren verschiedener Proben vergleichen zu können, werden die Spektren auf einen Kantenhub von 1 normiert. Man erhält somit die Oszillation (z.B. Abb. 13), die durch die rückgestreute Elektronenwelle erzeugt wird. Zur Vereinfachung einer späteren Fouriertransformierung (und zum Ärgern von Nichtphysikern) wird diese Oszillation $\mu(E)$ in Abhängigkeit von der Energie in den reziproken Raum als eine Abhängigkeit von dem Wellenvektor k transformiert (4.7), wobei E_0 die Energie der Kante ist.

$$k=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_0)} \quad \text{mit} \quad \lambda=\frac{2\pi}{k} \qquad 4.7$$

Die Oszillation $\chi(k)$ kann mit der EXAFS−Gleichung (Gl. 4.8) beschrieben werden. Dabei wird angenommen, daß sie als eine Summe aus dem Einfluß aller möglichen einzelnen Streupfade beschrieben werden kann [28,29].

$$\chi(k)=\sum_j N_j S_j(k) F_j(k) \mathrm{e}^{-2\sigma_j^2 k^2} \mathrm{e}^{-2r_j/\lambda_j(k)} \frac{\sin(2kr_j+\phi_{ij}(k))}{kr_j^2} \qquad 4.8$$

Dabei ist N_j die Multiplizität des Streupfades, $S_j(k)$ ein Amplitudenreduktionsfaktor, $F_j(k)$ die Rückstreuamplitude, σ_i der Debye−Waller−Faktor, der die thermische und statistische Unordnung beschreibt, λ_j ist die freie Weglänge für die Rückstreuelektronen, welche eine Amplitudenverringerung durch inelastische Streuung bewirkt, und ϕ_{ij} ist die Phasenverschiebung an den Streuzentren. Als kristallographische Parameter befinden sich die Koordinationszahl N_j , der Abstand r_j und der Debye−Waller−Faktor σ_i dieser Koordinationsschale in der Gleichung. Die Parameter $S_j(k)$, $F_j(k)$, λ_j und ϕ_{ij} müssen mit Hilfe von theoretischen Modellen oder mit Hilfe von Referenzverbindungen ermittelt werden.

Die Summation erfolgt nicht nur über alle möglichen Streupfade an einem Absorberatom, sondern auch über alle vorhandenen Absorberatome in der Probe. Die EXAFS liefert somit Informationen über die mittlere lokale Umgebung bis zu einer Entfernung von Absorberatom von ca. 6 Å. Daß nur die mittlere lokale Umgebung gesehen wird, ist vor allem wichtig, wenn sich die Umgebung der Absorberatome unterscheidet, z.B. mehrphasige Gemische, amorphe Materialien oder unterschiedliche kristallographische Positionen.

Der Vorteil der Umrechnung in den k−Raum ergibt sich nun, wenn man die Fourier−transformierte berechnet. Dann erkennt man die einzelnen Koordinationsschalen als Peak in der Darstellung FT($\chi(k)$) gegen R (z.B. Abb. 14). Den Abstand r_j kann man leider nicht direkt aus dem Diagramm ablesen, da durch die Phasenverschiebung der reale Abstand r_j nicht direkt mit R aus der Fouriertransformierten korreliert ist.

4.2 Messungen und Ergebnisse

4.2.1 XRPD

Die Messungen wurden an einem STOE Stadi−P Diffraktometer in θ−θ Geometrie durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Co−Röhre mit den Wellenlängen $K_{\alpha 1}$=1,788965 Å und $K_{\alpha 2}$=1,792850 Å. Als Detektor fungierte ein linearer positions−sensitiver Detektor (PSD) mit einem 2θ Messbereich von ca. 6°. Zur Filterung der K_{β}−Strahlung diente ein Eisenfilter der Dicke 12,5 µm. Die Auswertung der Diffrak−togramme erfolgte mit der zugehörigen Software $WinX^{POW}$ [30] und der JCPDS Datenbank PDF−49. Als Probenträger wurden ein Nylondrehteller, oder ein Platin−blech eingesetzt. Die durch die Probenträger entstehenden Reflexe sind in den Diffraktogrammen markiert.

Die Diffraktogramme zeigen die erwartet breiten Reflexe, was hier am Beispiel der Probe 7P in Abb. 7 gezeigt wird. Durch die breiten Reflexe läßt die Qualität der Diffraktogramme nach. Dies ist dadurch zu erklären, daß sich die integrale Intensität eines Reflexes bei abnehmender Kristallitgröße nicht ändert. Der Reflex wird also breiter und kleiner. Damit werden die Reflexe, relativ zu dem Rauschen des Unter−grundes immer kleiner. Kommt es zu einem erhöhten Untergrund, so ist das ein Hinweis auf einen amorphen Anteil in der Probe, der die Röntgenstrahlung diffus in alle Richtungen reflektiert. Eine Abschätzung zeigt, daß ein Reflex der nanokristal−linen Phase mit weniger als 10% des maximalen Reflexes im Untergrund nicht zu erkennen ist. Dies muß bei der Phasenidentifizierung beachtet werden.

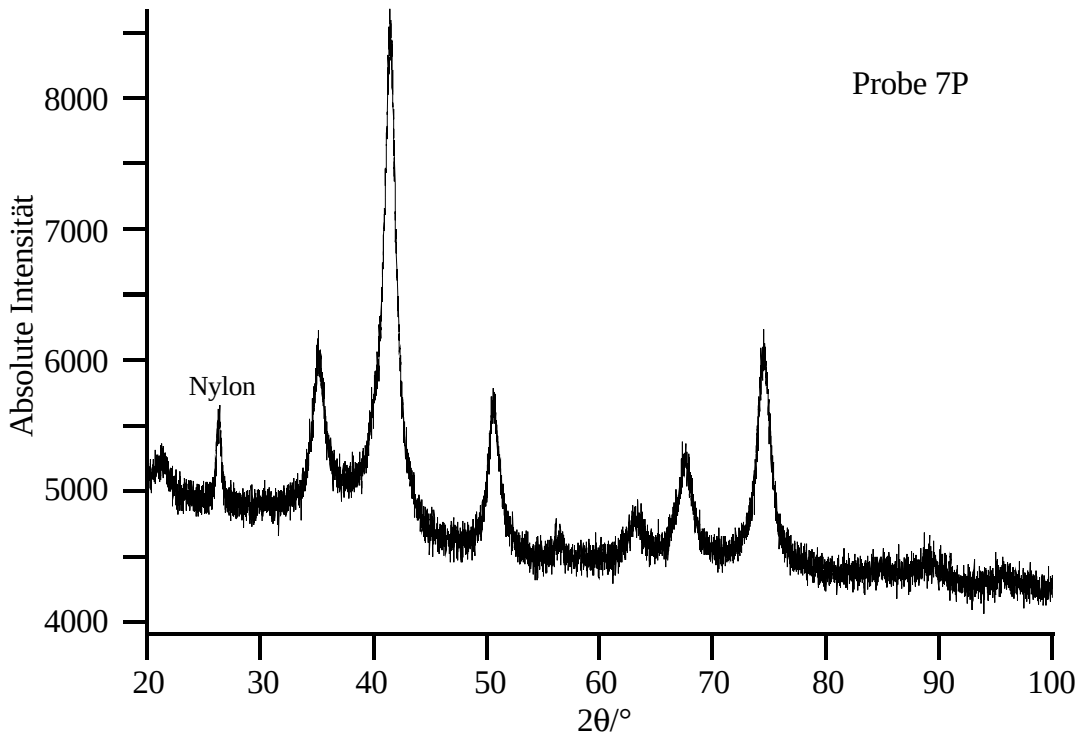

Abb. 7: Diffraktogramm der Probe 7P

Die zur Zuordnung der Phasen notwendigen Peak−Files aus der JCPDS−Datenbank sind in Abb. 8 gezeigt. Die Phasenzugehörigkeit der kleinen Reflexe (<5%) ist dabei nicht mehr markiert. Anhand des Vergleichs der Reflexdaten aus der Datenbank mit den gemessenen Diffraktogrammen kommen zwei Phasen in Betracht. Sowohl Magnetit Fe_3O_4, als auch Maghemit γ−Fe_2O_3 haben durch ihre Spinellstruktur mit ähnlichen Gitterparametern nahezu identische Reflexe. Die zusätzlichen Reflexe des Maghemits entstehen durch die tetragonale Überstruktur der Eisenleerstellen im Maghemit. Diese Reflexe sind in keinem der Diffraktogramme zu erkennen. Dies kann daran liegen, daß die Reflexe durch das starke Rauschen nicht zu erkennen sind, da sie unter der 10% − Grenze liegen, oder die Fehlstellen sind im nanokristallinen Maghemit statistisch verteilt, womit keine Überstruktur und damit keine Reflexe existieren. Eine Unterscheidung zwischen dem Magnetit und dem kubischen Maghemit ist somit bei den nanokristallinen Proben durch die XRPD nicht ohne weiteres möglich.

Durch die hexagonale Struktur des Hämatit ist eine Unterscheidung dieser Phase von den beiden anderen leicht möglich, da die Reflexe an deutlich anderen Positionen liegen. In keiner der Proben sind Reflexe einer Hämatitphase zu erkennen, womit ein Phasenanteil von über 10% Hämatit ausgeschlossen werden kann. Gleiches gilt für den Wüstit.

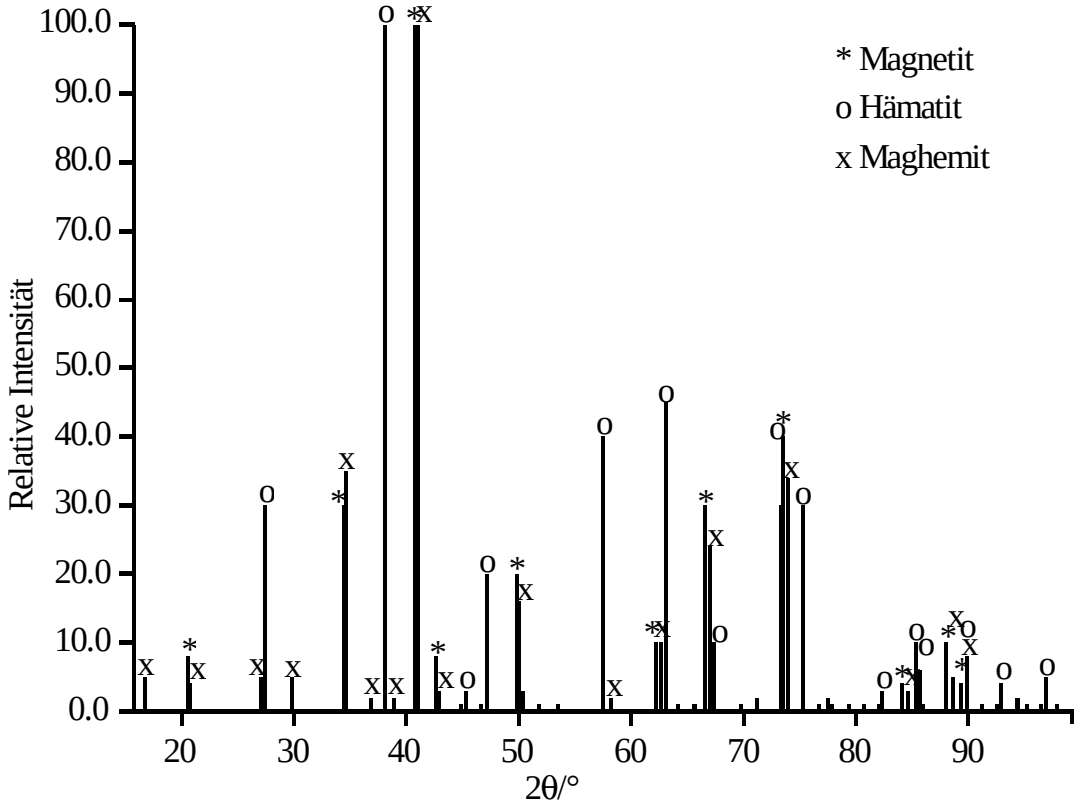

Abb. 8: Peak−Files aus der JCPDS−Datenbank

Wird der Untergrund der nanokristallinen Proben mit Messungen von mikrokristal−linen Proben verglichen, so zeigt sich keine signifikante Erhöhung. So kann zumindest davon ausgegangen werden, daß nur ein kleiner amorpher Anteil vorliegt.

Etwas aus dem Rahmen fällt Probe 8P. In ihr befindet sich eine kleine Menge von elementarem, nanokristallinem Eisen (Abb. 9). Dies läßt sich dadurch erklären, daß sich durch die vorsichtige Oxidation eine Schutzschicht aus einem Eisenoxid um einige Körner gelegt hat und somit im Kern der Kristallite noch elementares Eisen vorhanden ist. Dieses Phänomen der Passivierung des nanokristallinen Eisens ist aus der Literatur [31,32] bekannt. Vergleicht man die Kristallitgrößen in dieser Probe, so ist zu erkennen, daß die Eisenkristallite mit 16 nm größer sind, als die Maghemit− oder Magnetitkristallite (11 nm). Da das elementare Eisen nur als Kern vorliegt, müssen die Körner noch deutlich größer sein.

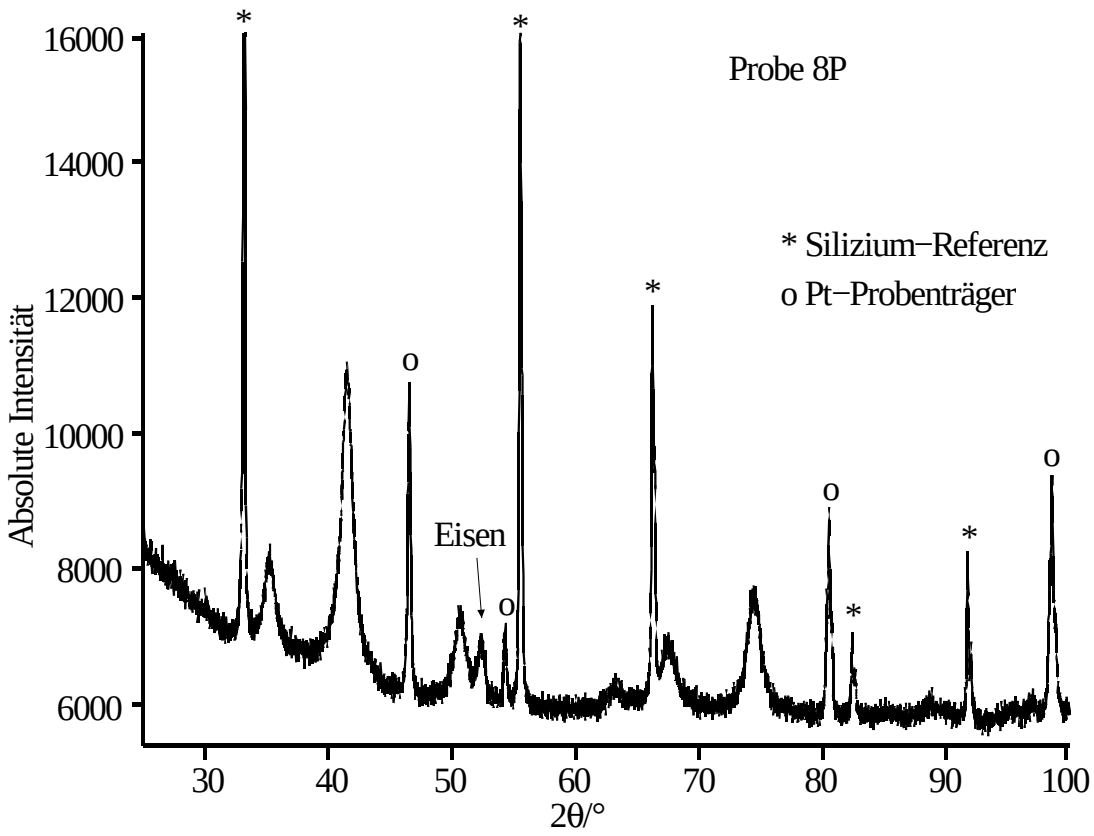

Abb. 9: Diffraktogramm der Probe 8P

Die Größenanalyse wurde auch mit dem Softwarepaket WinX^{POW} durchgeführt. Es ist damit möglich, die drei vorgenannten Möglichkeiten zur Auswertung der Kristallit−verbreiterung einzusetzen. Dabei wird von den zu untersuchenden Reflexen die apparative Reflexverbreiterung einer Standardverbindung abgezogen, die keine Verbreiterung durch Kristallitgrößen oder mechanischen Spannungen aufzeigt. Silizium eignet sich dazu, da seine Reflexe nicht mit denen der möglichen Eisenoxide überlappen, was die Auswertung erschweren würde. Etwa 10% Siliziumpulver wird dazu unter die Probe gemischt und als in situ Standard mitgemessen (siehe z.B. Abb. 9). Durch die scharfen Reflexe des Siliziums ist auch die Justage des Diffrak−tometers erleichtert.

Wertet man die Reflexverbreiterung mit Hilfe der Williamson−Hall−Beziehung (Gl. 4.4) aus, so ergibt sich bei der Auftragung von $\beta \cdot \cos\theta$ gegen $\sin^2\theta / (\beta \cdot \cos\theta)$ eine kleine negative Steigung, deren Wert jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt und somit eine mechanische Verspannung nicht zu messen ist. Man kann daher

davon ausgehen, daß die Kristallite spannungsfrei sind, weshalb die Auswertung ausschließlich über die Scherrer−Gleichung (Gl. 4.2) erfolgt.
Die mittlere ermittelte Kristallitgröße der einzelnen Proben liegt zwischen 7 nm und 30 nm. Eine vollständige Auflistung befindet sich im Anhang (Tabelle 8.2).

Die Abstände der Netzebenen zeigen zwischen den Proben keine Unterschiede. Ein Vergleich mit den Daten aus der JCPDS−Datenbank (Tabelle 4.1) zeigt, daß keine Änderung in der Röntgendichte im Vergleich zu mikrokristallinen Proben auftritt.

4.2.2 TEM

Mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (JEOL JEM 3010) wurden die Kristallitgrößen einiger Proben überprüft. Dazu wird eine geringe Menge der Probe in Aceton dispergiert und auf ein kleines Kupfergitter aufgetragen. Dieses Gitter wird nach dem Trocknen in das TEM überführt, und es können die Aufnahmen gemacht werden.
Abb. 11 zeigt ein Bild der Probe 3P. Es ist gut zu sehen, daß die Kristallite eine annähernd kugelförmige Gestalt besitzen und nur lose aggregiert sind. Da der Maßstab bekannt ist, können nun die Größen der einzelnen Kristallite bestimmt und eine Kristallitgrößenverteilung (Abb. 10) erstellt werden.

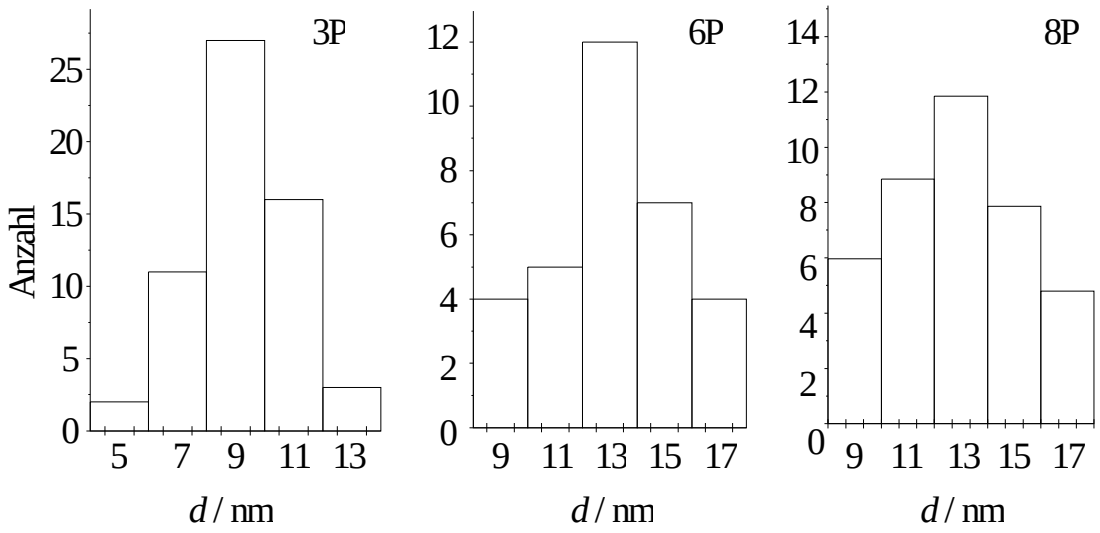

Abb. 10: Kristallitgrößenverteilung für die Proben 3P, 6P und 8P

Die mittlere Kristallitgröße der Probe 3P liegt bei 9 nm, was etwas größer ist, als durch die XRPD bestimmt (7 nm). Auch die Werte für die Proben 6P und 8P sind bei den TEM Messungen um 2 nm größer. Dies liegt daran, daß vor allem die kleinen Kristallite die Verbreiterung der XRPD−Reflexe bewirken. Deshalb wird bei allen Proben, bei denen keine TEM−Messungen vorliegen, ein 2 nm größerer Wert für die

Kristallitgröße angenommen, als der, den die XRPD−Messungen liefern.
Die Beugungsringe der Elektronenbeugung bestätigen die strukturellen Ergebnisse der XRPD−Messungen. Es ist in Tabelle 4.1 zu sehen, daß die Werte maximal 3% voneinander abweichen.

Netzebene (hkl)	220	311	400	511	440
d / Å (TEM)	3,03	2,57	2,14	1,63	1,50
d / Å (XRPD)	2,96	2,52	2,09	1,61	1,47
d / Å (lit.)[33]	2,953	2,518	2,089	1,607	1,476

Tabelle 4.1: Netzebenenabstände für Probe 3P

Beide Methoden zeigen, daß die Fernordnung nur dadurch gestört ist, daß die Kris−tallite nicht unendlich ausgedehnt sind, und diese Tatsache durch die Verbreiterung der XRPD−Reflexe meßbar ist. Eine Änderung der Größe der Elementarzelle und damit der röntgenographischen Dichte ist nicht geben. Bis zur Kristallitgrenze zeigen sich in der Struktur keine Unterschiede zwischen mikrokristallinen Proben und nanokristallinen Proben.
Es sind in den TEM−Aufnahmen auch keine größeren amorphen Anteile zu erkennen.

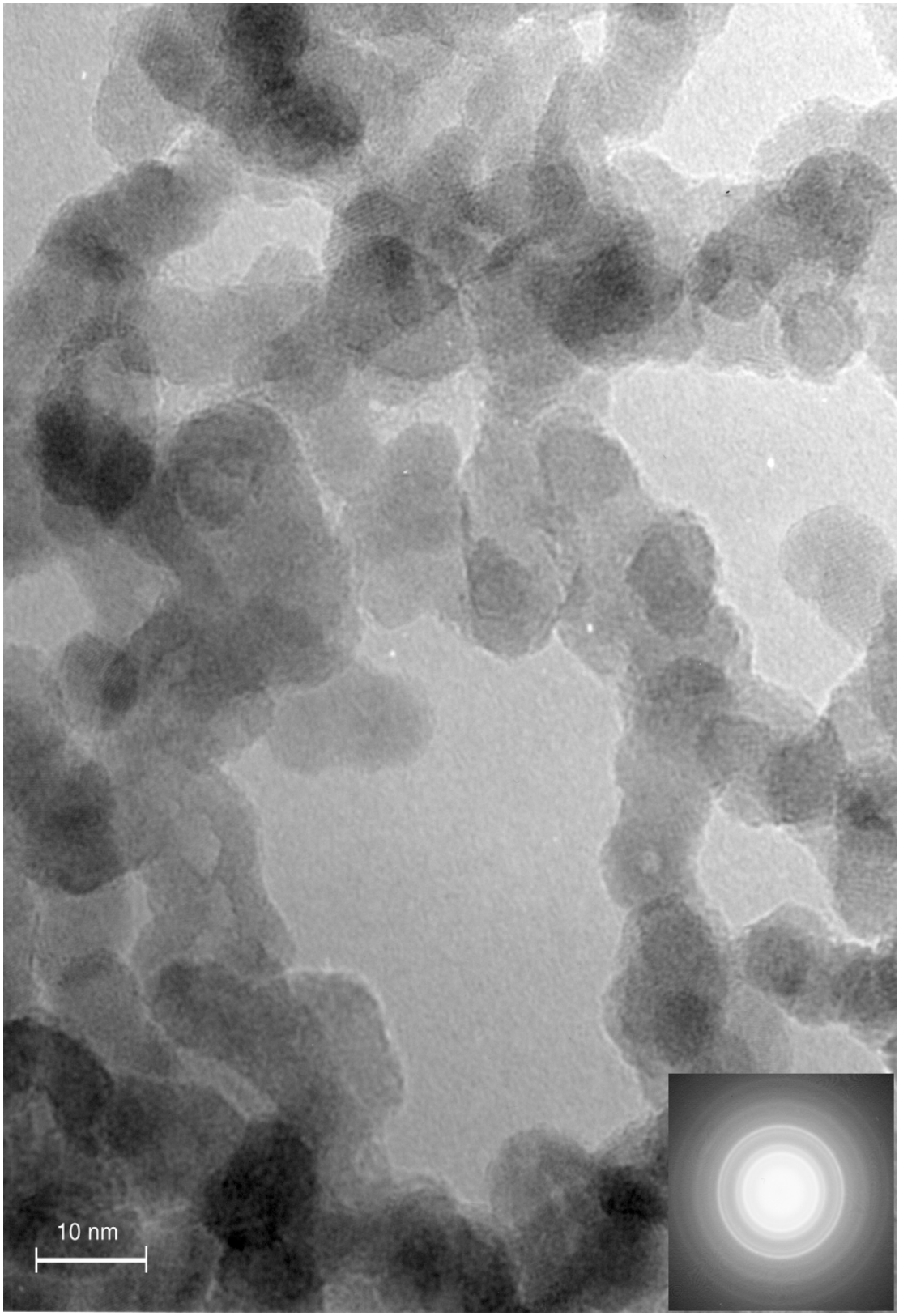

Abb. 11: TEM−Aufnahme der Probe 3P mit Beugungsbild rechts unten

4.2.3 XAS

Mit Hilfe der XRPD lassen sich Maghemit und Magnetit bei nanokristallinem Material nicht eindeutig unterscheiden. Mit Hilfe der XAS ist dies durch die unterschiedliche Oxidationszahl des Eisens in den beiden Oxiden möglich.

Die Messungen wurden am Elektronenensynchrotronring DORIS des DESY in Hamburg an den Messplätzen X1 und E4 durchgeführt. Um Röntgenlicht mit nur einer Wellenlänge, und somit Energie zu erzeugen, ist ein Doppelmonochromator installiert. Der Monochromator nutzt aus, daß in der Bragg−Beziehung (Gl.) der Winkel und die Wellenlänge stehen. Ein Kristall wirkt dabei wie ein atomares Gitter und der polychromatische Röntgenstrahl wird winkelabhängig in verschiedene Energien aufgespalten. Bei einem Doppelmonochromator trifft der polychromatische Röntgenstrahl aus dem Elektronenspeicherring auf einen ersten Siliziumeinkristall, welcher so gedreht wird, daß der (111)−Reflex der benötigten Wellenlänge auf einen zweiten Si−Einkristall trifft, der wiederum so gedreht wird, daß dessen (111)−Reflex zum Messaufbau strahlt. Die beiden Kristalle sind so über Motoren gekoppelt, daß die Wellenlänge der durch den Messaufbau gehenden Röntgenstrahlung durch koordinierte Bewegung dieser Motoren kontinuierlich geändert werden kann.

Die Intensität der Strahlung wird mit Hilfe dreier Ionisationskammern gemessen, die mit Stickstoff gefüllt sind. Die erste Ionisationskammer mißt I_0, die zweite die Intensität der Strahlung, nachdem sie die Probe durchlaufen hat. Zwischen der zweiten und dritten Ionisationskammer wird eine Referenzprobe, hier eine Eisenfolie, zur Energiekalibrierung vermessen. Am Meßplatz E4 sind vor dem Monochromator zusätzlich Spiegel angebracht (Gold und Nickel), die den Strahl auf die Probe fokussieren.

Da sich der Ringstrom des Synchrotrons und damit die Intensität der Ausgangsstrahlung mit der Zeit ändert, muß dafür Sorge getragen werden, daß sich I_0 nicht ändert. Dies geschieht mit Hilfe eines Piezokristalls der erste Si−Kristall des Monochromators so verkippt, daß nur noch 60 Prozent der maximalen Strahlung in die erste Ionisationskammer treffen. Diese Intensität wird durch automatisches Nachregeln der Piezospannung während der Messung konstant gehalten, indem der Kristall immer weniger verkippt wird. Ein weiterer Vorteil dieser Verkippung ist eine starke Verringerung der höheren harmonischen Wellenlängen, die auch durch den Messaufbau gehen. Für die Wellenlänge der harmonischen Wellenlängen gilt $n \cdot \lambda$, womit auch für sie die Bragg−Gleichung erfüllt ist. Für $n>1$ nimmt die Intensität mit einem Abweichen vom Idealwinkel jedoch wesentlich stärker ab, als für $n=1$. Durch schrittweises Drehen der beiden Monochromatorkristalle wird Punkt für Punkt ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

Zur Präparation wurden die Proben mit Polyethylen verpreßt und der Mengenanteil des Probenmaterials wurde so gewählt, daß der Kantenhub ($\ln I_0/I$) 1−1,5 beträgt. Somit ist die Absorption nach der Absorptionskante 2,7−mal bis 4,5−mal höher, als vor der Kante. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gemessen und in einem speziellen Dewar auch bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (78 K), um die Gitterschwingungen und damit den Debye−Waller−Faktor zu verkleinern.

Verschiebung der Absorptionskante

Zur Ermittlung der Oxidationszahl des nanokristallinen Eisenoxides wird das Spektrum der Proben mit dem von Referenzverbindungen mit bekannter Oxidationszahl verglichen. Die Energien der Kanten werden an dem ersten Wendepunkt der jeweiligen Kante mit Hilfe des Programms WinXAS 2.0 [34] bestimmt. Als Referenzverbindungen eignen sich polykristalliner Magnetit und Hämatit. Zur Ermittlung des Wendepunkt wird der Nulldurchgang der zweiten Ableitung bestimmt. Vorher erfolgt eine Energiekalibrierung des gemessenen Spektrums durch das zeitgleich gemessen Spektrum der Eisenfolie, die sich zwischen der zweiten und dritten Ionisationskammer befand. Hier ist die Kantenlage mit 7112,0 eV bekannt [35], womit die Messung kalibriert werden kann. Damit die Spektren besser vergleichbar sind, werden sie normiert. Diese Normierung erfolgt auf ein gemeinsames Minimum nach der Kante, das bei allen Proben vorhanden ist.

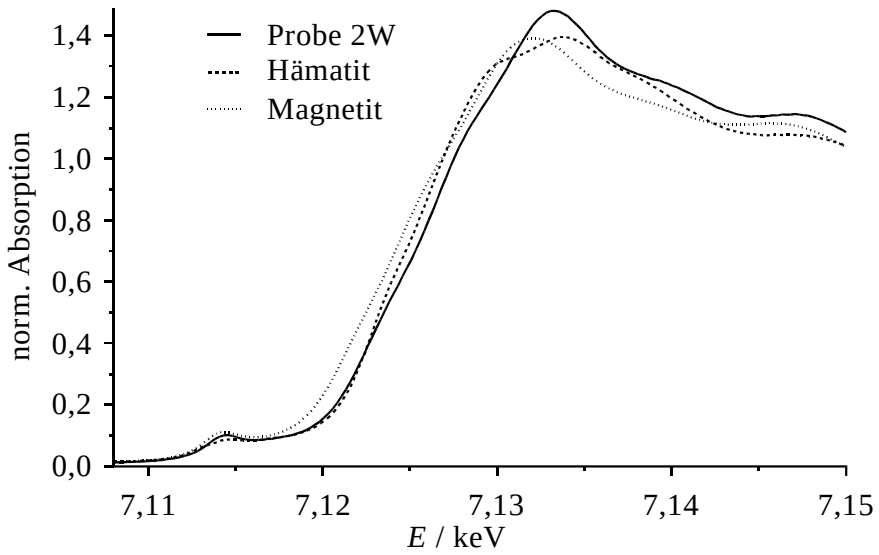

Abb. 12: Röntgenabsorptionskanten der Probe 2W und der Referenzen

Es läßt sich sehen, daß der erste Wendepunkt der Kante der Probe 2W mit dem des Hämatits nahezu übereinstimmt (Abb. 12). Die kernnahen Elektronen der Probe sind somit genauso fest gebunden wie die des Hämatits (Hämatit 7122,8 eV, Magnetit 7121,6 eV, Probe 2W 7122,5 eV und Probe 3P 7122,4 eV). Da auch die Probe 3P

eine identische Kante aufweist (Fehler ±0,5 eV), kann man annehmen, daß keine Abhängigkeit der Kantenlage von der Kristallitgröße besteht. Die Kantenlage der Magnetitreferenz liegt um 1,2 eV tiefer, so ist davon auszugehen, daß es sich bei den dargestellten Proben um Maghemit handelt.
Der kleine Peak vor der eigentlichen Absorptionskante beim Magnetit und Maghemit entsteht durch den Übergang eines 1s−Elektrons in das 3d−Orbital. Das Spinverbot dieses Übergangs gilt in einer tetraedrischen Umgebung nicht mehr streng. Sowohl beim Maghemit als auch beim Magnetit befindet sich dreiwertiges Eisen auf diesen Plätzen, und die Energieniveaus sind somit sehr ähnlich. Daher kommt es, im Gegensatz zur Kante, zu keiner Verschiebung des Peaks durch unterschiedlich fest gebundene 1s−Elektronen. Dies zeigt, daß die Energiekalibrierung korrekt ist.

Auswertung der EXAFS

Die XRPD und das TEM haben gezeigt, daß keine Störung der Fernordnung in den nanokristallinen Proben vorliegt, außer den kleinen Dimensionen der Kristallite. Mit Hilfe der EXAFS soll nun untersucht werden, ob eine Störung in der Nahordnung vorliegt. Dies kann man am deutlichsten an dem Debye−Waller−Faktor σ_i sehen, der die statische und dynamische Unordnung aufzeigt.
Zur Auswertung der EXAFS wurden die Programme `AUTOBK 2.56`, `FEFFIT 2.54`, `ATOMS 2.50` und `FEFF 8` aus dem Programmpaket `UWXAFS` genutzt [36]. `AUTOBK` führt die Überführung des gemessenen Spektrums $\mu(E)$ nach $\chi(k)$ durch. Dazu wird E_0 bestimmt und der Untergrund angepaßt und abgezogen, um die Transformation in den k−Raum vorzunehmen. Diese Auswertung muß noch nicht sehr exakt durchgeführt werden, da das eigentliche Programm zur Auswertung `FEFFIT` beide Aufgaben nochmals zur Verfeinerung durchführt.
`FEFFIT` errechnet auf Grundlage von theoretisch errechneten Streupfaden das Gesamtspektrum und paßt durch Variation von vorgegebenen Variablen das errechnete Spektrum dem gemessenen Spektrum an. Für bis zu 100 Pfade können die Parameter aus der EXAFS−Gleichung (Gl. 4.8) für jeden einzelnen Pfad variiert werden. Um die Anzahl dieser freien Parameter auf ein sinnvolles Maß zu verkleinern, müssen die Parameter mathematisch verknüpft werden.
Die Einzelpfade werden mit Hilfe von `FEFF` errechnet. Dazu errechnet `FEFF` das Potential ("muffin−tin"−Potential), das das Photoelektron um das Absorberatom sieht. Als Ausgangsdaten werden die Oxidationszahl der Elemente und Koordinaten aller umgebenden Atome bis zu einem sinnvollen Radius benötigt. Hier wurden alle Atome bis zu einem Abstand vom Absorberatom von 6,5 Å berücksichtigt. Mit diesen Daten kann das Programm nun die Wechselwirkungen des Photoelektrons mit der Umgebung errechnen und damit $\chi(k)$ für sämtliche relevanten Einfach− und

Mehrfachstreupfade erzeugen. Um aus bekannten kristallographischen Daten (relative Atomkoordinaten in einer Elementarzelle) eine Eingabedatei für FEFF (das Zentralatom im Koordinatenursprung in einem kartesischen Raum, normale xyz−Darstellung) zu erzeugen, hilft das Programm ATOMS, welches aus der Raumgruppe und den Atomkoordinaten eine Eingabedatei erzeugt.
Da es verschiedene kristallographische Modelle für den Maghemit gibt, mußten verschiedene FEFF−Rechnungen durchgeführt werden. Es wurden dabei alle kristallographischen Modelle des Maghemit berücksichtigt und geprüft, welches sich am besten für die Anpassung an die gemessenen Spektren eignet. Im einzelnen wurden folgende Strukturmodelle angenommen:

1. Die tetragonale Struktur mit der Raumgruppe $P4_332$.

2. Die kubische Struktur mit der Raumgruppe $P4_32_12$. Da die Programme ATOMS und FEFF keine teilweise besetzten Punktlagen kennen, wurden Eisenatome auf Oktaederplätzen aus der FEFF−Eingabedatei so entfernt, wie es einer mittleren Umgebung entsprechen würde. Die Informationen darüber entstammen dem ersten Fall.

3. Es wurde eine tetragonale Struktur berechnet, die sich aus der kubischen Struktur mit der Raumgruppe Fd3m herleitet. Diese Struktur ist jedoch nicht in der Literatur bekannt. Der Unterschied zum ersten Fall ist das höhersymetrische Sauerstoffuntergitter.

4. Es wurde ein kubischer Maghemit mit der Raumgruppe Fd3m angenommen und wie im zweiten Fall wurden die Eisenatome entfernt.

Da die FEFF−Rechnungen immer nur für ein Zentralatom durchgeführt werden, muß jeweils eine Rechnung für jedes kristallographisch unterscheidbare Eisenatom ausgeführt werden, da jedes dieser Eisenatome eine unterschiedliche Umgebung sieht. Dies sind für Modell 1 neun Rechnungen, für Modell 2 drei, Modell 3 neun und Modell 4 zwei Rechnungen. Das Gesamtspektrum eines Modells ist dann die Linearkombination aller Spektren eines Modells. Um die Schwingungen bei höheren k zu verstärken, wird χ mit k^3 multipliziert. Damit werden schwache Rückstreuatome, wie hier der Sauerstoff aus dem Untergrund angehoben. Für weitere Details und eine genauere Erklärung der Auswertung sei auf die weiterführende EXAFS−Literatur verwiesen [28,29].

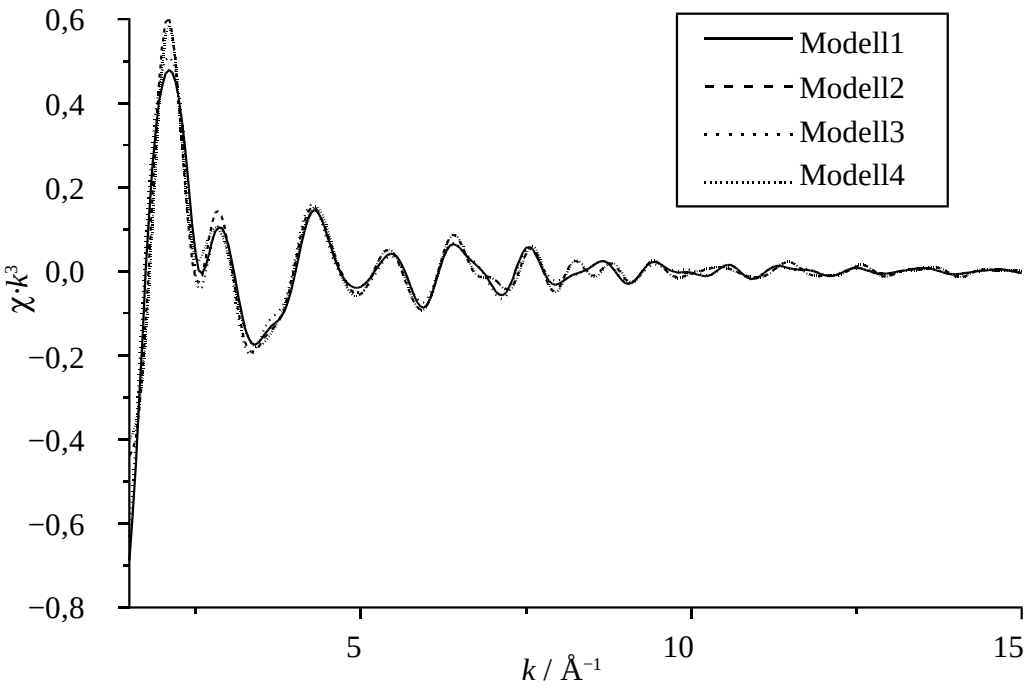

Abb. 13: $\chi(k)\cdot k^3$ aus FEFF−Rechnungen für den Maghemit

Alle Modelle zeigen ein sehr ähnliches Verhalten der Oszillation (Abb. 13). Die beiden ersten Fälle bzw. die beiden letzen Fälle sind untereinander fast identisch. Das beruht auf der jeweils gleichen Ausgangsstruktur. Eine Unterscheidung mit Hilfe der EXAFS zwischen einer tetragonalen Struktur und einer kubischen Struktur ist somit nicht möglich, da immer die mittlere Umgebung eines Absorberatoms gesehen wird und diese in beiden Fällen fast identisch ist. Die weitere Auswertung wurde deshalb mit den beiden kubischen Strukturmodellen 2 und 4 durchgeführt, da die Anzahl unterschiedlicher Streupfade kleiner ist und einen einfacheren Aufbau der Anpassung mit `FEFFIT` ermöglicht.

Bei den `FEFFIT`−Rechnungen werden für jeden Pfad folgende Parameter variiert :

Die Kantenenergie "E_0",
eine Amplitudenreduktion "S",
der Debye−Waller Faktor "σ",
die Änderung des Abstandes im Vergleich zum Modell "delr" und
der imaginäre Anteil der Phasenverschiebung "E_{img}" ($\sim \lambda_j^{-2}$)

Da mit 500 freien Parametern auch ein Alpenpanorama anpassbar ist, wurden einige Einschränkungen gemacht. Jeder Parameter für einen Pfad setzt sich aus wenigen globalen Parametern zusammen.

E_0 , E_{img} und σ sind für jeden Pfad identisch. Es hat sich gezeigt, daß ein Aufteilen dieser Parameter keine entscheidende Verbesserung der Anpassung brachte. So wurde ein unterschiedlicher Wert von σ für Eisenrückstreuer und Sauerstoffrückstreuer wieder verworfen, da die Verbesserung der Anpassung nur geringfügig war und durch Korrelation mit anderen Parametern deren Werte weniger signifikant wurden.
Weiter aufgeteilt wurden delr und S. Der Parameter delr wurde für jede Koordinationsschale separat variiert und bei Mehrfachstreupfaden aus diesen Werten geometrisch errechnet. Dabei konnten jedoch die Radien der Koordinationsschalen unterschiedlicher Zentralatome nicht gleichzeitig variiert werden, da bei ähnlichen Abständen zum Absorberatom die jeweiligen Parameter delr stark miteinander gekoppelt sind. So wurden am Anfang nur die Schalen um das oktaedrische Eisen frei angepaßt. Die Schalen um das tetraedrische Eisen wurden mit nur einem Parameter gemeinsam vergrößert oder verkleinert. Danach wurden die Radien für das oktaedrische Eisen konstant gehalten und die Schalen um das tetraedrischen Eisen frei variiert.
Der Parameter S setzt sich als Produkt aus zwei Faktoren zusammen. Der erste Faktor beschreibt den Mengenanteil dieses Absorbereisens in der Probe. Dieser ist für den einfachen Defektspinell 0,625 für die oktaedrischen Zentralatome und 0,375 für die tetraedrischen Zentralatome. Der zweite Faktor beschreibt eine Verringerung der mittleren Koordinationszahl der jeweiligen Koordinationsschale. Die Änderung ist zu erwarten, da bei den kleineren Kristallen viele Absorber in der Nähe der Oberfläche liegen und somit die höheren Koordinationsschalen nicht mehr vollständig sind. Bei einem 9 nm Kristall liegen 30 % der Atome in einem Bereich der maximal 5 Å von der Oberfläche entfernt ist, bei einem 15 nm großen Kristall sind dies noch 19 %. Die Änderung der Koordinationszahl wird nicht wie bei der Änderung des Abstandes für jede Schale unabhängig berechnet, sondern als ein Polynom mit einem linearen Anteil und einem kubischen Anteil beschrieben (Gl. 4.9). Dabei erwies sich der kubische Anteil als nicht entscheidend und wurde auf null gesetzt.

$$delr = r_{Modell} - N1 \cdot r_{Modell} - N2 \cdot r^3_{Modell} \qquad 4.9$$

Die Anpassungen haben gezeigt, daß mit dem vierten Strukturmodell das gemessene Spektrum am besten zu beschreiben ist, weshalb die Ergebnisse dieses Modells hier näher dargestellt werden.

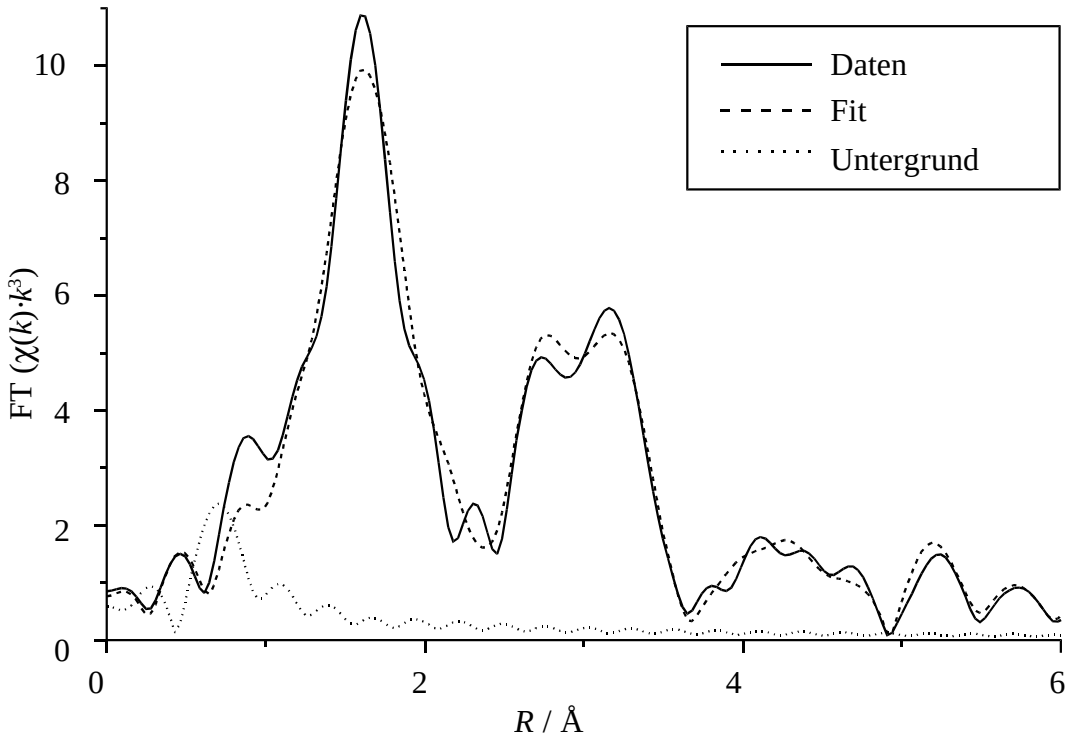

Abb. 14: Die Fouriertransformierte des EXAFS−Spektrums von Probe 3P

Alle Anpassungen wurden mit der Fouriertransformierten in einem Bereich von ca. 1,1 Å bis ca. 5,9 Å durchgeführt. Es wurden dabei immer die Minima in diesem Bereich gesucht, um bei allen Proben die gleichen Schalen anzupassen. Die Fourier−transformierung wurde nicht mit dem vollständigen Datensatz der Messung durch−geführt, sondern es wurde nur der Bereich der EXAFS transformiert. Der ausgewählte Bereich ging von $k \approx 2{,}6\ \text{Å}^{-1}$ bis $k \approx 14{,}6\ \text{Å}^{-1}$ bei dem noch eine Oszillation zu erkennen war. Um Artefakte zu vermeiden, werden die Meßwerte an den Grenzen des Bereichs nicht einfach abgeschnitten, sondern mit einer Hanning−Funktion stetig gegen null streben lassen.

Die Abb. 14 zeigt eine typische Fouriertransformierte. Aufgetragen sind die gemes−senen Daten, der Fit und den Untergrund den `FEFFIT` ermittelt hat. Der Untergrund sollte keine starke Oszillation aufweisen, da dies ein Hinweis auf eine schlechte Wahl der FT−Grenzen ist, und er sollte ab R > 1 Å deutlich kleiner sein als die Meßwerte, was für alle Anpassungen gegeben war. Die Werte aller ermittelten Parameter befinden sich im Anhang (Tabelle 8.3).

Es zeigt sich, daß bei allen Proben die Abstände der Koordinationsschalen (delr) die gleichen Abweichungen von den Literaturdaten aufzeigen. Die Abweichung von den Werten, die sich aus der Kristallstruktur ergeben, sind kleiner 5%. In Tabelle 4.2 sind die ermittelten Werte für die Koordinationsschalen aufgelistet, wobei über alle Proben und Messungen gemittelt wurde.

Schale	***Rückstreuatome (theo. Anzahl)***	***XRD−Daten / Å*** [19]	***EXAFS−Daten / Å***	***Differenz / Å***
Okt 1	O (6)	2,049	2,115	−0,067
Okt 2	Fe Oktaeder (5)	2,951	2,905	0,046
Okt 3	Fe Tetraeder (6)	3,461	3,496	−0,036
Okt 4	O (2)	3,547	3,609	−0,062
Okt 5	O (6)	3,638	3,502	0,136
Okt 6	O (12)	4,649	4,366	0,284
Okt 7	O (12)	4,719	4,769	−0,050
Okt 8	Fe Oktaeder (10)	5,112	5,070	0,042
Okt 9	Fe Tetraeder (8)	5,422	5,473	−0,051
Okt 10	Fe Oktaeder (7)	5,903	5,697	0,206
Tet 1	O (4)	1,875	1,851	0,024
Tet 2	Fe Oktaeder (10)	3,461	3,421	0,039
Tet 3	O (12)	3,473	3,465	0,008
Tet 4	Fe Tetraeder (4)	3,615	3,546	0,068
Tet 5	O (12)	4,504	4,479	0,025
Tet 6	O (12)	5,369	5,301	0,068
Tet 7	Fe Oktaeder (13)	5,422	5,375	0,047
Tet 8	O (4)	5,489	5,253	0,237
Tet 9	Fe Tetraeder(12)	5,903	5,800	0,103

Tabelle 4.2 : Abstände der Koordinationsschalen im nanokristallinen Maghemit

Der Wert für die Abweichung der Kantenlage E_0 (Tabelle 8.3) wurde mit einer ersten Anpassung bestimmt und dann im weiteren Verlauf der Anpassung konstant gehalten. Die großen Werte, ca. 17 eV, lassen sich dadurch erklären, daß das Programm AUTOBK die Kantenlage bei seiner Auswertung um diesen Betrag zu kleineren Energien verschoben hatte.

Der Wert E_{img} zeigt keine auffälligen Änderungen und spielt keine Rolle für die Struktur.

Gemeinsam muß man den Debye−Waller−Faktor und die Koordinationszahl betrachten. Beide bewirken eine Dämpfung der Oszillation, und so muß man beachten, daß sich die beiden Werte nicht gegenseitig beeinflussen. Diese Korrelation trat bei der Messung der Probe 3P bei 78 K auf, wobei der Debye−Waller−Faktor deutlich zu groß war und dafür die Abnahme der Koordinationszahl geringer ausfiel, als bei den anderen Messungen. Als Abhilfe wurde der Debye−Waller−Faktor der

Probe 2W bei 78 K genommen und konstant gehalten. Es zeigt sich, daß keine Abhängigkeit des Debye−Waller−Faktors von der Kristallitgröße im Rahmen der Fehlergenauigkeit zu erkennen ist. Aus der Literatur sind Werte zwischen 0,009 $Å^2$ bis 0,013 $Å^2$ bekannt [37,38], was durch die gemessenen Werte, ca. 0,011 $Å^2$ bestätigt wird. Die Werte für die Messungen bei der Temperatur von 78 K sind mit 0,008 $Å^2$ erwartungsgemäß kleiner.
Interessant sind die Werte für die Verringerung der Koordinationszahl im Vergleich zum perfekten Gitter. Die Probe 2W zeigt keine Verringerung, was auch aus geometrischen Überlegungen zu erwarten war [39]. Bei der Probe 3P hingegen fällt die Koordinationszahl auf die Hälfte der theoretischen Koordinationszahl für die 6 Å entfernte Schale ab. Diese ist höher, als es sich aus der reinen Geometrie mit 90% der theoretischen Koordinationszahl erwarten läßt. Es ist dabei jedoch zu beachten, daß die Fehler für die Koordinationszahl bei EXAFS−Auswertungen im Bereich von 30% liegen. Diese höhere Abweichung kann auch auf einen amorphen Anteil hindeuten [40], was sich aber durch keine andere Messung bestätigen läßt.

Die EXAFS−Daten ergeben somit das Bild, daß der nanokristalline Maghemit aus kleinen Kristallen besteht, die strukturell kein meßbaren Abweichungen vom mikrokristallinen Maghemit zeigt.

5 Die Phasenumwandlung

Im vorangegangenen Kapitel wurde der dargestellte nanokristalline Maghemit umfassend charakterisiert. In diesem Kapitel soll ein Modell vorgestellt werden, welches die energetischen und strukturellen Aspekte der Phasenumwandlung des Maghemits zum Hämatit beschreiben kann und welches durch in situ XRPD Messungen quantitativ verifiziert wird.

5.0.1 Versetzungen

Da bei der Phasenumwandlung Versetzungen eine entscheidende Rolle spielen, soll hier ein kurzer Abriß gegeben werden. Versetzungen [41,42] sind Defekte in einem idealen Kristall. In jedem Kristall müssen aus entropischen Gründen Punktdefekte (0−dimensional) vorhanden sein. Das heißt, einzelne Ionen fehlen oder befinden sich auf falschen Positionen. Alle anderen Defekte sind thermodynamisch nicht stabil und entstehen aufgrund der Geschichte des Kristalls (Präparation und Nachbehandlung). Dies sind 2−dimensionale Korngrenzen und 3−dimensionale Poren. Versetzungen sind die 1−dimensionalen Defekte, die als Linie durch den Kristall gehen. Es gibt zwei Arten von Versetzungen, die Stufenversetzung (Abb. 15a) und die Schraubenver−setzung (Abb. 15b), welche auch ineinander übergehen können.

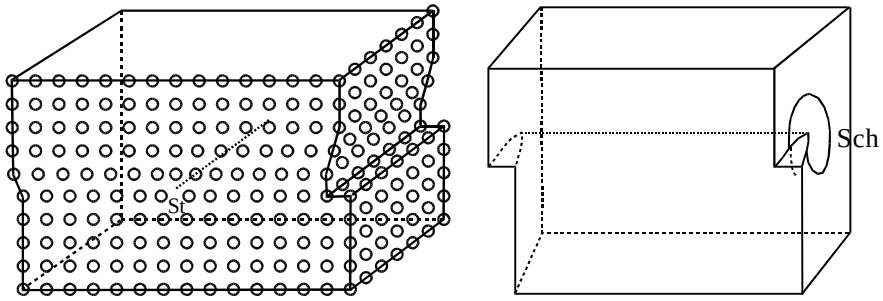

Abb. 15: a) Stufenversetzung b) Schraubenversetzung

Die Stufenversetzung entsteht, durch den Einschub einer zusätzlichen Netzebene, während die Schraubenversetzung durch eine seitliche Scherung des Kristalls entsteht. Verfolgt man eine Versetzungslinie durch den Kristall, stellt man fest, daß sich beide Typen abwechseln können, und so nicht nur Geraden durch den Kristall gebildet werden (Abb. 16).

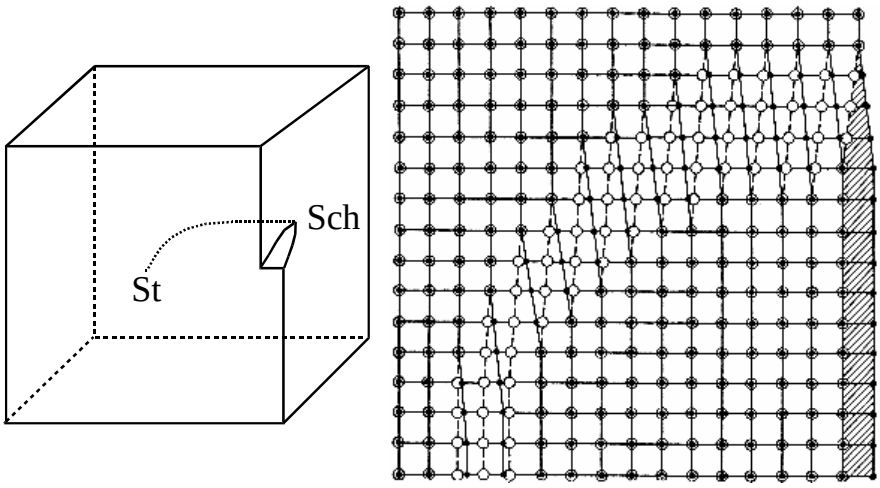

Abb. 16: Übergang einer Stufenversetzung in eine Schraubenversetzung. Die Punkte liegen eine Schicht unter den Kreisen

Auch ist es nicht möglich, daß eine Versetzung im Kristall endet. Entweder befinden sich beide Enden auf der Oberfläche des Kristalls oder sie bilden eine geschlossene Kurve im Kristall. Für das bessere Verständnis dieser Arbeit ist es wichtig zu wissen, daß die Versetzungen jede Form annehmen können und so die Reaktionsfront durch die Versetzungen auf keine feste Gestalt festgelegt ist.

Auf beiden Seiten der Versetzung liegt der Kristall wieder ideal vor. Werden bei einer Versetzung die Ionen nicht auf die nächste äquivalente Position im Kristall verschoben, wie es in Abb. 16 gezeigt ist, so kommt es zu Stapelfehlern und man spricht von Partialversetzungen. Diese spielen bei der Phasenumwandlung eine Rolle.

5.1 Modell der Phasenumwandlung

Die Phasenumwandlung beginnt, indem sich ein kleiner Keimkristall des Hämatits in einem Maghemitkristall bildet. Das Modell soll die Energiebarriere berechnen, die der Keimkristall beim Wachsen überwinden muß. Obwohl die sich mit dem Keim−kristall bildende Phase des Hämatits thermodynamisch stabil ist, ist der Keimkristall am Anfang der Bildung thermodynamisch nicht stabil, da bei der Entstehung und dem Wachstum neue Grenzflächen aufgebaut werden müssen. Dieser Aufbau von Grenzflächen benötigt durch die Grenzflächenspannung Energie. Am Anfang ist dieser Energiebeitrag größer als der Beitrag, der durch das "stabile" Volumen frei wird. Erst wenn das Volumen des Kristallkeims größer wird, wird der Kristall ther−modynamisch stabil, da das Verhältnis des Volumens zur Oberfläche immer größer wird. Es muß somit eine Keimbildungsarbeit aufgebracht werden, die berechnet werden soll. Entsteht der Keim in einer unendlichen ausgedehnten Lösung oder Schmelze, wird der kritische Keimradius r_K, ab dem der Kristall einer Phase P ther−modynamisch stabil ist, mit der Gibbs−Thompson−Beziehung [43] berechnet (Gl. 5.1). Als Parameter finden sich in der Gleichung die Oberflächenspannung γ_P, das Molvolumen ν_P und die Differenz der freien Volumenenthalpien $\Delta G_{V,1-2}$ zwischen dem Stoff in Lösung und als Kristall.

$$r_k = \frac{2 \cdot \gamma_P \cdot \nu_P}{\left| \Delta G_{V,1-2} \right|} \qquad 5.1$$

Bei der untersuchten Phasenumwandlung entsteht der Hämatitkristall jedoch in einem isotropen Kristall mit einem kleinen Volumen (ein Maghemit−Nanokristall). Somit müssen für die Geometrie und die Energie des Keimkristalls die strukturellen und energetischen Aspekte sowohl des Keimkristalls, als auch des Maghemit−Nanokris−talls als Matrix berücksichtigt werden.

5.1.1 Strukturbeziehungen

Die Sauerstoffuntergitter des Maghemits und des Hämatits sind dichteste Kugelpa−ckungen. Der Maghemit besitzt dabei eine kubisch dichteste Packung und der Hämatit eine hexagonal dichteste Packung. Es kann angenommen werden, daß die Umwandlung des Sauerstoffuntergitters von der kubischen zur hexagonal dichtesten Packung das Haupthindernis für die Umwandlung darstellt. Die Umverteilung der Eisenionen wird vernachlässigt, da sie deutlich kleiner# als die Sauerstoffionen sind und während der Umwandlung relativ leicht die Plätze wechseln können. Somit kann man sich auf die Umwandlung des Sauerstoffuntergitters konzentrieren. Eine analoge

Ionenradien: Fe^{3+} 0,64 Å, O^{2-} 1,40 Å [44]

Phasenumwandlung ist die martensitische Phasenumwandlung des kubischen β–Co zum hexagonalen α–Co [45]. Sie kann aus strukturellen Gründen herangezogen werden, da das metallische Kobalt und das Sauerstoffuntergitter der Eisenoxide die gleiche strukturelle Umwandlung durchführen. Die Bindungsverhältnisse sind jedoch in beiden Stoffen völlig verschieden, da einmal ein Metall vorliegt und einmal ein Oxid. Deshalb können die Ergebnisse aus den gut untersuchten martensitischen Phasenumwandlungen [46] der Metalle nicht ohne weiteres auf das vorliegende Problem angewandt werden.

Der Unterschied zwischen den beiden Packungen liegt in der Stapelung der dichte sten Kugelschichten. Stapelt man diese Schichten regelmäßig (Abb. 17), so hat man bei der dritten Schicht die Wahl, sie entweder wie die erste zu legen (mit o in der Abbildung markiert) oder eine dritte und letzte Möglichkeit (mit x markiert) auszu–schöpfen.

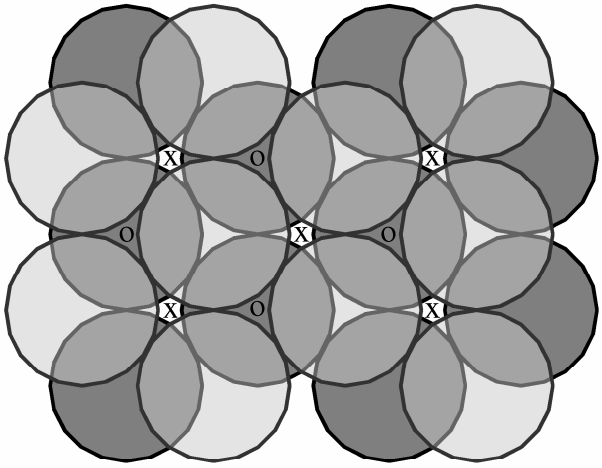

Abb. 17: Dichteste Kugelpackung

Damit ergibt sich für den ersten Fall eine Stapelfolge –A–B–A–B–A–B– und für den zweiten Fall die Stapelfolge –A–B–C–A–B–C–. Die erste Möglichkeit entspricht der hexagonal dichtesten Packung mit einer Vorzugsrichtung entlang der Stapelung; die zweite stellt die kubisch dichteste Packung dar. In ihr findet man die Stapelfolge in den drei Raumrichtungen entlang den Raumdiagonalen eines Würfels.

Um von der kubisch dichtesten Packung (Maghemit) zur hexagonal dichtesten Packung (Hämatit) zu kommen, muß man die Ionen, die sich auf den mit x markierten Plätzen (Abb. 17) befinden auf die mit o markierten Plätze verschieben. Damit verändert sich nicht nur die Reihenfolge zwischen den beiden verschobenen Schichten, sondern für den ganzen Kristall. Dies ist in Abb. 18 dargestellt. Dabei sind die grauen Schichten jeweils Schichten von dichtest gepackten Sauerstoffionen. Zwischen ihnen liegen die Eisenionen in Tetraeder– und Oktaederlücken. Im grauen

Bereich liegen die Schwerpunkte der Sauerstoffionen. In der gezeigten Ansicht würden die Schichten überlappen, wie es in Abb. 17 zu sehen ist, da die Kugeln einer Schicht sich in die Kuhlen der nächsten Schicht legen. Dies würde jedoch die Zeichnung unübersichtlich machen.
Es wird eine Hälfte des Kristalls an jeder zweiten Schicht gegen die andere Hälfte verschoben. So baut sich der hexagonale Kristall schrittweise aus Sauerstoff−Doppelschichten nach und nach auf. In den zusätzlich grau unterlegten Bereichen konnten sich auch die Eisenionen umgruppiert, da hier die Verschiebung erfolgte, und der Hämatit entstanden ist.

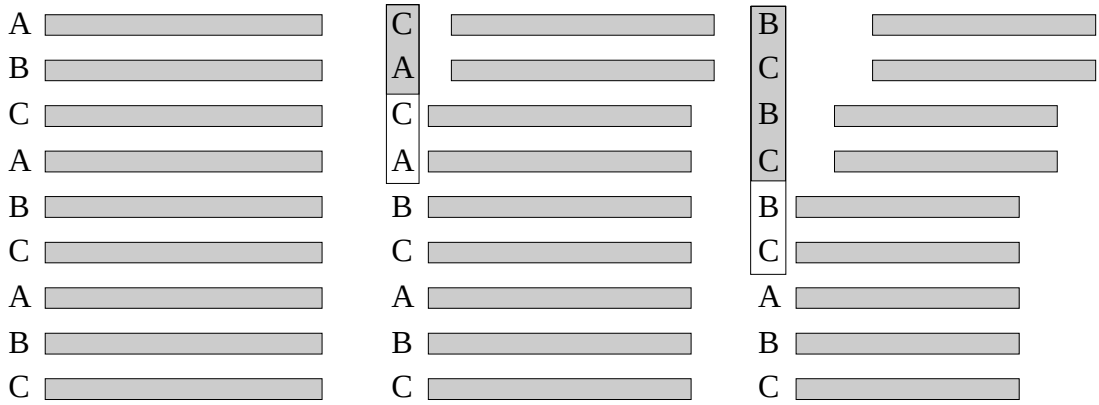

Abb. 18: Umwandlung der kubischen Packung in die hexagonale Packung

Bei der Umwandlung wird eine Schicht nicht als vollständige Einheit verschoben, wie in Abb. 18 dargestellt, sondern indem Versetzungen durch den Kristall laufen. Die Abbildung 19 zeigt eine Versetzung, wobei die Netzebenen senkrecht zu den Stapelungsebenen gezeigt sind. Eine Versetzung ist an der linken Seite des Kristalls gestartet und hat sich zu zwei Dritteln durch den Kristall bewegt. Die grau unterlegte Fläche kennzeichnet die dabei entstandene hexagonale Packung.

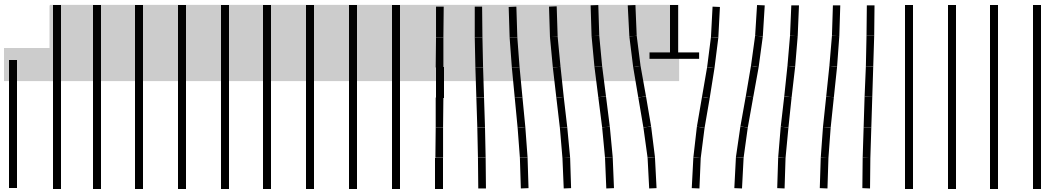

Abb. 19: Fortschreiten der Versetzungen durch den Kristall ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Molvolumen

An der Phasengrenze liegt ein Stapelfehler im Sauerstoffgitter vor, so daß die beiden Kristalle an der Phasengrenze eine isotaktische Strukturbeziehung haben. Es ist somit eine Partialversetzung. An einer isotaktischen Grenzfläche haben die beiden Kris−tallstrukturen entlang dieser Grenzfläche die gleiche Struktur für mindestens ein Untergitter, in diesem Fall das Sauerstoffuntergitter. Da nur ein isotaktischer Zusammenhang zwischen den Gittern besteht, ist zu beachten, daß die durchgezo−genen Netzebenen in den beiden Phasen unterschiedlich sind. Diese gewählte Darstellung macht jedoch die strukturellen Vorgänge während der Umwandlung deutlicher.

Es wird in der Abbildung 19 nicht berücksichtigt, daß der Hämatit ein kleineres Molvolumen besitzt und dadurch seine Gitterebenen dichter beisammen liegen. Dieses ist in Abb. 20 eingeflossen und es ist zu erkennen, daß das Gitter verspannt ist.

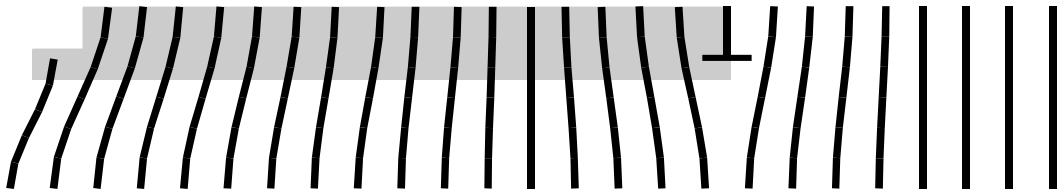

Abb. 20: Fortschreiten der Versetzungen durch den Kristall mit Berücksichtigung der unterschiedlichen Molvolumen

So kann eine Versetzung nicht durch den Kristall laufen, ohne die Spannungen immer weiter zu erhöhen. Die Spannungen können abgebaut werden, indem eine weitere Versetzung entsteht. Würde sie auf gleicher Höhe wie die erste Versetzung starten, so würde sich der Hämatit zurück zum Maghemit umwandeln. Beginnt die Versetzung in der nächsten Doppelschicht (Abb. 21), wird die Spannung abgebaut und die Umwandlung schreitet voran.

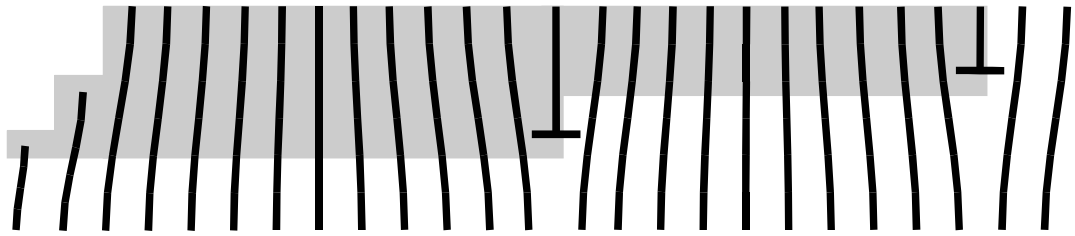

Abb. 21: Start einer neuen Versetzung und Fortschreiten der Phasenumwandlung

Es läßt sich somit in Abbildung 21 erkennen, daß die Reaktionsfront stufenförmig durch den Kristall läuft.

Die Stufenhöhe ergibt sich aus der mittleren Höhe einer Doppelschicht von 4,70 Å. Für die Stufenbreite muß abgeschätzt werden, mit welchem Abstand eine neue Versetzung entsteht. Es wird dabei angenommen, daß die neue Versetzung startet, wenn der sich aus den unterschiedlichen Gitterparametern ergebende Versatz (engl. misfit) einem halben O−O Abstand entspricht. Da der mittlere O−O Abstand im Maghemit 2,9 Å und im Hämatit 2,85 Å beträgt, ergibt sich pro O−O Bindung ein Versatz (nicht zu verwechseln mit den Versetzungen) von 0,05 Å. Bei einer Stufen−breite von ca. 80 Å ist der halbe O−O Abstand von 1,45 Å erreicht.
Die Gesamthöhe der Reaktionsfront ist mit 25 Å stärker eingeschränkt, da der Versatz in der Höhe mit 0,12 Å zwischen beiden Phasen größer ist (Maghemit 2,41 Å und Hämatit 2,29 Å). Diese Höhe der Phasengrenze tritt erst bei Kristalliten mit einem Durchmesser von 50 nm auf, da bei kleineren Kristalliten genug Versetzungen das andere Ende des Kristallits erreichen, bevor die Höhe der Grenzfläche 25 Å beträgt. Ist diese Höhe erreicht, so läßt sich der vertikale Versatz nicht durch neue Verset−zungen abbauen, ohne zusätzlich Energie in das Gitter zu bringen, da hier die Versetzungen als Defekte im Gitter verbleiben.

Die Grundform der Stufe ergibt sich aus energetischen Betrachtungen. Da die Grenzfläche möglichst klein sein sollte, ist eine Kreisform der Stufen wahrscheinlich, womit sich für den Kristallkeim eine Kegelform ergibt. Da der Maghe−mitausgangskristallit annähernd eine Kugelform hat, wie in den TEM−Aufnahmen zu erkennen ist, ergibt sich die Form des Hämatitkristalls aus einer Schnittmenge des Kegel mit der Kugel, wobei sich die Spitze des Kegels auf der Kugeloberfläche befindet (Abb. 22). Durch die neu entstehenden Versetzungen wandert die Kegel−spitze auf der Kugeloberfläche weiter nach unten, wobei sich das Volumen der Hämatitkristalls immer weiter vergrößert.

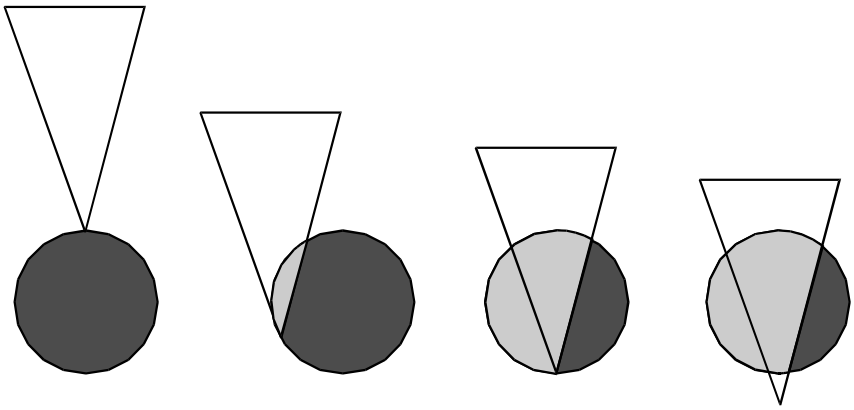

Abb. 22: Geometrie des Hämatitkeimkristalls in dem Maghemitkristall

Einmal vom Kegel überstrichene Teile bleiben verständlicherweise Hämatit, auch wenn der Bereich im späteren Verlauf nicht mehr im Schnittvolumen liegt. Hat die Spitze des Kegels das untere Ende der Kugel erreicht, so geht die Spitze des Kugel weiter senkrecht nach unten, bis der Maghemitkristall vollständig in Hämatit umgewandelt ist.

5.1.2 Energetische Betrachtung

Aus der Struktur wurde abgeleitet, wie die Reaktionsfront durch den Kristall laufen kann. Nun betrachten wir, wie sich die freie Energie in dem Kristall mit fortschreitender Umwandlung ändert. Dabei ändern sich mehrere Energien, die teilweise nur während der Reaktion auftreten. Es werden im folgenden die freien Enthalpien G betrachtet. Die freie Anfangsenthalpie ergibt sich aus der freien Standardbildungsenthalpie des Maghemits für das Volumen und der Oberflächenspannung des Maghemits. Die freie Enthalpie nach der Reaktion berechnet sich aus den entsprechenden freien Enthalpien des Hämatits. Zusätzlich können noch Anteile durch noch bestehende Defekte hinzu kommen, wenn beispielsweise der Ausgangskristall größer als 50 nm ist und Versetzungen nach der Phasenumwandlung verbleiben.
Während der Reaktion wandelt sich der Maghemit in den Hämatit um, wodurch sich auch die Volumenenergie und die Oberflächenenergie anteilmäßig ändern. Zu diesen beiden freien Enthalpien kommt während der Phasenumwandlung die Grenzflächenenergie der Phasengrenze und die Energie der mechanische Verspannungen des Gitters hinzu.
Um die Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung zu ermitteln, muß man das Maximum in der Änderung der Gesamtenergie während des Reaktionsverlauf berechnen. Es ergibt sich somit für den Verlauf der freien Enthalpie $G(V_H)$:

$$G(V_H)=V_M\cdot G_{V,M}+V_H\cdot G_{V,H}+O_M\cdot\gamma_M+O_H\cdot\gamma_H+Z_{M/H}\cdot\gamma_{M/H}+\text{Spannungsterm} \quad . \quad 5.2$$

Die meisten Werte sind bekannt. Die Volumina V_M und V_H, die Oberflächen O_M und O_H, sowie die Größe der Grenzfläche $Z_{M/H}$ lassen sich aus der gegebenen Geometrie berechnen. Die spezifischen freien Volumenenthalpien $G_{V,M}$ und $G_{V,H}$ ergeben sich aus den Standardbildungsenthalpien, die in der Literatur [47,48] vorhanden sind. Dabei wird angenommen, daß die Standardbildungsentropien beider Phasen gleich sind. Die spezifischen Oberflächenspannungen γ_M und γ_H sind ebenfalls aus der Literatur bekannt [47,49]. Nicht bekannt ist die spezifische Grenzflächenspannung $\gamma_{M/H}$ zwischen den beiden Phasen, die somit bei gegebener Geometrie ein freier Parameter ist. Auch der Spannungsterm ist nicht bekannt, wird jedoch in die Grenzflächenenergie mit einbezogen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß der Volumenanteil in der Spannung durch die immer wieder neu entstehenden Versetzungen abgebaut wird.

Die grenzflächennahen Spannungen können der Grenzflächenenergie zugerechnet werden. Somit ist $\gamma_{M/H}$ nicht mehr die reine spezifische Grenzflächenspannung. Diese Gleichung ist nicht mehr gültig, wenn die Höhe der Phasengrenze die oben erwähnten 25 Å erreicht hat. Ist bis dahin der Keimkristall nicht stabil, wird die Reaktion wahr−scheinlich nicht fortschreiten.

Die Formel läßt sich vereinfachen, wenn nur noch die Änderung der freien Enthalpie $\Delta G(x)$ betrachtet wird (5.3). Es bleiben nur noch die Differenzen der spezifischen Volumenenergien und Oberflächenspannungen, die Grenzflächenspannung und die Geometrie des Hämatitkeims als Variablen.

$$\Delta G(x) = V_H \cdot \Delta G_{V,H-M} + O_H \cdot \Delta \gamma_{H-M} + Z_{M/H} \cdot \gamma_{M/H} \qquad 5.3$$

Mit dieser Gleichung wird der Verlauf der freien Enthalpie während der Reaktion berechnet, da sowohl die Geometrie, als auch die spez. Energien bekannt sind und die Grenzflächenspannung abgeschätzt werden kann. Da die Anordnung des Kegels und der Kugel nicht rotationssymmetrisch ist, ist eine analytische Lösung nicht möglich. Die geometrischen Faktoren müssen somit numerisch ermittelt werden. Durch die Numerik wird zusätzlich der stufenförmige Aufbau des Kristalls berücksichtigt, wohingegen bei einer analytischen Lösung eine glatte Oberfläche angenommen würde. Das c++ Programm, das hierfür entwickelt wurde, ist im Anhang zu finden (Kapitel 8.6.3).

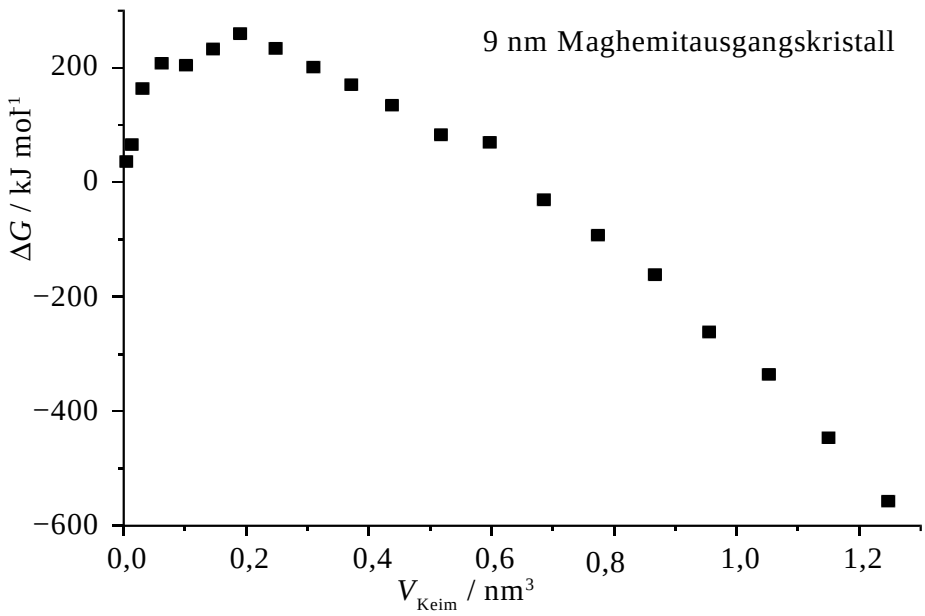

Abb. 23: Mit Hilfe des Programms errechneter Verlauf der Änderung der freien Enthalpie am Anfang der Phasenumwandlung

Für einen ersten qualitativen Test des Programms und des Modells wurden Energie−verläufe mit den Literaturwerten und einem abgeschätzten Wert (1 N/m) für die Grenzflächenspannung berechnet. Es zeigt sich ein Maximum der Energie während der Reaktion (Abb. 23). Auch die Verringerung der Aktivierungsenergie bei abnehmender Kristallitgröße kann mit dem Modell reproduziert werden. Die Kurve verläuft nicht gleichmäßig, da durch den Kästchenaufbau des Kristalls im Programm und den dadurch entstehenden Näherungen unregelmäßige Sprünge auftreten. Eine genauere Erläuterung des Programms folgt in Kapitel 5.3 , wo ein quantitativer Vergleich mit den im folgenden gemessenen Aktivierungsenergien erfolgt. Die schon bekannten Befunde konnten mit dem Modell bestätigt werden.

5.2 Kinetische Messungen

Um das Model quantitativ überprüfen zu können, benötigt man die Aktivierungsenergie für die Phasenumwandlung mit verschiedenen Ausgangskristallitgrößen. Die aus der Literatur bekannten kristallitgrößenabhängigen Messungen sind nur qualitative DTA−Messungen. Die bekannten quantitativen, kinetischen Messungen wurden nicht größenabhängig gemessen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit für eigene Messungen zur Kinetik, um die Aktivierungsenergie über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln.
Zur Messung der Kinetik der Phasenumwandlung wurde die in situ XRPD genutzt. Mit ihr ist es möglich, kontinuierlich den Anteil der jeweiligen Phasen während der Phasenumwandlung zu ermitteln. Des weiteren ergeben sich die gleichen Möglichkeiten, die schon bei der Charakterisierung genutzt wurden. So ist es möglich zu erkennen, ob neben der Phasenumwandlung ein Kristallitwachstum eintritt.

5.2.1 Messaufbau

Auf dem Diffraktometer, mit dem die Charakterisierung der Nanokristalle durchgeführt wurde, wird eine Heizkammer (Buehler HKD 1.4 der Otto GmbH) installiert, die in situ Messungen bis 1400°C unter verschiedenen Atmosphären ermöglicht (Abb. 24). Es ist somit möglich, die Umwandlung von Maghemit zu Hämatit bei verschiedenen Temperaturen zeitaufgelöst zu verfolgen.
Die Probe wird auf einen dünnen Probenträger aus Platin oder Al_2O_3 gebracht, der auf ein Heizband in der Kammer gelegt wird. Die Messungen der Probe 3P wurden auf dem Al_2O_3−Probenträger durchgeführt, wodurch die Probentemperatur um 10°C niedriger war, als am Thermoelement gemessen wurde. Diese Temperaturdifferenz wurde durch eine Messung des bekannten Phasenübergangs von α–Quarz zu β–Quarz bei 573°C [42] ermittelt.

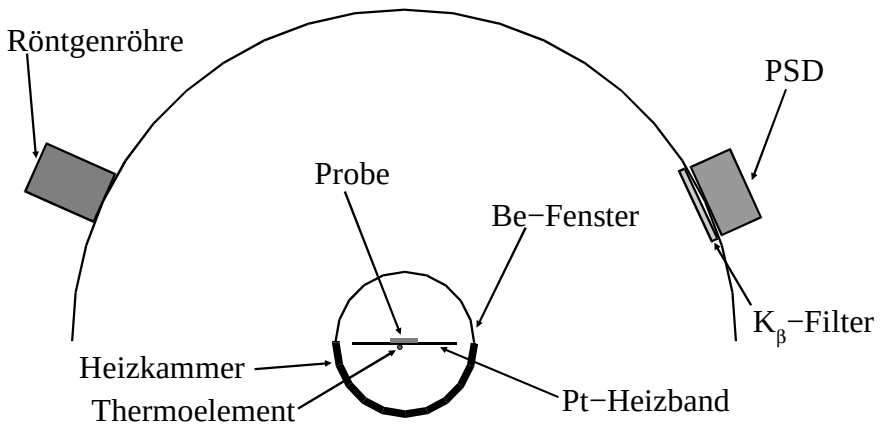

Abb. 24: Messaufbau des Diffraktometers mit Heizkammer

Die weiteren Proben wurden dann auf einem Platinblech präpariert, wodurch die Temperaturkorrektur nicht mehr nötig war. Nach der Justage wird die Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht und in regelmäßigen zeitlichen Abständen werden Diffraktogramme aufgenommen. Diese Messungen werden für jede Probe mit neuen Ansätzen bei verschiedenen Temperaturen wiederholt.

5.2.2 XRPD−Messungen

Die Messungen wurden an den Proben 3P, 6P, 8P und 10P durchgeführt. Damit stehen Messungen mit verschiedenen Kristallitgrößen zur Verfügung. Da ein Diffraktogramm im 2θ–Bereich von 20° bis 100° eine Aufnahmezeit von 2½ Stunden benötigt, wäre die zeitliche Auflösung zu schlecht. So wird ein Bereich ausgesucht, in dem mindestens ein Reflex pro Phase auswertbar ist. Dazu sollte der Reflex ein Hauptreflex der Phase (>50%) sein und nicht von anderen Reflexen überlagert sein. Dies trifft auf einen 2θ–Bereich von 33,8° bis 43,8° zu, wie in Abb. 8 auf Seite 23 zu erkennen ist. In diesem Bereich liegt der (220)−Reflex des Maghemits bei $2\theta = 35{,}26°$ und der (104)−Reflex des Hämatits bei $2\theta = 38{,}69°$. Zusätzlich liegen der (311)−Reflex des Maghemits bei $2\theta = 41{,}62°$ und der (110)−Reflex des Hämatits bei $2\theta = 41{,}60°$ in diesem Bereich mit nahezu identischen Positionen. Dies erschwert die Auswertung dieser Reflexe, da unterschieden werden muß, welche Flächenanteile die Phasen zu dem resultierenden, gemeinsamen Reflex beitragen. Ein Diffraktogramm in diesem Bereich benötigt nur noch eine Meßzeit von 28 min. Es ist somit möglich, bei den schnelleren Kinetiken die Messungen halbstündlich durchzuführen. Dies war nur am Anfang der Messungen bei den höchsten Temperaturen nötig, ansonsten wurden die Messung stündlich durchgeführt. Die Abbildung 25 zeigt ein Diffrakto−gramm der Probe 10P am Anfang der Phasenumwandlung.

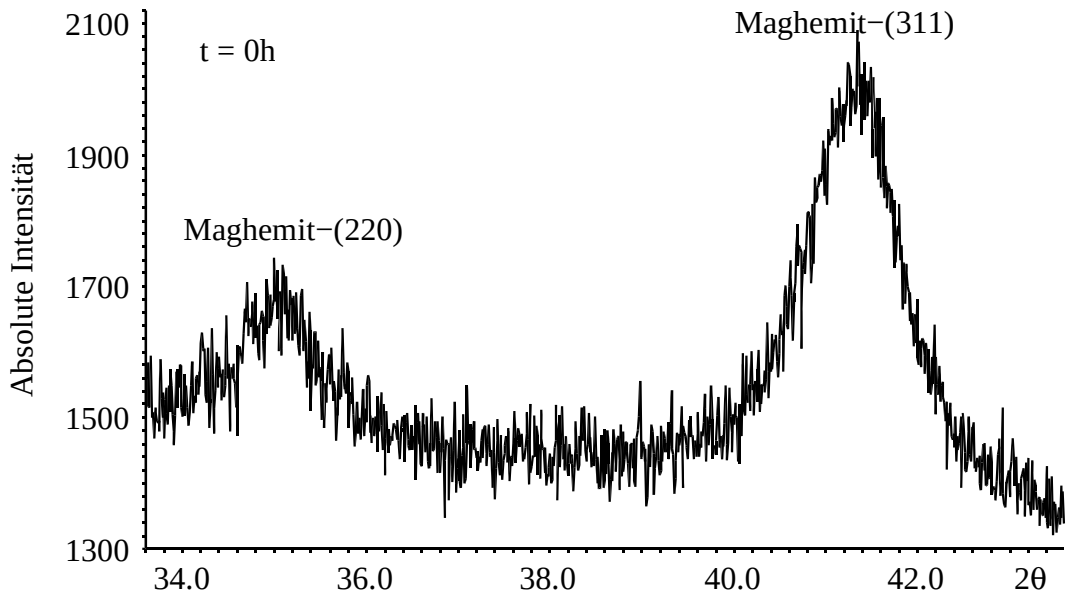

Abb. 25: Diffraktogramm der Probe 10P am Anfang der Umwandlung

Bei der gleichen Probe nach 24 h bei 400°C ist die Phasenumwandlung schon deutlich fortgeschritten (Abb. 26). Es ist ein Hämatitreflex entstanden, der deutlich schmaler als der des Maghemits ist.

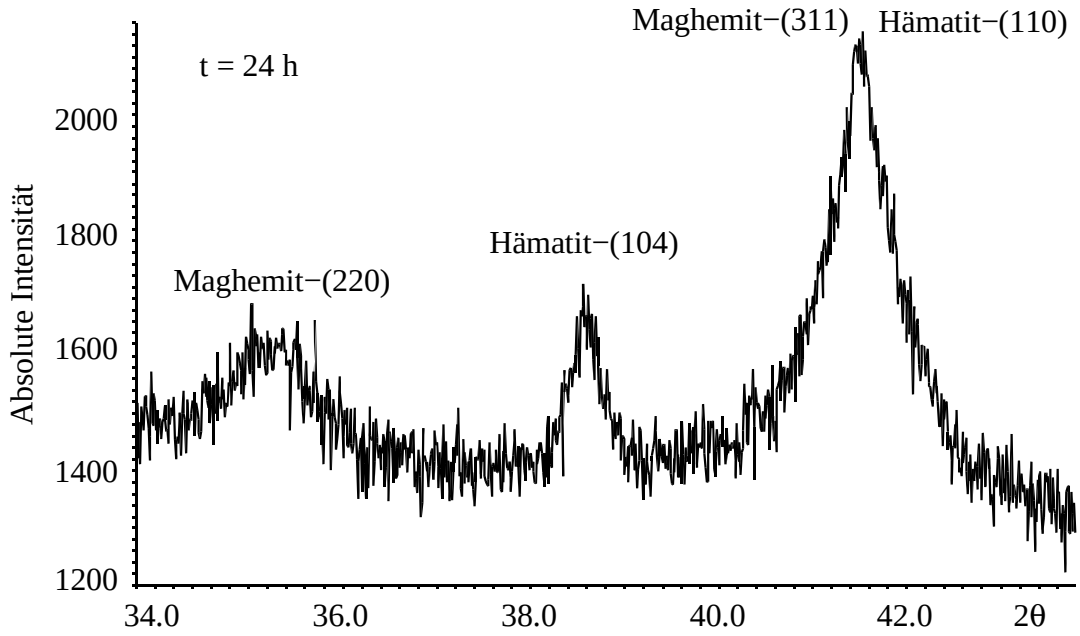

Abb. 26: Diffraktogramm der Probe 10P mit deutlichen Hämatitgehalt

Nach weiten 24 h (Abb. 27) ist bei dem Reflex $2\theta \approx 41{,}6°$ jetzt deutlicher zu erkennen, daß dieser aus einem breiten und einem schmaleren Reflex zusammengesetzt ist.

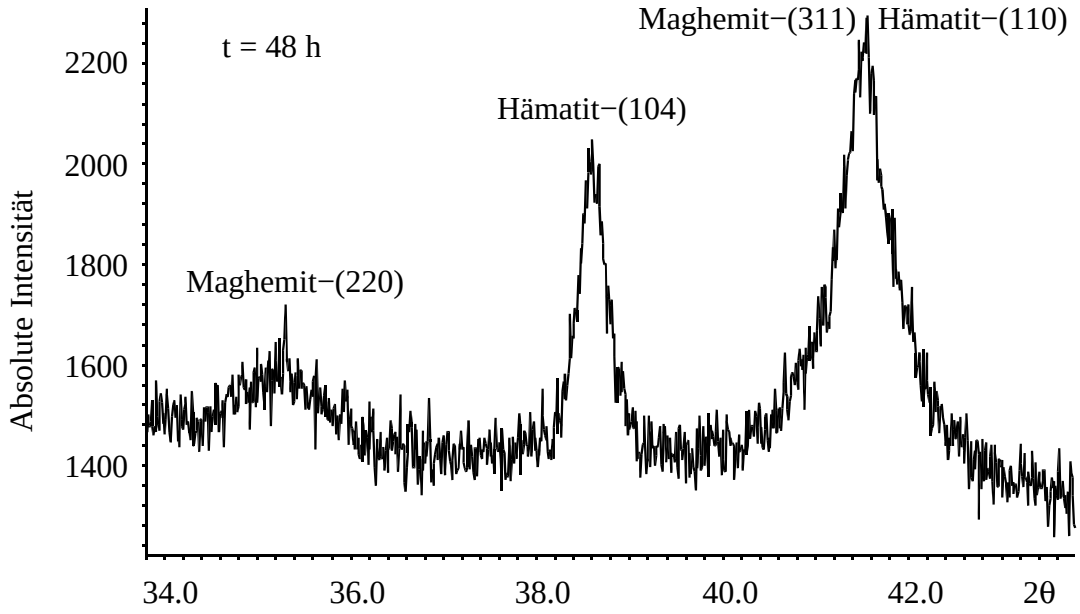

Abb. 27: Diffraktogramm der Probe 10P

Führt man über die Reflexbreiten eine Größenanalyse durch, so zeigt sich, daß die Hämatitkristallite mit $d \approx 50$ nm deutlich größer als die Maghemitkristallite sind, wobei keine zeitliche Änderung der Halbwertsbreiten (Abb. 28) zu beobachten ist. Das heißt, daß gleich nach der Phasenumwandlung eines Kristallits ein Kristall−wachstum einsetzt, welches nicht zeitlich aufgelöst werden kann. Der Prozeß der Phasenumwandlung und des anschließenden Wachstums läuft für einen Kristalliten folglich schneller ab, als zeitlich durch den Meßaufbau aufgelöst werden kann. Das heißt, beide Prozesse laufen in weniger als einer halben Stunde ab. Die Maghemitkri−stallite zeigen bei allen gemessenen Temperaturen kein Wachstum (Abb. 28), und die sich bildenden Hämatitkristallite haben bei allen Proben und Temperaturen eine Kristallitgröße von ca. 50 nm ±10 nm.

Mit der Charakterisierung der Probe konnte ein größerer Anteil einer amorphen Phase ausgeschlossen werden. Da bei keiner der Proben eine Verkleinerung des Unter−grundes während der Phasenumwandlung auftrat, kann man darauf schließen, daß der amorphe Phasenanteil sehr klein ist. Sollten amorphe Anteile vorhanden sein, hätten sie sich an der Phasenumwandlung beteiligen müssen. Dabei wäre aus der amorphen Phase Maghemit oder Hämatit kristallisiert, und so hätte der Untergrund niedriger werden müssen.

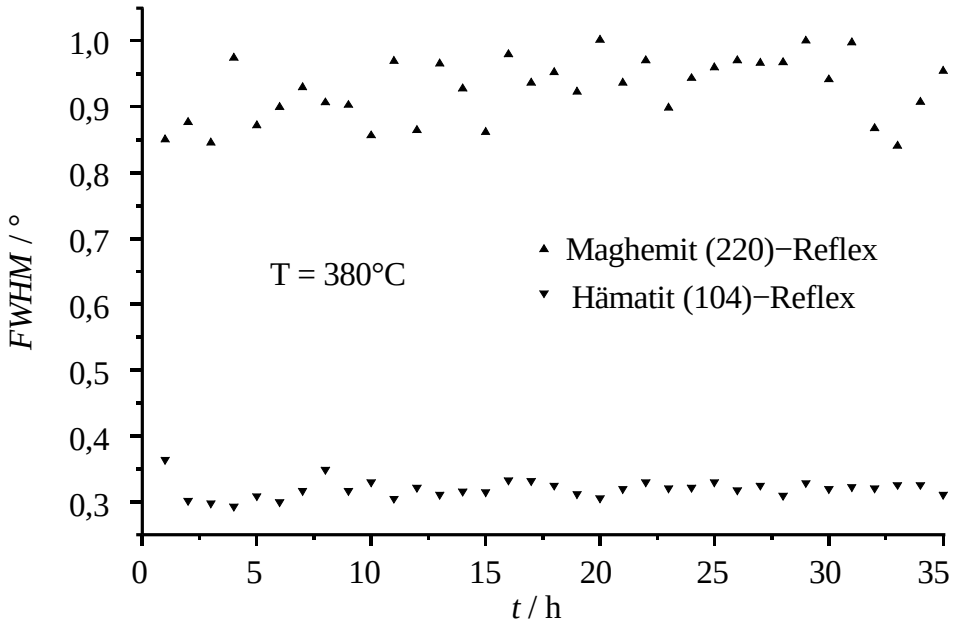

Abb. 28: Veränderung der Halbwertsbreiten der Probe 8P bei 380°C

Aus den stündlich, bei schnellerer Kinetik halbstündlich aufgenommenen Diffrakto−grammen kann nun die Kinetik der Phasenumwandlung ermittelt werden.

5.2.3 Auswertung der Kinetik

Zur Ermittlung der Kinetik der Phasenumwandlung werden die integralen Intensitäten der vier Reflexe ermittelt. Dies geschieht mit dem Programm WinX^{POW}. Dieses Programm paßt ein theoretisch berechnetes Diffraktogramm dem Gemessenen an. Der Untergrund wird als ein Polynom ersten Grades angepaßt und die Reflexe werden mit einer pseudo−Voigt−Funktion (Gl. 5.4) beschrieben.

$$y = y_0 \cdot (1-n) \cdot \left(1 + c_{Li} \cdot \left(\frac{x - x_0}{H}\right)^2\right)^{-1} + y_0 \cdot n \cdot \exp\left(-c_{GS} \cdot \left(\frac{x - x_0}{H}\right)^2\right) \qquad 5.4$$

Die pseudo−Voigt−Funktion ist eine Linearkombination aus einer Gauß− und einer Lorenzfunktion. Ein Reflex wird somit mit seiner Lage des Maximums x_0, der inte−gralen Halbwertsbreite H, der Intensität am Maximum y_0 und dem Gaußanteil n beschrieben. Mit diesen angepaßten Parametern lassen sich die integralen Intensitäten der Reflexe berechnen. Die integralen Intensitäten II_P sind proportional zu dem Phasenanteil x_P (P steht für die jeweilige Phase).

$$II_P = a_P \cdot x_P \qquad 5.5$$

Die Proportionalitätskonstante a_P setzt sich aus Struktur−, Temperatur−, Geräte−faktoren usw. zusammen, welche für eine Messreihe konstant sind. Eine Halbierung der Reflexintensität bedeutet, daß nur noch halb soviel der entsprechenden Phase vorhanden ist.
Zur Auswertung werden als erstes die mittlere Halbwertsbreite, der Gaußanteil und die Lage der Reflexe mit mehreren Diffraktogrammen bestimmt. Der Gaußanteil ist für alle Proben mit $n = 0{,}0$ für die Maghemitreflexe und $n = 0{,}15$ für die Hämatitre−flexe identisch. Ein Problem stellen die Halbwertsbreiten und Lagen der beiden Reflexe bei $2\theta \approx 41{,}6°$ dar. Um dafür sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, wurden die Werte für beide Maghemitreflexe am Anfang der Reaktion bestimmt, wenn noch keine Überlagerung mit den Hämatitreflexen vorhanden ist. Die Werte für die beiden Hämatitreflexe wurden mit den Diffraktogrammen gegen Ende der Messung bestimmt, wobei die schon ermittelten Werte für die Lagen und Halbwertsbreiten der Maghemitreflexe konstant gehalten wurden. Die Halbwertsbreite und Lage des Hämatitreflexes bei $2\theta \approx 41{,}6°$ wurde so angepaßt, daß das Intensitätsverhältnis der Maghemit−Reflexe bzw. der Hämatit−Reflexe dem der Literatur entspricht. Nun werden alle gemessenen Diffraktogramme einzeln angepaßt, wobei die vorher ermit−telten Werte (Halbwertsbreite, Gauß−Lorenzverhältnis und Lage) aller Reflexe konstant gehalten werden. Veränderlich sind noch der Untergrund und die Intensi−täten der einzelnen Reflexe. Man erhält die zeitliche Änderung der integralen Inten−sitäten von vier Reflexen, die unabhängig ausgewertet werden können, wodurch eine gegenseitige Überprüfung der ermittelten Kinetiken möglich ist. Der Fehler kann so verkleinert werden.

Zur Beschreibung der Kinetik von Phasenumwandlungen in Festkörpern gibt es mehrere Ansätze. Ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so verläuft der Phasenumwandlung in Abhängigkeit der Quadratwurzel der Zeit. Bei dieser Phasenumwandlung müssen die Ionen nur über kurze Distanzen (<5 Å) ihre Plätze wechseln, und es ist keine langreichweitige Diffusion nötig.
Ein anderer Ansatz, der häufig gewählt wird, ist der Ansatz nach Johnson, Mehl und Avrami [50,51]. Er berücksichtigt die Änderung der Phasenanteile durch Keimbil−dung und durch Wachstum der neu gebildeten Kristalle. Dabei wird angenommen, daß während die einen Kristallite noch wachsen, an einer anderen Stelle weitere Kristallite der neuen Phase gebildet werden. Das Wachstum der Kristallite wird in den durchgeführten Messungen zeitlich nicht aufgelöst, wodurch sich beiden Effekte nicht überlagen und die Auswertung der Kinetik beeinflussen.

Als Grundlage zur Auswertung dient die Annahme einer Kinetik erster Ordnung. Dies läßt sich dadurch erklären, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wahrscheinlich die Bildung des Keimkristalls ist. Die anschließende vollständige Umwandlung des Maghemitkristalls und das Wachstum des Hämatitkristalls geht danach sehr schnell. Als Vergleich sei angeführt, daß in Metallen die Reaktionsfront bei einer martensitischen Umwandlung annähernd mit Schallgeschwindigkeit durch den Kristall läuft. Vor allem das Wachstum sollte hier langsamer sein, aber immer noch schneller als die zeitliche Auflösung des Experiments. Damit wird nie ein Wachstum der Keime neben einer Neubildung von Keimkristallen beobachtet, sondern der ganze Vorgang als ein einziger Schritt, wodurch sich die Kinetik erster Ordnung erklärt.
Für eine Kinetik erster Ordnung gilt für den Mengenanteil von Maghemit x_M

$$x_M(t) = x_M(0) \cdot \mathrm{e}^{-kt} \qquad 5.6.$$

Wird Gl. 5.5 in Gl. 5.6 eingesetzt, fällt die Proportionalitätskonstante a_P heraus und es ergibt sich für die Änderung der integralen Intensität der Maghemitreflexe

$$II_M(t) = II_M(0) \cdot \mathrm{e}^{-kt} \qquad 5.7.$$

Da am Anfang der Reaktion kein Hämatit vorhanden ist, und sich der Hämatit nur aus dem Maghemit bildet, gilt für den Phasenanteil von Hämatit

$$x_H(t) = 1 - x_M(t) \qquad 5.8.$$

Mit Gl. 5.5 kann wiederum die Änderung der integralen Intensität berechnet werden, und es ergibt sich, da $x_M(0) = 1$ ist,

$$II_H(t) = a_H - a_H \cdot x_M(0) \cdot \mathrm{e}^{-kt} = a_H \cdot (1 - \mathrm{e}^{-kt}) \qquad 5.9.$$

Um die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen vergleichbar zu machen, werden die Diffraktogramme immer normiert. Dazu werden die ersten beiden Reflexe durch die Ausgangsintensität des (220)−Maghemitreflexes und die überlagerten Reflexe durch die Ausgangsintensität des (311)−Maghemitreflexes geteilt. Aus der Gleichung 5.7 ist ersichtlich, daß die Werte für die Intensität der Maghemit−Reflexe auf einer Kurve liegen müssen, wenn man sie zeitabhängig aufträgt, wobei die Kurve bei t = 0 h mit der relativen integralen Intensität von 1 starten muß (Abb. 29).

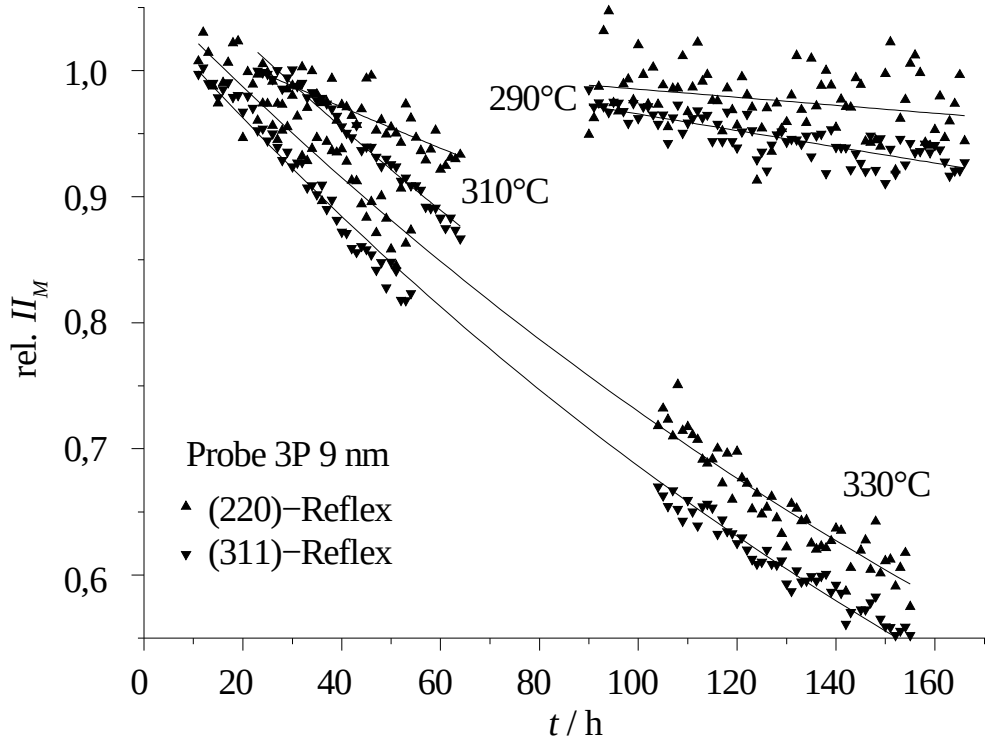

Abb. 29: Kinetik Probe 3P Maghemit−Reflexe

Es ist zu sehen, daß dies nicht der Fall ist. Auch die Kurven der Hämatitreflexe sollten im Koordinatenursprung starten, was auch nicht zu trifft (Abb. 30).

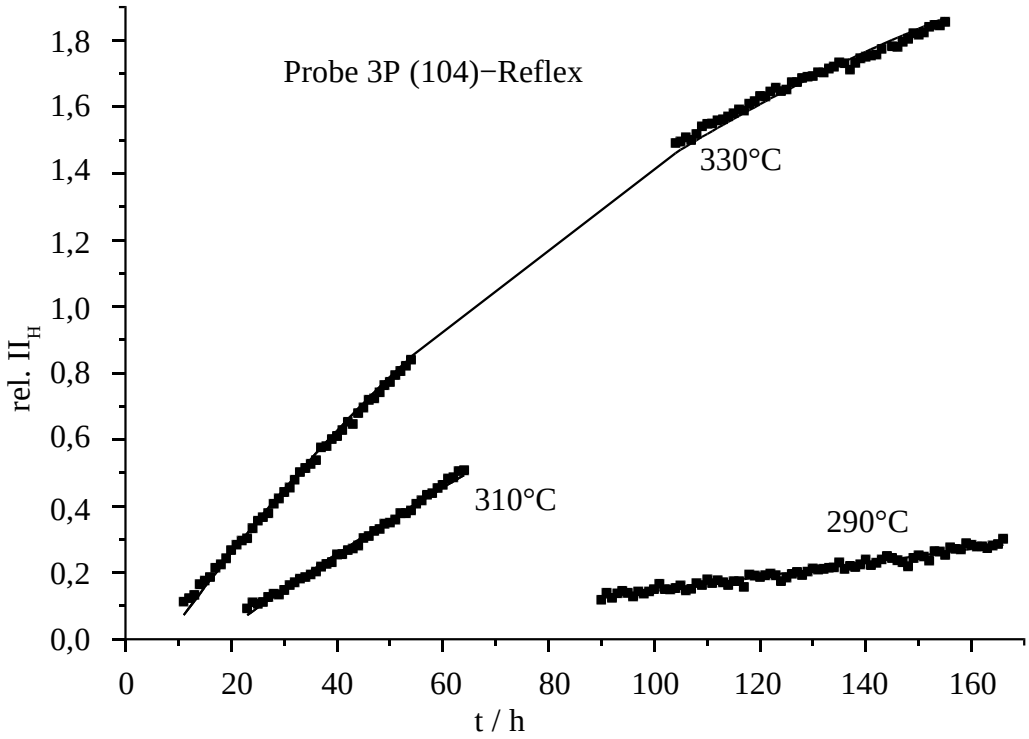

Abb. 30: Kinetik Probe 3P Hämatit (104)−Reflex

Diese Verschiebung kann durch eine nicht korrekte Wahl der Reflexparameter (Halbwertsbreite und Gaußanteil) kommen, so daß ein Teil der Reflexes nicht erfaßt wird und in den Untergrund mit eingerechnet wird, oder umgekehrt ein Teil des Untergrundes zum Reflex hinzugerechnet wird. Eine sinnvolle Anpassung ist somit nur bei einer Verschiebung des Nullpunktes möglich. Dazu wird bei der Auswertung zur gemessenen Zeit ein zusätzlicher freier Parameter addiert, um eine Verschiebung entlang der Zeitachse zu bewirken.

Ein Problem ergibt sich bei Probe 8P, in der auch elementares Eisen vorhanden ist. Hier entsteht der Hämatit aus zwei Quellen, und nur die Abnahme der Maghemit−Reflexe ist direkt auswertbar (Abb. 31). Es zeigt sich, daß am Ende der Messung kein elementares Eisen mehr vorhanden ist, auch wenn noch nicht alle Maghemitkristallite umgewandelt sind.

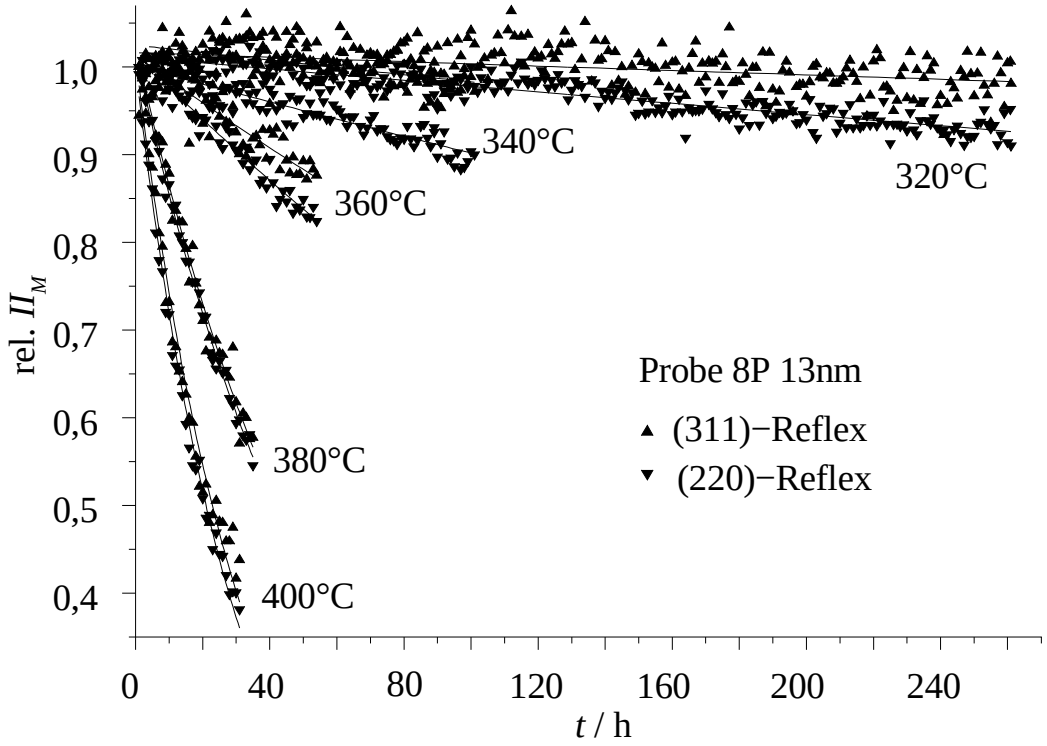

Abb. 31: Kinetik Probe 8P Maghemit−Reflexe

Da ein Knick in den Reaktionskurven der Hämatitreflexe zu erkennen ist (Abb. 32), kann man annehmen, daß sich diese Kristallite mit einem Eisenkern sehr viel schneller in Hämatit umwandeln. Wertet man die Messungen unter diesen Vorgaben aus, indem man erst die Werte nach der Änderung des Kurvenverlaufs auswertet und für alle Temperaturen den gleichen Wert von der Intensität subtrahiert, so bestätigen

sich diese Annahmen, da die Werte der Geschwindigkeitskonstanten aus den Hämatitreflexen keine systematische Abweichung von den aus den nicht gestörten Maghemitreflexen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten aufweisen und somit zur Auswertung herangezogen werden.

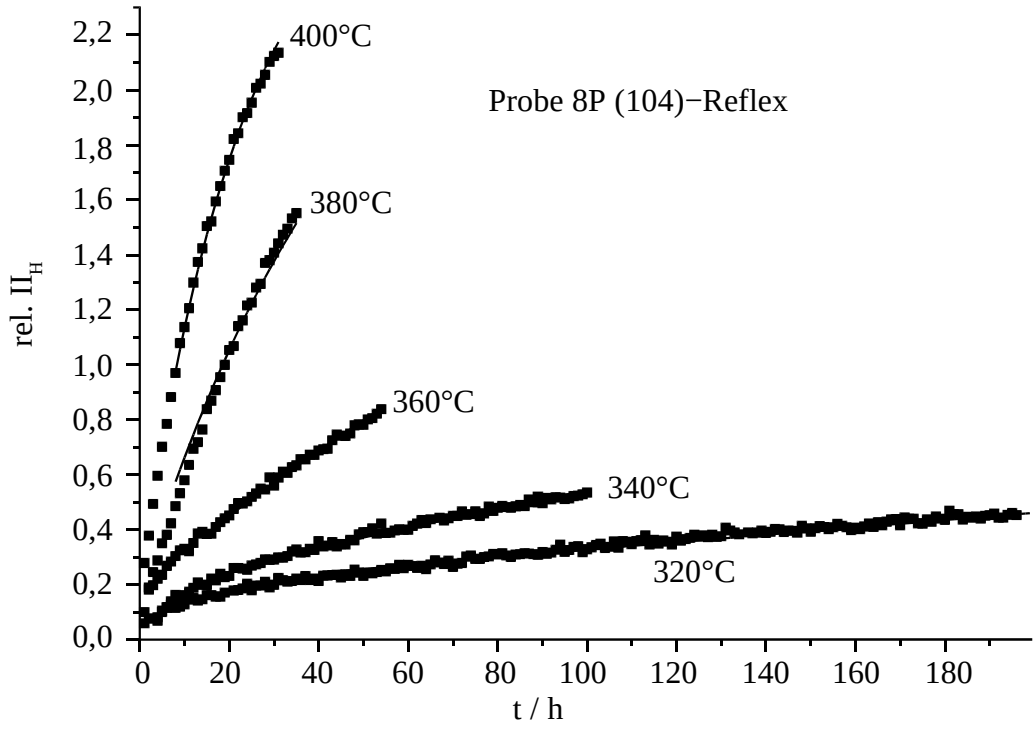

Abb. 32: Kinetik Probe 8P Hämatit (104)−Reflex

Um die Aktivierungsenergien der Phasenumwandlung der verschiedenen Proben zu bestimmen, werden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in einem Arrheniusdiagramm (Abb. 33) eingetragen. Dabei wird der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad 5.10$$

Die durch die Gaskonstante geteilte Steigung ergibt die Aktivierungsenergie für die Phasenumwandlung (Gl. 5.10).

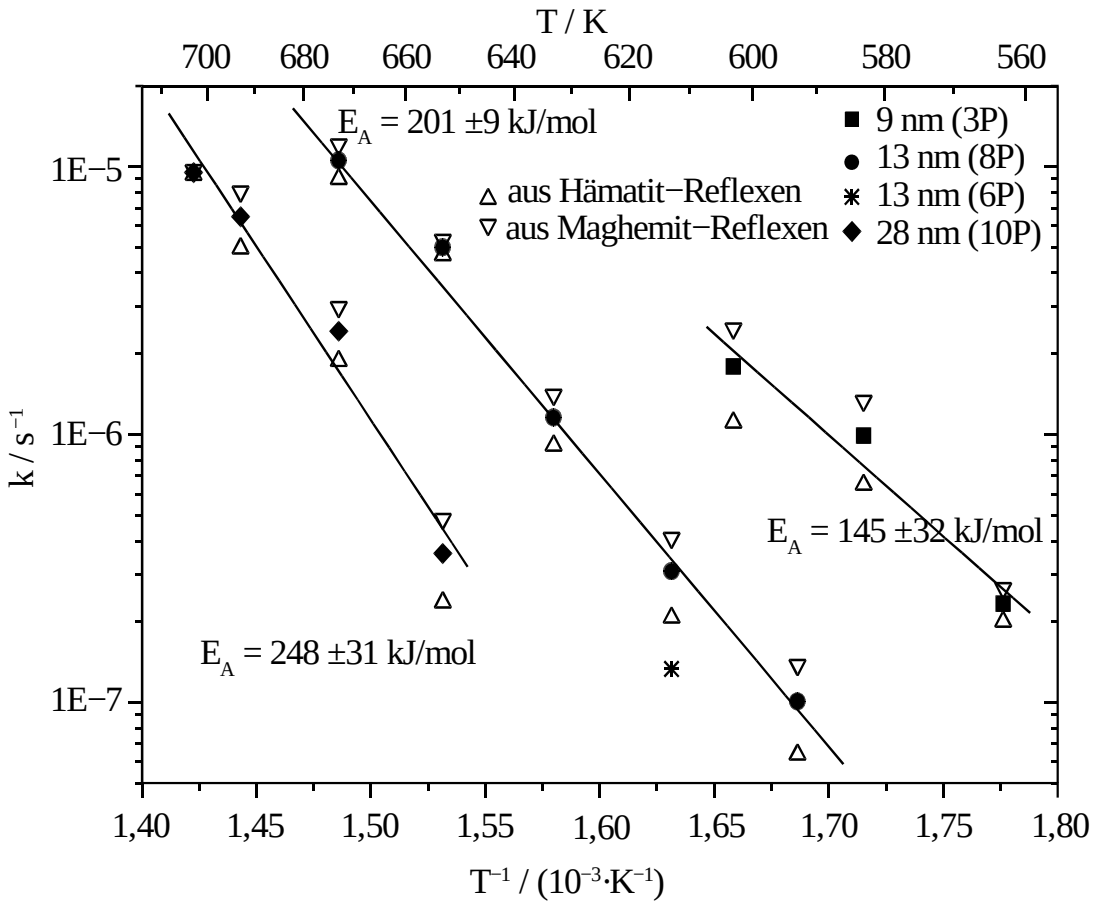

Abb. 33: Arrheniusdiagramm, die vollen Symbole sind die gemittelten Werte

Es ist zu sehen, daß die Aktivierungsenergie mit kleiner werdender Kristallitgröße abnimmt. Je kleiner die Kristallite sind, um so leichter wandeln sie sich in den Hämatit um, was sich mit den bekannten Messungen [8−15] deckt, und jetzt quantifiziert werden konnte.

Zur Überprüfung der ermittelten kinetischen Daten wurde eine weitere Probe bei einer Temperatur gemessen, die eine gleiche Kristallitgröße einer schon gemessenen Probe aufweist. Dafür wurde die Probe 6P gewählt, da sie mit 13 nm die gleiche Kristallitgröße hat, wie Probe 8P. Es zeigt sich, daß die an der Probe 6P gemessene Kinetik etwas langsamer ist.

Eine mögliche Ursache dafür läßt sich an einer Messung der Probe 6P sehen, die vor der Messung mit 75 kbar uniaxial gepreßt wurde (Abb. 34). Es stellte sich heraus, daß die Phasenumwandlung um mehr als 100x schneller abläuft.

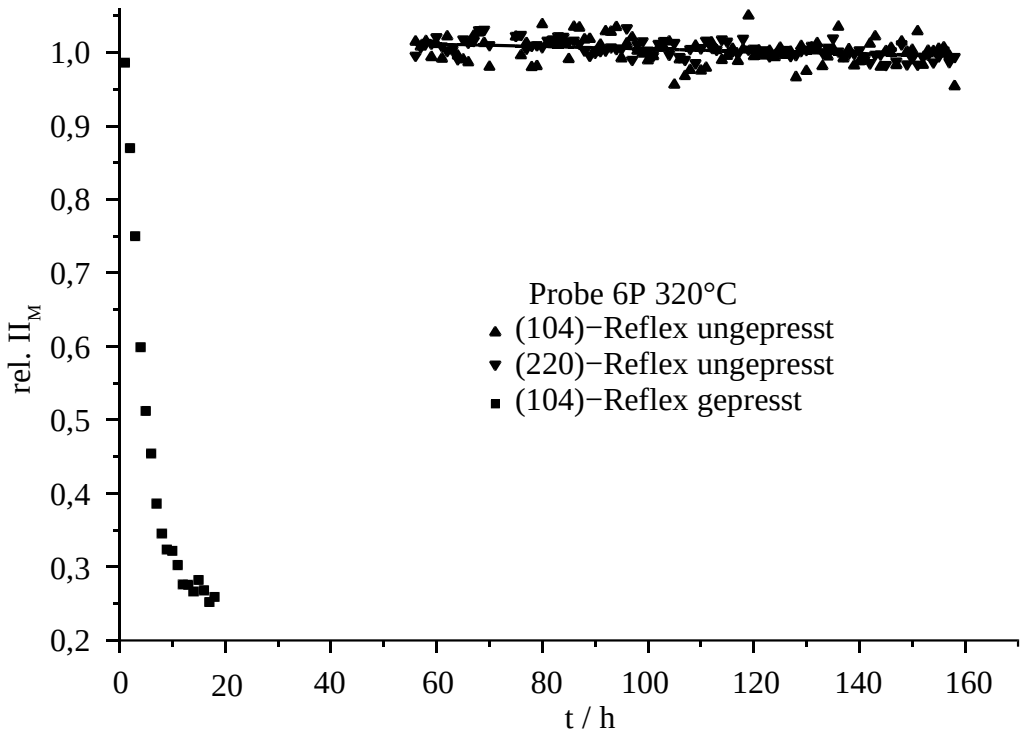

Abb. 34: Kinetik der Probe 6P (lose Schüttung und zum Pellet gepreßte Probe)

Aus der Literatur ist bekannt [52], daß die Phasenumwandlung bei hohen Drücken beschleunigt abläuft. Überprüft man anhand der Reflexverbreiterung in der XRPD, ob bei der gepreßten Probe eine zusätzliche Verbreiterung durch mechanische Verspannungen auftritt, so läßt sich keine Verbreiterung feststellen (auch [53]). Der durch das Pressen aufgebaute Druck hat sich folglich nach der Entnahme des Pellets aus der Presse wieder abgebaut. Da keine mechanischen Spannungen vorlagen, ist eine mögliche Erklärung die erhöhte Zahl der Kontaktflächen zwischen den Kristal−liten, da die Wahrscheinlichkeit des Reaktionsbeginns an diesen Flächen größer ist. Hinweise darauf gibt es auch in der Literatur für ähnliche Phasenumwandlungen [54]. Eine Auswertung der Messung dieser Probe mit einer Kinetik erster Ordnung ist jedoch nicht möglich. Deswegen ist anzunehmen, daß hier ein oder mehrere andere Mechanismen ablaufen. Auch ist an den Halbwertsbreiten zu sehen, daß neben den Hämatitkristalliten bei dieser Probe auch die Maghemitkristallite wachsen (Abb. 35).

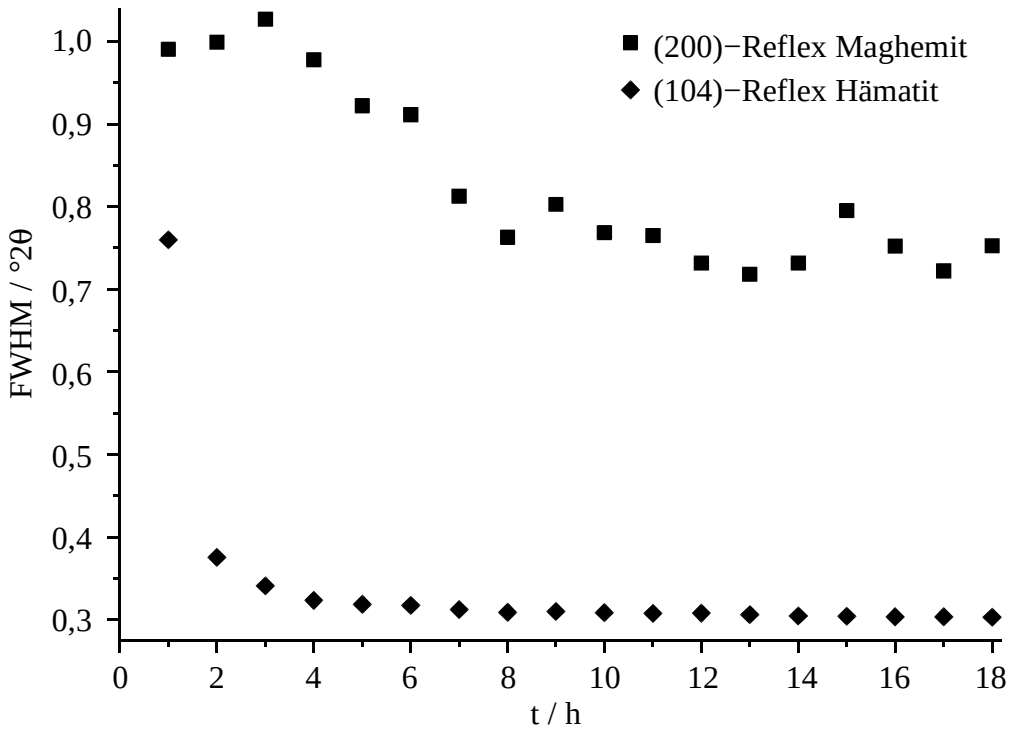

Abb. 35: Zeitliche Änderung der Halbwertsbreiten der gepreßten Probe 6P (FWHM Full Width at Half of Maximum)

5.2.4 Fehlerbetrachtung

Die größte Fehlerquelle liegt in der Auswertung der integralen Intensitäten. Werden alle Parameter für jedes Diffraktogramm freigegeben, entsteht ein sehr starkes Rauschen in der Intensität, da vor allem die Halbwertsbreite durch die verrauschten Diffraktogramme variiert. Es ist jedoch kein zeitlicher Verlauf zu sehen, und so kann das Rauschen durch eine feste mittlere Halbwertsbreite minimiert werden, wodurch jedoch die Gefahr eines systematischen Fehlers entsteht. Dieser sollte dadurch minimiert sein, daß darauf geachtet wurde, daß die Intensitätsverhältnisse der Reflexe einer Phase gleich bleiben. Dann sollten die kinetischen Kurven der beiden Maghemit−Reflexe für eine Temperatur aufeinander fallen. Dies ist nicht immer gegeben. Daß ein systematischer Fehler vorliegt, ist daran zu sehen, daß die Kinetik, gemessen am (220)−Reflex des Maghemits, immer schneller ist als die am (311)−Reflex ermittelte Kinetik. Des weiteren sind die aus den Hämatit−Reflexen ermittelten Kinetiken für alle Proben schneller, als die Maghemit−Kinetiken. Dies dürfe ein Fehler in der Wahl des Gaußanteils und der Halbwertsbreiten sein, da somit auch unterschiedliche Anteile des Untergrundes zu dem Reflex addiert oder subtrahiert werden. Der so entstandene Fehler ist schwer abzuschätzen. Da jedoch immer vier Reflexe zur Auswertung zu Verfügung stehen, kann durch deren Streuung eine Abschätzung des Fehlers gemacht werden. Die so erhaltenen Fehler sind bei den

entsprechenden Werten angegeben.
Der Fehler in der Temperaturmessungen für die Kinetik wurde durch die Eichung mit Quarz minimiert, dabei dürfte der Fehler in der Temperatur bei ca. 5°C liegen. Dieser Fehler ist jedoch bei allen Messungen gleich. Durch die reziproke Auftragung der Temperatur bei der Ermittlung der Aktivierungsenergie ergibt sich ein Fehler von weniger als 1%, der damit deutlich unter dem statistischen Fehler liegt.

Mit dieser Arbeit liegen jetzt größenabhängige quantitative Werte für die Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung des Maghemits zum Hämatit vor, die mit dem oben entwickelten theoretischen Modell verglichen werden können.

5.3 Funktionsweise des c++ Programms

In dem Programm wird der kugelförmige Maghemitkristall aus runden Scheiben von unten nach oben in z−Richtung aufgebaut. Die Auflösung des Rasters wird in der Vertikalen durch die Höhe der Sauerstoffdoppelschicht bestimmt, da bei einer Halbierung der Dicke das Volumen, nicht jedoch die Oberfläche halbiert wird. Somit wird das Volumen−Oberflächen−Verhältnis und damit der Verlauf der Gesamtenergie verändert. Eine höhere Auflösung in der Horizontalen ist möglich, da hier das Volumen−Oberflächen−Verhältnis kaum beeinflußt wird. Damit ergibt sich als kleinstes Reaktionsvolumen ein Quader mit der Höhe von 4,70 Å und der Breite von 0,95 Å (ein Drittel des mittleren O−O−Abstandes). In der Gleichung 5.3 gehen nur die geometrischen Faktoren des Hämatitkeims ein, also werden nur diese durch das Programm berechnet.
Beim Aufbau des Programms macht man sich zu Nutze, daß c++ eine objektorientierte Programmiersprache ist. Die Schichten, aus denen der Kristallit aufgebaut ist, sind einzelne Objekte, die alle benötigten Variablen enthalten, und die Methoden, wie der Hämatit in dieser Schicht wachsen kann. Der Hämatit wächst in x−Richtung. Der Kristall selbst ist ein Array aus den Schichtobjekten. Durch Kommunikation mit der Schicht oberhalb und unterhalb kann eine Schicht ermitteln wo einen Oberfläche oder eine Grenzfläche vorliegt, und nachdem die Schicht ein Stück gewachsen ist, kann sie durch die Kommunikation erfragen, ob sie selbst den nächsten Wachstumsschritt durchführt, oder ob der Wachstum des Hämatits an die nächsthöhere oder tiefere Schicht abgegeben wird. Um den Hämatit aufzubauen, ist in jeder Schicht der Radius des Hämatitkristalls dieser Schicht gespeichert, wobei alle Hämatitkreise konzentrisch sind und somit die Linie, die durch die Mittelpunkte geht, welche die Kegelachse des Hämatits bildet.

Nach dem Start des Programms werden die spezifischen Enthalpien und der Radius des Ausgangskristallits erfragt. Mit Hilfe des Radius wird nun der Kristallit aus den Quadern des kleinsten Reaktionsvolumens zusammengesetzt. Dabei wird darauf geachtet, daß immer eine gerade Anzahl von Quadern für die Durchmesser der Kreise genutzt wird, um durch die Spiegelebene in dem System nur die Hälfte des Kristalls berechnen zu müssen. Nachdem der Kristall als Array mit allen Schichten aufgebaut ist, wird die Startschicht ermittelt, der Kegelradius an den Rand der Startschicht gelegt und die Schicht zum Wachstum aufgerufen. Ab diesen Punkt dient das Hauptprogramm nur noch zur Ausgabe der aktuellen Werte, alles weitere wird durch das Zusammenspiel der Schichten geregelt.
Zu Beginn jedes Wachstumsschritts erhöht die aufgerufene Schicht ihren Hämatitradius um eins und überprüft entlang des neuen Hämatitkreises jeden Quader. Mit jedem Quader der auch in dem Kristallkreis liegt, wird das Gesamthämatitvolumen entsprechend erhöht. Dann wird an allen Flächen des Quaders ermittelt, was in der Nachbarschaft liegt (nichts, Hämatit oder Maghemit). Die Anzahl der Abfragen wird möglichst klein gehalten, durch Beachtung des Oktanten, im welchem der Quader liegt. Entsprechend wird die Gesamtoberfläche des Hämatits erhöht, bzw. die Grenzfläche erhöht oder erniedrigt. Nachdem alle Quader des halben Hämatitkreises abgelaufen wurden, wird ermittelt, welche Schicht den nächsten Wachstumsschritt durchführt. Die Nummer dieser Schicht wird an das Hauptprogramm zurück gegeben, welches dann die soeben ermittelten Werte des Hämatitkeims ausgibt und daraus die freie Enthalpie errechnet und ausgibt. Soll eine tiefere Schicht angesprungen werden, in der noch kein Hämatitwachstum stattfand, wird der Kegelradius an deren Rand gelegt. In diesem Schritt ergibt sich ein Fehler von ca. 10%, da hiermit bei allen anderen Schichten eine Änderung in der Krümmung des Hämatitkristalls stattfindet, ohne in die Berechnung der Energie einzugehen. Die Änderung der Krümmung kommt daher, da der Hämatitradius in jeder Schicht so angepaßt wird, daß die Reaktionsfront bei y=0 den gleichen Wert für x behält. Danach wird die nächste Schicht zum Wachstum angesprungen.

Als Probleme ergeben sich die Wahl der Startschicht und die Wahl welche Schicht den jeweils nächsten Wachstumsschritt durchführt.
Die Startschicht an einer Stufe mit der Breite von 80 Å zu wählen, wie es das Kegel−Kugel−Modell ergibt, ist nicht sinnvoll, da sonst bei dem Start einer neuen Versetzung unterhalb des Keims der Abstand zum schon bestehenden Hämatitkristall zu groß wäre und so ein neuer, zweiter Keim entstehen würde. Neben diesem physikalischen Grund gibt es auch einen programmiertechnischen Grund. Diese breite Stufe ist für Kristallite bis 200 nm immer die oberste Stufe, bei welcher ein Rundungsproblem auftritt. Mit immer größer werdenden Ausgangskristalliten wird

zwar die oberste Stufe kontinuierlich größer, nicht jedoch die oberste Schicht. Bei bestimmten Größen ist durch Rundung die oberste Schicht kleiner als noch bei dem Kristall mit der nächst kleineren Ausgangsgröße. Die nun folgende Berechnung der Energie ist in der Anfangsphase identisch mit einem Kristall kleinerer Ausgangs−größe, der jedoch für die oberste Schicht den gleichen Kreisradius besitzt. So ergibt sich eine Periodizität des Anfangsverlaufes der Energie mit der Kristallitgröße. Damit dieser Effekt nicht mehr auftritt, muß die Startschicht an einer kleineren Stufe liegen, da diese mit größer werdenden Ausgangskristallitradien immer weiter nach unten wandert. In dem von mir berechneten Bereich der Ausgangsradien (5 nm bis 200 nm) darf die Startschicht an keiner Stufe liegen, die größer als 14 Å ist. So wurde als Startschicht die Schicht in der oberen Hälfte des Kristalls gewählt, die über einer 11,6 Å breiten Stufe (3 · O−O Abstand) liegt. Daraus ergibt sich der erste Bruch mit dem Kegel−Kugel−Modell, welches die Startschicht an der 80 Å−Stufe verlangt hätte.

Das Problem, welche Schicht den nächsten Wachstumsschritt durchführt, ergibt sich erst, wenn die Reaktionsfront auf die nächsthöhere Schicht aufläuft (Abb. 36), bis dahin wächst nur die Startschicht.

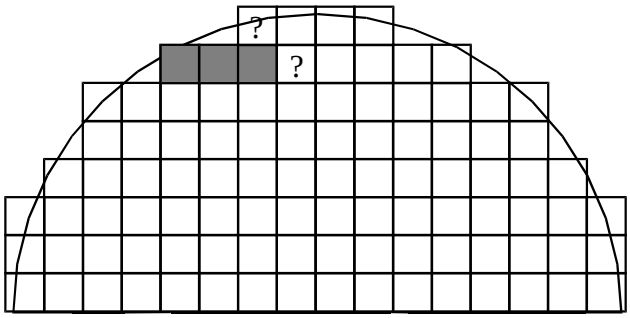

Abb. 36: Ansicht der oberen Hälfte des Kugel .
Startschicht erreicht nächsthöhere Schicht

Ab dann ist die Frage, ob der Hämatit unter die höhere Schicht in den Kristall hineinwächst, die höhere Schicht bis zu ihrer Grenze wächst, oder ob beide Schichten koordiniert gemeinsam weiter wachsen. Das wahrscheinlich letzteres der Fall ist, ergibt sich aus energetischen Überlegungen. In den beiden ersten Fällen wird das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Keimkristalls sehr ungünstig. So ergibt sich der zweite Bruch mit dem Kegel−Kugel−Modell. Dieses Problem tritt dann in den Hintergrund, wenn der Keimkristall stabil ist, bevor die nächste Schicht erreicht ist, wobei dann auch der Fehler durch die Verschiebung der Kegelachse nicht in der Berechnung der Aktivierungsenergie auftritt.

Die Kegelform des Hämatitkristalls wird nach diesen Überlegungen zu einem Grenzfall, der die strukturellen Grenzen aufzeigt.

5.4 Vergleich Modell−Messung

Aufgrund der aus der Kinetik erhaltenen Werte für die Kristallitgrößenabhängigkeit der Aktivierungsenergie kann nun das Modell überprüft werden. Bekannt ist die Differenz der Standardbildungsenthalpien, wobei die Werte zwischen 13,2 kJ/mol und 22,7 kJ/mol [47,48] liegen. Die Oberflächenenergien sind ebenfalls mit $\gamma = 0{,}69$ N/m für den Hämatit und mit $\gamma = 1{,}02$ N/m für den Maghemit bekannt [47]. Der Fehler der Oberflächenenergien ist mit jeweils ±0,2 N/m recht groß. Für die nicht bekannte Grenzflächenenergie muß ein sinnvoller Wert gefunden werden, der dann so angepasst wird, daß das Modell die Meßwerte möglichst gut beschreibt. Die Wahl der Grenzflächenenergie ist eingeschränkt, da sie größer sein muß als die Differenz der Oberflächenenergien. Nur so läßt sich mit diesem Modell erklären, daß die Aktivierungsenergie mit kleiner werdender Kristallitgröße abnimmt, denn bei kleineren Kristalliten ist der Anteil der Oberfläche im Verhältnis zur Grenzfläche während der Reaktion größer als bei größeren Kristalliten. Es muß somit energetisch günstiger sein, eine Hämatitoberfläche zu bilden, als eine Grenzfläche. Dies ergibt den Ausgangspunkt zur Ermittlung der Werte. Unter der Voraussetzung, daß der Keim stabil ist, bevor die nächsthöhere Schicht erreicht ist, ist es möglich, Werte zu finden, die die Messungen mit Hilfe des Modells gut beschreiben (Abb. 37).

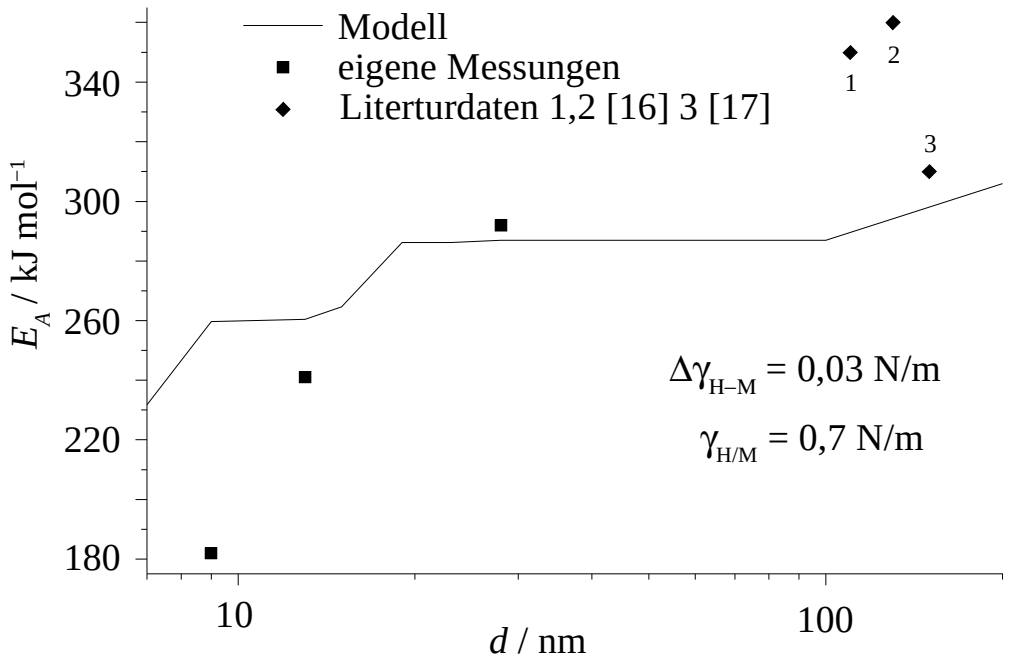

Abb. 37: Vergleich der aus dem Modell erhaltenen Werte mit den gemessenen Werten und Literaturwerten

Um diese Anpassung zu erreichen, konnte jedoch nicht die Differenz der spez. Oberflächenenergien aus der Literatur (0,32 N/m) übernommen werden, sondern eine deutlich kleinere Differenz von 0,03 N/m, die aber noch im Rahmen des Fehlers der Literaturwerte liegt. Die Erklärung für dieses Ergebnis konnte schon vorher heran gezogen werden. Die Reaktion startet wahrscheinlich an keiner freien Oberfläche, sondern an einer Grenzfläche zwischen zwei Kristalliten. Hier dürfte die Differenz der beiden Oberflächenspannungen kleiner sein.

Für die Grenzflächenspannung ergibt sich ein Wert von 0,7 N/m, welcher in einem sinnvollen Rahmen liegt (0,1 bis 1 N/m). Die Aktivierungsenergien sind hier erreicht, wenn erst eine Sauerstoffdoppelschicht an der Umwandlung beteiligt ist. Sollten die Oberflächenenergien so gewählt werden, daß der Keimkristall größer wird und die nächste Schicht erreicht, ist eine komplexere "Wachstumsweise" in das Programm zu implementieren, die eine Energieminimierung betreibt.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit liefert eine Erklärung für den Mechanismus, über den die Phasen−umwandlung des Maghemits zum Hämatit abläuft. Dazu wurde ein Modell vorge−stellt, welches unter Berücksichtigung der strukturellen Aspekte beider Kristallphasen und der Geometrie der Nanokristalle die Änderung der freien Enthalpie während der Reaktion berechnet. Die Aktivierungsenergie für die Phasenumwandlung konnte somit theoretisch ermittelt werden und lieferte damit eine Möglichkeit, das Modell mit Hilfe von durchgeführten kinetischen Messungen zu verifizieren.

Die Charakterisierung der Proben zeigte, daß es sich bei dem mit Hilfe der IGC hergestellten Eisenoxid um Maghemit handelt. Die genauere Analyse bestätigt die Vorstellung von Nanokristallen, bei der sich die kristallographische Struktur nicht ändert und sich die Grenzfläche nicht meßbar auf die innere Struktur des Kristallits auswirkt. Durch die Verbreiterung der Reflexe in der XRPD zeigte sich die Störung in der Fernordnung, da die Kristallite nur eine Dicke von mehreren Elementarzellen besitzen. Bis zu der Kristallitgrenze ist jedoch keine Änderung zu beobachten, da die Abstände der Netzebenen die gleichen Werte besitzen, die auch aus mikrokristallinen Proben bekannt sind. Dies wird durch Messungen der Nahordnung bestätigt, welche mit Hilfe der EXAFS untersucht wurde. Es zeigte sich keine Änderung des Debye−Waller−Faktors, der Koordinationszahlen oder der Abstände im Vergleich zu mikro−kristallinem Maghemit.

Zur Berechnung des Verlaufs der freien Enthalpie während der Phasenumwandlung wurde in dem Modell angenommen, daß die Umwandlung durch Bewegung von Versetzungen durch den Kristall verläuft. Diese Versetzungen laufen durch jede zweite Schicht der dichtest gepackten Sauerstoffionen. Aufgrund dieser strukturellen Annahmen wurde die Geometrie des Keimkristalls ermittelt und mit Hilfe der Oberflächenspannungen, der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen und den Standardbildungsenthalpien der freie Enthalpieverlauf während der Phasenumwandlung berechnet. Das Modell kann quantitativ die Aktivierungsenergie beschreiben, und zeigt, daß die Aktivierungsenergie mit kleinerer Kristallitgröße des Maghemits auch kleiner wird. Die berechnete kritische Keimkristallgröße ist mit ungefähr 5x5x10 $Å^3$ recht klein. Der Wert ist etwas größer als die Elementarzelle des Hämatits. So ist es verwunderlich, daß die zur Berechnung genutzten makroskopischen, thermodynamischen Größen hier greifen. Eine Erklärung, weshalb das Modell mit seinen makroskopischen Größen die Phasenumwandlung beschreiben kann, ist die durch die Charakterisierung aufgezeigte Gleichheit in der Struktur der Nanokristalle und der mikrokristallinen Kristalle. So sollten die aus mikrokristallien Proben ermittelten thermodynamischen Werte auch noch für sehr kleine Teilchen in der gleichen Größenordnung liegen.

Um das Modell zu überprüfen, wurden an selbst präparierten Proben kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Ausgangskristallitgrößen durchgeführt. Solche Daten lagen in der Literatur bisher nicht vor. Als Messmethode wurde die in situ XRPD genutzt, da hierbei neben der Messung der Molenbrüche auch die Kristallitgröße simultan gemessen werden kann. Die Kinetik der Phasenumwandlung ließ sich mit einer Kinetik 1. Ordnung beschreiben und auswerten. Es zeigt sich, daß der nanokristalline Maghemit bis zu der höchsten gemessenen Temperatur von 440°C kein Kristallwachstum aufweist, wohingegen die Kristallite des entstandenen Hämatit auf ca. 50 nm wachsen. Die Phasenumwandlung und das anschließende Wachstum des Hämatits ist schneller als die maximale Zeitauflösung des Experiments von einer halben Stunde. Über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ließ sich die Aktivierungsenergie für die einzelnen Proben ermitteln. Es ließ sich die aus dem Modell erwartete Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung bestätigen, die mit kleiner werdenden Kristalliten leichter vonstatten geht. Damit wird durch das Modell nicht nur der Trend richtig wiedergegeben, sondern die berechneten Werten liegen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

Eine Möglichkeit zur Überprüfung des Modells wären eine Erweiterung des Programms um eine Energieoptimierung bei dem gemeinsamen Wachstum zweier Schichten unter Beachtung der strukturellen Gegebenheiten. Ferner müßte das Modell an anderen Phasenübergängen überprüft werden, wobei dieses Modell nur für lose Schüttungen von leicht agglomerierten Kristalliten gilt. Für dicht gepreßte Proben tritt eine Beschleunigung der Phasenumwandlung auf, die in dieser Arbeit nicht betrachtet werden konnte.

Dies war nun die Antwort auf die Frage meiner Kinder und ich hoffe, daß für Sie diese Arbeit eine interessante Lektüre war.

7 Literaturverzeichnis

[1] H. Gleiter, "Nanocrystalline Materials", *Prog. Mater. Sci.* **35** (1990) 223−315,

[2] A.P. Alivisatos, "Perspectivites on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals", *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13226−13239,

[3] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. O'Horo, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell, D.R. Huffman, "Matrix−Mediated Synthesis of Nanocrystalline γ−Fe_2O_3: A New Optically Transparent Magnetic Material", *Science* **257** (1992) 219−223,

[4] G. Gryaznov, L.I. Trusov, "Size Effects in Micromechanics of Nanocrystals", *Prog.Mater.Sci.* **37** (1993) 289−401,

[5] P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V.R. Palkar, R. Vijayaraghavan, "Size−induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcysalline Fe_2O_3", *J. Phys. C* **21** (1988) 2229−2245,

[6] R.C. Garvie, "Stabilisation of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcry−stals", *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 218−224,

[7] J.M. McHale, A. Navrotsky, A.J. Perrotta, "Effects of Increased Surface Area and Chemisorbd H_2O on the Relative Stability of Nanocrystalline γ−Al_2O_3 and α−Al_2O_3", *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 603−613,

[8] A. Venkataraman, A.J. Mukhedkar, "Some magnetic properties of γ−Fe_2O_3 synthesizedfrom ferrous fumarate half−hydrate", *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 3505−3508,

[9] A.K. Nikumbh, P.L. Sayanekar, M.G. Chaskar, "Magnetic and electrical properties of γ−Fe_2O_3 prepared from ferrous malonate dihydrate", *J. Magn. Magn. Mater.* **97** (1991) 119−125,

[10] B. Gillot, J. Tyranowiczy, "Etude de la cinetique d´oxydation de magnetites finement divisees. I − Influence de la substitution par l´aluminium", *Mat. Res. Bull.* **10** (1975) 775−782,

[11] R. Gòmez−Villacieros, L. Hernán, J. Morales, J.L. Tirado, "Mechanochemical preparation and thermal stability of γ−Fe_2O_3 derived from γ−FeOOH", *Mat. Res. Bull.* **22** (1987) 513−520,

[12] D. Chen, R. Xua, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanocry−stalline γ−Fe_2O_3 Particles", *J. Solid State Chem.*, **137** (1998) 185−190,

[13] X. Ye, D. Lin, Z. Jiao, L. Zhang, "The thermal stabilty of nanocrystalline maghemite Fe_2O_3", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) 2739−2744,

[14] G. Ennas, G. Marongiu, A. Musinu, A. Falqui, P. Ballirano, R. Caminiti, "Characterisation of nanocrystalline γ−Fe_2O_3 prapared by wet chemical method", *J. Mater. Res.* **14** (1999) 1570−1575,

[15] S. Grimm, T. Stelzner, J. Leuthäußer, S. Barth, K. Heide, "Particle size effects on the thermal behavior of maghemite synthesised by flame pyrolysis", *Ther−mochim. Acta* **300** (1997) 141−148,

[16] A.H. Morrish, G.A. Sawatsky, "Mössbauer Study of the Gamma to Alpha Transformation in Pure and Cobalt−Doped Ferric Oxide", *Ferrites, Proc. Int. Conf.* (1970) 144−147,

[17] J. Adnan, W. O'Reilly, "The transformation of γ−Fe_2O_3 to α−Fe_2O_3: thermal activation and the effect of elevated pressure", *Phys. Earth Planet. Int.* **110** (1999) 43−50,

[18] J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay, "The Oxides and Hydroxides of Iron and their Structural Inter−Relationships", *Clay minerals bulletin* **4** (1959) 15−30,

[19] Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann, "The Iron Oxides", (1996) VCH, Weinheim/New York/Basel/Cambridge/Tokyo,

[20] G.W. van Oosterhout, C.J.M. Rooijmans, "A New Superstructure in Gamma−Ferric Oxide", *Nature* **181** (1958) 44,

[21] A.N. Shmakov, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, A.L. Chuvilin, L.P. Solovyeva, "Vacancy Ordering in γ−Fe_2O_3: Synchrotron X−Ray Powder Diffraction and High−Resolution Electron Microscopy Studies", *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 141−145,

[22] C. Greaves, "A Powder Neutron Diffraction Investigation of Vacancy Ordering and Covalence in γ−Fe_2O_3", *J. Solid State Chem.* **49** (1983) 325−333,

[23] A. Muan, E.F. Osborn, "Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking", (1965) Addison−Wesley Publishing Company Inc., Reading MA, 28,

[24] A. Tasaki, S. Tomiyama, S. Iida, N. Wada, R. Uyeda, "Magnetic Properties of Ferromagnetic Metal Fine Particles Prepared by Evaporation in Argon Gas", *Jpn. J. Appl. Phys.* **4** (1965) 707−711,

[25] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, "Ultrafine metal particles", *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 2200−2219,

[26] T. Yamamoto, R.D. Shull, P.R. Bandaru, F. Cosandey, H.W. Hahn, "Superpa−ramagnetic Nanocomposite of Silver/Iron−Oxide by Inert Gas Condensation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 1301−1303,

[27] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size", *J.Appl.Cryst.* **11** (1978) 102−113,

[28] Boon K. Teo, "EXAFS:Basic Principles and Data Analysis", 1986, Springer−Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/Tokio,

[29] G.E. Brown, Jr., G. Calas, G.A. Waychunas, J. Petiau, Ed. F.C. Hawthorne, "Specroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Chap. 11: X−Ray Absorp−tion Spectroscopy and its Applications in Mineralogy and Geochemistry", *Rev. Mineral.* **18** (1988) 431−512,

[30] STOE WinXPOW, Version 1.06 (17−Aug−1999),

[31] C−M. Hsu, H−M. Lin, K−R. Tsai, P−Y. Lee, "High resolution transmission elctron microscopy and magnetic properties of nanocrystalline iron particles with oxidized and nitrided surfaces", *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 4793−4799,

[32] K. Haneda, A.H. Morrish, "Oxidation of aerosoled ultrafine iron particles", *Nature* **282** (1979) 186−188,

[33] JCPDS [39−1346]: W.Deer, R. Howie, J. Zussman, Rock Forming Minerals 5 (1961) 73,

[34] T. Ressler, "WinXAS: A new software package not only for the analysis of energy−dispersive XAS data", *J. de Physique IV* **7/C2** (1996) 269−270,

[35] D. R. Lide (ed.) "Handbook of Chemistry and Physics", (1997−1998), 78th ed., CRC Press, Cleveland Ohio,

[36] E.A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, "The UWXAFS Analysis Package: Philosophy and Details", *Physica B* **208&209** (1995) 117−120,

[37] A. Corrias, G. Ennas, G. Mountjoy, G. Paschina, "An X−ray absorption spectroscopy study of the Fe K edge in nanosized maghemite and in Fe_2O_3−SiO_2 nanocomposites", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 1045−1050,

[38] E. Pellegrin, M. Hagelstein, S. Doyle, H.O. Moser, J. Fuchs, D. Vollath, S. Schuppler, M.A. James, S.S. Saxena, L. Niesen, O. Rogojanu, G.A. Sawazky, C. Ferrero, M. Borowski, O. Tjernberg, N.B.Brookes, "Characterization of Nanocrystalline γ−Fe_2O_3 with Synchrotron Radiation Techniques", *phys. stat. sol. b* **215** (1999) 797−801,

[39] R.B. Greegor, F.W. Lytle, "Morphology of Supported Metal Cluster: Determi−nation by EXAFS and Chemisorption", *J. Catal.* **63** (1980) 476−486,

[40] G.E. Rush, A.V. Chadwick, I. Kosacki, H.U. Anderson, "An EXAFS Study of Nanocrystalline Yttrium Stabilised Cubic Zirconia Films and Pure Zirconia Powders", *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 9597−9606,

[41] R. Haasen, Ed. W. Jost, " Physical Chemistry: An Advanced Treatise Volume X Solid State / Chapter 2 / Dislocations", Academic Press, New York/London (1970) 70−150,

[42] Anthony R. West, "Solid State Chemisty and its Applications", (1995), 1st ed., John Wiley & Sons, Chichester/New York/Brisbane/Toronto/Singapore,

[43] Hermann Schmalzried, "Chemical kinetics of solids", (1995), 1. Auflage, VCH, Wienheim/New York/Basel/Cambridge/Tokyo,

[44] Arnold F. Hollemann, Egon Wiberg, Nils Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", (1985), 91.−100. Auflage, de Gruyter, Berlin/New York, 127,

[45] Konrad Kolpitz, "Einführung in die Festkörperphysik", (1993), 3. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart,

[46] David A. Porter, K.E. Easterling, "Phase Transformation in Metalls and Alloys", (1993), 2nd edition reprinted, Chapman & Hall, London,

[47] I.I. Diakonov, "Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. II. Estimation of the surface and bulk thermodynamic properties of ordered and disordered maghemite (γ−Fe_2O_3)", *Eur. J. Mineral.* **10** (1998) 17−29,

[48] C. Laberty, A. Navrotsky, "Energetics of stable and metastable low−temperature iron oxides and oxyhydroxides", *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (1998) 2905−2913,

[49] E. Wassermann, J.R. Rustad, A.R. Felmy, B.P. Hay, J.W. Halley, "Ewald methods for polaizable surfaces with application to hydroxylation and hydrogen bonding on the (012) and (001) surfaces of α−Fe_2O_3", *Surf. Sci.* **385** (1997) 217−239,

[50] W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Trans. AIME* **135** (1939) 416,

[51] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change", *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103−1112,

[52] J.Z. Jiang, J.S. Olsen, L. Gerward, S.Mørup, "Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ−Fe_2O_3 nanocrystals", *Europhys. Lett.*, **44** (1998) 620−622,

[53] G. Schimanke, "Untersuchung von nanokristallinen Eisenoxiden", Diplomarbeit 1997 TU Darmstadt,

[54] H. Zhang, J.F. Banfield, "Phase transformation of nanocrystalline anatase−to−rutile via combined interface and surface nucleation", *J. Mater. Res.* **15** (2000) 437−448,

[55] A.R. Sethuraman, "Effect of Gaseous Exposure on the Structural and Phase Transformations of Nanocrystaline Iron Carbides", *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6332−6338.

8 Anhang

8.1 Verwendete Symbole

β	:	Reflexverbreiterung bei FWHM
γ_P	:	Oberflächenspannung einer Phase
$\gamma_{M/H}$	:	Grenzflächenspannung der Phasengrenze Maghemit/Hämatit
$\Delta\gamma_{H-M}$	:	Differenz der Oberflächenspannungen Hämatit−Maghemit
d_{hkl}	:	Abstand zwischen den Gitterebenen mit den Millerschen Indizes hkl
e	:	upper limit strain
$F_j(k)$	:	Rückstreuamplitude
$G_{V,P}$	:	freie Volumenenthalpie einer Phase
$\Delta G_{V,H-M}$	:	Differenz der freien Volumenenthalpieen Hämatit−Maghemit
h,k,l	:	Millersche Indizes
θ	:	Beugungswinkel
K	:	Scherrer−Konstante (geometrischer Faktor, Kristallitform, nahe 1)
k	:	Wellenvektor
L	:	Dicke der Kristallite
λ	:	Wellenlänge
λ_j	:	mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
N_{j}	:	Multiplizität des Streupfades
n	:	natürliche Zahl

ν_P	:	Molvolumen einer Phase
$\chi(k)$	:	Oszillation der EXAFS
O_P	:	Oberfläche einer Phase
R	:	nicht phasenkorregierter Abstand des Absorber− zum Rückstreuatom
r_j	:	Abstand des Absorber− zum Rückstreuatom
$S_j(k)$	:	Amplitudenreduktionsfaktor
σ_i	:	Debye−Waller−Faktor
ϕ_{ij}	:	Phasenverschiebung der rückgestreuten Elektronenwelle
V_P	:	Volumen einer Phase (M=Maghemit, H=Hämatit)
$Z_{M/H}$	:	Grenzfläche Maghemit/Hämatit

8.2 Kristallographische Daten

	Maghemit		
Struktur	Defekt−Spinell		
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$	$P4_332$	$P42_12$
a / nm	0,835	0,835	0,835
c / nm	−	−	2,505 (3·a)
Molvolumina / $cm^3\ mol^{-1}$	43,824	43,824	43,824
Atomkoordinaten			
Fe 1 x / y / z	0,5 / 0,5 / 0,5	0,9921 / 0,9921 / 0,9921	0,7421 / 0,9921 / 0,0390
Fe 2 x / y / z	0,125 / 0,125 / 0,125 #	0,8650 / 0,6150 / 0,8750	0,7421 / 0,9921 / 0,3723
Fe 3 x / y / z	−	0,3750 / 0,1250 / 0,8750 #	0,7421 / 0,9921 0,7057
Fe 4 x / y / z	−	−	0,6150 / 0,6150 0,0
Fe 5 x / y / z	−	−	0,6150 / 0,6150 0,6667
Fe 6 x / y / z	−	−	0,3650 / 0,8750 0,9967
Fe 7 x / y / z	−	−	0,3650 / 0,8750 0,6633
Fe 8 x / y / z	−	−	0,3650 / 0,8750 0,3300
Fe 9 x / y / z	−	−	0,125 / 0,125 / 0,0
O 1 x / y / z	0,25468 / 0,25468 / 0,25468	0,861 / 0,861 / 0,861	0,611 / 0,861 / 0,662
O 2 x / y / z	−	0,372 / 0,377 / 0,876	0,611 / 0,861 / 0,9953
O 3 x / y / z	−	−	0,611 / 0,861 / 0,3287
O 4 x / y / z	−	−	0,122 / 0,377 / 0,0003
O 5 x / y / z	−	−	0,122 / 0,377 / 0,3336
O 6 x / y / z	−	−	0,122 / 0,377 / 0,6669
O 7 x / y / z	−	−	0,626 / 0,372 / 0,8340
O 8 x / y / z	−	−	0,626 / 0,372 / 0,5007
O 9 x / y / z	−	−	0,626 / 0,372 / 0,1673
O 10 x / y / z	−	−	0,127 / 0,876 / 0,8323
O 11 x / y / z	−	−	0,127 / 0,876 / 0,4990
O 12 x / y / z	−	−	0,127 / 0,876 / 0,1657

Tabelle 8.1 : Kristallographische Daten der Strukturmodelle für den Maghemit

nur teilweise besetzt (für $Fd\bar{3}m$ zu 83,333% und für $P4_332$ zu 33,333%)

8.3 Kristallitgrößen

Probe	***d / nm***	***Messungen***
2W	15	XRPD, XAS
3P	7	XRPD, XAS, TEM, Kinetik
4P	11	XRPD
5P	10	XRPD
6P	11	XRPD, TEM, Kinetik
7P	8	XRPD
8P	11	XRPD, TEM, Kinetik
8P (Eisen)	16	XRPD, TEM, Kinetik
9P	30	XRPD
10P	26	XRPD, Kinetik
11P	29	XRPD

Tabelle 8.2 :Kristallitgrößen (aus XRPD) und angewandte Messmethoden der Proben

8.4 EXAFS−Daten

Variable	*2W RT*	*2W 78K*	*2W E4*	*3P RT*	*3P 78K*	*3P E4*
r1o	−0,0494	−0,0540	−0,0665	−0,0802	−0,0792	−0,0713
r2o	0,0493	0,0444	0,0496	0,0414	0,0358	0,0567
r3o	−0,0102	−0,0211	−0,0202	−0,0445	−0,0471	−0,0258
r4o	0,1405	0,1117	−0,1645	−0,1291	−0,0949	−0,2430
r5o	0,1350	0,1691	0,0922	0,1690	0,2496	0,0015
r6o	−0,2411	−0,3191	−0,2578	−0,3833	−0,2654	−0,2340
r7o	−0,0515	−0,1954	−0,0601	−0,2810	−0,0635	0,3489
r8o	0,0508	0,0335	0,0504	0,0086	0,0053	0,1027
r9o	−0,1471	−0,1423	0,2986	−0,2446	−0,2496	0,1781
r10o	0,2679	0,2514	0,2301	0,2693	0,2832	−0,0679
r1t	0,0404	0,0137	0,0278	0,0195	0,0181	0,0258
r2t	0,0392	0,0619	0,0401	0,0374	0,0371	0,0203
r3t	0,0435	−0,0102	0,0188	0,0020	−0,0133	0,0071
r4t	0,0460	0,0965	0,0493	0,0687	0,1211	0,0284
r5t	0,0268	0,0636	0,0452	0,0022	−0,0607	0,0718
r6t	0,2252	0,1491	−0,0293	0,1007	−0,1092	0,0734
r7t	0,0546	0,0517	0,1008	0,0406	0,0155	0,0155
r8t	0,3	0,1252	0,1602	0,1696	0,4	0,2659
r9t	0,1116	0,0538	0,0405	0,2983	−0,0164	0,1302
E_0	16,0	16,0	19,9	16,5	16,5	16,0
σ	0,0108	0,0080	0,0114	0,0124	0,008	0,0115
E_{img}	1,9551	2,3056	1,5770	0,3812	2,4273	1,1873
N	0,00001	0,00007	0,0050	0,1517	0,1567	0,1123

Tabelle 8.3 : Aus der EXAFS−Anpassung ermittelte Daten

Erklärung: RT ≡ Raumtemperatur, E4 ≡ Meßplatz, sonst X1, r ≡ Änderung des Abstandes der Schale, N ≡ Koordinationszahl$_j$ = $KZ_{theo}\cdot(1-N\cdot r_j)$

Die Werte r8t für die Messungen 2W bei RT und 3P bei 78 , σ für Messung 3P bei 78 K und E_0 für alle Messungen sind konstant gehalten worden und waren nicht frei zur Anpassung.

8.5 Kinetische Daten

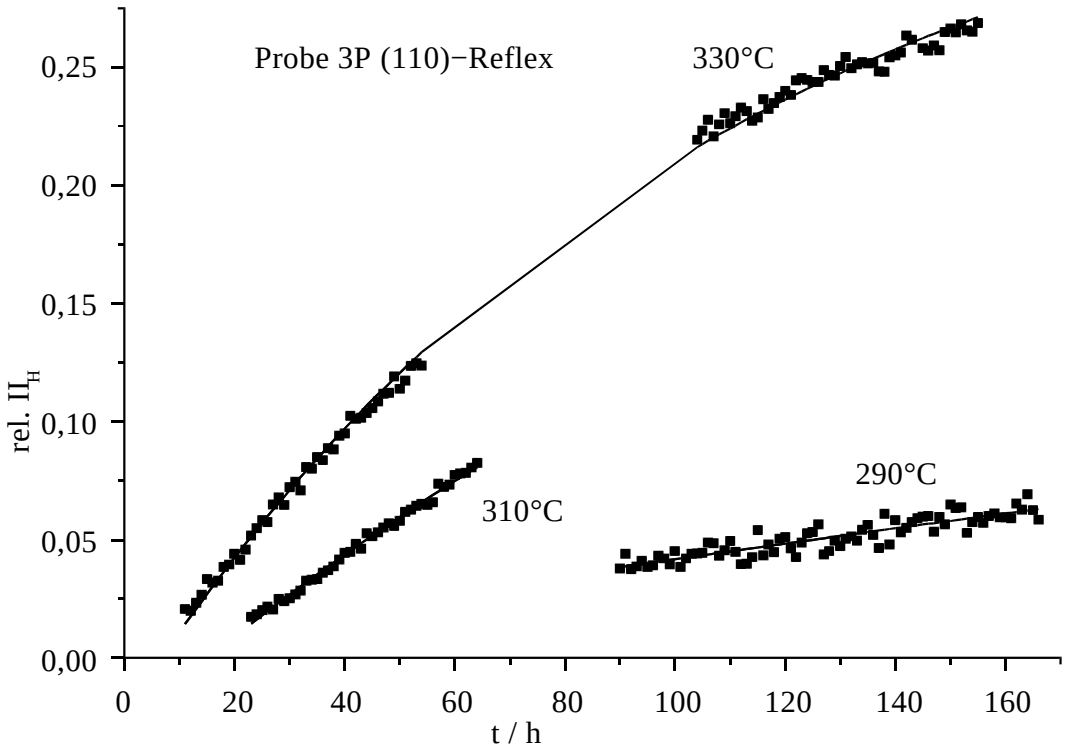

Abb. 38: Kinetik Probe 3P Hämatit (110)−Reflex

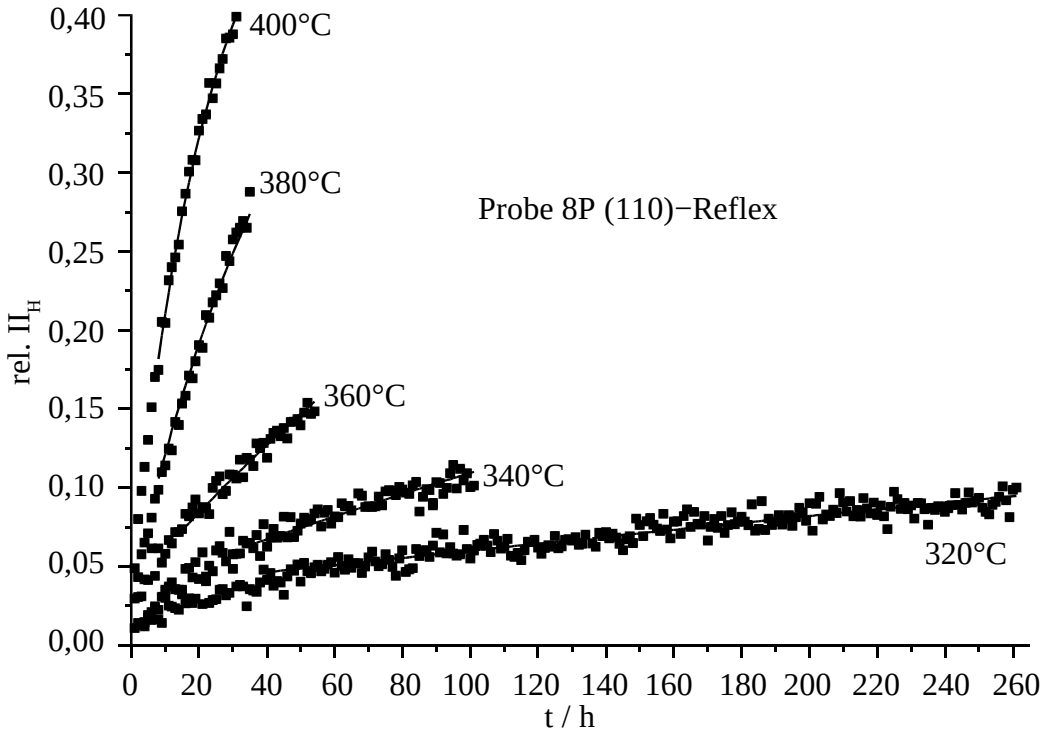

Abb. 39: Kinetik Probe 8P Hämatit (110)−Reflex

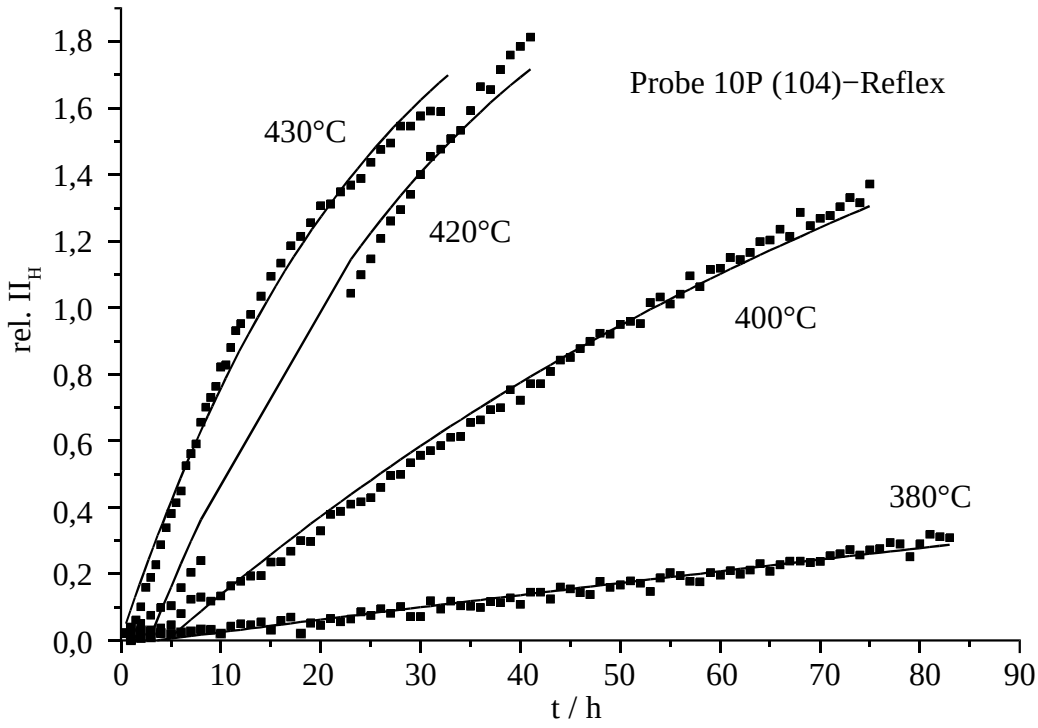

Abb. 40: Kinetik Probe 10P Hämatit (104)−Reflex

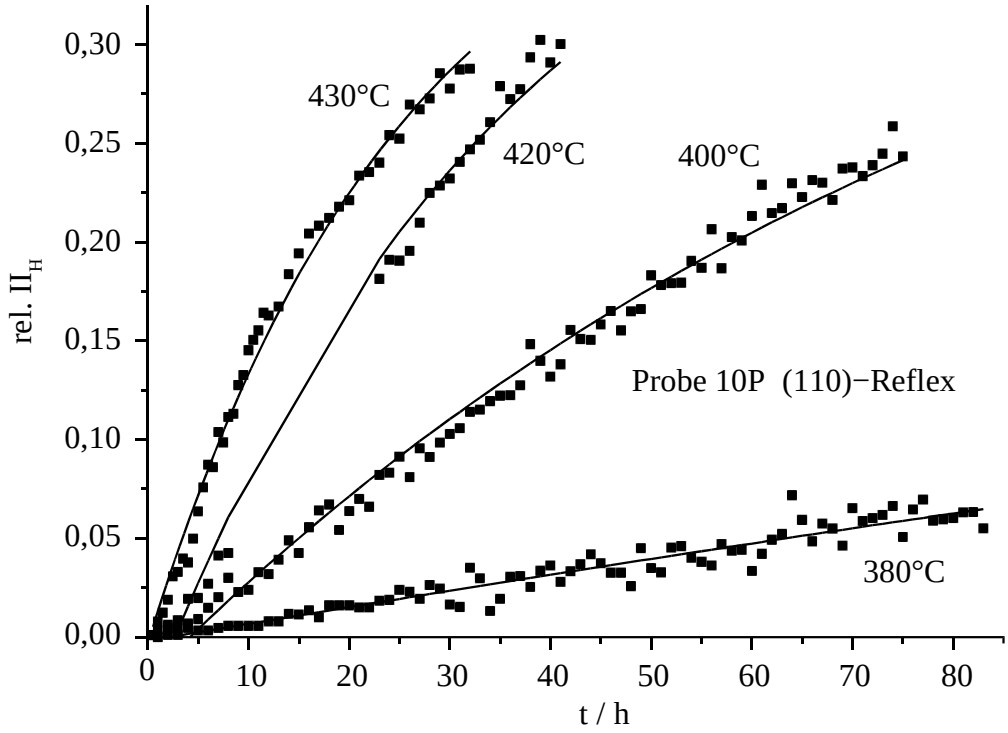

Abb. 41: Kinetik Probe 10P Hämatit (110)−Reflex

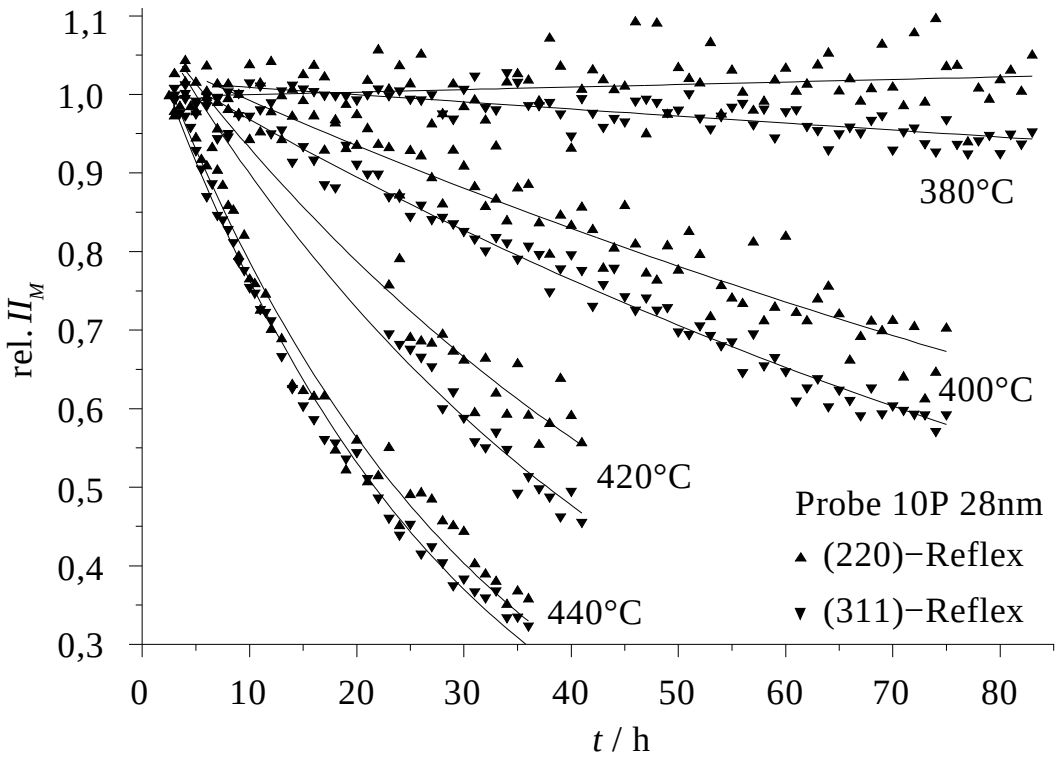

Abb. 42: Kinetik Probe 10P Maghemit−Reflexe

8.6 c++ Programm (reaktion)

Als Lesehilfe sind folgende Konventionen gedacht. Zusätzlich zur c++−Nomenklatur sind Komentare kursiv markiert.
Ist die Zeilenbreite des Papiers nicht ausreichend, um eine Zeile vollständig zu drucken, startet der nicht mehr in die Zeile passende Teil am Anfang der nächsten Zeile. Zusätzlich befindet sich oberhalb und unterhalb eine Leerzeile.

8.6.1 Headerdatei (Deklaration der Klasse "Schicht")

```
/***************************************************************************
                          schicht.h  -  description
                             -------------------
    begin                : Wed Aug 16 2000
    copyright            : (C) 2000 by Guido Schimanke
    email                : guido@e-chemie.tu-darmstadt.de
 ***************************************************************************/

/***************************************************************************
 *                                                                         *
 *   This program is free software; you can redistribute it and/or modify  *
 *   it under the terms of the GNU General Public License as published by  *
 *   the Free Software Foundation; either version 2 of the License, or     *
 *   (at your option) any later version.                                   *
 *                                                                         *
 ***************************************************************************/
#ifndef SCHICHT
#define SCHICHT SCHICHT

class Schicht
{
 public:
   Schicht(long r, long n,long rh=0, long gr=0, long j=0); //allgemeiner Konstruktor
   long wachsen(long kegelx, double& vol_hem, double& ober_hem, double& grenze_h_m);
   bool jemand_da(long x,long y);
   bool bin_ich_weiter(long rad_hem_andere);
   bool zu_weit(long rad_hem_andere);
   long radius();
 private:
   long schicht_radius;
   long nte_schicht;
   long volumen;
   long radius_hem;
   long ober_hem;
   long grenze;
   long hematit_rand;
   bool oben;
   bool erste_schicht;
   bool letzte_schicht;
};

#endif
```

8.6.2 Definition und Implimetierung der Klasse "Schicht"

```
/***************************************************************************
                          schicht.cpp  -  description
                             -------------------
    begin                : Wed Aug 16 2000
    copyright            : (C) 2000 by Guido Schimanke
    email                : guido@e-chemie.tu-darmstadt.de
 ***************************************************************************/

/***************************************************************************
 *                                                                         *
 *   This program is free software; you can redistribute it and/or modify  *
 *   it under the terms of the GNU General Public License as published by  *
 *   the Free Software Foundation; either version 2 of the License, or     *
 *   (at your option) any later version.                                   *
 *                                                                         *
 ***************************************************************************/
#include "schicht.h"
#include <iostream>
#include <cmath>
#include <vector>

using namespace std;

extern vector<Schicht> kristall;
extern double radius;
extern const float ez_hoehe, ez_breite;

Schicht::Schicht(long r, long n,long rh,long gr, long j)
{
  schicht_radius = r;
  nte_schicht = n;
  radius_hem = rh;
  grenze = gr;
  hematit_rand = -schicht_radius;
  if (j > 1 ) oben = true; else oben = false;
  if (n == 0) erste_schicht = true; else erste_schicht = false;
                // Schutz gegen Zugriffe auf nicht definierte Speicherbereiche
  if (2*j == n+1) letzte_schicht = true; else letzte_schicht = false;
}

long Schicht::wachsen(long kegelx, double& vol_hem, double& ober_hem, double&
grenze_h_m)

{
  cout << endl <<nte_schicht <<": Grenze: "<< grenze << endl;
  radius_hem = ++hematit_rand - kegelx;
                // erst den Rand erhöhen und dann die Kegelachse abziehen

  cout << "Hematit_Rand, Kegelx, radius_Hem ) "<< hematit_rand <<", "<<kegelx<<" "<<
radius_hem<<endl;

  if (hematit_rand > schicht_radius)
  {
    hematit_rand = 1000000;
          // Reaktion dieser Schicht ist fertig und wird bei dem Rand nicht
    if (!erste_schicht)return nte_schicht-1;
          // mehr angesprungen weiter mit der nächsten, wenn es nicht die
    else return -999;
          // unterste ist Reaktion ist fertig. -999 ist der Abbruchcode
  }
  long neue_grenze = 0;
          // entlang der Schichtfront
  long test_y = 0;
  long test_x = 0;

        // Neue Schleife mit sinus cosinus
  long winkelschritte = radius_hem*8;
  for (long i=winkelschritte; i>0; i--)
  {
    double winkel = i*1.570796/winkelschritte;

    double tmp_x = cos(winkel)*radius_hem;
    long x =tmp_x;
    if (tmp_x-x >=0.5) x++;
    x +=kegelx;

    double tmp_y = sin(winkel)*radius_hem;
       // y(x) des Haematitkegels berechnen
    long y = tmp_y;
       // y soll interger sein
    if (tmp_y-y >= 0.5) y++;
       // fuer die richtige Rundung sorgen
```

```
   if (x<=0) x--;
      // Kegel-x und Kugel-x werden zur Deckung gebracht.

   if ((test_y == y) && (test_x == x)) continue;
      // den Punkt hatten wir schon

   bool ueberhang = true;
      // Der Kreis ist noch an der Oberflaeche ?

   if ( x*x+y*y-schicht_radius*schicht_radius <= 0 )
      // ist der Kegelkreis im Schichtkreis ?
   {
    vol_hem += ez_hoehe*ez_breite*ez_breite;
      // das Volumen kommt immer dazu

    /* Test der vier Grenzen in der Schicht
    1. y+1 Hier ist oberhalb nie ein teil des Kegelkreises, da zu jedem x nur ein y
       gehoert.(viertelkreis)
    2. y-1 kein Test, da immer der Kristall da ist und immer der Kegelkreis ->keine
       Grenzlaeche
    3. x+1 und x-1 sind unterschiedlich für x>0 und x<0 */

    if (!kristall[nte_schicht].jemand_da(x,y+1)) ober_hem += ez_hoehe*ez_breite;
      // 1.Fall
    else if (!(test_x == x)) neue_grenze++;
      // bei y++ ist kein Kegel

    if (x<0)

      // 3.Fall
    {
      neue_grenze++;
      // x+1

      if (test_y == y) neue_grenze--;
      // x+1 des letzten Punktes zuviel

      if (!kristall[nte_schicht].jemand_da(x-1,y)) ober_hem += ez_hoehe*ez_breite;
      // x-1
    }
    else

      // 3.Fall
    {
      if (!kristall[nte_schicht].jemand_da(x+1,y)) ober_hem += ez_hoehe*ez_breite;
         // x+1
      else neue_grenze++;

         // x+1
      if (test_y == y) neue_grenze--;

         // x+1 des letzten Punktes zuviel
         // x-1 immer Kristall und nie eine Grenzflaeche
    }

    /* Test der Grenzen oberhalb und unterhald der Schicht unterschied obere oder
    unterer Hälfte des Kristalls und wenn ich mal im Kristall bin, wird die
    Grenzflaeche
    auf einer Seite aufgebaut und auf der anderen Seite abgebaut
    */

    if ((!letzte_schicht && kristall[nte_schicht+1].jemand_da(x,y) && oben) ||
(!erste_schicht && kristall[nte_schicht-1].jemand_da(x,y)) && !oben) ueberhang =
false;

    if (ueberhang)
    {
      if (oben)
      {
        ober_hem += ez_breite*ez_breite;
          // neue oberfläche
        if (kristall[nte_schicht-1].bin_ich_weiter(hematit_rand))

        {grenze_h_m += ez_breite*ez_breite;}
          // neue Grenzflaeche
        else
        {grenze_h_m -= ez_breite*ez_breite;}
          // von der anderen Schicht weg
      }
      else
      {
        ober_hem += ez_breite*ez_breite;
        if (kristall[nte_schicht+1].bin_ich_weiter(hematit_rand))
        {grenze_h_m += ez_breite*ez_breite;}
        else
        {grenze_h_m -= ez_breite*ez_breite;}
```

```
      }
     }

     if (!ueberhang && kristall[nte_schicht-1].bin_ich_weiter(hematit_rand) &&
kristall[nte_schicht+1].bin_ich_weiter(hematit_rand))

     {
      grenze_h_m += 2*ez_breite*ez_breite;
        // im Kristall eine einsame Front
     }
    }
   test_y = y;
   test_x = x;
  }

  grenze_h_m += (neue_grenze-grenze)*ez_breite*ez_hoehe;
        // zum Schluss die Grenze der Front
  grenze = neue_grenze;

        // hinzu rechnen

  if (!letzte_schicht && kristall[nte_schicht+1].bin_ich_weiter(hematit_rand) &&
kristall[nte_schicht+1].jemand_da(hematit_rand,1)) return (nte_schicht+1);

  else if (!erste_schicht && kristall[nte_schicht-1].zu_weit(hematit_rand)) return
(nte_schicht-1);

  else return nte_schicht;
}


bool Schicht::jemand_da(long x,long y)
{
 if (x*x+y*y-schicht_radius*schicht_radius <= 0) return true; else return false;
}


bool Schicht::bin_ich_weiter(long hem_rand_andere)
{
 if (hematit_rand < hem_rand_andere) return true; else return false;
}


bool Schicht::zu_weit(long rad_hem_andere)
{
 if ((hematit_rand+55) <= rad_hem_andere) return true; else return false;
}


long Schicht::radius()
{
 return schicht_radius;
}
```

8.6.3 Hauptprogramm

```
/***************************************************************************
                          main.cpp  -  description
                             -------------------
    begin                : Mit Aug 16 11:11:31 CEST 2000
    copyright            : (C) 2000 by Guido Schimanke
    email                : guido@e-chemie.tu-darmstadt.de
 ***************************************************************************/

/***************************************************************************
 *                                                                         *
 *   This program is free software; you can redistribute it and/or modify  *
 *   it under the terms of the GNU General Public License as published by  *
 *   the Free Software Foundation; either version 2 of the License, or     *
 *   (at your option) any later version.                                   *
 *                                                                         *
 ***************************************************************************/

#ifdef HAVE_CONFIG_H
#include <config.h>
#endif

#include <iostream.h>
#include <stdlib.h>
#include <cmath>
#include <ctime>
#include <vector>

#include "schicht.h"

using namespace std;

vector<Schicht> kristall;
double radius;
extern const float ez_hoehe = 0.47;  // hier ist ez das kleinste Reaktionsvolumen
extern const float ez_breite = 0.097;// drittel O-O Abstand


int main(int argc, char *argv[])
{
  double volumen_hem = 0;
  double oberflaeche_hem = 0;
  double grenze_h_m = 0;
  double energie = 0;                          // die gesuchte Groesse
  double sm, sh, smh, vm, vh;                  // spez. Energien
  double eingabe,tmp_radius,tmp_hoehe;         // Verschiebevariablen
  long kr_radius,hoehe;                        // Zaehler fuer die Kristall
  long kegelachse;                             // wo ist gerade der Kegel
  long naechste_schicht;                       // Welche Schicht waechst als naechstes
  long start_schicht;                          // Mit welcher Schicht wird gestartet?
  time_t start, ende;

  const double mvm = 32.85e21;                 // Molvolumen Maghemit (nm^3/mol)
  const double mvh = 30.29e21;                 // Molvolumen Hämatit (nm^3/mol)

  sm = 1.17e-18;                               // Oberflaechenspannung (n/nm^2) maghemit
  sh = 1.2e-18;                                // Oberflaechenspannung (n/nm^2) haematit
  smh = 0.7e-18;                 // Grenzflaechenspannung (n/nm^2) haematit<->maghemit
  vm = -812.6;                   // Standardbildungsenthalpie (kJ/mol) maghemit
  vh = -825.8;                   // Standardbildungsenthalpie (kJ/mol) haematit

  cout << "Die bisherigen Energien sind (0=default):";

  cout << endl << "Oberflächenspannung Maghemit :" << sm << " J/nm2  neu:";
  cin >> eingabe;
  if (eingabe) sm = eingabe;
  cout << endl << "Oberflächenspannung Hämatit :" << sh << " J/nm2  neu:";
  cin >> eingabe;
  if (eingabe) sh = eingabe;
  cout << endl << "Grenzflächenspannung Maghemit/Hämatit :" << smh << " J/nm2  neu:";
  cin >> eingabe;
  if (eingabe) smh = eingabe;
  cout << endl << "Standardbildungsenthalpie Maghemit :" << vm << " kJ/mol  neu:";
  cin >> eingabe;
  if (eingabe) vm = eingabe;
  cout << endl << "Standardbildungsenthalpie Hämatit :" << vh << " kJ/mol  neu:";
  cin >> eingabe;
  if (eingabe) vh = eingabe;
  cout << endl << " " << sm << " " << sh << " " << smh << " " << vm << " " << vh <<
endl;

  cout << "Bitte geben Sie den hoehe in nm ein : ";
  cin >> eingabe;
  radius = eingabe/2;
```

```
  tmp_hoehe = eingabe / (ez_hoehe);   // Anzahl der O-O Abstände pro nm
  tmp_radius = eingabe / (ez_breite);
  hoehe = tmp_hoehe;                  // double nach long
  kr_radius = tmp_radius;
  kr_radius = kr_radius/2;            // fuer eine gerade Anzahl im Durchmesser sorgen
  hoehe = (hoehe/2)*2;                // eine gerade Anzahl an Schichten sorgen

  cout << endl << "Anzahl der Schichten= " << hoehe << " Teilchenhöhe [nm] " <<
(hoehe*ez_hoehe) << endl;

  cout << endl << "Anzahl der \"Spalten\"= " << (kr_radius*2) << " Teilchenbreite [nm]
" << ((kr_radius*2)*ez_breite) << endl;

  start = time(NULL);

    // ***********Kristall aufbauen************
  long tmp_start_schicht = -11;
  start_schicht = -1;
  for (long i = 0; i<hoehe ; i++)
  {
    long j = i - hoehe/2;
    if (j >= 0) j++;
      // fuer die Symetrie sorgen (keine 0)
    double tmp_schicht_radius = sqrt(radius*radius - j*j*ez_hoehe*ez_hoehe);
    tmp_schicht_radius = tmp_schicht_radius/ez_breite;       // von nm auf Anzahl
    long schicht_radius = tmp_schicht_radius;                // double nach long
    if (tmp_schicht_radius-schicht_radius >= 0.5) schicht_radius++;
      // wenn noetig aufrunden
    cout << i << " " << j << " " << tmp_schicht_radius << " " << schicht_radius <<
endl;

    Schicht tmpSchicht(schicht_radius,i,0,0,j);      // Schicht erzeugen
    kristall.push_back(tmpSchicht);                  // Schicht an den Kristall legen
    if (start_schicht < 0 && schicht_radius - tmp_start_schicht <= 12)
                                                     // Startschicht festlegen
    {
      start_schicht = hoehe-i;                       // Start von oben
    }
    else tmp_start_schicht = schicht_radius;
  }

    // *************Startpunkt festlegen***********
  naechste_schicht = start_schicht;

    // **************Wachsen**********************
  long kleinste_schicht=start_schicht;
  kegelachse = -(kristall[start_schicht].radius());
  do {

    naechste_schicht = kristall[naechste_schicht].wachsen(kegelachse,volumen_hem,ober-
flaeche_hem,grenze_h_m);

    cout<< endl << naechste_schicht << ": Volumen: " << volumen_hem << " Oberflaeche: "
<< oberflaeche_hem << " Grenze: " << grenze_h_m;

    energie = (volumen_hem * (vh/mvh - vm/mvm) * 2000 + oberflaeche_hem * (sh - sm) * 2
+ grenze_h_m * smh * 2);

    energie *= 6.022e20;                             // kJ/mol
    cout << " Energie: " << energie << endl;
    if (kleinste_schicht > naechste_schicht && naechste_schicht > hoehe/2)
    {
      kegelachse = -(kristall[naechste_schicht].radius());
      kleinste_schicht = naechste_schicht;
    }
  } while (naechste_schicht != -999);

    cout<< endl << naechste_schicht<< ": Volumen: " << volumen_hem << " Oberflaeche: "
<< oberflaeche_hem << " Grenze: " << grenze_h_m << endl;


  cout << "Das was !!";
  ende = time(NULL);
  cout << " Nach " << (ende-start) << " Sekunden" << endl;

   return EXIT_SUCCESS;
}
```

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Guido Schimanke
geboren am 12.7.1970 in Düsseldorf
ledig, 2 Kinder (geboren am 13.8.1993 und am 24.9.1995)

Schulbildung

Aug. 1977 − Juni 1981	Grundschule an der Diesterwegschule in Darmstadt
Aug. 1981 − Juni 1983	Förderstufe an der Diesterwegschule in Darmstadt
Aug. 1983 − Juni 1990	Justus−Liebig−Gymnasium in Darmstadt, Abitur

Studium

Mai 1991 − Dez. 1997	Chemiestudium zum Diplom−Ingenieur an der Technischen Universität Darmstadt Diplom in der Physikalischen Chemie Thema der Diplomarbeit: "Untersuchung von nanokristallinen Eisenoxiden"
seit Febr. 1997	Promotionsstudium an der Technischen Universität Darmstadt in der Physikalischen Chemie / Elektrochemie. Thema: "Zur Stabilität von nanokristallinem Maghemit"

Guido Schimanke 4.3.2001

Guido Schimanke
Lessingstraße 8
64331 Weiterstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Guido Schimanke 4.3.2001

Guido Schimanke
Lessingstraße 8
64331 Weiterstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch kein Promotionsversuch unternommen zu haben.