



Praktikum Werkstofftechnologie

2. Semester Masterstudiengang



Versuch WT4

Herstellung keramischer TiO_2 -ZnO-Kompositnanopartikel durch Laser-Covaporation – Kristallphasenanalyse des Kompositnanopulvers

Versuchsziel und Aufgabenstellung:

Im Rahmen des Versuches soll das hochflexible Verfahren der **Laservaporation** (LAVA) zur Herstellung nanoskaliger Partikel und Nanopulver, insbesondere keramischer Materialien, vorgestellt werden. Dazu sollen TiO_2 -ZnO-Kompositnanopartikel durch Laser-Covaporation (CoLAVA) homogen gemischter TiO_2 - und ZnO-Rohpulver mit der am OSIM entwickelten LAVA-Laboranlage hergestellt werden. Anhand transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen sowie der gemessenen spezifischen Oberfläche des Kompositnanopulvers werden morphologische Eigenschaften der erhaltenen Nanopartikel diskutiert. Schließlich soll ein Einblick in die Praxis der Kristallphasenanalyse aus Röntgenpulverdiffraktogrammen gegeben werden. Dazu soll aus einem vorbereiteten Pulverdiffraktogramm des hergestellten Kompositnanopulvers dessen Kristallphasenzusammensetzung zunächst qualitativ und davon ausgehend auch quantitativ mittels Rietveld-Verfeinerung ermittelt werden.

1. Grundlagen

1.1. Herstellung von Nanopartikeln durch Laservaporisation

Mit der **Laservaporisation (LAVA)** steht am OSIM eine hochflexible Technologie zur Herstellung von nanoskaligen Partikeln (Partikelgrößen < 100 nm) und Nanopulvern einer Vielzahl anorganischer Materialien zur Verfügung. In der LAVA-Laboranlage wird von grobkörnigen (Korngrößen im μm - bis mm-Bereich) Ausgangspulvern ausgegangen, deren chemische Zusammensetzung im Allgemeinen der des gewünschten Nanopulvers entspricht, so dass keine speziellen Präkursoren benötigt werden. Daher können Kontaminierungen durch Reaktionsnebenprodukte ausgeschlossen, preiswerte Ausgangsmaterialien eingesetzt und verschiedenste Stoffklassen [1,2] als Nanopulver verfügbar gemacht werden.

Zur Vaporisation des Ausgangsmaterials wird die Strahlung eines CO_2 -Lasers, dessen infrarote Strahlung von keramischen Materialien besonders gut absorbiert wird, auf die Oberfläche der geglätteten Aufschüttung des Ausgangspulvers fokussiert (Abb. 1).

Durch Absorption der intensiven Laserstrahlung erhitzt sich das Rohpulver über seinen Verdampfungspunkt. Überhitzung bis zur Ionisierung des Dampfes führt dann zur Ausbildung eines Plasmas. Vaporisation und Plasmabildung erfolgen in einem unter Normaldruck kontinuierlich strömenden Träger- oder Prozessgas (Volumenstrom \dot{V}_{tot} , s. Abb. 1). Bei der Vaporisation oxidischer Ausgangsmaterialien wird im Allgemeinen Luft als Prozessgas eingesetzt. Expandiert in das strömende Trägergas kühlen Plasma und heißer Dampf sehr schnell ab. Über die dadurch ebenfalls sehr schnell ablaufende Gasphasenkondensation bilden sich ultrakleine Partikel. Die im Trägergas dispergierten Partikel (Partikelaerosol) strömen dann zur Filterabscheidung, von wo sie schließlich als Nanopulver gewonnen werden können.

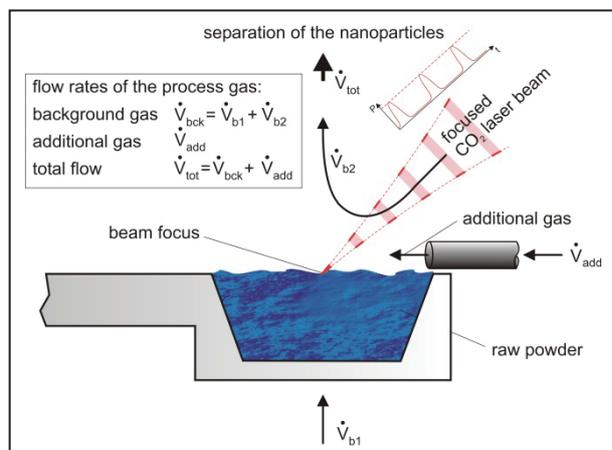


Abb. 1: Prinzip der Laservaporisation.

1.2. Partikelentstehung im LAVA-Prozess

Nach der Vaporisation des Ausgangsmaterials verläuft die Partikelentstehung über verschiedene zeit- und temperaturabhängige Stufen (Abb. 2): Zunächst kombinieren die Plasma-Bestandteile wieder zu „Monomeren“. In der entstehenden übersättigten Dampfatmosfera kollidieren diese Monomere und bilden durch homogene Nukleation wachsende Cluster. Die entstandenen Cluster fungieren dann als Keime für die weitere Kondensation des Dampfes durch heterogene Nukleation und es entstehen Schmelztröpfchen. Diese wachsen dann weiter durch Oberflächenkondensation und durch Koagulation. Die Koagulation, also das Zusammenfließen von Schmelztröpfchen, sorgt für die größte Wachstumsrate der Partikel. Mit fortschreitender Abkühlung kommen Kondensation und Koagulation zum Erliegen, und mit

der Erstarrung der Schmelztröpfchen ist die Größe der primären Partikel festgelegt. Kollisionen der Primärpartikel führen dann zur Ausbildung verzweigter, flockiger Agglomerate. Dabei wird unterschieden zwischen weichen Agglomeraten, in denen die Primärpartikel durch lediglich schwache Kräfte, wie z.B. van der Waals, magnetische oder Coulomb-Kräfte, zusammengehalten werden und harten Agglomeraten, in denen die Primärpartikel durch Festkörperbrücken („Sinterhalse“) miteinander verbunden sind. Harte Agglomerate entstehen bei Kollisionen von Partikeln, die aufgrund ihrer Temperatur noch so viskos sind, dass sie zusammenschmelzen oder -sintern können.

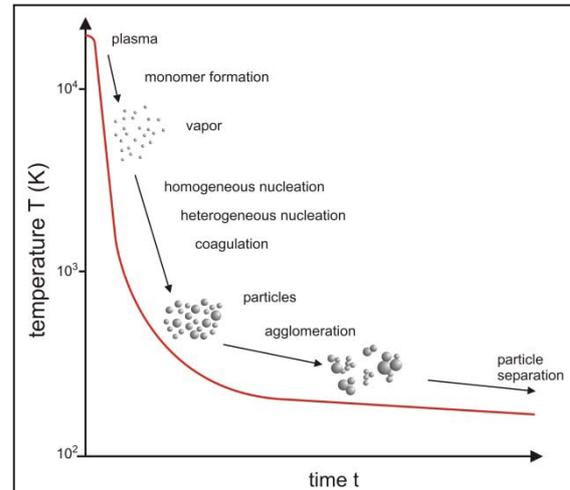


Abb. 2: Zeit-Temperatur-Verlauf der Partikelentstehung im LAVA-Prozess.

In all den Teilprozessen der Partikelentstehung – Wachstum der Kondensationskeime, Wachstum der Schmelztröpfchen sowie Ausbildung von Agglomeraten – spielt die Kollisionswahrscheinlichkeit der involvierten Teilchen die entscheidende Rolle. Kollisionswahrscheinlichkeit und Kollisionsrate sinken mit abnehmender kinetischer Energie, mit abnehmender Volumenkonzentration und mit abnehmendem Kollisionsquerschnitt der Stoßpartner. Daher können sowohl die Größe der primären Partikel als auch die Größe ihrer Agglomerate durch die Volumenkonzentration und die Abkühlrate der Teilchen in der Kondensationszone beeinflusst werden. Hauptsächlich angetrieben durch den Zusatzgasstrom (Volumenstrom \dot{V}_{add} , s. Abb. 1) durchlaufen die Teilchen einen steilen Temperaturgradienten zwischen der heißen Vaporisationszone und der diese umgebenden Prozessgasatmosphäre. Die rasche Abkühlung führt dazu, dass Kondensation, Koagulation und Erstarrung sehr schnell ablaufen. Somit ist auch die Lebensdauer flüssiger Teilchen nur kurz und begrenzt das Wachstum durch Koagulation. Zusätzlich verdünnt das kontinuierlich strömende Trägergas die Tröpfchen- und Partikelpopulationen, wodurch die Kollisionswahrscheinlichkeit der Teilchen signifikant reduziert wird. Eine ausführliche quantitative Beschreibung der Entstehung von Nanopartikeln durch Gasphasenkondensation im LAVA-Prozess ist in [3] gegeben.

Keramische LAVA-Nanopulver bestehen im Allgemeinen aus nahezu sphärischen und kristallinen Partikeln (s. Abb. 3a). Aufgrund der begrenzten Wachstumszeit und der reduzierten Kollisionswahrscheinlichkeit während der Gasphasenkondensation entstehen lediglich nanoskalige Partikel mit Durchmessern $d_p < 100$ nm. Dabei zeigen die Partikeldurchmesser eine schmalbandige, logarithmische Normalverteilung (s. Abb. 3b). Hohe Abkühlrate und reduzierte Kollisionswahrscheinlichkeit im LAVA-Prozess verhindern auch weitgehend die Ausbildung schwer dispergierbarer, harter Agglomerate. Allerdings ist auch bei den im LAVA-Prozess auftretenden Partikelkonzentrationen die weiche Agglomeration der im Trägergas dispergierten Nanopartikel unvermeidbar.

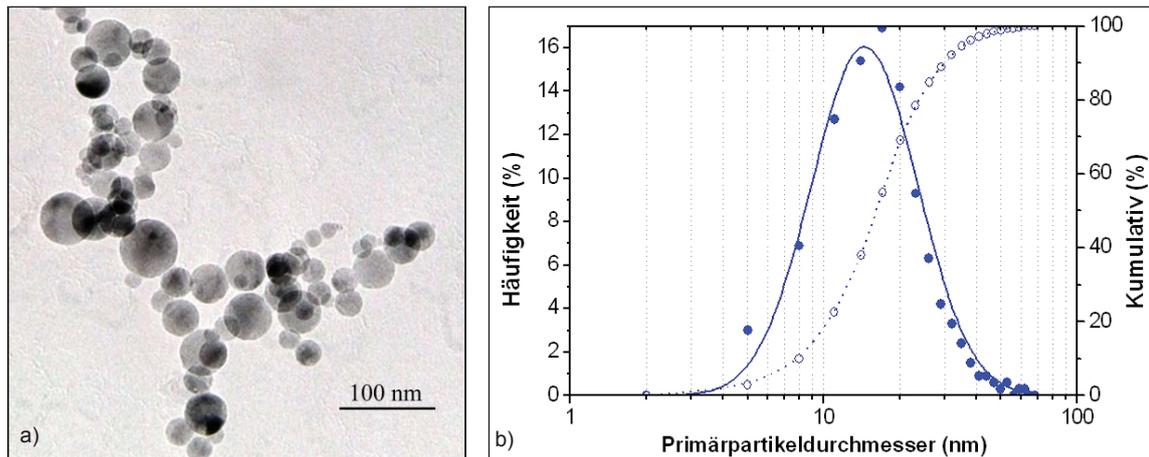


Abb. 3: a) Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahme von LAVA-generierten TiO₂-Nanopartikeln, b) Primärpartikelgrößenverteilungen der TiO₂-LAVA-Nanopulver: Anzahldichteverteilung q_0 (—, ●) der Primärpartikeldurchmesser und die korrespondierende kumulative Verteilung Q_0 (····, ○) aus der TEM-Auswertung, (LAVA-Prozessparameter der TiO₂-Probe: Gepulste CO₂-Laserstrahlung, Pulsfolgefrequenz $f_p = 100$ Hz, Pulsdauer $t_{pD} = 500$ μ s, Pulsspitzenleistung $\hat{P} = 2$ kW, mittlere Strahlungsleistung $\bar{P} = 170$ W, Zusatzluftstrom $\dot{V}_{add} = 4$ m³/h). [2]

1.3. Parameter zur Kontrolle des LAVA-Prozesses

Durch Variation der relevanten Prozessparameter – Strahlungsleistung des Lasers, kontinuierlicher oder gepulster Laserbetrieb und Volumenstrom des Zusatzgases durch die Kondensationszone – kann die Morphologie der keramischen Nanopulver gezielt beeinflusst werden.

Bei Einsatz kontinuierlicher (cw-)Laserstrahlung maximaler Leistung $P = P_{max}$ werden die höchsten Vaporisationsraten dm/dt (pro Zeitintervall dt vaporisierte Masse dm des Ausgangsmaterials) und damit die höchsten Produktionsraten des Nanopulvers erreicht. Dabei herrscht in der Kondensationszone konstant die maximale Konzentration an kollisionsfähigen Teilchen vor. Unter diesen Bedingungen können die primären Nanopartikel und ihre weichen Agglomerate am stärksten wachsen. Gepulste (pw-)Laserstrahlung ist charakterisiert durch die Pulsdauer t_{pD} , die Pulsfolgefrequenz f_p , die Pulsspitzenleistung \hat{P} sowie die mittlere Strahlungsleistung \bar{P} . Je kleiner \hat{P} , t_{pD} und f_p sind, desto geringer ist auch die im zeitlichen Mittel abgegebene Strahlungsleistung und damit die (mittlere) Vaporisationsrate. Mit deren Abnahme sinkt im zeitlichen Mittel die in der Kondensationszone vorherrschende Konzentration kollisionsfähiger Teilchen und damit in der Folge auch die Größe der entstehenden primären Nanopartikel sowie die Ausdehnung ihrer Agglomerate. Dieser erwünschte Effekt geht allerdings mit einer reduzierten Produktionsrate des Nanopulvers einher.

Während bei Verwendung von cw-Strahlung die Teilchenkonzentration in der Kondensationszone konstant bleibt, ändert sich diese bei pw-Strahlung periodisch mit der Pulsfolgefrequenz. So kommt die Vaporisation während der Pulspause zum Erliegen und die Teilchenkonzentration fällt aufgrund der Verdünnung durch den Prozessgasstrom schnell ab. Aufgrund dessen können bei Einsatz von pw-Strahlung (abhängig vom Material und der Pulsspit-

zenleistung) im Vergleich zu cw-Strahlung trotz gleicher (mittlerer) Strahlungsleistung kleinere Primärpartikel und kleinere Agglomerate erhalten werden.

Einen signifikanten Einfluss auf die Primärpartikel- und Agglomeratgröße hat auch der Volumenstrom des Zusatzgases in der Kondensationszone. Je größer \dot{V}_{add} , desto schneller wird die Konzentration kollisionsfähiger Teilchen in der Kondensationszone verdünnt und desto höher ist deren Abkühlrate. Dadurch werden ohne Auswirkung auf die Vaporisationsrate mit stärker werdendem Zusatzgasstrom kleinere Primärpartikel und Agglomerate erhalten. Der maximale Volumenstrom ist jedoch wegen des Risikos der Verschleppung von Ausgangspulver in das Nanopulver begrenzt.

1.4. Laser-Covaporisation (CoLAVA) zur Herstellung von Kompositnanopartikeln

Das Spektrum der mit dem LAVA-Verfahren zugänglichen Nanopartikel und -pulver kann durch die Laser-Covaporisation (CoLAVA) und die anschließende Cokondensation unterschiedlicher Ausgangskomponenten beträchtlich erweitert werden. Beim CoLAVA-Verfahren werden die Ausgangskomponenten in einer homogenen Pulvermischung vorgelegt (Abb. 4). Abhängig vom Mischungsverhältnis der Komponenten, ihrer chemischen Reaktivität und ihrer thermodynamischen Eigenschaften entstehen im CoLAVA-Verfahren drei morphologisch unterschiedliche Nanopartikel-Klassen: i) homogene Mischoxide, ii) Nanokristallite eingelagert in eine Glasmatrix (eine Komponente fungiert hier als Glasbildner) und iii) intrapartikuläre, kristalline Dispersionen nicht mischbarer Phasen.

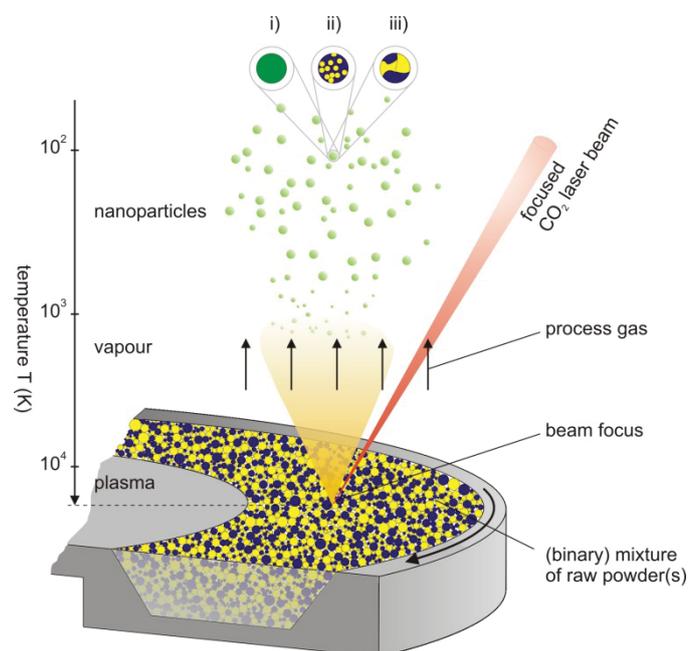


Abb. 4: Prinzip des CoLAVA-Verfahrens zur Herstellung komplexer Nanopartikel (i, ii und iii) ausgehend von homogen gemischten Pulverkomponenten.

1.5. Nanopartikel des Stoffsystems TiO₂-ZnO

Titandioxid (TiO₂) in den Modifikationen Anatas (Kristallsystem tetragonal, Raumgruppe¹ $I4_1/amd$ (Nr. 141), spezifische Dichte 4,23 g/cm³) und Rutil (Kristallsystem tetragonal, Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136), spezifische Dichte 4,26 g/cm³) und Zinkoxid (ZnO, Kristallsystem hexagonal, Wurtzitstruktur, Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186), spezifische Dichte 5,61 g/cm³) sind keramische Halbleiter, in denen elektromagnetische Strahlung Elektron-Loch-Paare erzeugen kann. Voraussetzung dafür ist, dass die Energie der eingestrahlten Photonen größer als die Bandlücke (band gap) E_{bg} zwischen Leitungs- und Valenzband ist (innerer photo-

¹ Alle Raumgruppen in Hermann-Mauguin-Symbolik angegeben.

elektrischer Effekt). Diffundieren die Elektronen oder Löcher im keramischen Halbleiter an die Oberfläche, erzeugen sie dort Radikale, die zur Zersetzung organischer Substanzen führen. Dabei wirken die Elektronen reduzierend, die Löcher oxidierend. Zur Steigerung der photokatalytischen Effizienz z.B. beim Abbau organischer Verunreinigungen werden im Wesentlichen nachstehende Strategien verfolgt:

- Durch Verwendung von Nanopulvern der Katalysatormaterialien wird die wirksame spezifische Oberfläche der Photokatalysatoren maximiert.

- Die Bandlücken von TiO_2 (3,0 eV – 3,2 eV) und ZnO (3,2 eV – 3,4 eV) sind ähnlich groß. Die zur Überwindung dieser Bandlücken notwendigen Energien entsprechen Strahlungswellenlängen im UV-Spektralbereich (410 nm – 373 nm). Allerdings macht der ultraviolette Anteil des natürlichen (Sonnen-) Spektrums weniger als 10% aus. Daher wird durch anionische oder kationische Dotierungen versucht, die Bandlücke zu verkleinern, um die photokatalytische Aktivierung in den VIS-Spektralbereich hinein zu verschieben.

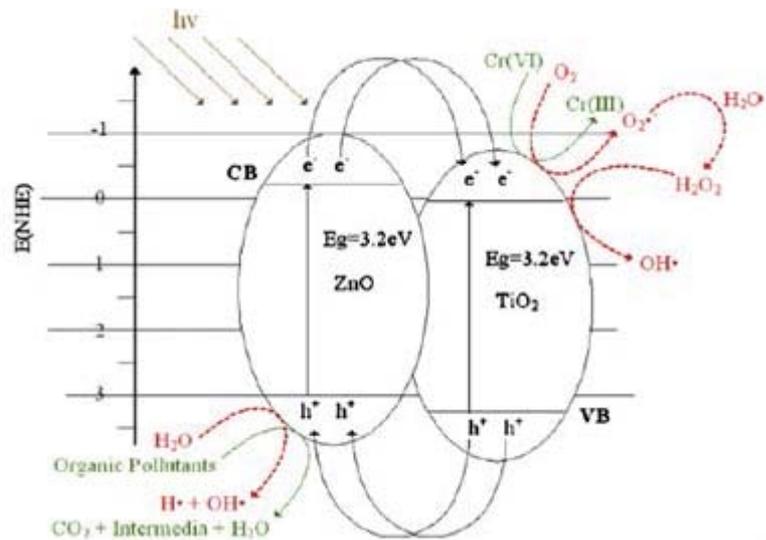


Abb. 5: Transfermechanismen von Elektronen und Löchern bei der Photokatalyse durch gekoppelte ZnO-TiO_2 -Nanopartikel [4].

- Der photokatalytischen Wirkung läuft ein Konkurrenzprozess entgegen: Die Rekombination der Elektron-Loch-Paare bevor diese an der Oberfläche des Katalysators reagieren können. Eine Möglichkeit, die Rekombinationswahrscheinlichkeit in den TiO_2 - ZnO -Photokatalysatoren zu reduzieren, ist deren (Halbleiter-)Kopplung. Dabei werden Elektron und zugehöriges Loch räumlich rasch voneinander getrennt (Abb. 5).

Hier soll das CoLAVA-Verfahren eingesetzt werden, um Nanopartikel des Stoffsystems TiO_2 - ZnO ausgehend von einer definierten, homogenen Mischung

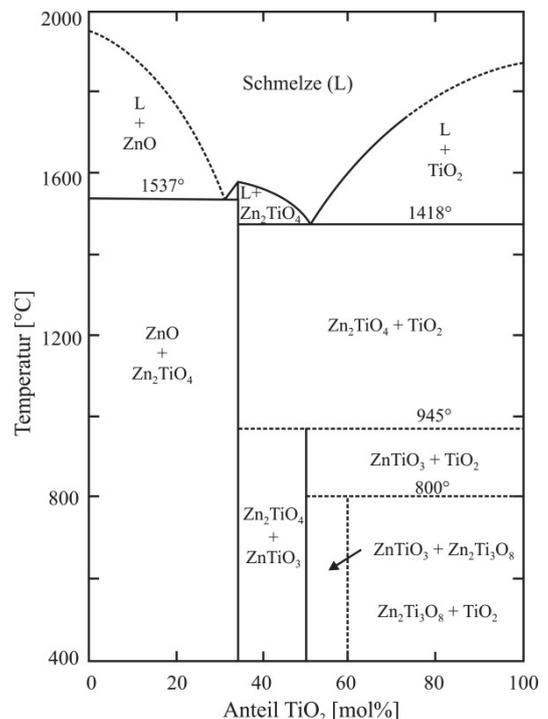


Abb. 6: Phasendiagramm des System TiO_2 - ZnO [5].

von TiO₂- und ZnO-Rohpulvern herzustellen. Das ideale Ergebnis wären Kompositnanopartikel aus kristallinen, gekoppelten TiO₂- und ZnO-Domänen. Solche Kompositnanopartikel sollten aufgrund der Halbleiterkopplung eine höhere photokatalytische Effizienz als die reinen Komponenten aufweisen. Das Phasendiagramm des Stoffsystems TiO₂-ZnO (Abb. 6) zeigt allerdings, dass im CoLAVA-Verfahren neben TiO₂ oder ZnO auch die Mischoxide

- Zn₂TiO₄:
ZnO:TiO₂ = 2:1, stabilstes Mischoxid, Kristallsystem kubisch, Spinell-Struktur, Raumgruppe *Fd-3m* (Nr. 227), spezifische Dichte 5,33 g/cm³,
- ZnTiO₃:
ZnO:TiO₂ = 1:1, Kristallsystem hexagonal, Perowskit-Struktur, und
- Zn₂Ti₃O₈:
ZnO:TiO₂ = 0,67:1, Kristallsystem kubisch,

zu erwarten sind.

1.6. Standardcharakterisierung der keramischen Nanopartikel

- Untersuchung der Partikelmorphologie und Partikelgrößenverteilung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (**TEM** und hochauflösende **HR-TEM**)
- Messung der spezifischen Oberfläche der Nanopulver mit dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (**BET**)
- Bestimmung der Kristallphasen-Zusammensetzung und der mittleren Kristallit-Größen der Nanopulver mittels Röntgenbeugung (**XRD**) kombiniert mit Rietveld-Analyse
- Messung der Elementverteilung in den Nanopartikeln durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (**EDX**)
- Quantitative Elementanalyse durch Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (**ICP-OES**)

2. Versuchsdurchführung

Aus einer binären, homogenen Mischung keramischer Rohpulver sollen mit dem CoLAVA-Verfahren Kompositnanopartikel nacheinander bei zwei unterschiedlichen Laserpulsregimes hergestellt werden. Anhand vorbereiteter TEM-Mikrographien so hergestellter Nanopartikel sollen deren morphologische Eigenschaften beschrieben werden. Aus ebenfalls vorbereiteten XRD-Diagrammen soll die Kristallphasenzusammensetzung der Kompositnanopulver qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Dazu werden frei verfügbare Programme und eine freie Datenbank kristallographischer Strukturmodelle eingesetzt. Die für diese Untersuchung

notwendige Anlagen- und Messtechnik sowie die zu verwendenden Materialien sind nachfolgend kurz beschrieben.

2.1. LAVA-Laboranlage zur Herstellung von Nanopartikeln und -pulvern

Die LAVA-Laboranlage ist schematisch in Abb. 7 dargestellt, ihre technischen Daten sind in Tabelle 1 angegeben. Die Anlage besteht aus dem CO₂-Laser als Strahlungsquelle für die Vaporisation des Ausgangsmaterials, der mit goldbeschichteten Kupferspiegeln realisierten Laserstrahlführung und -fokussierung, der Vaporisationskammer, dem Glasrohrsystem zum Transport des Teilchenaerosols in die Filterkammer, in der die Nanopartikel als Nanopulver abgeschieden werden sowie dem Saugmotor, der die kontinuierliche Strömung des Prozessgases aufrecht erhält. Zentraler Bestandteil der Vaporisationskammer ist eine Edeltahlscheibe, die entlang ihres Umfangs eine Rinne trägt, die das Ausgangspulver enthält. Der Laserstrahl ist auf die Mitte der Oberfläche dieser Pulveraufschüttung fokussiert. Während der Vaporisation dreht sich die Scheibe um ihre zentrale Achse, so dass der Strahlfokus auf einer sich kontinuierlich bewegenden Pulveroberfläche liegt. Vaporisiertes Ausgangsmaterial kann während des LAVA-Prozesses in die sich drehende Ringrinne entweder manuell in festen Intervallen oder automatisch und kontinuierlich nachgefüllt werden. Eine auf der Ringrinne aufliegende Rakel sorgt dabei für eine glatte Pulveroberfläche.

Wird – wie hier – Luft als Prozessgas eingesetzt, setzt sich deren gesamter Volumenstrom (s. Abb. 1) wie folgt zusammen: Den Anteilen, die der Saugmotor durch eine Öffnung im Boden der Vaporisationskammer und durch den offenen Laserstrahleinlass ansaugt (\dot{V}_{b1} bzw. \dot{V}_{b2}) und dem (Press-)Luftvolumenstrom (\dot{V}_{add}), der aus einer Düse als Zusatzgas durch die Kondensationszone strömt. Voraussetzung für eine schmalbandige Verteilung der Partikelgrößen ist, dass während der gesamten Vaporisationszeit diese Volumenströme konstant gehalten werden. Während der Vaporisation sinkt jedoch die Durchlässigkeit des Abscheidefilters aufgrund der zunehmenden Belegung mit Nanopartikeln. Um diesen zunehmenden Strömungswiderstand kontinuierlich auszugleichen, muss die Leistung des Saugmotors entsprechend (manuell) erhöht werden. Als Kontrollgröße dient dazu die Sensoranzeige des Differenzdruckes zwischen Filterkammer und Labor-Atmosphäre. Der Volumenstrom \dot{V}_{add} des Zusatzgases wird mit Hilfe eines Schwebkörper-Durchflussmessgerätes eingestellt und kontrolliert. Ist die maximale Leistung des Saugmotors erreicht, muss die Laservaporisation unterbrochen und der Filter mechanisch abgereinigt werden.

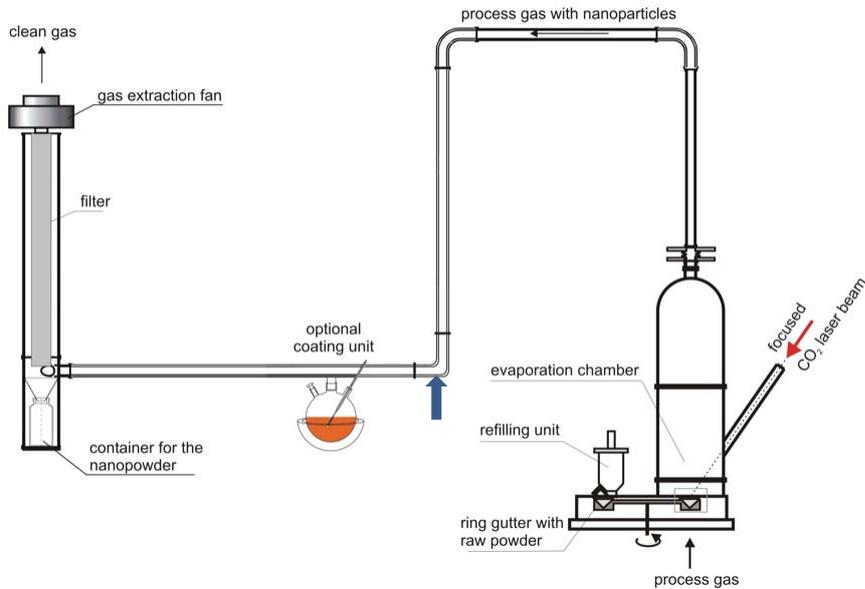


Abb. 7: Schematische Darstellung der LAVA-Laboranlage

↑ - Zugang für die Messung der Strömungsgeschwindigkeit des Prozessgases

Tabelle 1: Technische Daten der LAVA-Laboranlage

• CO ₂ -Hochleistungslaser	FEHA SM2000E (Feinmechanische Werke Halle)
- max. kontinuierliche Ausgangsleistung	$P_{max} = 2 \text{ kW}$
- Wellenlänge	$\lambda = 10,59 \text{ }\mu\text{m}$
- elektrisch pulsbar	
• Fokussierspiegel	
- Brennweite	$f = 1000 \text{ mm}$
- Fokussdurchmesser	$d = 1,3 \text{ mm}$
- Fokusintensität	$I_{max} = 0,15 \text{ MW/cm}^2$
• Prozessgas	
- Art	Luft
- Strömungsgeschwindigkeit	$v_p = 3,2 \text{ m/s}$
• Drehzahl der Ringrinne	15 U/min

Der Betrieb des CO₂-Lasers wird durch einen Haupt-Steuerrechner kontrolliert. Die Einstellung eines bestimmten Strahlungsregimes erfolgt dabei über Steuerprogramme. Folgende Befehlsyntax legt den gepulsten Strahlungsbetrieb des Lasers fest:

puls p1 p2 p3

p1: Bestimmt die Stromvorgabe in % (8...255) und damit die Pulsspitzenleistung, z.B. entsprechen 100% der maximal möglichen Pulsspitzenleistung von $\hat{P} = 2 \text{ kW}$.

p2: Legt die Pulsfolgefrequenz f_p in Hz fest (8...1800) fest.

p3: Bestimmt die Puls-Einzeit in % der Periodendauer (1...99), wobei die Periodendauer durch die Pulsfolgefrequenz f_p festgelegt ist.

Die Steuerprogramme werden unter einem eindeutigen Dateinamen abgespeichert und können je nach Bedarf geladen werden. Aktives Steuerprogramm und im Laserbetrieb auch die (mittlere) Strahlungsleistung werden am Kontrollmonitor des Lasers angezeigt.

2.3. Periphere Messgeräte zur Prozesskontrolle

- Hitzdraht-Anemometer „testo 435“ zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit von Gasen: Das Anemometer (Messbereich 0...20 m/s) wird zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit v_p des Prozessgases im Glasrohrsystem (Innendurchmesser $d_R = 40$ mm) der LAVA-Anlage zwischen Vaporisations- und Filterkammer eingesetzt (s. Abb. 7). Damit kann über die Leistung des Saugmotors eine definierte Strömungsgeschwindigkeit des Prozessgases eingestellt werden. Der Volumenstrom \dot{V}_{tot} des Prozessgases ergibt sich aus dem Strömungsquerschnitt und der Strömungsgeschwindigkeit v_p .
- Digital-Oszilloskop „Voltcraft VDO-2052“: Das Oszilloskop wird zur Messung und Darstellung des Leistungs-Zeitverlaufes $P(t)$ der Laserstrahlpulse eingesetzt. Frequenz f_p und Pulsdauer t_{pD} der Laserpulse werden damit kontrolliert.

2.4. Zu verwendende Materialien

Zur Herstellung der TiO₂-ZnO-Kompositnanopartikel mit dem CoLAVA-Verfahren wird von folgenden zwei Rohpulvern ausgegangen:

- Titan(IV)-oxid (TiO₂), Anatas – VWR BHD Prolabo, GPR Rectapur, Produktnr. 20732.298
Schmelzpunkt: 1855°C Siedepunkt: 2900°C
- Zink(II)-oxid (ZnO), Zinkit – Alfa Aesar, Produktnr. 11558
Schmelzpunkt: ----- Zersetzung: 1975°C

Diese wurden bereits im Massenverhältnis TiO₂:ZnO = 70:30 homogen gemischt und in die Ringrinne der LAVA-Anlage gefüllt. Als Prozessgase werden Umgebungsluft bzw. Pressluft verwendet.

2.5. Durchführung

- **Programmierung der gepulsten Betriebsarten des CO₂-Lasers:** Die Laservaporisation der Rohpulvermischung soll mit zwei unterschiedlichen Pulsregimes mit Pulsdauern von $t_{pD} = 400$ μ s und $t_{pD} = 1000$ μ s durchgeführt werden. Beiden Regimes gemeinsam ist die maximale Pulsspitzenleistung $\hat{P}_{max} \equiv 255\%$ Stromvorgabe und die Pulsfolgefrequenz $f_p = 200$ Hz. Für jede dieser Pulsbetriebsarten ist das Steuerprogramm für den CO₂-Laser zu programmieren.
- **Einstellung der Prozessgas-Volumenströme:** Zunächst ist der Zusatzgasstrom \dot{V}_{add} einzustellen. Dazu wird das Pressluft-Ventil langsam so weit geöffnet, bis das Schwebkörper-Durchflussmessgerät einen Volumenstrom von 2 m³/h anzeigt. Danach wird die Spannung des Saugmotors langsam so hoch geregelt, dass das in das Glasrohrsystem der LAVA-Anlage eingesetzte Hitzdraht-Anemometer eine Strömungsgeschwindigkeit des Prozessgases von $v_p = 3,2$ m/s anzeigt. Bei dieser Einstellung wird dann die Sensoranzeige des Differenzdrucks zwischen Filterkammer und Labor-Atmosphäre registriert. Dieser Dif-

ferenzdruck muss dann während aller Vaporisationsversuche durch Regelung der Leistung des Saugmotors konstant gehalten werden. Nach dieser Einstellung ist das Hitzdraht-Anemometer zu entfernen und der Zugang zum Glasrohrsystem zu verschließen.

- **Messung der Parameter der gepulsten Laserstrahlung und CoLAVA-Versuche:** Die beiden CoLAVA-Versuche mit unterschiedlich gepulster Strahlung werden in der Reihenfolge ansteigender mittlerer Strahlungsleistung durchgeführt. Dazu wird jeweils das entsprechende, vorher programmierte Steuerprogramm am Kontrollrechner des Lasers geladen. Für die beiden Pulsregimes sollen die Pulsparameter gemessen werden. Dazu wird der Laser bei geschlossener Strahlenfalle gezündet und am Oszilloskop werden die Spannung der Pulsspitze sowie Pulsdauer t_{PD} , Pulspause t_{PP} und Pulsfrequenz f_p gemessen. Zusätzlich wird die am Kontrollrechner des Lasers angezeigte mittlere Strahlungsleistung protokolliert. Nach Kontrolle der LAVA-Anlage und der Prozessparameter wird dann die Strahlenfalle geöffnet und die Vaporisation der Rohpulvermischung beginnt. Während der Vaporisation ist die Leistung des Saugmotors unter Kontrolle der Sensoranzeige des Differenzdrucks nachzuregeln. Das am Oszilloskop angezeigte Spannungssignal ist proportional zur Strahlungsleistung. Zur Umrechnung der Spannung werden schließlich bei wieder geschlossener Strahlenfalle und bei cw-Strahlung maximaler Leistung (Steuerprogramm „cw100“) Spannung und am Kontrollrechner angezeigte Leistung protokolliert.
- **Morphologische Eigenschaften der Kompositnanopartikel, spezifische Oberfläche des Kompositnanopulvers und Pulvergewinnungsrate:** Zunächst sollen Ausgangspulvermischung und Kompositnanopulver phänomenologisch verglichen werden. Dann sollen anhand vorbereiteter TEM-Mikrographien Form, intrapartikuläre Struktur und Agglomeration der primären Nanopartikel beschrieben sowie die mittlere Partikelgröße und die Breite der Größenverteilung abgeschätzt werden. Für nachfolgende Auswertungen sind die mit dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET) [6] gemessene spezifische Oberfläche S_{BET} sowie die Pulvergewinnungsrate zu protokollieren.
- **Qualitative Analyse der Kristallphasenzusammensetzung des Kompositnanopulvers:** Dazu wurden bereits Röntgendiffraktogramme des Kompositnanopulvers gemessen. Gleichen Sie das gemessene Diffraktogramm mit Hilfe des Programms „QualX“ [7] mit den in der „Crystallography Open Database“ (COD) [8] zusammengestellten Kristallstrukturmodellen ab. Die schrittweise Vorgehensweise mit „Screenshots“ des Programms „QualX“ ist im Anhang (S. A1, 1. Qualitative Phasenanalyse mit „QualX“) beschrieben. Bei der Identifikation vorhandener Kristallphasen ist einerseits die Übereinstimmung zwischen den theoretischen Reflexen (Winkelpositionen 2θ und relative Intensitäten) mit den gemessenen Reflexen zu bewerten und andererseits die Plausibilität (s. $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ -Phasendiagramm und CoLAVA-Prozessbedingungen) des Auftretens dieser Phase zu prüfen. Auch die COD-Nummern der identifizierten Kristallphasen sind für die weitere Auswertung zu protokollieren. Die abgeschlossene Auswertung wird schließlich in ein PDF-Dokument geschrieben.

- **Quantitative Analyse der Kristallphasenzusammensetzung des Kompositnanopulvers:**
Auf Basis der qualitativen Analyse erfolgt nun die quantitative Analyse der Kristallphasenzusammensetzung des Kompositnanopulvers. Dazu wird das Programm „MAUD“ [9] in Verbindung mit den bei der qualitativen Analyse identifizierten Kristallphasen (COD-Nummern) eingesetzt. Das Programm „MAUD“ nutzt die von H. M. Rietveld entwickelte und nach ihm benannte Methode der Rietveld-Verfeinerung [10] zur quantitativen Phasenanalyse. Dabei wird ein Diffraktogramm aus den Kristallstrukturmodellen (Gitterparameter, Kristallsymmetrie, Atomkoordinaten) der qualitativ ermittelten Kristallphasen und aus den Daten, die die Profile der Reflexe (Form, Untergrund) beschreiben, berechnet. Die Reflexprofile werden durch analytische Funktionen (Gauß-, Lorentz- oder Pseudo-Voigt-Funktion) beschrieben. Die Parameter, die das berechnete Diffraktogramm beschreiben, einschließlich der Masseanteile der qualitativ ermittelten Phasen, werden anschließend in einem Iterationsverfahren so verfeinert, dass die Summe der Fehlerquadrate bei der Approximation des gemessenen Diffraktogramms minimal wird. Wiederum ist die schrittweise Vorgehensweise mit „Screenshots“ des Programms „MAUD“ im Anhang (S. A6, 2. Quantitative Phasenanalyse mit „MAUD“) beschrieben. Als Resultat dieser quantitativen Analyse sind die Massenanteile der qualitativ nachgewiesenen Kristallphasen festzuhalten.

3. Auswertung

3.1. Prozessgasvolumenstrom durch die LAVA-Anlage

Berechnet werden soll der Gesamt-Prozessgasvolumenstrom \dot{V}_{tot} durch die LAVA-Anlage während der Vaporisation. Dabei ist von der Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit v_p des Prozessgases im Glasrohrsystem und dessen Innendurchmesser d_R an der Messstelle auszugehen. Die Kenntnis des Prozessgasvolumenstroms \dot{V}_{tot} ist notwendig zur Bestimmung des Gasverbrauchs, wenn andere Prozessgase als Luft (z.B. Inertgas) verwendet werden müssen.

3.2. Pulsspitzenleistung der zur Vaporisation eingesetzten Laserstrahlung

Während der Vaporisation wird der zeitliche Verlauf der pw-Laserstrahlung mit einem Oszilloskop kontrolliert. Dort können die Parameter, die den zeitlichen Verlauf der Strahlungsleistung charakterisieren – Pulsfrequenz f_p , Pulsdauer t_{pD} und Pulspause t_{pp} – direkt ausgemessen werden. Der Verlauf der Strahlungsleistung P wird allerdings als Spannungssignal dargestellt. Aus der gleichzeitigen Messung von Spannung (Oszilloskop) und Strahlungsleistung (Anzeige am Kontrollrechner des Lasers) bei cw-Laserstrahlung soll die Pulsspitzenleistung \hat{P} der pw-Laserstrahlung berechnet werden.

3.3. Qualitative und quantitative Analyse der Kristallphasenzusammensetzung des TiO₂-ZnO-Kompositnanopulvers

- Graphische Darstellung der Ergebnisse der qualitativen (Programm „QualX“) und der quantitativen Phasenanalyse (Programm „MAUD“) des TiO₂-ZnO-Kompositnanopulvers
- Zusammenfassung der Ergebnisse:
 - Jede identifizierte Kristallphase (chemischer Name, chemische Formel und ggf. Modifikation) mit FoM-Wert, COD-Nummer, Kristallsymmetrie und Raumgruppe,
 - Masseanteil jeder Phase im Kompositpulver sowie
 - Qualitätsparameter der Rietveld-Verfeinerung (σ und R_{wp})
- Kurze Begründung der Auswahl der Kristallphasen bei der qualitativen Analyse

3.4. Morphologische Eigenschaften der TiO₂-ZnO-Kompositnanopartikel

Auf Grundlage von TEM-Mikrografien sollen Form, Agglomeration, mittlere Größe und Breite der Größenverteilung der Kompositnanopartikel kurz beschrieben bzw. abgeschätzt werden. Unter der Annahme kugelförmiger, nicht poröser Nanopartikel soll aus der spezifischen Oberfläche S_{BET} der mittlere Partikeldurchmesser dp (Sauter-Durchmesser) berechnet werden. Dazu wird die spezifische Dichte des Kompositnanopulvers benötigt. Diese muss aus den spezifischen Dichten der im Kompositnanopulver vorhandenen Kristallphasen als gewichteter Mittelwert berechnet werden. Die Wichtung erfolgt entsprechend der Massenanteile der einzelnen Phasen im Nanopulver.

3.5. Berechnung des Verhältnisses von TiO₂ und ZnO in der Gasphase

Die bei der Covaporisation von TiO₂ und ZnO in die Gasphase übergegangenen (molaren) Stoffmengen- und Massen-Anteile sollen berechnet werden. Dazu wird von den in der quantitativen Analyse bestimmten Massenanteilen der im TiO₂-ZnO-Kompositnanopulver vorliegenden Phasen ausgegangen. Erst das Massenverhältnis TiO₂:ZnO in der Gasphase erlaubt die Interpretation der Phasenausbildung bei der Kondensation anhand des Phasendiagramms (s. Abb. 6). Weiterhin soll das Massenverhältnis TiO₂:ZnO in der Gasphase mit dem Mischungsverhältnis der Komponenten in der Rohpulvermischung verglichen werden. Schließlich sollen aus der Gasphasenzusammensetzung und der Pulverproduktionsrate dm/dt die Einzel-Vaporisationsraten $dm(TiO_2)/dt$ bzw. $dm(ZnO)/dt$ der Komponenten berechnet werden.

3.6. Definition der verwendeten physikalischen Größen

\dot{V}_{tot}	Gesamt-Volumenstrom des Prozessgases
\dot{V}_{add}	Volumenstrom des Zusatzgases
$\dot{V}_{b1}, \dot{V}_{b2}$	Volumenstromanteile des Prozessgases, die durch die Öffnungen in der Vaporisationskammer angesaugt werden
v_p	Strömungsgeschwindigkeit des Prozessgases
d_R	Innendurchmesser des Glasrohrsystems der LAVA-Anlage

d_p	Durchmesser eines Primärpartikels
P_{max}	maximale Leistung der cw-Laserstrahlung
\hat{P}	Pulsspitzenleistung der pw-Laserstrahlung
\bar{P}	mittlere Leistung der pw-Laserstrahlung
f_p	Pulsfolgefrequenz der pw-Laserstrahlung
t_{pD}	Pulsdauer der pw-Laserstrahlung
t_{pp}	Pulspause der pw-Laserstrahlung
dm/dt	Produktionsrate des Kompositnanopulvers
$dm(xx)/dt$	Vaporisationsrate der Komponente xx der Rohpulvermischung
σ	„Goodness of Fit“- (GoF-) Parameter, Qualitätsparameter Rietveld-Anpassung
R_{wp}	gewichtete Restquadratsumme, Qualitätsparameter Rietveld-Anpassung

4. Literatur

- [1] HD Kurland, J Grabow, FA Müller: "Preparation of ceramic nanospheres by CO₂ laser vaporisation (LAVA)", Journal of the European Ceramic Society, 2011, article in press, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.010.
- [2] HD Kurland, C Stötzel, J Grabow, I Zink, E Müller, G Staupendahl, FA Müller: "Preparation of Spherical Titania Nanoparticles by CO₂ Laser Evaporation and Process-Integrated Particle Coating", Journal of the American Ceramic Society 93 [5] (2010) 1282-1289.
- [3] I Zink: „Untersuchungen zur Bildung und messtechnischen Charakterisierung mittels LAVA-Verfahren hergestellter Nanopartikel“ Diplomarbeit (2009)
- [4] Y Ku, YH Huang, YC Chou: "Preparation and characterization of ZnO/TiO₂ for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 342-343 (2011) 18-22.
- [5] J Yang, JH Swisher: "The Phase Stability of Zn₂Ti₃O₈" Materials Characterization 37 (1996) 153-159.
- [6] S Brunauer, PH Emmett, E. Teller: "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University 02 (1938) 309-319.
- [7] A Altomare, C Cuocci, C Giacobozzo, A Moliterni, R Rizzi: "QUALX: a computer program or qualitative analysis using powder diffraction data", Journal of Applied Crystallography 41 (2008) 815-817.

<http://wwwba.ic.cnr.it/content/qualx>
- [8] S Gražulis, A Daškevič, A Merkys, D Chateigner, L Lutterotti, M Quirós, NR Serebryanaya, P Moeck, RT Downs, A Le Bail: "Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration" Nucleic Acids Research 40 (2012) D420-D427.

<http://www.crystallography.net/>

- [9] L Lutterotti, S Matthies, HR Wenk: “MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more” Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials - ICOTOM-12, 1 (1999) 1599.

L Lutterotti, S Matthies, HR Wenk: “MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction” IUCr: Newsletter of the CPD 21 (1999) 14-15.

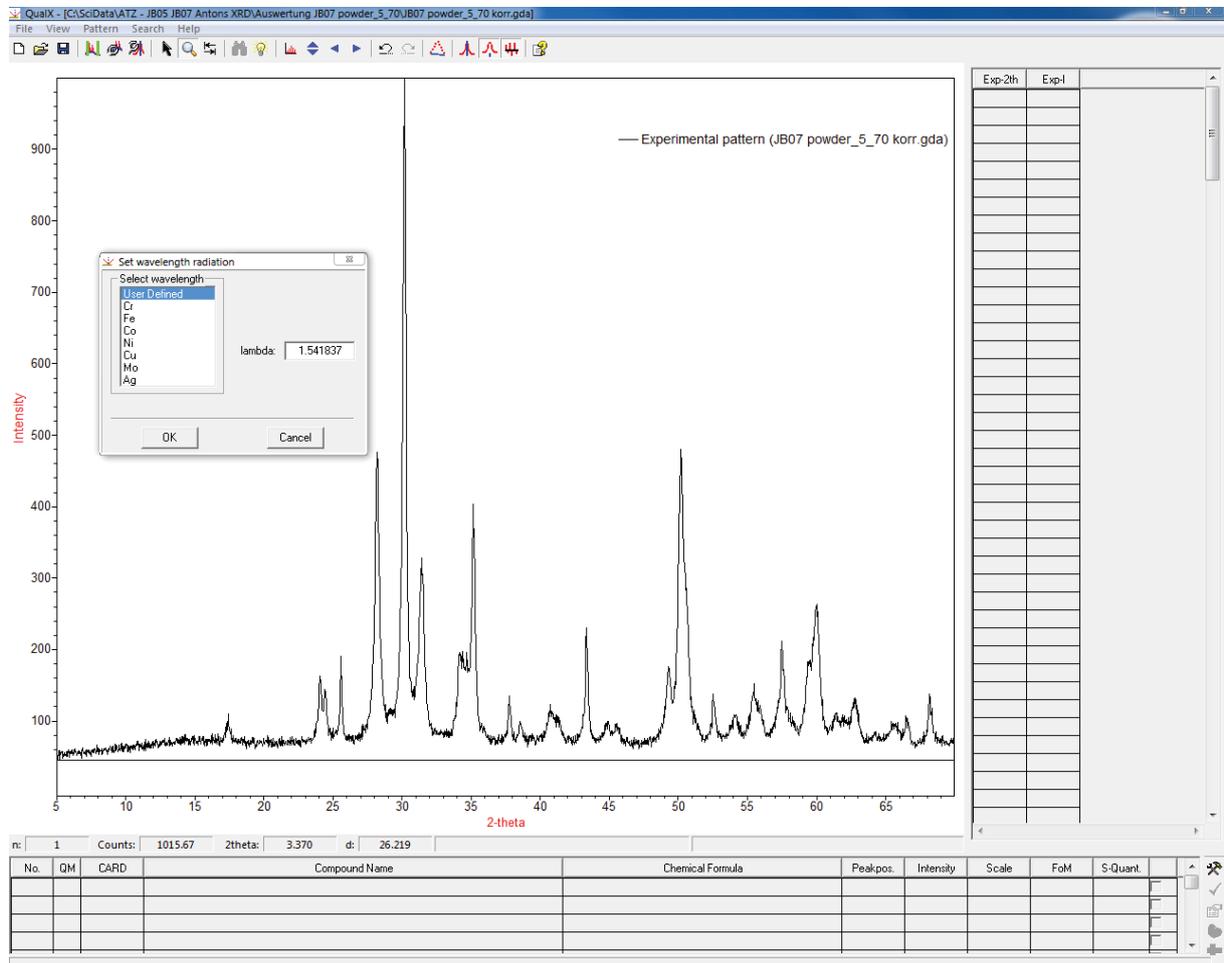
<http://www.ing.unitn.it/~maud/>

- [10] HM Rietveld: “The Rietveld Method: a retrospection” Zeitschrift für Kristallographie 225 (2010) 545-547.

1. Qualitative Phasenanalyse mit „QualX“

Diffraktogramm im „GDA“-Format laden

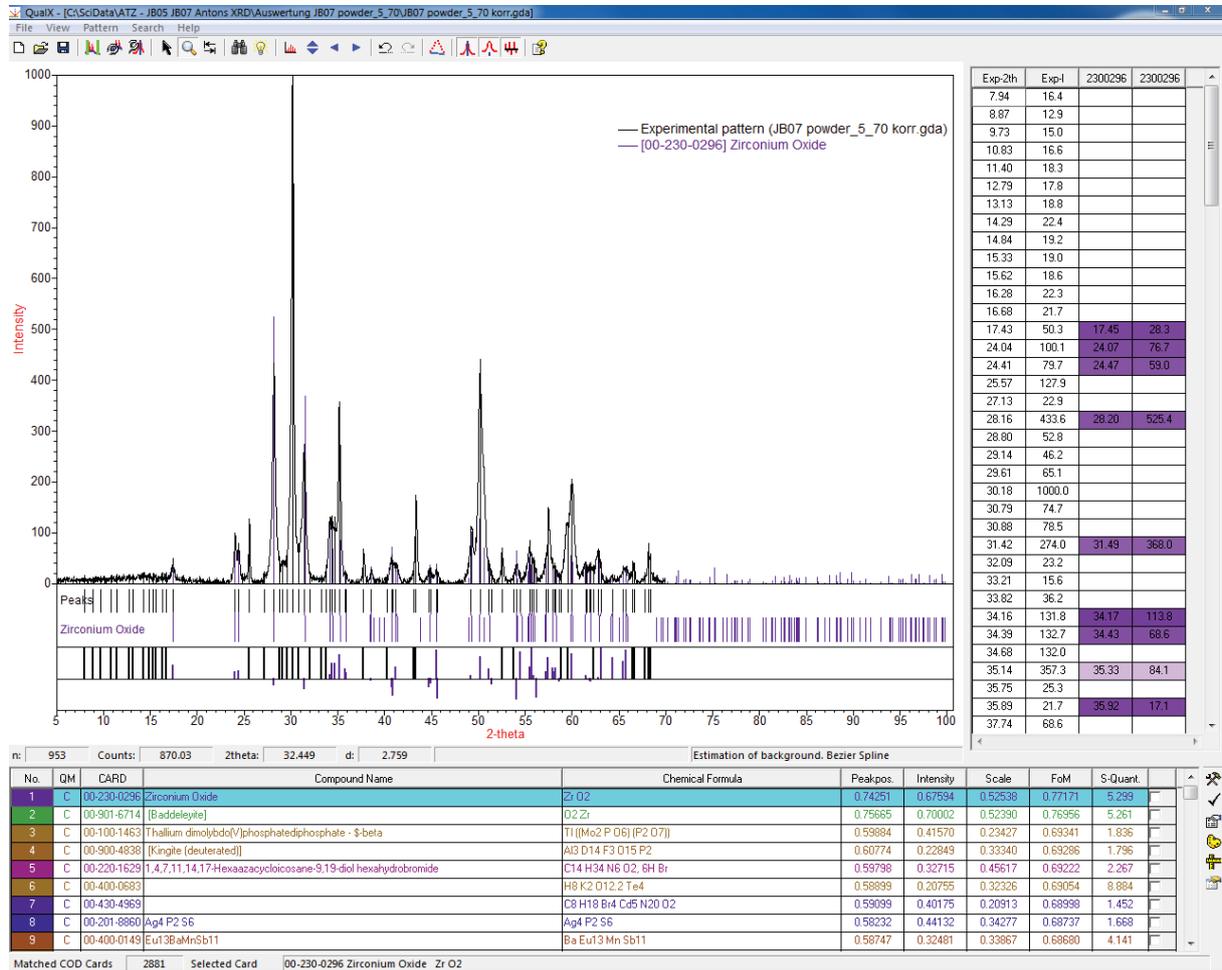
- Menü „File“ → „Import Diffraction Data“



- Wellenlänge der für die XRD-Messungen verwendeten Röntgenstrahlung eingeben

Untergrundkorrektur, Lokalisierung der gemessenen Reflexe, Suche der am besten passenden Kristallstrukturmodelle in der gesamten COD

- Menü „Search“ → „Search-Match“



Einschränkung der Suche nach Kristallstrukturmodellen in der COD

- Menü „Search“ → „Restrains“
- Register „Composition“ → „Just“ auswählen → im Periodensystem die Elemente auswählen, die im hergestellten Nanopulver erwartet werden

The screenshot shows the COD software interface. The 'Restrains' dialog box is open, with the 'Composition' tab selected. The periodic table is displayed, and elements Zr, Al, and O are selected. The background shows a diffraction pattern plot with intensity vs. 2-theta and a list of search results.

Exp-2th	Exp-I	2300296	2300296
7.94	16.4		
8.87	12.9		
9.73	15.0		
10.83	16.6		
11.40	18.3		
12.79	17.8		
13.13	18.8		
14.29	22.4		
14.84	19.2		
15.33	19.0		
15.62	18.6		
16.28	22.3		
16.68	21.7		
17.43	50.3	17.45	28.3
24.04	100.1	24.07	76.7
24.41	79.7	24.47	59.0
25.57	127.9		
27.13	22.9		
28.16	433.6	28.20	525.4
28.80	52.8		
29.14	46.2		
29.61	65.1		
30.18	1000.0		
30.79	74.7		
30.88	78.5		
31.42	274.0	31.49	368.0
32.09	23.2		
33.21	15.6		
33.82	36.2		
34.16	131.8	34.17	113.8
34.39	132.7	34.43	68.6
34.68	132.0		
35.14	357.3	35.33	84.1
35.75	25.3		
35.89	21.7	35.92	17.1
37.74	68.6		

No.	QM	CARD	Compound Name	Chemical Formula	Peakpos.	Intensity	Scale	FoM	S-Quant.
1	C	00-230-0296	Zirconium Oxide	Zr O2	0.74251	0.67594	0.52538	0.77171	5.299
2	C	00-901-6714	[Baddelyleite]	O2 Zr	0.75665	0.70002	0.52390	0.76956	5.261
3	C	00-100-1463	[Thallium dimolybdo(V)phosphatediphosphate - \$\beta\$-beta]	Tl (Mo2 P O6) (P2 O7)	0.59884	0.41570	0.23427	0.69341	1.836
4	C	00-900-4839	[Kingle (deuterated)]	AlO D14 F3 O15 P2	0.60774	0.22849	0.33340	0.69386	1.796
5	C	00-220-1629	1,4,7,11,14,17-Hexaazacyclocoisane-9,19-diol hexahydrobromide	C14 H34 N6 O2 6H Br	0.53798	0.32715	0.45617	0.69222	2.267
6	C	00-400-0683		H8 K2 O12 2 Te4	0.58899	0.20755	0.32326	0.69054	8.884
7	C	00-430-4969		C8 H18 Br4 Cd5 N20 O2	0.59099	0.40175	0.20913	0.68998	1.452
8	C	00-201-8860	Ag4 P2 S6	Ag4 P2 S6	0.58232	0.44132	0.34277	0.68737	1.668
9	C	00-400-0149	Eu13BaMnSb11	Ba Eu13 Mn Sb11	0.58747	0.32481	0.33867	0.68680	4.141

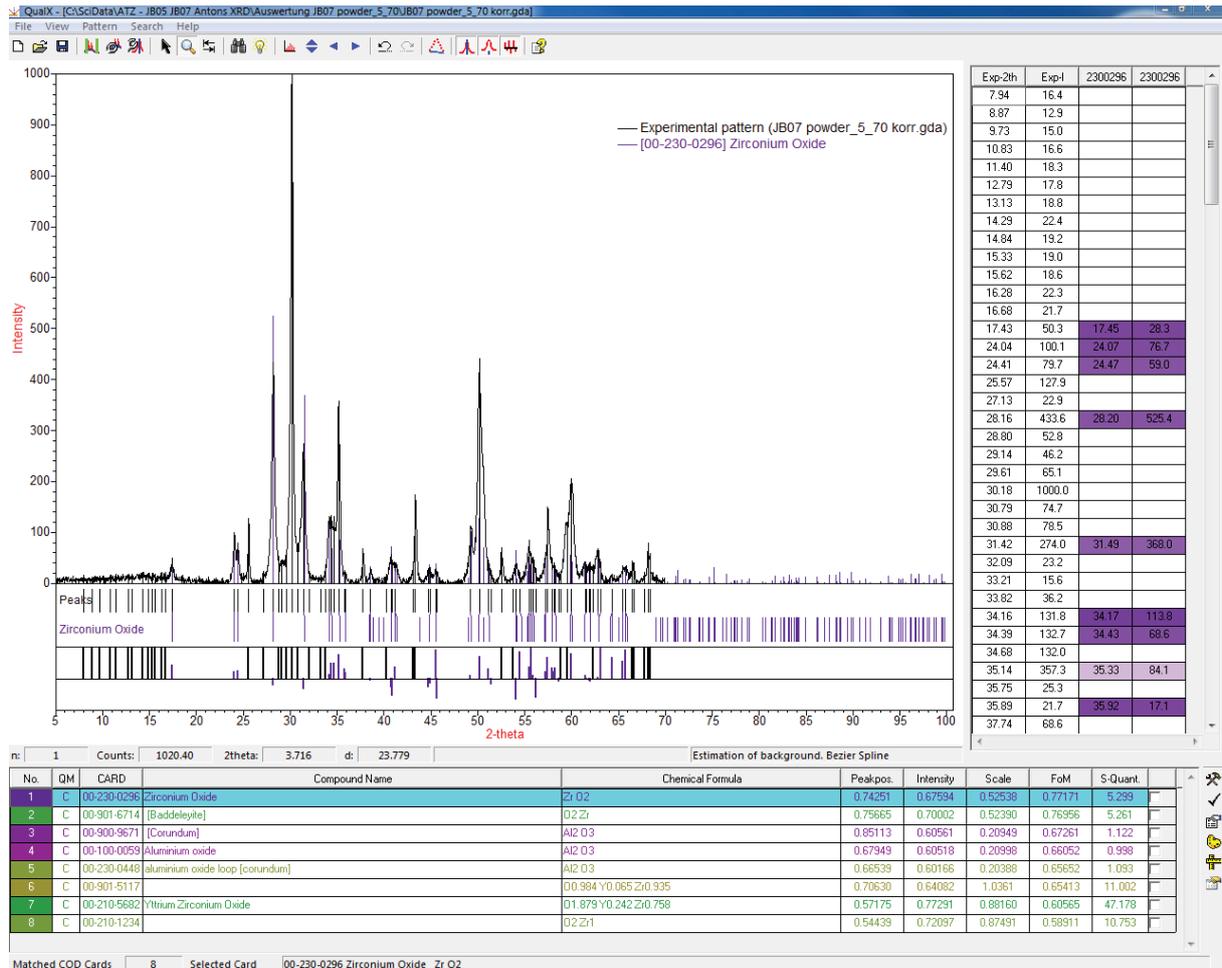
- Eingeschränkte Suche starten mit „Search with restraints“

Gefunden werden nun alle Phasen, die

1. nur die ausgewählten Elemente enthalten und
2. deren Reflexlagen und -intensitäten zu den lokalisierten gemessenen Reflexen passen.

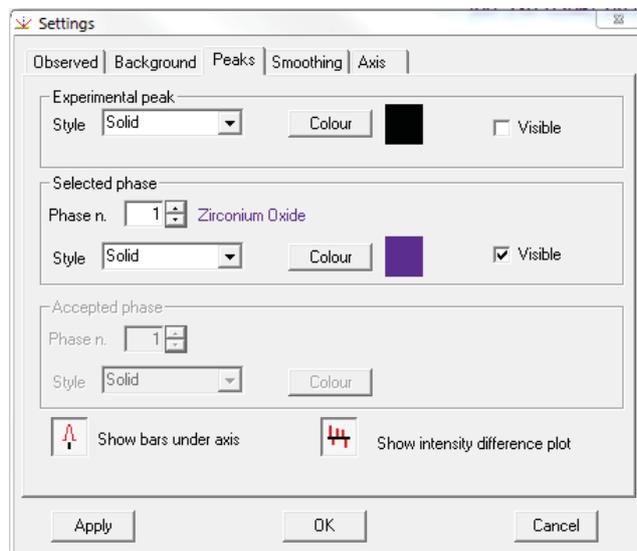
Danach reduziert sich die Anzahl der gefundenen Phasen in der Ergebnisliste von 2881 auf 8.

Diese sind in abnehmender der Güte der Übereinstimmung („figure of merit“ (FoM), maximale Übereinstimmung FoM = 1) mit dem gemessenen Diffraktogramm sortiert. Der FoM-Wert wird berechnet aus der Anzahl der übereinstimmenden Reflexe, der durchschnittlichen 2θ -Abweichungen der Reflexlagen und den Differenzen der Reflexintensitäten.



Zur besseren Übersichtlichkeit werden die im XRD-Diagramm dargestellten Linien der lokalisierten gemessenen Reflexe ausgeblendet

- Menü „View“ → „Plot Style“ → Register „Peaks“ → „Experimental peak“ → „Visible“ abwählen



Phasenauswahl

Auswahlkriterien sind:

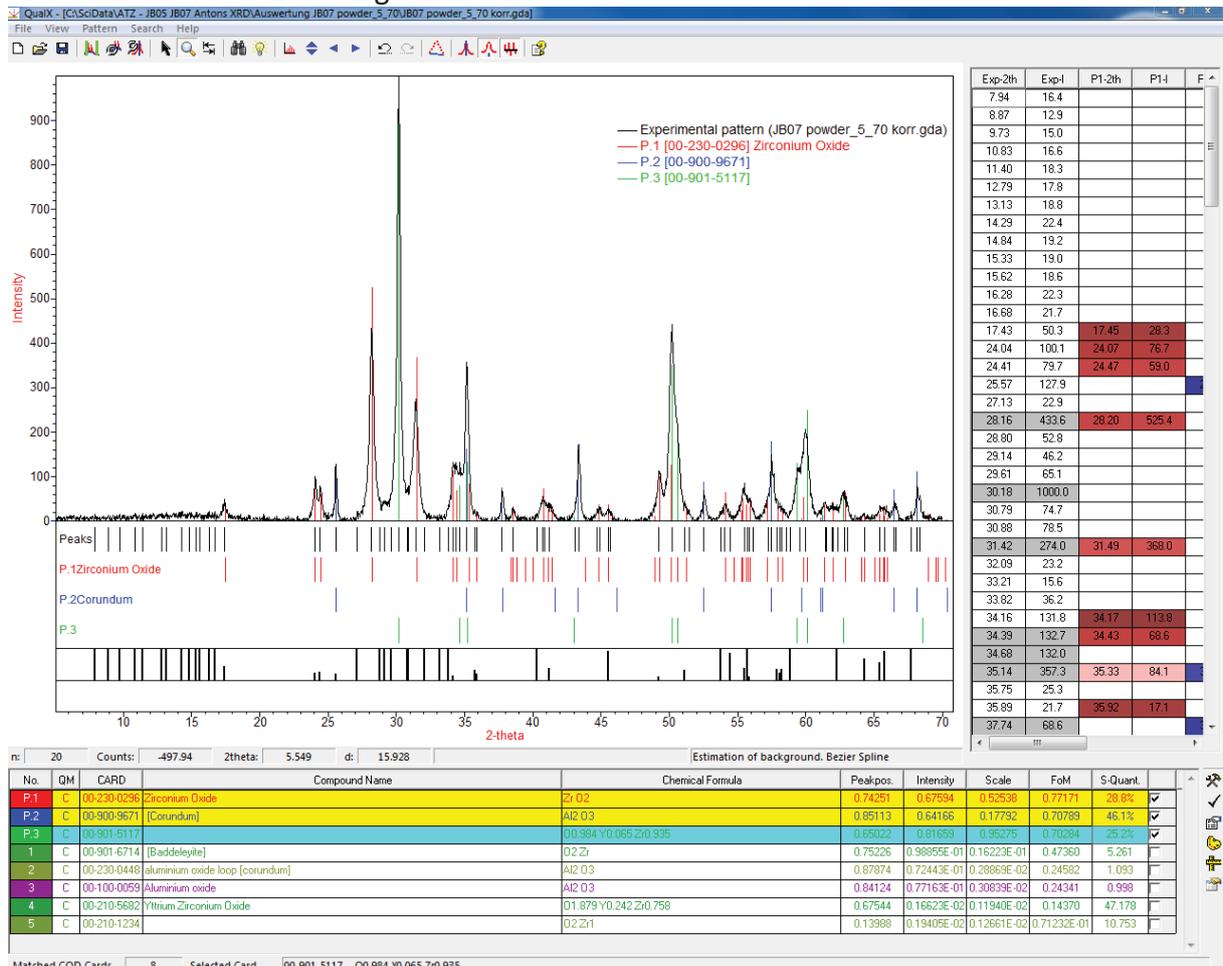
- Übereinstimmung der Stöchiometrie der erwarteten und der gefundenen Phasen,
- ein möglichst hoher FoM-Wert und
- bei mehreren gleichen Phasen, der höchste FoM-Wert.

Auswahl der Phasen in der Ergebnisliste:

- Phase markieren (Zeile blau hinterlegt)
- Mit in der Toolbar der Ergebnisliste Auswahl der Phase bestätigen
- Bestätigte Phasen erhalten neue Numerierungen (P.x), werden automatisch an den Beginn der Ergebnisliste plaziert und werden gelb hinterlegt.

Darstellung der Reflexe der ausgewählten Phasen im XRD-Diagramm:

- Phase markieren (Zeile blau hinterlegt)
- Haken in letzter Spalte setzen
- Wahl einer gut zu unterscheidenden Farbe der Reflexe der markierten Phase mit  in der Toolbar der Ergebnisliste



Abschließende Überprüfung

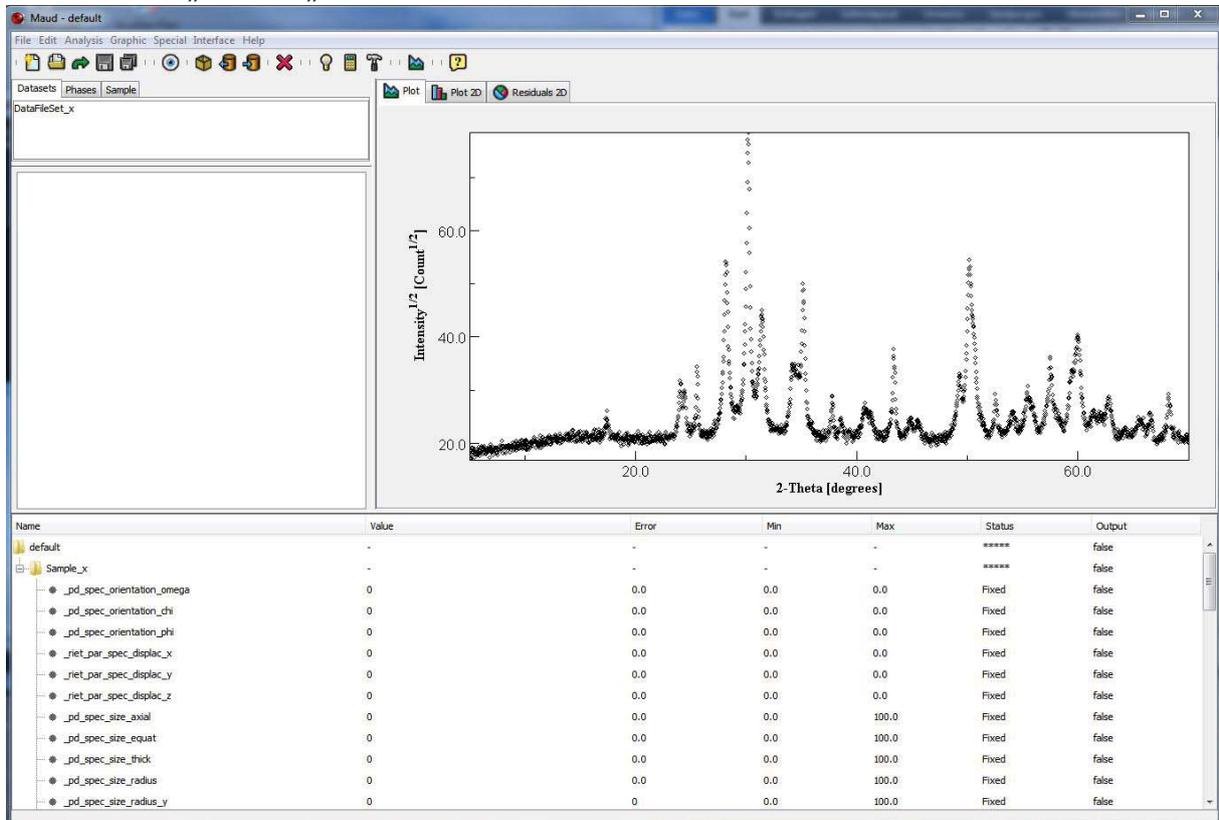
Alle Reflexe im gemessenen XRD-Diagramm sollten nun eindeutig identifiziert sein!

Die COD-Nummern der ausgewählten Kristallphasen (Spalte „CARD“ in der Ergebnisliste) für eine folgende quantitative Phasenanalyse registrieren.

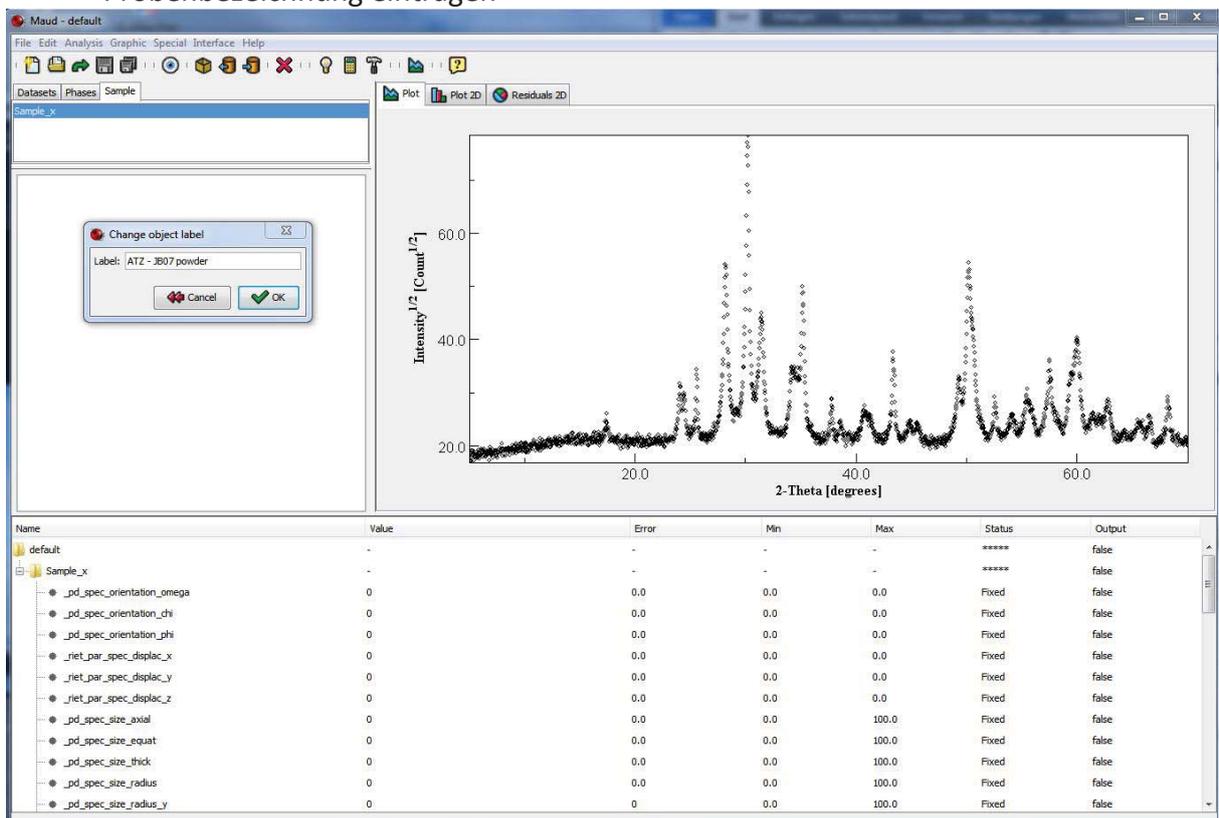
2. Qualitative Phasenanalyse mit „MAUD“

Diffraktogramm im „UXD“-Format laden

- Menü „File“ → „Load datafile...“

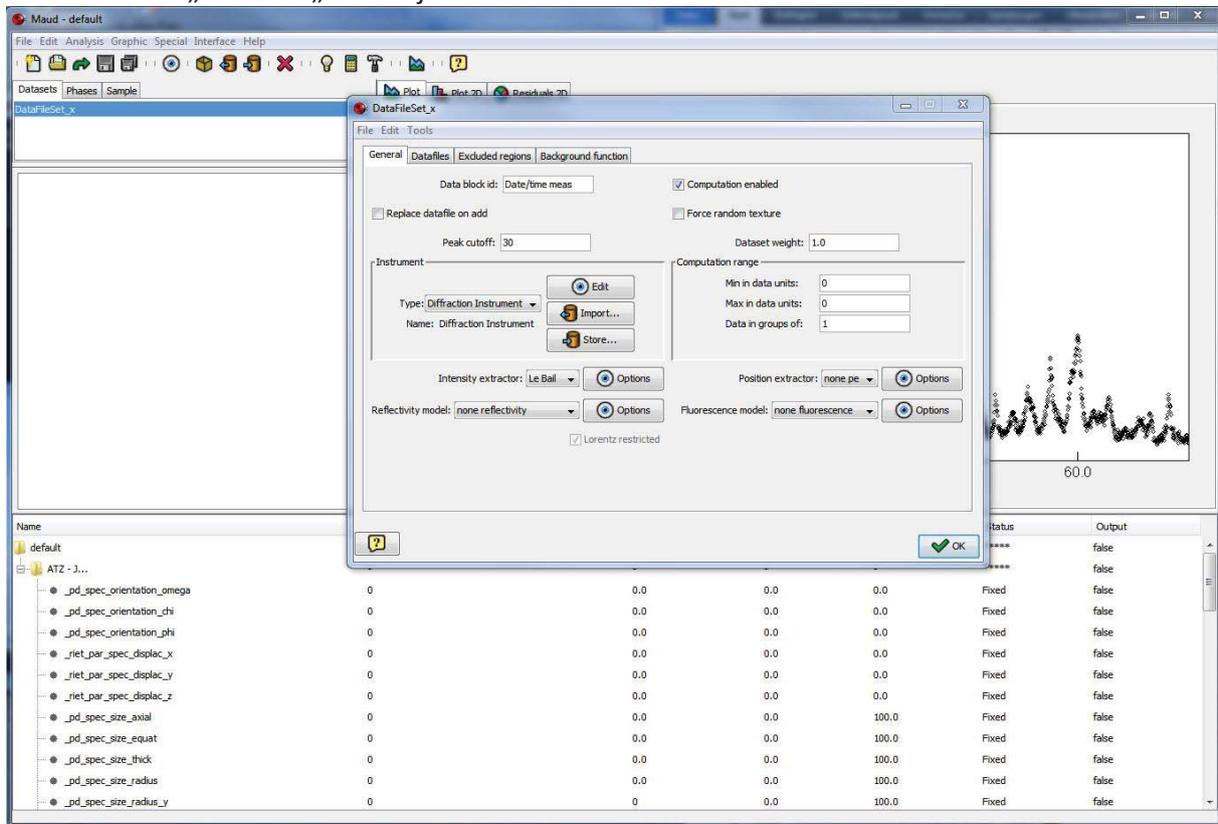


- Register „Sample“ → Doppelklicken auf „Sample_x“
- Probenbezeichnung eintragen



Instrumenten-Daten des verwendeten Röntgendiffraktometers laden

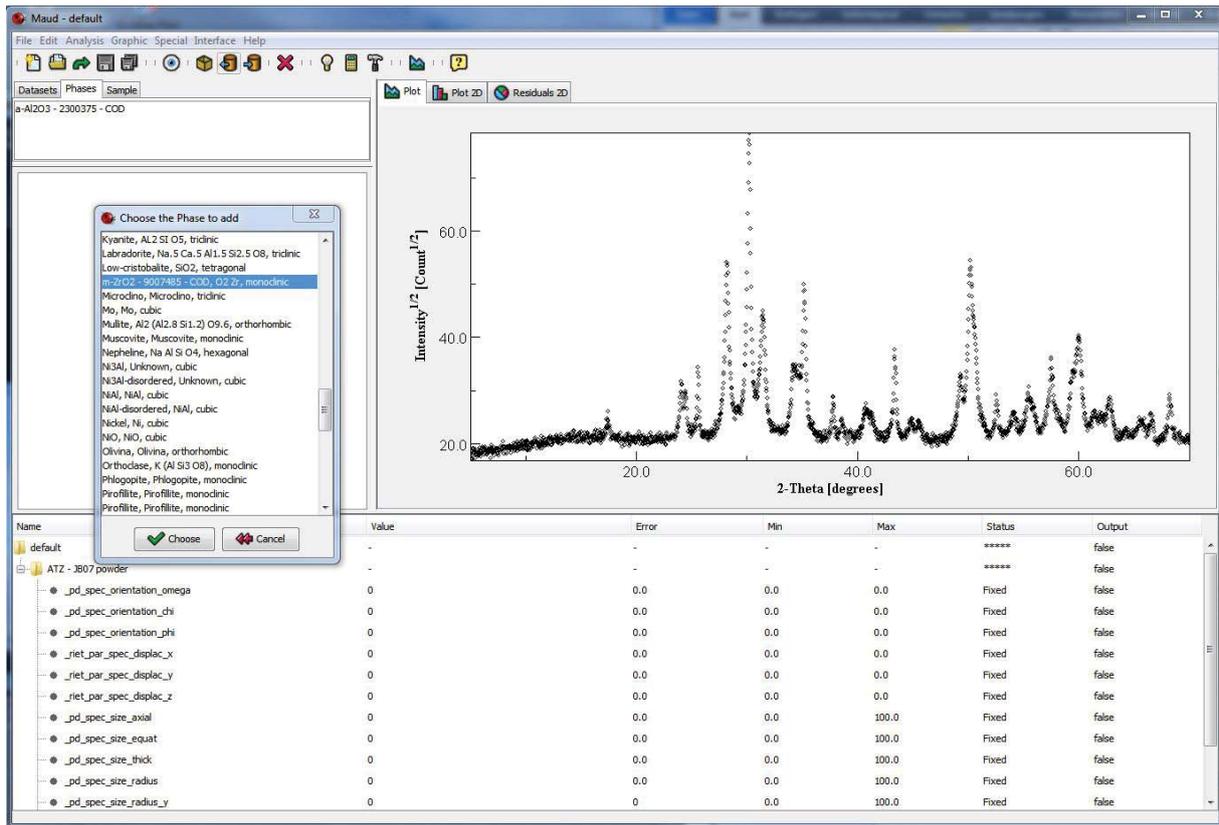
- Register „Datasets“ → „DataFileSet_x“ wählen
- Menü „Edit“ → „Edit object“ oder 



-  Import...
- Verzeichnis „MaudBase“ → Datei „instruments – mit Bruker.mdb“ → „Bruker D8 Discover with GADDS, Bragg-Brentano...“ auswählen

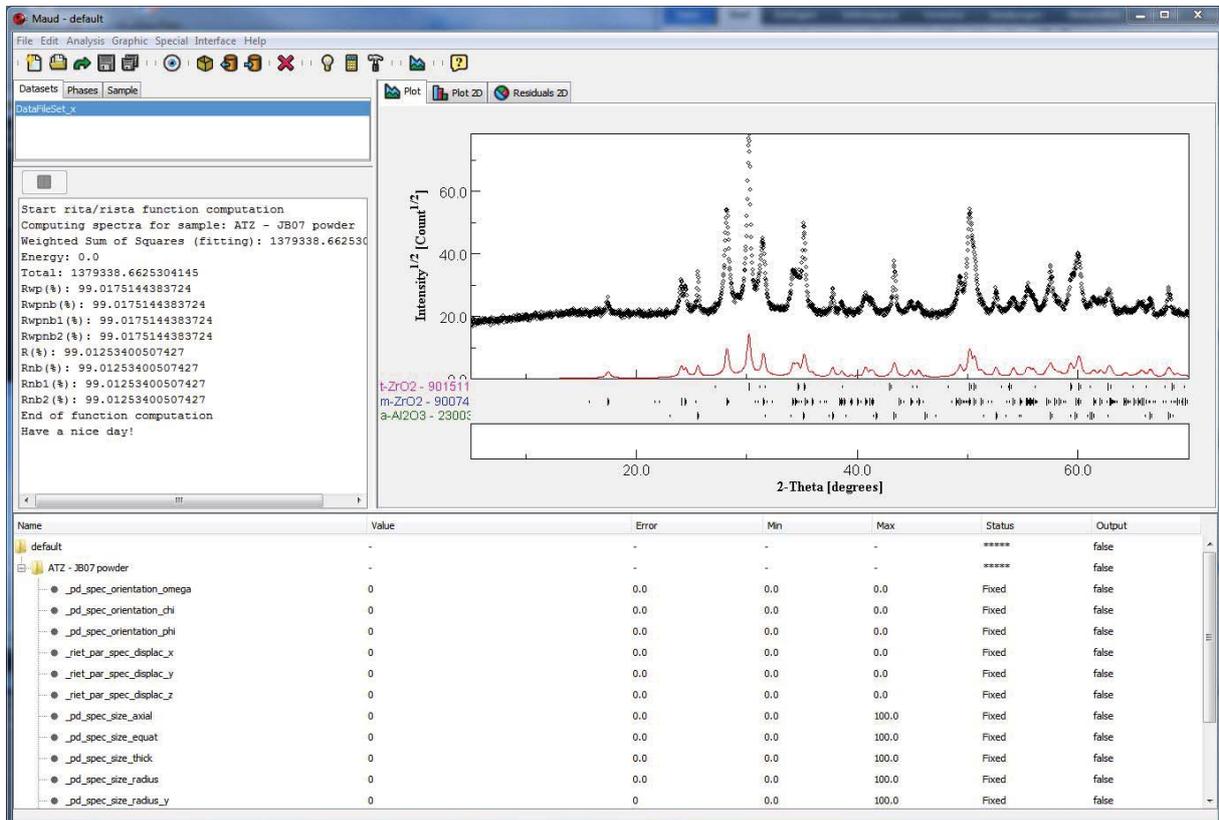
Strukturmodelle der Kristallphasen, die bei der qualitativen Phasenanalyse gefundenen wurden, einladen

- Register „Phases“ wählen
- Menü „Edit“ → „Load object from CIF database or file...“ oder 
- Verzeichnis „MaudBase“ → Datei „structures ZnO-TiO2.mdb“ laden
- Entsprechende Strukturmodelle auswählen



Theoretisches Röntgendiffraktogramm (rote Kurve) der ausgewählten Kristallphasen berechnen

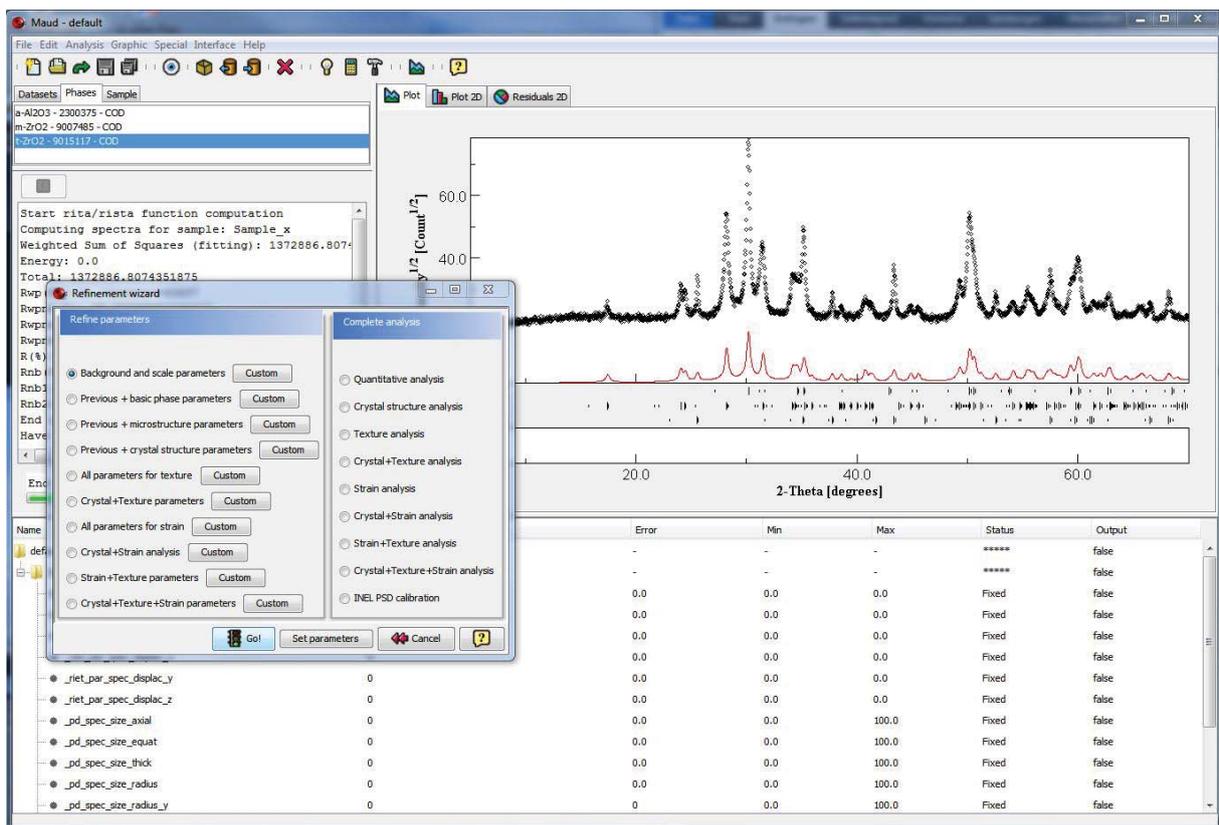
- Menü „Analysis“ → „Compute spectra“ oder 



Rietveld-Verfeinerung, d.h. Anpassung des berechneten an das gemessene Diffraktogramm

1. Untergrundanpassung und Skalierung der Intensitäten:

-  „Open refine wizard panel“



- „Background and scale parameters“ wählen und 
- Anzahl der Iterationen pro Verfeinerungsschritt: „# iterations = 5“ im linken Protokollfenster
-  „Launch parameters refinement (refine)“ bis Anzahl der Iterationen < 5 und „convergence reached“ angezeigt wird



2. Anpassung der Strukturparameter, d.h. Gitterparameter:

- 
- „Previous + basic phase parameters“ und 
- Anzahl der Iterationen pro Verfeinerungsschritt: „# iterations = 5“ im linken Protokollfenster
-  „Launch parameters refinement (refine)“ bis Anzahl der Iterationen < 5 und „convergence reached“ angezeigt wird

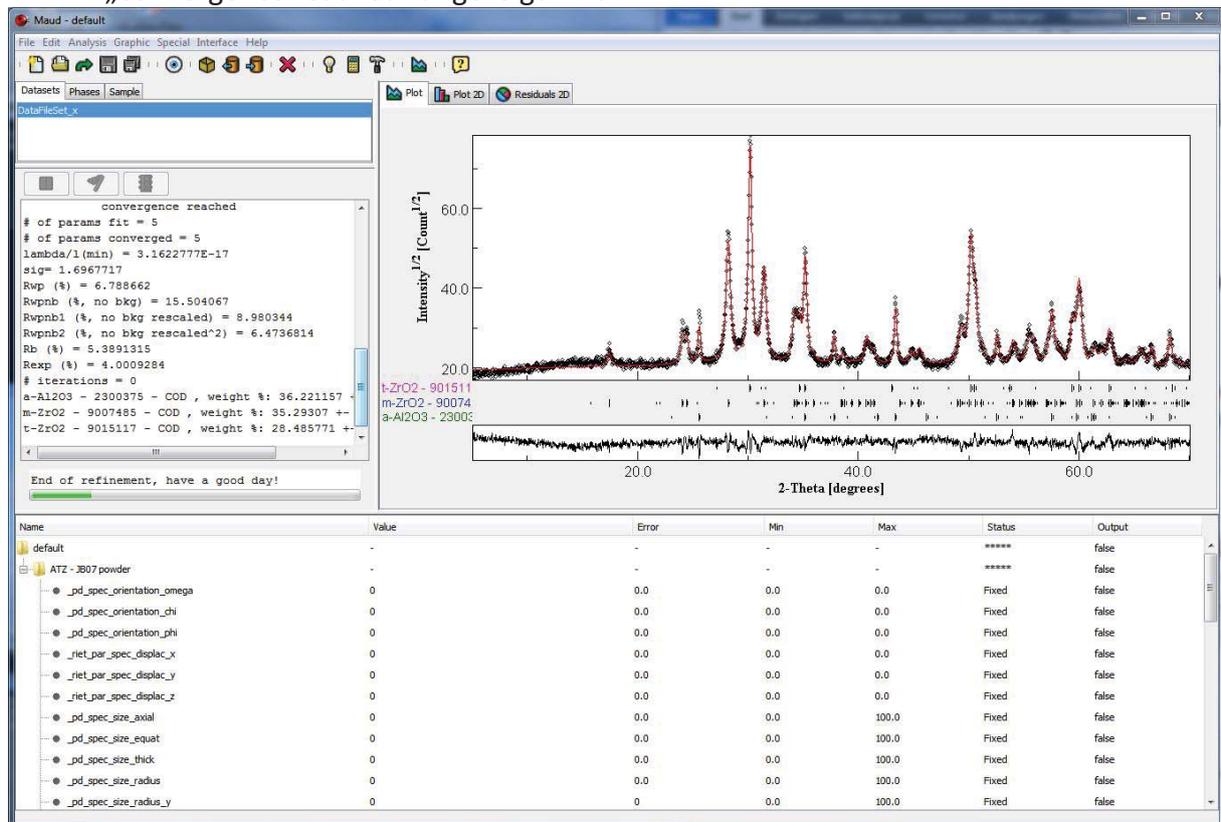
3. Anpassung der Parameter für die Mikrostruktur, d.h. Kristallitgröße und Mikrospannungen

- 
- „Previous + mikrostrukture parameters“ und 
- Anzahl der Iterationen pro Verfeinerungsschritt: „# iterations = 5“ im linken Protokollfenster
-  „Launch parameters refinement (refine)“ bis Anzahl der Iterationen < 5 und „convergence reached“ angezeigt wird

4. Anpassung der Parameter für die Kristallstruktur, d.h. atomare Struktur

- 
- „Previous + crystal structure parameters“ und 
- Anzahl der Iterationen pro Verfeinerungsschritt: „# iterations = 5“ im linken Protokollfenster

-  „Launch parameters refinement (refine)“ bis Anzahl der Iterationen < 5 und „convergence reached“ angezeigt wird



iterations = 0

Bewertung der durchgeführten Anpassungen anhand der Qualitätsparameter:

hier: $\sigma = 1,697$ („sig“)

hier: $R_{wp} = 6,789\%$

Rietveld-Verfeinerung ausreichender Güte:

$\sigma < 2$

$R_{wp} < 15\%$

Ergebnis der quantitativen Kristallphasenanalyse:

α -Al₂O₃ 36,22 ± 0,00 Ma%

m-ZrO₂ 35,29 ± 0,38 Ma%

t-ZrO₂ 28,49 ± 0,24 Ma%