

Kinetische und morphologische Aspekte von
Dünnschichtreaktionen in Oxiden unter dem Einfluss
eines äußeren elektrischen Feldes

Dissertation

vorgelegt von

Bernhard Franz

angefertigt am Physikalisch-Chemischen Institut
der Justus-Liebig-Universität Gießen
unter der Anleitung von Prof. Dr. J. Janek

Gießen 2008

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Janek für die Möglichkeit, diese Dissertation unter seiner Betreuung anfertigen zu können und für die interessante Themenstellung.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Carsten Korte für die Betreuung meiner Arbeit in theoretischen und praktischen Fragen.

Danken möchte ich meinen Eltern für ihre Unterstützung, sowie den Mitarbeitern des Instituts, besonders den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, für die freundschaftliche Zusammenarbeit und Hilfe. Darüberhinaus möchte ich mich bei Dr. Bjoern Luerßen für das Korrekturlesen bedanken.

abstract

This thesis deals with the kinetic and morphological aspects of thin film solid state reactions in oxides by comparing reactions with only a chemical potential gradient as a driving force with those with an additional applied external electric field. In the first chapter the theoretical description of growing product phases in the System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ is derived using linear transport theory. For the reference experiment (the one without additional external electric field) a parabolic growth rate is derived. This parabolic law is the well known Tammann law. For the limit of a dominating electric driving force a linear dependency on time is expected.

In the experimental section images of cross sections of the reaction cells taken by scanning electron microscopy are evaluated. The morphology of the phase boundaries of the product phases under the different experimental conditions are compared and the dependency of the product phase thickness on time is noted. The crystallographic orientations of various samples were determined using XRD and some EBSD.

In the reference experiment the thickness of the three product phases with time corresponds well with the derived Tammann law. The Tammann constant for each product phase has been determined:

$$\begin{aligned}k^{\text{YAG}} &= (3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \\k^{\text{YAP}} &= (7.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \\k^{\text{YAM}} &= (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\end{aligned}$$

Concerning the growth of the product phases under the additional influence of the external electric field the experimentally observed thicknesses show a more complex image. While for two of the three product phases no significant deviation from a parabolic trend can be observed in either field direction (that is for $\text{Y}_5\text{Al}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) the YAlO_3 -Phase shows an accelerated growth compared to the reference experiment. It is argued that in this system the reactions are too slow to observe the linear limit of the growth rate in the investigated time frame (up to 72 hours). In three instances an unusual acceleration of the formation of the YAlO_3 -Phase was observed at the cathodic side, that can be fit using a linear approximation. These incidents are attributed to locally increased currents at the remaining contact area while the majority of the contact of the adjoining layers is diminished due to pore formation.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	4
2.1	Transportgleichungen für das System MgO/In ₂ O ₃	4
2.2	Ionen-transport im System Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	7
2.2.1	Ableitung der Flussgleichungen	8
2.2.2	Gleichungen für die Granatphase	12
2.2.3	Transportgleichungen für die Perovskitphase	13
2.2.4	Kationenströme in der monoklinen Phase	15
2.2.5	Das Schichtdickenwachstum im System Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	16
2.3	Das Sauerstoffpotential im Reaktionssystem Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	18
2.4	Überlegungen zu den Differentialgleichungen	21
3	Experimente	23
3.1	gepulste Laserdeposition	23
3.2	Probenpräparation für die Experimente im elektrischen Feld	24
3.3	Röntgenographische Charakterisierung	26
3.4	Präparation der Querschnitte	26
3.5	Elektronenmikroskopische Charakterisierung	27
3.5.1	EDX–Untersuchungen	28
3.5.2	EBSD–Untersuchungen	28
3.6	Herstellung der verschiedenen Reaktionssysteme und die untersuchten Po- lungen	31
4	Experimentelle Beobachtungen	33
4.1	Reaktionsprotokolle	33
4.1.1	Das System MgO/In ₂ O ₃	33

4.1.2	Lanthanmanganat auf Yttrium(III)-oxid stab. Zirkon(IV)-oxid . . .	34
4.1.3	Indium(III)-, Gallium(III)- und Yttrium(III)-oxid auf Silicium(IV)- oxid	34
4.1.4	Yttrium(III)-oxid auf Silicium	36
4.1.5	Das System Yttrium(III)-oxid und Aluminium(III)-oxid	37
4.2	Morphologische Beobachtungen	38
4.2.1	Das System MgO/In ₂ O ₃	40
4.2.2	In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ und Y ₂ O ₃ auf SiO ₂	42
4.2.3	Y ₂ O ₃ auf Si	44
4.2.4	Das System Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	47
5	Die Kinetik der untersuchten Reaktionen	58
5.1	Das System Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	58
5.1.1	Experiment ohne äußeres elektrisches Feld-Referenzexperiment . .	59
5.1.2	Experiment mit äußerem elektrischen Feld	61
6	Diskussion der Ergebnisse	67
6.1	Das System Indiumoxid auf Magnesiumoxid	67
6.1.1	Experimente mit kathodischer Polarisation	67
6.1.2	Experimente mit anodischer Polarisation	68
6.2	In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ und Y ₂ O ₃ auf SiO ₂	70
6.3	Y ₂ O ₃ auf Al ₂ O ₃	71
6.3.1	Referenzexperiment	76
6.3.2	Anode	77
6.3.3	Kathode	82
6.3.4	Kinetische Daten	83
7	Zusammenfassung und Ausblick	86
	Abbildungsverzeichnis	89
	Literaturverzeichnis	92

1 Einleitung

Elektronische Geräte enthalten in zunehmendem Maße integrierte Schaltkreise, deren Funktion von der Zusammensetzung und Morphologie sehr dünner isolierender oder dotierter Schichten abhängt. Schon während des normalen Gebrauchs werden diese Schichten häufig elektrischen Feldern und erhöhten Temperaturen z.B. durch die Verlustleistung der Geräte ausgesetzt [1]. Beide Einflüsse können – über einen längeren Zeitraum betrachtet – eine Wanderung von Ionen bewirken, was die Morphologie, die Zusammensetzung und somit die Eigenschaften der Schichten verändert. Diffusionsprozesse, die auf makroskopischer Größenskala zu vernachlässigen sind, gewinnen durch die fortschreitende Miniaturisierung immer mehr an Bedeutung. Die Werkzeuge zur Aufklärung dieser Prozesse und ihrer theoretischen Beschreibung liefert die physikalische Festkörperchemie.

Das Gebiet der Hochtemperatur-Festkörperreaktionen entwickelte sich in der ersten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts mit grundlegenden Arbeiten zu Defektmodellen und Reaktionsmechanismen von Gas/Metall- und Metall/Metall-Reaktionen [2–5]. In der Folge wurden kompliziertere Systeme (Oxide) behandelt, so z.B. Phänomene wie die innere Oxidation von Metallen, innere Reaktionen in Mischoxiden, innere Reduktionen und verschiedene Transport- und produktbildende Prozesse [6]. Mit zunehmendem Verständnis wurden die untersuchten Systeme komplexer, und es wurden Reaktionssysteme mit einer bzw. mehreren beweglichen Komponenten betrachtet.

Neben dem Gradienten des chemischen Potentials sind noch weitere Kräfte denkbar, die einen Stofftransport bewirken können. So kann ein thermischer Gradient in einem System Materietransport bewirken, aber auch elektrische und magnetische Felder können auf die geladenen Teilchen Kräfte ausüben und somit die Bewegung dieser Teilchen entscheidend beeinflussen. Eingehende theoretische Überlegungen zu Wachstumsraten von Produktphasen und möglichen Phänomenen im Zusammenhang mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten von Festkörpern wurden unter anderem von H. Schmalzried publiziert [7]. Diese Überlegungen sind auch heute noch Grundlage für theoretische Beschreibungen von Festkörperreaktionen [8, 9]. Während die Untersuchungen von Transporterscheinun-

gen in Folge eines Gradienten des chemischen Potentials einer oder mehrerer Komponenten des betrachteten Systems bereits umfangreich untersucht und dokumentiert sind, existieren zum Einfluss elektrischer Felder auf Festkörperreaktionen nur einfache allgemeine theoretische Überlegungen und wenige experimentelle Arbeiten [10–12]. Häufig werden Experimente an gesinterten Pellets durchgeführt, so zum Beispiel von Mackenzie an $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und CaO/SiO_2 [13–16]. Durch die zufällige Orientierung einzelner Körner zueinander können Experimente mit gesinterten Pellets bei der Analyse Schwierigkeiten bereiten.

Die Untersuchung von Festkörperreaktionen an miniaturisierten Dünnschichtzellen im elektrischen Potentialgradienten und deren theoretische Beschreibung bilden das Thema der vorliegenden Arbeit. Der Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf eine Festkörperreaktion kann so an einem geometrisch wohl definierten System untersucht werden, ein ähnlicher Aufbau wird auch von Johanson beschrieben [17, 18]. Nach zurückliegenden erfolgreichen Untersuchungen des Systems $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ mit der Kathode am Indiumoxid [19–21] sollte die andere Feldrichtung untersucht werden. Im Anschluss daran sollte ein System untersucht werden, das mehrere Produktphasen bildet, um zu überprüfen, ob die Erkenntnisse aus diesen ersten Untersuchungen auf weitere Systeme zu übertragen sind. Dieses System sollte nach Möglichkeit technisch relevant sein, so dass bei der Auswahl des Systems ein besonderes Augenmerk auf Systeme mit einem Bezug zu Brennstoffzellen oder Halbleiteranwendungen gerichtet wurde. Die thermische Belastung realer Proben ist in SOFCs (Festelektrolytbrennstoffzellen) verständlicherweise höher als bei Halbleiteranwendungen. Neben Materialien, die als SOFC-Membranen und Elektroden eingesetzt werden, erschien auch eine Untersuchung von Systemen aus Silicium und Materialien mit hoher Dielektrizitätszahl [22–27], wie sie in Transistoren eingesetzt werden und die somit für elektronische Geräte eine große technische Relevanz besitzen, lohnend. Ebenfalls denkbar war die Untersuchung von Materialien, die eine hohe Reaktionsbeständigkeit haben [28]. So wurden Experimente in den folgenden Systemen gemacht: Lanthanmanganat auf mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid, Indium-, Gallium- und Yttriumoxid auf Siliciumoxid, Yttriumoxid auf Silicium und Yttriumoxid auf Aluminiumoxid.

Um den Einfluss eines zusätzlichen elektrischen Feldes auf Festkörperreaktionen zu belegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit neben Experimenten im elektrischen Feldgradienten, daher auch Versuche ohne äußeres elektrisches Feld durchgeführt. Querschnitte der Proben wurden ex situ mit einem hochauflösendem Rasterelektronenmikroskop cha-

rakterisiert, um die unterschiedlichen Morphologien der an den Reaktionen beteiligten Phasen in Abhängigkeit der Polung und Stärke des elektrischen Feldes zu analysieren. Zu Beginn der Arbeit werden die wichtigsten Schritte der theoretischen Ableitung der Transportgleichungen und die resultierenden Phänomene für das System $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ vorgestellt, um anschließend mit entsprechenden Annahmen zu einer äquivalenten theoretischen Beschreibung für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ zu gelangen. Aus den Experimenten kann unter bestimmten Voraussetzungen aus der Zunahme der Produktphasendicke mit der Zeit die Kinetik der betrachteten Festkörperreaktion bestimmt werden. Von großem Interesse ist, ob und wie sich die Kinetik der Produktphasenbildung durch die zusätzliche Triebkraft eines elektrischen Feldes beeinflussen lässt. Hierbei ist die Frage zu stellen, ob man durch das Anlegen eines elektrischen Feldes die Bildung bestimmter Reaktionsphasen erzwingen, verhindern oder beschleunigen kann.

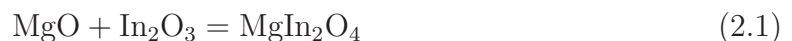
2 Theorie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Festkörperreaktionen in verschiedenen Systemen untersucht. Viele dieser Systeme zeigten bereits nach wenigen Experimenten, dass eine weitere Untersuchung nicht lohnen würde, da die Produktphasenbildung entweder zu langsam verläuft, oder die Probe durch die Ausbildung eines starken Sauerstoffpartialdrucks oder unerwünschte Reaktionen mit den Elektroden zerstört wurde. Aus diesem Grund werden im folgenden nur zwei Systeme theoretisch beschrieben. Dies sind das System $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ und das hauptsächlich untersuchte System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. Es werden die Transportgleichungen der beweglichen Spezies und daraus Wachstumsraten für die Produktphasen mit Hilfe der linearen Transporttheorie abgeleitet.

Zu Beginn des Kapitels werden die ebenfalls in der Literatur zu findenden Transportgleichungen für das System $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ [19] kurz angegeben, bevor die analoge Ableitung der Transportgleichungen für das in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ folgt.

2.1 Transportgleichungen für das System $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$

Aus den Ausgangsoxiden MgO und In_2O_3 bildet sich durch Interdiffusion von Kationen eine Spinellphase



Da die Sauerstoffionen eine deutlich geringere Leitfähigkeit aufweisen als die Kationen, werden die Anionen als unbeweglich betrachtet. Fließt ein elektrischer Strom durch die Probe, so kann dies folglich ein Kationenstrom bzw. ein elektronischer Strom sein. Es wird angenommen, dass es an den inneren Phasengrenzen des Systems zu keinen Redox-Reaktionen kommt, und somit ein eventuell vorhandener elektronischer Strom als Ganzes über alle drei zu betrachtenden Teile der Probe (MgO , MgIn_2O_4 , In_2O_3) erhalten bleibt ($\nabla i_{\text{el}} = 0$). Des Weiteren wird angenommen, dass die Phasendurchtrittsgeschwindigkeit

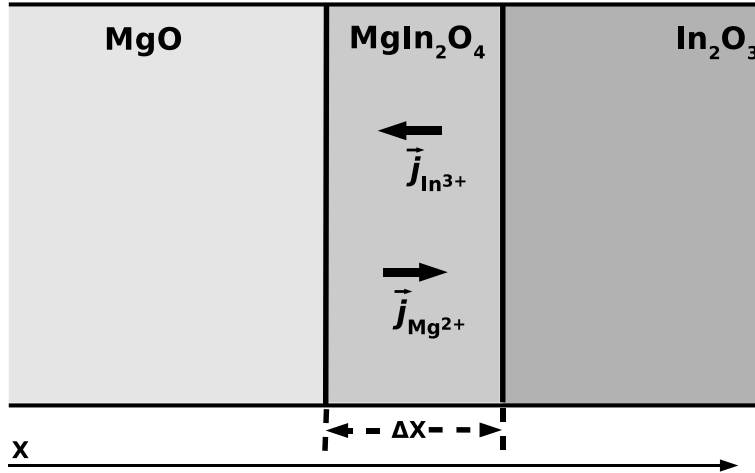


Abbildung 2.1: Skizze des MgO-Einkristalls und der per PLD aufgetragenen In_2O_3 -Schicht. Zwischen beiden Schichten wächst durch Interdiffusion der Kationen der Magnesiumindiumspinell (Bild der rein chemischen Triebkraft). In der Probe fließen zwar Ionen, der Gesamt Ladungsfluss ist jedoch null, da beide Teilströme gleich groß aber entgegengesetzt gerichtet sind.

klein gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit ist und somit vernachlässigt werden kann. Die Rate, mit der sich die Produktphase (MgIn_2O_4) bildet und sich die Edukte (MgO , In_2O_3) auflösen, wird demnach alleine von der Beweglichkeit der Kationen bestimmt. Es wird im Folgenden angenommen, dass die x -Achse des Systems vom Substrat ausgehend in Richtung der In_2O_3 -Schicht zeigt (vgl. Abb. 2.1). Es wird zuerst angenommen, dass ein von außen durch elektrische Kontakte an der Probenoberfläche angelegter elektrischer Strom durch die Probe fließt. Nach der Ableitung der somit allgemeinen Form der Transportgleichung ist die anschließende Vereinfachung $i_{\text{ion}} = 0$ leicht zu machen.

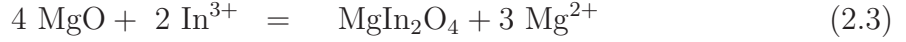
Betrachtet man jede Schicht einzeln, so gilt für die gesamte ionische Stromdichte (i_{ion}) und den Fluss der Ionen ($j_{\text{Mg}^{2+}}$, $j_{\text{In}^{3+}}$) durch die Spinellschicht in diesem System immer:

$$i_{\text{ion}} = 2F \vec{j}_{\text{Mg}^{2+}} + 3F \vec{j}_{\text{In}^{3+}} = 2F \vec{j}_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{MgO}} = 3F \vec{j}_{\text{In}^{3+}}^{\text{In}_2\text{O}_3} \quad (2.2)$$

Nur die Produktphase leitet beide Kationen. Gemäß der linearen Transporttheorie gilt: $\vec{j}_i = -L_i \nabla \tilde{\mu}_i$ und $L_i = \frac{\sigma_i}{(z_i F)^2}$ (wobei L_i der Transportkoeffizient, $\nabla \tilde{\mu}_i$ das elektrochemische Potential, σ_i die Leitfähigkeit und z_i die Ladung der Ionen i ist).

Für das Wachstum der Produktphase sind die Phasengrenzreaktionen zu berücksichtigen.

sichtigen:



Aus den stöchiometrischen Faktoren ergibt sich, dass die Dicke Δx der Spinellschicht entsprechend:

$$\frac{1}{V_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^m} \frac{d(\Delta x)}{dt} = \left(\vec{j}_{\text{Mg}^{2+}} - \frac{1}{2} \vec{j}_{\text{In}^{3+}} \right) \vec{e}_x \quad (2.5)$$

wächst. Dabei ist $V_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^m$ das molare Volumen des Spinells und \vec{e}_x der Einheitsvektor in x -Richtung.

Die Flüsse der jeweiligen Ionen hängen eindeutig von den elektrochemischen Potentialen der Ionen ab. Diese elektrochemischen Potentiale lassen sich durch die Potentialgradienten der Ausgangsoxide darstellen. Diese kann man näherungsweise durch den jeweiligen Quotienten der freien Standardbildungsenthalpie der Produktphase und der Produktschichtdicke ersetzen. So erhält man für das Produktschichtwachstum folgende Differentialgleichung [19]:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} \cong V_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^m \left[\left(\frac{4\sigma_{\text{Mg}^{2+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}} - 1 \right) \frac{\vec{i}_{\text{ion}} \cdot \vec{e}_x}{6F} - \frac{4}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} \sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}} \frac{\Delta G_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^0}{\Delta x} \right] \quad (2.6)$$

Für das Experiment mit rein thermischer Triebkraft gilt $i_{\text{ion}} = 0$ und die Lösung der so entstandenen Differentialgleichung ist das bekannte Tammann-Gesetz:

$$\frac{1}{2} (\Delta x)^2 = k_{\text{Tam}} \Delta t \quad (2.7)$$

In diesem Fall ist die Tammann-Konstante durch

$$k_{\text{Tam}} = -\frac{4}{(3F)^2} V_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^m \frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} \sigma_{\text{In}^{3+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}} \Delta G_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^0 \quad (2.8)$$

gegeben.

Für die Experimente in einem elektrischen Feld können näherungsweise zwei Grenzwerte von Gleichung 2.6 betrachtet werden. Für sehr kleine Produktschichtdicken ist der zweite Summand sehr groß, man kann also den ersten Summanden vernachlässigen, und erhält zu Beginn der Reaktion ein parabolisches Wachstum. Für sehr große Schichtdicken, bzw. große ionische Ströme, vernachlässigt man den zweiten Summanden und betrachtet nur den ersten. Die Lösung ergibt ein lineares Wachstum.

$$(\Delta x) = k_{\text{elF}} \Delta t \quad (2.9)$$

In Analogie zur Tammann–Konstanten ist hier k_{elF} definiert

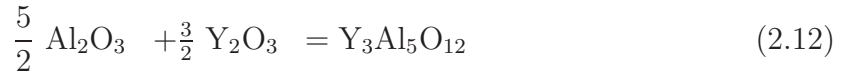
$$k_{\text{elF}} = V_{\text{MgIn}_2\text{O}_4}^{\text{m}} \left(4 \frac{\sigma_{\text{Mg}^{2+}}}{\sigma_{\text{Mg}^{2+}} + \sigma_{\text{In}^{3+}}} - 1 \right) \frac{\vec{i}_{\text{ion}} \cdot \vec{e}_x}{6F} \quad (2.10)$$

Eine vollständige Lösung von Gleichung 2.6 ist ebenfalls möglich. Sie lautet [19]:

$$(\Delta x) - \frac{k_{\text{Tam}}}{k_{\text{elF}}} \ln \left[\frac{k_{\text{elF}}}{k_{\text{Tam}}} (\Delta x) + 1 \right] = k_{\text{elF}} \Delta t \quad (2.11)$$

2.2 Ionentransport im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

Im Folgenden sollen mit Hilfe der linearen Transporttheorie Gleichungen für das Wachstum der Produktphasen im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ abgeleitet werden. Als mögliche Produktphasen aus den Edukten Al_2O_3 und Y_2O_3 bilden sich eine Granatphase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), eine Perovskitphase YAlO_3 (YAP) und eine monokline Phase $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM). Die Bildungsreaktionen lauten:



Es wird angenommen, dass in jeder Phase nur Kationen und Elektronen mobil sind¹. Die dafür nötige Mobilität der Ionen vorausgesetzt bilden sich die Produktphasen durch Interdiffusion der Kationen. In der folgenden Ableitung der Flussgleichungen wird die in Abb. 2.2 gezeigte Geometrie angenommen. Die freien Bildungsenthalpien der jeweiligen Produktphase lassen sich über die Komponentenpotentiale ausdrücken ($\Delta_R G_i^0 = \sum \nu_i \mu_i$). Es gilt:

$$\Delta_R G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}}^0 = \mu_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}}^0 - \left(\frac{5}{2} \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + \frac{3}{2} \mu_{\text{Y}_2\text{O}_3}^0 \right) \quad (2.15)$$

$$\Delta_R G_{\text{YAlO}_3}^0 = \mu_{\text{YAlO}_3}^0 - \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + \frac{1}{2} \mu_{\text{Y}_2\text{O}_3}^0 \right) \quad (2.16)$$

$$\Delta_R G_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}^0 = \mu_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}^0 - \left(\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + 2 \mu_{\text{Y}_2\text{O}_3}^0 \right) \quad (2.17)$$

¹Diese Annahme ist nicht ganz unkritisch, da zwar die Korngrenzdiffusionskoeffizienten der Kationen in der Al_2O_3 -Phase vier Größenordnungen über denen der Anionen liegen, die Diffusionskoeffizienten der Kationen in der YAG-Phase allerdings eine Größenordnung kleiner sind als die der Anionen vgl. Tabelle 6.1, die weiteren Betrachtungen werden durch diese Annahme jedoch vereinfacht. In der Diskussion der Ergebnisse wird auf diese Problematik nochmals eingegangen.

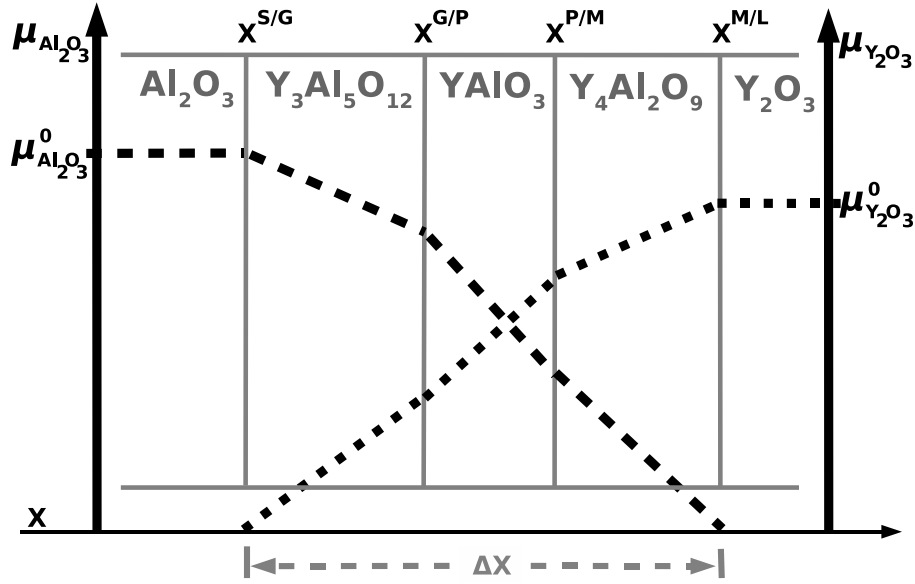


Abbildung 2.2: Skizze zur Veranschaulichung der Probenorientierung und der Abfolge der Produktphasen, sowie dem Verlauf der chemischen Potentiale der Ausgangsoxide im betrachteten System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$.

2.2.1 Ableitung der Flussgleichungen

Als Triebkräfte für den Transport der Kationen und damit für die Produktphasenbildung wirken der Unterschied der chemischen Potentiale und ein externes elektrisches Feld. Die zu erwartenden Flüsse im Falle einer rein chemischen Triebkraft sind in Abbildung 2.3 skizziert. Wird die Bildungsreaktion durch ein angelegtes elektrisches Feld zusätzlich beeinflusst, so muss zwischen den beiden Polungen unterschieden werden. In Abbildung 2.4 sind die zu erwartenden Flüsse dargestellt, falls die Anode an der Y_2O_3 -Schicht angebracht ist, Abbildung 2.5 zeigt das entsprechende Bild für die Kathode. Betrachtet man jede Produktschicht einzeln, so gilt für den Fluss der Ionen durch die betrachtete Schicht immer:

$$i_{\text{ion}} = 3 \cdot F \vec{j}_{\text{Y}^{3+}} + 3 \cdot F \vec{j}_{\text{Al}^{3+}} \quad (2.18)$$

Für die beiden Flüsse gilt mit linearem Ansatz $j_i = -L_i \nabla \tilde{\mu}_i$ und $L_i = \frac{\sigma_i}{(z_i F)^2}$:

$$\vec{j}_{\text{Y}^{3+}} = -\frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}}{(3 F)^2} \nabla \tilde{\mu}_{\text{Y}^{3+}} \quad (2.19)$$

$$\vec{j}_{\text{Al}^{3+}} = -\frac{\sigma_{\text{Al}^{3+}}}{(3 F)^2} \nabla \tilde{\mu}_{\text{Al}^{3+}} \quad (2.20)$$

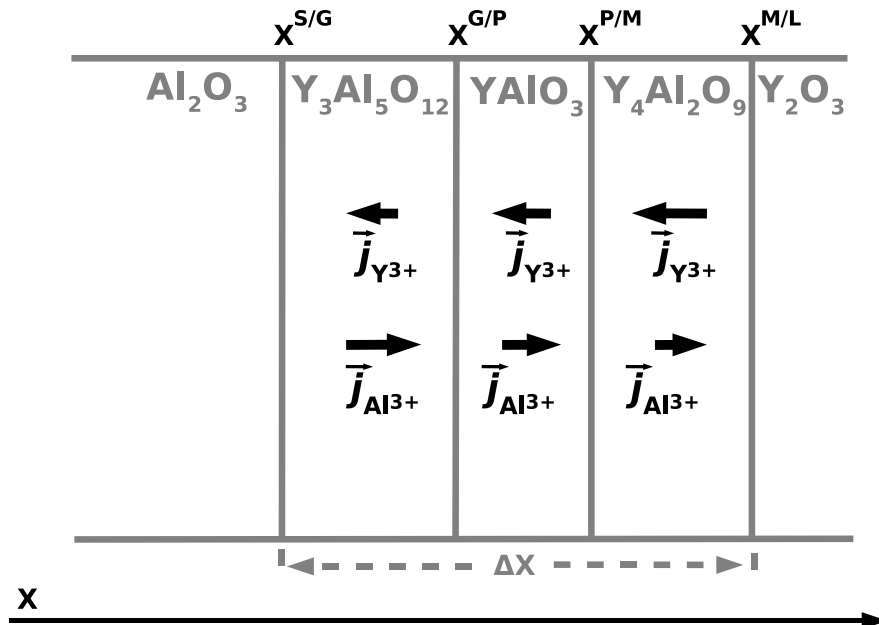


Abbildung 2.3: Skizze der sich bildenden Schichten im System Al_2O_3/Y_2O_3 , so wie der vorliegenden Flüsse der Kationen bei ausschließlich chemischer Triebkraft.

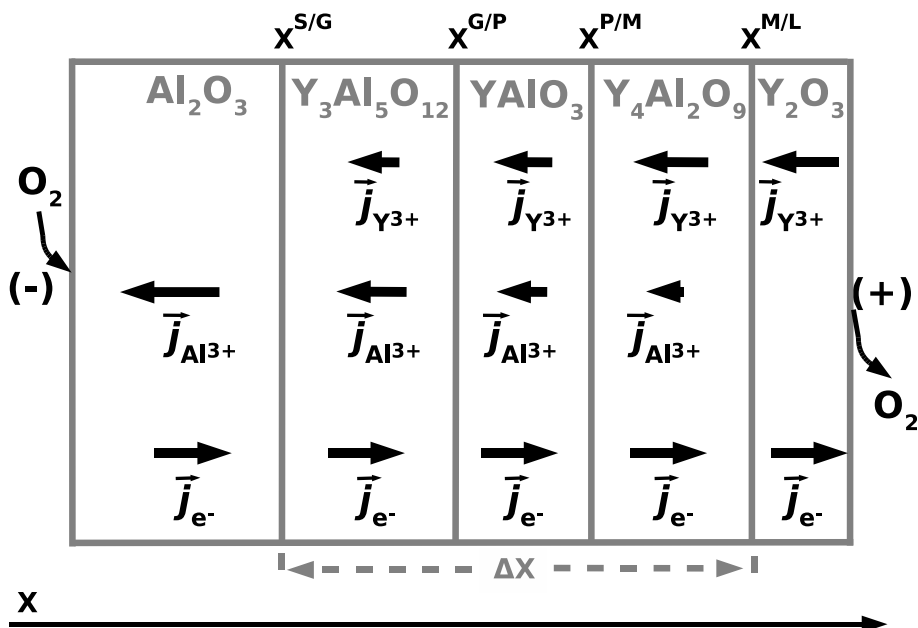


Abbildung 2.4: Skizze der vorliegenden Flüsse der verschiedenen Ladungsträger in den sich bildenden Produktschichten im System Al_2O_3/Y_2O_3 im Falle der anodischen Polarisation, d.h. die Anode ist auf die Y_2O_3 -Schicht gebracht.

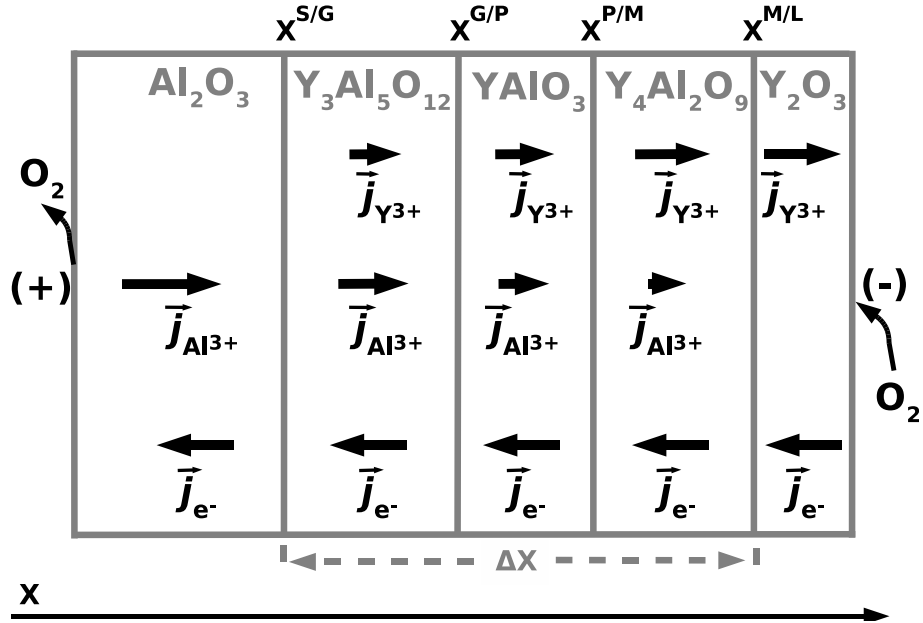


Abbildung 2.5: Skizze der vorliegenden Flüsse der verschiedenen Ladungsträger in den Produktschichten im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ für die kathodische Polarisation d.h. die Kathode ist in Kontakt mit der Y_2O_3 -Schicht.

Somit gilt für den ionischen Fluss in allen Schichten bei zu vernachlässigender Anionenleitung:

$$i_{\text{ion}} = -\frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}}{3F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{Y}^{3+}} - \frac{\sigma_{\text{Al}^{3+}}}{3F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{Al}^{3+}} \quad (2.21)$$

und für den Elektronenfluss:

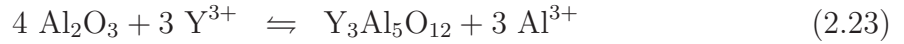
$$i_{\text{el}} = \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (2.22)$$

Für die Veränderung der Position der einzelnen Grenzflächen muss man die Differenzen der einzelnen Flüsse in den benachbarten Phasen und die Reaktionsgleichungen an der

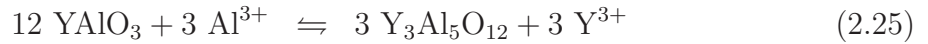
Phasengrenze betrachten. Mit folgenden Abkürzungen

$$\begin{aligned}
S &= \text{Substrat (Al}_2\text{O}_3) \\
G &= \text{Granat} \\
P &= \text{Perovskit} \\
M &= \text{Monokline Phase} \\
L &= \text{PLD – Schicht (Y}_2\text{O}_3) \\
x^{A/B} &= \text{Position der Phasengrenze zwischen A und B}
\end{aligned}$$

gilt für den Granat:

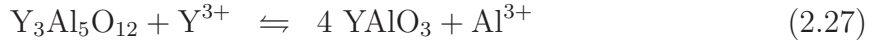


$$x^{S/G} = -\frac{1}{3}V_m^G (j_{\text{Al}^{3+}}^G - j_{\text{Al}^{3+}}^S) = \frac{1}{3}V_m^G (j_{\text{Y}^{3+}}^G - j_{\text{Y}^{3+}}^S) \quad (2.24)$$

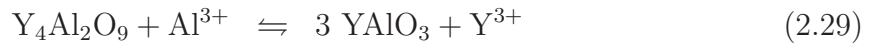


$$x^{G/P} = -V_m^G (j_{\text{Al}^{3+}}^P - j_{\text{Al}^{3+}}^G) = V_m^G (j_{\text{Y}^{3+}}^P - j_{\text{Y}^{3+}}^G) \quad (2.26)$$

für die Perovskitphase:



$$x^{G/P} = -4V_m^P (j_{\text{Al}^{3+}}^P - j_{\text{Al}^{3+}}^G) = 4V_m^P (j_{\text{Y}^{3+}}^P - j_{\text{Y}^{3+}}^G) \quad (2.28)$$

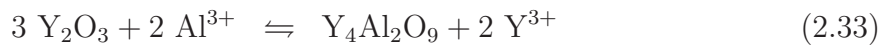


$$x^{P/M} = -3V_m^P (j_{\text{Al}^{3+}}^M - j_{\text{Al}^{3+}}^P) = 3V_m^P (j_{\text{Y}^{3+}}^M - j_{\text{Y}^{3+}}^P) \quad (2.30)$$

für die monokline Phase:



$$x^{P/M} = -V_m^M (j_{\text{Al}^{3+}}^M - j_{\text{Al}^{3+}}^P) = V_m^M (j_{\text{Y}^{3+}}^M - j_{\text{Y}^{3+}}^P) \quad (2.32)$$



$$x^{M/L} = -\frac{1}{2}V_m^M (j_{\text{Al}^{3+}}^L - j_{\text{Al}^{3+}}^M) = \frac{1}{2}V_m^M (j_{\text{Y}^{3+}}^L - j_{\text{Y}^{3+}}^M) \quad (2.34)$$

Des weiteren kann man annehmen, dass der Fluss von Y^{3+} -Ionen durch das Substrat (Al_2O_3) Null ist, ebenso wie der Fluss von Al^{3+} -Ionen in der per PLD aufgetragenen Schicht (Y_2O_3).

$$j_{Y^{3+}}^S = j_{Al^{3+}}^L = 0 \quad (2.35)$$

Damit können die Flüsse der Kationen in den einzelnen Phasen über die freien Bildungsenthalpien der betrachteten Phase sowie die der Nachbarphasen ausgedrückt werden.

2.2.2 Gleichungen für die Granatphase

Im folgenden werden Transportgleichungen für die Granatphase abgeleitet. Dazu wird auf die Markierung „G“ für die Granatphase verzichtet.

Für die Potentialgradienten muss entsprechend der Bedingung, dass das chemische Potential des Granats in der Granatphase gleich dem Standardpotential der reinen Phase $\mu_{Y_3Al_5O_{12}}^0$ ist und den Reaktionsgleichungen gelten:

$$\begin{aligned} \nabla \mu_{Y_3Al_5O_{12}} &= 0 \\ \Rightarrow \nabla \mu_{Al_2O_3} &= -3 \nabla \mu_{YAlO_3} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Die chemischen Potentialgradienten der Oxide sollen durch die elektrochemischen Potentialgradienten der Kationen ausgedrückt werden. Um keine Abhängigkeit von den chemischen Potentialen des Anions (Sauerstoffs) herauszubekommen, wird die folgende Gleichung angenommen und für den letzten Schritt Gleichung 2.36 verwendet.

$$\nabla \mu_{Al_2O_3} - \nabla \mu_{YAlO_3} = \nabla \tilde{\mu}_{Al^{3+}} - \nabla \tilde{\mu}_{Y^{3+}} = \frac{4}{3} \nabla \mu_{Al_2O_3} \quad (2.37)$$

Diese Relationen werden in Gleichung 2.21 eingesetzt, und nach den elektrochemischen Potentialen der Y^{3+} -Ionen und der Al^{3+} -Ionen aufgelöst:

$$\nabla \tilde{\mu}_{Al^{3+}} = -\frac{3F}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} i_{ion} + \frac{3}{4} \frac{\sigma_{Y^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \nabla \mu_{Al_2O_3} \quad (2.38)$$

$$\nabla \tilde{\mu}_{Y^{3+}} = -\frac{3F}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} i_{ion} - \frac{3}{4} \frac{\sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \nabla \mu_{Al_2O_3} \quad (2.39)$$

Für die Flüsse im Granat als Funktion des Gradienten des chemischen Potentials des Al_2O_3 ergeben sich damit:

$$\vec{j}_{Y^{3+}} = \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{Y^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \vec{i}_{ion} + \frac{4}{3} \frac{1}{(3F)^2} \frac{\sigma_{Y^{3+}} \sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \nabla \mu_{Al_2O_3} \quad (2.40)$$

$$\vec{j}_{Al^{3+}} = \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \vec{i}_{ion} - \frac{4}{3} \frac{1}{(3F)^2} \frac{\sigma_{Y^{3+}} \sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \nabla \mu_{Al_2O_3} \quad (2.41)$$

Da der Gradient des chemischen Potentials des Al_2O_3 in der Granatphase keine Anschauliche Größe ist, wird er, unter der Annahme eines linearen Gradienten, durch die Standardbildungsenthalpien ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
\nabla \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} &\approx \frac{\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{G/P} - \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{S/G}}{\Delta x_G} \vec{e}_x = \frac{(\mu_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}}^0 - 3\mu_{\text{YAlO}_3}^0) - \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0}{\Delta x_G} \vec{e}_x \\
&= \frac{\Delta_R G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}} + \frac{3}{2}\mu_{\text{Y}_2\text{O}_3}^0 + \frac{5}{2}\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3\left(\frac{1}{2}\mu_{\text{Y}_2\text{O}_3}^0 + \frac{1}{2}\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + \Delta_R G_{\text{YAlO}_3}^0\right) - \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0}{\Delta x_G} \vec{e}_x \\
&= \frac{\Delta_R G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{15}}^0 - 3\Delta_R G_{\text{YAlO}_3}^0}{\Delta x_G} \vec{e}_x
\end{aligned} \tag{2.42}$$

Damit und mit Gleichung 2.15 ergibt sich für die Flüsse der Kationen in Abhängigkeit von bekannten bzw. bestimmaren Größen:

$$\begin{aligned}
\vec{j}_{\text{Y}^{3+}} &= \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}} \vec{i}_{\text{ion}} \\
&\quad + \frac{4}{3} \frac{1}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}} \sigma_{\text{Al}^{3+}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}} (\Delta_R G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}}^0 - 3 \Delta_R G_{\text{YAlO}_3}^0) \frac{\vec{e}_x}{\Delta x_G}
\end{aligned} \tag{2.43}$$

$$\begin{aligned}
\vec{j}_{\text{Al}^{3+}} &= \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{\text{Al}^{3+}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}} \vec{i}_{\text{ion}} \\
&\quad - \frac{4}{3} \frac{1}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}} \sigma_{\text{Al}^{3+}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}} (\Delta_R G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}}^0 - 3 \Delta_R G_{\text{YAlO}_3}^0) \frac{\vec{e}_x}{\Delta x_G}
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Damit setzen sich die Flüsse der Kationen aus zwei Teilen zusammen. Der erste Term basiert auf dem durch von außen vorgegebenen Ionenstrom und der zweite Term auf dem chemischen Potentialgradienten (Differenz von Standardbildungsenthalpien). Für ein rein thermisches Experiment gilt $\vec{i}_{\text{ion}} = 0$. Wie aus der Elektroneutralitätsbeziehung zu erwarten, sind die Flüsse der Kationen in diesem Fall gleich groß aber entgegengesetzt gerichtet.

2.2.3 Transportgleichungen für die Perovskitphase

Wie im vorherigen Abschnitt wird auf den dieser Phase entsprechenden Superskript „P“ verzichtet.

Für die Potentiale muss entsprechend der Bedingung, dass das chemische Potential des Perovskits in der Perovskitphase keinen Gradienten aufweist und den Reaktionsgleichungen gelten:

$$\begin{aligned}
\nabla \mu_{\text{YAlO}_3} &= 0 \\
\Rightarrow \nabla \mu_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}} &= - \nabla \mu_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Aus den Gradienten der chemischen Potentiale der Ausgangsoxide soll eine Beziehung für die Gradienten der chemischen Potentiale der Kationen aufgestellt werden. Damit keine zusätzliche Abhängigkeit vom Gradienten des chemischen Potentials des Sauerstoffs vorkommt, wird die folgende Gleichung angenommen und für den letzten Schritt Gleichung 2.45 verwendet.

$$3 \nabla \mu_{Y_3Al_5O_{12}} - 4 \nabla \mu_{Y_4Al_2O_9} = 7 \nabla \tilde{\mu}_{Y^{3+}} - 7 \nabla \tilde{\mu}_{Al^{3+}} = 7 \nabla \mu_{Y_4Al_2O_9} \quad (2.46)$$

Diese Gleichungen werden in Gleichung 2.21 eingesetzt und nach den elektrochemischen Potentialen der Y^{3+} -Ionen und der Al^{3+} -Ionen aufgelöst. Damit ergibt sich für die Perovskitphase:

$$\nabla \tilde{\mu}_{Al^{3+}} = -\frac{3F}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} i_{\text{ion}} + \frac{\sigma_{Y^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \nabla \mu_{Y_3Al_5O_{12}} \quad (2.47)$$

$$\nabla \tilde{\mu}_{Y^{3+}} = -\frac{3F}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} i_{\text{ion}} - \frac{\sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \nabla \mu_{Y_3Al_5O_{12}} \quad (2.48)$$

Für die Flüsse gilt damit:

$$\vec{j}_{Y^{3+}} = \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{Y^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \vec{i}_{\text{ion}} + \frac{1}{(3F)^2} \frac{\sigma_{Y^{3+}} \sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \nabla \mu_{Y_3Al_5O_{12}} \quad (2.49)$$

$$\vec{j}_{Al^{3+}} = \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \vec{i}_{\text{ion}} - \frac{1}{(3F)^2} \frac{\sigma_{Y^{3+}} \sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \nabla \mu_{Y_3Al_5O_{12}} \quad (2.50)$$

Der Gradient des chemischen Potentials der Granatphase in der Perovskitphase lässt sich über die Bildungsenthalpien der beteiligten Phasen näherungsweise ausdrücken²:

$$\begin{aligned} \nabla \mu_{Y_3Al_5O_{12}} &= \frac{(7\mu_{YAlO_3}^0 - \mu_{Y_4Al_2O_9}^0) - \mu_{Y_3Al_5O_{12}}^0}{\Delta x_P} \vec{e}_x \\ &= \frac{7\Delta_R G_{YAlO_3}^0 - \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}}^0}{\Delta x_P} \vec{e}_x \end{aligned} \quad (2.51)$$

Damit ergibt sich analog zu den Gleichungen 2.43, 2.44 für die Kationenflüsse:

$$\vec{j}_{Y^{3+}} = \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{Y^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \vec{i}_{\text{ion}} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{1}{(3F)^2} \frac{\sigma_{Y^{3+}} \sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \frac{7\Delta_R G_{YAlO_3}^0 - \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}}^0}{\Delta x_P} \vec{e}_x \\ \vec{j}_{Al^{3+}} &= \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \vec{i}_{\text{ion}} \quad (2.53) \\ &- \frac{1}{(3F)^2} \frac{\sigma_{Y^{3+}} \sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}} \frac{7\Delta_R G_{YAlO_3}^0 - \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}}^0}{\Delta x_P} \vec{e}_x \end{aligned}$$

² $\Sigma \mu_{\text{Produkte}} = \Delta_R G^0 + \Sigma \mu_{\text{Edukte}}$

Diese Gleichungen zeigen, dass der von außen aufgeprägte Ionenstrom und die Differenz der Bildungsenthalpien der benachbarten Phasen mit der der Perovskitphase die Größe und Richtung der Kationenströme entscheiden. Die chemische Triebkraft zeigt für Y^{3+} in eine, für Al^{3+} in die entgegengesetzte Richtung. Die von außen zusätzliche aufgeprägte Triebkraft in Form des durch die Probe fließenden Stroms wirkt auf beide Kationen, allerdings unterschiedlich stark – abhängig vom Verhältnis ihrer spezifischen Leitfähigkeiten in der Perovskitphase.

2.2.4 Kationenströme in der monoklinen Phase

Auch in diesem Abschnitt wird auf das Superskript „M“ zur Identifikation der Phase verzichtet, da sich alle Größen auf die monokline Phase beziehen.

Für die Potentiale muss entsprechend der Bedingung, dass das chemische Potential der monoklinen Phase in der monoklinen Phase keinen Gradienten aufweist und den Reaktionsgleichungen, gelten:

$$\begin{aligned}\nabla\mu_{Y_4Al_2O_9} &= 0 \\ \Rightarrow -2 \nabla\mu_{YAlO_3} &= \nabla\mu_{Y_2O_3}\end{aligned}\quad (2.54)$$

Damit die Gradienten der chemischen Potentiale der Ausgangsoxide nur mit den Gradienten der chemischen Potentiale der Kationen und nicht noch zusätzlich von dem des Sauerstoffs abhängen, wird die folgende Gleichung angenommen und für den letzten Schritt Gleichung 2.54 verwendet.

$$\nabla\mu_{YAlO_3} - \nabla\mu_{Y_2O_3} = \nabla\tilde{\mu}_{Al^{3+}} - \nabla\tilde{\mu}_{Y^{3+}} = 3 \nabla\mu_{YAlO_3}\quad (2.55)$$

Diese Gleichungen in Gleichung 2.21 eingesetzt und nach den elektrochemischen Potentialen der Y^{3+} -Ionen und der Al^{3+} -Ionen aufgelöst, ergibt für die monokline Phase:

$$\nabla\tilde{\mu}_{Al^{3+}} = -\frac{3F}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}}i_{ion} + \frac{3 \sigma_{Y^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}}\nabla\mu_{YAlO_3}\quad (2.56)$$

$$\nabla\tilde{\mu}_{Y^{3+}} = -\frac{3F}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}}i_{ion} - \frac{3 \sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}}\nabla\mu_{YAlO_3}\quad (2.57)$$

Für die Flüsse gilt damit:

$$\vec{j}_{Y^{3+}} = \frac{1}{3F}\frac{\sigma_{Y^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}}\vec{i}_{ion} + \frac{3}{(3F)^2}\frac{\sigma_{Y^{3+}}\sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}}\nabla\mu_{YAlO_3}\quad (2.58)$$

$$\vec{j}_{Al^{3+}} = \frac{1}{3F}\frac{\sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}}\vec{i}_{ion} - \frac{3}{(3F)^2}\frac{\sigma_{Y^{3+}}\sigma_{Al^{3+}}}{\sigma_{Y^{3+}} + \sigma_{Al^{3+}}}\nabla\mu_{YAlO_3}\quad (2.59)$$

Der Gradient des chemischen Potentials der Perovskitphase in der monoklinen Phase lässt sich über die Bildungsenthalpien der beteiligten Phasen näherungsweise ausdrücken

$$\begin{aligned}\nabla\mu_{\text{YAlO}_3}^{\text{M}} &= \frac{\left(\frac{1}{2}\mu_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{Y}_2\text{O}_3}^0\right) - \mu_{\text{YAlO}_3}^0}{\Delta x_{\text{M}}}\vec{e}_{\text{x}} \\ &= \frac{\frac{1}{2}\Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}^0 - \Delta_{\text{R}}G_{\text{YAlO}_3}^0}{\Delta x_{\text{M}}}\vec{e}_{\text{x}}\end{aligned}\quad (2.60)$$

Damit ergibt sich für die Kationenflüsse (analog zu den Gleichungen 2.43 und 2.44):

$$\vec{j}_{\text{Y}^{3+}} = \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}} \vec{i}_{\text{ion}} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned}\vec{j}_{\text{Y}^{3+}} &+ \frac{3}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}\sigma_{\text{Al}^{3+}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}} \frac{\frac{1}{2}\Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}^0 - \Delta_{\text{R}}G_{\text{YAlO}_3}^0}{\Delta x_{\text{M}}}\vec{e}_{\text{x}} \\ \vec{j}_{\text{Al}^{3+}} &= \frac{1}{3F} \frac{\sigma_{\text{Al}^{3+}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}} \vec{i}_{\text{ion}} \quad (2.62) \\ &- \frac{3}{(3F)^2} \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}\sigma_{\text{Al}^{3+}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}} \frac{\frac{1}{2}\Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}^0 - \Delta_{\text{R}}G_{\text{YAlO}_3}^0}{\Delta x_{\text{M}}}\vec{e}_{\text{x}}\end{aligned}$$

2.2.5 Berechnung des Schichtdickenwachstums im Reaktionssystem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

Für das Wachstum der einzelnen Schichten gilt:

$$\frac{d(\Delta x_{\text{G}})}{dt} = x^{\text{G/P}}(t) - x^{\text{S/G}}(t) = V_{\text{m}}^{\text{G}} \left(\frac{4}{3} \vec{j}_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}} - \vec{j}_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}} - \frac{i_{\text{ion}}\vec{e}_{\text{x}}}{3F} \right) \quad (2.63)$$

$$\frac{d(\Delta x_{\text{P}})}{dt} = x^{\text{P/M}}(t) - x^{\text{G/P}}(t) = V_{\text{m}}^{\text{P}} \left(7 \vec{j}_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}} - 4 \vec{j}_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}} - 3 \vec{j}_{\text{Al}^{3+}}^{\text{M}} \right) \quad (2.64)$$

$$\frac{d(\Delta x_{\text{M}})}{dt} = x^{\text{M/L}}(t) - x^{\text{P/M}}(t) = V_{\text{m}}^{\text{M}} \left(\frac{3}{2} \vec{j}_{\text{Al}^{3+}}^{\text{M}} - \vec{j}_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}} \right) \quad (2.65)$$

Damit ergibt sich mit den Ergebnissen der Flüsse der einzelnen Phasen für die Dicke der entsprechenden Schichten:

$$\begin{aligned}\frac{d(\Delta x_{\text{G}})}{dt} &= \frac{V_{\text{m}}^{\text{G}}}{3F} \left[\left(\frac{3}{4} t_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}} - t_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}} - \frac{1}{3} \right) \vec{i}_{\text{ion}} \right. \\ &- \frac{16}{9} \frac{1}{3F} \sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{G}} t_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}} (\Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}}^0 - 3\Delta_{\text{R}}G_{\text{YAlO}_3}^0) \frac{\vec{e}_{\text{x}}}{\Delta x_{\text{G}}} \\ &\left. + \frac{1}{3F} \sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{P}} t_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}} (7\Delta_{\text{R}}G_{\text{YAlO}_3}^0 - \Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}^0 - \Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}}^0) \frac{\vec{e}_{\text{x}}}{\Delta x_{\text{P}}} \right] \quad (2.66)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\Delta x_P)}{dt} &= \frac{V_m^P}{3F} \left[(7t_{Al^{3+}}^P - 4t_{Al^{3+}}^G - 3t_{Al^{3+}}^M) \vec{i}_{ion} \right. \\
&\quad - \frac{7}{3F} \sigma_{Y^{3+}}^P t_{Al^{3+}}^P (7\Delta_R G_{YAlO_3}^0 - \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}}^0) \frac{\vec{e}_x}{\Delta x_P} \\
&\quad + \frac{1}{3F} \frac{16}{3} \sigma_{Y^{3+}}^G t_{Al^{3+}}^G (\Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}}^0 - 3\Delta_R G_{YAlO_3}^0) \frac{\vec{e}_x}{\Delta x_G} \\
&\quad \left. + \frac{9}{3F} \sigma_{Y^{3+}}^M t_{Al^{3+}}^M \left(\frac{1}{2} \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{YAlO_3}^0 \right) \frac{\vec{e}_x}{\Delta x_M} \right] \quad (2.67)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\Delta x_M)}{dt} &= \frac{V_m^M}{3F} \left[\left(\frac{3}{2} t_{Al^{3+}}^M - t_{Al^{3+}}^P \right) \vec{i}_{ion} \right. \\
&\quad - \frac{1}{3F} \frac{9}{2} \sigma_{Y^{3+}}^M t_{Al^{3+}}^M \left(\frac{1}{2} \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{YAlO_3}^0 \right) \frac{\vec{e}_x}{\Delta x_M} \\
&\quad \left. + \frac{1}{3F} \sigma_{Y^{3+}}^P t_{Al^{3+}}^P (7\Delta_R G_{YAlO_3}^0 - \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}}^0) \frac{\vec{e}_x}{\Delta x_P} \right] \quad (2.68)
\end{aligned}$$

Zur besseren Übersichtlichkeit und um die Analogie zum Spinellbildungssystem zu zeigen, werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$k_{Tam}^G = -\frac{16}{9} \frac{V_m^G}{(3F)^2} \sigma_{Y^{3+}}^G t_{Al^{3+}}^G (\Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}}^0 - 3\Delta_R G_{YAlO_3}^0) \quad (2.69)$$

$$k_{Tam}^P = -7 \frac{V_m^P}{(3F)^2} \sigma_{Y^{3+}}^P t_{Al^{3+}}^P (7\Delta_R G_{YAlO_3}^0 - \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}}^0) \quad (2.70)$$

$$k_{Tam}^M = -\frac{9}{2} \frac{V_m^M}{(3F)^2} \sigma_{Y^{3+}}^M t_{Al^{3+}}^M \left(\frac{1}{2} \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}^0 - \Delta_R G_{YAlO_3}^0 \right) \quad (2.71)$$

und

$$k_{elF}^G = \frac{V_m^G}{3F} \left(\frac{3}{4} t_{Al^{3+}}^G - t_{Al^{3+}}^P - \frac{1}{3} \right) \vec{i}_{ion} \vec{e}_x \quad (2.72)$$

$$k_{elF}^P = \frac{V_m^P}{3F} (7t_{Al^{3+}}^P - 4t_{Al^{3+}}^G - 3t_{Al^{3+}}^M) \vec{i}_{ion} \vec{e}_x \quad (2.73)$$

$$k_{elF}^M = \frac{V_m^M}{3F} \left(\frac{3}{2} t_{Al^{3+}}^M - t_{Al^{3+}}^P \right) \vec{i}_{ion} \vec{e}_x \quad (2.74)$$

Somit ergibt sich nun das Differentialgleichungssystem:

$$\frac{1}{V_m^G} \frac{d(\Delta x_G)}{dt} = \frac{k_{\text{elF}}^G}{V_m^G} + \frac{k_G}{V_m^G \Delta x_G} - \frac{1}{7} \frac{k_P}{V_m^P \Delta x_P} \quad (2.75)$$

$$\frac{1}{V_m^P} \frac{d(\Delta x_P)}{dt} = \frac{k_{\text{elF}}^P}{V_m^P} - 3 \frac{k_G}{V_m^G \Delta x_G} + \frac{k_P}{V_m^P \Delta x_P} - 2 \frac{k_M}{V_m^M \Delta x_M} \quad (2.76)$$

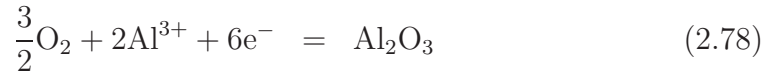
$$\frac{1}{V_m^M} \frac{d(\Delta x_M)}{dt} = \frac{k_{\text{elF}}^M}{V_m^M} - \frac{1}{7} \frac{k_P}{V_m^P \Delta x_P} + \frac{k_M}{V_m^M \Delta x_M} \quad (2.77)$$

Es wird deutlich, dass das Wachstum jeder Schicht von einem konstanten Term und von zwei oder im Fall der Perovskitphase drei schichtdickenabhängigen Termen abhängt. Der konstante Term basiert auf dem von außen angelegten elektrischen Feld, während die schichtdickenabhängigen Terme vom Gradienten der chemischen Potentiale herrühren. Ihre Größe nimmt mit steigender Schichtdicke ab, da die Gradienten mit steigender Schichtdicke immer flacher und somit kleiner werden.

2.3 Das Sauerstoffpotential im Reaktionssystem

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

Zur Berechnung des Sauerstoffpotentialverlauf in der gesamten Probe muss der Gradient des chemischen Potentials des Sauerstoffs in jeder einzelnen Schicht bestimmt und dann über die Schichtdicke integriert werden. Aus den Reaktionsgleichungen ergeben sich die Gleichungen für die Gradienten des chemischen Potentials in der jeweiligen Phase.



$$\frac{3}{2}\nabla\mu_{\text{O}_2}^S + 2\nabla\tilde{\mu}_{\text{Al}^{3+}}^S + 6\nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^S = 0 \quad (2.79)$$

entsprechend erhält man:

$$\nabla\mu_{\text{O}_2}^G + 3\nabla\tilde{\mu}_{\text{Y}^{3+}}^G + 5\nabla\tilde{\mu}_{\text{Al}^{3+}}^G + 24\nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^G = 0 \quad (2.80)$$

$$\frac{3}{2}\nabla\mu_{\text{O}_2}^P + \nabla\tilde{\mu}_{\text{Y}^{3+}}^P + \nabla\tilde{\mu}_{\text{Al}^{3+}}^P + 6\nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^P = 0 \quad (2.81)$$

$$\frac{9}{2}\nabla\mu_{\text{O}_2}^M + 4\nabla\tilde{\mu}_{\text{Y}^{3+}}^M + 2\nabla\tilde{\mu}_{\text{Al}^{3+}}^M + 18\nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^M = 0 \quad (2.82)$$

$$\frac{3}{2}\nabla\mu_{\text{O}_2}^L + 2\nabla\tilde{\mu}_{\text{Y}^{3+}}^L + 6\nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^L = 0 \quad (2.83)$$

Setzt man nun die die Gleichungen der elektrochemischen Potentiale der Ionen aus den jeweiligen Phasen ein (Gl. 2.38, 2.39, 2.47, 2.48, 2.56 und 2.57), sowie die Gleichungen für den ionischen und den elektronischen Strom Gl. 2.21 und Gl. 2.22, so erhält man:

$$\nabla\mu_{\text{O}_2^{\text{S}}} = 4F\frac{1}{\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}}}\dot{i}_{\text{ion}} - 4F\frac{1}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{S}}}\dot{i}_{\text{el}} \quad (2.84)$$

$$\nabla\mu_{\text{O}_2^{\text{G}}} = 4F\frac{1}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{G}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}}}\dot{i}_{\text{ion}} - 4F\frac{1}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{G}}}\dot{i}_{\text{el}} - \frac{1}{8}\frac{5\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{G}} - 3\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{G}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}}}\nabla\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (2.85)$$

$$\nabla\mu_{\text{O}_2^{\text{P}}} = 4F\frac{1}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{P}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}}}\dot{i}_{\text{ion}} - 4F\frac{1}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{P}}}\dot{i}_{\text{el}} - \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{P}} - \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{P}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}}}\nabla\mu_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}} \quad (2.86)$$

$$\nabla\mu_{\text{O}_2^{\text{M}}} = 4F\frac{1}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{M}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{M}}}\dot{i}_{\text{ion}} - 4F\frac{1}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{M}}}\dot{i}_{\text{el}} - \frac{4}{3}\frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{M}} - 2\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{M}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{M}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{M}}}\nabla\mu_{\text{YAlO}_3} \quad (2.87)$$

$$\nabla\mu_{\text{O}_2^{\text{L}}} = 4F\frac{1}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{L}}}\dot{i}_{\text{ion}} - 4F\frac{1}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{L}}}\dot{i}_{\text{el}} \quad (2.88)$$

Integriert man nun jede dieser Gleichungen über die dazugehörige Schichtdicke, so erhält man die Differenz der Sauerstoffpotentiale über die jeweilige Schicht.

$$\Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{i}} = \int_0^{\Delta x^{\text{i}}} \nabla\mu_{\text{O}_2}^{\text{i}} dx \quad (2.89)$$

Diese werden dann summiert und ergeben die Gesamtdifferenz über die Probe $\Delta\mu_{\text{O}_2, \text{tot}}$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{O}_2, \text{tot}} &= \Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{S}} + \Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{G}} + \Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{P}} + \Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{M}} + \Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{L}} \quad (2.90) \\ &= -4F \left[\frac{\Delta x^{\text{S}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{S}}} + \frac{\Delta x^{\text{G}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{G}}} + \frac{\Delta x^{\text{P}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{P}}} + \frac{\Delta x^{\text{M}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{M}}} + \frac{\Delta x^{\text{L}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{L}}} \right] \dot{i}_{\text{el}} \\ &\quad + 4F \left[\frac{\Delta x^{\text{S}}}{\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}}} + \frac{\Delta x^{\text{G}}}{\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}} + \sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{G}}} + \frac{\Delta x^{\text{P}}}{\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}} + \sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{P}}} + \frac{\Delta x^{\text{M}}}{\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{M}} + \sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{M}}} + \frac{\Delta x^{\text{L}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{L}}} \right] \dot{i}_{\text{ion}} \\ &\quad - \frac{1}{8} \frac{5\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{G}} - 3\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{G}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}}} (\Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}} - 3\Delta_{\text{R}}G_{\text{YAlO}_3}) \\ &\quad + \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{P}} - \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{P}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{P}}} (7\Delta_{\text{R}}G_{\text{YAlO}_3} - \Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}} - \Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9}) \\ &\quad - \frac{2}{3} \frac{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{M}} - 2\sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{M}}}{\sigma_{\text{Y}^{3+}}^{\text{M}} + \sigma_{\text{Al}^{3+}}^{\text{M}}} (\Delta_{\text{R}}G_{\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9} - 2\Delta_{\text{R}}G_{\text{YAlO}_3}) \quad (2.91) \end{aligned}$$

Es liegt nahe, die folgenden Abkürzungen einzuführen:

- den elektronischen Gesamtleitwert der Probe:

$$\left[\frac{\Delta x^{\text{S}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{S}}} + \frac{\Delta x^{\text{G}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{G}}} + \frac{\Delta x^{\text{P}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{P}}} + \frac{\Delta x^{\text{M}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{M}}} + \frac{\Delta x^{\text{L}}}{\sigma_{\text{e}^-}^{\text{L}}} \right] = \frac{1}{S_{\text{e}^-, \text{tot}}} \quad (2.92)$$

- den ionischen Gesamtleitwert:

$$\left[\frac{\Delta x^S}{\sigma_{Al^{3+}}^S} + \frac{\Delta x^G}{\sigma_{Al^{3+}}^G + \sigma_{Y^{3+}}^G} + \frac{\Delta x^P}{\sigma_{Al^{3+}}^P + \sigma_{Y^{3+}}^P} + \frac{\Delta x^M}{\sigma_{Al^{3+}}^M + \sigma_{Y^{3+}}^M} + \frac{\Delta x^L}{\sigma_{Y^{3+}}^L} \right] = \frac{1}{S_{ion,tot}} \quad (2.93)$$

- und die Änderung des Sauerstoffpotentials in Folge der Reaktion:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{O_2,Reaktion} = & -\frac{1}{8} \frac{5\sigma_{Y^{3+}}^G - 3\sigma_{Al^{3+}}^G}{\sigma_{Y^{3+}}^G + \sigma_{Al^{3+}}^G} (\Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}} - 3\Delta_R G_{YAlO_3}) \\ & + \frac{\sigma_{Y^{3+}}^P - \sigma_{Al^{3+}}^P}{\sigma_{Y^{3+}}^P + \sigma_{Al^{3+}}^P} (7\Delta_R G_{YAlO_3} - \Delta_R G_{Y_3Al_5O_{12}} - \Delta_R G_{Y_4Al_2O_9}) \\ & - \frac{2}{3} \frac{\sigma_{Y^{3+}}^M - 2\sigma_{Al^{3+}}^M}{\sigma_{Y^{3+}}^M + \sigma_{Al^{3+}}^M} (\Delta_R G_{Y_4Al_2O_9} - 2\Delta_R G_{YAlO_3}) \end{aligned} \quad (2.94)$$

Es wird deutlich, dass auch ohne das Anlegen einer äußeren Spannung in der Probe ein Unterschied des Sauerstoffpotentials entsteht. Dieser ist gleich $\Delta\mu_{O_2,Reaktion}$. Mit diesen Abkürzungen und der Annahme, dass der Gesamtstrom durch die Probe sich aus den elektronischen und ionischen Teilstromdichten zusammensetzt, kann man für diese Teilstromdichten folgende Gleichungen ableiten:

$$i_{ion} = \frac{1}{4F} (\Delta\mu_{O_2,tot} - \Delta\mu_{O_2,Reaktion}) \frac{S_{tot,el} S_{tot,ion}}{S_{tot,ion} + S_{tot,el}} + \frac{S_{tot,ion}}{S_{tot,ion} + S_{tot,el}} i_{ges} \quad (2.95)$$

$$i_{el} = -\frac{1}{4F} (\Delta\mu_{O_2,tot} - \Delta\mu_{O_2,Reaktion}) \frac{S_{tot,el} S_{tot,ion}}{S_{tot,ion} + S_{tot,el}} + \frac{S_{tot,el}}{S_{tot,ion} + S_{tot,el}} i_{ges} \quad (2.96)$$

Durch die Dünnschichtgeometrie der elektrochemischen Zelle ist die Dicke des Substrates drei Größenordnungen größer als die Dicke der Einzelschichten. Wenn die Leitfähigkeiten der einzelnen Phasen nicht schlechter als die Leitfähigkeiten des Substrates sind, so gilt näherungsweise für die Leitwerte:

$$\frac{1}{S_{ion,tot}} \approx \frac{\Delta x^S}{\sigma_{Al^{3+}}^S} \quad (2.97)$$

$$\frac{1}{S_{e^-,tot}} \approx \frac{\Delta x^S}{\sigma_{e^-}^S} \quad (2.98)$$

Damit vereinfachen sich die Gleichungen der Teilstromdichten zu

$$i_{ion} \approx \frac{1}{4F} \left(\frac{\Delta\mu_{O_2,tot} - \Delta\mu_{O_2,Reaktion}}{\Delta x^S} \right) \frac{\sigma_{e^-}^S \sigma_{Al^{3+}}^S}{\sigma_{Al^{3+}}^S + \sigma_{e^-}^S} + \frac{\sigma_{Al^{3+}}^S}{\sigma_{Al^{3+}}^S + \sigma_{e^-}^S} i_{ges} \quad (2.99)$$

$$i_{el} \approx -\frac{1}{4F} \left(\frac{\Delta\mu_{O_2,tot} - \Delta\mu_{O_2,Reaktion}}{\Delta x^S} \right) \frac{\sigma_{e^-}^S \sigma_{Al^{3+}}^S}{\sigma_{Al^{3+}}^S + \sigma_{e^-}^S} + \frac{\sigma_{e^-}^S}{\sigma_{Al^{3+}}^S + \sigma_{e^-}^S} i_{ges} \quad (2.100)$$

Auch mit diesen Gleichungen wird deutlich, dass der Ionenstrom aus einem von außen aufgeprägten Strom und einem durch die Reaktion ausgelösten Strom besteht.

2.4 Überlegungen zu den Differentialgleichungen

Das Differentialgleichungssystem aus Gl. 2.75, Gl. 2.76 und Gl. 2.77 ist nicht analytisch lösbar. Es können Grenzfälle betrachtet werden.

Experimente ohne äußeres elektrisches Feld

Für den Fall ohne angelegtes äußeres elektrisches Feld gilt für jede Phase i $i_{\text{ion}} = 0$ und somit $k_{\text{elF}}^i = 0$. Das aus diesen vereinfachenden Annahmen resultierende Gleichungssystem ist mit dem Ansatz

$$\Delta x_i = \sqrt{2k_{(p)}^i} \sqrt{t} \quad (2.101)$$

lösbar. Diesem Lösungsansatz liegt die Annahme zu Grunde, dass das Wachstum jeder Schicht einem Tammann-Gesetz folgt, und das Wachstum des Gesamtsystems somit durch eine Linearkombination der drei einzelnen Tammann-Wachstumsgesetze angegeben werden kann. Jede der in diesem Ansatz verwendeten Tammann-Konstanten ist zwar experimentell aus der Reaktion zwischen Al_2O_3 und Y_2O_3 unter Bildung aller drei Produktphasen zu bestimmen, entspricht aber nicht den eigentlichen Tammann-Konstanten der vollständigen Lösung (vgl. Gl. 2.75, Gl. 2.76 und Gl. 2.77). Zur Unterscheidung werden die im Lösungsansatz eingebrachten Tammann-Konstanten praktische Tammann-Konstanten genannt. Die realen Tammann-Konstanten ergeben sich aus Einzelexperimenten der entsprechenden Reaktionen. Die praktischen Tammann-Konstanten weichen von diesen realen Tammann-Konstanten ab, da in einem Experiment mit mehreren Produktphasen das Wachstum einer Produktphase auf Kosten einer anderen Produktphase geht. Die praktischen Tammann-Konstanten sind daher kleiner als die realen. Aus den Definitionsgleichungen der praktischen Tammann-Konstanten ergibt sich für das betrachtete System der folgende Zusammenhang mit den Schichtdicken.

$$\Delta x_G : \Delta x_P : \Delta x_M = \sqrt{k_{(p)}^G} : \sqrt{k_{(p)}^P} : \sqrt{k_{(p)}^M} \quad (2.102)$$

Die Gesamtschichtdicke ergibt sich dann aus der Addition der Schichtdicken der einzelnen Phasen.

Aus den praktischen Tammann-Konstanten können die tatsächlichen Tammann-Konstanten bestimmt werden, indem man den Ansatz Gl. 2.101 in das Gleichungssystem (Gl. 2.75, Gl. 2.76 und Gl. 2.77) einsetzt und entsprechend auflöst. Man erhält dann die

folgenden Gleichungen für die realen Tammann–Konstanten:

$$\frac{k_G}{V_m^G} = \frac{5}{2} \frac{k_{(p)}^G}{V_m^G} + \frac{\sqrt{k_{(p)}^P k_{(p)}^G}}{2V_m^P} + \frac{\sqrt{k_{(p)}^M k_{(p)}^P}}{V_m^M} \quad (2.103)$$

$$\frac{k_P}{V_m^P} = \frac{21}{2} \frac{\sqrt{k_{(p)}^G k_{(p)}^P}}{V_m^G} + \frac{7}{2} \frac{k_{(p)}^P}{V_m^P} + 7 \frac{\sqrt{k_{(p)}^P k_{(p)}^M}}{V_m^M} \quad (2.104)$$

$$\frac{k_M}{V_m^M} = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{k_{(p)}^G k_{(p)}^M}}{V_m^G} + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{k_{(p)}^P k_{(p)}^M}}{V_m^P} + 2 \frac{k_{(p)}^M}{V_m^M} \quad (2.105)$$

Somit ist es möglich, aus dem Experiment heraus über diese Gleichungen (Gl. 2.103, Gl. 2.104, Gl. 2.105) die realen Tammann–Konstanten zu bestimmen.

Experimente mit dominierender elektrischer Triebkraft

Für den Fall dominierender elektrischer Triebkraft bzw. sehr großer Produktschichtdicken werden die Terme mit den Produktschichtdicken im Nenner in den Gleichungen Gl. 2.75, Gl. 2.76 und Gl. 2.77 vernachlässigt. Das Gleichungssystem wird dadurch entkoppelt, und das Wachstum der einzelnen Schichten hängt nur noch linear von der Zeit ab.

$$\Delta x_i = k_{\text{elF}}^i t \quad (2.106)$$

Das Verhältnis der Schichtdicken wird bestimmt durch das Verhältniss der k_{elF}^i .

$$\Delta x_G : \Delta x_P : \Delta x_M = k_{\text{elF}}^G : k_{\text{elF}}^P : k_{\text{elF}}^M \quad (2.107)$$

In diesen sind die Molvolumina und die gekoppelten Kationenleitfähigkeiten der betrachteten Phase (ionische Überföhrungszahlen der einzelnen Phasen) enthalten.

3 Experimente

In diesem Kapitel wird der verwendete experimentelle Aufbau zur Untersuchung von Festkörperreaktionen im elektrischen Feld beschrieben. Die Präparation der Proben und die angewandten Charakterisierungsverfahren (Elektronenmikroskopie inklusive energiedisperse Röntgenanalyse (EDX) und Rückstreu-Elektronenbeugung (EBSD), sowie Röntgendiffraktometrie) werden ebenfalls beschrieben. Da die Rückstreu-Elektronenbeugung in der Arbeitsgruppe neu etabliert wurde, wird der entsprechende Abschnitt etwas detaillierter ausfallen.

3.1 gepulste Laserdeposition

Bei der gepulsten Laserdeposition (PLD) wird mit einem Laser auf ein Target in einer Vakuumkammer geschossen. Das durch den Laserbeschuss entstehende Plasma breitet sich aus und erreicht das an geeigneter Stelle (meist dem Target gegenüber) befindliche Substrat, auf dem sich ein dünner Film des Targetmaterials abscheidet. Durch die sehr schnelle Verdampfung ist es möglich Materialien abzuscheiden, die durch eine normale Gasphasenabscheidung in ihrer Stöchiometrie verändert oder zersetzt würden. Über Wechselwirkungen des Plasmas mit der Gasphase in der Kammer ist eine Dotierung des abzuscheidenden Materials möglich. Die Temperatur des Substrates, der Hintergrundgasdruck und die Laserenergie beeinflussen die Abscheidungsrate, die Kristallinität und die Stöchiometrie der abgeschiedenen Dünnschichten. Je nach System müssen unterschiedliche Bedingungen erprobt werden, um die optimalen Parameter für das Wachstum der Dünnschichten zu finden.

Für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme wurde eine Apparatur verwendet, bei der sich das oxidische Target drehte. Das Substrat war vom Target 4 cm entfernt und befand sich auf einer beheizbaren Platte. Der verwendete Laser¹

¹Eximer Laser der Firma *Lambda Physik*, jetzt *Coherent Deutschland GmbH*, Dieselstraße 5b, D-64807 Dieburg

emittierte Licht mit einer Wellenlänge von 248 nm. Der Laserpuls hatte eine Energie von 200 mJ bis 400 mJ, und eine Repetitionsrate von 1 bis 10 Hz war möglich. Die Abscheidungsrate betrug bei Oxiden und einer Pulsenergie von 200 mJ bei 10 Hz ca. 1 μm pro Stunde. Das Substrat wurde durch einen Heizleiter auf Temperaturen von Raumtemperatur bis 1000 °C gebracht, um eine bessere Kristallinität der entstehenden Schichten zu erreichen. Als minimalen Druck erreichte die verwendete Kammer einen Basisdruck von $8 \cdot 10^{-6}$ mbar. Über einen Massenflussregler konnte bei gleichzeitiger Drosselung der Pumpleistung ein Druck im niedrigen 10^{-1} mbar Bereich erreicht werden. Für die Deposition wurden Drücke von 0,1 mbar – 0,01 mbar verwendet. An der Apparatur standen Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlendioxid über festinstallierte Leitungen zur Verfügung. Ein weiterer Anschluss erlaubte das Anschließen weiterer Gase. Die genauen Parameter für die einzelnen Systeme sind in Tabelle 3.1 in Kapitel 3.6 angegeben.

3.2 Probenpräparation für die Experimente im elektrischen Feld

Die mittels PLD beschichteten Substrate wurden mit einer Diamantbandsäge² in Stücke von ungefähr 3 mm \times 5 mm geteilt. Je nach untersuchtem System wurde ein oder wurden zwei dieser Substratstücke für das feldgetriebene Experiment verwendet. Wurden zwei Substrate verwendet, so wurden diese mit Aceton verdünntem Kleber³ „Rücken an Rücken“ geklebt, so dass eine Abfolge von Targetmaterial, Substrat, Targetmaterial entstand. Dieser Sandwichaufbau hat den Vorteil, beide Polungen des elektrischen Feldes mit einem Experiment untersuchen zu können. Die weitere Behandlung der Probe ist für Einzel- oder Doppelprobe (Sandwich) gleich.

Die beiden Seiten der Probe wurden mit Platinpaste⁴ dünn bestrichen, und die Kanten mit Hilfe einer Diamantscheibe (50 μm) abgeschliffen. Die Kanten wurden daraufhin mit einem Wattestäbchen abgerieben. Durch das Schleifen und anschließende Entfernen von Schleifrückständen sollte eine Oberflächenleitung durch die allgemein besser leitenden Oxide am Substrat vorbei minimiert werden. Auf dem Substrat bzw. Substratsandwich wurden ebenfalls mit verdünntem Kleber die Platinelektroden fixiert. Die so kontak-

² Well Diamantdrahtsägen GmbH, Luzenbegstrasse 82, D-68305 MANNHEIM; ähnlich Typ 3241-2

³UHU extra, UHU GmbH & Co. KG, D-77813 Brühl (Baden)

⁴Ferro GmbH Electronic Material Systems, Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau

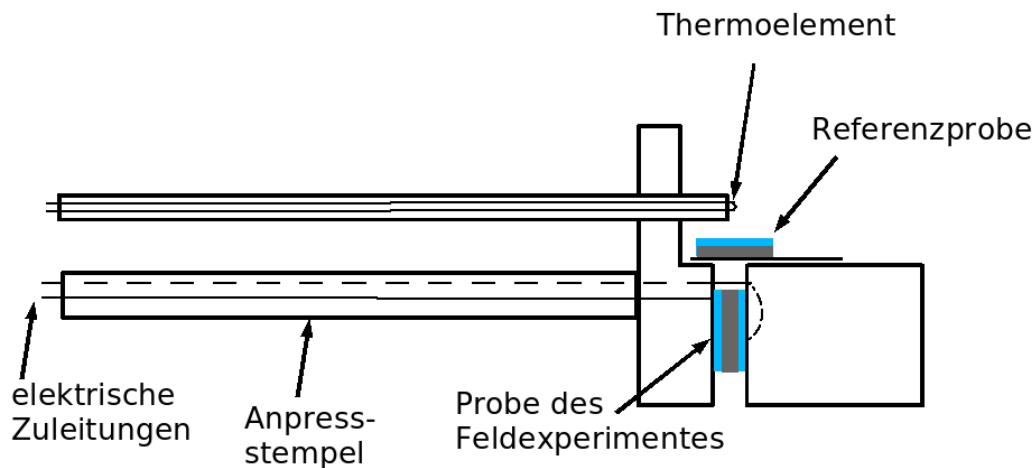


Abbildung 3.1: Skizze des Probenhalters. Der untere Keramikstab dient der Weitergabe des Anpressdrucks, um die Probe für das Experiment im elektrischen Feld zwischen den Platinelektroden zu halten. Der obere Keramikstab enthält das Thermoelement (Typ „S“). Die Zuleitungen für das Anlegen der Spannung befinden sich zum einen im Anpreßstab, zum anderen lose von Keramikhülsen ummantelt neben diesem Stab.

tierte Probe wurde dann in den Probenhalter zwischen zwei Keramikklötzchen eingebaut und durch Federkraft festgespannt. Als Referenzprobe diente ein weiteres Stück des beschichteten Substrates, das mit einem Platinblech locker umwickelt wurde, um evtl. elektrische Felder abzuschirmen und gleichzeitig noch Luft an die Probe zu lassen. Diese Probe wurde auf einer Keramikscheibe plaziert, die auf den Keramikklötzchen, mit denen die Probe für das Feldexperiment eingespannt wurde, lag. Neben der Referenzprobe wurde das Thermoelement (Typ „S“) positioniert (siehe Abbildung 3.1). Der Probenhalter wurde durch einen Schrittmotor in den vorgeheizten Ofen eingefahren. Mit einem Digitalmultimeter⁵ wurde über ein C-Programm⁶ die Thermospannung, die an der Probe angelegte Spannung, sowie die über einen mit der Probe in Reihe geschalteten Widerstand abfallende Spannung aufgenommen.

⁵Keithley 2700 *Keithley Instruments GmbH*, Landsberger Straße 65, D-82110 Germering

⁶von Dipl. Chem. Boris Mogwitz

3.3 Röntgenographische Charakterisierung

Im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ wurden nach der PLD die Orientierung der Kristallite in den abgeschiedenen Y_2O_3 -Filmen mit dem Röntgendiffraktometer charakterisiert. Es wurde ein Diffraktometer⁷ mit Bragg-Brentano-Geometrie, Graphitmonochromator und einer Kupferanode verwendet und der Winkelbereich von 20 bis 90° (2θ) untersucht. Die Diffraktometrie wurde an einer rotierenden Probe durchgeführt, um den Einfluss einer evtl. Texturierung des Dünnsfilms auf Grund des einkristallinen Substrates auszuschließen. Für eine volle Rotation benötigt die Probe zwei Sekunden. Entsprechend wurde die Messzeit gewählt. Die Diffraktogramme wurden in der Regel mit einer Schrittweite von 0,03° aufgenommen.

War die Kristallinität der Probe nicht zufriedenstellend, wurden die Proben an Raumluft bei 700 °C – 1000 °C getempert. Diese Proben wurden erneut charakterisiert, bevor sie geteilt und für das Experiment verwendet wurden. Nach dem Experiment wurde die Referenzprobe geröntgt. Die dem elektrischen Feld ausgesetzten Proben konnten nicht immer charakterisiert werden, da die Platinelektroden besonders bei längeren Reaktionszeiten mit der Probe versintert waren. Ein Ablösen der Platinelektroden war nicht immer möglich, und im Falle der Kathode auch nicht empfehlenswert, da die Produktschicht durch einen erhöhten Sauerstoffpartialdruck in den Phasengrenzen dazu neigte sich von der Substratoberfläche zu lösen, und mit dem Platinblech die gesamte Schicht abgelöst wurde. Besonders bei kurzen Reaktionszeiten war eine röntgenographische Charakterisierung jedoch möglich. Bei einigen Proben konnte auf Grund der sehr geringen Fläche (ca. 3 mm x 5 mm) nur ein sehr intensitätsschwaches und verrauschtes Diffraktogramm aufgenommen werden.

3.4 Präparation der Querschnitte

Jede Probe wurde nach dem Experiment mit einem Epoxidharzkleber⁸ mit einem MgO-Einkristallspaltstück beklebt. Der Kleber härtete in zwei Stunden bei 160 °C aus. Das so entstandene Sandwich wurde mit einer Diamantdrahtsäge senkrecht zur Klebfläche geschnitten. Eine Hälfte wurde mit Wachs mit der Schnittfläche nach oben auf einem Messingklötzchen befestigt, dieses in einen Halter zum Polieren eingelegt und festge-

⁷Siemens D 500, mit Probenrotation

⁸M-Bond 610, Vishay Measurements Group GmbH, Tatschenweg 1, D-74078 Heilbronn

schraubt. Dieser Halter besaß zwei Füße aus höhenverstellbaren Messingschrauben mit Plastikfüßen und an der Stelle des dritten Fusses befand sich die Probe. Die Füße wurden mit einer Wasserwaage so eingestellt, dass die verstellbaren Beine etwas kürzer als die Probe auf dem Messingklötzchen waren.

Zur Politur wurde eine Poliermaschine verwendet, auf deren Glasscheibe Polierfilme mittels Wasseradhäsion angebracht werden konnten. Die Polierfilme bestanden aus einem mit Diamant besetzten Plastikfilm^{9,10}. Die abschließende Politur wurde mit kolloidalem Silicium vorgenommen¹¹. Die so polierten Proben wurden mit Leitsilber auf einen Aluminiumprobenhalter für das Rasterelektronenmikroskop¹² (REM) aufgeklebt, und kontaktiert. Mit einem Sputtercoater¹³ wurde die Probe für 40 s in einem Argonplasma mit Pt besputtert. Für Untersuchungen mit dem EBSD-Detektor¹⁴ wurde die Probe statt mit Platin mit Kohlenstoff beschichtet. Dieser wurde durch einen hohen Strom thermisch verdampft.

3.5 Elektronenmikroskopische Charakterisierung

Für die elektronenmikroskopische Charakterisierung wurde ein hochauflösendes Elektronenmikroskop mit Feldemissionskathode verwendet¹². Die Werksangabe für das Auflösungsvermögen dieses Elektronenmikroskops beträgt ~ 2 nm. Die Feldemissionskathode hat den Vorteil einer besseren Fokussierung auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen.

Für die Bildgebung stehen ein Sekundärelektronendetektor (SE), ein am unteren Ende der Elektronenoptik eingebauter „in lens“-Detektor (SE-Inlens) sowie ein unter die Elektronenoptik einzufahrender Rückstreuelektronendetektor (BSE) bestehend aus 4 Segmenten zur Verfügung.

Zur Aufnahme der Bilder der Probenquerschnitte wurde in der Regel der Rückstreudetektor verwendet. Er liefert im Gegensatz zum in der Kammer befindlichen

⁹Ultra-Prep, Buehler GmbH, In der Steele 2, D-40599 Düsseldorf-Hassels. Die Körnung der Diamanten betrug 15, 9, 6, 3, 1 und 0,1 μm .

¹⁰Diamond lapping film, Paye Technologies, 1802 W. Grand Rd, Suit 102, Tucson, AZ 85745, USA. Körnung 30, 15, 9, 6, 3, 1, 0,5, 0,25 und 0,1 μm

¹¹Masterpolish, Buehler GmbH, In der Steele 2, D-40599 Düsseldorf-Hassels

¹²LEO Gemini 982, Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Königsallee 9-21, D-37081 Göttingen

¹³Scancoat, BOC EDWARDS GmbH, Ammerthalstrasse 36, D-85551 Kirchheim

¹⁴electron **b**ackscattering **d**iffraction-Detector

Sekundärelektronendetektor einen deutlich besseren Kontrast. Des Weiteren erlaubt der Rückstreudetektor bei guter Politur der Probe einzelne Körner einer Phase durch einen unterschiedlichen Channeling-Kontrast zu erkennen. Der Channeling-Kontrast wird auch Kristallorientierungskontrast genannt und beruht auf unterschiedlichen Raten für die Rückstreuung von Elektronen je nach Auftreffwinkel in Bezug auf die Gitterebenen des Kristallites [29]. Der Channeling-Kontrast wird nur in einer dünnen Schicht an der Oberfläche der Probe gebildet und kann daher nur bei sehr gut polierten Proben beobachtet werden. Alle Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen. Diese Beschleunigungsspannung wurde auch für die EDX-Untersuchungen verwendet.

3.5.1 EDX-Untersuchungen

Das Elektronenmikroskop ist mit einem EDX-System der Firma Oxford Instruments ausgerüstet. Die Energie der von der Probe in Folge des Elektronenbeschusses emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung wird durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Li-dotierten Siliciumkristall (pin-Diode) bestimmt. Die Software¹⁵ ordnet durch Vergleich mit Softwarestandards jeder von der Probe emittierten Energie die entsprechende Linie eines Elements zu. Anhand der Peaklagen des gemessenen Spektrums ist so eine Elementanalyse der Probe möglich. Aus der Höhe der Peaks ermittelt die Software ebenfalls durch einen Vergleich mit Standards die Menge des entsprechenden Elements und somit die quantitative Zusammensetzung der Probe. Als Fehlerquelle bzw. Unsicherheitsfaktor ist genau dieser Vergleich zu nennen. Jede Probe zeigt abhängig von ihrer röntgenographischen Dichte, Porosität und der Oberflächenrauigkeit eine möglicherweise wellenlängenabhängige Emissionscharakteristik. Ein Vergleich mit Standards wird also einen umso größeren Fehler aufweisen, je mehr die reale Probe von diesem Standard abweicht.

3.5.2 EBSD-Untersuchungen

Die Rückstreuelektronenbeugung (EBSD) liefert Informationen über die Orientierung von Kristallen. Sie ist eine sehr oberflächensensitive Untersuchungsmethode.

Das EBSD-System¹⁶ besteht aus einem Phosphorschirm, dessen Rückseite von einer

¹⁵INCA 4.01; *Oxford instruments*, The Microanalysis Suite – Issue 12B

¹⁶EDAX, TSL, AMETEK

Kamera abgebildet wird und einem PC, mit dem die gewonnenen Daten ausgewertet werden.

Für das System $Y_2O_3-Al_2O_3$ konnten EBSD-Untersuchungen durchgeführt werden. Die Proben müssen hierzu sehr gut poliert und nach der Politur angeätzt werden, um die obersten Schichten, die durch das mechanische Polieren deformiert wurden, zu entfernen. Die Probe wird unter einem hohen Winkel (hier 70°) mit Elektronen beschossen (Beschleunigungsspannung 20 kV). Die in der Probe eingetretenen und zurückgestreuten Elektronen (bis in eine Tiefe von ca. 20 nm) werden von der Stelle des Eindringes ausgehend an den Gitterebenen gebeugt. Erfüllen diese Elektronen die Braggbedingung, so entstehen auf Grund der Beschleunigungsspannung von 20 kV Kegel mit einem sehr großen Apexwinkel, die sogenannten Kosselkegel. Der Schnitt dieser Kegel auf dem Phosphorschirm ergibt Bänder, die Kikuchi-Linien genannt werden. Auch wenn diese Linien als Geraden erscheinen, sind sie doch Hyperbeln. Aus den Schnittpunkten der Kikuchi-Linien kann die kristallographische Orientierung des untersuchten Material im vom Elektronenstrahl getroffenen Punkt bestimmt werden. Diese Bestimmung wird von der Software des Detektorsystems vorgenommen.

Die Zeit, die für die Analyse eines vom Elektronenstrahl getroffenen Punktes benötigt wird, bestimmt sich aus der Belichtungsdauer des Punktes und der Zeit, die für die Indizierung der erhaltenen Kikuchi-Linien benötigt werden. Zu Beginn muss die von der Probe abhängige Belichtungszeit eingestellt werden. Dies geschieht manuell und zwar der Art, dass bei schnellem Scan der Phosphorschirm gleichmäßig hell erscheint. Es dürfen allerdings keine Linien zu sehen sein. Daraufhin wird diese Intensität von der Software von jedem späteren Bild als Hintergrund abgezogen. Wird nun der Elektronenstrahl auf einen Punkt gestellt und dort werden Kikuchi-Linien emittiert, so transformiert die Detektorsoftware dieses Bild in den Houghraum¹⁷. In der transformierten Darstellung erscheinen Linien als Punkte. Mit einer Punktidentifikation im Houghraum werden Linien im Realraum identifiziert. Aus der Anzahl, der sich in einem Punkt des realen

¹⁷Eine Linie im Bild wird durch ihren Abstand zum Ursprung (ρ) und ihrem Winkel (Θ) zwischen der Normalen und der x -Achse dargestellt: $\rho = x \cos \Theta + y \sin \Theta$

Somit entspricht jeder Punkt des Houghraums genau einer Geraden im realen Raum. Jeder Punkt des realen Bildes ergibt, da beliebig viele Geraden durch diesen Punkt verlaufen können, eine Sinuskurve im Houghraum. Dieser Sinuskurve im Houghraum wird der Helligkeitswert des Punktes des realen Bildes zugeordnet. Nun wird diese Zuordnung für jeden Punkt gemacht, und die Helligkeitswerte im Houghraum addiert. Es entstehen so Punkte besonderer Helligkeit, die genau einer Geraden im realen Raum entsprechen.

Bildes schneidenden Linien, ergibt sich die Symmetrie des erzeugenden Gitters. Aus der Intensität und der Breite der einzelnen Linien kann auf den Strukturfaktor geschlossen werden. In der tatsächlichen Messung wird umgekehrt verfahren. Durch die Vorgabe einiger Phasen berechnet die Software zu erwartende Beugungsbilder (Kikuchi-Linien). Diese werden mit den aus der Messung bestimmten Mustern verglichen und somit eine Phasenzuordnung und die vorliegende Orientierung bestimmt (Für eine detaillierte Beschreibung siehe auch [30]).

Die Scanzeit verlängert sich, je mehr Phasen als mögliche Kikuchi-Erzeugende in Betracht gezogen werden müssen. Die Lage der Kikuchi-Linien ergibt sich aus der Symmetrie der untersuchten Phasen. Im vorliegenden System müssen auf Grund der großen Ähnlichkeit der Kikuchi-Pattern der YAG-, der YAP- und der Y_2O_3 -Phase bei den Scans mehr Linien als bei einfacheren Systemen zur Identifikation herangezogen werden. Jede zusätzliche Linie benötigt mehr Bearbeitungszeit, was bei der großen Anzahl Datenpunkte eine signifikante Verlängerung der Scanzeit bedeutet. Ein vollständiger, hochauflösender Scan besteht aus mehr als 200000 Scanpunkten.

In einem nachgelagerten Schritt werden die aufgenommenen Daten von einer anderen Software¹⁸ bearbeitet. So werden mehrere Messpunkte mit gleicher Orientierung als ein Korn interpretiert. Die Analysesoftware verfügt über die Möglichkeit, Symmetrien der untersuchten Materialien zu berücksichtigen. Nach Eingabe der vorliegenden kubischen Symmetrie berücksichtigt die Software diese und fasst beispielsweise (110)- und (011)-Orientierung zusammen. Ehemals als zwei ineinander geschachtelte Körner dargestellte Bereiche eines Korns werden von der Software durch die Berücksichtigung der Symmetrie als ein Korn identifiziert. Die Software verfügt über weitere Parameter zur Überarbeitung der Rohdaten, wie die Verbesserung der Zuordnung der Phasengrenzscanpunkte zu benachbarten Körnern. Scanpunkte, die auf Korn- oder Phasengrenzen liegen, emittieren entweder keine oder überlagerte Kikuchi-Linien. Auf dem Schirm werden entsprechend keine oder überlagerte Kikuchi-Linien dargestellt. Eine richtige Indizierung dieses Punktes durch die Detektorsoftware ist sehr unwahrscheinlich. Durch den Vergleich mit benachbarten Punkten erkennt die Analysesoftware diese Punkte und passt ihre Orientierung einem Nachbarkorn an.

Eine weitere Bearbeitungsmöglichkeit der Analysesoftware ist die Drehung des Koordinatensystems. Da die untersuchte Probe einen Querschnitt darstellt, muss für einen

¹⁸OIM Analysis Version 4.51, EDAX, TSL, AMETEK

Vergleich mit XRD-Daten die Orientierung der gesamten Probe noch entsprechend korrigiert werden. Dazu wird mit Hilfe der Software eine Drehung um ca. 90° durchgeführt. Der exakte Drehwinkel ergibt sich aus der Orientierung des Substrates, das (0001) orientiert ist. Durch die Politur ist es möglich, dass die Rotation des Koordinatensystems nicht exakt 90° beträgt. Über die azimutale Drehung der Probe kann keine Aussage gemacht werden. Ausschließlich Aussagen über die Relationen der Orientierungen der verschiedenen Körner sind möglich. Es ist schwierig bis unmöglich, manche der Produktphasen richtig zuzuordnen, da die Lagen der Kikuchilinien im untersuchten System sehr ähnlich sind. Erschwerend kommt hinzu, dass die Proben mechanisch poliert und mit Graphit überzogen wurden. So sind die entstandenen Muster nicht so klar und intensiv wie bei metallischen Proben, die durch Ätzen eine gute Oberflächenstruktur erhalten. Durch diese unklarerer Muster wird die Indizierung durch die Detektorsoftware nicht so sicher durchgeführt wie bei optimalen Proben. Es kommt in Folge dieser Problematik zu Fehlindizierungen, besonders wenn die Kikuchi-Muster nicht eindeutig sind, also zum Beispiel an verkratzten Stellen und Korn- bzw. Phasengrenzen.

3.6 Herstellung der verschiedenen Reaktionssysteme und die untersuchten Polungen

Auf der Suche nach einem geeigneten System für die Untersuchungen wurden Experimente an viele verschiedene Systeme durchgeführt. Dazu wurde auf ein meist oxidisches Material ein weiteres Oxid per PLD aufgebracht. Die dazu verwendeten Parameter sind in der folgenden Tabelle zu finden.

Tabelle 3.1: Experimentelle Parameter der untersuchten Systeme

Substrat	Deck- schicht	Substrat- tempera- tur [°C]	Abstand zum Tar- get [cm]	Hinter- grundgas [mbar]	Puls- energie [mJ]	Pulsrate [Hz]	Wachstumsrate
MgO ^b	In ₂ O ₃ ^a	500	4 cm	2 · 10 ⁻² O ₂	200	10	1 μm/h
	In ₂ O ₃ ^a	500	4 cm	2 · 10 ⁻² O ₂	200	10	1 μm/h
	MgO ^a		4 cm		300	10	≤ 0,5 μm/h
YSZ ^b	LMO ^c	700	4 cm	2 · 10 ⁻² O ₂	200	10	1 μm/h
SiO ₂ ^d	In ₂ O ₃ ^a	500	4 cm	2 · 10 ⁻² O ₂	200	10	1 μm/h
	Ga ₂ O ₃ ^a	700	4 cm	4 · 10 ⁻² O ₂	200	10	1 μm/h
	Y ₂ O ₃ ^a	700	4 cm	4 · 10 ⁻² O ₂	200	10	1 μm/h
Si ^a	Y ₂ O ₃ ^a	900	4 cm	9 · 10 ⁻² O ₂	200	10	1 μm/h
Al ₂ O ₃ ^{b e}	Y ₂ O ₃ ^a	700 – 900	4 cm	9 · 10 ⁻² O ₂	200 – 250	10	1 μm/h – 2 μm/h

^aChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, D76204 Karlsruhe

^bTBL-Kelpin, Lehninger Str. 10–12, D-65242 Neuhausen

^cper Pecchiniverfahren aus Nitraten (ChemPur) hergestellt

^dAT-Schwinger der Firma Quarz Technik, Alte Darscheider Str. 15, 54550 Daun

^eCrysTec GmbH, Köpenicker Str. 325, D-12555 Berlin

4 Experimentelle Beobachtungen

Das folgende Kapitel ist in zwei große Abschnitte gegliedert. Der erste beschreibt, unterteilt nach den einzelnen Systemen, welche Reaktionen zu erwarten sind und bei welchen experimentellen Parametern die Versuche durchgeführt wurden. Ebenso werden gemachte Beobachtungen und Probleme während der Versuchsdurchführung beschrieben. Im zweiten Abschnitt folgen – ebenfalls nach Systemen unterteilt – die mit Hilfe der Elektronenmikroskopie gemachten morphologischen Beobachtungen der Reaktionssysteme.

4.1 Reaktionsprotokolle

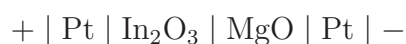
Alle Experimente im äußeren angelegten elektrischen Feld wurden potentiostatisch durchgeführt. Die Spannung wurde bei guten elektrischen oder ionischen Leitern im Bereich 1 V – 10 V, bei schlechten Leitern höher im Bereich 100 V – 350 V gewählt. Die Spannung wurde bereits bei Raumtemperatur angelegt, und die Probe dann auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Dies hatte den Vorteil, dass die einsetzende Festkörperreaktion sofort unter der zusätzlichen elektrischen Triebkraft ablief.

4.1.1 Das System MgO/In₂O₃

Im System MgO/In₂O₃ bildet sich als Produktphase ein Spinell MgIn₂O₄.



Nachdem bereits Referenzexperimente und solche mit der Kathode auf der Seite des dreiwertigen Oxids gemacht worden waren [19], sollte nun die andere Polung untersucht werden:



Die Experimente im elektrischen Feld wurden bei einer Temperatur von 1320 °C durchgeführt. An die Proben von ca. 1 mm Dicke wurde eine Spannung von $U = 100$ V angelegt. Über einen in Reihe zur Probe geschalteten Widerstand von $R = 19,2$ k Ω wurde der Spannungsabfall aufgezeichnet und der durch die Probe fließenden Strom berechnet, er betrug ca. $I = 1,6$ mA.

Nach der Reaktion mit anodischer Polarisation war die Probe in zwei Teile zerfallen. Die Schicht hatte sich vom Substrat gelöst. Daraufhin wurden Proben mit einer auf dem Indiumoxid befindlichen Deckschicht aus Magnesiumoxid verwendet. Diese Proben haben das Experiment überdauert und konnten präpariert werden.

4.1.2 Lanthanmanganat auf Yttrium(III)–oxid stabilisiertem Zirkon(IV)–oxid

Im System Yttrium(III)–oxid stabilisiertes Zirkonium(IV)–oxid (YSZ) und Lanthanmanganat (LMO) wird eine Produktphase vom Pyrochlortyp gebildet.



Die beiden ebenfalls in den Ausgangsoxiden vorkommenden Metalle Mangan und Yttrium sind an der Bildung der Produktphase nicht beteiligt. Durch die Bildung des Lanthanzirkonats werden die Ausgangsoxide von den beiden produktbildenden Kationen abgereichert.

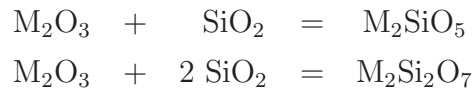
Es wurden Experimente mit beiden Polungen durchgeführt.



Als Reaktionsparameter wurden eine Temperatur von 1220 °C und eine angelegte Spannung von $U = 1,6$ V gewählt. Über einen in Reihe geschalteten Widerstand von $R = 75$ Ω wurde der Spannungsabfall über die Probe von ca. 3 mm auf 5 mm und 1 mm Dicke gemessen und so der fließende Strom bestimmt. Dieser betrug ca. $I = 70$ mA.

4.1.3 Indium(III)–oxid, Gallium(III)–oxid und Yttrium(III)–oxid auf Silicium(IV)–oxid

Die Systeme aus dreiwertigen Oxiden M_2O_3 auf SiO_2 bilden die folgenden Produktphasen:



Im Einzelnen wurden bei den jeweiligen dreiwertigen Oxiden die folgenden Polungen und experimentellen Bedingungen gewählt:

In₂O₃ – SiO₂

Es wurden drei Experimente ohne äußere angelegte Spannung und ein Experiment mit der folgenden Polung durchgeführt.



Als Parameter für die Reaktion von In₂O₃ mit SiO₂ wurden 1200 °C und eine angelegte Spannung von $U = 100 \text{ V}$ gewählt. Durch die Probenquerschnittsfläche von ca. 13 mm² floss ein Strom von $I = 0,5 \text{ mA}$.

Die mit den Phasenumwandlungen des Substrates verbundenen Volumenänderungen haben die Probe meist gesprengt. Während die Phasenumwandlung von α -Quarz zu β -Quarz ($\vartheta = 573 \text{ °C}$) nur mit einer Volumenzunahme von 4,5 % verbunden ist, ist die Umwandlung vom β -Quarz zum β -Tridymit ($\vartheta = 867 \text{ °C}$) mit einer Volumenzunahme von 15,6 % verbunden. Die Umwandlung von β -Quarz in β -Tridymit geht allerdings nicht instantan von statten, sondern benötigt eine gewisse temperaturabhängige Zeit. War die Reaktionszeit kurz genug, so war die Probe nur gerissen oder in wenige Teile zerfallen. Eine Präparation eines Querschnittes mancher Proben war daher noch möglich (vgl. Abb. 4.4).

Ga₂O₃ – SiO₂

Das Experiment mit angelegter äußerer Spannung wurde mit der folgenden Polung durchgeführt.



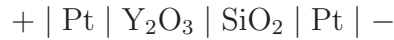
Als Parameter für die Reaktion von Ga₂O₃ mit SiO₂ wurden $\vartheta = 840 \text{ °C}$ und $U = 100 \text{ V}$ gewählt. Es wurde ein Stromfluss von $I = 12 \text{ }\mu\text{A}$ durch die Querschnittsfläche von ca. 13 mm² gemessen.

$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Es wurden beide Polungen untersucht. Sowohl die Kathode am dreiwertigen Oxid:



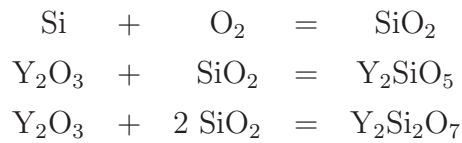
als auch die Anode am dreiwertigen Oxid:



Bei einer Reaktionszeit von 2 Stunden bis 24 Stunden bei $\vartheta = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde an das Schichtsystem aus Y_2O_3 und SiO_2 eine Spannung von $U = 100 \text{ V}$ angelegt. Bei dieser Reaktionstemperatur wurde ein Stromfluss von $I = 2,5 \text{ }\mu\text{A}$ durch die Querschnittsfläche von ca. 13 mm^2 gemessen.

4.1.4 Yttrium(III)-oxid auf Silicium

In einem Schichtsystem aus Yttrium(III)-oxid und Silicium bilden sich die folgenden Produktphasen:



Es wurde der folgende Aufbau gewählt:



Das Experiment wurde bei einer Temperatur von $\vartheta = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die angelegte Spannung betrug $U = 2 \text{ V} - 10 \text{ V}$. Da die Probe anfangs noch sehr gut leitfähig war, und sich erst mit wachsender Dicke der isolierenden SiO_2 -Schicht der Widerstand erhöhte, musste anfangs mit sehr geringer und später mit größerer Spannung gearbeitet werden.

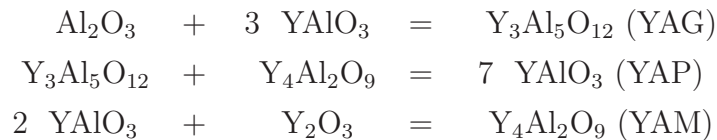
Da als Elektrodenmaterial Platin verwendet wurde und Platin und Silicium ein Eutektikum bilden, musste ein Sandwichaufbau genutzt werden, bei dem die Elektroden nur mit den Y_2O_3 -Schichten in Kontakt sind, damit sich kein Pt/Si-Eutektikum bildete. Die dem Feld ausgesetzte Probe hatte eine Dicke von $1,25 \text{ mm}$ und eine Fläche von $4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$. Der fließende Strom schwankte stark und betrug maximal $I = 350 \text{ }\mu\text{A}$.

An der Kathode wurde die Produktschicht durch den sich ausbildenden Sauerstoffpartialdruck abgesprengt. Es kam vor, dass durch kleine Risse in der Oxidschicht ein

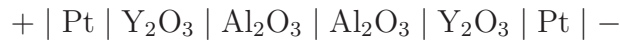
Pt/Si-Eutektikum gebildet wurde, und sich damit die gesamte Probe in eine eutektische Schmelze umwandelte und die Probe so zerstört wurde.

4.1.5 Das System Yttrium(III)-oxid und Aluminium(III)-oxid

Im System Yttrium(III)-oxid und Aluminium(III)-oxid bilden sich drei Produktphasen (vgl. Abb. 2.3).



Es wurde folgender Aufbau für die Experimente im elektrischen Feld gewählt:



Auch hier wurde eine Spannung von $U = 100 \text{ V}$ verwendet. Als sich kein deutlicher Einfluss des elektrischen Feldes zeigte, wurde die Spannung erhöht. Es wurden Experimente mit einer angelegten Spannung von $U = 100 \text{ V}$, $U = 200 \text{ V}$ und $U = 350 \text{ V}$ durchgeführt. Die Beschreibung der Versuchsdurchführung soll exemplarisch für $U = 350 \text{ V}$ erfolgen.

Während der Versuchsdurchführung wurde die an der Probe anliegende Spannung konstant gehalten. Zu Beginn des Experiments, während der Aufheizphase, wenn die Ionenleitung in der Probe einsetzte, musste die anliegende Spannung stetig nachgeregelt werden (ca. 30 Minuten nach Einsetzen der Ionenleitung). Da für die verwendete angelegte Spannung von 350 V kein Potentiostat verfügbar war, wurde dies von Hand durchgeführt. Da der Widerstand der Probe mit laufender Reaktionszeit abnimmt, mussten immer wieder minimale Anpassungen (anfangs ca. 3 V/h , später bleibt die Spannung konstant) der angelegten Spannung durchgeführt werden. Besonders bei längeren Versuchszeiten konnte das nicht immer gewährleistet werden. Die Spannung lag allerdings nie länger um mehr als 10% , im Allgemeinen nur 1% vom Sollwert entfernt. Die Probe wurde aufgeheizt, in dem sie langsam in den heißen Ofen eingebracht wurde. Auf eine Temperatur von $\vartheta = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde mit einer Rate von ca. $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ geheizt. Von dieser Temperatur wurde auf die Reaktionstemperatur mit einer Rampe von ca. $30 \text{ }^\circ\text{C/min}$ geheizt.

Da bei der untersuchten Temperatur von $\vartheta = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ auch der Probenhalter eine nicht mehr zu vernachlässigende elektrische Leitfähigkeit besitzt (beginnend bei $\vartheta = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$),

liegt auch ein Teil der an die Probe angelegten Spannung am verwendeten Thermoelement an. Um einen Strom über das Thermoelement zu verhindern, wurde ab einer Temperatur von ca. 1350 °C das Thermoelement nur mit dem Messgerät verbunden, wenn die Spannung kurz unterbrochen worden war. Diese abwechselnde Messung von Spannung und Temperatur stellte sicher, dass die Messung der beiden Größen nicht von der jeweils anderen Messleitung verfälscht wurde. Nachdem das Thermoelement wieder vom Messgerät getrennt war, wurde die Spannung wieder angelegt. Das Messgerät zeigte dann eine etwas kleinere anliegende Spannung an, was ein Zeichen für das Polarisieren der Probe ist. Dieser kleine Spannungsabfall wurde ausgeglichen und bildete sich innerhalb von maximal 15 Minuten zurück. Die Temperatur wurde über die gesamte Reaktionszeit regelmäßig bestimmt. Der durch das Programm aufgezeichnete Stromverlauf zeigt immer dann, wenn die Temperatur bestimmt wurde, eine kurze Erhöhung, die sich exponentiell abbaute, blieb aber in der übrigen Zeit konstant bei $I = 2,5 \text{ mA} - 3 \text{ mA}$. Aus der Proben dimensionierung (3,3 mm x 5 mm x 1 mm) und der etwas geringeren Kontaktfläche der Elektroden (2,5 mm x 4 mm) ergibt sich eine Feldstärke von 350 kV/m und eine Stromdichte von $250 \text{ A/m}^2 - 300 \text{ A/m}^2$.

Die mit dem Computer aufgenommenen Daten erlaubten eine präzise Bestimmung der Reaktionszeit sowie der Reaktionstemperatur. Der Endpunkt des Reaktionsintervalls wurde bestimmt durch das Abfallen des Stromes, wenn die Temperatur sank. Der kurz vor dem Ende des Experimentes gemessene Stromwert (Reaktionsstrom) wurde auf der ansteigenden Flanke der Stromkurve bestimmt, und als Startpunkt für das Reaktionsintervall verwendet. Die zwischen diesen beiden Punkten vergangene Zeit ist die Reaktionszeit. Als Fehler dieser Reaktionszeit wird die Hälfte der Summe aus der Zeit, die vergeht, bis der Strom von 10 % des Reaktionsstromes auf den Reaktionsstrom gestiegen ist, sowie der Zeit, bis der Strom vom Reaktionsstrom auf 10 % abgefallen ist, verwendet (vgl. Abb. 4.1).

4.2 Morphologische Beobachtungen

Die Querschnitte der Proben der verschiedenen Systeme wurden mit dem hochauflösenden Elektronenmikroskop (REM) untersucht. Im Folgenden werden nur die morphologischen Beobachtungen in den Systemen MgO/In₂O₃ und Al₂O₃/Y₂O₃ im Detail beschrieben; für die anderen untersuchten Systeme werden die Gründe angegeben, warum diese Systeme nicht weitergehend untersucht wurden.

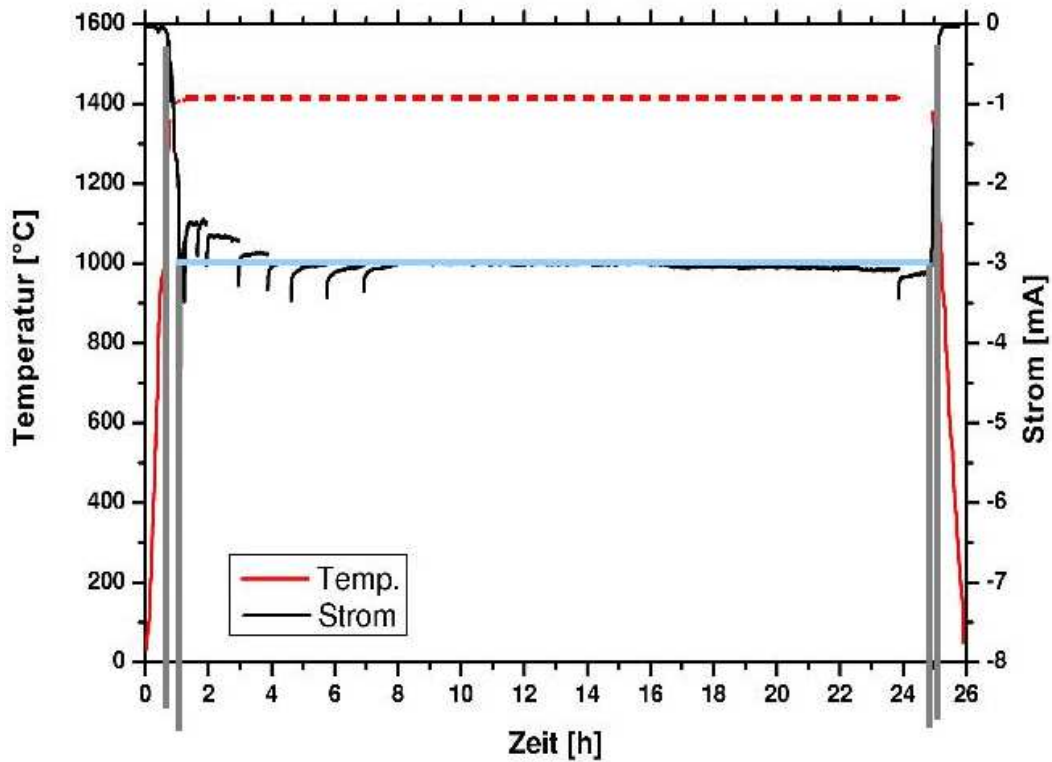


Abbildung 4.1: Darstellung der mit dem PC aufgezeichneten Strom und Temperaturwerte am Beispiel eines Versuchs im System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ab einer Temperatur von ca. $\vartheta = 1350\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Al_2O_3 leitend, so dass über das Thermoelement ein Teil der an die Probe angelegte Spannung abfällt und somit die Bestimmung der Temperatur nur dann möglich ist, wenn die angelegte Spannung ausgeschaltet wird. Die eingezeichneten senkrechten grauen Linien markieren das Zeitintervall des Reaktionsbeginns und -endes (inklusive Fehlerintervall), die durchschnittliche Stromstärke (blau), sowie die gemessene Temperatur (rot).

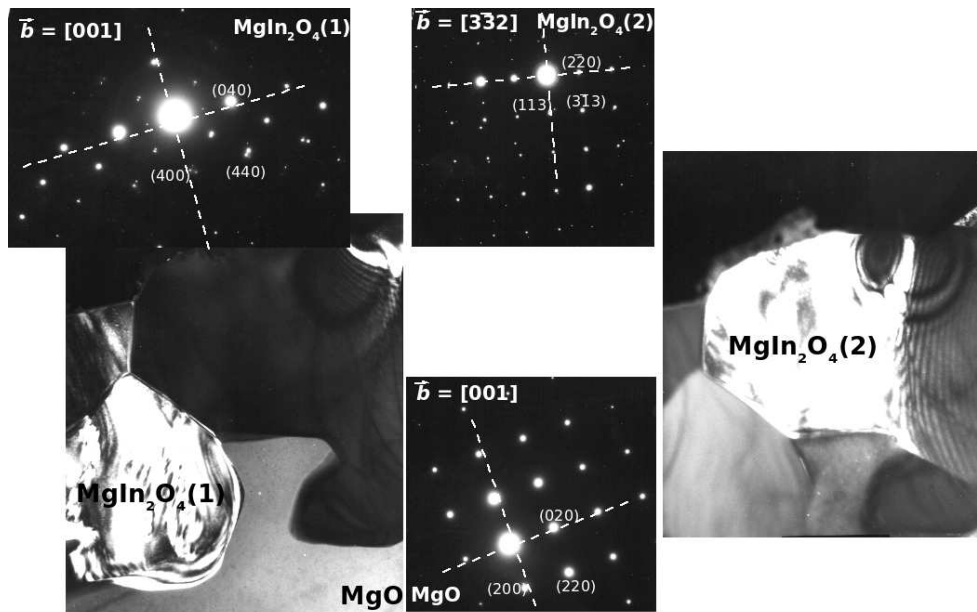


Abbildung 4.2: Auf den TEM-Bildern ist eine pilzförmige Einwachsung von MgO in den MgIn_2O_3 -Spinell zu sehen. Aus den Beugungsbildern ist die verschiedene kristallographische Orientierung der Spinellkörner zu erkennen. Zwischen den Körnern mit der Orientierung $[001]$ und $[3\bar{3}2]$ liegt eine Großwinkelkorngrenze vor. Jede Durchwachsung ist mit einer Großwinkelkorngrenze verbunden.

4.2.1 Das System $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$

An diesem System wurden vor dieser Arbeit bereits Untersuchungen bei kathodischer Polarisation (Kathode am dreiwertigen Oxid) durchgeführt. Die unter Einfluss des elektrischen Feldes gebildete Spinellschicht war dicker als die nur durch die chemische Triebkraft gewachsene Spinellschicht. Morphologisch interessant war, dass es unter dem Einfluss des elektrischen Feldes lokal zur Rückbildung der Spinellphase kam. Das sich neu bildende Substrat wuchs in Form von pilzartigen Strukturen durch die Produktphase hindurch. In Aufnahmen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), die in der Arbeitsgruppe von Herrn D. Hesse am MPI für Mikrostrukturphysik gemacht wurden, kann man diese Durchwachsungen und die kristallographische Orientierung der verschiedenen Körner aus den dazugehörigen SAED-Aufnahmen erkennen (vgl. Abb. 4.2).

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Reaktion unter dem Einfluss der anodischen Polarisation (Anode am In_2O_3) untersucht werden. Es konnten nur Querschnitte von Proben

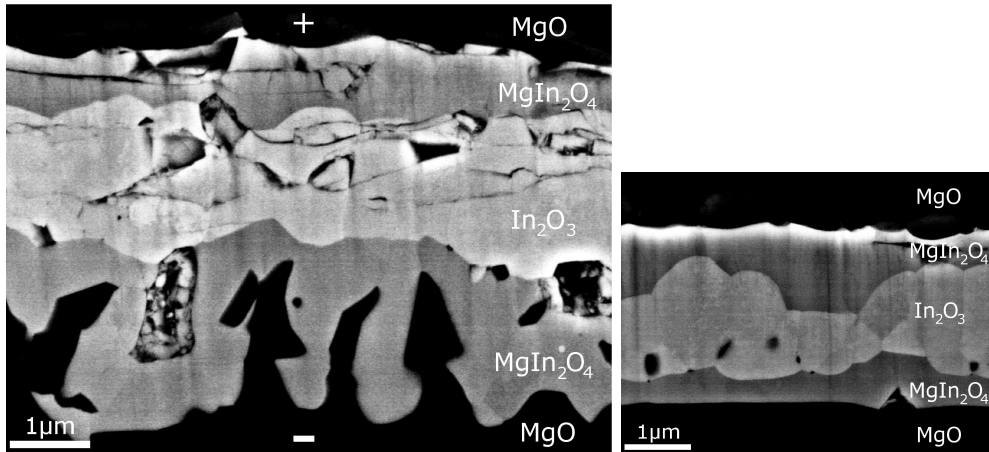


Abbildung 4.3: Die Bildung von MgIn_2O_3 -Spinell im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ im elektrischen Feld (links) und ohne äußeres elektrisches Feld (rechts). Im Fall der Reaktion im elektrischen Feld ist zu erkennen, dass die Produktphase unten (kathodische Seite) deutlich unregelmäßiger ist als auf der anodischen Seite. Diese ist sogar ebener als die Spinellschicht im feldfreien Referenzexperiment.

präpariert werden, die mit einer Deckschicht aus MgO versehen waren. Experimente ohne diese Deckschicht wurden durch den sich während der Reaktion aufbauenden Sauerstoffpartialdruck auseinandergesprengt.

Auf den REM-Bildern zeigt sich, dass die MgO -Schicht nur sehr dünn war, was durch eine sehr geringe Ablationsrate zu erklären ist. Dadurch war es nicht möglich längere Reaktionszeiten zu untersuchen, da diese Deckschicht sehr schnell aufgebraucht wurde. In den wenigen Versuchen, die unternommen wurden, zeigte sich, dass die der Kathode zugewandte Phasengrenze $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{MgO}_4$ unebener ist als die Phasengrenze, die der Anode zugewandt war. Die keilförmigen Durchwachsungen, die für die kathodische Polarisation gefunden wurden, sind auf der Anodenseite nicht zu beobachten. Auch im Vergleich zum Experiment ohne äußeres elektrisches Feld ist die Produktphase an der Anode deutlich ebener (vgl. Abb.4.3). Auffällig im Referenzexperiment ist, dass die Spinellschicht, die durch das Substrat gebildet wird, eine gleichmäßigere Dicke aufweist als diejenige, die aus der per PLD deponierten MgO -Schicht entsteht.

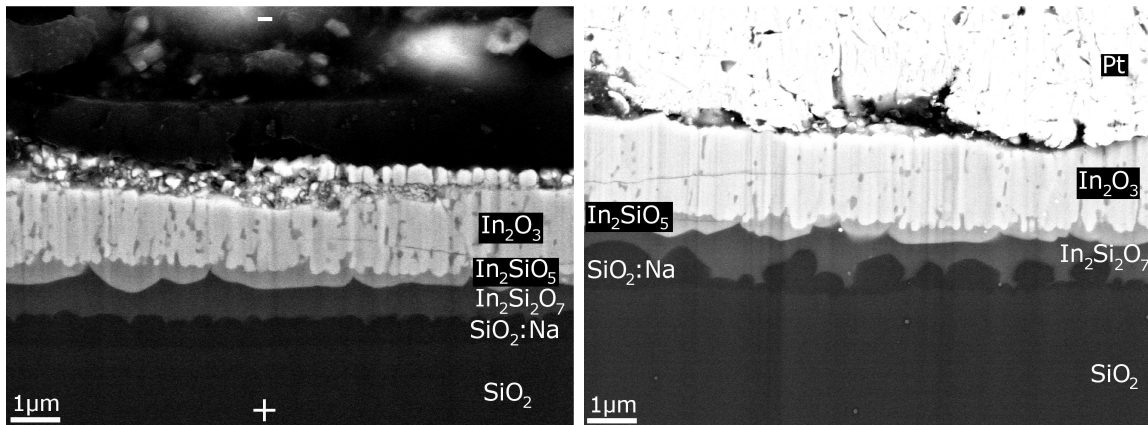


Abbildung 4.4: Querschnitte durch eine Probe des Systems In_2O_3 auf SiO_2 nach einer Stunde bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer angelegten Spannung von 100 V (Im rechten Bild ist noch das auf die In_2O_3 -Schicht aufgebrachte Platin zu erkennen). Deutlich ist ein Unterschied zwischen den beiden untersuchten Positionen einer Probe in der Morphologie der Phasengrenze $\text{SiO}_2:\text{Na}/\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zu erkennen.

4.2.2 In_2O_3 , Ga_2O_3 und Y_2O_3 auf SiO_2

In_2O_3 auf SiO_2

Es sind neben der In_2O_3 -Schicht, die nicht reagiert hat, drei weitere Schichten zu erkennen. Die EDX-Untersuchung zeigt, dass die auf das Substrat folgende Produktschicht etwa 3 % Natrium enthält. Die dem Indiumoxid am nächsten liegende Schicht enthält etwa doppelt so viel Indium wie Silicium (wahrscheinlich In_2SiO_5), die nächste enthält Indium und Silicium zu gleichen Teilen (vermutlich $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), und darunter liegt eine Schicht natriumhaltiges Siliciumoxid (vgl. Abb. 4.4). Die Schicht natriumhaltigen Siliciumoxids hat in allen untersuchten Fällen ungefähr die gleiche Dicke. Die Phasengrenze $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{SiO}_5$ ist deutlich gewellt in Folge der körnigen Struktur der In_2O_3 -Schicht. Die Auflösung des In_2O_3 scheint besonders an den Korngrenzen beschleunigt abzulaufen. Manche Körner im Volumen der In_2O_3 -Schicht weisen den gleichen Helligkeitswert wie die In_2SiO_5 -Schicht auf. Die Phasengrenze $\text{In}_2\text{SiO}_5/\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zeigt dagegen eine deutlich geringere Welligkeit. In der In_2SiO_5 -Schicht sind zwar einzelne Korngrenzen erkennbar, an denen die Schicht eingeschnürt erscheint, allerdings sind die Körner zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $4\text{ }\mu\text{m}$ breit, so dass sich ein gleichmäßigeres Bild dieser Phasengrenze ergibt. Die $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Schicht ist je nach untersuchter Stelle des Querschnittes von gleichmäßiger

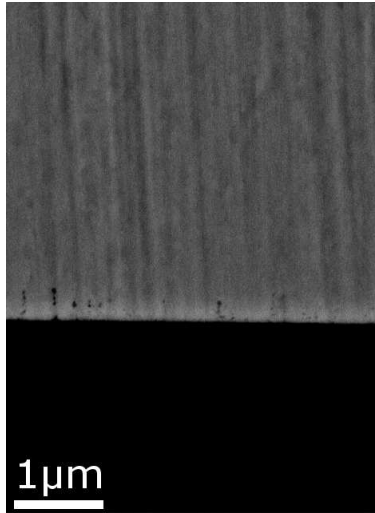


Abbildung 4.5: Querschnitt einer Ga_2O_3 -Schicht auf SiO_2 nach 1 Stunde bei $\vartheta = 840^\circ\text{C}$.
Es ist keine Produktschicht zu erkennen.

Dicke, oder sehr unterschiedlich dick (mehrere $10\ \mu\text{m}$ vgl. Abb.4.4). Die Phasengrenze $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2:\text{Na}$ ist demzufolge ebenfalls eben oder morphologisch stark gewellt. Entsprechend ist die sich daran anschließende Schicht aus natriumhaltigem Siliciumoxid je nach untersuchter Stelle des Querschnittes entweder gleichmäßig dick oder weist eine stark schwankende Schichtdicke auf. Die Phasengrenze $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2:\text{Na}$ ist in jedem Fall sehr eben.

Ein Vergleich der Morphologie des Experimentes mit elektrischem Feld mit dem Referenzexperiment ist nicht möglich, da nur Experimente mit angelegtem Feld durchgeführt wurden, da es sich bei den gemachten Versuchen um erste Versuche zur Eignung des Systems handelte.

Der Versuch, die Reaktion unterhalb der Umwandlungstemperatur des β -Quarzes zum β -Tridymit (872°C) durchzuführen, scheiterte an der zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit.

Ga_2O_3 auf SiO_2

Der Versuch, Ga_2O_3 mit SiO_2 unterhalb der Umwandlungstemperatur des Quarzes reagieren zu lassen scheiterte, da sich keine Produktphase bildete (vgl. Abb. 4.5).

Y_2O_3 auf SiO_2

Auch hier war eine Reaktion unterhalb von $\vartheta = 867^\circ\text{C}$ nicht zu beobachten. Durch das angelegte elektrische Feld bildete sich eine Schicht unregelmäßiger Dicke im SiO_2 , die ca.



Abbildung 4.6: Querschnitt einer Y_2O_3 -Schicht auf SiO_2 nach 50 Stunden bei $\vartheta = 840\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer angelegten Spannung von 100 V. Die Kathode liegt an der Y_2O_3 -Schicht an. Die Y_2O_3 -Schicht ist überbelichtet, da der Kontrast zwischen der natriumhaltigen Schicht SiO_2 und dem undotierten SiO_2 nicht sehr groß ist.

3% Natrium enthielt. Die Ausbildung weiterer Produktphasen konnte nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 4.6).

4.2.3 Y_2O_3 auf Si

Während der Reaktion zwischen Y_2O_3 und SiO_2 kam es durch die gleichzeitige Oxidation des Siliciumsubstrates zu verstärkter Porenbildung (vgl. Abb.4.7).

Die sich bildenden Produktphasen waren sehr dünn ($\leq 1\mu\text{m}$). Die EDX-Untersuchung zeigte Y_2O_3 auf einer Schicht, die Yttrium und Silicium im fast gleichen Verhältnis enthält. Unterhalb dieser Schicht ist eine sehr dünne, teils unterbrochene Schicht zu sehen, die im Rückstreuelektronen-Detektor (BSE) etwas dunkler als die darüber liegende Schicht erscheint. Die Zusammensetzung dieser Schicht konnte mittels EDX leider nicht untersucht werden, da das Interaktionsvolumen der Röntgenstrahlung mit der Probe zu groß für die zu untersuchende Fläche ist. Mit diesen Einschränkungen lässt sich die folgende Schichtfolge annehmen: Y_2O_3 , Y_2SiO_5 , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2 auf dem Siliciumsubstrat. Die Morphologie der Schichten unterscheidet sich zwischen Anode, Kathode und Referenz stark. In allen Fällen sind aber Poren an der Phasengrenze $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{SiO}_5$ vorhanden. Im Referenzexperiment sind zusätzlich an der Phasengrenze $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Poren aufgetreten. Die Grenzfläche SiO_2/Si ist in allen Fällen sehr eben. Die Phasengren-

zen sind im Referenzexperiment relativ eben und weisen nur wenige Unregelmäßigkeiten auf. Die Dicke der Produktphasen ist sehr einheitlich. An der Kathode ist die Dicke der $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Schicht gegenüber dem Referenzexperiment deutlich herabgesetzt bis unter die Nachweisgrenze. Die Y_2SiO_5 -Schicht ist von vergleichbarer Dicke, wie im Referenzexperiment und die Dicke der Siliciumoxidschicht ist minimal größer. An der Anode ist die Unterscheidung der Produktphasen nicht eindeutig möglich. Der Kontrast zwischen $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ist nicht sehr stark ausgeprägt. Die untere Phasengrenze zwischen Produktphase und Siliciumoxid ist deutlich stärker gewellt, als das bei den anderen beiden Experimenten der Fall ist. Die Produktphasen scheinen in das Siliciumoxid hineinzuraugen. Die Dicke des gebildeten Siliciumoxids ist minimal geringer als beim Referenzexperiment. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen beschriebenen Fälle ist in Abbildung 4.7 zu sehen.

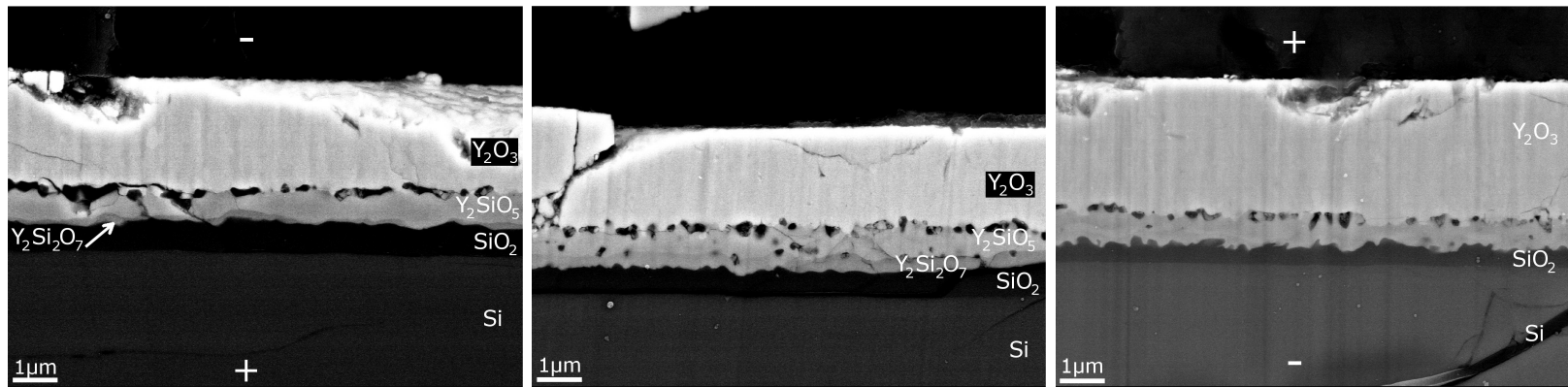


Abbildung 4.7: Querschnitte des Reaktionssystems $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ an Kathode (links), Referenz (mitte) und Anode (rechts). Die Reaktionszeit betrug 90 min. bei $\vartheta = 1300\text{ }^\circ\text{C}$. Die Schichtabfolge ist von oben nach unten: Y_2O_3 , Y_2SiO_5 , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2 , Si . Die Produktphasen lassen sich an der Anode nicht unterscheiden.

4.2.4 Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

Im Reaktionssystem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ lassen sich drei Fälle unterscheiden. Es wurden Bilder der Reaktionszone aufgenommen für den feldfreien Fall, sowie für die Reaktionszonen mit äußerem elektrischen Feld. Letztere können in Beobachtungen an der Anode und der Kathode unterteilt werden. Die Schwierigkeit bei diesem System liegt darin, dass sich drei Produktphasen bilden. Alle drei Produktphasen wurden mittels EDX-Untersuchung (vgl. Abschnitt 3.5) bestätigt. Besonders bei kurzen Reaktionszeiten zeigte sich eine Morphologie, die durch unterschiedlich schnell gebildete Körner entsteht. Die bei sehr kurzen Reaktionszeiten sehr dünne YAP-Phase zeigt bei längeren Reaktionszeiten stark unterschiedliche Dicken der einzelnen Körner. Ein Querschnitt des Produktphasensystems bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und den untersuchten Polungen ist in den Abbildungen 4.8 und 4.9 gegeben.

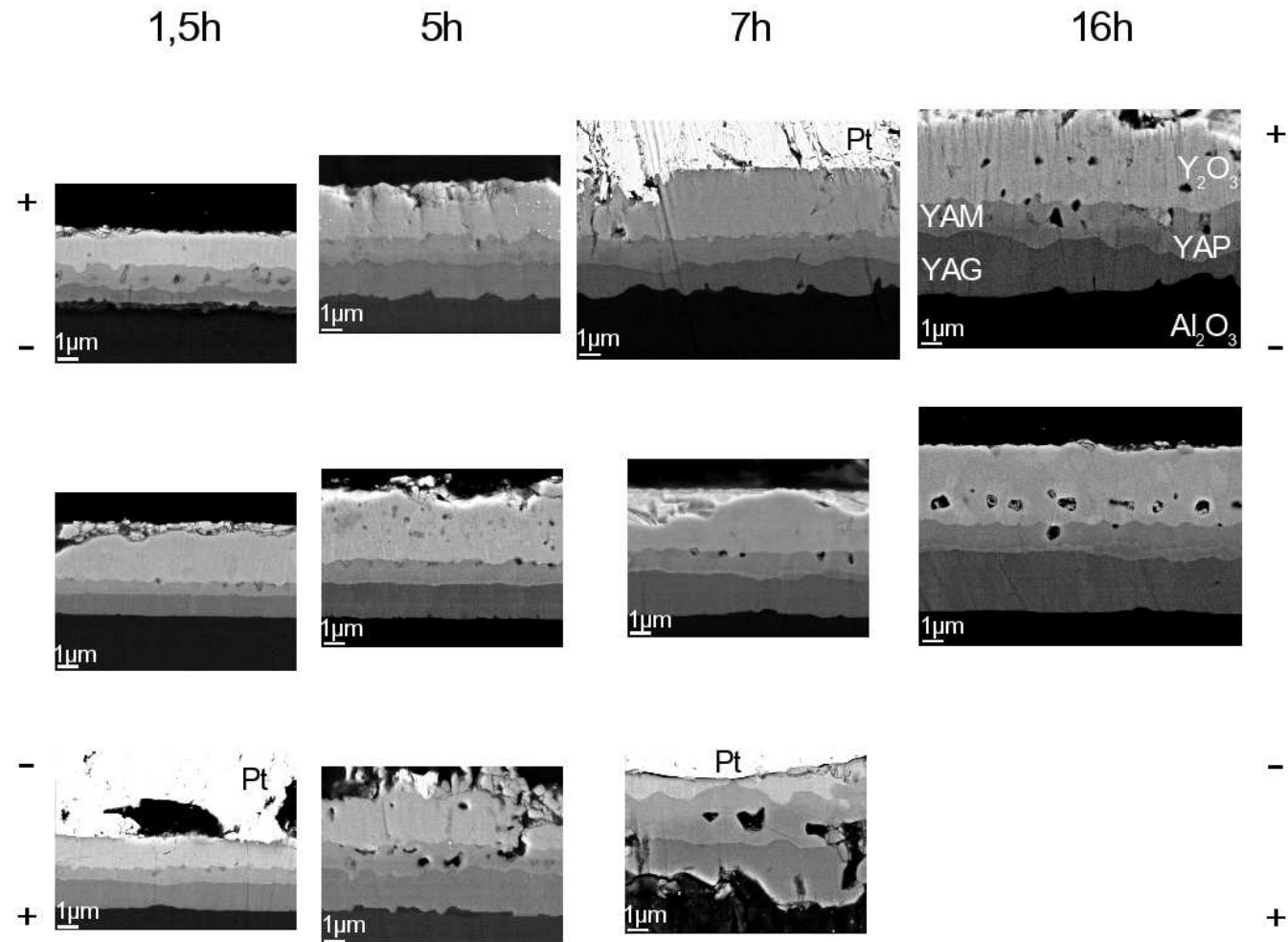
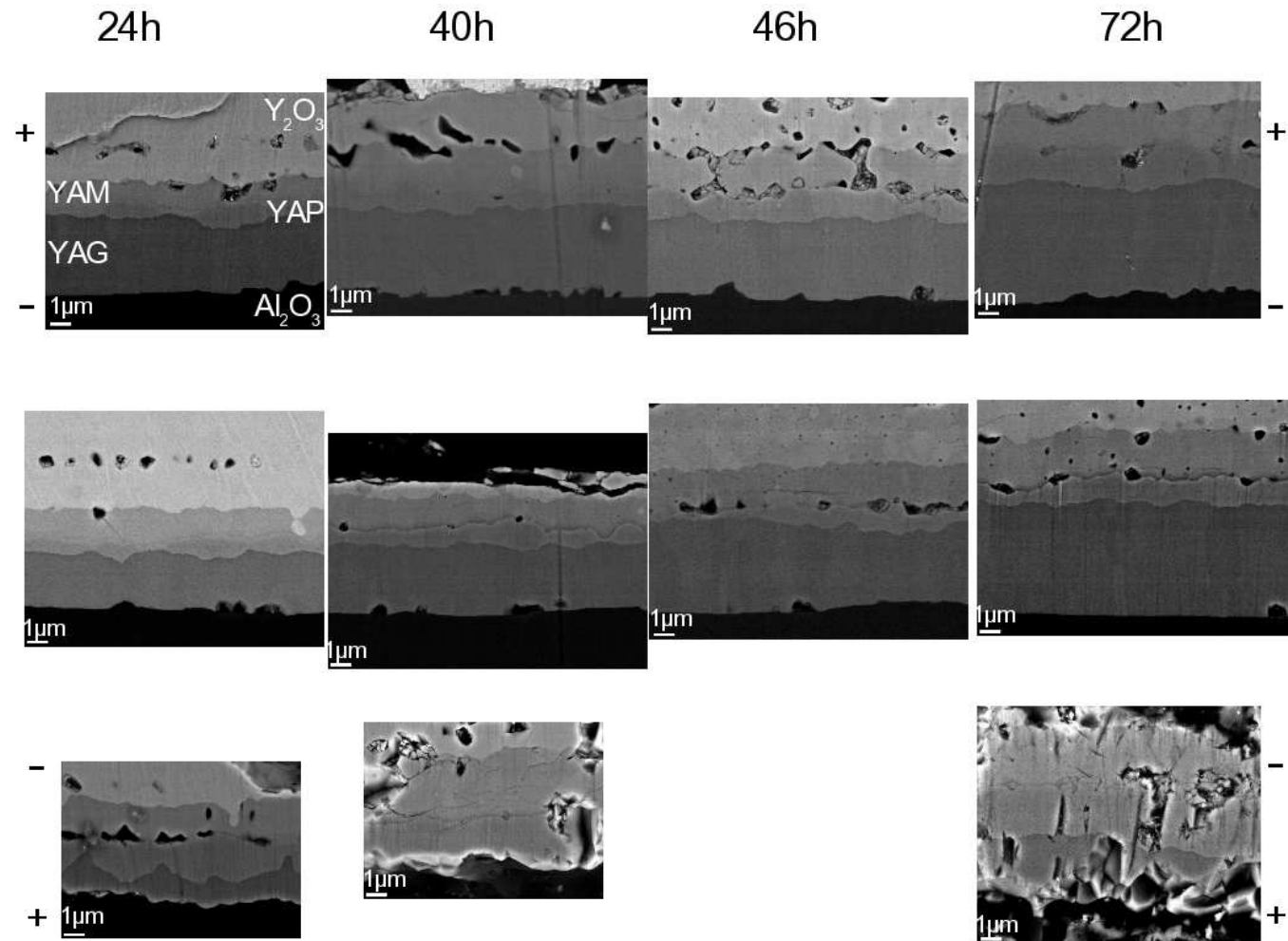


Abbildung 4.8: Querschnitte des Systems $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nach verschiedenen Reaktionszeiten bei $\vartheta = 1400^\circ\text{C}$. Die oberen Bilder zeigen das Produktschichtsystem ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAM}/\text{YAP}/\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$) für die Anode, in der Mitte sind die Bilder des Referenzexperimentes und unten die Bilder der Kathode dargestellt.



49

Abbildung 4.9: Querschnitte des Systems $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nach verschiedenen Reaktionszeiten bei $\vartheta = 1400\text{ }^\circ\text{C}$. Die oberen Bilder zeigen das Produktschichtsystem ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAM}/\text{YAP}/\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$) für die Anode, in der Mitte sind die Bilder des Referenzexperimentes und unten die Bilder der Kathode dargestellt.

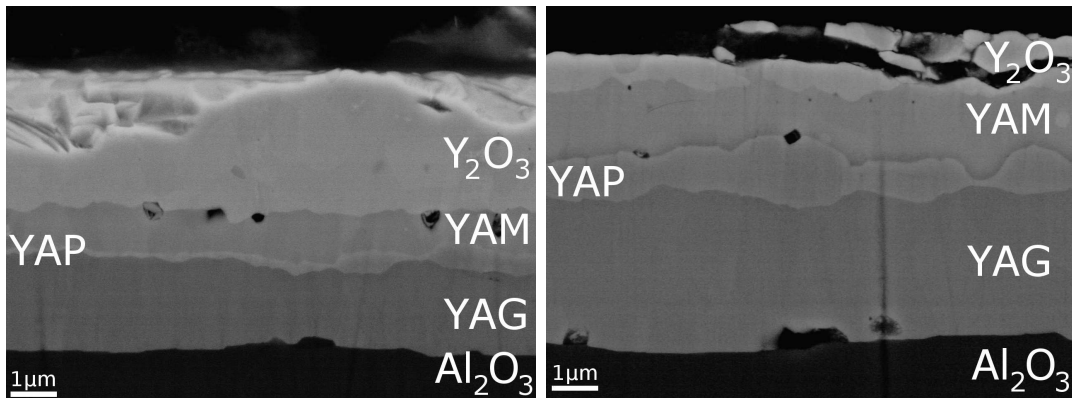


Abbildung 4.10: Querschnitte der Produktphasen im System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei ausschließlich chemischer Triebkraft (Referenzexperiment bei $\vartheta = 1400\text{ }^\circ\text{C}$). Die Reaktionszeiten betragen 7 Stunden (links) bzw. 40 Stunden (rechts). Bei kurzen Reaktionszeiten (< 10 Stunden) ist die YAP-Phase relativ eben und gleichmäßig, allerdings sehr dünn (60 nm–150 nm). Bei längeren Reaktionszeiten kommt es zur Ausbildung einer körnigen Struktur mit schwankender Schichtdicke.

Experimente ohne äußeres elektrisches Feld

Im Referenzexperiment ohne äußeres angelegtes elektrisches Feld ist die Phasengrenze $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAM}$ eben. Vereinzelt treten die bei Festkörperreaktionen häufig zu beobachtenden Welligkeiten auf, wie sie zum Beispiel in Folge bevorzugten Wachstums größerer Körner gegenüber kleineren Körnern entstehen.

Die YAP-Phase ist bei kurzen Reaktionszeiten abgesehen von der üblichen Nukleationsproblematik von gleichmäßiger Dicke, allerdings sehr dünn. Bei längeren Zeiten kommt es zu deutlichen Schwankungen der Schichtdicke. So weist die YAP-Phase nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden Körner mit einer Ausdehnung senkrecht zur Phasengrenze von lediglich 200 nm, aber auch solche mit bis zu 1,2 μm auf. Bei einer Reaktionszeit von 72 Stunden wurden Körner mit einer Ausdehnung zwischen 0,18 μm und 1,47 μm gemessen (vgl. Abb. 4.10). Allen Referenzproben war gemein, dass sie Poren an der Grenzfläche $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAM}$ aufweisen. Bei einigen Proben ist eine auffällige Häufung von Poren im Y_2O_3 auf einer Linie parallel zur Phasengrenze $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAM}$ mit einer Distanz, die von der Reaktionszeit bzw. von der Ausgangsschichtdicke des Y_2O_3 abhängt, vorhanden.

Anode an der Y_2O_3 -Schicht

An der Phasengrenze $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kommt es an manchen Stellen zu einer starken Welligkeit (vgl. Abb. 4.11, 4.12). An diesen Stellen scheint das Substrat in die sich bildende Granatschicht hineinzureichen. Nur in wenigen Fällen ist diese Welligkeit der Phasengrenze $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durch Poren verursacht. Es gibt einige Hineinwachsungen, die eine entsprechende gegenüberliegende Hineinwachsung der Phasengrenze YAG/YAP haben. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, und diese Einwachsungen sind nicht so ausgeprägt wie die Einwachsungen des Substrates. An den Stellen des hineinwachsenden Substrats ist die Dicke der YAG -Schicht reduziert. Die Welligkeit der YAG -Schicht hat auf die Dicke der YAP - und YAM -Phasen keinen Einfluss, sondern bedingt nur eine entsprechende Welligkeit der anderen Produktphasen, die durch die schwankende Dicke der Granatphase begründet ist (vgl. Abb. 4.13).

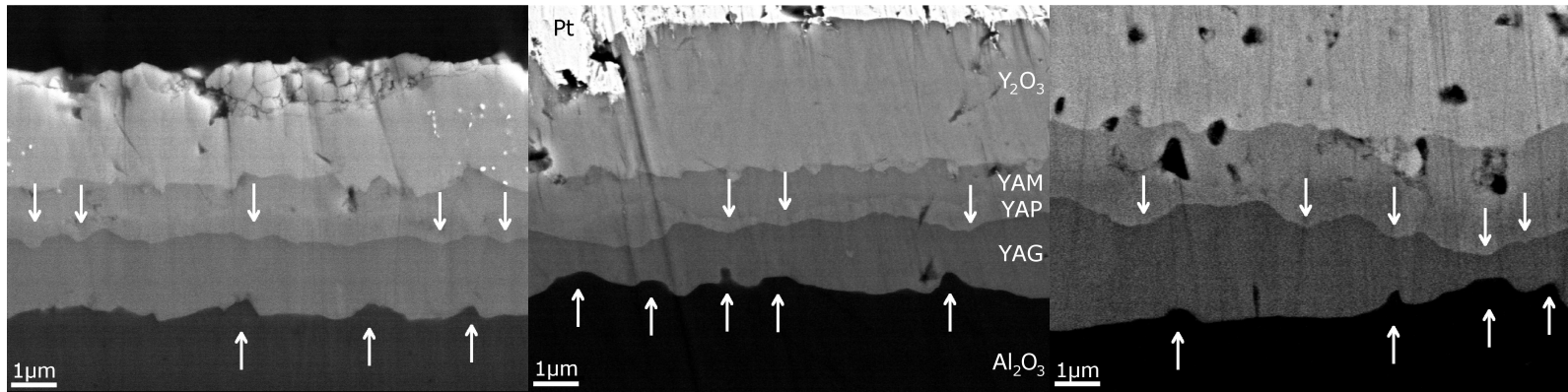


Abbildung 4.11: Querschnitte des Reaktionssystems $\text{Al}_3\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ an der Anode nach 5 Stunden (links), 7 Stunden (Mitte) und 16 Stunden (rechts) bei $\vartheta = 1400^\circ\text{C}$. Die Abfolge der Phasen ist immer gleich (Substrat–YAG–YAP–YAM– Y_2O_3). Die meisten Einwachsungen des Substrates in die YAG–Phase (untere Pfeile) haben auch an der Phasengrenze YAG/YAP eine entsprechende Einwachsung des Perovskites in den Granat (obere Pfeile).

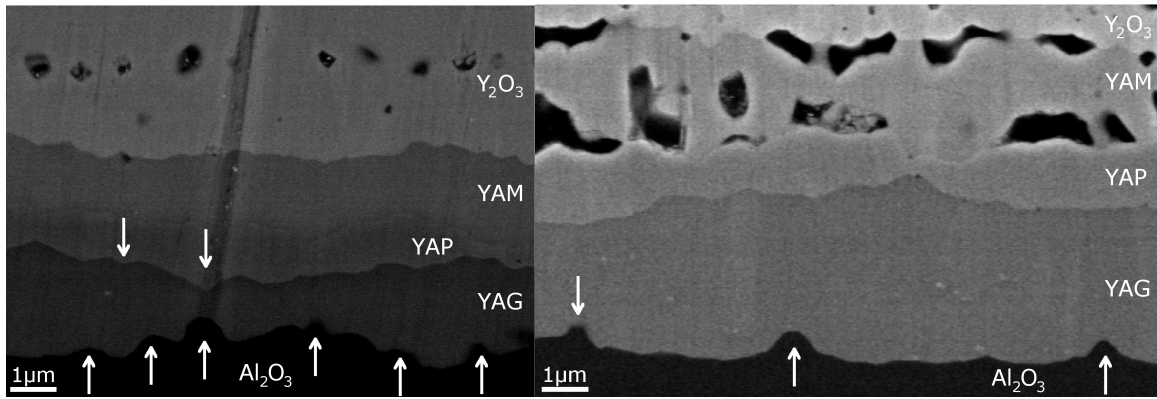


Abbildung 4.12: Querschnitte des Reaktionssystems $\text{Al}_3\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ an der Anode nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden (links) und 46 Stunden (rechts) bei $\vartheta = 1400^\circ\text{C}$. Die Einwachsungen des Substrates in die YAG-Phase haben nur selten eine Entsprechung an der Phasengrenze YAG/YAP.

Die Morphologie der Phasengrenze YAG/YAP ist durch die daran angrenzenden Körner der Granat- und der Perovskitphase vorgegeben. In der Perovskitphase haben die Körner stark unterschiedliche Größe, weshalb die Phasengrenze relativ gewellt erscheint. Im Gegensatz zur Phasengrenze Substrat/YAG können aber keine deutlichen Einwachsungen erkannt werden. Gelegentlich ist eine sehr flache Spitze in Richtung des Substrates zu erkennen.

Die Phasengrenze YAP/YAM verhält sich annähernd wie die Phasengrenze YAG/YAP. Sie zeigt eine durch die unterschiedliche Größe der Perovskitkörner vorgegebene Welligkeit, die keine besondere Morphologie aufweist.

Die Grenzfläche $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAM}$ zeigt eine deutlich stärkere Welligkeit als bei der Referenzprobe. In seltenen Fällen konnte beobachtet werden, dass vereinzelte Körner von Y_2O_3 in die YAM-Schicht hineinzuwachsen scheinen. Der Extremfall eines vollständig abgelösten Y_2O_3 -Korns in der YAM-Phase wurde ebenfalls beobachtet (vgl. Abb. 4.14).

Kathode an der Y_2O_3 -Phase

Eine Untersuchung der Kathodenseite war schwieriger als bei den anderen beiden Untersuchungsteilen. Eine verstärkte Porenbildung an der Grenzfläche YAM/YAP führte bei längeren Reaktionszeiten zum Ablösen der monoklinen Phase sowie der sich anschließenden Y_2O_3 -Phase mit der Platinelektrode.

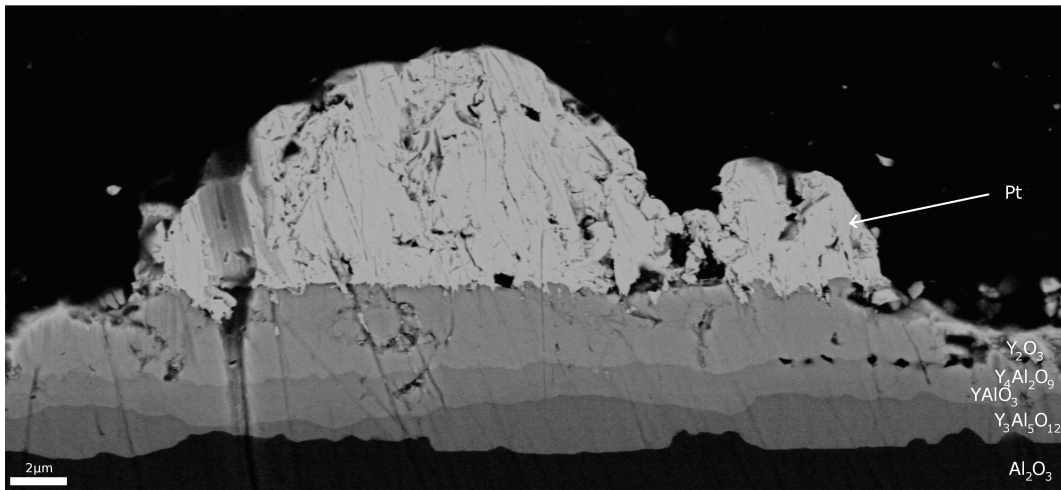


Abbildung 4.13: Querschnitt des Reaktionssystems $\text{Al}_3\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ an der Anode ($t = 7$ h bei $\vartheta = 1400$ °C). In dieser Aufnahme tritt die Schwankung der Produktphasendicke der YAG-Phase besonders häufig auf. Deutlich zu erkennen ist, dass die unterschiedliche Dicke der YAG-Phase keinen Einfluss auf die Dicke der beiden anderen Produktphasen hat.

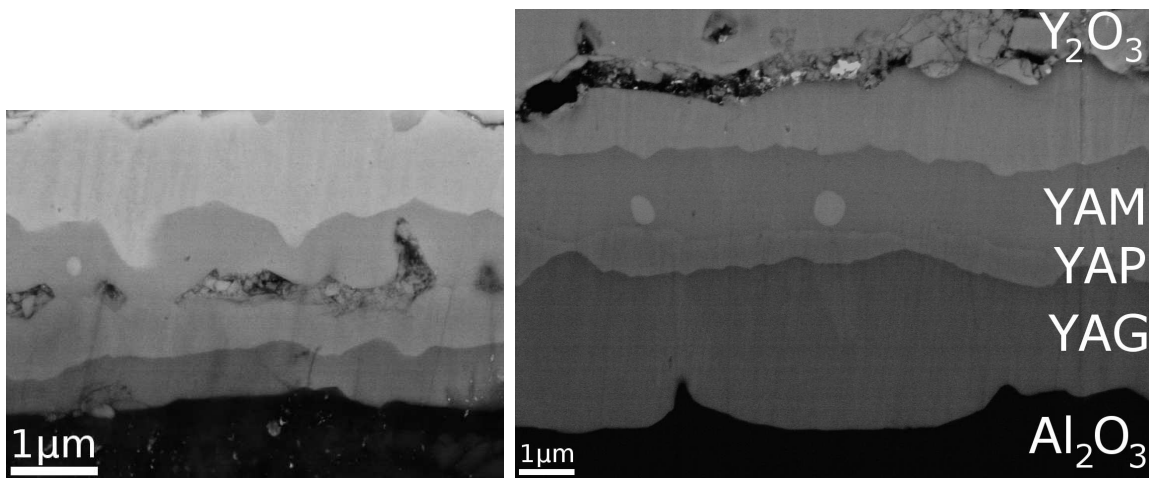


Abbildung 4.14: Querschnitt des Reaktionssystems $\text{Al}_3\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ an der Anode nach einer Reaktionszeit von $t = 1,5$ h (links) bzw. $t = 24$ h (rechts) bei $\vartheta = 1400$ °C. Im Falle der kürzeren Reaktionszeit ist das Hineinwachsen von Y_2O_3 in die YAM-Phase zu erkennen. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die längere Reaktionszeit, jedoch ist hier auch ein vollständiges Ablösen einzelner Y_2O_3 -Körner zu erkennen.

In einigen Fällen konnte das Produktschichtsystem präpariert werden, auch wenn es sich abgelöst hatte, da es durch den Epoxidkleber fixiert wurde. Die Produktphasen hatten dann zwar die Haftung zum Substrat verloren, und eine Politur war auf Grund des geringen Widerstandes der Klebschicht zwar nicht zu einem zufriedenstellenden Abschluss zu bringen, aber wenigstens sind einige qualitative Aussagen möglich.

In manchen Fällen gelang eine Präparation sowohl der noch am Substrat verbliebenen Produktphasen als auch der an der Platinelektrode festgesinterten Phasen. So konnte in diesen Fällen trotz der Abspregung die Dicke einiger Produktschichten bestimmt werden.

In einigen Proben konnte eine lokale starke Beschleunigung der Neubildung des Substrates beobachtet werden (vgl. Abb. 4.15). Diese Stellen waren schwierig zu polieren. Schon im Lichtmikroskop waren diese Stellen mit einer Ausdehnung von ca. 50 μm durch einen etwas anderen Helligkeitswert als das Originalsubstrat zu erkennen. Mit Hilfe von EDX-Untersuchungen konnte allerdings geklärt werden, dass es sich nur um Al_2O_3 handelt und nicht um eine weitere (möglicherweise verunreinigte) Phase. An dieser Stelle war die Morphologie anders als an anderen Stellen derselben Probe, an denen das Substrat nicht verstärkt neugebildet wurde.

Die Morphologie der Produktphasengrenzen unterscheidet sich – von den Stellen mit beschleunigter Substratneubildung abgesehen – nur wenig von der Morphologie des Referenzexperimentes. Als Unterschied ist zu nennen, dass die Phasengrenze YAG/ Al_2O_3 meist nicht erhalten geblieben war. Selbst an den Stellen der starken Substratneubildung war diese Phasengrenze auf Grund von Ausbrüchen der Probe während der Politur nicht zu untersuchen gewesen.

Die Phasengrenze YAG/YAP zeigte sowohl ein Hineinwachsen von YAG in den YAP, als auch eine Morphologie, wie sie im Fall des Referenzexperimentes beobachtet wurde. Die Morphologie dieser Grenzfläche variierte nicht nur von Experiment zu Experiment, bzw. von Reaktionszeit zu Reaktionszeit, sondern bereits innerhalb eines Experimentes (vgl. Abb. 4.16). Besonders in Kombination mit dem Phänomen der beschleunigten Substratbildung traten Hineinwachsungen von YAG in den YAP auf. In der gleichen Abbildung kann man auch das schon im Fall der anodischen Polarisation beobachtete Hineinwachsen der Y_2O_3 -Schicht in die YAM-Phase erkennen. Ein Beispiel für das Ablösen eines Y_2O_3 -Korns kann leider nicht gegeben werden.

Bei kurzen Reaktionszeiten war die Granatphase an manchen Stellen kaum vorhanden. An den Stellen mit bevorzugter Substratneubildung konnte eine über die bereits be-

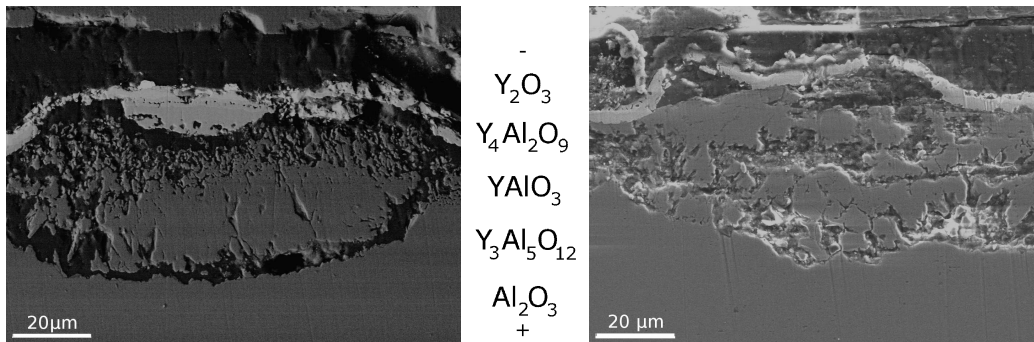


Abbildung 4.15: Phänomen der beschleunigten Neubildung des einkristallinen Al_2O_3 -Substrates bei kathodischer Polarisation bei $\vartheta = 1400^\circ\text{C}$ und unterschiedlicher Reaktionszeit $t = 5$ Stunden (links), $t = 40$ Stunden (rechts) im System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

schriebene Morphologie hinausgehende Beobachtung gemacht werden. So konnten Einwachsungen der Phasengrenze YAG/YAP in Richtung der YAP-Phase beobachtet werden. Die Morphologie der anderen Phasengrenzen konnte auf Grund der Schwierigkeiten der Politur nicht untersucht werden.

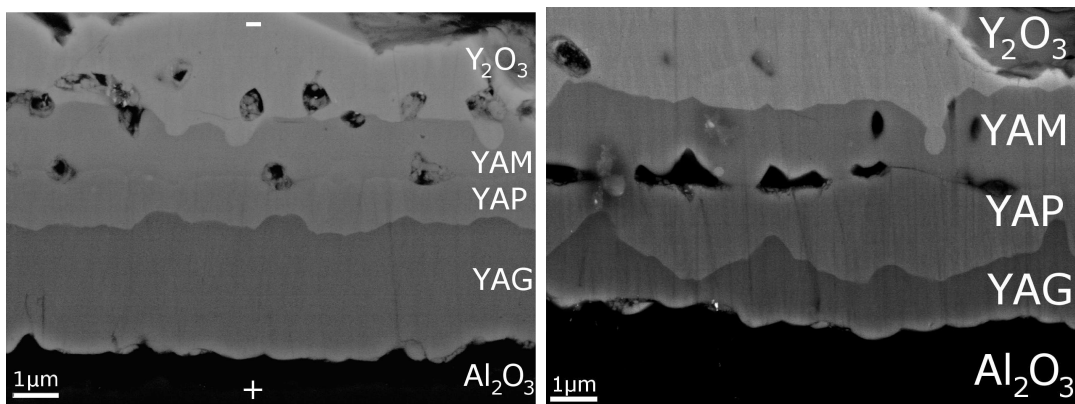


Abbildung 4.16: Verschiedene Morphologien der Phasengrenze YAP/YAG an der Kathode innerhalb eines Experimentes (24 Stunden bei $\vartheta = 1400^\circ C$).

5 Die Kinetik der untersuchten Reaktionen

Die große Anzahl der untersuchten Systeme rührt daher, dass meist schon nach wenigen Experimenten klar wurde, dass eine weitere Untersuchung des Systems nicht lohnen würde. Bei manchen Reaktionen wurde ein die Probe zerstörender Sauerstoffpotentialgradient aufgebaut. Bei anderen war es eine zu langsame Kinetik unterhalb der strukturellen Umwandlungstemperatur des Substrates oder Reaktionen zwischen Substrat und Elektroden, die eine systematische Untersuchung der meisten Systeme verhinderten.

Im Rahmen dieser Arbeit sind daher Ergebnisse nur für das System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ gewonnen worden. Für die Bestimmung der Wachstumskinetik wurden aus allen elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer Probe jeweils zwei repräsentative Aufnahmen ausgewählt und vermessen. Dazu wurde auf beiden Seiten des Bildausschnitts die Dicke der Produktschicht(en) bestimmt. Der Fehler der Schichtdicke wurde aus der Abweichung vom Mittelwert bestimmt. Für die Vermessung der Proben im System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 350 V angelegter Spannung wurde ein Bildbearbeitungsprogramm¹ verwendet, mit dem die Fläche jeder Phase bestimmt, und durch Division durch die bekannte Breite des Bildes die Dicke der Schicht bestimmt wurde. Als Fehler wurde die Abweichung vom Mittelwert verwendet.

5.1 Das System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Nach wenigen Experimenten mit 100 V und 200 V angelegter Spannung konnte festgestellt werden, dass die Dicken der Produktschichten sehr streuten. Die Ableitung einer reproduzierbaren Wachstumskinetik war somit sehr unwahrscheinlich. Eine genauere Untersuchung mit diesen Beschleunigungsspannungen erschien vor diesem Hintergrund

¹ImageJ, W. Rasband (NIH), [html://rsb.info.nih.gov/ij/](http://rsb.info.nih.gov/ij/)

nicht lohnend. Aus diesem Grund wurde die angelegte Spannung auf 350 V erhöht. Da bei den verschiedenen angelegten Spannungen immer auch Experimente ohne elektrisches Feld gemacht wurden, ist die Datenmenge für die Referenzexperimente größer als für die Experimente mit angelegter Spannung von 350 V.

5.1.1 Experiment ohne äußeres elektrisches Feld–Referenzexperiment

Trägt man die aus dem REM-Bildern bestimmten Schichtdicken der einzelnen Phasen gegen die Reaktionszeit auf, so sollte das Wachstum der Schichten für das Experiment ohne äußeres elektrisches Feld dem bekannten Tammann–Gesetz folgen und somit die Schichtdicke parabolisch von der Zeit abhängen. Dies gilt auch für die Ausbildung mehrerer Produktphasen, wie im Kapitel 2.4 abgeleitet wurde.

Wie in Abb. 5.1 zu erkennen, wird das Schichtdickenwachstum sehr gut durch das Tammann–Gesetz beschrieben. Als Wert der praktischen Tammann–Konstanten der jeweiligen Reaktion bei 1400 °C wurden $k_{(P)}^G = (4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, $k_{(P)}^P = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, $k_{(P)}^M = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ bestimmt. Daraus lassen sich die tatsächlichen Tammann–Konstanten gemäß den Gleichungen Gl. 2.103, Gl. 2.104 und Gl. 2.105 aus Kapitel 2.4 berechnen. Dazu benötigt man noch die Molvolumina der Produktphasen ($V_{\text{YAG}} = 130,37 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$, $V_{\text{YAP}} = 30,66 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$, $V_{\text{YAM}} = 122,88 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$). Es ergibt sich:

$$k^G = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (5.1)$$

$$k^P = (7,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (5.2)$$

$$k^M = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (5.3)$$

Aus diesen Werten können über die Gleichungen 2.69, 2.70 und 2.71 Abschätzungen für die Leitfähigkeiten der einzelnen Phasen für Y^{3+} - und Al^{3+} -Ionen gemacht werden, wenn die Standardbildungsenthalpien der Phasen bekannt sind. Unter Verwendung der experimentellen Daten aus der Veröffentlichung von O. Fabrichnaya [31] ergeben sich folgende Werte:

$$\sigma_{\text{Y}^{3+}}^G t_{\text{Al}^{3+}}^G = 6,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad (5.4)$$

$$\sigma_{\text{Y}^{3+}}^P t_{\text{Al}^{3+}}^P = 3,0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad (5.5)$$

$$\sigma_{\text{Y}^{3+}}^M t_{\text{Al}^{3+}}^M = 1,7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad (5.6)$$

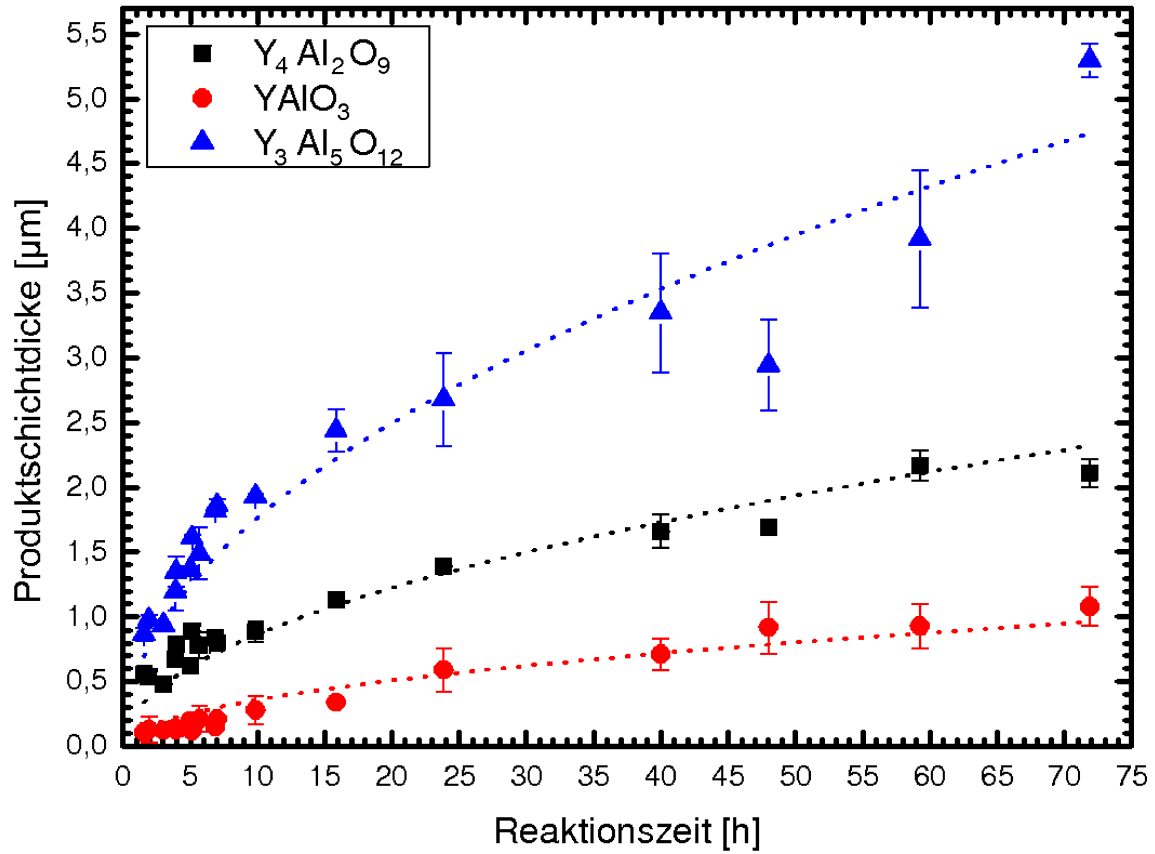


Abbildung 5.1: Auftragung der gemittelten Schichtdicken gegen die Reaktionszeit für den Fall einer rein chemischen Treibkraft und einer Temperatur von $\vartheta = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Die gestrichelte Linien sind die Anpassungen nach dem Tammann-Gesetz und liefern als Werte für die praktischen Tammann-Konstanten $k_{(P)}$ der jeweiligen Produktphasen (Granat = G, Perovskit = P, monokline Phase = M): $k_{(P)}^G = (4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, $k_{(P)}^P = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, $k_{(P)}^M = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.

Für die Granatphase findet man für die Aluminiumionenleitfähigkeit bei A. Neiman [32] einen Wert von $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{m}}$, damit ergibt sich eine ionische Überföhrungszahl für Al^{3+} -Ionen ($t_{\text{Al}^{3+}}^{\text{G}}$) von 0,86.

5.1.2 Experiment mit äüßerem elektrischen Feld

Wie bereits ausgeföhrt, werden für die Auswertung nur Experimente mit einer angelegten Spannung von 350 V berücksichtigt. Bei dieser angelegten Spannung streuen die Messwerte auf der Anodenseite kaum noch. Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die gemessenen Produktschichtdicken ist jedoch nicht eindeutig (vgl. Abb. 5.3).

Da bei kathodischer Polarisierung die Schichten meist nicht als ganzes erhalten blieben oder eine lokal stark begrenzte deutliche Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet wurde, ist eine Aussage zur Abhängigkeit des Wachstums der einzelnen Schichten bei dieser Polung kaum möglich. Die Messpunkte sind in den jeweiligen Graphiken zwar angegeben, doch wird auf Grund der großen Streuung der Schichtdicken auf die Bestimmung von Wachstumsraten verzichtet. Leider wurde das Phänomen des beschleunigten Wachstums nur drei Mal gefunden, wovon nur in zwei Experimenten alle Schichtdicken bestimmbar waren. Die Daten reichen daher leider nicht aus, um die Wachstumskinetik in diesem besonderen Fall zu untersuchen. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass die Bildung aller Phasen, besonders der Granatphase zusammen mit der Neubildung des Substrates gegenüber den Schichtdicken der Referenz und den „normalen“ untersuchten Stellen der Kathode beschleunigt ist. Während für die normalen Messpunkte keine eindeutige Abweichung der Kinetik vom parabolischen Verhalten des Referenzexperimentes zu erkennen ist, ist das Wachstum der Perovskitschichtdicke an den drei Stellen mit erhöhter Stromdichte linear (vgl. Abb. 5.2).

Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die verschiedenen Produktphasen an der Anode ist nicht groß. Trägt man die Schichtdicken einer Produktphase bei den verschiedenen Polungen mit denen der Referenzprobe auf, so kann man für die Granatphase und die monokline Phase keinen eindeutigen Einfluss des elektrischen Feldes erkennen (vgl. Abb. 5.4).

Die Perovskitphase zeigt einen Einfluss des elektrischen Feldes (Abb. 5.5). Die Wachstumskinetik ist zwar an beiden Elektroden noch immer parabolisch, doch ist die Schichtdicke gegenüber den Experimenten ohne elektrisches Feld vergrößert. An der Kathode ist dieser Effekt deutlicher zu sehen als an der Anode.

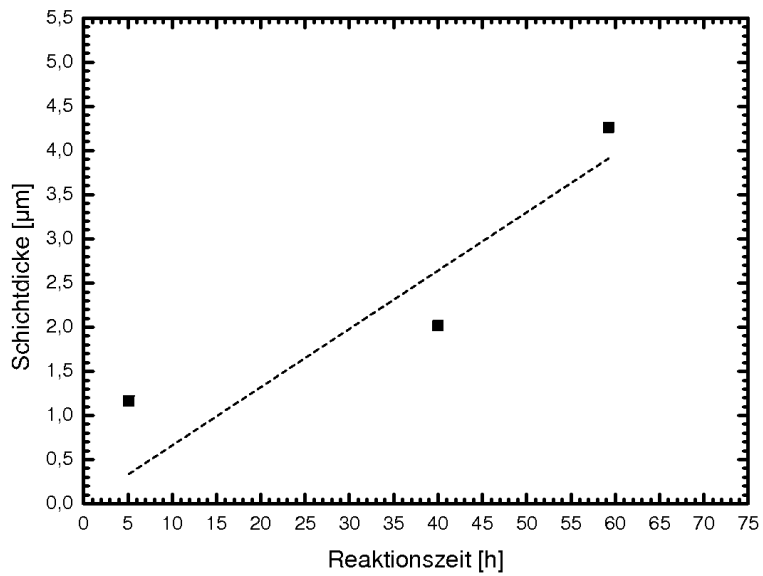


Abbildung 5.2: Perovskitschichtdicke für den Fall der kathodischen Polarisierung im Spezialfall der beschleunigten Bildung des Al_2O_3 auf dem Substrat (Verschiebung des Kristalls im elektrischen Feld). In diesem Fall deutet sich eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zeit an. (Der Fehler der Messpunkte kann nicht angegeben werden, da nur jeweils eine Stelle dieses Phänomens pro Reaktionszeit gefunden wurde).

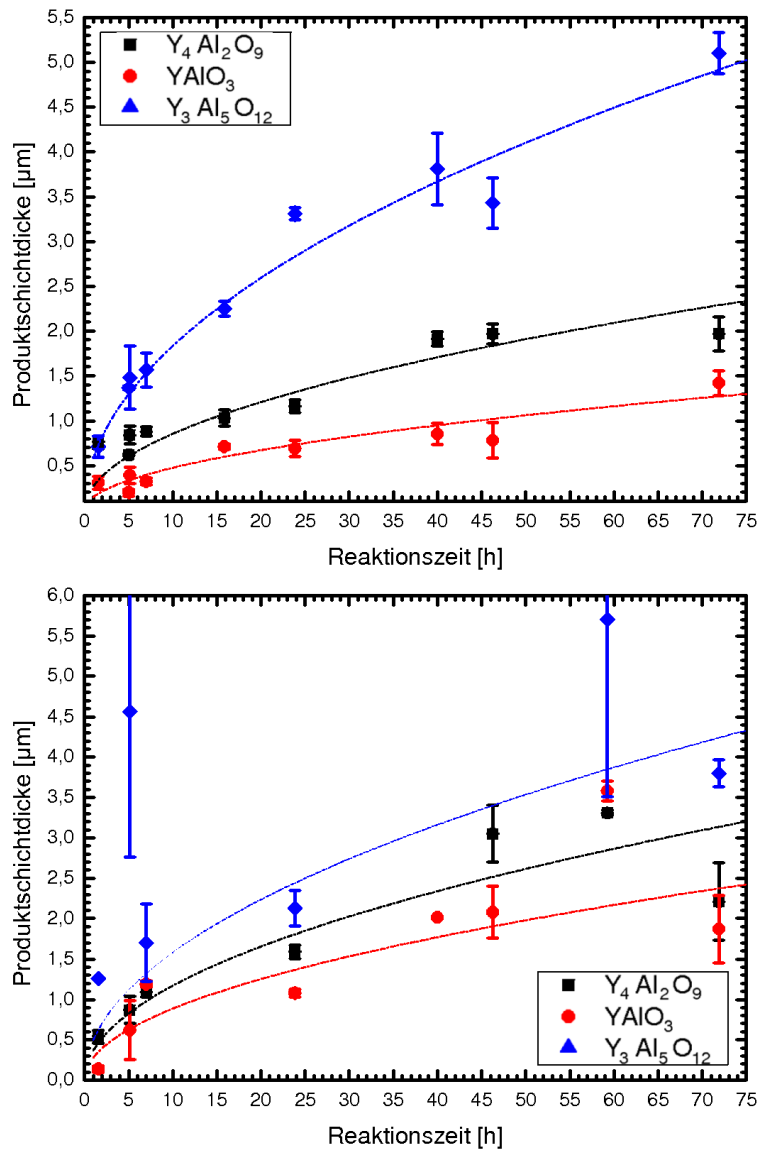


Abbildung 5.3: Auftragung der gemittelten Schichtdicken für die Experimente mit zusätzlicher elektrischer Treibkraft, gegen die Reaktionszeit. Das obere Bild zeigt die Daten der Anode, das untere die der Kathode. Eine deutliche Abweichung vom Tamman-Verhalten (parabolische Anpassung) ist nicht erkennbar. An der Kathode sind weniger Messpunkte vorhanden als an der Anode, da eine starke Porenbildung in einigen Fällen die Bestimmung der Produktphasendicke verhinderte.

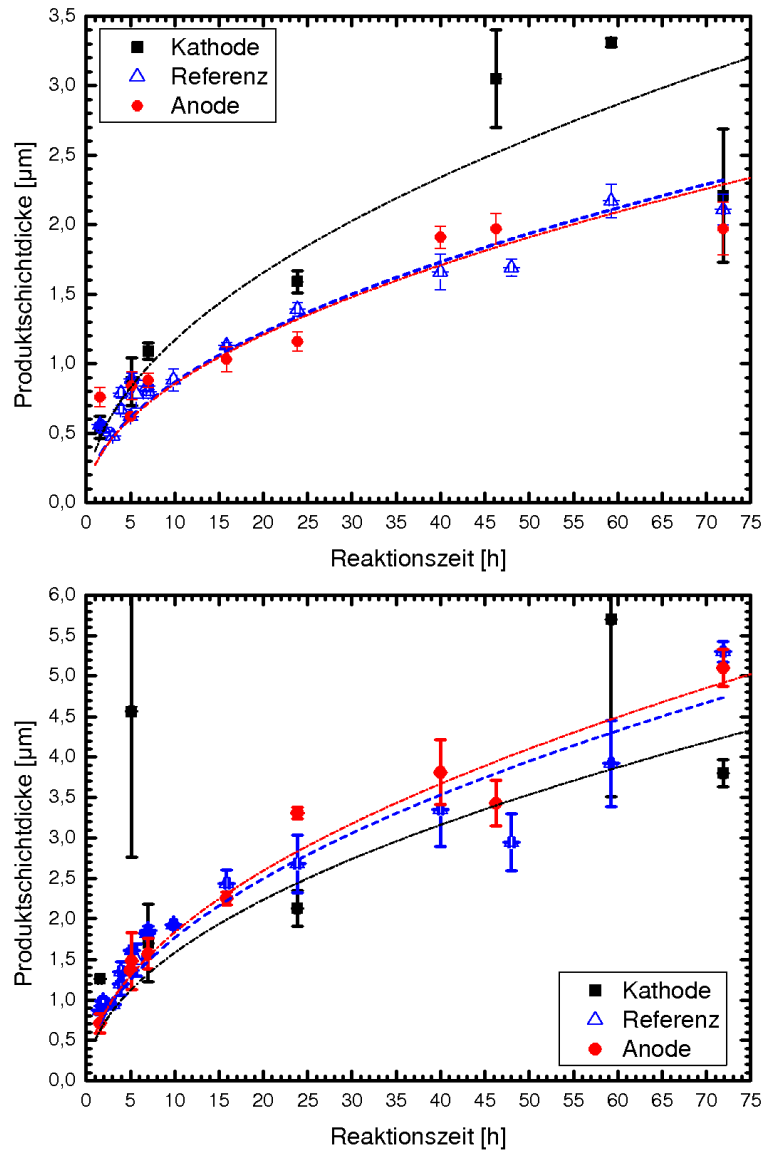


Abbildung 5.4: Auftragung der gemessenen mittleren Schichtdicken der monoklinen Phase (oben) und der Granatphase (unten) von Referenzexperiment und bei den Elektroden des Experimentes im elektrischen Feld. Die blaue Linie ist jeweils die Anpassung an die Referenzdaten nach dem Tammann-Gesetz, die anderen beiden Linien zeigen einen parabolischen Verlauf.

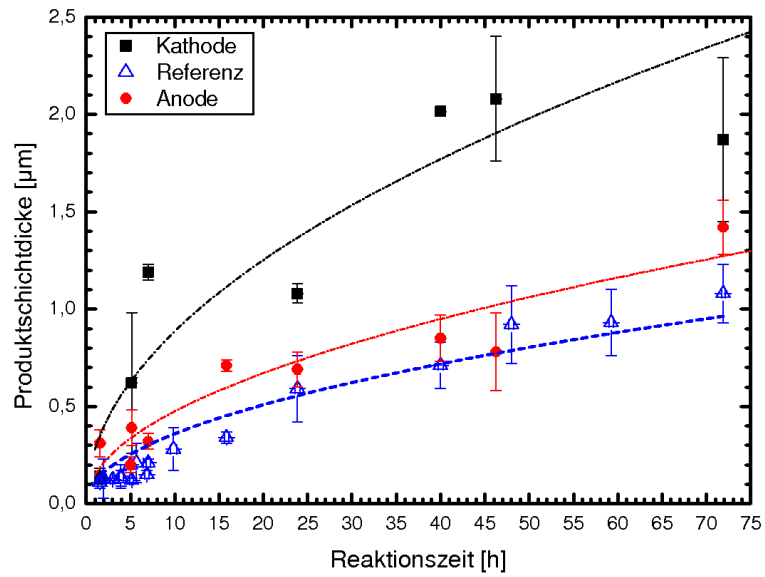


Abbildung 5.5: Auftragung der gemessenen mittleren Schichtdicken der Perovskitphase von Referenzexperiment und beiden Feldrichtungen. Die blaue Linie ist die Anpassung an die Referenzdaten nach dem Tammann-Gesetz. Die beiden anderen Linien geben ebenfalls ein parabolisches Verhalten wieder.

Leider kann man nicht erkennen, dass die Schichtdicke bei einer Polung des elektrischen Feldes einem Grenzwert zustrebt, an dem die chemische Treibkraft und die elektrische Triebkraft gleich groß, aber entgegengesetzt sind und sich somit aufheben.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Das System Indiumoxid auf Magnesiumoxid

6.1.1 Experimente mit kathodischer Polarisation

Bei der Untersuchung elektronenmikroskopischer Aufnahmen von Experimenten, bei denen die Kathode am Indiumoxid angebracht ist, wurden immer Stellen gefunden, an denen Magnesiumoxid keilförmig in die Spinellschicht in Richtung des Indiumoxids wächst. Dieses Hineinwachsen geht so weit, dass Magnesiumoxid in direktem Kontakt mit Indiumoxid steht – ohne eine erkennbare Spinellschicht. Auf Grund des Channelingkontrastes deutet sich an, dass diese morphologischen Auffälligkeiten immer mit zur Feldrichtung parallelen Korngrenzen im In_2O_3 verbunden sind. Allerdings führen nicht alle Korngrenzen zu einer solchen keil- oder pilzförmigen Einwachsung.

Neben den eigenen Experimenten finden sich auch in der Literatur Experimente ohne zusätzliche elektrische Triebkraft. Die Orientierung von aus der Gasphase auf MgO abgeschiedenem In_2O_3 ist bereits von Sieber et al. untersucht worden [33]. Dort wurde gefunden, dass In_2O_3 auf MgO-Einkristallen mit der Orientierung (100) in zwei verschiedenen Orientierungen aufwächst.

$$\begin{array}{l} \text{(i)} \quad (100) \text{ In}_2\text{O}_3 \quad \parallel \quad (100) \text{ MgO} \\ \quad \quad [001] \text{ In}_2\text{O}_3 \quad \parallel \quad [100] \text{ MgO} \\ \hline \text{(ii)} \quad (111) \text{ In}_2\text{O}_3 \quad \parallel \quad (100) \text{ MgO} \end{array}$$

Für die Variante i liegen die (001)-Vektoren des Magnesium- und des Indiumoxids parallel. Für die Variante ii sind mehrere azimutale Drehungen möglich.

Läßt man das aufgebrachte In_2O_3 mit dem MgO-Substrat reagieren, so findet man die Spinellphase in zwei möglichen Orientierungen auf dem MgO-Einkristall:

(j)	(100) MgIn ₂ O ₃		(100) MgO
	[001] MgIn ₂ O ₃		[100] MgO
(jj)	(111) MgIn ₂ O ₃		(100) MgO
(a)	[01 $\bar{1}$] MgIn ₂ O ₃		[001] MgO
(b)	[11 $\bar{2}$] MgIn ₂ O ₃		[001] MgO

Wird über die Gasphase In₂O₃ auf MgO (100) abgeschieden und zur Reaktion gebracht. So findet man nur Spinell der Orientierung (j) wie von Sieber berichtet wird [34].

Aus den TEM-Untersuchungen an eigenen Proben, die durch Reaktionen im elektrischen Feld mit kathodischer Polarisierung entstanden, kann geschlossen werden, dass die Orientierung jedes der an der Reaktionsfront liegenden In₂O₃-Korns die Orientierung des sich daraus bildenden Spinellkorns beeinflusst. Mittels der Selected Area Electron Diffraction (SAED) wurde festgestellt, dass die keilförmigen Einwachsungen des Substrates in die Spinellschicht immer in Kontakt mit Großwinkelkorngrenzen im MgIn₂O₄ stehen (vgl. Abb. 4.2). Jedesmal wenn ein Spinellkorn mit der Orientierung (jj) zwischen 2 Körnern mit der Orientierung (j) liegt, ist eine Großwinkelkorngrenze gegeben. Für den Fall einer exakten Orientierung (jj) und (j), beträgt der Winkel zwischen den Orientierungen 111 und 100 $\alpha = 54,7^\circ$.

Aus Gleichung 2.6 ist zu ersehen, dass sich das Vorzeichen des ersten Summanden umkehrt, wenn $\sigma_{Mg^{2+}} < \frac{\sigma_{In^{3+}}}{3}$ ist. Damit löst sich der Spinell auf, anstatt sich zu bilden und das Magnesiumoxid scheint in die Spinellphase hinein zu wachsen. Eine Erklärung für dieses Hineinwachsen kann also eine deutlich größere In³⁺-Ionenleitfähigkeit der Großwinkelkorngrenzen gegenüber der Volumenphase sein.

Die durch das TEM aufgeklärte Mikrostruktur der Proben ist also für diese interessante Morphologie verantwortlich.

6.1.2 Experimente mit anodischer Polarisierung

Im Gegensatz zu den Experimenten, bei denen die Kathode mit der Indiumoxidschicht in Kontakt war und in denen die Spinellbildungsreaktion beschleunigt wurde, ist bei Experimenten mit umgekehrter Richtung des elektrischen Feldes eine stationäre Schichtdicke zu erwarten. Entsprechend sollte sich eine Spinellschicht mit einer dem stationären Zustand entsprechenden Schichtdicke ohne weitere Dickenänderung nach Anlegen eines Feldes durch den MgO-Substratkristall hindurch bewegen. Bei einer Schichtdicke, die größer als die stationäre Dicke der Spinellschicht ist, sollte neben der Bewegung durch

den Kristall eine teilweise Auflösung der Spinellschicht zu beobachten sein. Leider zeigte sich, dass während des Experimentes in anodischer Polarisation das Sauerstoffpotential in der Phasengrenze zwischen MgO und MgIn_2O_4 so groß wurde, dass durch Sauerstofffreisetzung Porenbildung einsetzt und die aufgebrauchte Dünnschicht absprengt wird.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde der in Abschnitt 3.2 beschriebene Sandwich-Aufbau (MgO-Substrat mit einer Dünnschicht In_2O_3 und darauf eine weitere Dünnschicht MgO) gewählt. Durch die Spinellbildungsreaktion, die nun sowohl mit dem Substrat als auch mit der Deckschicht aus Magnesiumoxid stattfand, wurde zwar die In_2O_3 -Schicht mit erhöhter Geschwindigkeit aufgebraucht, aber das sich ausbildende Sauerstoffpotential war nicht mehr so groß, dass die Probe gesprengt wurde. Die Seite der sich bildenden Spinellschicht, die näher an der Kathode war, wies die gleichen Charakteristika auf, wie sie schon bei Experimenten mit nur einer In_2O_3 -Schicht an der Kathode beobachtet wurden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Reaktion im verwendeten Sandwich-Aufbau nicht deutlich von der Reaktion mit nur einer Reaktionszone abweicht. Durch den höheren Verbrauch an Ausgangsoxid konnte die Spinellbildung mit anodischer Polarisation trotz der prinzipiellen Möglichkeit nicht untersucht werden, da die Herstellung einer In_2O_3 -Schicht ausreichender Dicke praktisch unmöglich ist.

In den wenigen gemachten Experimenten konnte dennoch festgestellt werden, dass die Grenzfläche Indiumoxid/Spinell an der Anode deutlich ebener ist als bei Reaktionen mit anderer Feldrichtung und auch ebener als bei Experimenten ohne elektrische Triebkraft. Als eine Erklärungsmöglichkeit dieser Glättung der Phasengrenze ist die selbststabilisierende Phasengrenze, wie sie von H. Schmalzried beschrieben wurde [7], möglich. Eine andere Erklärung ist die unterschiedliche Leitfähigkeit von Volumen und Korngrenze im betrachteten System.

Bei anodischer Polarisation wird an der Anode Sauerstoff freigesetzt, und die In^{3+} -Ionen bewegen sich durch den Kristall. An der Phasengrenze $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MgIn}_2\text{O}_4$ wird mit einem Teil der In^{3+} -Ionen der Spinell aufgelöst und es bildet sich In_2O_3 (jedoch weniger als an der Elektrode aufgelöst wurde). Die nicht für die Bildung von In_2O_3 verwendeten In^{3+} -Ionen fließen weiter durch die Spinellschicht und bilden an der Phasengrenze MgO/ MgIn_2O_4 zu Beginn der Reaktion mehr Spinell als auf der anderen Seite aufgelöst wird. Die Spinellschicht wächst somit, bis sich die chemische und die elektrische Triebkraft aufheben. Dann wird an der einen Seite der Spinellschicht soviel Spinell aufgelöst wie sich an der anderen Seite bildet und der Spinell bewegt sich mit konstanter Schichtdicke im elektrischen Feld.

Im Fall der untersuchten kathodischen Polarisation wurde festgestellt, dass in Großwinkelkorgrenzen die Leitfähigkeit von In^{3+} in der Spinellphase gegenüber der Volumenleitfähigkeit deutlich erhöht ist, das bedeutet, dass die Überföhrungszahlen in den Korngrenzen deutlich von denen der Volumenphase abweichen. Durch die erhöhte Überföhrungszahl der In^{3+} -Ionen in den Großwinkelkorngrenzen wird die Auflösung des Spinells lokal verlangsamt.

6.2 In_2O_3 , Ga_2O_3 und Y_2O_3 auf SiO_2

Versuche mit In_2O_3 bei einer Reaktionstemperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ und damit oberhalb der Umwandlungstemperatur des β -Quarzes zum β -Tridymit zeigten die erwarteten Produktphasen ($\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und In_2SiO_5), aber auch eine zusätzliche natriumhaltige SiO_2 -Schicht. Da keine Experimente ohne elektrisches Feld an diesem System gemacht wurden bzw. diese Proben durch die Phasenumwandlung des Substrates in für die HREM-Untersuchung zu kleine Stücke zersplitterten, ist ein Vergleich der Morphologien nicht möglich. Die Phasenumwandlungen des Quarzes machten die systematische Untersuchung dieses Systems unmöglich. Unterhalb der Umwandlungstemperatur von $872\text{ }^\circ\text{C}$ wurde keine Produktphasenbildung beobachtet.

Die einzige beobachtete Produktschicht, die bei den Experimenten mit Y_2O_3 auf SiO_2 beobachtet wurden, ist eine natriumhaltige SiO_2 -Schicht. Im System mit Ga_2O_3 wurde sie nicht beobachtet, da dort nur ein Experiment ohne elektrisches Feld durchgeführt wurde. Die Herkunft des Natriums konnte nicht geklärt werden. Plausibel ist, dass der Quarz bei der Herstellung mit einer geringen Menge Natrium dotiert wurde. Durch das äußere anliegende elektrische Feld ist diese geringe Menge Natrium dann an die Kathode gewandert. Natriumionen sind im Siliciumoxid beweglich, offensichtlich allerdings nicht in den In_2O_3 -, Y_2O_3 -Schichten bzw. in den Produktphasen. Dass in allen Experimenten die Schicht natriumhaltigen Siliciumoxids ähnlich dick ist, erklärt sich vermutlich aus einer stets gleichen Menge Natrium in den Substraten. Da die Substrate alle eine vergleichbare Dicke haben, ist immer die gleiche Menge Natrium vorhanden. Durch das elektrische Feld sammelt sich das Natrium vor der Sperrschicht bis zur Löslichkeitsgrenze im Siliciumoxid oder bildet ein Silikat. So entsteht eine $\text{SiO}_2\text{:Na}$ -Schicht konstanter Dicke, wie im Fall des In_2O_3 beobachtet wurde. In den Experimenten mit Y_2O_3 wurde eine deutlich geringere Schichtdicke von $\text{SiO}_2\text{:Na}$ gemessen. Bei diesen Experimenten war die Reaktionstemperatur deutlich geringer als bei den Experimenten mit In_2O_3 . Die Diffusi-

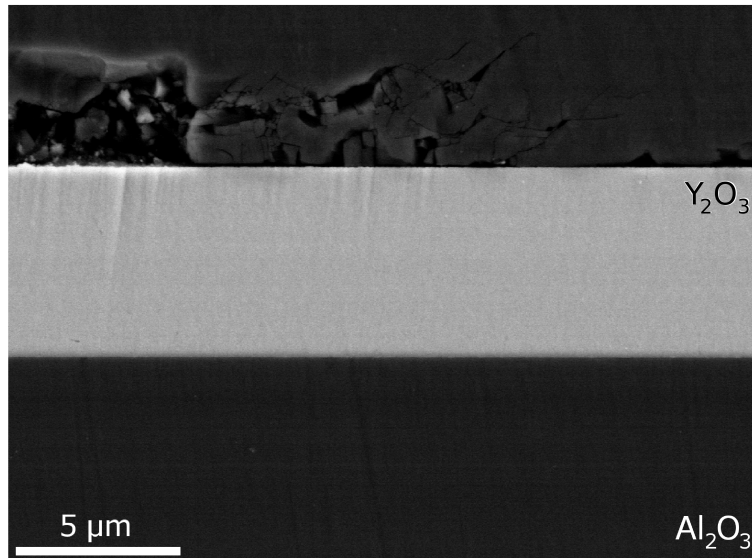


Abbildung 6.1: Eine 5,7 μm dicke Y₂O₃-Schicht (hell) auf einem Al₂O₃-Substrat. Im Bild über der Y₂O₃-Schicht ist ein geklebter Kristall aus MgO zu sehen, der nur als Polierhilfe angebracht wurde.

on läuft bei geringerer Temperatur langsamer und somit war der Diffusionsvorgang bei Beendigung des Experimentes wahrscheinlich noch nicht abgeschlossen.

6.3 Y₂O₃ auf Al₂O₃

Die hergestellten Y₂O₃-Schichten mit einer Schichtdicke bis zu 15 μm auf einem Al₂O₃-Substrat waren deckend und dicht (vgl. Abb. 6.1).

Die Schichten wurden im Röntgendiffraktometer strukturell charakterisiert. In den meisten Fällen war die Kristallinität nicht zufriedenstellend, so dass die Proben im Ofen bei 800 °C bis 1000 °C verschieden lange ausgelagert wurden. Durch erneute XRD-Untersuchung wurde eine deutliche Verringerung der Halbwertsbreite der Reflexe und somit eine höhere Kristallinität festgestellt (vgl. Abb. 6.3).

Die Diffraktogramme zeigen, dass Y₂O₃ auf Al₂O₃ (001) bevorzugt in der Orientierung (111) aufwächst. Bei sehr geringer Schichtdicke wurde nur der (222)-Reflex detektiert. Bei etwas größeren Schichtdicken konnten zwei dominante Signale festgestellt werden. Abhängig von der Y₂O₃-Schichtdicke war der intensivitätsstärkste Reflex das (440)- oder das (222)-Signal. Je dicker die Schicht, desto geringer ist die Intensität des

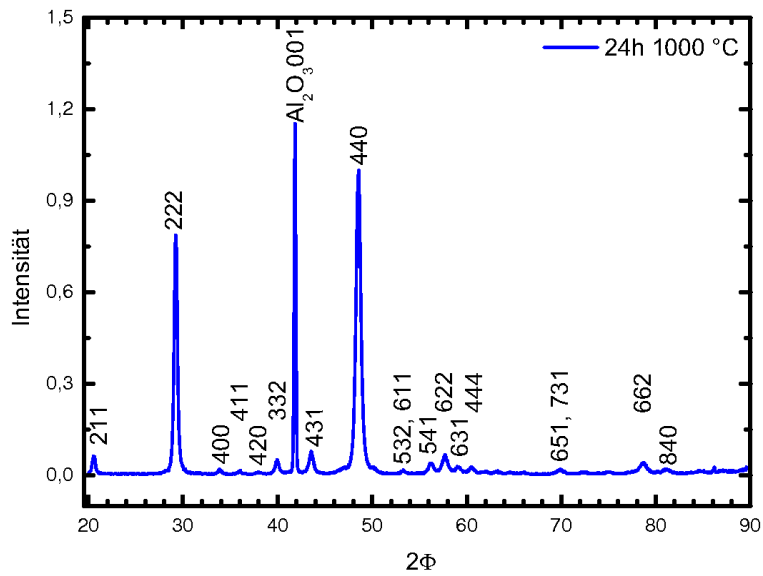


Abbildung 6.2: Indizierung der verschiedenen Reflexe von Y₂O₃ auf Al₂O₃ (001)

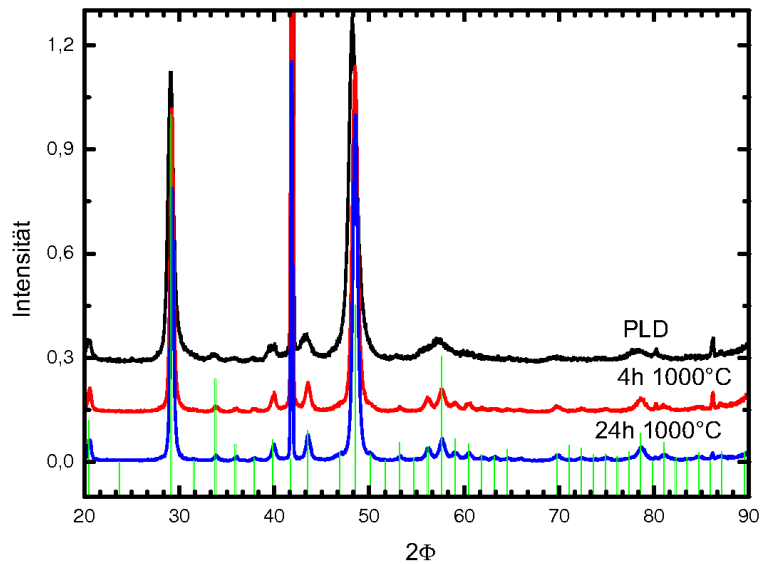


Abbildung 6.3: Röntgendiffraktogramm einer Y₂O₃-Schicht auf Al₂O₃ wie in der PLD hergestellt, nach dem Tempern bei 1000 °C für 4 Stunden und nach 24 Stunden. Alle Diffraktogramme sind auf den (110)-Reflex (29,15°) normiert. Die Dicke der Y₂O₃-Schicht beträgt ca. 6 µm. Im Vordergrund sind die Peaklagen der zu erwartenden Reflexe und die entsprechenden Intensitäten einer Pulverprobe markiert (die exakte Indizierung ist in Abb. 6.2 angegeben).

(222)-Reflexes. Der in der Pulveraufnahme intensivitätsstärkste Reflex, der (400)-Reflex, fehlt dagegen völlig und wird erst ab einer Schichtdicke von 14 μm detektiert. Interessanterweise sind jedoch auch der (220)-Reflex sowie der (444)-Reflex nicht erkennbar.

Die Orientierung der Kristallite, die sich während der Ablation bilden, wechselt von anfangs dominierender (111)- mit zunehmender Schichtdicke zu einer (110)-Orientierung und bei sehr großen Schichtdicken ($> 5 \mu\text{m}$) kommen weitere Orientierungen hinzu (vgl. Abb. 6.2).

Die Diffraktogramme der Proben, die einem elektrischen Feld ausgesetzt waren, zeigen eine Änderung der Intensitätsverhältnisse des (222)- und (440)- Signals. Das Verhältnis der relativen Intensitäten ändert sich an den beiden Elektroden unterschiedlich. Verglichen mit dem Diffraktogramm vor der Reaktion steigt die relative Intensität des (222)-Reflexes an der Anode an, während sie an der Kathode annähernd konstant bleibt bzw. abfällt. Die beschriebene Änderung der relativen Intensitäten an der Anode kann zwei Ursachen haben: Zum einen kann die Anzahl der (110)-orientierten Körner kleiner werden, zum anderen die Anzahl der (111)-orientierten Körner größer.

Aus den gemachten Diffraktogrammen unterschiedlicher Schichtdicken kann gefolgert werden, dass die Körner mit (110)-Orientierung weiter von der Substratoberfläche entfernt, und somit näher an der Elektrode liegen. Die bevorzugt zu Beginn der PLD entstehenden Körner mit (111)-Orientierung liegen näher an der Reaktionszone zwischen Substrat und Y_2O_3 -Schicht (siehe Abbildung 6.4).

Während des Experimentes im elektrischen Feld überlagern sich zwei Prozesse. Die Körner direkt an der Anode werden durch den Ausbau von Sauerstoff aufgebraucht (Intensität des (110)-Reflexes nimmt ab) und Y^{3+} -Ionen werden für den Ionenstrom freigesetzt. An der Grenze zum Substrat, bzw. den Produktphasen bildet sich Y_2O_3 (Intensität des 111-Reflexes nimmt zu). Das Neubilden des Y_2O_3 an der YAM-Phase verläuft nicht so schnell, wie Y_2O_3 an der Elektrode aufgelöst wird, da zusätzlich zur Neubildung von Y_2O_3 Y^{3+} -Ionen für die Produktphasenbildung benötigt werden und weiter in Richtung des Substrates diffundieren. Beide Prozesse bewirken die beobachtete Änderung der relativen Intensitäten.

Nach den gerade geschilderten Prozessen sollte die relative Intensität der Reflexe an der Kathode sich zugunsten des (440)-Reflexes verschieben. Dies ist nur sehr schwach zu erkennen. Das Verhältnis der relativen Intensitäten ändert sich kaum. Dies ist schwer verständlich, da auf Grund der Gesamtbewegung des Kristalls im elektrischen Feld die am Substrat anliegenden (111)-orientierten Y_2O_3 -Körner aufgelöst und auf der Seite der

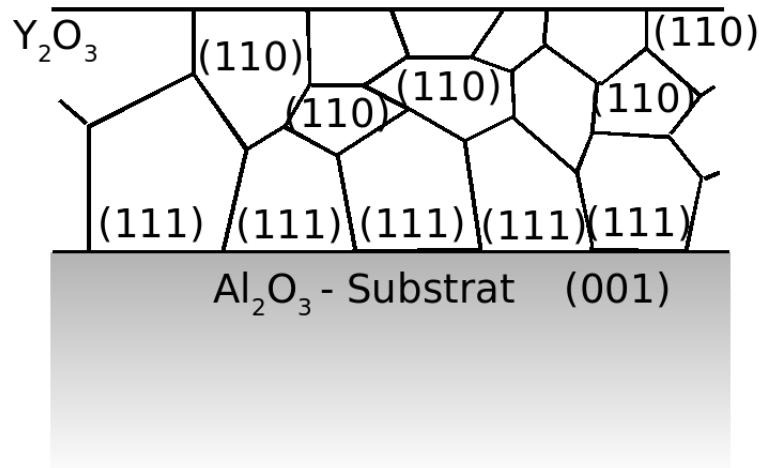


Abbildung 6.4: Eine Skizze der vorliegenden Orientierungen des Yttriumoxids auf Aluminiumoxid (001).

Kathodenelektrode in unbekannter Orientierung neu gebildet werden. Die Orientierung dieser an der Kathode neu entstehenden Y₂O₃-Körner hängt sicherlich nicht so streng von der Orientierung schon vorhandener Körner ab, wie an der Anode an der Grenze Substrat/YAM – Y₂O₃. Unter der Annahme, dass während des Experimentes die (111)-orientierten Körner aufgebraucht werden, legt das Diffraktogramm nahe, dass Y₂O₃ an der Kathode zu einem größeren Teil in der Orientierung (111) wächst.

Eine Indizierung der Produktphasen ist schwierig. Viele Reflexe können nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden. Die YAG-, die YAP- und die Y₂O₃-Phase haben alle kubische Symmetrie, damit liegen viele Reflexe sehr nahe beieinander. Erschwerend kommt hinzu, dass die monokline Phase auf Grund ihrer niedrigen Symmetrie eine Vielzahl von Reflexen liefert. Durch die geringe Fläche der Proben ist das Signal/Rausch-Verhältnis schlecht.

Die elektrochemischen Zellen für die Experimente wurden in Dünnschichttechnik hergestellt. Dadurch ist eine definierte Reaktionszone gegeben, und die theoretische Beschreibung der Flussgleichungen kann sich auf den eindimensionalen Fall beschränken. Für die weitere Diskussion ist die Kenntnis einiger materialspezifischer Größen wichtig. In der Literatur sind folgende Materialeigenschaften der Ausgangsoxide und der Mischphasen von Y₂O₃ und Al₂O₃ bekannt:

Tabelle 6.1: Verschiedener Größen der Phasen im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

Eigenschaft	Al_2O_3	YAG	YAP	YAM	Y_2O_3
$\Delta_f G^{ox}$ exp. ^a [kJ/mol] [35]		-84,9	-23,1	-67,6	
$\Delta_f G^{ox}$ calc. [kJ/mol] [31]		-136,0	-32,3	-63,4	
Molvolumen $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right]$		130,37	30,66	122,88	
Raumgruppe	R3c	Ia3d	Pnma	P2 ₁ /c	Ia3
Gitterparameter a [Å] [36]	4,75	12,000	5,179	7,375	10,604
b [Å]	4,75		5,329	10,507	
c [Å]	12,95		7,370	11,113	
Winkel, die von 90° abweichen	$\alpha = 120^\circ$			$\beta = 108,58^\circ$	
elektrische Leitfähigkeit $[\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$	$1,6 \cdot 10^{-7}$ [37] ^b	$5 \cdot 10^{-3}$ [38] ^c			
ionische Leitfähigkeit $[\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$	$1,5 \cdot 10^{-8}$ [37] ^d	$5 \cdot 10^{-5}$ [32] ^e			
Kationendiffusionskoeffizient (Volumen) (1400 °C) $[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$		10^{-19} [39]			
Anionendiffusionskoeffizient (Volumen) (1400 °C) $[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$	$2,82 \cdot 10^{-22}$ [40]	10^{-18} [41]			
Kationendiffusionskoeffizient (Korngrenze) (1400 °C) $[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$		10^{-14} [39]			
Anionendiffusionskoeffizient (Korngrenzen) (1400 °C) $[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$	$1,5 \cdot 10^{-18}$ [42]	10^{-13} [41]			
ionische Überführungszahl		0,3 [43] ^f			

^a $\Delta_f G^{ox}$ bezieht sich auf die freie Bildungsenthalpie aus den Oxiden

^bmit Mg dotiertes Al_2O_3 bei 1600 °C

^cextrapoliert vom Messbereich 1000 K-1260 K

^dmit Mg dotiertes Al_2O_3 bei 1600 °C

^e Al^{3+} -Ionenleitfähigkeit bei 1390 °C

^fYAG:Ce, 1275 °C

Leider sind nicht zu allen Produktphasen Werte zu finden. Insbesondere die ionischen Leitfähigkeiten der verschiedenen Phasen wären von höchstem Interesse. Leider sind sie in der Literatur nicht verfügbar. Die Diffusionskoeffizienten können, da die Ladungsträgerkonzentrationen nicht bekannt sind, nur ein grober Hinweis auf die Leitfähigkeiten sein.

Es ist aus den Werten ersichtlich, dass der gemessene Strom, der durch die Probe geflossen ist, nur zu einem kleinen Prozentsatz durch Kationen transportiert wird. Daher ist der Effekt des geflossenen Stromes nicht so deutlich zu erkennen, wie es für einen Strom von 3 mA zu erwarten wäre. Leider besteht in diesem System nicht die Möglichkeit, die ursprüngliche Grenzfläche zwischen den Ausgangsoxiden zu markieren, wie es im System MgO/In₂O₃ möglich war. Durch die Dünnschichtgeometrie der Zelle und auf Grund der angegebenen Literaturdaten ist die Näherung berechtigt, dass das Substrat (Al₂O₃) den Gesamtwiderstand der Zelle vorgibt.

Die Annahme, dass sich nur Kationen bewegen, stellt auf Grund des höheren Anionendiffusionskoeffizienten in der YAG-Phase, verglichen mit dem Kationendiffusionskoeffizienten, eine nicht ganz unproblematische Annahme dar. Auf einen daraus abzuleitenden Sauerstoffionenstrom gibt es in den gemachten Experimenten allerdings nur einen Hinweis, nämlich im Falle kathodischer Polarisation, wo in Folge eines hohen Sauerstoffpartialdrucks die Probe gesprengt wird. Der Aufbau dieses Sauerstoffpartialdrucks kann durch unterschiedlich große Anionenleitfähigkeiten unterstützt werden.

6.3.1 Referenzexperiment

Die Morphologie des Referenzexperiments dient als Vergleich für den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Bildung und Morphologie der entstehenden Produktphasen. Die einzelnen Phasen sind meist eben und entsprechen den Erwartungen für heterogene Festkörperreaktionen. Einzig die Perovskitphase mit ihren besonders bei längeren Reaktionszeiten (> 20 h) unterschiedlich dicken Stellen weist eine interessantere Morphologie auf. Wie es zur Ausbildung dieser sehr unterschiedlich dicken Stellen kommt, ist nicht abschließend geklärt. Eine langsame Nukleation erklärt zwar unterschiedlich dicke Körner, allerdings sollte die entstehende Morphologie regelmäßig sein und die Dicke der dünnsten Stellen sollte mit größeren Zeiten zunehmen. Die geringste beobachtete Dicke bleibt allerdings fast konstant.

Es wurde einmal eine Einwachsung von Y₂O₃ in die YAM-Phase beobachtet. Wie es

zur Ausbildung dieser Struktur kommen kann, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

6.3.2 Anode

Es gibt einige interessante morphologische Beobachtungen an der Anode, so zum Beispiel das Phänomen des in die YAM-Phase hineinragenden Y_2O_3 . Es tritt im Vergleich mit den anderen beiden Experimenten an der Anode am häufigsten auf. Zur Ausbildung dieser Struktur kann es auf unterschiedliche Art und Weise kommen. So kann es für den Fall, dass die Y_2O_3 -Phase eine bessere Y^{3+} -Leitfähigkeit besitzt als die anschließende YAM-Phase, zu einem Hindurchwachsen der besser leitenden Phase kommen. Dieses Phänomen ist in der Literatur als „instabile Phasengrenze“ bekannt [7]. Wäre dies hier der Fall, so sollten diese Durchwachsungen allerdings häufiger auftreten, als sie das tun. Es ist jedoch eine weitere Erklärung denkbar.

Ist in bestimmten Korngrenzen das Verhältnis der Ionenleitfähigkeiten deutlich anders als in anderen Korngrenzen oder der Volumenphase, so kommt es dort zu einer anderen Wachstumskinetik. Dieses Phänomen wurde bereits im System In_2O_3/MgO beschrieben [20, 21]. Die Ergebnisse lassen sich prinzipiell auch auf dieses System übertragen.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Phasengrenzen bewegen, ist durch die Gleichungen Gl. 2.24 und Gl. 2.26:

$$x^{S/G} = -\frac{1}{3}V_m^G (j_{Al^{3+}}^G - j_{Al^{3+}}^S) = \frac{1}{3}V_m^G (j_{Y^{3+}}^G - j_{Y^{3+}}^S)$$

$$x^{G/P} = -V_m^G (j_{Al^{3+}}^P - j_{Al^{3+}}^G) = V_m^G (j_{Y^{3+}}^P - j_{Y^{3+}}^G)$$

bzw. Gl. 2.28, Gl. 2.30 bzw. Gl.2.32 und Gl.2.34 gegeben. Es ist leicht zu erkennen, dass die Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen und somit auch die Überföhrungszahlen in der jeweiligen Phase einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit der entsprechenden Phasengrenze und somit auf die resultierende Schichtdicke haben. Ist die Aluminiumionenleitfähigkeit an einer Stelle, z.B. in einer bestimmten Korngrenze der YAM-Phase größer als in der Volumenphase oder anderen Korngrenzen, so wird die Bewegung der Phasengrenze YAM/ Y_2O_3 an dieser Stelle in Richtung des Substrates beschleunigt. Das Y_2O_3 scheint in die YAM-Phase hineinzuwachsen. Während die größere Aluminiumionenleitfähigkeit die Bewegung der Phasengrenze YAM/ Y_2O_3 beschleunigt, muss an einer anderen Phasengrenze die Bewegung verlangsamt werden. Wo diese Verlangsamung der Phasengrenzbewegung zu beobachten ist, hängt davon ab, ob die Korngrenze mit der

größeren Aluminiumionenleitfähigkeit nur in der YAM-Phase vorhanden ist oder sich weiter durch das Produktschichtsystem hindurch zieht.

Auf die gleiche Art kann die andere beobachtete morphologische Besonderheit (das Hineinwachsen des Substrates in die Granat-Phase) an der Anode erklärt werden. Die Bewegung der Phasengrenze Substrat/YAG in Richtung des Substrates wird an einigen Stellen gegenüber dem Normalfall abgebremst. (Zur Erinnerung: der Gesamtkristall bewegt sich im elektrischen Feld in Richtung der Kathode.) Es liegt nahe, auch diese Stelle mit besonderer Wachstumsrate mit einer Korngrenze in Verbindung zu bringen.

Mit EBSD konnte gezeigt werden, dass die YAG-Schicht aus säulenartigen Körnern aufgebaut ist (vgl. Abb. 6.5). Gibt es zwischen diesen Körnern eine Korngrenze, in der die Aluminiumionenleitfähigkeit größer als in der Volumenphase und in anderen Korngrenzen ist, so kommt es genau an dieser Stelle zu einem Abbremsen der Bewegung der Phasengrenze Substrat/Granat in Richtung Kathode.

Ebenso wie für die Überlegungen der Phasengrenzbewegung YAM/ Y_2O_3 ist es wichtig zu wissen, wie weit die Korngrenze mit der bevorzugten Aluminiumionenleitfähigkeit durch das Produktschichtsystem reicht. Ist die Korngrenze nur im YAG vorhanden, und die angrenzenden Phasen zeigen keine besonderen Leitungspfade, so kommt es zusätzlich zu der Verlangsamung der Bewegung der Phasengrenze Substrat/YAG zu einer Beschleunigung der Phasengrenze YAG/YAP in Richtung des Substrates. Die Dicke der YAG-Phase wird an der Stelle mit größerer Aluminiumionenüberführung also geringer sein als an anderen Stellen. Die YAG-Phase wird von den beiden anschließenden Phasen eingeschnürt. Dies ist der überwiegend beobachtete Fall.

Setzt sich die Korngrenze mit der besonderen Leitfähigkeit für Aluminiumionen auch in den angrenzenden Phasen fort, so wird die Bewegung der dazwischen liegenden Phasengrenzen nicht so stark beeinflusst, wie es der Fall wäre, wenn die besondere Leitfähigkeit nur auf eine Phase beschränkt ist. Die Phasengrenze, an der der besondere Leitungspfad für die Aluminiumionen endet, wird in ihrer Bewegung in Richtung des Substrates beschleunigt. Wie bereits beschrieben, hängt es von der Reichweite der Korngrenzen im Schichtsystem ab, wie weit ein Einschnüren der Produktphasen an der Stelle mit erhöhter Aluminiumionenleitfähigkeit zu beobachten ist (vgl. Abb. 6.6).

Im beschriebenen System kann man beide Fälle beobachten. Es gibt den Fall, dass Einwachsungen des Substrates in die YAG-Phase mit einer entsprechenden Einwachsung von Seiten des Perovskites einhergehen. Es gibt aber auch den Fall, dass Einwachsungen des Substrates keine erkennbaren Gegenstücke einer anderen Phase haben (vgl. Abb. 4.11

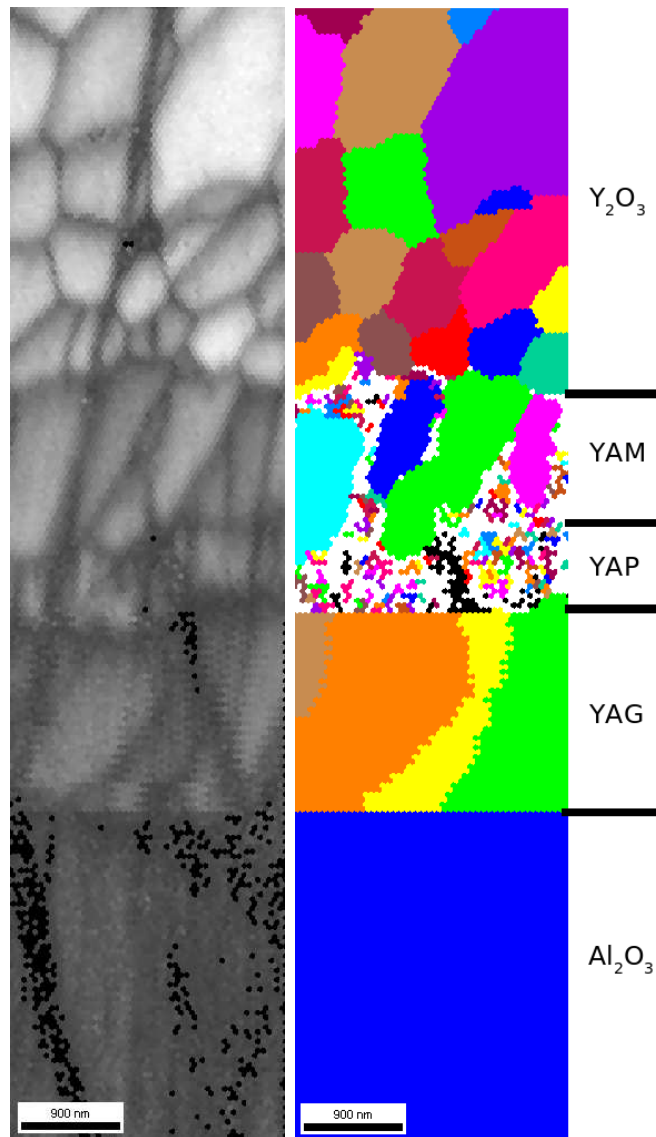


Abbildung 6.5: Beugungsbild (EBSD) des Reaktionssystems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ mit den Produktphasen. Links ist die Qualität der Kikuchi-Linien in den untersuchten Punkten dargestellt (hell gute Qualität) (oben Y_2O_3 , YAM, YAP, YAG und unten das Substrat Al_2O_3). Deutlich zu erkennen ist ein Kratzer, der vermutlich vom Polieren stammt. Das Substrat liefert keine guten Ergebnisse (dunkle Punkte). Die Trennung der einzelnen Schichten ist dagegen relativ gut zu erkennen. Die Identifizierung einzelner Körner (rechtes Bild) ist gut gelungen. In der Mitte liegt die YAP-Phase vor. Diese wurde zur Verringerung der Scanzeit der Software nicht als Identifikationsmöglichkeit vorgegeben, daher ist eine Indizierung der Körner dieser Phase nicht möglich gewesen.

und Abb. 4.12).

Das Hineinwachsen des Substrates in die YAG-Phase ist deutlich ausgeprägter als das Hineinwachsen der YAP- in die YAG-Phase. Das kann daran liegen, dass die beschriebenen Bewegungscharakteristika der Phasengrenzen streng genommen nur für Bewegungen in einer Dimension gelten. In realen Systemen ist eine Bewegung der Ionen mit einer Bewegungskomponente senkrecht zur Feldrichtung nicht auszuschließen. Liegt senkrecht zur Einwachsung ein Netzwerk schneller Diffusionspfade vor, so kann das Wachstum dieser morphologischen Besonderheit stark abgeschwächt werden. Da die Diffusion senkrecht zur eigentlichen Bewegungsrichtung der Ionen verläuft, spricht man auch von Querdiffusion. Von der Stärke dieser Querdiffusion hängt es ab, ob und wie stark die Einebnung von Hineinwachsungen ist. Auch im hier beschriebenen Fall eines nur geringen Hineinwachsens der YAP- in die YAG-Phase kann eine solche Querdiffusion vorliegen.

Als bevorzugte Diffusionspfade kommen auch in diesem System Korngrenzen in Frage. Auf Grund ihrer ungeordneteren Struktur erlauben (Großwinkel-)Korngrenzen eine schnellere Diffusion. Das Verhältnis der kationischen Überführungszahlen kann in Korngrenzen gänzlich anders sein als in der Volumenphase. Im hier betrachteten Fall ändert sich die Bewegung der Phasengrenze, wenn angrenzende Korngrenzen eine vergrößerte Aluminiumionenleitfähigkeit als die Volumenphase aufweisen. Senkrecht zu diesem schnellen Diffusionspfad verläuft ein Netzwerk von Korngrenzen entlang der Phasengrenzen. Durch dieses Netzwerk kann die Querdiffusion realisiert werden.

Das Phänomen des Hineinwachsens von Substrat und vorgegebener Y_2O_3 -Schicht in die Produktschichten ist also jeweils durch eine lokal erhöhte Aluminiumionenleitfähigkeit erklärbar, und die unterschiedlich starke Ausprägung kann durch Querdiffusion zu Stande kommen.

Abgesehen von der sehr unregelmäßigen Dicke der YAP-Phase sind an den Phasengrenzen der Produktphasen zueinander keine weiteren Auffälligkeiten aufgetreten. Ein deutlicher Unterschied zwischen der entstandenen Morphologie der YAP-Phase verglichen mit den Beobachtungen in Experimenten ohne elektrisches Feld ist nicht zu erkennen. Die starke Schwankung in der YAP-Dicke bei größeren Reaktionszeiten kann hier ebensowenig endgültig erklärt werden wie beim Referenzexperiment. Eine anfängliche Nukleationsproblematik sollte bei längeren Reaktionszeiten nicht mehr so deutlich zu beobachten sein.

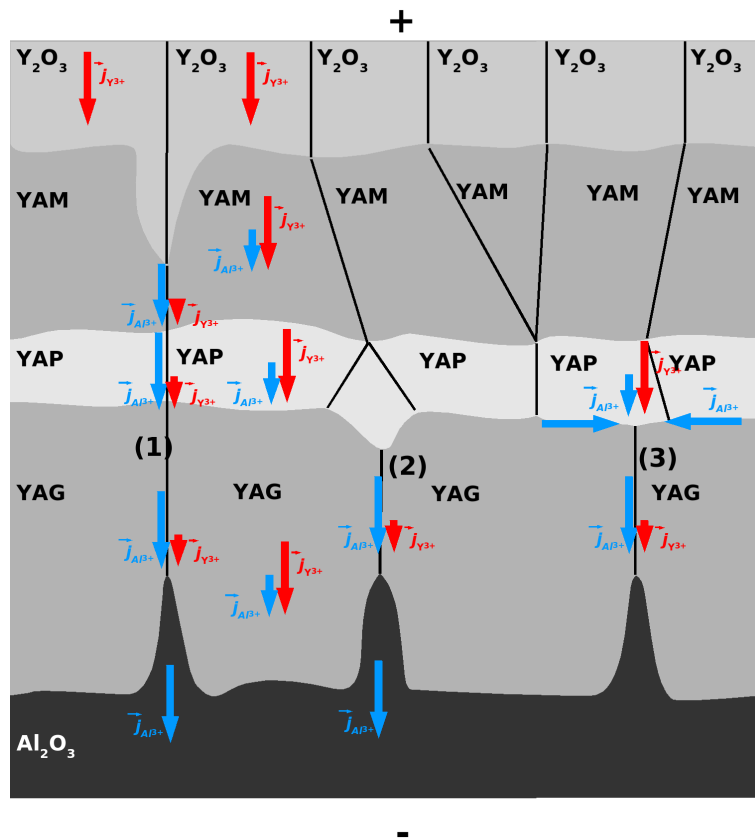


Abbildung 6.6: Skizze zum Einfluss der verschiedenen Ionenleitfähigkeiten von Korngrenzen und Volumenphase. Die Korngrenzen (1), (2) und (3) zeichnen sich gegenüber der Volumenphase (und anderen nicht gezeigten Korngrenzen) durch größere Aluminiumionenleitfähigkeiten aus. Die Korngrenze (1) verläuft durch das gesamte Produktschichtsystem, die Korngrenzen (2) und (3) sind nur in der YAG-Phase vorhanden. An (2) kommt es zu einem zu erwartenden Einwachsen der YAP- in die YAG-Phase. An (3) wird dieses Entgegenwachsen durch Querdiffusion abgebremst bzw. verhindert. Es resultiert die besondere Morphologie der Phasengrenze Al_2O_3/YAG und YAM/Y_2O_3 .

6.3.3 Kathode

Die Untersuchung der Produktphasenmorphologie ist auf Grund des häufigen Absprengens der Produktschichten im Vergleich zur Referenz und zu den Experimenten mit anodischer Polarisierung nicht immer und auch meist nur mit deutlichen Einbußen der Bildqualität möglich gewesen. Die Probe wurde zwar durch äußeren Druck zusammengehalten, jedoch bildeten sich während der Reaktion Poren. Das Entstehen von Poren und deren Wachstum verringert die für den Stromfluss zur Verfügung stehende Querschnittsfläche. Im Extremfall wurden Schichten durch diese Porenbildung abgesprengt. Da durch die Poren kein Strom fließt, muss der Strom an den Stellen, an denen der Kontakt durch den äußeren Druck aufrechterhalten wurde, entsprechend größer sein. Es ist daher wahrscheinlich, dass durch die Porenbildung der Stromfluss durch die Probe sehr ungleichmäßig erfolgte. Das beobachtete Wachstum kann also ein völlig anderes sein, als es für die gewählten Parameter typisch wäre, da die Stromstärke lokal deutlich größer ist als erwartet. Die Porenbildung ist umso stärker, je länger die Reaktionszeit ist. Alle Aussagen über das Wachstum der einzelnen Phasen stehen somit unter dem Vorbehalt, dass die angelegte Spannung nicht, zum Teil oder zum größten Teil am untersuchten Bildausschnitt abfiel. Dies erklärt auch die auffälligste morphologische Beobachtung an dieser Elektrode, das lokale, leider nicht immer beobachtete, beschleunigte Aufwachsen von neuem Al_2O_3 auf dem Substrat und eine ebenfalls beschleunigte Produktschichtbildung.

Es ist wahrscheinlich, dass es durch eine stark veränderte Stromdichte in Folge der Porenbildung zu einer lokalen Veränderung der Morphologie und Kinetik gekommen ist. Eine Beobachtung dieses Phänomens konnte bei einer Beschleunigungsspannung von 350 V leider nur drei Mal gemacht werden. Dies ist verständlich, wenn die Ausdehnung sehr begrenzt ist (ca. 50 μm), und beim Querschnittsägen diese Stellen nicht immer getroffen wurden. Die Morphologie dieser Stellen unterscheidet sich aus diesem Grund auch von der beobachteten Morphologie der Stellen, an denen keine lokale beschleunigte Neubildung von Al_2O_3 auftrat. Dies erklärt auch, warum sich die Morphologie an der Kathodenseite kaum von der Morphologie des Referenzexperimentes unterscheidet. Leider ist die eigentlich interessante Morphologie an der Stelle mit beschleunigter Reaktion auf Grund der Schwierigkeiten beim Polieren nicht gut zu untersuchen gewesen.

Morphologisch auffällig ist noch, dass bei kurzen Reaktionszeiten die Granatschicht an manchen Stellen nur sehr dünn ist. Dies lässt sich durch Schwierigkeiten bei der Nu-

kleation erklären. Die bereits nukleierten Stellen wachsen deutlich leichter und schneller, als dass sich neue Körner bilden. Möglicherweise wachsen die vorhandenen Körner auch auf Kosten der sich neugebildeten Körner, die daraufhin verschwinden.

6.3.4 Kinetische Daten

Experiment mit rein chemischer Triebkraft (Referenz)

Die gemessenen Schichtdicken der Produktphasen lassen sich sehr gut mit dem nach dem Tammann-Gesetz zu erwarteten funktionalen Zusammenhang anpassen (vgl. Abb. 5.1). Die Tammann-Konstanten für die jeweilige Phase haben bei einer Reaktionstemperatur von 1400 °C die folgenden Werte:

$$k^G = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (6.1)$$

$$k^P = (7,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (6.2)$$

$$k^M = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (6.3)$$

Damit liegen die Tammann-Konstanten dieser Festkörperreaktion im Vergleich zur Spinellbildung im System MgO–In₂O₃ bei vergleichbarer Temperatur (hier 1400 °C, bei der Spinellbildung 1320 °C) um vier Größenordnungen niedriger. Die Tammann-Konstante für die Spinellbildung beträgt $3,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [21].

Experimente mit zusätzlichem elektrischem Feld

Die gemessenen Schichtdicken der einzelnen Produktphasen ergeben kein eindeutiges Bild. Das Produktschichtwachstum zeigt an der Anode keine deutliche Abweichung von dem im Falle der Referenz bestätigten Tammann-Verlauf. Einzig die Bildung der Perovskitphase ist beschleunigt. An der Kathode ist eine Untersuchung auf Grund der häufigen Zerstörung der Proben nicht möglich. Auch ist das beschleunigte Aufwachsen von Al₂O₃ auf dem Substrat ein Hinweis darauf, dass die Ergebnisse an dieser Elektrode stark von Kontaktierungsproblemen in Folge der Porenbildung betroffen sind. Eine Auswertung erschien vor diesem Hintergrund nicht lohnend. Die Perovskitphase zeigte für beide Feldrichtungen ein beschleunigtes Wachstum, das auf der Seite der Kathode deutlicher war. Betrachtet man die drei gefundenen Stellen mit besonderer lokaler Kinetik, so kann dort,

trotz schlechter Datenlage, das Wachstum der Perovskitschicht linear angepasst werden (vgl. Abb. 5.2). Die Konstante einer linearen Anpassung hat den folgenden Wert:

$$k_{\text{elF}}(\text{YAP, kathodisch, beschleunigt}) = 1,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Im System MgO/In₂O₃ hat die Konstante der linearen Anpassung den Wert[21]:

$$k_{\text{elF}}(\text{MgIn}_2\text{O}_4, \text{kathodisch}) = 3,2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}}{\text{s}} .$$

Damit ist die Geschwindigkeitskonstante des linearen Verlaufs im System Al₂O₃–Y₂O₃ um eine Größenordnung kleiner als im System MgO–In₂O₃ und der Unterschied der Konstanten liegt im Bereich des Unterschiedes der Tammann–Konstanten aus den Referenzexperimenten. Diese unterscheiden sich nur um eine Größenordnung. Dies überrascht, da $k_{\text{elF}, \text{MgO}–\text{In}_2\text{O}_3}$ aus Schichtdickenmessungen ohne Porenbildung als Grenzfall für lange Reaktionszeiten extrapoliert wurde, während $k_{\text{elF}, \text{Al}_2\text{O}_3–\text{Y}_2\text{O}_3}$ vermutlich durch eine lokal deutlich höhere Stromstärke begründet ist. Die Kräfte des elektrischen Feldes in beiden betrachteten Systemen sind vergleichbar, wenn man den gesamten Probenquerschnitt zur Berechnung zu Grunde legt. Durch die Porenbildung ist die effektive Querschnittsfläche jedoch stark reduziert worden und die elektrischen Kräfte sind an den verbleibenden Kontaktstellen deutlich erhöht. Da der Fluss der Ionen an den verbliebenen Stellen erhöht sein muss, würde man bezogen auf die Tammann–Konstante eine größere Zunahme der Konstanten $k_{\text{elF}, \text{Al}_2\text{O}_3–\text{Y}_2\text{O}_3}$ bezogen auf die zugehörige Tamman–Konstante erwarten.

Für die Interpretation der kinetischen Ergebnisse unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ist die Kenntnis der genauen Stromdichte wichtig. Es ist zwar möglich, eine Stromdichte aus der gemessenen Stromstärke und den Dimensionierungen der Probe zu berechnen, doch ist dieser Wert nur ein Maximalwert. Da sich gerade bei kleinen Proben das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche immer mehr zugunsten der Oberfläche verschiebt und ein Oberflächenstrom nicht zum Schichtwachstum beiträgt, ist die Bestimmung der geflossenen Ladungsmenge schwierig. Die im System In₂O₃/MgO praktizierte Möglichkeit, die ursprüngliche Grenzfläche von Substrat und aufgebrachtem Film zu markieren und aus der Verschiebung der Markierung durch die Neubildung des Substrates die von Kationen getragene Ladungsmenge zu berechnen, war in diesem System nicht möglich, da keine Marker gefunden wurden, die während der Reaktion ortsfest blieben.

Die für die Markierung der Grenzfläche verwendeten Platinpartikel bleiben im System MgO/In₂O₃ auch während der Reaktion weitestgehend an ihrem ursprünglichen Platz, während sich um sie herum neues MgO bildet, und sich somit die Phasengrenze von

den Pt-Partikeln entfernt. Die Pt-Partikel sind in diesem System ortsfest [44]. Da die elektronische Leitfähigkeit von MgO bekannt ist, kann der gemessene Strom mit dem aus der Verschiebung der Pt-Partikel bestimmten Strom verglichen werden. Auf diese Weise kann der Anteil der Oberflächenleitung an der Gesamtleitfähigkeit eliminiert werden. In einigen ersten Experimenten im System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurde die Grenzfläche ebenfalls mit Platinpartikeln markiert. Es zeigte sich, dass die Partikel von der Reaktion beeinflusst werden und sich stark verteilen. Da sich die Phasengrenzen in Folge der Reaktion ebenfalls bewegen, lässt sich daher nicht feststellen, welche Partikel am ursprünglichen Ort geblieben sind und welche sich bewegt haben. Die Verwendung von Platinmarkern wurde daher nach anfänglichen Versuchen eingestellt. Eine genauere Berechnung der Ionenteilstromdichte ist somit leider nicht möglich. Aus einem durchschnittlichen gemessenen Strom von $I = 3 \text{ mA}$ ergibt sich bei einer Elektrodenfläche von $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2$ eine Stromdichte von $j = 30 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Auf Grund der Dünnschichtgeometrie der Proben kann davon ausgegangen werden, dass die Eigenschaften des Substrats dominieren. Leider sind die Leitfähigkeiten von Al_2O_3 und damit auch die ionische Überföhrungszahl nicht bekannt.

In der Tabelle in Kapitel 6.1 sind Daten für dotiertes Al_2O_3 bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben. Aus diesen Daten ergibt sich ein zehnpromzentiger Anteil der Ionen am Gesamtstrom. Dieser Wert liegt in der gleichen Region wie die ionische Überföhrungszahl für MgO, die bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 0,05 liegt [45]. Da bei dotiertem Al_2O_3 die Leitfähigkeit höher sein wird als bei undotiertem Al_2O_3 und mit zunehmender Temperatur die elektronische Leitfähigkeit immer besser wird, wird für die Leitfähigkeiten bei undotiertem Al_2O_3 eine ionische Überföhrung von 0,1 als obere Grenze angenommen. Somit ergibt sich eine Kationenstromdichte von $j = 3 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Dieser Wert gilt bei nicht vorhandener Oberflächenleitung. Im System $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ war der Anteil der kationischen Volumenleitung 20 % der Gesamtleitfähigkeit. Nimmt man auf Grund ähnlicher Dimensionierung ein ähnliches Verhalten an, ergibt sich eine wirksame Kationenstromdichte von circa $j = 600 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Reaktionskinetik und die Morphologie der Phasengrenzen einer heterogenen Festkörperreaktion mit mehreren Produktphasen untersucht werden. Dem Einfluss von Korngrenzen auf die Morphologie galt hierbei besonderes Interesse. In zurückliegenden Arbeiten konnte bereits im System $\text{MgO}/\text{In}_2\text{O}_3$ gezeigt werden, dass sich das Verhältnis der Kationenleitfähigkeiten in Korngrenzen von demjenigen in der Volumenphase unterscheiden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben, die in der Regel aus zwei verschiedenen Oxiden bestanden, bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht. Es wurden immer zwei Proben gleichzeitig untersucht. Eine Probe wurde während der Reaktion einem zusätzlichen elektrischen Feld ausgesetzt. Es wurden die Temperatur, die angelegte Spannung und der Spannungsabfall über die Probe gemessen. Nach den Experimenten wurden Querschnitte der Probe präpariert und mit dem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Ergebnisse in SiO_2 -basierten Systemen zeigen einen deutlichen Einfluss des elektrischen Feldes auf die Morphologie der Produktphasen. Leider ließen sich durch die Phasenumwandlungen des Substrates keine detaillierten Untersuchungen durchführen. Eine Untersuchung mit Quarzglas als Substrat wurde nicht vorgenommen, da mit einem amorphen Substrat der Einfluss der Substratstruktur auf die resultierende Struktur der Produktphasen nicht festzustellen gewesen wäre. Zudem würde eine zusätzliche Rekristallisation des Glases zu Quarz während der Produktphasenbildung eine Untersuchung der Mikrostruktur weiter erschweren.

Die Morphologie der Produktphasen im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ wird von einem äußeren elektrischen Feld beeinflusst. Lokal geänderte Ionenleitfähigkeiten und somit unterschiedliche Überführungszahlen der mobilen Ionen führen zu einer geänderten Wanderungsgeschwindigkeit der Phasengrenze. Einwachsungen verschiedener Phasen in die Nachbarphasen sind die Folge. Welche Phasengrenze betroffen ist, hängt von der Feldrichtung ab. Auch wenn die mikroskopische Struktur der Proben nicht detailliert untersucht werden

konnte, ist die wahrscheinlichste Ursache dieser besonderen Leitungspfade das aufgelockerte Gitter in den Korngrenzen. In Experimenten am System MgO/In₂O₃ konnte bereits früher die Bedeutung von Großwinkelkorngrenzen als schnelle Diffusionspfade für In³⁺-Ionen gezeigt werden. An diesen Stellen treten zudem Einwachsungen auf. Zum besseren Verständnis der beobachteten Morphologie der Phasengrenzen im System Al₂O₃/Y₂O₃ wären TEM-Untersuchungen oder weitere EBSD-Untersuchungen vielversprechend. Bereits im System MgO/In₂O₃ konnten TEM-Untersuchungen die Ursachen für das Zustandekommen der beobachteten Morphologie erhellen.

Im Allgemeinen führt ein elektrisches Feld häufig in oxidischen Materialien an einer Elektrodenseite zu einer verstärkten Porenbildung. In Folge dieser Porenbildung nimmt die Stromdichte im noch kontaktierten Bereich zu und beschleunigt die Veränderung der Morphologie. Es kommt zu einer drastischen Veränderung der Reaktionsrate. Dies wurde an der Kathodenseite im System Al₂O₃/Y₂O₃ beobachtet.

Das Wachstum der Produktphasen im System Al₂O₃/Y₂O₃ bei rein chemischer Triebkraft wird sehr gut durch das Tammann-Gesetz beschrieben. Damit ist es gelungen, an einem System mit mehreren Produktphasen die Tammann-Konstanten der Produktphasenreaktion zu bestimmen. Sie haben die folgenden Werte:

$$\begin{aligned}
 k^{\text{YAG}} &= (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \\
 k^{\text{YAP}} &= (7,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \\
 k^{\text{YAM}} &= (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}
 \end{aligned}$$

Diese sind im Vergleich mit der Tammann-Konstanten der Spinellbildung im System MgO/In₂O₃ um eine bzw. zwei Größenordnungen kleiner. Eine Abweichung vom Referenzverhalten ist für die Experimente mit elektrischem Feld nur für die Perovskitphase eindeutig feststellbar. Unabhängig von der Feldrichtung ist die Bildung dieser Phase beschleunigt. Das Wachstum der Perovskitphase ist an der Anodenseite um den Faktor 1,3 und an der Kathodenseite um den Faktor 2,5 erhöht. Es ist möglich, dass ein lineares Wachstum bzw. eine stationäre Schichtdicke erst für deutlich längere Reaktionszeiten zu beobachten ist. Damit wären die beiden im Rahmen dieser Arbeit im Detail vorgestellten Systeme stellvertretend für die beiden Extremfälle von Festkörperreaktionen zu sehen. Im System MgO/In₂O₃ konnte nur der lineare Grenzfall, aber nicht die zu Beginn der Reaktion erwartete Abweichung davon festgestellt werden. Im System Al₂O₃/Y₂O₃ konnte dagegen nur das Abweichen zu Reaktionsbeginn, nicht aber der lineare bzw.

stationäre Grenzfall für lange Reaktionszeiten beobachtet werden. Um dieses Verhalten bei langen Reaktionszeiten zu untersuchen, ist es möglich, einkristalline Substrate des Yttrium–Aluminium–Granaten zu verwenden und diese mit der monoklinen Phase zu beschichten. Eine anschließende Festkörperreaktion im elektrischen Feld zur Bildung der Perovskitphase könnte auch über längere Reaktionszeiten von mehreren Tagen stabil und gleichmäßig ablaufen, da in diesem verkleinerten System nur Material für die Perovskitbildung benötigt wird. Es ist ebenfalls denkbar, dass bei einer solchen Anordnung bei einer bestimmten Feldrichtung die maximale Granatschichtdicke überschritten ist und der Granat deshalb aufgelöst wird.

Ein weiteres interessantes Phänomen ist das des lokal verstärkten Wachstums an der Kathode. Die Schichtdicke der Perovskitphase an diesen Stellen deutet eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zeit an. Weitere Untersuchungen, die sich auf das Phänomen der lokal stark erhöhten Stromdichte konzentrieren, könnten diese Abhängigkeit untersuchen. Dazu wären Experimente mit einer punktförmigen Kathode denkbar. Eine Querschnittspräparation ist dann allerdings sehr schwierig. Auf der anderen Seite könnte versucht werden, eine solche lokale Erhöhung zu verhindern, möglicherweise durch per PLD aufgebrachte Elektroden. Auf diese Weise könnte eine schlechte Kontaktierung verhindert werden. Allerdings wäre dann ein blockierter Sauerstofftransport zu erwarten, der die Reaktion ebenfalls behindern sollte.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizze zur Interdiffusion der Kationen im System MgO/In ₂ O ₃	5
2.2	Skizze zur Verdeutlichung der Probenorientierung und der Abfolge der Produktphasen, sowie dem Verlauf der chemischen Potentiale der Ausgangsoxide im betrachteten System Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃	8
2.3	Skizze der sich bildenden Schichten im System Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ , so wie der vorliegenden Flüsse der Kationen bei ausschließlich chemischer Triebkraft.	9
2.4	Skizze der sich bildenden Produktschichten im System Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ im Falle der anodischen Polarisierung.	9
2.5	Skizze der Produktschichten im System Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ für die kathodische Polarisierung.	10
3.1	Skizze des experimentellen Aufbaus.	25
4.1	Darstellung typischer experimenteller Messwerte.	39
4.2	TEM-Bilder von Querschnitten im Reaktionssystem MgO/In ₂ O ₃ zur Bestimmung der kristallographischen Orientierung der verschiedenen Körner an der Reaktionsfront.	40
4.3	HREM-Bilder von Querschnitten im Reaktionssystem MgO/In ₂ O ₃ mit und ohne zusätzliches elektrisches Feld.	41
4.4	HREM-Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem SiO ₂ /In ₂ O ₃ . .	42
4.5	HREM-Aufnahme eines Querschnittes im Reaktionssystem SiO ₂ /Ga ₂ O ₃ .	43
4.6	HREM-Aufnahme eines Querschnittes im Reaktionssystem SiO ₂ /Y ₂ O ₃ . .	44
4.7	HREM-Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y ₂ O ₃ /Si für verschiedene Polungen.	46
4.8	HREM-Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ zu verschiedenen Reaktionszeiten und Polungen (Teil 1).	48

4.9	HREM–Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y_2O_3/Al_2O_3 zu verschiedenen Reaktionszeiten und Polungen (Teil 2).	49
4.10	HREM–Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y_2O_3/Al_2O_3 mit ausschließlich chemischer Triebkraft.	50
4.11	HREM–Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y_2O_3/Al_2O_3 mit anodischer Polung des elektrischen Feldes.	52
4.12	HREM–Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y_2O_3/Al_2O_3 mit anodischer Polarisierung zur Verdeutlichung von Einwachsungen des Substrates in die Produktschichten.	53
4.13	HREM–Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y_2O_3/Al_2O_3 mit anodischer Polarisierung als Beispiel einer stark schankenden YAG–Phasendicke.	54
4.14	HREM–Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y_2O_3/Al_2O_3 mit anodischer Polarisierung als Beispiel des Hineinwachsens von Y_2O_3 in die YAM–Phase.	54
4.15	HREM–Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y_2O_3/Al_2O_3 mit kathodischer Polarisierung als Beispiel der beschleunigten Neubildung des Substrates während der Reaktion.	56
4.16	HREM–Aufnahmen von Querschnitten im Reaktionssystem Y_2O_3/Al_2O_3 mit kathodischer Polarisierung als Beispiel lokal stark unterschiedlicher Morphologien der Phasengrenze YAP/YAG.	57
5.1	Auftragung der gemittelten Produktschichtdicken im System Al_2O_3/Y_2O_3 bei rein chemischer Triebkraft gegen die Zeit.	60
5.2	Auftragung der Perovskitschichtdicke im System Al_2O_3/Y_2O_3 bei kathodischer Polarisierung im Sonderfall der beschleunigten Substratneubildung gegen die Zeit.	62
5.3	Auftragungen der gemittelten Produktschichtdicken im System Al_2O_3/Y_2O_3 unter Einfluss eines elektrischen Feldes gegen die Zeit.	63
5.4	Auftragung der gemittelten Schichtdicken der Granatphase und der monoklinen Phase im System Al_2O_3/Y_2O_3 für die drei untersuchten Polungen gegen die Zeit.	64
5.5	Auftragung der gemittelten Schichtdicken der Perovskitphase im System Al_2O_3/Y_2O_3 für Experimente mit und ohne elektrisches Feld.	65

6.1	HREM–Aufnahmen eines Querschnittes im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ zur Dokumentation des Zustandes vor der Reaktion.	71
6.2	Röntgendiffraktogramm einer Y_2O_3 –Schicht auf Al_2O_3 mit Indizierung der stärksten Reflexe.	72
6.3	Röntgendiffraktogramme einer Y_2O_3 –Schicht auf Al_2O_3 nach verschiedenen Temperzeiten.	72
6.4	Eine Skizze der vorliegenden Orientierungen des Yttriumoxids auf Aluminiumoxid (001).	74
6.5	Beugungsbild (EBSD) des Reaktionssystems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ mit den Produktphasen.	79
6.6	Skizze zum Einfluss der verschiedenen Ionenleitfähigkeiten von Korngrenzen und Volumenphase.	81

Literaturverzeichnis

- [1] Ohtaki, M.; Ogura, D.; Eguchi, K.; Arai, H., High-temperature thermoelectric properties of In_2O_3 -based mixed oxides and their applicability to thermoelectric power generation, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) (5), 653–656
- [2] Wagner, C., The mechanism of the movement of ions and electrons in solids and the interpretation of reactions between solids, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938), 851–859
- [3] Williams, R. C.; Wallace, P. R., Linear film growth in tarnishing reactions, *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1294–5
- [4] Allpress, J. G.; Sanders, J. V., The influence of surface structure on a tarnishing reaction, *Philos. Mag.* **10** (1964) (107), 827–36
- [5] Dignam, M. J.; Young, D. J.; Goad, D. G. W., Metal oxidation. I. Ionic transport equation, *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) (7), 1227–34
- [6] Schmalzried, H., Internal Solid State Reactions, *phys. stat. sol.b* **172** (1992), 87–97
- [7] Schmalzried, H., *Solid State Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim (1981)
- [8] Buscaglia, V.; Caracciolo, F.; Bottino, C.; Leoni, M.; Nanni, P., Reaction diffusion in the Y_2O_3 - Fe_2O_3 system, *Acta Mater.* **45** (1997) (3), 1213–1224
- [9] Buscaglia, V.; Buscaglia, M.; Giordano, L.; Martinelli, A.; Viviani, M.; Bottino, C., Growth of ternary oxides in the Gd_2O_3 – Fe_2O_3 system. A diffusion couple study, *Solid State Ionics* **146** (2002), 257 – 271
- [10] Anderson, J. R.; Ritchie, I. M., Effect on a tarnishing reaction of an electric field across the growing product layer, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **299** (1967) (1458), 371–82

- [11] Kahlert, H.; Frey, F.; Boysen, H.; Lassak, K., Defect structure and diffuse scattering of zirconia single crystals at elevated temperatures and simultaneously applied electric field, *J. Appl. Crystallogr.* **28** (1995) (6), 812–819
- [12] Johnson, M.; Schmalzried, H.; Carter, C., The effect of an applied electric field on a heterogeneous solid-state reaction, *Solid State Ionics* **101-103** (1997), 1327–1333
- [13] Mackenzie, K. J. D.; Banerjee, R. K.; Kasaai, M. R., Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides Part 1 Reaction between calcium and aluminium oxides, *J. Mater. Sci.* **14** (1979), 333 – 338
- [14] Mackenzie, K. J. D.; Banerjee, R. K., Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides Part 2 Interdiffusion studies in polycrystalline calcium and aluminium oxide pellets, *J. Mater. Sci.* **14** (1979), 339 – 344
- [15] Mackenzie, K. J. D.; Ryan, M. J., Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides Part 3 Interdiffusion in polycrystalline magnesium and aluminium oxide pellets, *J. Mater. Sci.* **16** (1981), 579–588
- [16] Brown, I.; Mackenzie, K. J. D., Effect of electric fields on solid-state reactions between oxides Part 4 Interdiffusion in polycrystalline calcium oxide and silicon dioxide pellets, *J. Mater. Sci.* **17** (1982), 3663–3671
- [17] Johnson, M. T.; Carter, C. B., AlN Films grown by electric field induced Flux of Al cations, *Thin Solid Films* **339** (1999), 117±119
- [18] Johnson, M. T.; Carter, C. B.; Schmalzried, H., Behavior of MgFe₂O₄ Films on MgO in an Electric Field, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) (7), 1768–72
- [19] Korte, C.; Ravishankar, N.; Carter, C. B.; Schmalzried, H., Kinetics of spinel formation in an external applied electric field, *Solid State Ionics* **148** (2002) (1-2), 111–121
- [20] Korte, C.; Zakharov, N. D.; Hesse, D., Electric field driven solid state reactions-microscopic investigation of moving phase boundaries in the system MgO/MgIn₂O₄/In₂O₃, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) (24), 5530–5535

- [21] Korte, C.; Franz, B.; Hesse, D., Electric field driven solid state reactions—reaction kinetics and the influence of grain boundaries on the interface morphology in the system MgO/MgIn₂O₄/In₂O₃, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) (2), 413–420
- [22] de Almeida, R.; Baumvol, I., Reaction – diffusion in high-k dielectrics on Si, *Surf. Sci. Rep.* **49** (2003), 1 – 114
- [23] Pan, T.; Lee, J., Physical and Electrical Properties of Yttrium Oxide Gate Dielectrics on Si Substrate with NH₃ Plasma, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) (8), H698–H703
- [24] Kita, K.; Nomura, H.; Nishimura, T.; Toriumi, A., Impact of dielectric material selection on electrical characteristics of high-k/Ge devices, *ECS Transactions* **3** (2006), 71–78
- [25] Spiga, S.; Wiemer, C.; Tallarida, G.; Fanciulli, M.; Malvestuto, M.; Boscherini, F.; D’Acapito, F.; Dimoulas, A.; Vellianitis, G.; Mavrou, G., Structural characterization of epitaxial Y₂O₃ on Si (001) and of the Y₂O₃/Si interface, *Mater. Sci. Eng., B* **109** (2004), 47–51
- [26] Kingon, A.; Maria, J.; Streiffer, S. K., Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices, *Nature* **406** (2000), 1032–1038
- [27] Gusev, E.; Cartier, E.; Buchanan, D.; Gribelyuk, M.; Copel, M.; Okorn-Schmidt, H.; D’Emic, C., Ultrathin high-K metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues, *Microelectron. Eng.* **59** (2001), 341–349
- [28] Ramaswamy, P.; Seetharamu, S.; Varma, K.; Rao, K., Al₂O₃-ZrO₂ composite coatings for thermal-barrier applications, *Compos. Sci. Technol.* **57** (1997) (1), 81–89
- [29] Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy; Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, second completely revised edition (1998)
- [30] Krieger Lassen, N.; Juul Jensen, D.; Conradsen, K., Image Processing Procedures for Analysis of Electron back scattering Patterns, *Scanning Microscopy* **6** (1992) (1), 115–121

- [31] Fabrichnaya, O.; Seifert, H. J.; Weiland, R.; Ludwig, T.; Aldinger, F.; Navrotsky, A., Phase Equilibria and Thermodynamics in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System, *Z. Metallkd.* **92** (2001) (9), 1083
- [32] Neiman, A. Y.; Tkachenko, E. V.; Zhukovskii, V. M., $\text{Me}_3^{\text{III}}\text{X}_5^{\text{III}}\text{O}_{12}$ with garnet structure, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **240** (1978), 272
- [33] Sieber, H.; Senz, S.; Hesse, D., Crystallographic orientation and morphology of epitaxial In_2O_3 thin films grown on $\text{MgO}(001)$ single crystal substrates, *Thin Solid Films* **303** (1997), 212
- [34] Sieber, H.; Hesse, D.; Werner, P., Misfit accommodation mechanisms at moving reaction fronts during topotaxial spinel-forming thin-film solid-state reactions: A high-resolution transmission electron microscopy study of five spinels of different misfits, *Philos. mag. A* **75** (1997) (4), 889 – 908
- [35] Balak, G. M., Master thesis, Moscow State University (1982)
- [36] Ching, W. Y.; Xu, Y. N., Nonscalability and nontransferability in the electronic properties of the Y-Al-O system, *Phys. Rev. B* **59** (1999) (20), 12815
- [37] Mohapatra, S. K.; Kröger, F. A., Defect Dtructure of α - Al_2O_3 Doped with Magnesium, *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1977) (3-4), 141–148
- [38] Bates, J. L.; Garnier, J. E., Electrical Conductivity of MgAl_2O_4 and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) (10), C138–C141
- [39] Jimenez-Melendo, M.; Haneda, H.; Nozawa, H., Ytterbium Cation Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet (YAG)—Implications for Creep Mechanisms, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) (10), 2356–60
- [40] Heuer, A. H.; Lagerlöf, K. P. D., Oxygen self-diffusion in corundum (α - Al_2O_3): a conundrum, *Phil. Mag. Lett.* **79** (1999) (8), 619 – 627
- [41] Sakaguchi, I.; Haneda, H.; Tanaka, J.; Yanagitani, T., Effect of Composition on the Oxygen Tracer Diffusion in transparent yttrium Aluminium Garnet (YAG) Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) (6), 1627–32
- [42] Harding, J. H.; Atkinson, K. J. W.; Grimes, R. W., Experiment and Theory of Diffusion in Alumina, *J. Am. Ceram. Soc* **86** (2003) (4), 554–59

- [43] Rotman, S. R.; Tandon, R. P.; Tuller, H. L., Defect-property correlations in garnet crystals: The electrical conductivity and defect structure of luminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet, *J. Appl. Phys* **57** (1985) (6), 1951–1955
- [44] Johnson, M. T.; Carter, C. B., Movement of Pt markers in MgO during a solid-state reaction, *Phil. Mag. Lett.* **79** (1999) (8), 609 – 617
- [45] Duclot, M. J., *methodes dilametriques appliquees a l'etude du transport electrique dans les cristaux ioniques*, Phd thesis, l'Universite Scientifique et Medicale et a l'Insitut National Polytechnique de Grenoble (1977)