

Spinell-Sialone**

Marcus Schwarz,* Andreas Zerr, Edwin Kroke,*
Gerhard Miehe, I-Wei Chen, Martin Heck,
Brunhilde Thybusch, Brent T. Poe und Ralf Riedel

Im System Si-Al-O-N und in verwandten multinären Systemen existiert eine Vielzahl kristalliner und glasartiger Phasen. Diese als Sialone bezeichneten Systeme sind insbesondere für Anwendungen als Strukturkeramiken von technologischer Bedeutung.^[1] Mit dem Begriff Sialone wurden ursprünglich Mischkristalle aus Si_3N_4 ,(AlN) und Al_2O_3 bezeichnet. Die hieraus hervorgehenden β -Sialone sind strukturell eng verwandt mit $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.^[2] Analog dazu lassen sich die α -Sialone von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ableiten; sie enthalten jedoch weitere Metallionen wie Li, Ca, Y und die der meisten Seltenerdmetalle.^[1, 2] α -, β - und eine Reihe weiterer Sialone wurden ausgiebig untersucht. Haviar et al. berichten über ihr Verhalten unter hohen Drücken und Temperaturen (bis 1800 °C und 6 GPa).^[3]

Wir berichten hier über die Synthese und Strukturbestimmung einer Sialon-Hochdruckmodifikation mit Spinellstruktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$). Die Härte des aus $\beta\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ bei 13 GPa/1800 °C synthetisierten Spinell-Sialons beträgt 27.5 GPa und übersteigt damit deutlich die der β - und α -Sialone.

Das quaternäre Spinell-Sialon kann als Erweiterung der binären Spinell-Nitride $\gamma\text{-E}_3\text{N}_4$ ($E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)^[4] gesehen werden, bei denen sowohl oktaedrische als auch tetraedrische

Gitterplätze durch Kationen mit der Formalladung +4 besetzt sind (4-4-Spinelle). β -Sialon kann formal als $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Kristallgitter beschrieben werden, bei dem Si-N- durch Al-O-Atompaare substituiert wurden. Dies führt zu der variablen Zusammensetzung $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$,^[5] bei der die $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Struktur bis $x_{\max} \approx 2.1$ aufrechterhalten wird. Die einer vollen Substitution ($x=3$) entsprechende Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ soll Spinellstruktur einnehmen, konnte jedoch bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden.^[6] Stabile Spinelle mit noch höheren Al-O-Gehalten ($4.2 \leq x \leq 4.7$; $\text{Al}_{[3+(x-3)/3]}\text{O}_x\text{N}_{[1-(x-3)/3]}$) sind hingegen bekannt. Solche γ -Alone enthalten Kationen-Leerstellendefekte zur Ladungskompensation.^[7] Ihre Existenz und die Entdeckung von $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\equiv c\text{-Si}_3\text{N}_4$)^[4a, 8] mit Spinellstruktur motivierte uns, die Möglichkeit einer Hochdrucksynthese von $\gamma\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ zu untersuchen.

Als Ausgangsmaterial wählten wir ein einphasiges β -Sialon mit $x=1$ (Si_2AlON_3). Die Zusammensetzung wurde durch die bekannte Abhängigkeit der Gitterkonstanten von x ^[9] sowie Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) überprüft. Korngrößen um 1–2 µm wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelt. Die Hochdruckumwandlung des β -Sialons wurde mithilfe einer zweistufigen Vielstempelzelle (multi-anvil apparatus) durchgeführt.^[8, 10] Der aufgebrachte Druck von 13 GPa lag geringfügig über den Synthesebedingungen für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$.^[8]

Während das Ausgangsmaterial eine weiße Farbe aufwies, war das zurückhaltene Sialon grau und opak. REM-Untersuchungen an Bruchflächen des Ausgangsmaterials zeigten gut facettierte Körner mit einem Aspektverhältnis nahe 1 und einer dem Kelvin-Polyeder ähnlichen Gestalt. Die Facettierung des umgewandelten Sialons war weniger deutlich ausgeprägt. Die Korngröße hatte sich auf unter 1 µm verringert, ein bei Phasenumwandlungen häufig beobachtetes Phänomen. Die geschliffene Probenoberfläche wies kaum Poren auf. ESMA ergab eine zum Ausgangsmaterial identische und homogene Elementverteilung (Probenausschnitt 100 × 100 µm).

Die Spinellstruktur wurde mit Röntgendiffraktometrie (XRD) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) bestätigt. Dazu wurde anfänglich ein Stück der Probe in einem Achatmörser aufgemahlen. Dies führte jedoch zu einer beträchtlichen Aufrauung der Achatflächen, offensichtlich hervorgerufen durch die große Härte des Materials. Im resultierenden Röntgenpulverdiffraktogramm (Datensatz I) traten Reflexe von Tiefquarz auf, die auf den Abrieb des Mörsers zurückzuführen sind. Im Laufe einer Rietveld-Strukturverfeinerung ergab sich ein Volumenanteil von etwa 20 % Quarz. Die mit dem Quarz als internen Standard ermittelte Gitterkonstante des Sialons, a_0^I , beträgt 7.823 Å.

Für ein zweites Röntgendiffraktogramm (Datensatz II) wurde ein kleines Stück aus der Probe herausgebrochen, auf eine Kapillare geklebt und in eine Gandolfi-Kamera eingesetzt. Das untergrundbereinigte Diffraktogramm ist zusammen mit seinem Rietveld-Differenzprofil in Abbildung 1 dargestellt. Alle Reflexe lassen sich einer Spinellstruktur zuordnen, was das Vorhandensein eines einphasigen Materials – im Folgenden mit $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ bezeichnet – belegt.

[*] Dipl.-Ing. M. Schwarz, Dr. E. Kroke,^[+] Dr. A. Zerr,
Prof. Dr. R. Riedel
Fachgebiet Disperse Feststoffe
Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 23, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-166346
E-mail: mrschw@tu-darmstadt.de, kroke@tu-darmstadt.de

Dr. G. Miehe
Fachgebiet Strukturforschung
Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Technische Universität Darmstadt (Deutschland)

Dr. M. Heck, B. Thybusch
Fachgebiet Chemische Analytik
Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Technische Universität Darmstadt (Deutschland)

Dr. B. T. Poe
Bayerisches Geoinstitut
Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)

Prof. Dr. I-W. Chen
University of Pennsylvania
3231 Walnut Street, 424 LRSM
Philadelphia, PA 19104-6272 (USA)

[+] Derzeitige Adresse: Materials Department
University of California, Santa Barbara
Santa Barbara, CA 93436 (USA)
Fax: (+1) 805-893-8486

[**] Unser Dank gilt M. Zenotchkine für die Synthese des β -Sialon-Ausgangsmaterials und J. W. McCauley für fruchtbare Diskussionen über die Existenz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{N}$. Der Abteilung Hochdruck/Mineralphysik am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz danken wir für die technische Unterstützung. Wir bedanken uns weiterhin für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie. E.K. bedankt sich bei der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Lynen-Stipendium.

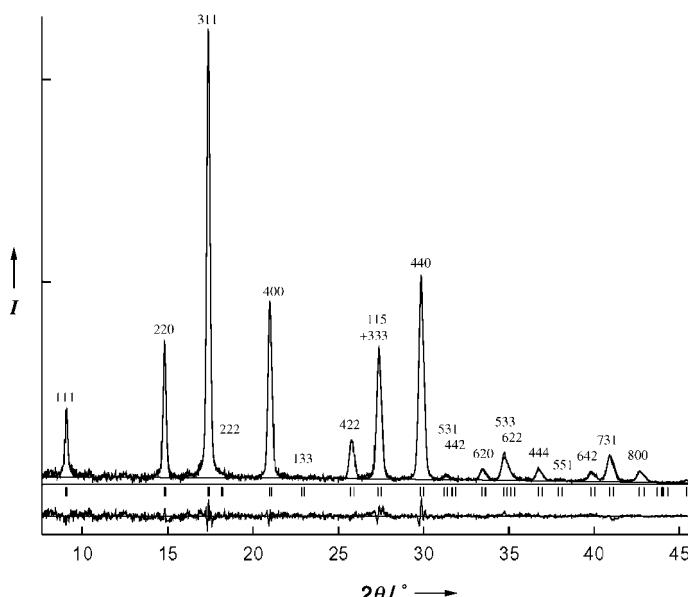


Abbildung 1. Röntgendiffraktogramm (untergrundbereinigt) und Rietveld-Differenzprofil von $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$. Die Reflexpositionen sind für $\text{Mo}_{\text{Ka}1}$ und $\text{Mo}_{\text{Ka}2}$ angegeben.

Aufgrund geometrischer Gegebenheiten hängt die Genauigkeit einer mit der Gandolfi-Methode ermittelten Gitterkonstanten (hier a_0^{II}) empfindlich von der Kenntnis des exakten Abstandes zwischen Probe und Film oder Bildplatte ab. Wir erachten daher die aus Datensatz I mit dem Quarzstandard ermittelte Gitterkonstante a_0^{I} als genauer. Die aufgezeichneten Intensitäten sind hingegen geometrieeunabhängig, und eine Rietveld-Strukturverfeinerung unter Verwendung von Datensatz II ergab bessere GOF- und R_{Bragg} -Werte als für Datensatz I. Die aus beiden Datensätzen ermittelten kristallographischen Daten von $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 zeigt die Atomlagen aus den jeweiligen Strukturverfeinerungen.

In der Spinellstruktur besetzen die Anionen die Lage (x,x,x) (Wyckoff-Position 32e) wobei $x \equiv x_{\text{N/O}}$ der einzige freie Parameter ist. In einem Spinell mit einem ideal kubisch flächenzentrierten Anionengitter beträgt $x_{\text{N/O}} \frac{1}{4}$.^[11] Eine Abweichung von diesem Wert führt zu einer verzerrten Umgebung der oktaedrischen Kationengitterplätze. $x_{\text{N/O}}$ wird oft als Spinellparameter u bezeichnet und zum Vergleich von Kationenumgebungen verwendet.^[12, 13] Im vorliegenden Fall wurde aus Datensatz II ein Wert $x_{\text{N/O}}^{\text{II}} = 0.255$ ($R_{\text{Bragg}} = 4.56$) ermittelt, während sich für Datensatz I $x_{\text{N/O}}^{\text{I}} = 0.259$ ($R_{\text{Bragg}} = 6.99$) ergab. Aus a_0^{I} und $x_{\text{N/O}}^{\text{II}}$ errechneten wir mittlere Bindungslängen zwischen den tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Kationen und ihren nächsten anionischen Nachbarn, im Folgenden mit $\langle \text{tet-N/O} \rangle$ bzw. $\langle \text{oct-N/O} \rangle$ bezeichnet (Tabelle 2).^[14] Die Werte für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ und drei sauerstoffreiche Alone^[12] sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ nimmt $\langle \text{tet-N/O} \rangle$ von 1.805 auf 1.762 Å ab, während sich $\langle \text{oct-N/O} \rangle$ von 1.863 auf 1.918 Å erhöht. Offensichtlich ist diese Vergrößerung von $\langle \text{oct-N/O} \rangle$ für die Vergrößerung der Gitterkonstanten von 7.74 auf 7.82 Å verantwortlich. Eine weitere Erhöhung des Al-O-Gehalts verursacht offenbar auch eine Verlängerung von $\langle \text{tet-N/O} \rangle$, denn die in Lit. [12] beschriebenen γ -Alone weisen Bindungslängen um 1.8 Å auf. Dieses Phänomen könnte durch eine Bevorzugung von Si für tetraedrische und Al für oktaedrische Anionenumgebungen erklärt werden. Zunächst ist festzu-

Tabelle 1. Kristallographische Daten von $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$.

$\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$	Datensatz I	Datensatz II
$M_r [\text{g mol}^{-1}]$	141.17	
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)	
Strahlungsart, $\lambda [\text{\AA}]$	$\text{Cu}_{\text{Ka}1}, 1.54056$	$\text{Mo}_{\text{Ka}}, 0.7107$
Gitterparameter $a_0 [\text{\AA}]$	7.8234(3)	7.7994(7) ^[a]
$V [\text{\AA}^3]$	478.76	474.44 ^[a]
Z	8	8
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g cm}^{-3}]$	3.92	3.95 ^[a]
Messbereich	$18.0^\circ \leq \theta \leq 87.9^\circ$	$7.6^\circ \leq \theta \leq 45.9^\circ$
Schrittweite	$0.02^\circ 2\theta$	$0.02^\circ 2\theta$
Anzahl Variable	37 ^[b]	21
Profilfunktion	pseudo-Voigt	pseudo-Voigt
R -Werte [%]	$R = 4.80$	$R = 8.54$
R_w	6.36	13.61
R_{Bragg}	6.99	4.56
GOF:	2.05	1.55

[a] a_0^{II} wurde nicht in Hinblick auf Ungenauigkeiten des Abstandes von der Probe zur Bildplatte korrigiert. [b] Parameter für Quarz eingeschlossen.

Tabelle 2. Atomkoordinaten von $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$.

Datensatz	Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	B_{iso}
I	Al/Si	8a	1/8	1/8	1/8	1.40(6)
	Si/Al	16d	1/2	1/2	1/2	-1.8(1) ^[b]
	N/O ^[a]	32e	0.2591(2)	0.2591(2)	0.2591(2)	5.2(1) ^[b]
II	Al/Si	8a	1/8	1/8	1/8	1.23(8)
	Si/Al	16d	1/2	1/2	1/2	1.3(1) ^[b]
	N/O ^[a]	32e	0.2550(4)	0.2550(4)	0.2550(4)	2.4(2) ^[b]

[a] für N/O auf 32e gilt: $x = y = z = x_{\text{N/O}}$. [b] Isotope Äquivalente.

ergab. Aus a_0^{I} und $x_{\text{N/O}}^{\text{II}}$ errechneten wir mittlere Bindungslängen zwischen den tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Kationen und ihren nächsten anionischen Nachbarn, im Folgenden mit $\langle \text{tet-N/O} \rangle$ bzw. $\langle \text{oct-N/O} \rangle$ bezeichnet (Tabelle 2).^[14] Die Werte für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ und drei sauerstoffreiche Alone^[12] sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ nimmt $\langle \text{tet-N/O} \rangle$ von 1.805 auf 1.762 Å ab, während sich $\langle \text{oct-N/O} \rangle$ von 1.863 auf 1.918 Å erhöht. Offensichtlich ist diese Vergrößerung von $\langle \text{oct-N/O} \rangle$ für die Vergrößerung der Gitterkonstanten von 7.74 auf 7.82 Å verantwortlich. Eine weitere Erhöhung des Al-O-Gehalts verursacht offenbar auch eine Verlängerung von $\langle \text{tet-N/O} \rangle$, denn die in Lit. [12] beschriebenen γ -Alone weisen Bindungslängen um 1.8 Å auf. Dieses Phänomen könnte durch eine Bevorzugung von Si für tetraedrische und Al für oktaedrische Anionenumgebungen erklärt werden. Zunächst ist festzu-

Tabelle 3. Gitterparameter und ausgewählte Atomabstände von verschiedenen Phasen im System $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Alon-Al}_2\text{O}_3$.

	$\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$	$\text{Al}_{3.35}\text{O}_{4.05}\text{N}_{0.65}$	$\text{Al}_{3.46}\text{O}_{4.38}\text{N}_{0.54}$	$\text{Al}_{3.54}\text{O}_{4.62}\text{N}_{0.46}$
Lit.	[8]	diese Arbeit	[12]	[12]	[12]
$a_0 [\text{\AA}]$	7.7381(2)	7.8234(3) ^[a]	7.9526(5)	7.9435(2)	7.9376(6)
$x_{\text{N/O}}, \bar{3}m$	0.25968(1)	0.2550(4) ^[b]	0.2562(2)	0.2563(1)	0.2552(2)
$x_{\text{N/O}}, \bar{4}3m$	0.38468(1)	0.3800(4) ^[b]	0.3812(2)	0.3813(1)	0.3802(2)
$\langle \text{tet-N/O} \rangle [\text{\AA}]$	1.805	1.762	1.807	1.807	1.790
$\langle \text{oct-N/O} \rangle [\text{\AA}]$	1.863	1.918	1.940	1.937	1.944
$\langle \text{oct-N/O} \rangle / \langle \text{tet-N/O} \rangle$	1.032	1.089	1.073	1.072	1.086
$\langle \text{tet-oct} \rangle [\text{\AA}]$	3.208	3.243	3.297	3.293	3.291
$\langle \text{oct-oct} \rangle [\text{\AA}]$	2.737	2.766	2.812	2.808	2.806

[a] Aus Datensatz I. [b] Aus Datensatz II.

stellen, dass die sterisch anspruchsvolleren SiN_6 -Oktaeder in $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ eine größere Si_{tet} -N-Bindungslänge als in α - und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ bedingen.^[8, 15] Existiert nun in $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ eine Population von noch größeren Al_{oct} , würde dies den mit Si besetzten Tetraederplätzen ermöglichen, in Richtung ihrer „normalen“ Größe zu schrumpfen. In γ -Alonen sind jedoch sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Gitterplätze durch das sperrigere Al-Ion besetzt und $\langle \text{tet-N/O} \rangle$ steigt wieder. Diese Erklärung ist in Einklang mit den beobachteten Änderungen der Bindungslängen und den Erwartungen unter Berücksichtigung der Ionenradien.

Die obige Betrachtung lässt den Schluss zu, dass es sich bei $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ um einen inversen Spinell handelt, bei dem die Kationen mit niedrigerer Valenz bevorzugt die höher koordinierten Stellen besetzen. (Im umgekehrten Fall spricht man von normalem Spinell.) Diese These wird durch einen Vergleich mit den Strukturparametern bekannter Spinelle untermauert: Werden die Anionenparameter u von 2-3- und 4-2-Oxidspinellen (die Zahlen entsprechen hier der Valenz der Kationen) gegen das Verhältnis $\langle \text{oct-O} \rangle : \langle \text{tet-O} \rangle$ aufgetragen, so liegen die Datenpunkte für inverse und normale Spinelle auf unterschiedlichen Abschnitten derselben Kurve (siehe S. 3289 in Lit. [22]). Im Falle unseres 4-3-Spinells, für den $u \equiv x_{\text{N/O}} = 0.255$ gilt, liegt der zugehörige Datenpunkt nahe dem inversen Abschnitt. Eine quantitative Bestimmung der Besetzungsverhältnisse ist mit den vorhandenen Daten über $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ allerdings nicht möglich. Zudem ist zu erwarten, dass sich die Besetzungsverhältnisse bei einem γ -Sialon der gleichen Zusammensetzung je nach Druck, Temperatur und Herstellungsgeschichte des Materials unterscheiden werden.

Wir haben bereits festgestellt, dass die Gitterkonstante von $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ um 0.085 Å größer ist als die des reinen Nitrids $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Tabelle 3). Eine lineare Zunahme von a_0 mit x ist für $\beta\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ bereits bekannt.^[9] Geht man von einer ähnlichen Abhängigkeit für $\gamma\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 3$) aus, so könnte sich diese Beziehung bis zu $\gamma\text{-Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ($x=3$) und den γ -Alonen $\text{Al}_{[3+(x-3)/3]}\text{O}_x\text{N}_{[1-(x-3)/3]}$ ($3 \leq x \leq 6$) fortsetzen. Da über stöchiometrisches $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ keine gesicherten Daten existieren,^[6] versuchten wir dessen Gitterkonstante mithilfe von Daten aus drei unabhängigen Quellen abzuschätzen: 1) Extrapolation von $a_0(x=1)$ ($\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$) aus dieser Arbeit und $a_0(x=0)$ ($\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$) aus Lit. [8] ergab einen Wert von 7.994 Å; 2) Extrapolation der von Willems et al. durch Neutronenbeugung bestimmten Gitterkonstanten dreier Al_2O_3 -reicher γ -Alonen ergab einen Wert von ca. 7.980 Å; 3) ein Wert von 7.986 Å wurde bei der Extrapolation von Daten für Spinelle im System Mg-Al-O-N gefunden.^[16] Wie Abbildung 2 A zeigt, liegen diese Werte recht nahe beieinander und stützen damit die These einer linearen Abhängigkeit für $\gamma\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$.

Abbildung 2B zeigt die Lage der in Abbildung 2A dargestellten Datenpunkte im reziproken Salzsystem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$. Aus Abbildung 2A wird ersichtlich, dass $\gamma\text{-Al}_3\text{O}_3\text{N}$ eine geringere atomare Dichte (ca. $9 \text{ \AA}^3 \text{ Atom}^{-1}$) als $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($8.27 \text{ \AA}^3 \text{ Atom}^{-1}$) aufweisen sollte. Die Werte für die anderen binären Phasen im System sind $8.49 \text{ \AA}^3 \text{ Atom}^{-1}$ für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 8.35 bzw. 8.35 für die Hoch-^[17] bzw. Niederdruckmodifikation von AlN.^[18] Lediglich $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer

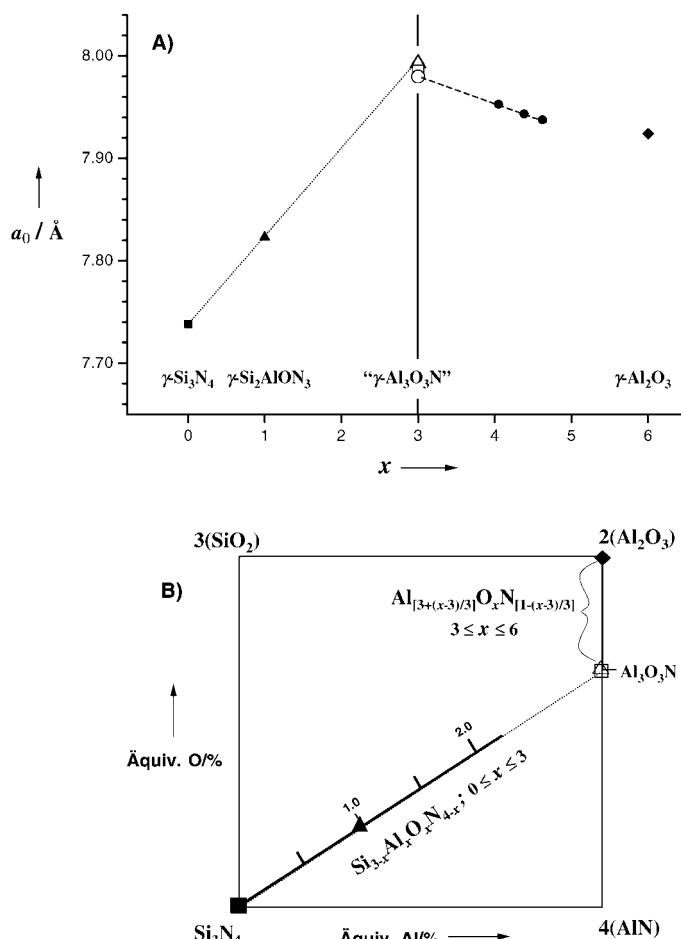


Abbildung 2. A) Gitterkonstanten verschiedener Phasen im System $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlON-Al}_2\text{O}_3$. ■: Lit. [8], ▲: diese Arbeit, △: extrapoliert von ■ und ▲, □: Lit. [16], ●: Lit. [12], ○: extrapoliert von ●, ◆: Lit. [19]. B) Lage der in A) dargestellten Datenpunkte im reziproken Salzsystem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$.

Defekt-Spinellstruktur, bei der $\frac{1}{6}$ der Gitterplätze unbesetzt ist, weist eine geringere Dichte von $9.3 \text{ \AA}^3 \text{ Atom}^{-1}$ auf.^[19] Nach dem Le Chatelier'schen Prinzip sollte $\gamma\text{-Al}_3\text{O}_3\text{N}$ demzufolge unter Druck in dichtere Phasen zerfallen. Für die Sialone bedeutet das, dass sich die Spinellstruktur bei hinreichend hohen Al-O-Gehalten vermutlich nicht mehr durch Druck stabilisieren lässt.

Die an verschiedenen Stellen der $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ -Probe gemessenen Ramanpekturen waren alle sehr ähnlich. Abbildung 3 A zeigt ein repräsentatives Spektrum mit verbreiterten Linien bei 520 , 830 , 968 und 1020 cm^{-1} . Die Linienverbreiterung ist vermutlich auf die geringe Kristallitgröße und auf Gitterdefekte zurückzuführen. Ähnliches wurde für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ beobachtet, welches ebenfalls mit der Multi-Anvil-Methode^[10a] hergestellt worden war.^[8] Das zum Vergleich abgebildete Spektrum B wurde hingegen von $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ erhalten, das in einer Diamantstempelzelle (DAC)^[10a] synthetisiert wurde.^[20] Scharfe Ramanbanden weisen auf ein gut kristallisiertes und defektfarmes Material hin. (Das Spektrum wurde bei 1.1 GPa aufgenommen, die Druckabhängigkeit der Ramanbanden ist jedoch gering; die Wellenzahlen bei Normaldruck sind nur 2 – 4 cm^{-1} kleiner.)^[20] Der Vergleich der Ramanbanden liefert eine leichte Blauverschiebung bei $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$, was auf die

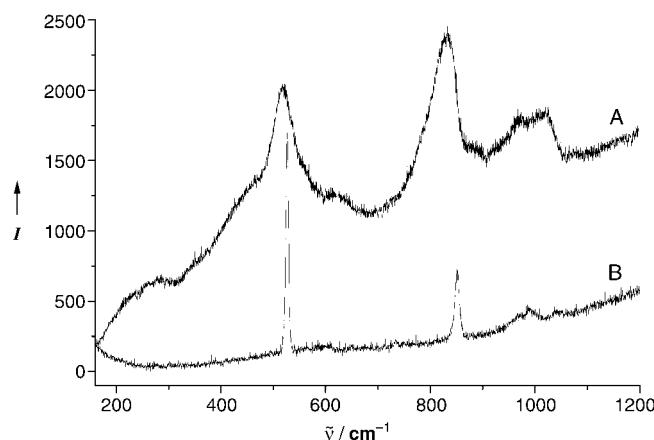


Abbildung 3. Raman-Spektren von $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ (A) und $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ (B). Spektrum A wurde bei Normaldruck, Spektrum B in einer Diamantstempelzelle bei 1.1 GPa gemessen.

Anwesenheit von Aluminium und Sauerstoff im Spinellgitter zurückzuführen ist.

Abbildung 4 zeigt eine REM-Aufnahme von Vickers-Eindrücken auf der geschliffenen Oberfläche von $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$. Die für die Ermittlung von Härte und Risszähigkeit verwendeten Maße $2a$ und $2c$ sind eingezeichnet. Die mittlere Vickers-Härte, ermittelt aus zehn mit 0.5 kg ($\text{HV}_{0.5}$) und aus vier

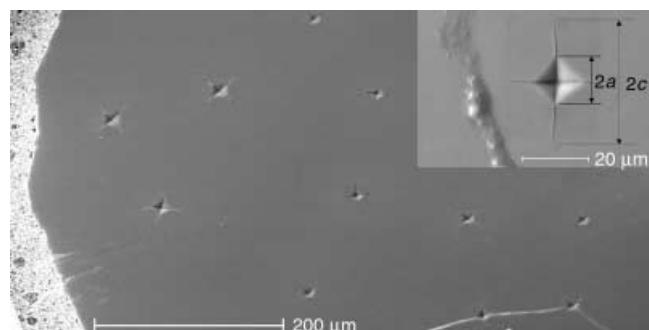


Abbildung 4. REM-Aufnahme der geschliffenen $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ -Probenoberfläche mit Vickers-Eindrücken und deren Rissystemen. Einschub: $\text{HV}_{0.5}$ -Eindruck mit Bemaßung der Eindruckdiagonalen $2a$ und Risslänge $2c$.

mit 1.0 kg (HV_1) Auflast eingebrachten Eindrücken, beträgt 2800 ± 60 (27.5 GPa). Für einphasige α - und β -Sialone werden üblicherweise HV_{10} -Werte von 2200 bzw. 1800 angegeben.^[1, 9] Ebenfalls Härten um 1800 HV_{10} werden für γ -Alon berichtet.^[7] γ -Sialon scheint daher beträchtlich härter zu sein. Da die gemessenen Härtewerte mit steigender Last bekanntlich kleiner werden, sollte diese Beobachtung durch Experimente an größeren Proben mit höheren Eindrucklasten (10 kg oder mehr) noch verifiziert werden.

Aus den mittleren Risslängen ($2c$) der Vickers-Eindrücke wurde schließlich eine Eindruck-Risszähigkeit von $4.6 \text{ MPa m}^{1/2}$ bestimmt. Dies liegt im oberen Bereich der Zähigkeitswerte für einphasige, feinkörnige α - und β -Sialone, der typischerweise von 3 bis $4.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ reicht.^[1, 9]

In einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung konnte gezeigt werden, dass sich γ -Sialone auch durch Schockwellenverfahren^[10a] synthetisieren lassen,^[21] was die Herstellung

größerer Mengen als bei Anwendung der Multi-Anvil-Technik ermöglicht. Außerdem ist es uns gelungen, neben der hier vorgestellten $\mu\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ -Phase drei weitere γ -Sialone mit $x = 1.1, 2.0$ und 2.1 herzustellen. Da sich bereits unter den Oxid-Spinellen viele Materialien mit magnetischen, magnetoresistiven, supraleitenden und anderen Eigenschaften finden,^[22] lässt die Erweiterung auf Nitrid- und Oxid-Nitrid-Spinelle auch die Entdeckung einer Vielzahl neuer Funktionswerkstoffe erwarten.

Experimentelles

Synthese des β -Sialon-Ausgangsmaterials: Unter Berücksichtigung der Sauerstoffverunreinigungen in den Nitrid-Pulvern wurde eine Mischung mit der nominalen Zusammensetzung Si_2AlON_3 aus den folgenden Komponenten hergestellt: 66.61 Gew.-% Si_3N_4 (SN-E-10, Ube Industries, Japan, 1.32 Gew.-% O), 11.40 Gew.-% AlN (Type F, Tokuyama Soda Co., CA, 0.9 Gew.-% O), 21.99 Gew.-% Al_2O_3 (AKP 50, Sumitomo Chemical America, NY). Das Pulver wurde als Suspension in 2-Propanol 2 h mit Si_3N_4 -Mahlkörpern attritiert und anschließend in einem Polyethylenbecher unter Röhren mithilfe eines Halogenstrahlers getrocknet. Chargen des Pulvers wurden in einem Graphitwiderstandsofen bei $1775^\circ\text{C}/2\text{ h N}_2$ mit einem Stempeldruck von 30 MPa heißgepresst. Die Phasenanalyse erfolgte durch XRD ($\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung) und Si als internem Standard. Sie ergab einen hohen Anteil an β -Sialon mit etwas $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (< 2%). Die Gitterkonstante der β -Phase war in guter Übereinstimmung zu der Zusammensetzung Si_2AlON_3 .^[9]

Die Hochdrucksynthese von γ -Sialon erfolgte in einer zweistufigen Multi-Anvil-Apparatur. Eine detaillierte Beschreibung von sehr ähnlichen Hochdruckapparaturen ist in Lit. [10b, c] zu finden.

Aus der heißgepressten Sialon-Platte wurde ein Zylinder ($\varnothing = 1.45 \text{ mm}$, $h = 2.7 \text{ mm}$, $m = 12.5 \text{ mg}$) herausgebohrt und mit einer $25 \mu\text{m}$ dicken Pt-Folie umwickelt. Die Probe wurde koaxial in eine Anordnung kleiner Keramikzylinder eingesetzt (von innen nach außen): MgO-Isolation, LaCrO_3 -Widerstandsheizung, ZrO_2 -Rohr. Der weitere Aufbau der Hochdruckapparatur war wie in Lit. [8] beschrieben. Die Probe wurde bei Raumtemperatur auf Maximaldruck gebracht, anschließend mit ca. 100 K min^{-1} auf 1800°C aufgeheizt und sofort innerhalb 15 s auf ca. 100°C abgeschreckt. Details zur Temperaturmessung und Druck-Kalibrierung sind in Lit. [10] beschrieben.

Oberflächenbearbeitung: Das erhaltene γ -Sialon wurde in einem Kunstharz mit Glasfaserfüllung (Resin 5, Struers) eingebettet und mit SiC -Schleifpapier bis zur Körnung 4000 nass geschliffen. Die so erzielte Oberfläche war für die Messungen der Vickers-Härte ausreichend. Für REM und ESMA wurde ein ca. 10 nm dicker Kohlenstofffilm aufgesputtert.

HR-REM: Philips XL30 FEG; laterale Auflösung: 1 nm.

ESMA: Cameca SX-50. Messungen für alle Elemente bei $20 \text{ kV}/20 \text{ nA}$; Mappings bei $20 \text{ kV}, 49 \text{ nA}$; Beam-Scan-Modus, 256×256 Datenpunkte, Schrittweite ca. $0.4 \mu\text{m}$. Detektoren: TAP für Al (30 s/Datenpunkt), PET für Si (30 s/Datenpunkt), PC1 für N und O (60 s/Datenpunkt für jedes Element).

XRD: Datensatz I wurde von der mit Quarz verunreinigten Probe in Transmissionsgemetrie erhalten. Diffraktometer: Stoe STADI-P, eindimensionaler ortsempfindlicher Detektor mit 6° Öffnungswinkel. Das Diffraktogramm des reinen $\gamma\text{-Si}_2\text{AlON}_3$ (Datensatz II, Abbildung 1) wurde wie folgt erhalten: Aus dem Mittelteil der zylindrischen Probe wurde ein $70 \mu\text{m}$ langes und ca. $20 \mu\text{m}$ dickes Stück herausgebrochen, auf einer Glaskapillare fixiert und in eine Gandolfi-Kamera eingebaut. Unter Verwendung einer Feinfokus-Drehanodenröhre (GX21, Enraf-Nonius) wurde ein zweidimensionales Beugungsmuster auf eine flache Bildplatte ($23 \times 25 \text{ cm}$) in 119 mm Abstand von der Probe aufgenommen. Die Intensitäten wurden mit einem Bildanalysegerät ausgelesen (Fuji Film, BAS-1800II, Auflösung: $50 \mu\text{m}$) und entlang der azimutalen Richtung integriert, um die gewöhnliche Form eines eindimensionalen Pulverdiffraktogrammes (Datensatz II) zu erhalten. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm LHPM-7^[23] durchgeführt. Es wurden die

Streukurven der neutralen Atome genutzt. Vergleichsrechnungen mit Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} und N^{3-} lieferten sehr ähnliche Resultate, auch ließen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen der Besetzung Al auf 8a und Si auf 16d und dem umgekehrten Fall erkennen. Die Temperaturparameter wurden für 16d und 32e anisotrop verfeinert.

Mikro-Raman-Spektroskopie: Ar-Ionen-Laser ($\lambda = 457.9 \text{ nm}$, 2020-05S, Spectra-Physics, San Jose, CA); Doppelspektrometer (SPEX 1402, Spex Industries, Metuchen, NJ) mit einem ladungskoppelten Detektor (LN/CCD-1100 FB, Princeton Instruments, Trenton, NJ). Die laterale Auflösung betrug ca. $20 \mu\text{m}$.

Vickers-Härtens wurden unter gewöhnlichen Laborraumbedingungen mit einem LECO-M-400-G2-Mikrohärteprüfer gemessen; die Maximallast wirkte jeweils 10 s. Jeder Härtewert wurde gemäß Gleichung 1 berechnet. Hierbei ist P die Last in kg, $\phi = 136^\circ$ der Flächenöffnungswinkel der Vickers-Pyramide und $\langle 2a \rangle$ das Mittel der Eindruckdiagonalen (Abbildung 4).^[24] Eine mittlere Härte von $2789 \pm 64 \text{ HV}_{0.5}$ wurde aus zehn Eindrücken mit einer Last von 0.5 kg ermittelt. Vier weitere Eindrücke mit 1 kg ergaben $2838 \pm 32 \text{ HV}_1$. Es lässt sich daraus eine Gesamthärte von 27.5 GPa berechnen.

$$\text{HV} = P \sin(\phi/2)/\langle 2a \rangle^2 \quad (1)$$

Zur Berechnung der Eindruckrisszähigkeit wurde eine Palmquist-Rissgeometrie angenommen und die Formel von Shetty wegen ihrer guten Korellation zu Biegebruchversuchen ausgewählt.^[25] Ein mittlerer Wert von $4.6 \text{ MPa m}^{1/2}$ wurde aus den mittleren Rißlängen $\langle 2c \rangle$ und Eindruckdiagonalen $\langle 2a \rangle$ von vier der 0.5-kg- und drei der 1-kg-Eindrücke berechnet. Das Verhältnis $\langle c \rangle/\langle a \rangle$ lag zwischen 2.5 und 3.2 bei allen Eindrücken.

Eingegangen am 20. September 2001 [Z17937]

- [1] T. Ekström, M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 259–276.
- [2] a) J.-W. Chen, R. Shuba in *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Hrsg.: K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 8471–8476; b) F. L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 246–265.
- [3] a) M. Haviar, H. Herbertsson, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 179–180; b) M. Haviar, H. Herbertsson, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 1888–1890; c) M. Haviar, Z. Lences, H. Herbertsson, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 236–238.
- [4] a) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340–342; b) G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauner, A. Zerr, R. Boehler, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4659–4661; c) K. Leinenweber, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3076–3078; d) N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1435–1439.
- [5] Oft wird die Formel $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ verwendet, wir folgen mit der Formel $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$, welche die Grundverbindung Si_3N_4 besser erkennen lässt, der Empfehlung von Ekström und Nygren.^[1]
- [6] a) J. W. McCauley, persönliche Mitteilung; b) „ γ - $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}^\bullet$ “ wird zwar in der JCPDS-Database gefunden (PDF-No. 36-50), in der zitierten Arbeit (W. Rafaniello, I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, C128) sind jedoch keine Hinweise zur Zusammensetzung der untersuchten Alone zu finden.
- [7] a) J. W. McCauley, N. D. Corbin, *NATO ASI Ser. Ser. E* **1983**, *65*, 111–118; b) J. W. McCauley, N. D. Corbin, *J. Am. Ceram. Soc.* **1979**, *63*, 9–10; J. W. McCauley, N. D. Corbin, *J. Am. Ceram. Soc.* **1979**, *63*, 467–469.
- [8] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fueß, R. Riedel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 883–887.
- [9] T. Ekström, P. O. Käll, M. Nygren, P. O. Olsson, *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, *24*, 1853–1861.
- [10] a) Übersicht: E. Kroke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 81–86; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 77–82; b) D. C. Rubie, *Phase Transitions* **1999**, *68*, 431–451; c) M. J. Walter, Y. Thibault, K. Wei, R. W. Luth, *Can. J. Phys.* **1995**, *73*, 273–286.
- [11] Die Werte sind für einen Ursprung der Einheitszelle bei $\bar{3}m$ angegeben.
- [12] H. X. Willems, G. de With, R. Metselaar, R. B. Helmholdt, K. K. Petersen, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 1470–1473.
- [13] K. E. Sickafus, J. M. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 3279–3292.
- [14] Im Kristallgitter von $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ mit statistischer Elementverteilung oder mit $x =$ gebrochen rationale Zahl, haben einzelne Einheitszellen kein identisches Si:Al-Verhältnis. Folglich werden sich individuelle Si-O-, Si-N-, Al-O- und Al-N-Bindungslängen voneinander unterscheiden. Mit XRD ist lediglich ein Mittelwert zugänglich, was wir durch die Winkelklammern (und) kennzeichnen.
- [15] a) K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, T. Ymane, *J. Am. Ceram. Soc.* **1975**, *58*, 90–91; b) R. Grün, *Acta Crystallogr.* **1979**, *35*, 800–804.
- [16] J. Weiss, P. Greil, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, C68–C69. (Eine Gitterkonstante für $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ wird nicht explizit angegeben, kann aber aus Abbildung 2 auf S. C68 durch Extrapolation auf die Ordinate erhalten werden.)
- [17] H. Schulz, K. Thiemann, *Solid State Commun.* **1977**, *23*, 815–819.
- [18] H. Vollständig, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **1990**, *66*, 7–9.
- [19] JCPDS-Database, PDF-No. 10-425.
- [20] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, R. Boehler, *Science and Technology of High Pressure* (Hrsg.: M. Manghnani, W. J. Nellis, M. F. Nicol), Universities Press, Hyderabad, Indien, **2000**, S. 914–917.
- [21] T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Tansho, K. Kimoto, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 395–399.
- [22] „Spinel Compounds: Structure and Properties Relations“: *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 3279–3365 (Sonderheft).
- [23] a) D. B. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 149–151; b) R. J. Hill, C. J. Howard, Australian Atomic Energy Comission, Report No M112, **1986**.
- [24] *Werkstoffprüfung*, 5. Aufl. (Hrsg.: H. Blumenauer), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffsindustrie, Leipzig, **1984**, S. 118–119.
- [25] J. Dusza, *Scr. Metall. Mater.* **1992**, *26*, 337–342.

Eine Methode zur thermischen Erzeugung von Aryloxyradikalen bei Raumtemperatur und deren Anwendung zur Untersuchung der Oxidation von Low-Density-Lipoprotein (LDL)**

Thomas Paul* und Keith U. Ingold*

Antioxidativ wirkende Phenole (ArOH) reagieren mit Peroxyradikalen (ROO[•]) zu relativ unreaktiven Aryloxyradikalen (ArO[•]) [Gl. (1)], die in homogener Lösung ein

[*] Dr. T. Paul,^[+] Dr. K. U. Ingold
National Research Council of Canada
100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario, K1A 0R6 (Canada)
Fax: (+1) 613-941-8447
E-mail: Thomas.Paul@avecia.com
Keith.Ingold@nrc.ca

[+] Aktuelle Adresse:
Avecia Ltd., P.O. Box 42, Hexagon House
Blackley, Manchester, M9 8ZS (UK)
Fax: (+44) 161-721-5240

[**] Diese Arbeit wurde von der National Foundation for Cancer Research finanziell unterstützt. Wir möchten uns bei M. C. Depew und J. K. S. Wan (Queen's University, Kingston, Canada) für Ihre freundliche Hilfe bei der Aufnahme der ESR-Spektren sowie bei D. Leek für die Durchführung der NMR-Messungen bedanken.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.