

Transporteigenschaften von mikro-/nanostrukturierten oxidischen Multischichten

vom Fachbereich Biologie und Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Andreas Winfried Peters

aus Rheinhausen

Gießen 2009

Arbeit angefertigt am:

Physikalisch-chemischen Institut
Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58
35392 Gießen

Dekan

Prof. Dr. Jürgen Janek

1. Gutachter

Prof. Dr. Jürgen Janek

2. Gutachter

.....

Arbeit eingereicht am:

.....

Tag der mündlichen Prüfung:

.....

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufgabenstellung	4
2	Theoretische Überlegungen	7
2.1	Ionentransport in Festkörpern — ZrO_2	7
2.1.1	Strukturelle Eigenschaften des Zirconium(IV)-oxid	7
2.1.2	Festelektrolyte und ionische Leitfähigkeit	9
2.1.3	Defektchemische Eigenschaften des Zirconiumdioxid	12
2.1.3.1	Interne Defektgleichgewichte für ZrO_2	12
2.1.3.2	Extrinsische Defektgleichgewichte für $\text{ZrO}_{2+\delta}$	13
2.1.3.3	Teilleitfähigkeiten im intrinsischen Bereich	14
2.1.3.4	Teilleitfähigkeiten im Tief- und Hochpartialdruckbereich	14
2.1.3.5	Komponentenabhängige $\text{ZrO}_{2+\delta}$ -Fehlordnung	15
2.1.4	Extrinsische Leitfähigkeit von CSZ und YSZ	15
2.1.4.1	CaO- und Y_2O_3 -Stabilisierung — positiver Dotiereffekt	15
2.1.4.2	Komponentenabhängige Fehlordnung und Oxidionentransport	16
2.1.4.3	Teilleitfähigkeiten bei großen Sauerstoffpartialdrücken	18
2.1.4.4	Assoziierte Defekte — negativer Dotiereffekt	19
2.2	Grenzflächen und ionischer Transport	20
2.2.1	Randschichteffekte	21
2.2.1.1	Raumladungseffekte	21
2.2.1.2	Strukturelle Effekte	23
2.3	Grenzflächentransport in Multischichten	27
2.3.1	Leitungspfade in Multischichtsystemen	27
2.3.2	Leitfähigkeitsverhalten — theoretische Erwartungen	29
3	Experimentelle Durchführung	33
3.1	Präparation der Schichtkomposite	33
3.1.1	Methodik der Laserdeposition	33
3.1.2	Prozessparameter	35
3.1.3	Experimentelle Daten	36

3.1.4	Materialdeposition bei <i>off-axis</i> Geometrie	37
3.1.4.1	Methodik der <i>off-axis</i> Geometrie	37
3.1.4.2	Probenhalter zur <i>off-axis</i> Geometrie	38
3.1.5	Materialien, Substrate und <i>targets</i>	39
3.1.5.1	Das Schichtsystem CSZ Al ₂ O ₃	39
3.1.5.2	Das YSZ Y ₂ O ₃ -System	40
3.1.6	Proben der präparierten Multischichtsysteme	40
3.1.6.1	Proben zur elektrischen Charakterisierung	41
3.1.6.2	Querschnittpräparation zu REM-Untersuchung	42
3.1.6.3	Proben der Transmissionsuntersuchungen	42
3.2	Charakterisierung der Mikrostruktur	43
3.2.1	XRD-Untersuchungen	43
3.2.1.1	Auswertung der Diffraktogramme	44
3.2.1.2	Experimentelle Daten	45
3.2.2	Elektronenmikroskopie	46
3.2.2.1	Elektronenquellen	46
3.2.2.2	Rasterelektronenmikroskopie	47
3.2.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	50
3.2.2.4	Analytische Methoden der Elektronenmikroskopie	52
3.3	Elektrische Charakterisierung der Proben	55
3.3.1	DC-Messungen	56
3.3.1.1	Probenhalter	56
3.3.1.2	Messungen mit Spannungsteiler	57
3.3.1.3	Messungen mit Potentiostat/Galvanostat	58
3.3.2	AC-Messungen	59
3.3.2.1	Methode der Impedanzspektroskopie	59
3.3.2.2	Auswertung der Messdaten	62
3.3.2.3	Experimentelle Daten zur Messung mit Wechselspannung	62
3.3.3	Spezifische Leitfähigkeit der Multischichten	63
3.3.4	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit – Aktivierungsenergie	64
4	Ergebnisse der Untersuchungen	67
4.1	Mikrostruktur der Multischichten	67
4.1.1	XRD-Untersuchungen	67
4.1.1.1	Substrate	68
4.1.1.2	Targetmaterialien	68
4.1.1.3	Multischichtproben	70
4.1.2	REM-Untersuchungen der Multischichten	73
4.1.2.1	Schichtdicken der CSZ Al ₂ O ₃ -Schichtproben	73
4.1.2.2	Dicken der YSZ Y ₂ O ₃ -Schichtphasen	75
4.1.3	EDX — Analytische Untersuchungen	77
4.1.4	TEM und HRTEM	78

4.1.4.1	Mikrostruktur der CSZ Al ₂ O ₃ -Multischichten . . .	78
4.1.4.2	TEM/HRTEM zum YSZ Y ₂ O ₃ -Schichtsystem . . .	82
4.1.5	SAED-Untersuchungen an Schichtkompositen	86
4.1.5.1	Elektronenbeugung an CSZ Al ₂ O ₃ -Multischichten	86
4.1.5.2	Elektronenbeugung an YSZ Y ₂ O ₃ -Multischichten	88
4.2	Elektrische Charakterisierung der Systeme	90
4.2.1	Messreihen zum CSZ Al ₂ O ₃ -Schichtsystem	91
4.2.1.1	DC-Messungen	91
4.2.1.2	AC-Messungen— Impedanzspektroskopie	92
4.2.1.3	Gesamt- und Volumenleitfähigkeit der CSZ Al ₂ O ₃ -Multischichten	92
4.2.1.4	Leitfähigkeit in Randschichten	94
4.2.2	Messreihen zum System YSZ Y ₂ O ₃	95
4.2.2.1	DC-Messungen	95
4.2.2.2	AC-Messungen— Impedanzspektroskopie	95
4.2.2.3	Gesamt- und Volumenleitfähigkeit der YSZ Y ₂ O ₃ -Multischichten	97
4.2.2.4	Abschätzung für σ_{int}	98
4.3	Aktivierungsenergie und ionischer Transport	99
4.3.1	Massetransport in CSZ Al ₂ O ₃ -Schichtproben	99
4.3.1.1	Mittlere Aktivierungsenergie für sämtliche Lei- tungspfade	99
4.3.1.2	Aktivierungsenergie für den O ²⁻ -Transport in Randschichten	102
4.3.2	Aktivierung für das YSZ Y ₂ O ₃ -Schichtsystem	103
5	Diskussion	107
5.1	Das CSZ Al ₂ O ₃ -Multischichtsystem	107
5.1.1	Mikrostruktur der CSZ Al ₂ O ₃ -Multischichten	107
5.1.2	Schnelle Leitungspfade im Schichtsystem CSZ Al ₂ O ₃	110
5.1.3	Ionenleitfähigkeit der CSZ Al ₂ O ₃ -Multischichten	114
5.1.4	Aktivierungsenergie des Oxidionentransports	118
5.1.5	Grenzflächeneffekte im CSZ Al ₂ O ₃ -System	120
5.1.5.1	Raumladungseffekte	120
5.1.5.2	Strukturelle Effekte	121
5.2	Das YSZ Y ₂ O ₃ -Multischichtsystem	125
5.2.1	Mikrostruktur der YSZ Y ₂ O ₃ -Schichtproben	125
5.2.2	Sauerstoffionen-Leitfähigkeit	130
5.2.3	Aktivierungsenergie	133
5.2.4	Grenzflächeneffekte im YSZ Y ₂ O ₃ -System	134
5.2.4.1	Raumladungseffekt	134
5.2.4.2	strukturelle Effekte	135
5.3	Gegenüberstellung der beiden Systeme	137
5.4	Vergleich zu ähnlichen Untersuchungen	138

6 Ergebnisse und Ausblick	141
Verzeichnisse	144
Literaturverzeichnis	144
Tabellenverzeichnis	156
Abbildungsverzeichnis	158
A Verzeichnis der verwendeten Symbole	167
B Abkürzungen von Fachbegriffen	171
C Theoretische Betrachtung für Poisson–Gleichung	172

1 Einleitung

1.1 Motivation

Durch die fortschreitende Entwicklung der Technik besteht neben der klassischen Gebrauchs-¹ und Baukeramik ein großes Interesse an keramischen Konstruktionswerkstoffen. So werden technische Keramiken seit den 1960er Jahren aufgrund der steigenden Anforderung an ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften systematisch verbessert. Hierbei reicht der Einsatz der heutigen Hochleistungskeramiken von der allgemeineren Verwendung als Feuerfest- (hoher Smp.) oder Mechanokeramik (verschleißfest, Mohs Härte ca. 9) bis hin zur spezielleren Anwendung als Chemo- (korrosionsfest, Passivierungsschicht /chemisch aktiv, heterogene Katalyse) oder insbesondere auch Elektrokeramik. Als Bestandteil elektrischer Bauelemente werden letztere entsprechend ihrer individuellen physikalischen Eigenschaften als passiv oder aktiv klassifiziert.

Passive Elektrokeramiken fungieren generell als Isolatoren in elektrischen Bauteilen. Beispiele aus der Palette der industriellen Massenproduktion sind die Isolationkörper der Zündkerzen eines Otto-Kraftstoffmotors (Sinterkorund). Gegenüber diesen zeichnen sich aktive Elektrokeramiken u. a. durch ihre elektronische Leitfähigkeit aus. In der Mikroelektronik gewinnen zusätzlich *high k-materials* (z. B. TiO₂-Keramiken) mit hoher Dielektrizitätskonstante als Bestandteil von Kondensatoren an Bedeutung. Darüber hinaus sind ionenleitende Metalloxide [Baukal(1978)] das essentielle Funktionselement von Sensoren, Hochtemperaturbatterien und Hochtemperaturbrennstoffzellen². Als wichtigste Vertreter gelten Hochleistungskeramiken aus Zirconiumdioxid, dass erstmalig in Form von Nernst-Stiften [Nernst(1899)] als Lichtquelle Verwendung fand. Die heutige technische Anforderung betrifft vor allem den hinreichenden Ladungstransport, der durch hohe Arbeitstemperaturen realisiert wird. Bei technischer Anwendung kann dies den vorzeitigen Funktionsverfall der Elektrokeramik bedeuten, was auf eine rasche Materialdegradation [Badwal(1996)] zurückgeführt wird. Infolge der hohen Temperaturen laufen Prozesse innerhalb der Elektrodenstrukturen mit gesteigerter Diffusionsrate sowie Grenzflächen-Reaktionsgeschwindigkeit ab.

¹Keramik (gr. *keramos* — Töpfereiwaren) deutet bereits auf die traditionelle Verwendung.

²Die stöchiometrische Zusammensetzung der Funktionselemente/-keramiken konventioneller Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC — *solid oxide fuel cell*) ist Zr_{0.54}Y_{0.16}O_{1.92} [Wendt/Plzak(1990)].

Somit besteht großes Interesse an der gezielten Senkung der Betriebstemperaturen, was mit einer Erhöhung der mobilen Ladungsträgerkonzentration sowie mit höheren Ionenbeweglichkeiten erzielt werden kann. Für die Optimierung eignet sich das homogene (*homogeneous doping*) wie auch heterogene Dotieren (*heterogeneous doping*) der Oxidionenleiter. Gleichfalls lässt sich hiermit die Ionenleitfähigkeit hinsichtlich individueller, technischer Anforderungen an Hochleistungskeramiken anpassen.

Das homogene Dotieren beeinflusst generell die Leitfähigkeit der Festkörperelektrolyte und wirkt auf die Diffusionsrate innerhalb der Volumenphase. Hierbei steigert der kontrollierte Einbau von Fremdatomen über das Defektgleichgewicht die Konzentration an Störstellen³. So kann der atomare Transport in Oxidionenleitern mit Hilfe der Leerstellenkonzentration des Kationenteilgitters quantitativ gesteuert werden. Eine höhere Konzentration $[V_{\ddot{O}}]$ der Gitterleerstellen führt prinzipiell zu einem Anstieg der Leitfähigkeit ($\sigma_{O^{2-}}$), ist jedoch von einem materialabhängigen Dotierungsgrad limitiert. Höhere Dotierkonzentrationen wirken negativ auf das Leitfähigkeitsverhalten. Der negative Dotiereffekt resultiert aufgrund einer Assoziatbildung, die auf eine höhere Defektdichte in Kombination mit den wirkenden Coulomb-Kräften zurückzuführen ist. Hierdurch sinkt die Aktivität der mobilen Ladungsträger, da die Assoziate bei niedrigen Temperaturen nicht zum Ladungstransport beitragen. Das Aufbrechen der assoziierten Ladungsträger erfolgt erst unter Zufuhr thermischer Energie. Damit ist das Potential der homogenen Dotierung zur Realisierung eines Tieftemperatur-Massetransports in den Oxidionenleitern beschränkt.

Das heterogene Dotieren wirkt speziell auf den Massetransport in inneren Grenzflächen bzw. den entsprechenden Phasenrändern. Auf diesem Prinzip basiert das besondere Leitfähigkeitsverhalten künstlicher Ionenleiter. In der Regel sind diese aus einer Vielzahl von Einzelphasen aufgebaut, wobei das Feststoffsystem aus den beiden Materialien eines Elektrolyten und eines Isolators besteht. Bei geeigneter Wahl der Materialien wirken die Festelektrolyt/Isolator-Grenzflächen positiv auf den ionischen Transport. Für Komposite mit eher statistischer Verteilung von Phasengrenzen und Orientierung einzelner Kristallite ist das Prinzip der heterogenen Dotierung seit längerem bekannt. Erste Untersuchungen erfolgten hierzu bereits in den 1970er Jahren an dem kationenleitenden System LiI/Al₂O₃ [Liang(1973)].

Trotz weiterführender Untersuchungen an ähnlichen Modellsystemen⁴ wurde noch nicht vollständig geklärt, in welchem Maße die Mikrostruktur der Grenzfläche auf den Massetransport wirkt.

³Für geringe Dotierkonzentrationen soll ein thermodynamisch ideales Verhalten der Defektzentren angenommen und in Näherung Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt werden.

⁴AgCl/Al₂O₃ [Grupta(1994)], AgBr/(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂ [Robledo(2001)], AgI/Al₂O₃ [Lee(2000)], NaCl/Al₂O₃ [Beniere(1999)], YSZ/Al₂O₃ [Rhizea(2002), Mori(1994), Fukuya(1994)] und Li₂O/Be₂O₃ [Indris(2005)]

Zum detaillierten Verständnis können gegebenenfalls Dünnschichten mit periodischer Heterostruktur beitragen. Diese Multischichten sind als Modellsystem für die systematische Untersuchung von Randschichteffekten vorteilhaft, da bezüglich der alternierenden Einzelphasen und Grenzflächen (Abb. 1.1) eine definierte Geometrie vorliegt. In der neueren Literatur werden nanoskalierte Schichtsysteme (Monolage, $d_{\text{single}} < 100$ nm) oft in Verbindung mit dem Begriff *nanoionics* diskutiert [Kosacki(1998), Kosacki(2000), Maier(2002), Maier(2003)], jedoch existiert hierzu erst eine geringe Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten⁵.

Das stark veränderte Grenzflächen/Volumen-Verhältnis von nanokristallinen Festkörpern führt zu besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Häufig treten in Abhängigkeit der Kristallitgröße unterschiedliche kristallographische Phasen auf. Weiterhin werden besondere mechanische, elektrische Eigenschaften wie auch katalytische Aktivitäten beobachtet.

Zusätzlich motiviert durch das Interesse an nanoskalierten Materialien und ihren speziellen Eigenschaften, soll die strukturelle und elektrische Charakterisierung von mikro-/nanoskaligen Multischichten zum Verständnis des Massetransports in den Randschichten innerer Grenzflächen beitragen. Zielsetzung ist, mit der Untersuchung an Multischichten eine Aussage über den Zusammenhang von Grenzflächenstruktur und atomarem Grenzflächentransport machen zu können. Hierzu soll die Systematik der Untersuchungen herausarbeiten, in welcher Weise mögliche Grenzflächeneffekte auf das Transportverhalten in den Randschichten von Oxidionenleitern wirken. Dabei sind durch Wahl eines geeigneten Modellsystems neben dem quantitativen Einfluss struktureller Effekte auch zusätzliche Größeneffekte (s. hierzu Kap. 2.3.2) zu berücksichtigen.

⁵

Monolagen - YSZ/MgO [Kosacki(2004), Kosacki(2005), Karthikeyan(2006)], YSZ/Al₂O₃ [Kosacki(1998)], CGO/MgO [Chen(2003)], CGO/Al₂O₃ [Suzuki(2002), Rupp(2006)], LiI/Al₂O₃ [Lubben(1996)]

Multischichten - CaF₂/BaF₂ [Sata(2000), Sata(2002), Jin-Philipp(2004)], GSZ/CGO [Azad(2005)], SrZr_{0,95}Y_{0,05}O₃/SrTiO₃ [Kuwata(2005)], YDZ/SiO₂ [Karthikeyan(2008)]

1.2 Aufgabenstellung

Bis dato existiert kein detailliertes Wissen, welchen quantitativen Einfluss die Mikrostruktur einer Fest-Fest-Phasengrenze auf den atomaren Grenzflächen-transport ausübt. Zur systematischen Untersuchung der möglicherweise auftretenden Grenzflächeneffekte eignen sich insbesondere periodische Schichtsysteme (Abb. 1.1). Gegenstand dieser Arbeit ist die mikrostrukturelle und elektrische Charakterisierung von seriellen Multischichtproben mit alternierenden Ionenleiter-|Isolator-Schichtphasen (CSZ|Al₂O₃ und YSZ|Y₂O₃)⁶.

Die Systematik der Untersuchungen sieht vor, die Grenzflächendichte für die jeweilige Probenserie zu variieren, indem die Zahl der Einzellagen sukzessive erhöht wird. Dies soll unter Berücksichtigung der möglichen und beobachteten Randschichteffekte eine Aussage über den Mechanismus des Grenzflächentransports ermöglichen.

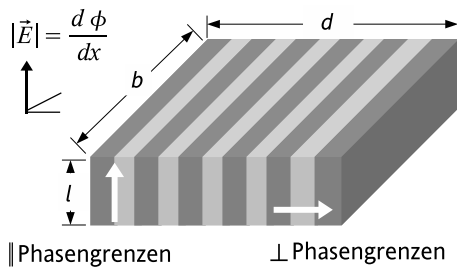


Abb. 1.1: Massetransport im elektrischen Feld, und Messrichtung tangential zu den Grenzflächen (senkrechter, weißer Pfeil) einer Multischicht in schematischer Darstellung.

Anhand von Literaturdaten für stabilisiertes ZrO₂ [Park(1989)] wurden die Probenwiderstände hinsichtlich der Dicke der ionenleitenden Phase abgeschätzt. Demnach ist für die Ionenleiter|Isolator-Dünnschichten eine Gesamtdicke von etwa $d_{\text{tot}} \approx 1 \mu\text{m}$ (Gl. 1.1) vorteilhaft, um gut reproduzierbare Leitfähigkeitsdaten zu erhalten. Entsprechend der Versuchsplanung soll hierbei die Gesamtschichtdicke der ionenleitenden Phase $\sum d_{i,\text{ic}} = 500 \text{ nm}$ (und Isolatorphase $\sum d_{i,\text{ins}}$) bei Erhöhen der Schichtanzahl und Steigerung der Phasengrenzendichte möglichst konstant bleiben. Hiermit werden hochohmige Widerstandsmessungen aufgrund einer schwindenden mittleren Dicke \bar{d}_{ic} der ionenleitenden Einzellagen vermieden.

$$d_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{n_{i,c}} d_{i,\text{ic}} + \sum_{i=1}^{n_{i,inc}} d_{i,\text{ins}} \quad \text{und} \quad n_{\text{ic}} = n_{\text{ins}} \quad (1.1)$$

Das gewählte Modellsystem der Multischicht ist gegenüber Kompositen (als Zweiphasenmischung) besonders vorteilhaft. Während letztere eine meist statistische Verteilung von Phasengrenzen und Kristalliten bzw. individuellen Phasen aufweisen, bieten Schichtsysteme aus gleichen Materialien den Vorteil einer definierten

⁶Ca-/Y-stabilisiertes Zirconium(IV)-oxid

Probengeometrie. Folglich lassen sich beobachtete Leitfähigkeitsanomalien eindeutig den mikrostrukturellen Probeneigenschaften zuordnen.

Auf Grundlage des theoretischen Wissens wirken Raumladungseffekte (siehe hierzu Kap. 2.2.1.1) sowie strukturelle Effekte (Kap. 2.2.1.2) auf den atomaren Transport in Phasenrandschichten. Die Wahl stabilisierter Oxidkeramiken als ionenleitende Schichtphasen fokussiert aufgrund der hohen Defektdichten a priori strukturelle Effekte. Die Untersuchung von Raumladungseffekten sollte für äquivalente Multischichtsysteme vorzugsweise mit undotierten Ionenleitern erfolgen. In Anbetracht der elektrischen Probencharakterisierung sind hierzu hochohmige Messungen erforderlich, was experimentell grundsätzlich problematisch ist.

Zusammenfassend lässt sich die Aufgabenstellung bzw. die Zielsetzung dieser Arbeit wie folgt umschreiben:

- Dünnschichtpräparation keramischer Multilagen der Schichtsysteme CSZ|Al₂O₃ und YSZ|Y₂O₃ mit unterschiedlicher Phasengrenzdicke
- strukturelle und elektrische Charakterisierung der mittels PLD präparierten Schichtproben
- Aussage über die Transporteigenschaften der oxidischen Multischichtsysteme auf der Grundlage einer seriellen Probencharakterisierung
- Beitrag zum Verständnis über den quantitativen Einfluss der Grenzflächenstruktur auf den atomaren Transport entlang innerer Phasengrenzen

2 Theoretische Überlegungen

2.1 Ionentransport in Festkörpern — ZrO_2

2.1.1 Strukturelle Eigenschaften des Zirconium(IV)-oxid

Das polymorphe Zirconiumdioxid (siehe hierzu Tab. 2.1) bildet unter Normalbedingungen ein monoklines Kristallsystem aus. Weiterhin sind tetragonale, wie auch kubische Gittersymmetrien für zwei Hochtemperaturmodifikationen bekannt. Die als Baddeleyit¹ bezeichnete, monokline Modifikation leitet sich vom CaF_2 -Strukturtyp unter starker Verzerrung² des Kristallgitters ab. Dieser tritt bei MX_2 -Verbindungen auf und kann formell als eine kubisch dichteste Kugelpackung aus Kationen (*ccp*, *cubic closed packing*) beschrieben werden, deren Tetraederlücken vollständig durch Anionen besetzt sind.

Tab. 2.1: Strukturdaten und Eigenschaften von Zirconiumdioxid

Phase	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	Gitterparameter	$\rho_{\text{th}} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
<i>monoklin</i>	$\vartheta < 1170$	$a_{\text{a}} = 5,150 \text{ \AA}$, $a_{\beta} = 99,23^\circ$ $a_{\text{b}} = 5,212 \text{ \AA}$ $a_{\text{c}} = 5,315 \text{ \AA}$	5,74 $a(5,81)$
<i>tetragonal</i>	1170-2370	$b_{\text{a}} = 3,571 \text{ \AA}$ $b_{\text{c}} = 5,181 \text{ \AA}$	6,4
<i>kubisch</i>	$\vartheta > 2370$	$a_{\text{a}} = 5,090 \text{ \AA}$	

^a [Howard(1988)]
^b [Aldebert(1985)]

¹Die Bezeichnung entspricht dem mineralischen Vorkommen von Zirconerde.

²Die strukturellen Unterschiede werden bereits anhand der Radienquotienten [Shannon(1976)] deutlich:

$$\frac{r_{\text{Ca}^{2+}}}{r_{\text{F}^-}} = 0,758 \quad \text{gegenüber} \quad \frac{r_{\text{Zr}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = 0,514$$

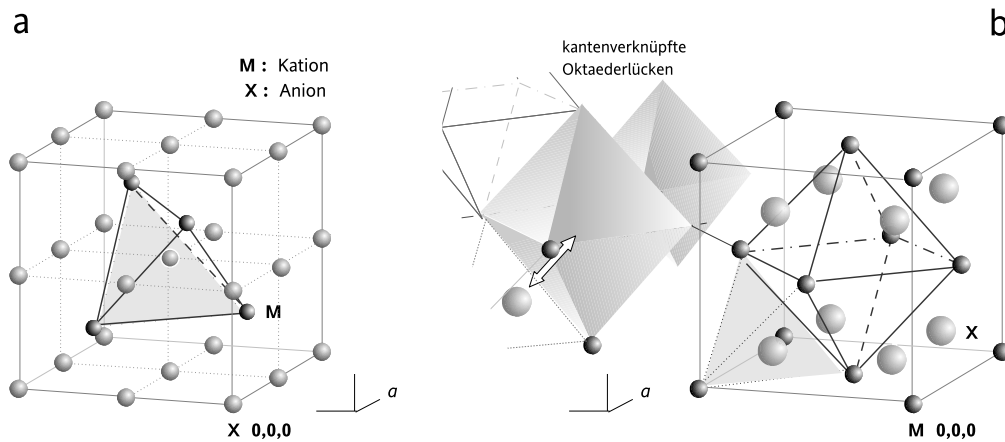


Abb. 2.1: Fluorit-Strukturtyp, **a.** Elementarzelle mit Bezug auf das anionische Teilgitter X(0,0,0), **b.** Einheitszelle mit M(0,0,0).

In der *ccp* der Fluorit-Grundstruktur bleiben sämtliche Oktaederlücken (kantenverknüpft) unbesetzt und stellen potentielle Zwischengitterpositionen dar. Hierzu zeigt Abb. 2.1.b schematisch die Anordnung der Oktaederlücke in der Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten Kationenteilgitters, wobei zusätzlich die Oktaederverknüpfung über Kanten sowie exemplarisch eine mögliche Zwischengitterposition angedeutet ist. Mit Bezug auf den Raumbedarf anionischer Frenkel-Defekte ist das Fluoritgitter bei anionenfehlgeordneten Festkörperphasen verbreitet.

Als Hochtemperaturkeramik ist Zirconiumdioxid aufgrund der Polymorphie denkbar ungeeignet. Oxidkeramische Werkstoffe werden großtechnisch durch Festphasensintern hergestellt. Das Korngefüge des Sinterkörpers reagiert sensibel auf mechanische Spannung. Ein Erhitzen über $T = 1443 \text{ K}$ ($\vartheta = 1170^\circ\text{C}$) führt bei Übergang der monoklinen in die tetragonale Modifikation zur Zerstörung der ZrO_2 -Keramik, da die Phasenumwandlung mit einer Volumenkontraktion verbunden ist ($\rho_{\text{Zr,m}}/\rho_{\text{Zr,t}} = 0,93$)³.

Zusammen mit der extrinsisch bestimmten ionischen Tieftemperaturleitfähigkeit ist reines ZrO_2 als Festelektrolyt denkbar ungeeignet, so dass lediglich dotierte ZrO_2 -Elektrokeramiken von praktischer Bedeutung sind.

³Berechnung der theoretischen Dichten für die monokline und tetragonale Modifikation des Zirconiumdioxid über Gitterkonstanten (Tab. 2.1) und Formeleinheiten einer Elementarzelle:

$$\rho_{\text{Zr,m}} = \frac{m_{\text{EZ}}}{V_{\text{EZ}}} = \frac{4 \cdot 91,22 + 8 \cdot 16}{(5,150 \cdot 5,212 \cdot 5,315) \cdot 10^{-10}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 5,74 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\rho_{\text{Zr,t}} = \frac{m_{\text{EZ}}}{V_{\text{EZ}}} = \frac{2 \cdot 91,22 + 4 \cdot 16}{(3,571 \cdot 2 \cdot 5,181) \cdot 10^{-10}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 6,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

2.1.2 Festelektrolyte und ionische Leitfähigkeit

Im Falle der kondensierten Phasen ist höchstens am absoluten Nullpunkt eine ideale Struktur zu erwarten, die durch ein regelmäßig besetztes, periodisches Kristallgitter charakterisiert ist. Mit den Arbeiten von Schottky [Schottky(1930)] und Wagner [Wagner(1931)] wurde die Vorstellung über die reale Struktur kristalliner Festkörper geprägt. Demnach besitzen Kristallgitter im thermischen Gleichgewicht eine atomare Fehlordnung. Infolge der Temperaturbewegung werden neben regulären Gitterplätzen der Idealstruktur (Primärstruktur) auch energetisch ungünstigere Positionen besetzt. Die Triebkraft dieser endotherm gebildeten Fehlstellen i ($\Delta_{\text{def}}H_i > 0$) ist thermodynamisch als Entropiegewinn ($\Delta S_i > 0$) zu verstehen. Für die freie Enthalpie der Defektbildung nach Gibbs resultieren damit nach Gl. 2.1 negative $\Delta_{\text{def}}G_i$ -Werte.

$$\Delta_{\text{def}}G_i = \Delta_{\text{def}}H_i - T \cdot \Delta_{\text{def}}S_i < 0. \quad (2.1)$$

Neben diesen Punktdefekten spielen ein- und zweidimensionale Defekte eine wichtige Rolle, wobei sich die Transporterscheinungen auf sämtliche Strukturdefekte zurückführen lassen. Das Leitfähigkeitsverhalten eines Festkörpers kann auch durch höherdimensionale Baufehler beeinflusst werden, jedoch ist eine physikalische Beschreibung dieser irreversiblen, metastabilen Unordnungszustände problematisch. Grundsätzlich wird der Massetransport grundlegend auf Platzwechselfvorgänge der reversiblen, thermodynamisch bedingten Punktdefekte [Wagner(1933), Jost(1936)] zurückgeführt. Diese Sprungprozesse entsprechen statistischen Zufallsereignissen. Dabei wechseln die Defekte bei hinreichender Aktivierung⁴ in einer Abfolge von einzelnen Sprüngen ihre Position mit benachbarten Gitterplätzen. Für Fehlstellen der Sorte i repräsentiert die mittlere Sprungfrequenz ν_i (Gl. 2.3) die Wahrscheinlichkeit W (Gl. 2.2) eines Platzwechsels. In die physikalische Beschreibung geht $\nu_{0,i}$ ($T \rightarrow 0 \equiv$ Debye-Frequenz ν_D) als maximal mögliche Eigenfrequenz der Gitterschwingung und ΔG_i ein; letztere korrespondiert zur Höhe der Potentialschwelle.

$$W_s = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.2) \quad \nu_i = \nu_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right) \quad (2.3)$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow \infty} \nu_i = \nu_{0,i} \equiv \nu_D$$

Während im zeitlichen Mittel bei der Selbstdiffusion Platzwechsel in alle Raumrichtungen gleich wahrscheinlich sind, ist die Migration im elektrischen Feld durch eine erhöhte Platzwechselfrequenz in Feldrichtung $\vec{E} = -d\phi/dx$ charakterisiert. Das Anlegen der Spannung bewirkt ein Absenken der Potentialschwelle für $|z_i|e_0$ geladene Kristalldefekte⁵ um den Betrag von $s/2 |z_i| e_0 |\vec{E}|$. Gleichzeitig steigt der Schwellenwert der Aktivierung entgegen der Feldrichtung um den gleichen

⁴Gemäß Boltzmann-Statistik entspricht der Störstellenanteil $\frac{N_{\text{def},i}}{N_{\text{def,tot}}} = A_0 \exp(-E_a/k_B T)$.

⁵Im Hinblick auf die ZrO₂-Volumenphase beruht der Oxidionentransport auf einem Leerstel-

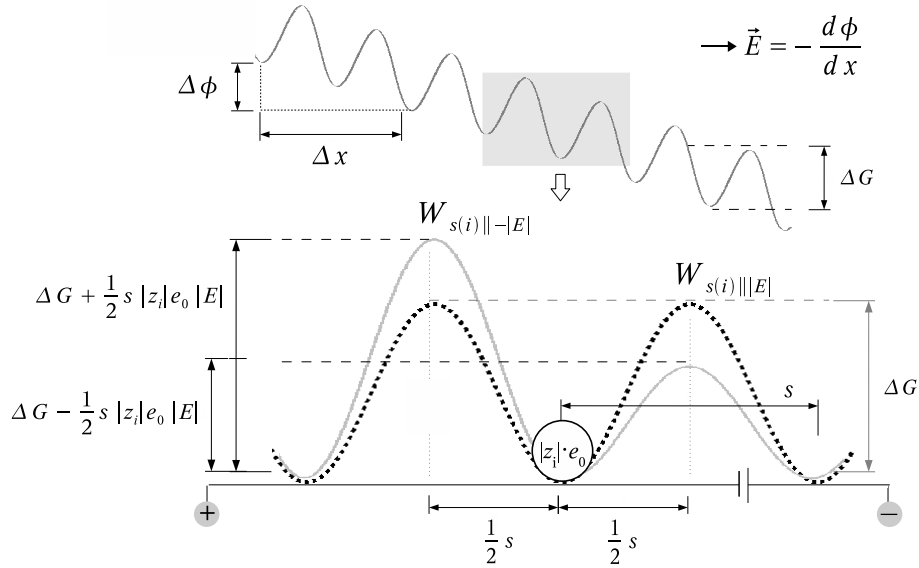


Abb. 2.2: Einfluss des elektrischen Feldes $E = d\phi/dx$ auf die Aktivierung der Platzwechsellvorgänge, Darstellung nach [Kortüm(1966), Azaroff(1960)].

Betrag an (s. Abb. 2.2). Unter der Voraussetzung $|z_i|e_0 \ll k_B T$ ist eine lineare Näherung⁶ möglich, mit der die Platzwechsel-Wahrscheinlichkeit in Richtung des elektrischen Feldes gemäß Gl. 2.4 formuliert werden kann.

$$W'_{s,i} = W_{s_i||\vec{E}} - W_{s_i||-\vec{E}} \cong \nu_i \left[\frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{k_B T} \right] \quad (2.4)$$

Die relativ zum ungestörten Kristallgitter geladenen Fehlstellen wandern durch die elektrische Kraft $\vec{K}_E = -z_i e_0 d\phi/dx$ im elektrischen Feld. Aus dem Ladungstransport der geladenen Defekte N_i (Ladung: $|z_i|e_0$) pro Volumeneinheit V und der

lenmechanismus [Etsell(1970)], also der Diffusion von V_O^- -Leerstellen mit positiver Relativladung.

⁶Ergänzung zu Gl. 2.4:

$$\begin{aligned} W'_{s,i} &= W_{s_i||\vec{E}} - W_{s_i||-\vec{E}} \\ &= \nu_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{2k_B T}\right) - \nu_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{2k_B T}\right) \\ &= \left[\exp\left(\frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{2k_B T}\right) \right] \nu_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{k_B T}\right) \\ &= \left[\exp\left(\frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{2k_B T}\right) \right] \nu_i \\ &\cong \left[1 + \frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{2k_B T} - 1 + \frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{2k_B T} \right] \nu_i \end{aligned}$$

Sprungdistanz s sowie $W'_{s,i}$ ergibt sich die Platzwechsel-Stromdichte $\vec{I}_{i,s}/A_{i,s} = \vec{j}_{i,s}$ (s. Gl. 2.5). In formeller Übereinstimmung mit dem Ohmschen Gesetz $I = \sigma \cdot U$ repräsentiert der Ausdruck $z_i^2 F^2 / RT \cdot \nu_i s^2 \cdot N_{i,s} / V$ die spezifische Leitfähigkeit σ_i .

$$\begin{aligned} \vec{j}_{i,s||\vec{E}} &= \nu_i \left[\frac{s |z_i| e_0 |\vec{E}|}{k_B T} \right] |z_i| e_0 \frac{N_i}{V} s = \frac{z_i^2 e_0^2}{k_B T} \nu_i s^2 n_{i,s} |\vec{E}| \\ &= \frac{(zF)^2}{RT} \nu_i s^2 n_{i,s} |\vec{E}| = \sigma_i |\vec{E}| \end{aligned} \quad (2.5)$$

- Der Ausdruck in Gl. 2.5 kann zur Beschreibung der Migrationsstromdichte auch entsprechend Gl. 2.6 formuliert werden.

$$j_{i,M} = \sigma_i |\vec{E}| = -|z_i| F c_i u_i \frac{d\phi}{dx} \quad (2.6)$$

- Ist weiterhin ein Konzentrationsgradient zu berücksichtigen, folgt mit dem ersten Fickschen Gesetz $j = -D_i \text{grad } N$ für die Diffusionsstromdichte Gl. 2.7.

$$j_{i,D} = -|z_i| F D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.7)$$

Der Diffusionskoeffizient $D_i(T) \propto \nu_i$ steht gemäß der Nernst–Einstein–Relation (Gl. 2.8) in funktionalem Zusammenhang mit der Ladungsträger-Beweglichkeit.

$$D_i = \frac{k_B T}{|z_i| e_0} u_i \quad (2.8)$$

Beide Teilstromdichten von Diffusion und Migration ergeben zusammen die gesamte Stromdichte für den ionischen Transport $j_{i,\text{tot}} = j_{i,D} + j_{i,M}$ (Nernst–Planck–Gleichung). Gl. 2.9 beschreibt für die eindimensionale Betrachtung (Ortskoordinate x) den Gesamtstrom in Abhängigkeit der chemischen und elektrischen Potentiale. Hierbei wird deutlich, dass die Migration nur im Falle hinreichender Konzentrationsgradienten wesentlich zum Massetransport beiträgt.

$$j_{i,M/D} = -|z_i| F c_i u_i \frac{d\phi}{dx} - |z_i| F D_i \frac{dc_i}{dx} = -|z_i| F \left(c_i u_i \frac{d\phi}{dx} + D_i \frac{dc_i}{dx} \right) \quad (2.9)$$

2.1.3 Defektchemische Eigenschaften des Zirconiumdioxid

2.1.3.1 Interne Defektgleichgewichte für ZrO_2

In Bezug auf null-dimensionale Gitterstörungen diskutieren mehrere Arbeiten das Defektmodell von Zirconium(IV)-oxid. Einerseits wurde eine Fehlordnung nach Schottky vorgeschlagen [Kofstad(1963)]. Andererseits favorisieren weitere Arbeiten [Douglass/Wagner(1966), Kroeger(1966), Kumar(1972), Foster(2001)] den Frenkel-Fehlordnungstyp⁷. Alle neueren Arbeiten gehen grundlegend von einem gestörten Anionengitter und somit einer Anti-Frenkelreaktion (Gl. 2.10) aus. Entgegen möglichen Kationendefekten (V_{Zr}''' sowie Zr_i'''') entfällt dabei das Problem hoher Ladungsdichten, und starker Coulomb-Effekte und so hoher Defektbildungsenthalpien $\Delta_{\text{F}}H_{\text{B}}$. In Abhängigkeit der Temperatur ($\Delta a_{\text{O}_2} = 0$) stellt sich ein internes Defektgleichgewicht mit der Anti-Frenkelkonstante $K_{\text{F}}(T)$ ein ($K_{\text{F}} \propto T$, Gl. 2.11).



$$K_{\text{F}} = \frac{[\text{O}_{\text{i}}''] \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]}{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] \cdot [\text{V}_{\text{i}}^{\times}]} \quad \text{mit} \quad a(\text{O}_{\text{O}}^{\times}) = a(\text{V}_{\text{i}}^{\times}) = 1 \quad (2.11)$$

Bei thermischer Aktivierung bestimmt der Oxidionentransport die intrinsische ZrO_2 -Leitfähigkeit. Da der Massetransport auf der Diffusion von Sauerstoffleerstellen basiert, gilt ($\sigma_{\text{O}_2} \propto [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$). Die thermodynamische Beschreibung der Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit von T entspricht dem Ausdruck in Gl. 2.13.

$$K_{\text{F}} = [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] \cdot [\text{O}_{\text{i}}''] = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{F}}S^0}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{F}}H^0}{RT}\right) \quad (2.12)$$

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = [\text{O}_{\text{i}}''] = \sqrt{K_{\text{F}}} = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{F}}S^0}{2R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{F}}H^0}{2RT}\right) \quad (2.13)$$

In Analogie zu den materiellen Störstellen (s. Gl. 2.12) werden die Konzentrationen der elektronischen Fehler durch die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{B}}(T)$ charakterisiert (Gl. 2.14). Im speziellen Fall der intrinsischen Zusammensetzung gilt für die Elektronen- wie Defektelektronenkonzentration die Beziehung $[e'] \cong [h']$.

⁷Bei präziser Beschreibung der ZrO_2 -Fehlordnung handelt es sich eigentlich um das Pendant des Frenkel-Typs. Bei dieser F-Typ Fehlordnungsvariante entstehen Leerstellen im Anionengitter durch eine Anti-Frenkelreaktion entgegen dem Frenkel-Fehlordnungstyp [Frenkel(1926)] mit Kationen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Kationengitter.

$$K_B = \frac{[e'] [h']}{[e_{\text{lb}}^{\times}] [V_{\text{vb}}^{\times}]} = [e'] [h'] \quad \text{mit} \quad a(e_{\text{vb}}^{\times}) = a(V_{\text{lb}}^{\times}) = 1 \quad (2.14)$$

$$K_B = \exp\left(\frac{\Delta_B S^0}{2R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_B H^0}{2RT}\right) \quad (2.15)$$

2.1.3.2 Extrinsische Defektgleichgewichte für ZrO_{2+δ}

Die exakte Dalton-Zusammensetzung von ZrO₂ liegt nur am intrinsischen Punkt ($\delta = 0$) vor. Geringfügige Stöchiometrieabweichungen δ (Gl. 2.17) können unter dem Einfluss des äußeren Sauerstoffpartialdrucks auftreten und werden innerhalb der Phasenbreite durch unterschiedliche Oxidationsstufen der Zirconiumionen stabilisiert. Hierbei lässt sich die Nichtstöchiometrie auf der Grundlage der Elektroneutralitätsbeziehung (Gl. 2.16)⁸ wie folgt formulieren:

$$2[O_i''] + [e'] = 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] + [h'] \quad (2.16)$$

$$\delta = [O_i''] - [V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = \frac{1}{2} ([h'] - [e']) \quad (2.17)$$

Verglichen mit dem internen Defektgleichgewicht ($\Delta a_{\text{O}_2} = 0$) gewinnen im externen Gleichgewicht ($p_{\text{O}_2} \approx \Delta a_{\text{O}_2} \neq 0$) die Teilleitfähigkeiten der elektronischen Defekte an Bedeutung. Zur systematischen Beschreibung der jeweiligen Defektkonzentrationen und Leitfähigkeitsbeiträge wie auch der damit verbundenen stöchiometrischen Varianz von ZrO_{2+δ} werden in Abhängigkeit des externen p_{O_2} drei Existenzbereiche unterschieden (s. Tab. 2.2).

- Der **I-Bereich** ($\delta \approx 0$) (intrinsische Bereich) ist abgesehen vom intrinsischen Punkt durch lediglich geringere Abweichungen von der exakten Dalton Zusammensetzung charakterisiert. Hierbei dominieren materielle Störzentren und die Gesamtleitfähigkeit wird nahezu ausschließlich bestimmt durch $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$.
- Im **N-Bereich** ($-1 \ll \delta < 0$), dem Reduktionsbereich, tritt ein gesteigerter Sauerstoffausbau auf, wobei reduzierende Bedingungen vorliegen.
- Für den **P-Bereich** ($1 \gg \delta > 0$), dem Oxidationsbereich, sind unter den extremeren p_{O_2} -Bedingungen des externen Defektgleichgewichts oxidierende Bedingungen und eine im Vergleich zum I-Bereich erhöhte $[O_i'']$ vorherrschend.

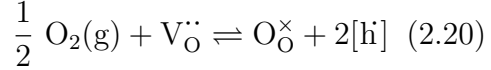
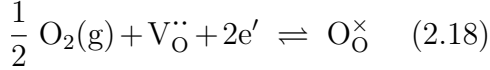
⁸Der Faktor 2 repräsentiert das 2:1 Ladungsverhältnis von $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}/O_i'' : h'/e'$.

Tab. 2.2: Defektkonzentrationen für $\text{ZrO}_{2+\delta}$ in Abhängigkeit des externen Sauerstoffpartialdrucks (der Sauerstoffaktivität, $\Delta T=0$)

Bereich	N	I	P
p_{O_2}	Tiefdruckbereich	intrinsischer Bereich	Hochdruckbereich
Bedingung	reduzierend	etwa neutral	oxidierend
$\text{ZrO}_{2+\delta}$	$-1 \ll \delta < 0$	$\delta \approx 0$ ($\delta = 0$)	$0 < \delta \ll 1$
Grenzfall	$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \gg [\text{O}_i^{\prime\prime}]$ $\wedge [\text{e}'] \gg [\text{h}^{\cdot}]$	$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \approx [\text{O}_i^{\prime\prime}]$ $\wedge [\text{h}^{\cdot}] \approx [\text{e}']$	$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \ll [\text{O}_i^{\prime\prime}]$ $\wedge [\text{e}'] \ll [\text{h}^{\cdot}]$
ENB	$2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{e}']$	$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{O}_i^{\prime\prime}]$	$2[\text{O}_i^{\prime\prime}] = [\text{h}^{\cdot}]$

2.1.3.3 Teilleitfähigkeiten im intrinsischen Bereich

In den Grenzen des I-Bereichs zeigen die Konzentrationen von $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ und $[\text{O}_i^{\prime\prime}]$ keine Abhängigkeit vom externen p_{O_2} , so dass $\sigma_{\text{O}_2^-}$ (Leerstellenmechanismus) als konstant anzusehen ist. Das Aufstellen der O_2 -Einbaugleichung (Gl. 2.18, alternativ auch Gl. 2.20) und des entsprechenden Massenwirkungsgesetzes (Gl. 2.19, alternativ Gl. 2.21) erlaubt eine theoretische Aussage über weitere Leitfähigkeitsbeiträge.



$$K_{\text{O},\text{e}'}^{\text{ein}} = p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{-1} [\text{e}']^{-2} \quad (2.19)$$

$$K_{\text{O},\text{h}^{\cdot}}^{\text{ein}} = p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{-1} [\text{h}^{\cdot}]^2 \quad (2.21)$$

Auf der Grundlage des MWG (Gl. 2.19) lassen sich die Elektronen- und Defektelektronenkonzentration nähern und die korrespondierenden Teilleitfähigkeiten $\sigma_{\text{e}'}$ bzw. $\sigma_{\text{h}^{\cdot}}$ gemäß Gl. 2.22–2.23 abschätzen.

$$2 \left\{ [\text{O}_i^{\prime\prime}] = K_{\text{F}}^{\frac{1}{2}} \right\} + \left\{ [\text{e}'] = \frac{1}{K_{\text{F}}^{\frac{1}{4}} K_{\text{O}}^{\frac{1}{2}}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \right\} = 2 \left\{ [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = K_{\text{F}}^{\frac{1}{2}} \right\} + \left\{ [\text{h}^{\cdot}] = K_{\text{B}}^{\frac{1}{2}} K_{\text{F}}^{\frac{1}{4}} K_{\text{O}}^{\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \right\}$$

$$[\text{e}'] \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \Rightarrow \sigma_{\text{e}'} \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.22)$$

$$[\text{h}^{\cdot}] \propto p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \Rightarrow \sigma_{\text{h}^{\cdot}} \propto p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \quad (2.23)$$

2.1.3.4 Teilleitfähigkeiten im Tief- und Hochpartialdruckbereich

Die gegenseitige Abhängigkeit der Defektkonzentrationen ist über die ENB (s. Gl. 2.16) gegeben. Sauerstoffausbau führt in den N-Bereich. Folglich ist für den Grenzfall stark reduzierender Bedingungen $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \gg [\text{O}_i^{\prime\prime}]$ und $[\text{e}'] \gg [\text{h}^{\cdot}]$.

Beide Relationen gelten im P-Bereich vice versa. Unter Vernachlässigung der jeweils wesentlich geringeren Fehlerkonzentrationen (vereinfachte ENB) können die Defektkonzentrationen (mit Gl. 2.19/2.21) für den N- und P-Bereich genähert werden.

$$\text{N-Bereich} \quad \left\{ [e'] = \sqrt[3]{2} K_{\text{O}}^{-\frac{1}{3}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \right\} = 2 \left\{ [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \sqrt[3]{\frac{1}{4}} K_{\text{O}}^{-\frac{1}{3}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \right\}$$

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \wedge [e'] \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \Rightarrow \sigma_{\text{O}^{2-}} \wedge \sigma_{e^-} \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}$$

$$\text{mit } K_{\text{B}} \text{ und } K_{\text{F}} \quad [h^{\cdot}] = \sqrt[3]{\frac{1}{2}} K_{\text{O}}^{\frac{1}{3}} K_{\text{B}}^{\frac{1}{6}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}} \quad \left| \quad [O_i''] = \sqrt[3]{4} K_{\text{O}}^{\frac{1}{3}} K_{\text{F}}^{\frac{1}{6}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}}\right.$$

.....

$$\text{P-Bereich} \quad 2 \left\{ [O_i''] = \sqrt[3]{\frac{1}{4}} K_{\text{O}}^{\frac{1}{3}} K_{\text{F}}^{-\frac{1}{6}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}} \right\} = \left\{ [h^{\cdot}] = \sqrt[3]{2} K_{\text{O}}^{\frac{1}{3}} K_{\text{F}}^{\frac{1}{6}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}} \right\}$$

$$[O_i''] \wedge [e'] \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \Rightarrow \sigma_{\text{O}^{2-}} \wedge \sigma_{e^-} \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}$$

$$\text{mit } K_{\text{F}} \text{ und } K_{\text{B}} \quad [O_i''] = \sqrt[3]{4} K_{\text{O}}^{-\frac{1}{3}} K_{\text{F}}^{\frac{2}{3}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \quad \left| \quad [e'] = \sqrt[3]{\frac{1}{2}} K_{\text{O}}^{-\frac{1}{3}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}\right.$$

2.1.3.5 Komponentenabhängige $\text{ZrO}_{2+\delta}$ -Fehlordnung

Aus der Grenzfallbetrachtung für die drei unterscheidbaren Druckbereiche des externen O_2 -Partialdrucks ergeben sich genäherte Defektkonzentrationen. Hiermit werden theoretische Aussagen über die betreffenden Teilleitfähigkeiten möglich. Eine zusammenfassende Übersicht zu den Defektkonzentrationen in Abhängigkeit von p_{O_2} vermittelt das Kröger-Vink Diagramm für $\text{ZrO}_{2+\delta}$ (Abb. 2.3).

2.1.4 Extrinsische Leitfähigkeit von CSZ und YSZ

2.1.4.1 CaO- und Y_2O_3 -Stabilisierung — positiver Dotiereffekt

Die Oxidionenleitfähigkeit des stabilisierten Zirconiumdioxids basiert grundlegend auf der Diffusion von Sauerstoffleerstellen $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$. Das Dotieren von Zirconiumdioxid mit CaO oder Y_2O_3 verlagert das Verhältnis von Kationen zu Anionen und induziert damit einen Ladungsüberschuss. Die Ladungskompensation zur Wahrung der Elektroneutralitätsbedingung erfolgt durch Bildung eindimensionaler Gitterstörungen, die zusätzlich zur intrinsisch bedingten Fehlordnung entstehen. Die Besetzung von Zwischengitterpositionen durch die im Vergleich zu Zr^{4+} noch

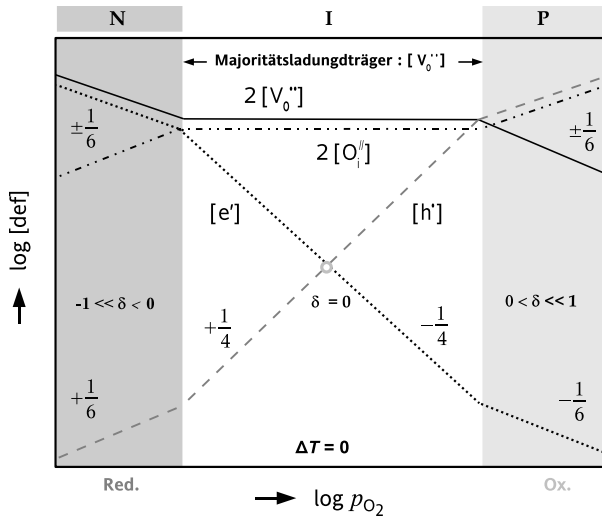
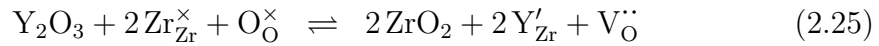
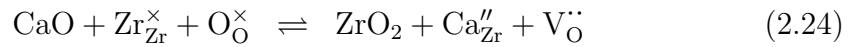


Abb. 2.3: Kroeger–Vink Diagramm für $\text{ZrO}_{2+\delta}$. Das Schema zeigt die Konzentrationen von Leerstellen (Kationengitter), Elektronen und Defektelektronen als Funktion des externen Sauerstoffpartialdrucks ($\Delta T=0$).

größeren Kationen der Dotierung ($r_{\text{Zr}^{4+}}=0,79 \text{ pm} < r_{\text{Y}^{3+}}=0,88 \text{ pm} < r_{\text{Ca}^{2+}}=0,99 \text{ pm}$) und dem damit verbundenen Radienverhältnis ist zu vernachlässigen. Im Defektgleichgewicht werden so unbesetzte Gitterplätze des Anionengitters gebildet (siehe Gl. 2.24 bzw. Gl. 2.25).



Demnach legt die Dotierkonzentration und der Einbau aliovalenter Kationen maßgeblich die Konzentration der Leerstellen fest. Es gilt $[\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\prime\prime}] = [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ und $2[\text{Y}_{\text{Zr}}^{\prime}] = [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$. Dabei verhalten sich die Leerstellen wie positive Ladungsträger relativ zur ungestörten ZrO_2 -Gitterstruktur.

2.1.4.2 Komponentenabhängige Fehlordnung und Oxidionentransport

Der Einfluss des externen Defektgleichgewichts auf die Sauerstoffleerstellenkonzentration ist bei mittleren p_{O_2} im Vergleich zu der hohen Dotier- bzw. extrinsischen Defektkonzentration unbedeutend. Für eine Näherung kann deshalb ohne größeren Fehler $\Delta[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = 0$ gelten. Mit der Annahme einer invarianten Leerstellenkonzentration für mittlere Sauerstoffpartialdrücke resultiert eine ebenfalls konstante Teilleitfähigkeit $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ (Gl. 2.26). Diese wird neben der Leerstellenkonzentration $[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}](p_{\text{O}_2}, T)$ ebenfalls durch die Leerstellenladungszahl $z_{\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}} = +2$ und die -beweglichkeit $u_{\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}} = u_{\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}}(T)$ sowie letztlich durch das ZrO_2 -Molvolumen \bar{V}_{ZrO_2} bestimmt.

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = z_{\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}} \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]}{\bar{V}_{\text{ZrO}_2}} u_{\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}} F \quad (2.26)$$

Tab. 2.3: Defektkonzentrationen für YSZ in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität (des externen Sauerstoffpartialdrucks, $\Delta T=0$)

Bereich	N	I	P _a	P _b
Bedingung	reduzierend	etwa neutral	oxidierend	
ZrO _{2+δ}	$-1 \ll \delta < 0$	$\delta \approx 0$ ($\delta = 0$)	$0 < \delta \ll 1$	
Grenzfall	$[V_{\ddot{O}}] \gg [O_i'']$ $\wedge [e'] \gg [h]$	$[V_{\ddot{O}}] \approx [O_i'']$ $\wedge ([h] \approx [e'])$	$[V_{\ddot{O}}] \ll [O_i'']$ $\wedge [e'] \ll [h]$	
ENB: CSZ	$2[V_{\ddot{O}}] = [e']$	$2[V_{\ddot{O}}] = 2[O_i''] + 2[Ca_{Zr}'']$	$[h] = 2[Ca_{Zr}'']$	$[h] = 2[O_i'']$
ENB: YSZ	- -	$2[V_{\ddot{O}}] = 2[O_i''] + [Y'_{Zr}]$	$[h] = [Y'_{Zr}]$	- -

2.1.4.3 Teileitfähigkeiten bei großen Sauerstoffpartialdrücken

Abgesehen von dem Konzentrationsverhältnis $2[V_{\ddot{O}}] > 2[O_i'']$ sowie einem unterschiedlichen Verhalten der partialdruckabhängigen Defektkonzentrationen in einem P-Teilbereich (P_a-Bereich) stimmen die Brouwer-Darstellungen der un-stabilisierten wie stabilisierten ZrO_{2+δ}-Phase tendenziell überein. Das Konzentrationsverhältnis, wie auch die Untergliederung des Hochdruckbereichs folgen unmittelbar aus der Kationendotierung. Hierbei tritt im unteren Hochdruckbereich gemäß der ENB zusätzlich die Relation $[h] = 2[Ca_{Zr}'']$ bzw. $[h] = [Y'_{Zr}]$ auf, womit sich die folgenden funktionalen Zusammenhänge ergeben:

CSZ-P _a -Bereich	YSZ-P _a -Bereich
$[h] = 2[Ca_{Zr}''] = C_{h,csz}$	$[h] = [Y'_{Zr}] = C_{h,ysz}$
$[e'] = \frac{K_B}{2[Ca_{Zr}'']} = C_{e,csz}$	$[e'] = \frac{K_B}{[Y'_{Zr}]} = C_{e,ysz}$
$[V_{\ddot{O}}] = \frac{4[Ca_{Zr}'']^2}{K_O K_B^2} p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$	$[V_{\ddot{O}}] = \frac{[Y'_{Zr}]^2}{K_O K_B^2} p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$
$[O_i''] = \frac{K_O K_F K_B^2}{4[Ca_{Zr}'']^2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$	$[O_i''] = \frac{K_O K_F K_B^2}{[Y'_{Zr}]^2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$

2.1.4.4 Assoziierte Defekte — negativer Dotiereffekt

Wie bereits im Abschnitt Kap. 1.1 angedeutet, führt die extrinsische Defektbildung nicht über weite Bereiche der ZrO₂/CaO- bzw. ZrO₂/Y₂O₃-Phasenbreiten zu einer Leitfähigkeitssteigerung. Mit Erreichen eines mehr oder weniger bestimmten Dotiergrads, durchläuft der erzielte Dotiereffekt ein breites Maximum. Während das Optimum der ionischen Leitfähigkeit bei Ca-stabilisiertem ZrO₂ bei 9 mol% [Fonseca(2002), Baumard(1983)] liegt, weist ZrO₂ bei Dotierung mit Y₂O₃ ein Maximum im Prozentbereich von 12-13 mol% [Butler(1983)] auf.

Ursache ist die Coulomb-Wechselwirkung, die bei hoher Defektdichte eine Assoziatbildung forciert. Diese leisten erst nach thermischem Aufbrechen einen Beitrag zur $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ -Teilleitfähigkeit. Die Defektpaare¹⁰ werden in der Literatur [Butler(1981), Nakamura(1983), Baumard(1988), Manning(1997)] weitgehend übereinstimmend beschrieben. So sollen die entsprechenden Dotierionen mit negativer und Sauerstoffleerstellen mit positiver Relativladung bei hoher Dotierdichte assoziieren und den Ionentransport behindern. Tabelle 2.4 stellt hierzu die formulierten Defektpaare mit Zuordnung der stabilisierenden Bindungsenergien zusammen.

Tab. 2.4: Negativer Dotiereffekt durch Assoziatbildung bei hoher Defektkonzentration in ZrO₂

Dotierung	Defektpaare	eV	Defektcluster	eV
Y ₂ O ₃	$(Y'_{\text{Zr}}, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\cdot}$	^a 0,7	$(2Y'_{\text{Zr}}, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\times}$	^a 1,05
CaO	$(Ca''_{\text{Zr}}, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\times}$	^a 0,3	$(2Ca''_{\text{Zr}}, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})''$ $(Ca''_{\text{Zr}}, 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\cdot\cdot}$	^a 0,65

^a [Butler(1981)]

Darüber hinaus werden für extrem hohe Defektkonzentrationen auch Defektcluster vorgeschlagen. In diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, die Assoziatbildung in Abhängigkeit der Defektdichte zu beschreiben. Dabei soll das Assoziat $(Y'_{\text{Zr}}, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\cdot}$ eine Grenzstruktur für hohe Fehlerkonzentrationen und das komplexere Assoziat $(2Y'_{\text{Zr}}, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\times}$ eine Grenzstruktur für besonders hohe Defektkonzentrationen darstellen.

¹⁰Hierzu sollen nur materielle Störstellen betrachtet werden und rein elektronische sowie gemischte Defektpaare vernachlässigt werden.

2.2 Grenzflächen und ionischer Transport

Grenzflächen können bevorzugte, schnelle Leitungspfade darstellen, was Leitfähigkeitsuntersuchungen an polykristallinen Ionenleiter/Isolator-Mischungen belegen [Liang(1973),Shahi(1980),Maier(1995)]. Hierbei wird mit abnehmender Größe der einzelnen Kristallite, d. h. mit zunehmender Grenzflächendichte eine Leitfähigkeitserhöhung beobachtet.

Generell werden äußere Grenzflächen (Kristalloberfläche) und innere Fest-Fest-Grenzflächen unterschieden. Letztere lassen sich einerseits als Korngrenzen (*homophase boundaries*) innerhalb einer Festkörper-Phase oder andererseits als innere Phasengrenzen (*heterophase boundaries*) zwischen verschiedenen Festkörper-Phasen klassifizieren. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die dreidimensionale Übergangsregion einer Festkörperphasengrenze durch den zweidimensionalen Kontakt einer Grenzfläche stark vereinfacht beschrieben wird.

Eine Kristalloberfläche ist durch den abrupten Abbruch der Gitterstruktur charakterisiert. Verglichen mit dem ungestörten Kristallvolumen wirkt auf die grenzflächennahen Gitterbausteine eine veränderte, elektrostatische Umgebung. Damit ist im Bereich der Oberfläche mit einer Änderung der Bindungsverhältnisse sowie der betreffenden Gitterkonstanten zu rechnen [Davison(1970)]. Naturgemäß gilt dieses in ähnlicher Weise ebenfalls für innere Grenzflächen.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Festkörpern ändern sich an den inneren Phasengrenzen in signifikanter Weise. Mit dem Symmetriebruch treten Konzentrationsgradienten, elektrische Potentialdifferenzen sowie elastische Spannungen auf. Hierbei können die induzierten Potentialfelder im Bereich der Grenzflächen zur Ausbildung einer Raumladungszone wie auch zur Änderung der Gitterstruktur führen. Beides kann für Leitfähigkeitsanomalien verantwortlich sein, die auf ein unterschiedliches Leitfähigkeitsverhalten von Phasenrand-schicht und Volumenphase zurückzuführen ist. In der Regel ist dabei der Transport über eine Phasengrenze hinweg gehindert (Blockadeeffekt) und tangential zur Fest-Fest-Phasengrenze gesteigert. Dabei stehen die Leitfähigkeitsanomalien in direktem Zusammenhang mit der betreffenden Grenzflächendichte.

Im Hinblick auf den ionischen Transport kann eine Leitfähigkeitserhöhung in den Randschichten sowohl auf einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration, als auch auf einer erhöhten Ladungsträgermobilität (höhere Diffusionskoeffizienten) beruhen; ursächlich sind elektrische und strukturelle Randschichteffekte.

2.2.1 Randschichteffekte

Im Bereich der Fest–Fest–Grenzflächen von Ionenleitern treten Konzentrationsgradienten, sowie elektrische und mechanische Spannungen auf. Die induzierten Potentialfelder können zu einem unterschiedlichen Leitfähigkeitsverhalten von Randschicht und Volumenphase führen. Hierbei sind nach theoretischer Überlegung zwei Effekte zu diskutieren.

Zum Einen ist unter dem Einfluss der Nachbarphase die Stabilisierung einer Grenzflächenladung und die Bildung einer ionischen Raumladung denkbar. Diese kann durch eine erhöhte Konzentration mobiler Ladungsträger in Relation zur Volumenphase charakterisiert sein.

Zum Anderen sind mit einer Gitterspannung strukturelle, lokale Veränderungen verbunden. Treffen an einer Grenzfläche zwei verschiedene Festkörperphasen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten, Orientierung und Symmetrie aufeinander, so führt ein Angleichen der einzelnen Kristallgitter (bzw. Gitterrelaxation) zu Strukturstörungen in Form von Punktdefekten, Versetzungen oder amorphen Phasenanteilen. Hierbei ist die Grenzflächenstruktur mehr oder weniger deutlich von der ungestörten Volumenstruktur abgegrenzt. In diesem Zusammenhang wird für den strukturellen Übergangsbereich der Phasenränder oftmals eine Rekonstruktion der Gitterstrukturen beobachtet. Im Falle einer geringeren Dichte der Grenzflächenstruktur findet sich gegenüber dem Phasenvolumen ein anderes Leitfähigkeitsverhalten, das sich durch eine höhere Ionenbeweglichkeit auszeichnet.

Theoretisch kann im Phasengrenzbereich beides nebeneinander auftreten, jedoch wird einer dieser Effekte aufgrund der physikalischen Eigenschaften der kondensierten Phase überwiegen. Bei extrinsischen Ionenleitern (hoher Dotiergrad) bzw. generell bei hoher Ladungsträgerkonzentration sind Raumladungseffekte aber eher unwahrscheinlich, da hiermit kleine Debye–Längen resultieren ($\lambda_D \rightarrow 0$ für $C_i \rightarrow \infty$, siehe hierzu Gl. 2.28).

Weiterhin ist mit abweichenden Gittersymmetrien sowie insbesondere die Kombination aus unterschiedlichen und inkommensurablen¹¹ Gitterparametern der beiden aufeinander treffenden Phasen mit strukturellen Effekten zu rechnen.

2.2.1.1 Raumladungseffekte

Die innere Phasengrenze eines ionischen Festkörpers stellt einen Symmetriebruch dar. Aufgrund der chemischen wie elektrischen Potentialdifferenzen kann eine Grenzflächenladung auftreten, die durch die Nachbarphase stabilisiert wird.

¹¹Die Bezeichnung von Gitterparametern als kommensurabel/inkommensurabel entspricht der mathematischen Klassifizierung als rational/irrational.

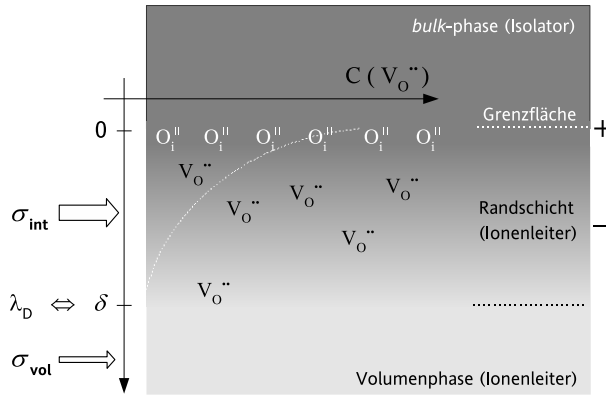


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Raumladungmodells mit Bildung einer Raumladungszone an der Grenzfläche. Die entsprechende Randschicht-Dicke δ korrespondiert zur Debye-Länge λ_D .

Adsorbieren an der Grenzfläche eines Festelektrolyten bevorzugt anionische oder kationische Ladungsträger, so treten mit der Ladungssegregation lokale Überschussladungen auf. Hierbei wird die Grenzflächenladung innerhalb einer Phasenrandschicht durch die Formation einer Raumladungszone kompensiert, wobei die Debye-Länge λ_D in Form einer Abklinglänge (Gl. 2.28) die Ausdehnung der Raumladung von der Grenzfläche bis in das Phasenvolumen beschreibt; die Raumladung fällt mit λ_D in Richtung des Phasenvolumens proportional $1/\sqrt{I}$ ab.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k T}{2 N_A e^2 I}} \quad \text{with} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (2.28)$$

Die thermodynamisch bedingte Eigenfehlordnung des stabilisierten CSZ und YSZ wird dem Frenkel-Typ⁷ zugeordnet (s. Kap. 2.1.3.1). In Bezug auf das Anionenteilgitter wird diese Fehlordnung durch ein entsprechendes Frenkel-Gleichgewicht (Gl. 2.10) beschrieben. Geht man davon aus, dass eine Sauerstoffadsorption aus dem Zwischengitter (O_i'') an der Phasengrenze eintritt, resultiert hieraus eine positive Raumladung. Für diesen Fall beschreibt Abb. 2.5 die Ladungssegregation und den entsprechenden elektrischen Potentialverlauf. Verglichen mit der Volumenphase resultiert hiermit eine erhöhte Konzentration $[V_{\dot{O}}]$ in der betreffenden Randschicht. Hierin ist folglich die Oxidionen-Leitfähigkeit deutlich größer als im ungestörten Phasenvolumen (vergleiche hierzu die gesteigerte F^- -Ionenleitung im Multischichtsystem $BaF_2|CaF_2$ [Sata(2000), Sata(2002), Jin-Philipp(2004)]).

Der Effekt einer Raumladungszone ist jedoch nur bei Stoffsystemen mit geringer Defektkonzentration zu beobachten, d. h. für geringe Grenzflächenladungen wie Raumladungspotentiale. Für den Fall hoher Raumladungspotentiale hat die analytische Lösung der Poisson-Boltzmann-Beziehung aufgrund der Einschränkungen¹² keine physikalisch sinnvolle Bedeutung, wobei die genäherten Debye-Längen für hohe Ladungsträgerkonzentrationen gegen Null tendieren.

¹²Die detaillierte theoretische Betrachtung des elektrischen Potentialverlaufs mit Hilfe der Poisson-Gleichung entnehme man Anhang C.

Hiermit ist der Einfluss einer Raumladungszone auf das Leitfähigkeitsverhalten der CSZ ($\text{ZrO}_2 + 8,7 \text{ mol\% CaO}$) bzw. YSZ ($\text{ZrO}_2 + 9,5 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$) Schichtphasen aufgrund der hohen Dotierkonzentration zu vernachlässigen [Knauth(2006)]. Bei hoher Defektkonzentration sind lediglich unbedeutende Raumladungen und sehr kleine Werte für λ_D zu erwarten. Ein Raumladungseffekt tritt lediglich für intrinsische Ionenleiter mit geringer Ladungsträgerkonzentration c_i signifikant in Erscheinung.

2.2.1.2 Strukturelle Effekte

An inneren Grenzflächen treffen in der Regel Gitterstrukturen unterschiedlicher Symmetrie (und Orientierung) aufeinander. Bei abweichenden Gitterparametern¹³ ($a_1 \neq a_2$) bestehen unterschiedliche Gitterebenenabstände, die im Übergangsbereich beider Festkörperphasen angeglichen werden. Dieses äußert sich in Bezug auf Phasenrand und Phasenvolumen in strukturellen Unterschieden mit abweichenden Packungs- und Versetzungsdichten (Abb. 2.6).

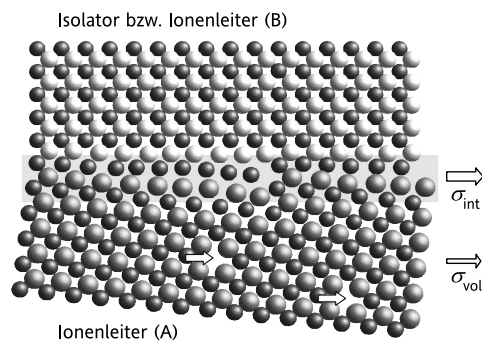


Abb. 2.6: Schematische Darstellung [Korte(2008)] der inneren Grenzfläche zweier Festkörperphasen mit abweichenden Gitterparametern. Im Übergangsbereich der beiden Kristallgitter deutet die aufgelockerte Grenzflächenstruktur eine Fehlpassung an.

Als Folge der unterschiedlichen Ladungsträger-Beweglichkeiten kann das Leitfähigkeitsverhalten der Grenzflächenregion von der Volumenphase abweichen. Die Phasengrenze ist durch eine Fehlpassung f (Gl. 2.29) charakterisiert, wobei mit steigenden Werten von f die Anzahl der Grenzflächen-Koinzidenzpunkte sinkt. Mit gleicher Tendenz werden Grenzflächen als kohärent, semikohärent oder inkohärent klassifiziert.

$$f = \frac{a_2 - a_1}{\bar{a}} \quad \text{mit} \quad \bar{a} = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (2.29)$$

¹³Die theoretische Betrachtung soll vereinfacht an hochsymmetrischen, kubischen Phasen ($a_0 = b_0 = c_0$) mit den exemplarischen Gittergrößen $a_{0,1} = a_1$ bzw. $a_{0,2} = a_2$ erfolgen.

• Kohärente Phasengrenzen

Für den Grenzfall der kohärenten Grenzfläche (Abb.2.9.a) gehen die Gitterebenen unmittelbar von einer in die andere Phase über. Dieses setzt kommensurable Gitterparameter voraus, so dass gilt $a_1 = n \cdot a_2$ (mit $n = 1, 2, 3, \dots, n$). Aufgrund der regelmäßigen Struktur können die unterschiedlichen Gitterparameter ($a_1 \neq a_2$) bzw. Gitterebenenabstände (ohne Versetzungen) nur durch eine elastische Verzerrung [Frank, Merve(1959)] der Kristallstruktur in der Übergangsregion ausgeglichen werden. Hierzu zeigt die schematische Darstellung in Abb. 2.7 exemplarisch eine elastische Deformation der Gitterstrukturen im Bereich einer Isolator|Ionenleiter–Grenzfläche.

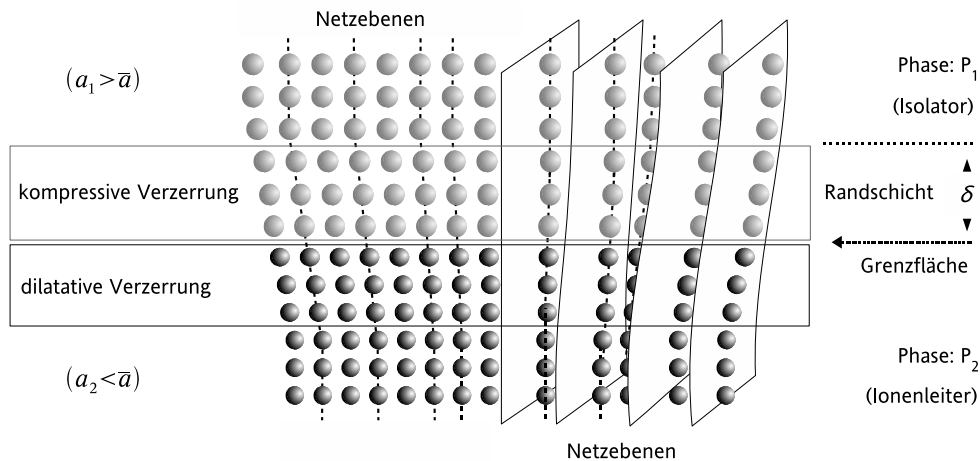


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der dilatativ wie kompressiv verzerrten Gitterstrukturen im Übergangsbereich der Festkörper-Phasen P₁ und P₂ nach [Korte(2008)] — a_1 (Isolator, *oben*) u. a_2 (Ionenleiter, *unten*) repräsentieren Gitterkonstanten $a_{0,1}$ und $a_{0,2}$.

Mit dem Verhältnis der Gitterkonstanten $a_1 > a_2$ resultiert für die Grenzflächenstruktur der Festkörperphase P₂ eine dilatative Verzerrung, für die Randschicht von Festkörperphase P₁ eine kompressive Verzerrung der Gitterstruktur.

Für die Modellsysteme der CSZ|Al₂O₃– bzw. YSZ|Y₂O₃–Multilagen ist der Einfluss einer kohärenten Grenzfläche auf die Aktivierungsenergie des Ionentransport (\parallel zu den Phasengrenzen) aufgrund der abweichenden Gitterparameter wie -symmetrien im Voraus als eher gering einzuschätzen.

- **Semikohärente Phasengrenzen**

Größere Fehlpassungen ($f \geq 0,05$) können nicht allein durch Gitterdeformation ausgeglichen werden. Im Falle einer semikohärenten Phasengrenze (siehe im Detail Abb.2.8 und in Übersicht Abb. 2.9.b) relaxiert das Gitter in der Übergangsregion der beiden aneinander grenzenden Phasen durch Versetzungen. Hierbei kompensieren Stufenversetzungen eine trotz Gitterdeformation verbleibende effektive Fehlpassung f_{eff} [Woltersdorf(1982)]. Die Versetzungen über den gesamten Bereich der Phasengrenze verteilt und bilden ein regelmäßiges Versetzungsnetzwerk. Mit zunehmender Fehlpassung f steigt die Versetzungsdichte, was geringere Packungsdichten und interatomare Wechselwirkungen zur Folge hat.

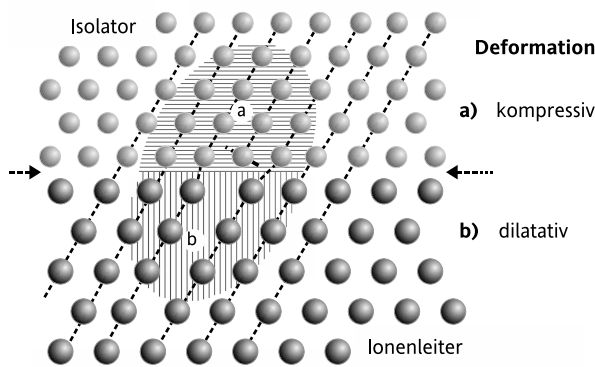


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Gitterrelaxation im Übergangsbereich einer semikohärenten Phasengrenze. Exemplarisch gleicht eine Versetzung die Fehlpassung im skizzierten Bereich aus. Hierdurch werden Spannungsfelder induziert, aus der elastische Gitterdeformation (a und b) folgen; nach [Korte(2008)].

Gegenüber einer kohärenten Phasengrenze beeinflusst eine semikohärente Grenzfläche in höherem Maße den Massetransport, da neben elastischen Spannungen zusätzlich Versetzungen auftreten, um den Fehlpassungsausgleich der Gitterstrukturen zu realisieren. Für die Isolator|Ionenleiter-Grenzfläche des Modellsystems ist der strukturelle Einfluss auf den Massetransport größer und kann damit zu einer stärkeren Leitfähigkeitserhöhung führen.

- **Inkohärente Phasengrenzen**

Bei vollständig inkohärenten Phasengrenzen (Abb.2.9.c) liegt in der Regel eine strukturell stark gestörte Übergangsregion mit ggf. auch teilweise amorphen Randschichtbereichen vor. Im Hinblick auf Struktur, Gittersymmetrie und Orientierung der aneinander grenzenden Festkörperphasen sind die Unterschiede so groß, dass ein Versetzungsnetzwerk für die Kompensation der Fehlpassung nicht ausreicht.

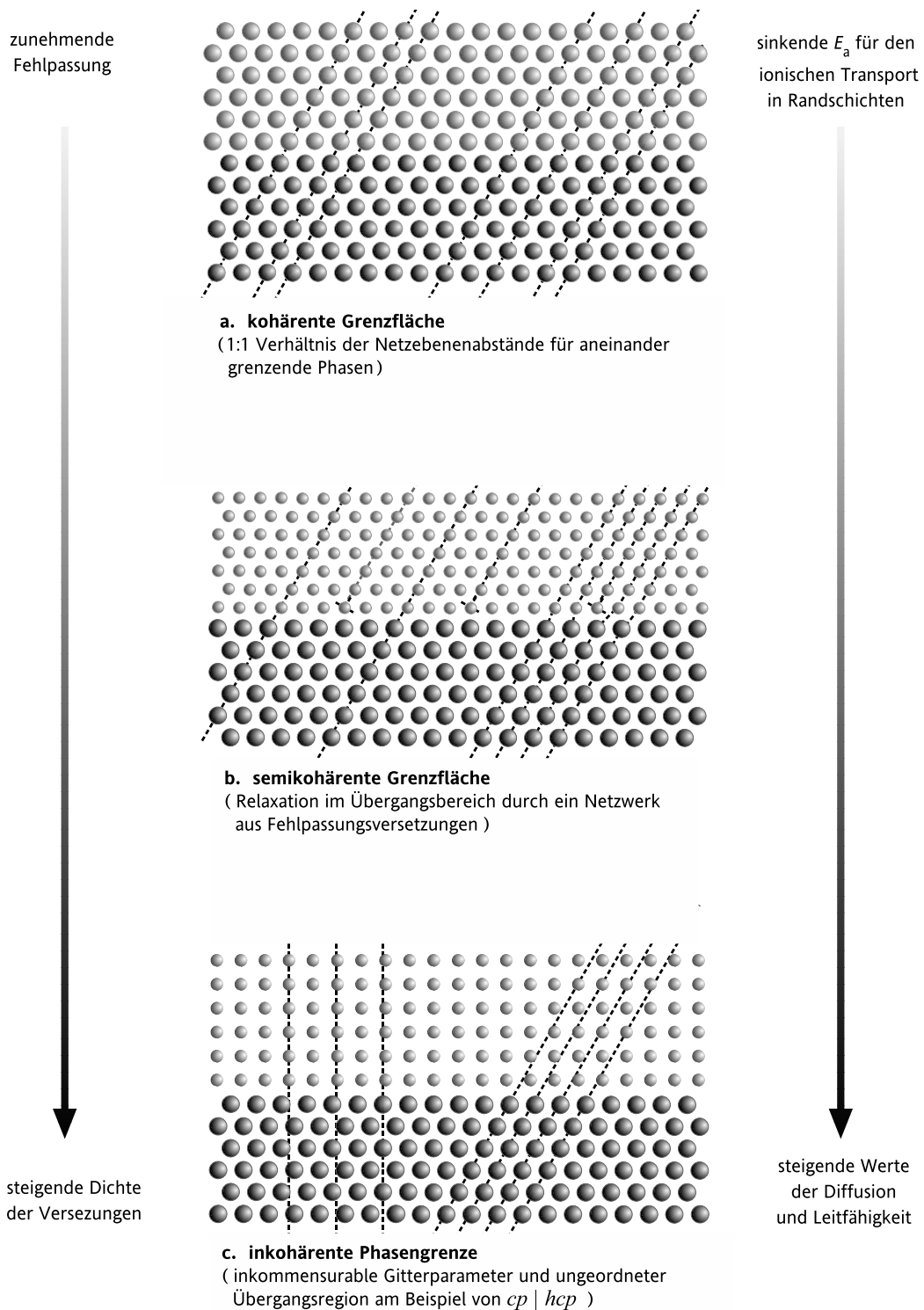


Abb. 2.9: Schematische Übersicht zur Klassifizierung der Kohärenz einer Grenzfläche. Unterschieden werden kohärente (*oben*), semikohärente (*mitte*) und inkohärente (*unten*) Phasengrenzen.

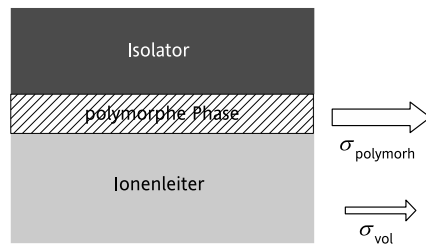


Abb. 2.10: Schematisch gezeigt ist die Stabilisierung einer polymorphen Phase in der Randschicht des Ionenleiters infolge einer hohen Fehlpassung.

Bei starker Fehlpassung kann die Gitterspannung in speziellerem Fall zur Stabilisation einer polymorphen Phase im Grenzflächenbereich führen. Hierzu zeigt Abb. 2.10 eine Isolator|Ionenleiter-Phasengrenze mit polymorpher „Grenzflächenphase“ des Ionenleiters. Im Vergleich zu dem Material des reinen Ionenleiters werden andere Grenzflächenleitfähigkeiten beobachtet [Lee(2000)].

Generell wird die Phasenrandschicht in Struktur, Packungs- und Defektdichte aufgrund einer hohen Gitterfehlpassung stark von der Volumenphase abweichen. Für den Grenzfall einer inkohärenten Grenzfläche ist der strukturelle Einfluss auf den atomaren Massetransport maximal. Gegenüber der kohärenten und semikohärenten Phasengrenze sind für den atomaren Transport in der Randschicht einer inkohärenter Grenzflächen deutlich geringere Aktivierungsenergien zu erwarten.

In Bezug auf die beiden Grenzfälle der Klassifizierung einer Phasengrenze sinkt die atomare Packungsdichte in der Randschicht einer kohärenten über die semikohärente zu der inkohärenten Grenzfläche stetig ab. Im Hinblick auf die ionenleitenden Metalloxidschichten des Modellsystems sollten demnach strukturelle Effekte mit gleicher Tendenz höhere Leitfähigkeiten bewirken.

2.3 Grenzflächentransport in Multischichten

2.3.1 Leitungspfade in Multischichtsystemen

Für die einfache theoretische Beschreibung der Ionenleitfähigkeit von Multischichten soll ein Modellsystem (siehe Abb. 2.11) n ionenleitenden Schichten und $n+1$ Isolatorphasen dienen. Im Hinblick auf das Modell-Schichtsystem wird angenommen, dass zwei unabhängige Leitungspfade bestehen. Der eine verläuft durch den Bereich des Phasenvolumens [Dicke $(d - 2\delta)$], der andere durch die grenzflächennahen Randschichten (Dicke δ).

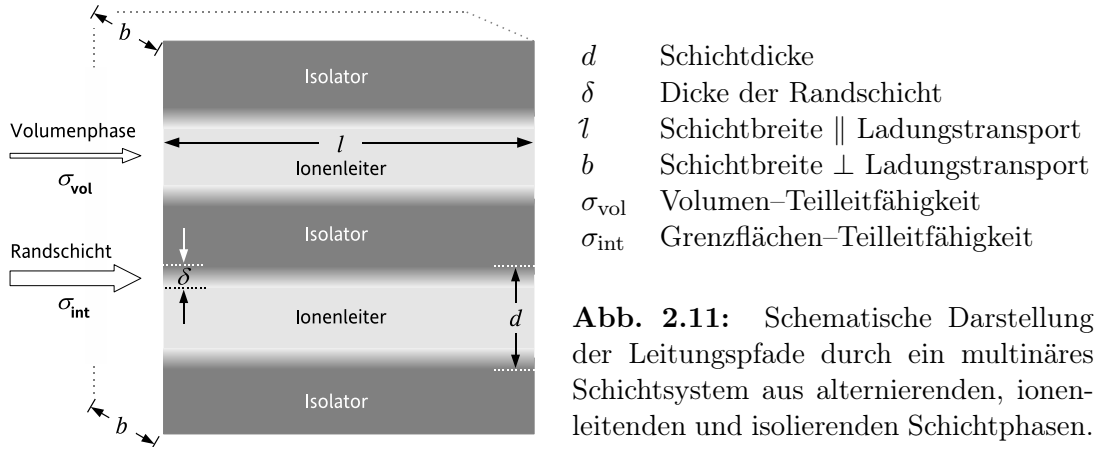


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Leitungspfade durch ein multinäres Schichtsystem aus alternierenden, ionenleitenden und isolierenden Schichtphasen.

Mit den so definierten Parametern lassen sich den beiden Leitungspfaden durch *bulk* (Gl. 2.30) und Randschicht (Gl. 2.31) entsprechende Querschnittsflächen formulieren. Hierbei bezeichnet A_{vol} den Volumenphasenanteil und A_{int} den Randschichtanteil an der Gesamtquerschnittsfläche der ionenleitenden Schichtphasen.

$$A_{\text{vol}} = n (d - 2\delta)b \quad (2.30)$$

$$A_{\text{int}} = n 2\delta b \quad (2.31)$$

Mit paralleler Anordnung beider Leitungspfade tangential zu den Grenzflächen ergibt das Produkt aus der Gesamtleitfähigkeit des Schichtsystems und der Gesamtquerschnittsfläche einen Zusammenhang mit den Teilleitfähigkeiten der Volumenphase σ_{vol} und der Randschichten σ_{int} , sowie den entsprechenden Querschnittsflächenanteilen A_{vol} bzw. A_{int} (Gl. 2.32).

$$\sigma_{\text{tot}} A_{\text{tot}} = \sigma_{\text{vol}} A_{\text{vol}} + \sigma_{\text{int}} A_{\text{int}} \quad (2.32)$$

Für die Gesamtleitfähigkeit des Schichtsystems muss allgemein Gleichung 2.33 gelten.

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{l}{R A_{\text{tot}}} = \frac{I l}{U} \quad (2.33)$$

Die Kombination von Gl. 2.32 und Gl. 2.33 ergibt einen Ausdruck für den Ladungstransport bzw. die hierzu äquivalente Stromstärke (siehe Gl. 2.34). U bezeichnet hierbei den Spannungsabfall über einer Schichtprobe.

$$I = (\sigma_{\text{vol}} A_{\text{vol}} + \sigma_{\text{int}} A_{\text{int}}) \frac{U}{l} \quad (2.34)$$

Weiterhin lässt sich mit Gl. 2.31 und Gl. 2.32 die Gesamtleitfähigkeit des Multischichtsystems angeben (Gl. 2.35).

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{vol}} + 2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) \frac{1}{d} \quad (2.35)$$

Für die vollständige Beschreibung des Multischichtsystems müssen außer den ionenleitenden Schichten zusätzlich die Isolator-Schichtphasen in die Betrachtung eingehen. Damit wird die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} unter Einbeziehung sämtlicher Schichten und Phasen sowie der erweiterten Gesamtquerschnittfläche A'_{tot} zu σ'_{tot} , wobei gilt $\sigma_{\text{tot}} > \sigma'_{\text{tot}}$.

$$\sigma'_{\text{tot}} = \frac{l}{RA'_{\text{tot}}} = \frac{Il}{UA'_{\text{tot}}} = \frac{\sigma_{\text{vol}}A_{\text{vol}} + \sigma_{\text{int}}A_{\text{int}}}{A'_{\text{tot}}} \quad \text{and} \quad \sigma'_{\text{tot}} < \sigma_{\text{tot}} \quad (2.36)$$

2.3.2 Leitfähigkeitsverhalten — theoretische Erwartungen

Auf der Grundlage von theoretischen Vorüberlegungen (Kap. 2.3.1) erfolgt die Auswertung der elektrischen Probencharakterisierung durch den Auftrag der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} als Funktion der reziproken, mittleren Schichtdicke \bar{d}_{ic} . In Übereinstimmung mit Gl. 2.35 wird ein linearer Zusammenhang für die Beziehung $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{ic}})$ erwartet (Abb. 2.12), wenn die Migration der Oxidionen im elektrischen Feld über zwei unabhängige Leitungspfade (\parallel Grenzflächen) verläuft.

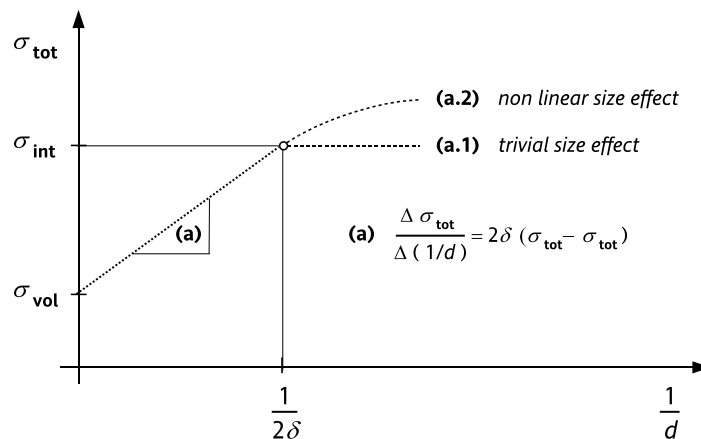


Abb. 2.12: Darstellung des zu erwartenden Leitfähigkeitsverhaltens für den Oxidionen-Transport (\parallel Grenzflächen) in planaren Multischichten.

Tab. 2.5: Analytische Betrachtung für die Erwartungswerte von σ_{int} und σ_{vol}

$\sigma_{\text{tot}} = m/\bar{d}_{i,\text{ic}} + b)^a$	Bedingung
$m = 2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$	$0 \leq 1/d \leq 1/2\delta$
$m = 2\delta(\sigma_{\text{int}})$	$\sigma_{\text{int}} \gg \sigma_{\text{vol}}$
$b = \sigma_{\text{vol}}$	$d_{i,\text{ic}} \rightarrow \infty$

^anach Gl. 2.35 in Kap. 2.3.1

Wird die Gesamtleitfähigkeit der Proben durch die Grenzflächen- und die Volumenteilleitfähigkeit der Festelektrolytschichten bestimmt, so lassen sich gemäß Tab. 2.5 folgende Aussagen machen:

- In dem Intervall $0 \leq 1/d \leq 1/2\delta$ korrespondiert die Steigung m zu dem Term $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$, der Ordinatenabschnitt b entspricht der Leitfähigkeit der *bulk*-Phase σ_{vol} .
- Für den Fall, dass der berechnete Wert der Grenzflächenleitfähigkeit wesentlich größer als die Volumenleitfähigkeit ist, d. h. falls $\sigma_{\text{int}} \gg \sigma_{\text{vol}}$ ist, kann der Wert für das Produkt aus Grenzflächenleitfähigkeit und Randschichtdicke ($2\delta\sigma_{\text{int}} \approx 2\delta\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}$) ohne größeren Fehler aus der Steigung errechnet, bzw. genähert werden ($\sigma_{\text{tot}} \approx \sigma_{\text{vol}} + 2\delta\sigma_{\text{int}}/d$).
- Die lineare Abhängigkeit in Gl. 2.35 gilt nicht für $d \geq 2\delta$. Bei geringeren Schichtdicken $d < 2\delta$ nehmen Grenzflächen- und Volumenleitfähigkeit ähnliche Werte an ($\sigma_{\text{tot}} \approx \sigma_{\text{int}}$). Hiermit verfällt die Dickenabhängigkeit und es gilt $\sigma_{\text{tot}} \neq F(1/\bar{d}_{i,\text{ic}})$ (s. Abb. 2.12 für $1/d > 1/2\delta$, a.1 bzw. a.2). Somit ist die Beschreibung von σ_{tot} nur mit Hilfe eines speziellen Transportmechanismus in den Randschichten zu erklären. Die Phasenränder des Ionenleiters können sich hinsichtlich der Struktur und der Ladungsträgerkonzentration vom ungestörten Phaseninneren der Schichten unterscheiden. Hierauf kann das nicht-lineare Verhalten von $\sigma_{\text{tot}} = f(1/d)$ bei Unterschreiten der doppelten Randschichtdicke zurückgeführt werden.

In der folgenden Fallunterscheidung werden die Einflüsse einer abweichenden Grenzflächenstruktur und einer Raumladung in den Randschichten gegenübergestellt:

- a.1** Bei Ausbildung einer Raumladungszone im Grenzflächenbereich des Festelektrolyten sollte aufgrund eines nichtlinearen Effekts (*non-linear size effect*) eine zusätzliche Leitfähigkeitserhöhung beobachtet werden.

Für geringe Ladungsträgerkonzentrationen beschreibt die Debye-Länge λ_D (s. Gl. 2.28) die Ausdehnung δ der Raumladung in das Phasenvolumen des Festelektrolyten. Liegt λ_D in der Größenordnung von δ , so überlappen die Raumladungszonen, wenn die mittlere Schichtdicke die doppelte Dicke der Randschicht unterschreitet.

Die örtliche Konzentration der mobilen Ladungsträger ist proportional der lokalen spezifischen Leitfähigkeit. Im Vergleich zu den nicht überlappenden Randschichten resultiert mit $\bar{d}_{ic} < 2\delta$ eine Erhöhung der mittleren Ladungsträgerkonzentration innerhalb der verbliebenen Schichtdicke des Festelektrolyten. Hierdurch übersteigt die Ionenleitfähigkeit den betreffenden Wert für $d = 2\delta$ [Maier(2002), Sata(2000)].

- a.2** Das stabilisierte Material des Festelektrolyten ist durch eine hohe Dotier- und Ladungsträgerkonzentration charakterisiert. In Anbetracht der Beziehung $\lambda_D \propto \sqrt{1/I}$ sind geringe Werte für die Debye-Länge und die Ausdehnung einer möglichen Raumladungszone zu erwarten. Mit $\delta < \lambda_D$ ist der Einfluss einer Raumladung auf die Oxidionenleitfähigkeit der Multischichten a priori als unwesentlich einzuschätzen. Wird ein Raumladungseffekt eher vernachlässigt und eine strukturell fehlgeordnete Übergangsregion in der Größenordnung von δ angenommen, so sollte die weitere Abnahme der Schichtdicke des Festelektrolyten unter Werte von 2δ nicht zwangsläufig mit einer Leitfähigkeitserhöhung verbunden sein.

Vielmehr ist zu erwarten, dass für $\bar{d}_{ic} < 2\delta$ keine weitere Leitfähigkeitserhöhung resultiert. Hierbei ist die gesamte Phase als Übergangsbereich anzusehen, womit kein ungestörter Phasenbereich mehr besteht.

In diesem Sinne sollte auch die Stabilisierung einer zweiten polymorphen Phase des Ionenleiters an den Multischicht-Grenzflächen keine weitere Steigerung von σ_{tot} für $d < 2\delta$ bewirken. Lediglich geringere Änderungen von σ_{tot} wären für den Fall denkbar, dass eine strukturelle Fehlordnung mit einer elastischen Gitterspannung einhergeht.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Präparation der Schichtkomposite

Die Dünnschichtpräparation der oxidischen Schichtproben erfolgte mittels gepulster Laserdeposition (PLD). Diese erstmalig 1965 angewendete Methode [Smith(1965)] hat sich für das präzise Abscheiden dünner kristalliner Filme im Mikro- und Nanometermaßstab in den 1980er Jahren etabliert [Dijkkamp(1987)]. Als konzeptionell einfache Technik zeichnet sich die PLD durch gute Depositionsraten und voneinander unabhängig variierbare Präparationsparameter aus. Da hiermit ohne weiteres periodische Heterostrukturen abgeschieden werden können, ist die PLD für die Präparation geometrisch definierter Schichtproben besonders geeignet [Char(1991), Oh(1991)].

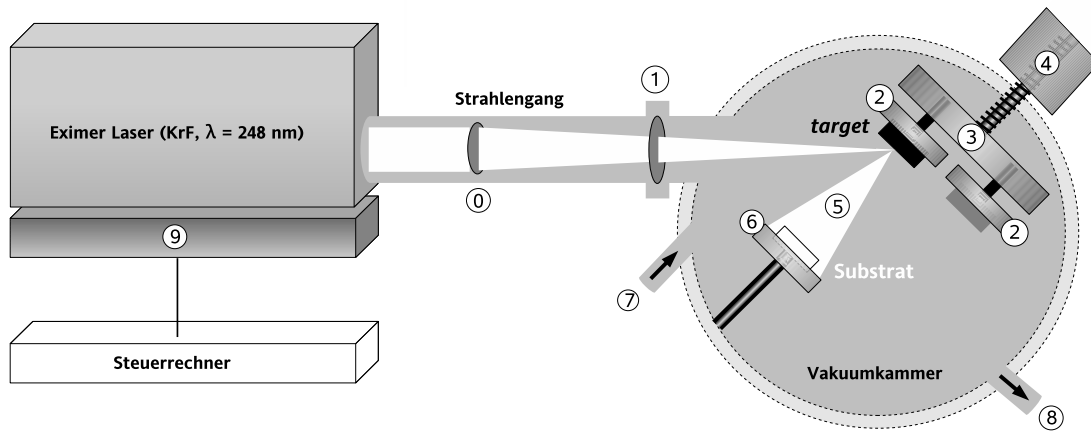
Einschränkend liegt der größte Nachteil der Methode in der geringen Winkelausdehnung der generierten Plasmasäule. Dies erlaubt nur die Beschichtung weniger Quadratzentimeter, was jedoch bei Substratoberflächen von nur etwa $A_S = 1 \text{ cm}^2$ für das Präparieren der Multischichten irrelevant ist.

Alternative Techniken zur Dünnschichtpräparation, wie das *sputtern*, liefern nicht hinreichend homogene Oberflächen (*resputtering effect*). Weitere Methoden, wie CVD (*chemical vapour deposition*, Knudseneffusion) sowie MBE (*molecular beam epitaxy*, Zersetzung eines *precursors*) sind aufgrund zu geringer Depositionsraten eher ungeeignet. Im Hinblick auf die experimentelle Durchführbarkeit (geplante Gesamtschichtdicke $d_{\text{tot}} \approx 1 \mu\text{m}$) sollte die Präparationsmethode durch entsprechend hohe Depositionsraten charakterisiert sein.

Nachfolgend sind Methodik und apparativer Aufbau der Laserdeposition in Kap. 3.1.1 näher beschrieben, die Bedampfungsparameter der Multischichtpräparation entnehme man im Detail Kap. 3.1.3.

3.1.1 Methodik der Laserdeposition

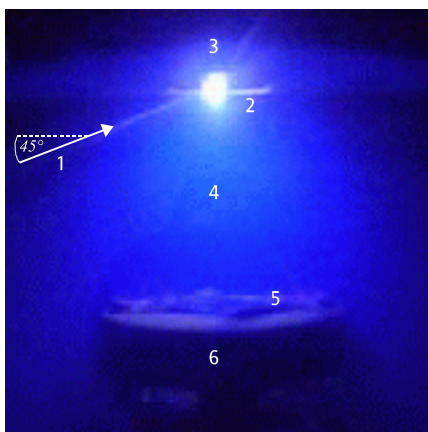
Bei der Präparation der Schichtproben mittels PLD werden die jeweiligen Schichtmaterialien als *target* in einer geschlossenen Reaktionskammer mit einem hochenergetischen Laserstrahl diskontinuierlich verdampft bzw. teilweise in den Plasmazustand überführt (Abb. 3.1). Hierzu dienen Laser mit Wellenlängen im UV Bereich.



- | | |
|---------------------------------------|---|
| 0 Fokuslinse | 5 Plasmasäule |
| 1 Quarzfenster | 6 Substrathalter mit Heizelement |
| 2 <i>target</i> -Halter | 7 regulierbarer Einlass für Arbeitsgas |
| 3 Planetengetriebe | 8 Drehschieber- und Turbomolekularpumpe |
| 4 Antrieb der <i>target</i> -Rotation | 9 Laser- <i>trigger</i> (Steuerrechner) |

Abb. 3.1: Schematische Darstellung der PLD-Apparatur, Materialdeposition mit Lasereinheit (*links*), Kammer (*rechts*) und geschlossenem Strahlengang.

Das *target*-Material absorbiert die Energie der eingestrahnten Photonen, wodurch sämtliche chemischen Bindungen aufbrechen und unter Ionisation (dielektrischer Durchbruch) ein thermisches Plasma im Bereich der *target*-Oberfläche generiert wird (Abb. 3.1.1). Aufgrund der thermischen Expansion werden die im Plasma enthaltenen Teilchen in Richtung des gegenüberliegenden Substrats beschleunigt und dort abgeschieden. Auf der Substratoberfläche entsteht so ein dünner, üblicherweise kristalliner Film aus den zur Präparation eingesetzten *target*-Materialien. Prinzipiell bleibt hierbei die ursprüngliche *target*-Stöchiometrie erhalten, da die Deposition fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt.



- | |
|-------------------------|
| 1 Laserstrahl |
| 2 <i>target</i> |
| 3 <i>target</i> -Halter |
| 4 Plasmasäule |
| 5 Substrat |
| 6 Substrathalter |

Abb. 3.2: Die Photographie zeigt das Innere der Reaktionskammer und die Plasmasäule während Materialdeposition.

3.1.2 Prozessparameter

Die Depositionsbedingungen, d. h. Distanz zwischen *target* und Substrat, Kammerdruck, Repetitionsrate, wie auch Substrattemperatur bestimmen grundlegend die physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen dünnen Filme.

- **Der Substrat–target–Abstand** beeinflusst die Struktur der Schichten. Mit zu geringer und zu hoher Distanz resultieren inhomogene Filme mit unregelmäßiger Oberfläche. Während der Ablation entstehen aufgrund der hohen Energie der eingestrahnten Laserpulse neben dem Plasma auch größere Fragmente [Dyer(1992)] aus der *target*-Oberfläche sowie Laser-Schmelztropfen (*droplets*). Die letzteren sind bei geringer *target*-Substrat-Distanz für Schichtinhomogenitäten verantwortlich. *Droplets* werden hierbei ähnlich einem Siedeverzug bei Flüssigkeiten aus dem *target* geschleudert. Bei der Ablation resultiert im Bereich der Laser-Eindringtiefe durch Sublimieren von *target*-Material ein Temperaturgradient zwischen Oberfläche und Volumen des *target*. Durch thermische Ausdehnung wird geschmolzenes Volumen-Material bei Erreichen der Verdampfungstemperatur explosionsartig in Richtung Substrat freigesetzt und reißt Fragmente der Oberfläche mit. Im Falle einer höheren Distanz zwischen *target* und Substrat können die Teilchen der Plasmasäule durch Stöße zu *droplets* agglomerieren. Einhergehend ist die Diffusion auf der Substratoberfläche aufgrund geringerer Teilchenenergien stärker eingeschränkt. Die abgeschiedenen Filme können Kavitäten aufweisen und werden bei mikrostruktureller Betrachtung als porös charakterisiert.
- **Die Variation des Kammerdrucks** nimmt bei höheren Drücken ebenfalls nachteilig Einfluss auf die Bildung von *droplets*. Durch eine höhere Teilchendichte innerhalb der PLD-Kammer werden Teilchenstöße zwischen Arbeitsgas und ablatierten Teilchen forciert. Aufgrund der resultierenden geringeren Teilchenenergien steigt während der Materialdeposition die Tendenz zur Rekondensation von *target*-Material und damit die *droplet*-Bildung. Vorteilhaft wirken höhere Kammerdrücke auf die Depositionsrate, da mit geringerer Teilchenenergie ein *resputtering effect*¹ reduziert wird. Unvorteilhaft sind ebenso zu geringe Kammerdrücke in Bezug auf die Stöchiometrie. Für die Präparation von Oxidfilmen wird als Arbeitsgas Sauerstoff gewählt. Zu geringe Sauerstoffpartialdrücke (p_{O_2}) in der Kammer führen zwangsläufig zu einer Stöchiometrieabweichung der abgeschiedenen Oxidschichten ($\text{Me}_n\text{O}_{m+\delta}$)².
- **Substrattemperatur und Repetitionsrate** bestimmen ebenfalls die Depositionsrate und damit auch die Kristallinität der Dünnschichten. Bei höhe-

¹Verdampfen von abgeschiedenem Schichtmaterial

²zur Stöchiometrieabweichung von ZrO_2 siehe Kap. 2.1.3.2

ren Temperaturen bilden sich weniger Nukleationszentren auf der Substratoberfläche, womit eine bessere Kristallinität der abgeschiedenen Schichten erzielt wird. Simultan resultieren gleichmäßigere Schichtoberflächen, da die Diffusion auf der Substratoberfläche beschleunigt ist. In diesem Sinne wirkt ebenfalls die Repetitionsrate auf die Schichtnukleation. Nachteilig wirken höhere Substrattemperaturen durch den *resputtering effect* auf Schichtdicke bzw. Depositionsrate.

Neben den genannten Bedampfungsparametern wird die Dicke der abgeschiedenen Filme vor allem durch die Anzahl der eingestrahnten Laserpulse festgelegt. Für die Präparation der oxidischen Multischichtproben sind definierte Einzelschichtendicken grundlegend. Hierzu wurden in Vorexperimenten die Prozessparameter (insbesondere Pulsanzahl) und die Schichtdicke kalibriert.

3.1.3 Experimentelle Daten

Sämtliche Präparationen der CSZ|Al₂O₃- sowie YSZ|Y₂O₃-Multischichtsysteme wurden mit definierten Prozessparametern durchgeführt. Hierzu sind die aufgeführten Werte in Tabelle 3.1 auf der Grundlage von Vorexperimenten festgelegt worden. Mit einem Strichfokus von (3×1) mm² liegt die eingestrahlte Energie auf *target*-Oberfläche für einen Laserpuls mit einer Pulsenergie von 300 mJ bei 10 J/cm² (mit 250 mJ bei 8,2 J/cm²).

Tab. 3.1: Parameter der Multischichtpräparationen mittels PLD

PLD-Prozessparameter	System: CSZ Al ₂ O ₃	YSZ Y ₂ O ₃
<i>target</i> -Substrat-Abstand [cm]	5	5
Substrattemperatur [K]	873	1173
O ₂ -Kammerdruck [Pa]	2	6
Repetitionrate [Hz]	10	5
Pulsenergie [mJ]	300	250
Energie/Flächeneinheit ^a [$\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$]	10	8,2

^abzw. nach SI-Einheit — Energieflussdichte

Für die Dünnschichtpräparation der Proben wurde ein Eximer Laser³ (Lambda-Physik ComPEX 201, $\lambda = 248 \text{ nm} \cong 5 \text{ eV}$) eingesetzt. Dieser ist über eine Schnittstelle mit einem Steuerrechner verbunden. Hierüber wird die Anzahl der eingestrahnten Laserpulse für eine jeweilige Präparation vorgegeben.

³*excited dimer*: KrF⁺

3.1.4 Materialdeposition bei *off-axis* Geometrie

Allgemein wird die PLD mit einer *on-axis* Geometrie [Roas(1988)] durchgeführt, d. h. Depositionsorientierung und Substratoberfläche sind zueinander orthogonal (Abb. 3.3.a). Hierbei ist es trotz optimaler Wahl der Bedampfungsparameter unmöglich die Bildung größerer Fragmente sowie *droplets* (s. Kap. 3.1.2) vollständig zu unterdrücken. Eine bessere Oberflächenqualität wie Schichthomogenität erfordern einen vom Standard abweichenden Aufbau. Hierzu wird die Präparation partikelfreier Oberflächen in der *off-axis* Geometrie der Materialdeposition durchgeführt.

3.1.4.1 Methodik der *off-axis* Geometrie

Bei der *off-axis* Geometrie sind Substratoberfläche und Orientierung der Materialdeposition parallel zueinander angeordnet. Mit dieser Bedampfungsgeometrie kann das Abscheiden größerer Fragmente wie auch *droplets* auf der Substratoberfläche vermieden werden [Holzapfel(1992)]. Gegenüber der *on-axis* Geometrie ermöglicht ein Röhrenofen mit rotierendem Substratträger innerhalb der PLD-Kammer die Deposition des *target*-Materials durch einen reinen Diffusionsprozess (s. Abb. 3.3).

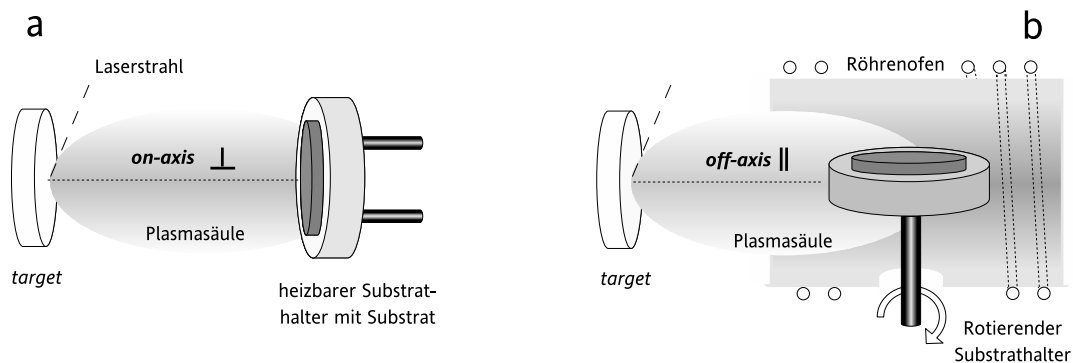


Abb. 3.3: Schematische Gegenüberstellung der PLD Materialdeposition bei **a.** *on-axis* Geometrie (*links*) mit starrem, heizbarem Substrathalter und **b.** *off-axis* Geometrie (*rechts*) mit rotierenden geheizten Substratträger.

Innerhalb des zylinderförmigen Ofenvolumens V_{ho} steigt durch Zufuhr thermischer Energie die mittlere Teilchengeschwindigkeit \bar{w} im Arbeitsgas. Gleichzeitig verringert sich die mittlere freie Weglänge \bar{l} (Gl. 3.1) im Gas- bzw. Plasmavolumen mit der zugehörigen Teilchendichte $n_{tot} \cdot N/V_{ho}$ ($n_{tot} = \sum n_i$) und dem gewichteten mittleren Teilchendurchmesser $\bar{d}^* = \sum n_i d_i^* / \sum n_i$. Als direkte Folge steigt die Stoßfrequenz \bar{z} (Stoßzahl, s. Gl. 3.1) an.

$$\bar{z} = \frac{1}{\bar{l}} \bar{\omega} = \sqrt{2} \frac{n_{\text{tot}} N}{V_{\text{ho}}} (d^*)^2 \pi \bar{\omega} \quad \text{mit} \quad \bar{l} = \frac{V_{\text{ho}}}{\sqrt{2} n_{\text{tot}} N (d^*)^2 \pi} \quad (3.1)$$

In Bezug auf die geringen Kammerdrücke ($p \leq 0,1 \text{ mbar}$) während der Materialdeposition gelten beide Gleichungen in Näherung, da Wechselwirkungen (außer Stößen) zwischen Arbeitsgas- bzw. Plasmateilchen ohne größeren Fehler vernachlässigt werden können. Leichtere Partikel wie Atome, Ionen und Moleküle, die vorwiegend im Plasma enthalten sind [Chriseya(1991), Chen(1990)], ändern durch Stöße mit dem Arbeitsgas ihre Trajektorien und können so auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Die Richtungskomponenten größerer *target*-Fragmente sowie *droplets* werden hingegen aufgrund ihrer größeren Massen durch Teilchenstöße nicht beeinflusst.

Gegenüber einem PLD-Prozess mit *on-axis* Standardaufbau verringert sich mit der *off-axis* Geometrie die Bedampfungsrates. Das Verhältnis der Depositionsrates beträgt dabei etwa 1:3 (*off-axis*:*on-axis*) [Holzapfel(1992)]. Dies kann durch höhere Pulsenergien wie auch höhere Kammerdrücke (um ca. eine Größenordnung) zu einem Teil kompensiert werden.

3.1.4.2 Probenhalter zur *off-axis* Geometrie

In Zusammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt des Physikalisch-chemischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen wurde im Rahmen der durchgeführten Arbeiten ein heizbarer Substrathalter für die Materialdeposition in *off-axis* Geometrie geplant und konstruiert. Dieser ist speziell auf die Abmessungen und die geometrischen Verhältnisse einer vorhandenen PLD Reaktionskammer abgestimmt und in Funktion gesetzt worden. Abb. 3.4 gibt hierzu eine detaillierte, schematische Ansicht des Röhrenofen-Substrathalters.

Der rotierende Substratträger ist im Inneren eines Röhrenofens mit etwa doppeltem Trägerdurchmesser angeordnet. Eine einseitige Bohrung in der Rohrfläche (Alsint-Keramrohr, $\varnothing_{\text{innen}} = 34 \text{ mm}$ / Friatec-Degussit, Mannheim) und dem Ofengehäuse (Cr-Ni-Stahl /V2A⁴) ermöglichen die Rotation des Substratträgers über einen Wellenantrieb. Die konstruktionsbedingte Distanz zum Ofen und ein abschirmendes Stahlblech sollen den Antrieb (Miniaturelektromotor) vor einer zu hohen thermischen Belastung schützen. Zusätzlich besteht eine der Antriebswellen aus Keramik, um die Belastung weiter zu minimieren. Die Wellen sind mittels Edelstahlhülsen (Cr-Ni-Stahl) gelagert, da eine Konstruktion mit konventionellen Kugellagern nicht möglich ist. Letztere unterliegen bei Arbeitstemperaturen oberhalb 973K ($\vartheta = 700^\circ\text{C}$) einer zu großen thermischen Ausdehnung und setzen so die Rotation des Substratträgers außer Funktion.

⁴V2A - Legierung aus 0,76 g/g Fe (0,01 g/g C), 0,18 g/g Cr und 0,08 g/g Ni, ursprünglich die

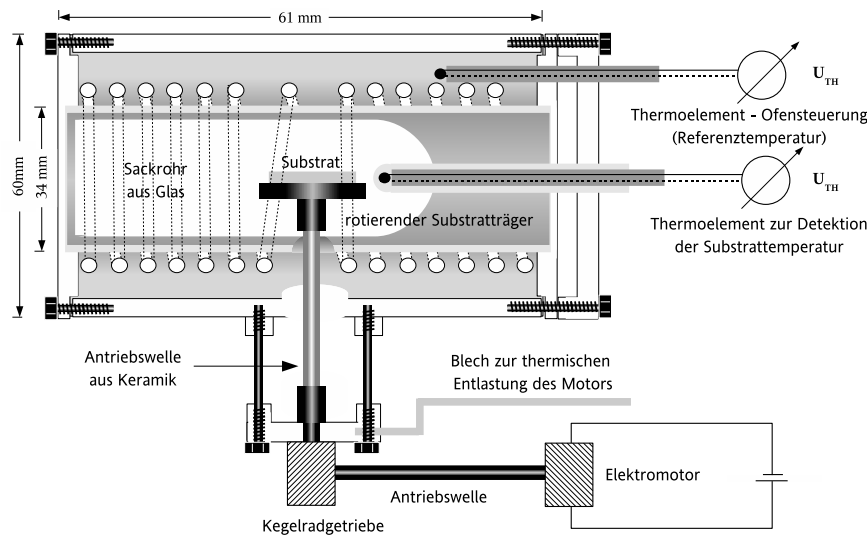


Abb. 3.4: Schematische Abbildung des konstruierten *off-axis* Substrathalters und dem rotierenden Substratträger in einem Röhrenofen mit Inconel-Mantelheizleiter

Aufgrund der geringen Abmessungen des Röhrenofens ist ein Inconel-Mantelheizleiter mit einem Widerstand von $6,2\Omega$ bei 2 mm Durchmesser (SEI20/400, Thermocoax, Stapelfeld) installiert. Der Mantelheizleiter stellt sicher, dass kein elektrischer Kurzschluss mit dem Metallgehäuse auftritt. Mit dieser Konstruktion sind Substrattemperaturen von etwa 1200 K ($\vartheta = 925^\circ\text{C}$, $U_{\text{Heizleiter}} = 80\text{ V}$) auf der Substratoberfläche realisierbar.

Zusätzlich wurde im Zuge der Arbeiten ein starrer Probenhalter mit gleichem Heizleitertyp konstruiert. Mit diesem wurde in der *on axis*-Depositionsgeometrie das Abscheiden gut kristallisierter Schichtphasen erzielt.

3.1.5 Materialien, Substrate und *targets*

3.1.5.1 Das Schichtsystem CSZ|Al₂O₃

Die Präparation der Multischichtsysteme wurde auf Saphir-Substraten vorgenommen. Für das CSZ|Al₂O₃-System dienten Substrate mit einer Flächen-Orientierung (22 $\bar{4}$ 3). Diese wurden aus einem entsprechend orientierten Einkristall (TLP-Kelpin, Neuhausen) geschnitten, der hierzu in Kunststoff (Technovit 4004, Heraeus-Kulzer GmbH, Wehrheim) eingebettet war. Mittels einer Nieder-tourensäge (Isomet, Wirtz-Bühler, Düsseldorf) mit Diamantsägeblättern konnten so planparallele, einkristalline Substratscheiben erhalten werden. Anschließend

firmeninterne Bezeichnung der Krupp Stahlwerke für „Versuchsschmelze, 2. Ansatz“ .

wurden die Einkristallscheiben mit Hilfe von Schleiftellern mit Diamantkörnungen von $74\ \mu\text{m}$ bis $15\ \mu\text{m}$ unter Verwendung einer automatisierten Poliermaschine (Phoenix 4000, Wirtz-Bühler, Düsseldorf) exakter geplant. In weiteren, aufeinander folgenden Arbeitsschritten dienten Suspensionen aus Diamant-Polierkörpern mit $15\ \mu\text{m}$ bis $0,1\ \mu\text{m}$ Durchmesser (Metadi Supreme, Wirtz-Bühler, Düsseldorf) dem weiteren Schleifen der geplanten Flächen. Nach erfolgter Aufarbeitung wurden die Substrate thermisch vom Einbettmittel befreit und mit einer Diamantpaste von $0,05\ \mu\text{m}$ (Masterprep, Wirtz-Bühler, Düsseldorf) abschließend poliert.

Für die Präparation der multinären CSZ|Al₂O₃-Schichtproben wurden als *target*-Materialien CSZ (ZrO₂ + 8,7 mol% mol CaO) und Al₂O₃ (99,9%) in Form der Keramiken Degussit ZR-23 bzw. Degussit AL-23 (Friatec, Mannheim) eingesetzt.

3.1.5.2 Das YSZ|Y₂O₃-System

Die Präparationen sämtlicher YSZ|Y₂O₃-Multischichten erfolgte auf vorpolierten Einkristallscheiben der Firma CrysTec (Berlin). Bei einer Grundfläche von $1\ \text{cm}^2$ und einer Dicke von $1\ \text{mm}$ weisen die Saphirscheiben eine quadratische Symmetrie sowie eine (0001) Oberflächen-Orientierung auf. Die Fehlertoleranz der Orientierung beläuft sich dabei gemäß der zertifizierten Daten auf etwa 0.3° . Als polykristalline *target*-Materialien dienten YSZ (ZrO₂ + 9,5 mol% Y₂O₃) sowie pulverförmiges Y₂O₃ (99,9%) der Firma Chempur (Karlsruhe). Das hierbei eingesetzte Yttrium(III)-oxid wurde vor der Präparation in zwei Arbeitsschritten mechanisch und thermisch verdichtet. Bei Raumtemperatur erfolgte zuerst das Verfestigen des Y₂O₃ unter einem Druck von etwa $60\ \text{MPa}$ mit einer Hochdruckpresse (Weber, Remshalden-Grunbach). Die erhaltenen, planparallelen Presslinge (*pellets*) wurden in einem zweiten Arbeitsschritt durch trockenes Sintern in einem Kammerofen (Nabertherm HT04/17, Lilienthal) mit MoS₂-Heizelementen bei einer Temperatur von $T = 1773\ \text{K}$ ($\vartheta = 1500^\circ\text{C}$) weiter verfestigt.

3.1.6 Proben der präparierten Multischichtsysteme

Die präparierten Multischichten wurden für die strukturelle und elektrische Probencharakterisierung in rechtwinklige, einzelne Schichtproben von etwa $8\ \text{mm}$ Länge und $2\ \text{mm}$ Breite unterteilt (Abb. 3.5). Hierzu diente eine präzise Drahtsäge mit eingebetteten Diamantkörnern im Sägedraht (*precision diamond wire saw* 3242, Well, Mannheim). Bei diesem Gerät ermöglicht die Vorrichtung zum Einspannen der Probe ein exaktes Justieren der Schnittwinkel, so dass eine definierte makroskopische Probengeometrie eingehalten werden konnte.

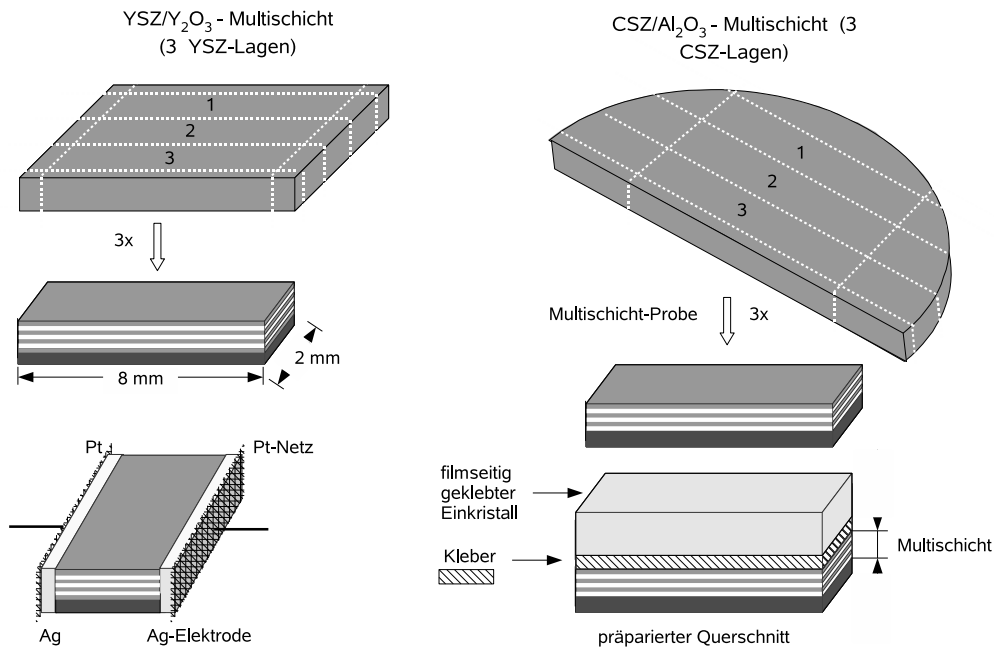


Abb. 3.5: Schematische Abbildung der präparierten Multischichten und entsprechender Proben beider Systeme, exemplarisch für Systeme mit drei ionenleitenden Phasen (weiß). *links:* YSZ|Y₂O₃-Schichtsystem mit Probenkontaktierung, *rechts:* CSZ|Al₂O₃-Schichtsystem und Querschnitt-Präparation.

3.1.6.1 Proben zur elektrischen Charakterisierung

Um einen Sauerstoffunterschuss der abgeschiedenen Oxidfilme auszuschließen, wurden die Proben bei 1073 K ($\vartheta = 800^\circ\text{C}$) für ca. 12 h ausgelagert. Das Tempern an Luft soll Fehler der Widerstandsmessungen bei der Bestimmung der O²⁻-Probenleitfähigkeit vermeiden, die aufgrund zusätzlicher, elektronischer Leitfähigkeitsbeiträge auftreten könnten. Für die anschließende elektrische Charakterisierung wurden Silberelektroden in Form von Leitsilberpaste auf gegenüberliegende Kontaktflächen der Proben aufgebracht (Abb. 3.5).

Das Auslagern der präparierten Elektroden erfolgte in einem Labor-Kammerofen (Modell K1251, Heraeus, Hanau) für mindestens 3 h bei einer Temperatur von 1023 K ($\vartheta = 750^\circ\text{C}$). Hierdurch wird sämtliches Lösungsmittel der Paste verdunstet und durch das partielle Sintern der Silberpartikel ein besserer Kontakt von Elektrode und Probenmaterial erzielt.

3.1.6.2 Querschnittpräparation zu REM–Untersuchung

Für die Mikrostrukturuntersuchung mittels REM wurden die Proben jeweils mit einem Substrateinkristall von etwa gleicher Größe und Geometrie mittels Epoxid–Harz (MBond 605, Caburn–MDC, Berlin) schichtseitig verklebt (Abb. 3.5). Damit werden Ausbrüche bzw. Abbruchkanten beim Schleifen der Querschnitte möglichst vermieden. Die geklebten Querschnittpräparate wurden nach dem mechanischen Planen sukzessive durch weiteres Schleifen mit Diamantfilmen (Ultra Prep, *diamond lapping film discs*, Bühler, Düsseldorf) von 15 μm –0,1 μm aufgearbeitet. Im Anschluss erfolgte das abschließende Polieren mit kolloidalem SiO_2 (0,01 μm). Für die nachfolgende Schichtdickenbestimmung wurden die Proben durch die Methode der Kathoden–Zerstäubung mit einem Platinfilm von wenigen Nanometern überzogen. Bei Kontaktierung fließen so Elektronen des Untersuchungsstrahls ab, womit das Akkumulieren negativer Ladung auf der Probenoberfläche vermieden wird. Gleichzeitig gewährleistet der Metallfilm bei der elektronenmikroskopischen Charakterisierung eine bessere thermische Ableitung. In Kombination erzielt beides bessere Untersuchungsergebnisse und insbesondere eine präzisere Bestimmung der Schichtdicken.

Das sputtern überzieht die Schichtproben homogen und nahezu vollständig (Auflagefläche!) mit einem dünnen Metallfilm (idealerweise wenige nm). Die Methode entspricht einem Trockenätzprozess mit reaktiv neutralem Argon. Hierzu ist in einer evakuierbaren Apparatur über dem Probenmaterial eine ringförmige Anode und darüber eine Pt–Kathode (alternativ auch Au oder Pd/Au) angeordnet. Für das Aufbringen der Metallschicht wird das Gasvolumen in der Apparatur abgepumpt (ca. 0,1 Pa) und Argon–Gas eingeleitet (6–7 Pa). Durch das Hochspannungsfeld (1–3 kV) erfolgt die Ionisation des Argongases. Treffen Ar^+ –Ionen stark beschleunigt auf die *target*–Kathode, so werden bei Kollision Atome aus der Oberfläche herausgeschlagen. Durch Diffusion erreichen die abgelösten Metallatome die Probenoberfläche und werden dort abgeschieden, wodurch mit dem ungerichteten Diffusionsprozess homogene Oberflächenschichten resultieren. Im Vergleich hierzu sind gerichtete Prozesse bei der Materialdeposition oft mit Schichtdickengradienten verbunden, was im Extrem zur unvollständigen Probenbeschichtung führt.

3.1.6.3 Proben der Transmissionsuntersuchungen

Die Elektronentransparenz des Probenmaterials wird bei der Transmissionstechnik durch eine maximale Probendicke von 1 μm limitiert. Alle Untersuchungen erfolgten an Multischichtproben, die in ersten Arbeitsschritten mechanisch gedünnt wurden. Das weiterführende Trockenätzen mit einem Ar^+ –Ionenstrahl (5 kV/1 mA) erzielte als abschließender Arbeitsschritt die erforderliche Transparenz der Schichtproben.

3.2 Charakterisierung der Mikrostruktur

Die gegenüberstellende Strukturuntersuchung präparierter sowie bereits elektrisch charakterisierter Proben wurde mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden durchgeführt. Erste Überprüfungen der Kristallinität erfolgten unmittelbar nach der Präparation mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Diese diente weiterhin der Struktur-Voruntersuchung nach dem thermischen Auslagern der Proben. Parallel wurden die Schichtstrukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM/ SEM) untersucht und zusätzlich ausgewählte Oberflächenbereiche mit Hilfe der EDX-Technik (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) qualitativ und quantitativ analysiert. Hierbei dienten Linien-scans, insbesondere im Phasengrenzbereich aufeinander folgender Einzelschichten einer Kontrolle der chemischen Zusammensetzung.

In Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle wurden zusätzlich detaillierte Untersuchungen der präparierten Schichtkomposite mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vorgenommen. Dies erlaubte eine möglichst genaue Charakterisierung der Grenzflächenbereiche, die für vorliegende Untersuchungen von zentraler Bedeutung sind. Hierbei wurden ausgesuchte Proben vor sowie nach Abschluss der Leitfähigkeitsmessungen gegenübergestellt. Darüber hinaus erfolgte durch die Methode der Elektronenbeugung eine Analyse möglicher Orientierungsbeziehungen zwischen den einzelnen Schichtphasen, wie auch dem Substrat.

3.2.1 XRD-Untersuchungen

Als schnelle Methode zu ersten strukturellen Untersuchungen der Multischichtproben eignet sich die Röntgendiffraktometrie, XRD (*x-ray diffraction*). Hierbei durchdringt Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich von $\lambda = 0,15 \text{ nm}$ das Probenmaterial und wird am Kristallgitter der Proben gebeugt⁵. Die beobachteten Beugungsphänomene entstehen durch Reflexion der Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Kristallgitters.

Die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, der Abstand der Gitterebenen im betreffenden Kristallgitter d_{hkl} sowie der Winkel zwischen dem einfallenden und reflektierten Röntgenstrahl (Ablenkungswinkel 2θ) sind durch die Bragg-Beziehung (Gl. 3.2) als Reflexionsbedingung korreliert.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3.2)$$

⁵Das Wechselwirken von Röntgenstrahlung u. Probe wird auf Rayleigh-Streuung zurückgeführt.

3.2.1.1 Auswertung der Diffraktogramme

Die theoretische Berechnung der Gitterkonstanten hochsymmetrischer Kristallsysteme ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) basiert auf der quadratischen Form der Bragg-Gleichung und erfordert hierzu experimentell ermittelte 2θ -Daten. Der allgemeine, theoretische Ansatz zur Bestimmung der Gitterkonstanten folgt für das orthorhombische Kristallsystem aus der Netzebenenprojektion auf die a, b -Ebene (Abb. 3.6). Bei dieser 2-dimensionalen Projektion schneidet eine beliebig indizierte Netzebene (hkl) als Gerade die a - sowie b -Achse in den Abschnitten $\frac{a}{h}$ und $\frac{b}{k}$ (siehe hierzu exemplarisch für die Netzebene (111) Abb. 3.6.b).

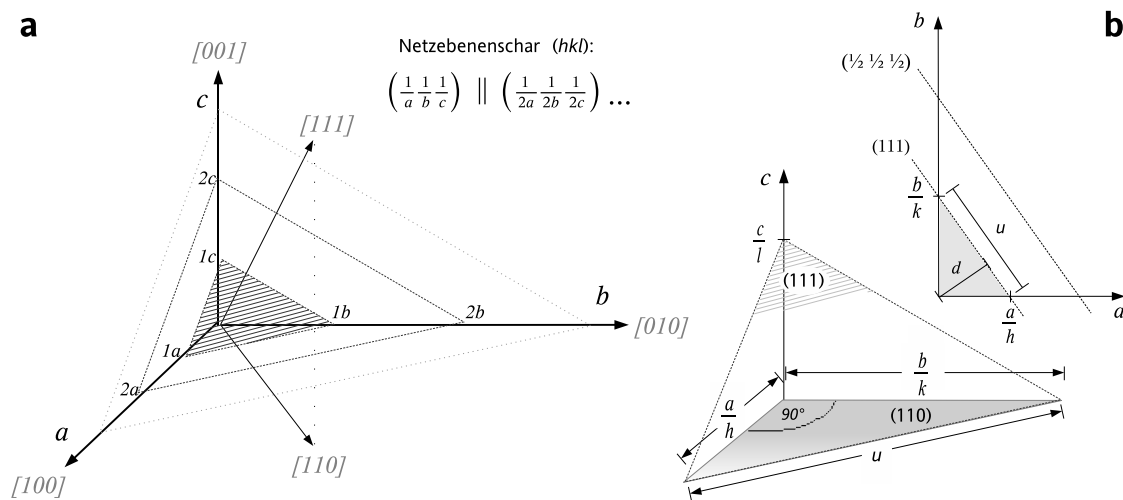


Abb. 3.6: Theoretische Betrachtung für das orthorhombische Kristallsystem – graphische Konstruktion für den Ansatz zur Berechnung des Netzebenenabstands d_{hkl} mit Hilfe der quadratischen Bragg-Gleichung.

Hierbei entspricht die projizierte Netzebene der Hypotenuse (mit der Länge u) eines rechtwinkligen Dreiecks mit $\frac{a}{h}$ bzw. $\frac{b}{k}$ als Katheten und dem Netzebenenabstand d_{hkl} als Höhe. Mit dem Pythagoras-Satz ergibt sich für die Berechnung der betreffenden Dreiecksfläche F (s. Gl. 3.3) folgender Ausdruck:

$$u^2 = \frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2} \quad \text{und} \quad 2F = \frac{a}{h} \frac{b}{k} = u d \quad (3.3)$$

Durch das Gleichsetzen von u folgt eine Korrelation von Gitterkonstanten (a , b) und Netzebenenabstand ($d_{hkl} \equiv d$). In Erweiterung gilt diese Beziehung ebenfalls für das dreidimensionale orthorhombische Kristallsystem (s. Gl. 3.4).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad \text{in Erweiterung} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

Hiermit kann der Netzebenenabstand d_{hkl} in der quadratischen Form der Bragg-Gleichung $\sin^2 \theta = \lambda^2/4 \cdot n^2/d^2$ substituiert werden. Es resultiert eine Gleichung zur Berechnung der Gitterkonstanten für ein orthorhombisches Kristallsystem. Unter Berücksichtigung der betreffenden geometrischen Verhältnisse leiten sich hiervon äquivalente Gleichungen für das kubische (Gl. 3.6) sowie hexagonale Kristallsystem (Gl. 3.7) der Probenmaterialien ab .

$$\text{orthorhombisch} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (3.5)$$

$$\text{kubisch} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [h^2 + k^2 + l^2] \quad (3.6)$$

$$\text{hexagonal} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right] \quad (3.7)$$

In die Berechnung der Gitterkonstanten fließt letztlich die Wellenlänge der gebeugten Cu-K $_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung ein. Diese wird bei entsprechender Dublett-Aufspaltung der Cu-K $_{\alpha}$ Spektrallinie nach Gl. 3.8 berechnet, wobei das Intensitätsverhältnis der Cu-K $_{\alpha,2}$ ($\lambda_{K_{\alpha,2}} = 0,1544 \text{ nm}$) zur Cu-K $_{\alpha,1}$ ($\lambda_{K_{\alpha,1}} = 0,1541 \text{ nm}$) Röntgenstrahlung von 2:1 zu beachten ist.

$$\lambda_{\text{Cu-K}_{\alpha}} = \frac{1}{3} (\lambda_{\text{Cu-K}_{\alpha,2}} + 2\lambda_{\text{Cu-K}_{\alpha,1}}) = 0,1542 \text{ nm} \quad (3.8)$$

3.2.1.2 Experimentelle Daten

Die Röntgenstrukturuntersuchungen wurden bei Raumtemperatur mit intensitätsstarker Cu-K $_{\alpha}$ Röntgenstrahlung durchgeführt. Hierzu diente ein Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie (Kristalloflex D500, Siemens, Karlsruhe). Bei dieser θ - 2θ Fokussierungsmethode liegen Strichfokus (der Röntgenröhre), Probe sowie Zählrohr auf einem Kreis (Fokussierungskreis). Der Probenkristall ist hinsichtlich einer Netzebenschar (hkl) in Reflexionsstellung (2θ) angeordnet und rotiert im Zentrum des Goniometers um eine Achse senkrecht zur Reflexionsebene. Unter Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu-K $_{\alpha}$) erfolgt eine Reflexion nach der Bragg-Beziehung nur bei konstruktiver Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlung. Die gemessenen Diffraktogramme wurden mit Hilfe des Computerprogramms Powdercell visualisiert und ausgewertet.

3.2.2 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskope sind in Form von Rasterelektronenmikroskopen seit Konstruktion durch Ardenne (1938) bekannt. Das Transmissionselektronenmikroskop wurde erstmals durch die Firma Siemens (1939) vorgestellt. Mit dem kommerziellen Vertrieb der Geräte haben sich beide Techniken seit den 1990er Jahren für die Mikrostrukturuntersuchung etabliert [Bozolla(1999)].

Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Auflösungsvermögens (Abbe, Helmholtz 1873) stößt die Probenbetrachtung mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop im Bereich der Submikrometerskala an physikalische Grenzen. Gegenüber diesen erfolgen elektronenmikroskopische Untersuchungen mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Hierzu werden Elektronen in einem elektrischen Feld hoher Feldstärke stark beschleunigt, wobei das Konvergieren des Elektronenstrahls durch ein magnetisches Linsensystem realisiert wird. Anhand der de Broglie Materie-Wellen-Beziehung (Gl. 3.9) lassen sich Elektronen für bestimmte kinetische Energien (Gl. 3.10) Wellenlängen λ_e zuordnen.

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e v_e} \quad (3.9)$$

$$U_e e_0 = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = E_{kin} \quad (3.10)$$

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2 m_e U_e e_0}} \quad (3.11)$$

Bei den HRTEM-Untersuchungen dienten Beschleunigungsspannungen von bis zu $U_e = 400 \text{ kV}$ der Strukturuntersuchung. Hiermit ergibt sich nach Gl. 3.11 eine Wellenlänge von $\lambda_e \approx 0,0019 \text{ nm}$. Der berechnete Wert für λ_e ist damit um einen Faktor von fünf Größenordnungen kleiner als die Wellenlängen aus dem visuellen Bereich des elektromagnetischen Spektrums, was das optische Auflösen atomarer Strukturen gestattet.

Die Elektronenmikroskopie erweist sich weiterhin als vorteilhaft, da durch das Wechselwirken von Elektronen und Probenmaterial verschiedene Messsignale detektiert werden. Dieses erzielt bei der strukturellen Charakterisierung bessere Bildkontraste und ermöglicht darüber hinaus analytische Untersuchungen. In diesem Zusammenhang erfolgten REM-Untersuchungen aufgrund des höheren Phasenkontrasts vorzugsweise durch Detektion von Rückstreuelektronen. Weiterhin wurde die Probencharakterisierung durch die Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung und die Interpretation der Elektronenbeugung ergänzt.

3.2.2.1 Elektronenquellen

Das Elektronenmikroskop verfügt über einen säulenartigen Aufbau. Bei senkrechter Anordnung der einzelnen Komponenten befindet sich am oberen Säulenende eine Elektronenkanone. Allen Konstruktionsvarianten gemeinsam ist eine katho-

disch polarisierte Quelle zur Emission von Elektronen. Mit Hilfe der hierunter angeordneten Anode (Extraktorelektrode) und des anliegenden Hochspannungsfeldes werden die emittierten Elektronen vertikal beschleunigt. Nach Art der Elektronenemission werden grundsätzlich die Typen der Heiz- und Feldemissionsquellen unterschieden.

Zu ersteren zählen Wolfram-Kathodenfäden ($\varnothing \approx 100 \mu\text{m}$) mit Filamenttemperaturen von ca. 2500 K ($\vartheta = 2225^\circ\text{C}$, $j_{\text{max}} = 10 \text{ A cm}^{-2}$) und stabförmiges Kathodenmaterial aus Lanthanhexaborid (LaB_6) mit Arbeitstemperaturen von etwa 1500 K ($\vartheta = 1225^\circ\text{C}$, $j_{\text{max}} = 100 \text{ A cm}^{-2}$). Ein zweiter Typ von Elektronenstrahlerzeugern ist die Wolfram-Einkristallkathode (FEG, *field emission gun*) mit einer sehr scharfen Spitze ($\varnothing \approx 100 \text{ nm}$). Aufgrund der Kathoden-Geometrie der Elektronenquelle treten im Bereich der Spitze sehr hohe Feldstärken in der Größenordnung von $\vec{E} \approx 10^7 \text{ V cm}^{-2}$ auf. Darüber hinaus sind die Wolframkristalle unter Beachtung ihrer vorgegebenen Anisotropie präzise für eine maximale Emission an Elektronen ausgerichtet. Hieraus folgt mit hohen Spannungen ΔU_e eine Feldemission ($\vec{j}_{\text{max}} = 10 \text{ A cm}^{-2}$), bei der Elektronen die Potentialbarriere der Kathodenoberfläche ohne Zufuhr thermischer Energie passieren.

Von den Wolframfilamenten, über LaB_6 -Stäbe, hin zu den Wolfram-Einkristallkathoden tendieren die Elektronenquellen bei kleinerem Fokus und mit höherer Elektronenstrahldichte zu einer „idealen Punktquelle“. Hiermit wird ein besserer Kontrast und eine bessere Auflösung erzielt. Mit gleicher Tendenz steigt jedoch die Empfindlichkeit der Elektronenquellen gegenüber Kontamination (LaB_6 -Kathoden zusätzlich gegenüber Oxidation).

Aufgrund der höheren Anforderung an das Gerätevakuum werden Emissionsquellen bei 10^{-8} Pa (LaB_6 -Kathoden bei ca. 10^{-5} Pa) betrieben, während für den Betrieb gewöhnlicher Drahtquellen bereits wenige mPa im Vakuumsystem des Elektronenmikroskops ausreichen. Neben der Kontamination des Elektronenstrahlerzeugers wird durch das Gerätevakuum auch ein elektrischer Überschlag im Hochspannungsfeld der Kathodenquelle und Extraktor-anode vermieden. Grundsätzlich minimiert das Säulenvakuum die Wechselwirkung von Elektronen und anderen Teilchen im Strahlengang. Hierdurch werden höhere Elektronenstrahldichten erzielt.

3.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM bzw. SEM, *scanning electron microscopy*) überstreicht ein scharf fokussierter Elektronenstrahl in einer evakuierten Apparatur (s. hierzu Abb. 3.7) das Probenmaterial in Form eines Rasters bzw. Abtastmusters. Die Methode gewinnt sämtliche Informationen aus der Probenoberflächenkartierung. Aus diesen Daten wird ein virtuelles Abbild erstellt; ein echtes Bild der Probe existiert nicht.

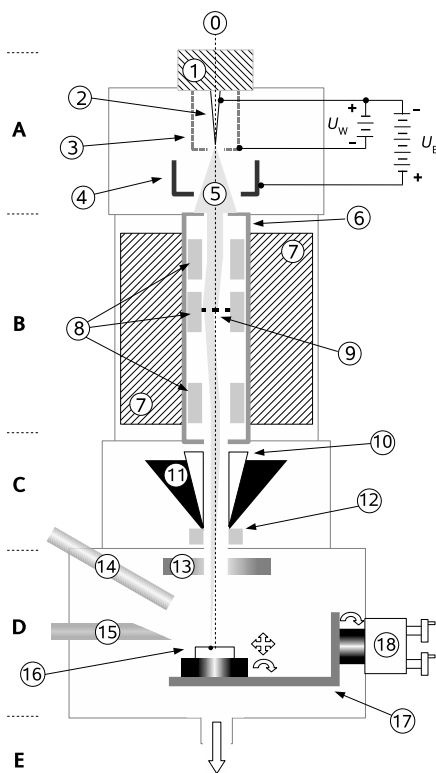


Abb. 3.7: REM-Aufbau, exemplarisch anhand des LEO Gemini 982.

0 elektronenoptische Achse

A Elektronenquelle

- 1 Kathodenkopf
- 2 Kathode (Elektronenemitter)
- 3 Subpressorelektrode (Wehnelt, U_W)
- 4 Extraktorelektrode (hohe U_E)
- 5 Elektronenstrahl

B Kondensorlinsensystem

- 6 Vakuummrohr (anodisch polarisiert)
- 7 magnetische Kondensorlinse
- 8 Strahljustierspulen (Scanbewegung)
- 9 elektromagnetischer Aperturwechsler

C Objektivlinsensystem

- 10 elektrostatische Trichterelektrode
- 11 magnetische Objektivlinse
- 12 Strahljustierspulen (paarweise gekreuzt)

D Probenkammer

- 13 konzentrischer BSE-Detektor
- 14 EDX-Detektor
- 15 SE-Detektor
- 16 Probe
- 17 Probenhalter
- 18 Mechanik (drehen u. kippen von Nr. 8)

E Vakuumsystem

• Elektronenoptik

Nach Beschleunigung im elektrischen Hochspannungsfeld von Elektronenquelle und Anode durchstrahlen die Elektronen in der Regel zwei magnetische Linsensysteme (Abb. 3.7). Diese sind in der Säule des Elektronenmikroskops in verschiedener Höhe orthogonal zum Elektronenstrahl angeordnet. Nachdem die Elektronen die gesamte Optik passiert haben, treffen sie am Fuß der Säule auf die Oberfläche der Probe. Das zuerst durchstrahlte, stärkere Kondensorlinsensystem bündelt den Elektronenstrahl ($\varnothing \approx 10 \text{ nm}$). Hiermit kann die Durchflussstärke der Elektronen reguliert werden, was maßgeblich die Vergrößerung festlegt.

Unterhalb der Kondensorlinse dient das Objektivlinsensystem der Feineinstellung. Die Objektivlinse ermöglicht das Manipulieren des Elektronenstrahls nahe dem Objektträger und somit das Fokussieren der Abbilder. In Höhe des Objektivlinsensystems verfügt der säulenartige Aufbau des Rasterelektronenmikroskops (oberhalb der Probe) weiterhin über zwei elektromagnetische Spulenpaare, die den Abtastvorgang steuern. Die elektrischen Steuersignale werden simultan für die Signaltransduktion genutzt und so eine 1:1 Kartierung der Probenoberfläche realisiert.

- **Rückstreuelektronenkontrast — BSE-Detektor**

Die eingestrahlten Primärelektronen (PE) des einfallenden Elektronenstrahls werden durch Wechselwirkung mit dem Probenmaterial stark gestreut. Hierbei erfolgt die Anregung der Probenatome innerhalb eines birnenförmigen Probenbereichs, der sog. Streubirne. Bei elastischer Wechselwirkung (Streuung an Atomkernen) werden die PE ohne Energieverlust rückgestreut und durch einen Weitwinkelszintillationszähler (BSE-Detektor, *back scattered electron detector*) detektiert. Hierzu ist der Detektor über, wie auch planparallel zum Objektträger in der Probenkammer angeordnet (s. Abb. 3.7, Nr. 13).

Die Elektronenausbeute an BSE zeigt eine starke Abhängigkeit von der Kernladungszahl der Objektatome. Damit resultiert ein guter Materialkontrast, der sich insbesondere für die Charakterisierung der Multischichten als vorteilhaft erweist. Durch den Phasenkontrast sind die Grenzflächen der Schichtproben in TEM-Bildern deutlich hervorgehoben, so dass Schichtdicken präziser bestimmt werden.

- **Sekundärelektronenkontrast — SE-Detektor**

Im Falle der inelastischen Wechselwirkung erfolgt eine Streuung von PE an den Atomhüllen der Objektatome. Hierdurch werden die Probenatome zur Abgabe von Sekundärelektronen (SE) angeregt, die ungerichtet durch die Probenoberfläche austreten. Es handelt sich hierbei ursprünglich um schwächer gebundene Elektronen der Objektatome, die im Zuge der atomaren Anregungsprozesse durch PE und RE innerhalb der Ionisationsbirne freigesetzt werden. In der Energiebilanz wird deutlich, dass der Großteil der PE-Energie auf das Probenmaterial übergeht, so dass die kinetische Energie der abgestrahlten SE nur wenige keV beträgt.

Als Detektoren dienen Szintillationszähler, die aus SE-Fänger, Szintillationsdetektor sowie Photokathode und Photomultiplier aufgebaut sind. Der Sekundärelektronenfänger ist ein Faradayscher Käfig, der den Detektor zylindrisch umschließt. Durch ein anliegendes Potential von etwa +300 V werden die Sekundärelektronen attrahiert und bei Eintreten in den Faradayschen Käfig durch ein noch höheres Potential gegenüber dem Sekundärelektronenfänger in Richtung des Detektors beschleunigt. Um hierbei Beschleunigungsspannungen von etwa 12 kV zu erzielen, ist das Sensormaterial mit einem wenige nm dicken Aluminium-Film überzogen. Proportional zur Energie der Sekundärelektronen, die in das phosphoreszente Material des Detektors eindringen, werden im Szintillator Photonen freigesetzt. Diese werden an eine Photokathode übertragen, wobei die freigesetzten Photoelektronen in dem angeschlossenen Photomultiplier eine Elektronenkaskade initiieren. Auf diese Weise können Sekundärelektronen aus der Probenoberfläche um den Faktor 10^5 - 10^6 vervielfacht werden, so dass ein verstärktes Messsignal detektiert wird.

- **Experimentelle Daten**

Die Probencharakterisierung erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ LEO Gemini 982 (LEO, Oberkochen). Sämtliche Aufnahmen entstanden im BSE Arbeitsmodus bei einer Beschleunigungsspannung von $U_e = 10\text{ kV}$.

3.2.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, *transmission electron microscopy*) bzw. hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, *high resolution transmission electron microscopy*) unterscheidet sich trotz ähnlicher Technik grundlegend von der Rasterelektronenmikroskopie. Letztere erstellt lediglich virtuelle Bilder der Probenoberfläche, während mit Hilfe der Transmissionsstechnik reale Bilder des Probenmaterials entstehen. Hierzu wird hinreichend dünnes Probenmaterial $d_{pr} < 1\ \mu\text{m}$ innerhalb der Elektronenoptik von gebündelten Elektronen durchstrahlt. Nachdem die Elektronen sowohl die Probe, als auch das abbildende, magnetische Linsensystem passiert haben (s. Abb. 3.8), treffen sie am Fuß der Säule auf einen Detektor. In horizontaler Anordnung dienen hierzu herkömmliche Filme mit einer Silberhalogenid-Schicht oder alternativ Platten mit einer Beschichtung aus fluoreszentelem Material; üblicherweise einer Schicht aus Zn-dotiertem CdS.

Der Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops verfügt im Strahlengang (zwischen Probe und Detektor) neben fest installierten Aperturen zusätzlich über mehrere Blenden, die wahlweise in den Strahlengang eingebracht werden können. Hiervon dienen zwei der Bildkontrastierung, die nachfolgend beschrieben ist.

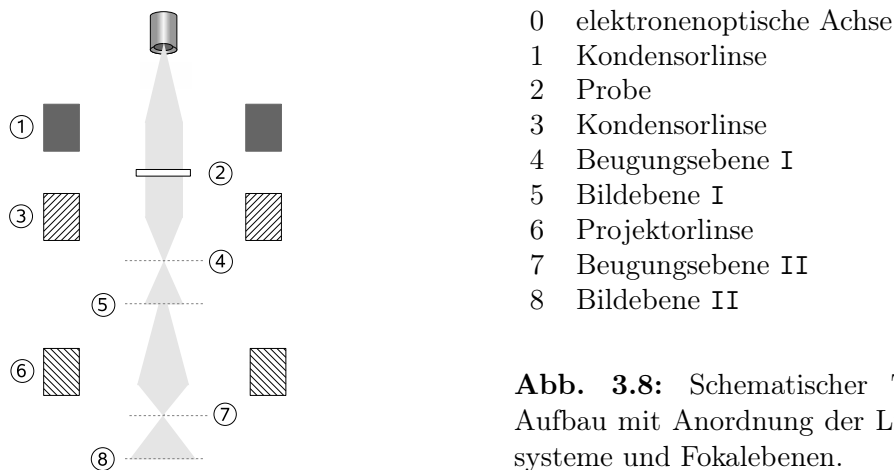


Abb. 3.8: Schematischer TEM-Aufbau mit Anordnung der Linsensysteme und Fokalebene.

- **Beugungskontrast — Hellfeldabbildung**

Im regulären Arbeitsmodus des TEM werden Hellfeldabbildungen (*bright-field images*) erstellt. Hierbei wird der Bildkontrast durch das Verhältnis von ungestreuten zu gestreuten Elektronen bestimmt. Bessere Bildkontraste resultieren durch das Ausblenden gestreuter Elektronen, womit stark beugende Probedetails dunkler erscheinen. Zu diesem Zweck werden kleinere Kontrastblenden (Objektivaperturen) eingesetzt und so gestreute Elektronen abgefangen.

- **Beugungskontrast — Dunkelfeldabbildung**

Bei der Methode der Dunkelfeldabbildung (*darkfield images*) werden die fokussierten Elektronen im Strahlengang nicht orthogonal zur Probenoberfläche eingestrahlt. Nur Elektronen, die vom Probenmaterial in bestimmten Winkeln gebeugt werden, d. h. die Aperturblende in einer „*on-axis* Geometrie“ durchstrahlen, erreichen den Detektor. Verglichen zu den Methoden der Diffraktometrie entspräche dieses der Detektion eines bestimmten Beugungsreflexes. Sämtliche übrige, abgebeugte Strahlen werden einschließlich des Primärstrahls der Elektronenquelle (0. Beugungsordnung) mit Hilfe der Kontrastblende unterdrückt. Dunkelfeldabbildungen erscheinen deshalb im Vergleich zu Hellfeldabbildungen dunkler und kontrastierter, womit Dichteunterschiede deutlicher abgebildet werden. Die erstellten Abbildungen sind besonders geeignet, Phasengrenzen sowie Spannungsfelder aufgrund von höheren Versetzungsdichten und Dichteunterschieden zu detektieren.

- **Experimentelle Daten**

Die hochauflösenden Abbildungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von $U_e = 400 \text{ kV}$ mit Transmissionselektronenmikroskopen der Typen Philips CM20T sowie JEOL 4010 erstellt.

3.2.2.4 Analytische Methoden der Elektronenmikroskopie

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei Wechselwirken von Elektronenstrahl und Probenmaterial werden Emissionsspektren beobachtet. In diesen Wellenlängen-Verteilungsspektrum treten neben der Bremsstrahlung zusätzlich charakteristische Wellenlängen hoher Intensitäten auf. Hierbei werden Elektronen aus inneren Schalen der Probenatome durch die Kollision mit beschleunigten Elektronen herausgeschleudert. Das lokal resultierende Ladungsdefizit wird durch Elektronen der äußeren Schalen ausgeglichen. Die betreffenden Elektronenübergänge entsprechen bestimmten Energiedifferenzen und werden als Röntgenquanten abgestrahlt. Infolge der diskreten Energiezustände von Schalen bzw. Unterschalen einzelner Elemente sind die Wellenlängen der detektierten elektromagnetischen Strahlung elementspezifisch. Mittels EDX-Detektor (*energy dispersive x-ray detector*) wird diese zu analytischen Zwecken erfasst.

Das Prinzip dieser Methode basiert grundlegend auf dem Gesetz von Moseley (Gl. 3.12)⁶ über charakteristische Röntgenstrahlung. Demnach ist die reziproke Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elements proportional der zugehörigen Kernladungszahl. Ursprünglich für den K_α -Übergang formuliert, wird die Beziehung allgemeiner auf charakteristische Röntgenspektren angewendet, um Elemente über die Bestimmung ihrer Ordnungszahl zu identifizieren.

$$\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} = \frac{3}{4} R_\infty (Z - 1)^2 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} \propto (Z - 1)^2 \quad (3.12)$$

Werden wenige Nanometer der Probenoberfläche durch den gebündelten Elektronenstrahl getroffen und die Energieverteilung der hierbei auftretenden Röntgenstrahlung detektiert, so resultiert entsprechend der charakteristischen Wellenlängen des Spektrums eine orts aufgelöste Information über die Zusammensetzung der Probe. Die Messung erfolgt mit Hilfe von energiedispersiven Detektoren (Li dotierte Si-Einkristalle), wobei die gemessenen Strompulse sich proportional zur Energie der eingestrahlten Röntgenquanten verhalten.

Für die mikrostrukturellen Untersuchung beider Schichtsysteme diene diese Methode sowohl der qualitativen, wie auch quantitativen Analyse. Hierzu erfolgte die Kalibrierung der Signalintensitäten mit einem Kobalt-Standard als Referenz.

⁶Die Gesetzmäßigkeit resultiert ebenfalls auf der Grundlage des Bohrschen Wasserstoff-Atommodells. Für einen Elektronenübergang zwischen unterschiedlichen Energieniveaus und mit verschiedenen Quantenzahlen gilt:

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1) \quad \text{mit} \quad R_\infty = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c}$$

Elektronenbeugung – SAED (*selected area electron diffraction*)

Das Prinzip der Strukturanalyse mittels Elektronenbeugung folgt den geometrischen Gesetzmäßigkeiten der Röntgendiffraktometrie. Bedingt durch die höhere kinetische Energie der beschleunigten Elektronen und den hierzu korrespondierenden, geringeren Wellenlängen (s. Gl. 3.11), werden mit der Methode der SAED in Relation zur Diffraktometrie und in Übereinstimmung mit der Bragg-Beziehung (s. Gl. 3.2) wesentlich geringere Beugungswinkel gemessen. Hierbei sind die beobachteten Beugungsreflexe aufgrund der energetischen Verhältnisse bei der SAED wesentlich intensiver. Im prinzipiellen Vergleich beider Methoden liefert die Elektronenbeugung, anstelle integraler Strukturinformationen über die gesamte Probe, ortsaufgelöste Strukturdaten auch kleiner Probenvolumina.

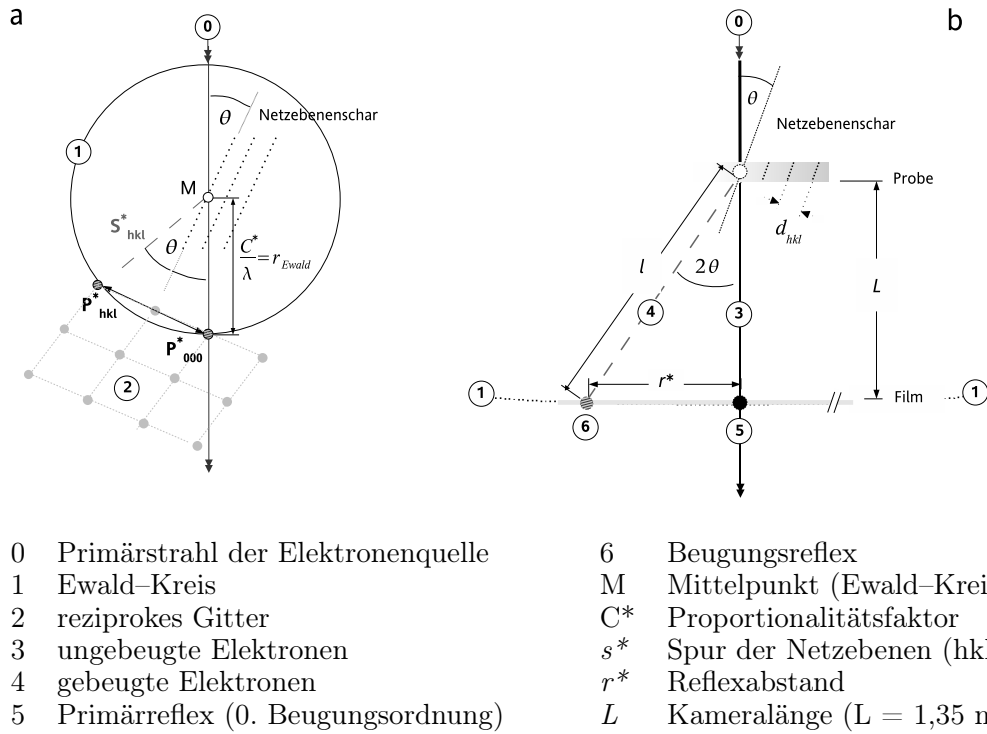
Die Beugungsmethode der SAED wird bei der Transmissionstechnik im Arbeitsmodus der Hellfeldabbildung durchgeführt. Hierzu wird die Kontrastblende (*objective aperture*) aus dem Strahlengang entfernt und durch eine in kürzerer Distanz zur Probe angeordnete Zwischen- bzw. Beugungsblende (*intermediate/diffraction aperture*) ersetzt. Für die untersuchten Multischichtsysteme und die polykristallinen Einzelschichten ähnelt die Methode einer ortsaufgelösten Debye-Scherrer Technik. Die Diffraktogramme bestehen aus Reflexen, die als Beugungsringe um den Primärstrahlfleck angeordnet sind und Schnittebenen durch einzelne Beugungskegel repräsentieren.

Auswertung der SAED

Die stereographische Projektion der Ewald-Konstruktion (Abb. 3.9.a) setzt in zweidimensionaler Darstellung die Kristallstruktur und das reziproke Gitter der Beugungsreflexe in Relation. Hierzu zeigt Abb. 3.9.b schematisch die SAED-Beugungsgeometrie. Diese ist Grundlage der Auswertung der Elektronenbeugung bzw. entsprechender Beugungsbilder.

Für die ionenleitende, kubische YSZ-Phase ($\text{FM}\bar{3}\text{M}$, $a = 5,145 \text{ \AA}$) der YSZ| Y_2O_3 -Multischichten werden theoretische Beugungswinkel $2\theta^*$ mit der quadratischen Form der Bragg Beziehung (s. Gl. 3.6) berechnet. Bei einer Beschleunigungsspannung von $U_e = 100 \text{ kV}$ entspricht $\lambda_e = 3,7 \text{ pm}$ (s. Gl. 3.11). Daraus resultiert für eine Netzebenenchar mit $(hkl) = (111)$ ein Beugungswinkel von $2\theta^* = 0,41^\circ$.

Bei der Beugung der Elektronen unter derart kleinem Winkel wird nach theoretischer Betrachtung $L \cong l$. Für diesen Fall kann eine Kamerakonstante $\lambda \cdot L$ formuliert werden. Mit Hilfe dieser Gerätekonstante kann die Bragg-Beziehung vereinfacht werden. Der betreffende Ausdruck (Gl. 3.13) erlaubt mittels der experimentell bestimmten Reflexabstände R eine Näherung für die korrespondierenden d'_{hkl} -Werte der Netzebenenabstände.



- | | | | |
|---|-----------------------------------|-------|-----------------------------|
| 0 | Primärstrahl der Elektronenquelle | 6 | Beugungsreflex |
| 1 | Ewald-Kreis | M | Mittelpunkt (Ewald-Kreis) |
| 2 | reziprokes Gitter | C^* | Proportionalitätsfaktor |
| 3 | ungebeugte Elektronen | s^* | Spur der Netzebenen (hkl) |
| 4 | gebeugte Elektronen | r^* | Reflexabstand |
| 5 | Primärreflex (0. Beugungsordnung) | L | Kameralänge ($L = 1,35$ m) |

Abb. 3.9: Schematische Darstellung der **a.** Ewald Konstruktion und **b.** der hierauf basierenden Auswertung der SAED-Beugungsaufnahmen.

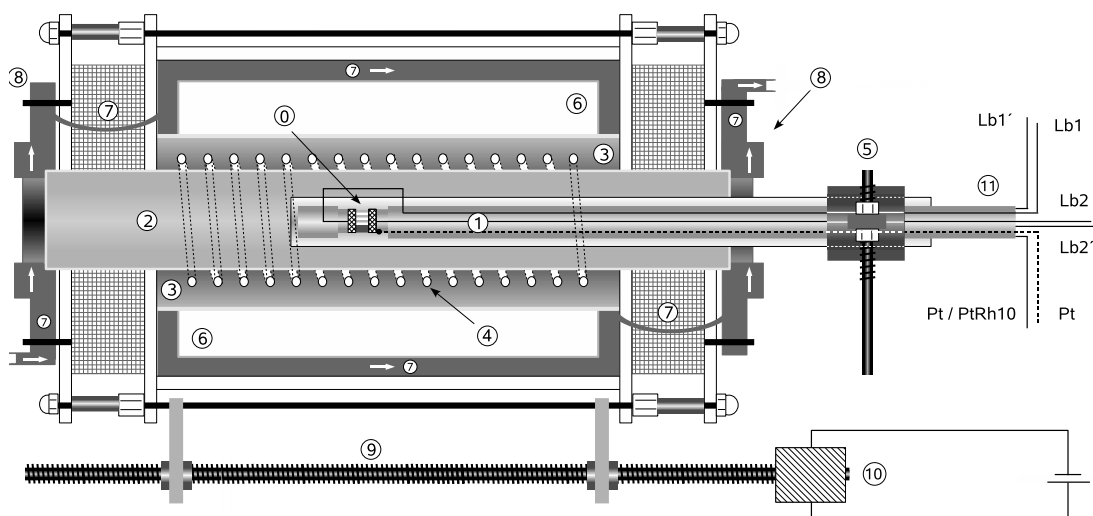
Durch den Vergleich zu Literaturdaten erfolgt damit eine Zuordnung bestimmter Beugungsreflexe zu den unterschiedlichen Probenmaterialien. Darüber hinaus werden Aussagen über die kristallographische Orientierung der Schichtphasen (u. Substrat) sowie entsprechende Orientierungsbeziehungen möglich.

$$\begin{aligned}
 \tan 2\theta &= \frac{R}{L} & \wedge & & \sin 2\theta &= \frac{R}{l} \\
 \tan 2\theta &= \frac{R}{L} \cong \sin 2\theta & \text{mit} & & L &\approx l \\
 \Rightarrow & \lambda \cong d_{hkl} \frac{R}{L} & \Leftrightarrow & & \lambda L &\cong R d_{hkl} & (3.13)
 \end{aligned}$$

3.3 Elektrische Charakterisierung der Proben

Die elektrischen Eigenschaften der oxidischen Multischichtproben wurden anhand von DC- wie AC-Messmethoden untersucht. Hierbei steht die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit im Mittelpunkt der Untersuchung, wobei die Messungen aufgrund hoher Material-Widerstände⁷ in Kombination mit der Probengeometrie⁸ Temperaturen oberhalb von ca. 650 K ($\vartheta = 375^\circ\text{C}$) erfordern. Erst diese Messtemperaturen ermöglichen die betreffenden Leitfähigkeitsdaten bei hinreichender Genauigkeit mit den im Folgenden beschriebenen Messaufbauten (Abb. 3.10–3.13) zu reproduzieren.

Aufgrund der Vorüberlegung wurde für die Konstruktion des Probenhalters ein Aufbau aus Keramik gewählt, bei dem Probenkontaktierung und Temperaturbestimmung direkt an der Probe über Pt-Drahtleiter (bzw. Pt/PtRh10⁹) realisiert werden. Hierzu ist der keramische Probenhalter temperaturbeständig und zusätzlich ein guter elektrischer Isolator.



- | | | | |
|---|-----------------------------|----|---------------------------------|
| 0 | Kontaktierung mit Probe | 6 | thermische Isolierung |
| 1 | Probenhalter | 7 | Kühlwasserkreislauf |
| 2 | Alsint-Ofenrohr | 8 | Halter für Ofenrohr (auch 7) |
| 3 | äußeres Keramikrohr | 9 | Einfahrmimik des Röhrenofens |
| 4 | Kanthal-Heizwendel | 10 | elektronischer Schrittmotor |
| 5 | höhenverstellbare Halterung | 11 | Messleitungen und Thermoelement |

Abb. 3.10: Messapparatur in schematischer Darstellung. In der keramischen Halterung ist exemplarisch eine kontaktierte Probe mit drei ionenleitenden Schichten (*weiß*) gezeigt. Lb stellen Leiterbahnen zur Spannungsversorgung der Elektroden dar.

⁷im Hinblick auf die ionenleitenden Schichtphasen der multinären Ionenleiter|Isolator-Systeme

⁸sehr geringe Proben-Elektroden-Kontaktfläche von ca. 10^{-5} cm^2

⁹Pt-Legierung mit 0,1 g/g Rh

Im Falle der DC-Technik erfolgte die elektrische Charakterisierung der Proben über die Messung entsprechender Strom–Spannungs–Kennlinien. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Schichtproben sich wie ohmsche Widerstände verhalten. Abweichungen von der direkten U – I –Proportionalität (z. B. kapazitiver Elektrodewiderstand) führen hinsichtlich der Leitfähigkeitsdaten zu Fehlern.

Dieses gilt insbesondere auch für ein temperaturabhängiges Verhalten der zusätzlich gemessenen Leitfähigkeitsbeiträge, was sich in Bezug auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie für den ionischen Transport als problematisch gestaltet. Um derartige Fehler zu vermeiden und das elektrische Verhalten der Proben eindeutig zu charakterisieren, ergänzen AC–Messungen (Impedanzspektroskopie) die Widerstandsmessungen. Nur bei konsistenten Leitfähigkeitsdaten von DC– und AC–Messungen (Impedanzspektroskopie), werden die Daten der DC–Methode zur elektrischen Charakterisierung der Multischichten verwendet.

3.3.1 DC–Messungen

DC–Messungen der Probenwiderstände wurden in einem Temperaturbereich von 623 K bis 923 K ($\vartheta = 350^\circ\text{C}$ – 750°C) und bei Potentialdifferenzen von maximal $U_0 = \pm 1,0\text{ V}$ vorgenommen, um die O^{2-} –Leitfähigkeit der Multischichten parallel zu den Phasengrenzen zu bestimmen. Die experimentelle Durchführung und entsprechende Messaufbauten werden nachfolgend in den Abschnitten Kap. 3.3.1.1–3.3.1.3 detaillierter beschrieben.

3.3.1.1 Probenhalter

Aufgrund der genannten Vorüberlegungen (s. Kap. 3.3) wurde für die elektronischen Messungen ein spezieller Probenhalter aus Keramik [Alsint (Haldenwanger, Waldkraiburg), s. Abb. 3.11] konstruiert. Die Halterung besteht aus zwei Sechslöcher–Kapillarstäben ($\varnothing = 17\text{ mm}$), in denen Leiterbahnen aus Platin zur Bestimmung der Probentemperatur (Pt/PtRh10–Thermoelement) sowie dem Anschluss der Elektroden an die Messanordnung dienen. Hierzu kontaktieren die Platindrahtleiter (Lb2, Lb2', Lb1 u. Lb1') Platinnetze, zwischen die das mit Ag–Elektroden versehene Probenmaterial eingespannt wird. Die Platinnetzkontakte gestatten den ungehinderten Sauerstoffaustausch von Probe und Umgebung und sind durch Platindrähte auf den probenseitig reduzierten Alsint–Kapillarstäben fixiert.

Hierzu zeigen Photographie und Skizze in Abb. 3.11 die beschriebene Vorrichtung. Die Skizze deutet im Bereich der Probenkontaktierung an, dass der Durchmesser des keramischen Kapillarstabs verkleinert wurde. Dieses vermeidet einen Kontakt zwischen den Elektroden und dem äußeren, konstruktionstragenden Halterrohr (Durchmesser: $\varnothing = 24\text{ mm}$).

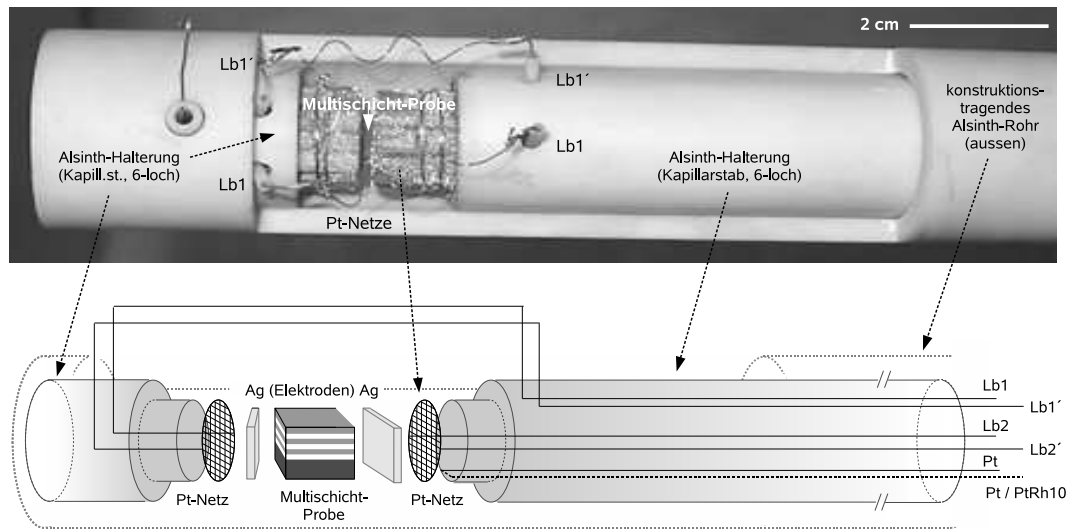


Abb. 3.11: *oben:* Photographie der Probenhalterung im Bereich der Pt-Netze mit kontaktierter Probe. *unten:* Skizze zur detaillierten Ansicht von Messanordnung und Probenkontaktierung als vergrößerter Ausschnitt von Abb. 3.10.

Eine derartige Konstruktion ist notwendig, da bei Ein- und Ausbau der Proben kleinere bis kleinste Ausbrüche an den Ag-Elektroden (partiell gesintertes Leit-silber) nicht vermeidbar sind. Ausgebrochene Ag-Partikel könnten die Netzkontakte kurzschließen und Ursache unerwünschter Teilströme sein, die in paralleler Schaltung zum Probenwiderstand zu Messfehlern führen.

3.3.1.2 Messungen mit Spannungsteiler

In den ersten Stadien der Arbeiten diente der Messung der Sauerstoffionen-Leitfähigkeit der CSZ|Al₂O₃-Proben der in Abb. 3.12 beschriebene experimentelle Aufbau. Wie das schematisch dargestellte Gleichstrom-Netzwerk zeigt, werden die Proben durch eine Reihenschaltung elektrischer Widerstände mit Hilfe eines Spannungsteilers charakterisiert. Durch Vorgabe der Klemmspannung ergeben sich die Leitwerte der Schichtproben in Relation zu einem bekannten Festwiderstand und mit dem Verhältnis der jeweiligen gemessenen Spannungsabfälle.

Das Prinzip der Messung erfordert bei Kenntnis der anliegenden Potentialdifferenz der Gleichstromquelle (U_0) die Messung der zugeordneten Spannungsabfälle von ΔU_f über dem Festwiderstand R_f und ΔU_p über dem Widerstand der jeweiligen Probe $R_p = R_p(T, p_{O_2})$.

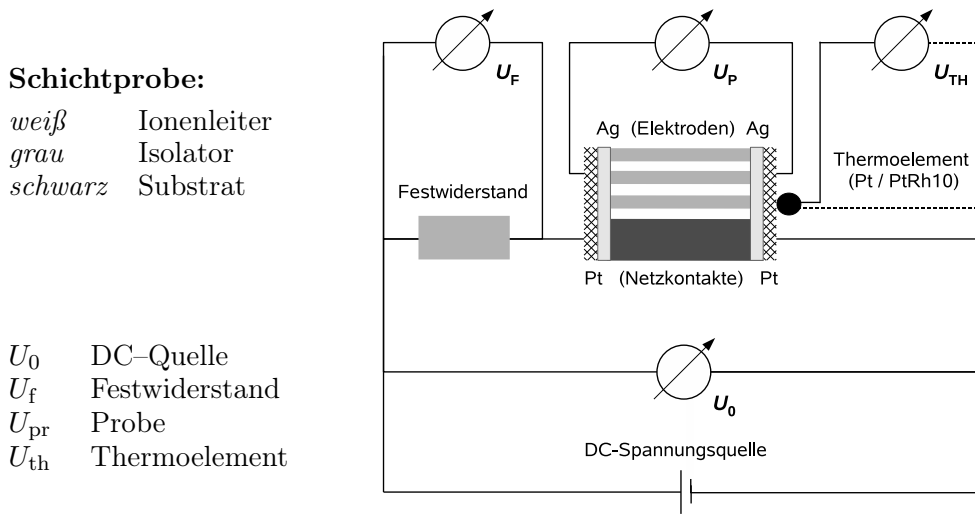


Abb. 3.12: Anschlusschema für elektrische Charakterisierung der Schichtproben mittels DC-Methode unter Verwendung eines Spannungsteilers. Die gemessenen Spannungen sind in der linken Bildhälfte näher bezeichnet.

Für das Gleichspannungsnetzwerk der Messanordnung gilt folgende Beziehung:

$$\frac{U_0}{I} = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^i U_i \quad \Leftrightarrow \quad \frac{U_p}{R_p} = \frac{U_f}{R_f} \quad (3.14)$$

Hiermit ergibt sich für eine bestimmte Messtemperatur (gemessen mit U_{th}) der im Gleichstrom-Netzwerk fließende Strom mit Hilfe des bekannten R_f -Werts (s. Gl. 3.15). Die graphische Auswertung mit U_p/I -Wertepaaren liefert die Strom/Spannungskennlinie und $\Delta U_p/\Delta I$ den gesuchten Wert für den Probenwiderstand.

$$R_p = \frac{R_f}{U_f} U_p = \frac{U_p}{I_f} \quad (3.15)$$

Sämtliche Messungen der Potentialdifferenzen U_0 , U_f , U_p , U_{th} erfolgten durch ein Digitalmultimeter (DMM2001, Keithley Instruments, Ohio, USA), welches für das Auslesen der Messdaten mit einem Messrechner verbunden ist.

3.3.1.3 Messungen mit Potentiostat/Galvanostat

Neben der in Kap. 3.3.1.2 beschriebenen Messanordnung erfolgte die elektrische Charakterisierung der Proben beider Schichtsysteme CSZ|Al₂O₃ und YSZ|Y₂O₃ weiterhin mit Hilfe eines Potentiostaten/Galvanostaten (Typ 263A, EG&G Instruments, Princeton Applied Research). Der hierzu verwendete Messaufbau ist

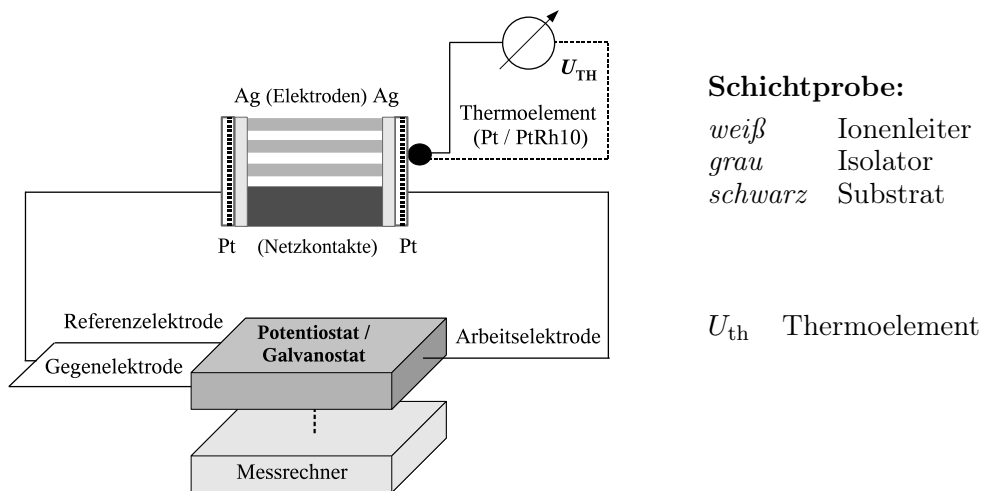


Abb. 3.13: Schematische Darstellung der DC-Messanordnung für die Bestimmung der Probenwiderstände mittels Potentiostaten/Galvanostaten (Arbeitsmodus wählbar).

in Abb. 3.13 schematisch dargestellt. Analog der Messanordnung mit Spannungsteiler (Kap. 3.3.1.2) wurde die Proben­temperatur über die Thermospannung U_{th} detektiert und mittels Digitalmultimeter gemessen, wobei sämtliche Daten über zwei Messrechnern ausgelesen wurden. Als eigentliche Messdaten der elektrischen Charakterisierung der Schichtproben wurden U_p/I -Wertepaare unter Verwendung der Software Powersuite erfasst und ausgewertet.

3.3.2 AC-Messungen

3.3.2.1 Methode der Impedanzspektroskopie

Neben der Charakterisierung elektrischer Bauelemente dienen Wechselspannungsmessungen hauptsächlich der Untersuchung des dynamischen Verhaltens elektrochemischer Systeme [Ibach(1995), Göpel/Ziegler(1996)]. Die Messgröße der AC-Technik sind Wechselstrom-Widerstände (Impedanzen), welche durch ein frequenzabhängiges Verhalten gekennzeichnet sind.

Dieses frequenzabhängige Verhalten ist die direkte Folge aus der Frequenzabhängigkeit des Phasenwinkels (π) zwischen der Strom- und Spannungsamplitude (Abb. 3.14). Im Einzelnen können sich die gemessenen Impedanzen einen ohmschen, kapazitiven sowie induktiven Charakter mit der hierzu korrespondierenden, charakteristischen Frequenzabhängigkeit aufweisen. Durch das Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung an einen Probenwiderstand resultiert mit der Frequenz $\nu_{AC} = \omega/2\pi$ und der Spannungsamplitude U_0 ein ebenfalls sinusförmiger Wechselstrom mit der Amplitude I_0 (Gl. 3.17-3.16).

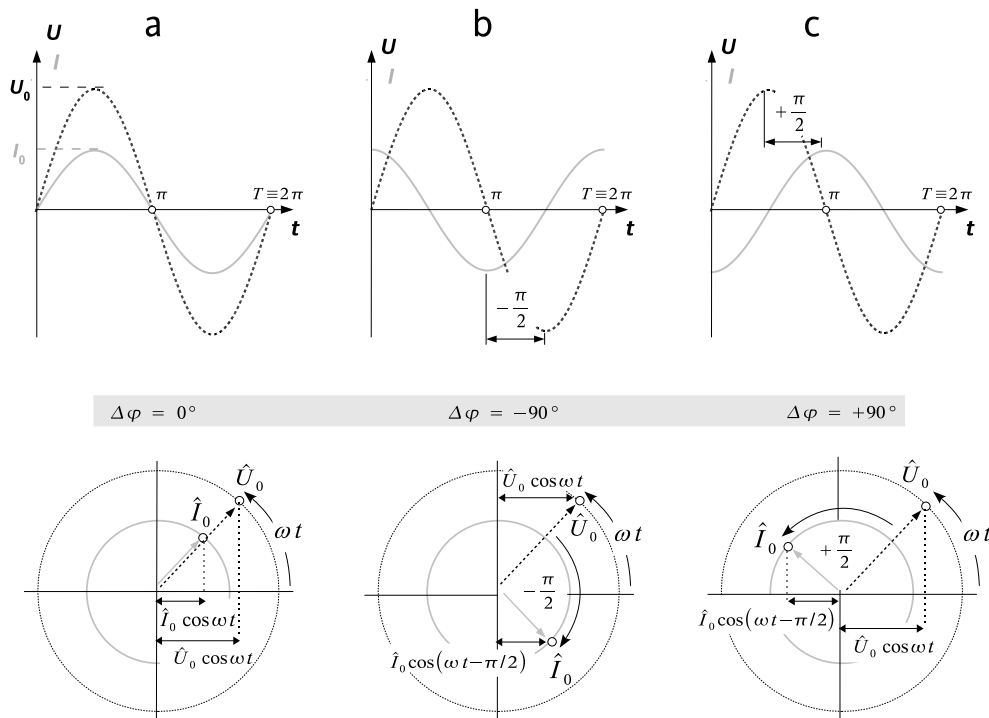


Abb. 3.14: Graphische Darstellung der Phasenverschiebung (grau unterlegt) von U_{AC} und I_{AC} für **a.** Ohmsches **b.** kapazitives und **c.** induktives Verhalten der Probenwiderstände.

$$U_t = U_0 \sin(\omega t + \varphi_U) \quad (3.16)$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi_I) \quad (3.17)$$

Dabei gilt allgemein $U_0 \sim I_0$, wobei die Beschreibung der Amplitudenverhältnisse und der Phasenverschiebung anhand der komplexen Größen \hat{U} und \hat{I} erfolgt (Gl. 3.18–3.19).

$$\hat{U}(t) = U_0 e^{i\omega t} \quad (3.18)$$

$$\hat{I}(t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (3.19)$$

Der Wechselstromwiderstand kann in Analogie zum Ohmschen Gesetz definiert werden. Hierzu gilt folgender Ausdruck:

$$\hat{U} = \hat{Z} \cdot \hat{I} = I \cdot B(i\omega)^n \quad \text{mit } n, B = \text{konst.} \quad (3.20)$$

Die komplexen Größen eines Wechselstromkreises (\hat{U} , \hat{Z} und \hat{I}) lassen sich in der Gaußschen Zahlenebene¹⁰ als Vektoren darstellen (Abb. 3.15.a). Im Hinblick auf die Charakterisierung der Schichtproben sind bezüglich der Wechselstromwider-

¹⁰Auftrag von Real- gegen Imaginärteil

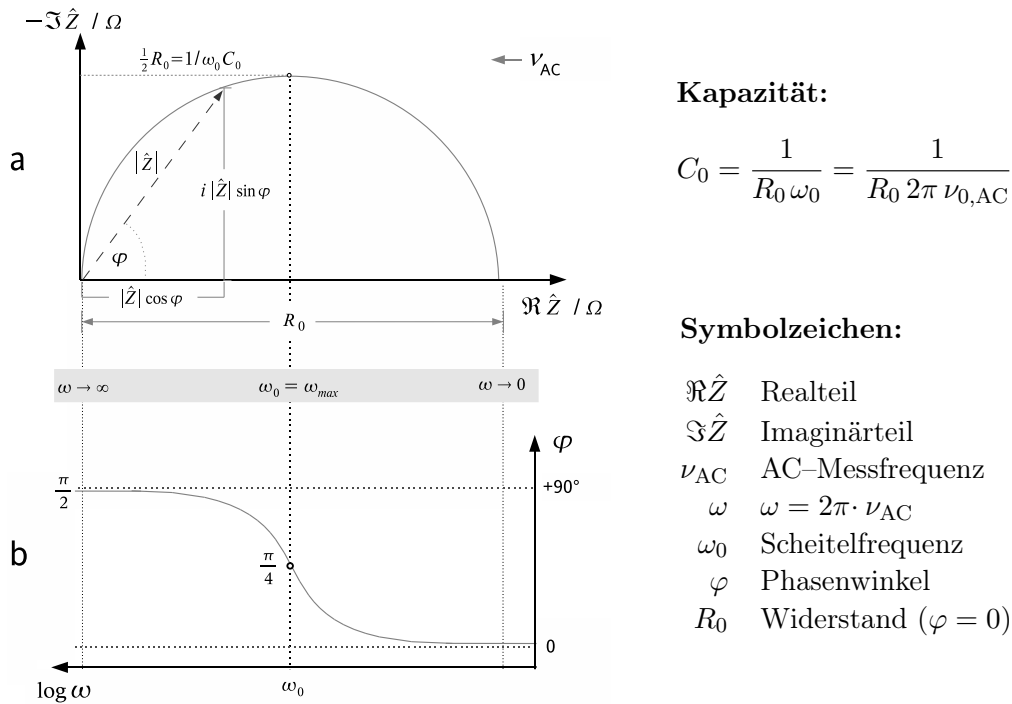


Abb. 3.15: Theoretisches Messbeispiel: **a.** Nyquist-Diagramm einer Impedanz **b.** Bode-Phase-Auftrag des Phasenwinkels in Abhängigkeit der Messfrequenz.

stände¹¹ die Einzelbeiträge von *bulk*-Phasen, Phasenrandschichten und Elektroden denkbar. Mit den Größen d und A für Elektrodenabstand und -fläche gilt für die spezifische, komplexe Impedanz der Probe $\hat{Z}_s = \hat{Z}_s(\omega)$:

$$\hat{Z}_s = Z'_s - i \cdot Z''_s = \frac{1}{\hat{\sigma}} \quad \text{mit} \quad Z_s = Z \cdot \frac{A}{d} \quad (3.21)$$

Dem Reziprokwert der spezifischen, komplexen Impedanz $1/\hat{Z}_s$ entspricht demnach die komplexe Leitfähigkeit $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}(\omega)$ der gemessenen Probe und ist definiert als $\hat{\sigma} = \sigma' + i \sigma''$. In Übereinstimmung mit einem Gleichstromwiderstand stellt der Realteil ein Maß für die in Wärme umgewandelte Energie durch die Elektrodenbewegung dar. Gegenüber diesem beschreibt der Imaginärteil den Energieteil der potentiellen, elektrischen Energie der Probe. Beide Anteile setzen sich gemäß Gl. 3.22 wie folgt zusammen:

$$\sigma' = \frac{I'}{U'} \cdot \frac{d}{A} \quad (\pi = 0) \quad \wedge \quad \sigma'' = \frac{I''}{U''} \cdot \frac{d}{A} \quad (\pi \neq 0) \quad (3.22)$$

¹¹unter Vernachlässigung der Messanordnung

3.3.2.2 Auswertung der Messdaten

Die gemessenen Daten werden anhand von Bode-Diagrammen dargestellt, wozu die Gesamtimpedanz als $\log|Z|$ in Abhängigkeit der Messfrequenz ν_{AC} als $\log \omega$ aufgetragen werden (Abb. 3.15.a). Bei graphischer Darstellung der AC-Messungen treten sog. Ortskurven (Halbkreise) auf. Die Interpretation der Messdaten erfolgt durch Simulation des frequenzabhängigen Probenverhaltens mit Hilfe von Ersatzschaltbildern, in der Regel (einer Kombination) paralleler RC-Glieder (Abb. 3.15.b).

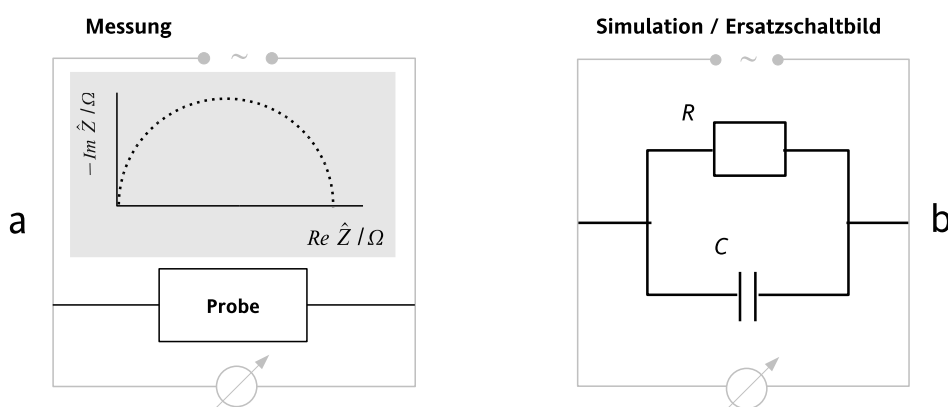


Abb. 3.16: **a.** Bode-Diagramm mit Darstellung des Imaginärteils in Abhängigkeit der Spannungsfrequenz und **b.** Bode-Phase-plot als graphische Darstellung des I - U -Phasenwinkels als Funktion der Messfrequenz der anliegenden Wechselspannung.

3.3.2.3 Experimentelle Daten zur Messung mit Wechselspannung

Im Prinzip entsprechen sich DC-Messapparatur und AC-Messanordnung, wobei die Pt-Messleitungen bzw. Pt/Rd-Drahtleiter bei der Bestimmung der Wechselspannungswiderstände isoliert und geerdet wurden. In Analogie zu einem Faradayschen Käfig werden hiermit Störungen durch induzierte Ströme während der Heizintervalle vermieden. Die Ofenwicklung verhält sich bei veränderlicher Heizspannung im Sinne einer Spule, und die Röhrenöfen beider Messaufbauten verfügen nicht über biphilar gewickelte Heizleiter. Gegenüber den DC-Messungen ist die Isolierung bei der Impedanzspektroskopie von besonderer Bedeutung. Während die Messdauer bei der Bestimmung der AC-Probenwiderstände etwa eine Stunde beträgt, liegen die Messzeiten zur Bestimmung von DC-Widerstandswerten zwischen den vorgegebenen Heizintervallen durch die Ofensteuerung. Zur Charakterisierung des AC-Leitfähigkeitsverhaltens der Schichtproben diente im Rahmen der Untersuchungen an sämtlichen Proben eine Impedanzmessbrücke (Frequency Response Detector, Model 1025, EG&G Instruments, Princeton Applied Research).

3.3.3 Spezifische Leitfähigkeit der Multischichten

Die Berechnung der spezifischen Probenleitfähigkeit folgt aus den entsprechenden Leitwerten der mittels DC- und AC-Technik gemessenen Werte der Probenwiderstände. Hierbei resultieren die betreffenden σ -Werte durch Normierung, mit Bezug auf die makroskopische Probengeometrie ($b \times l \times h'$, s. Abb. 3.17).

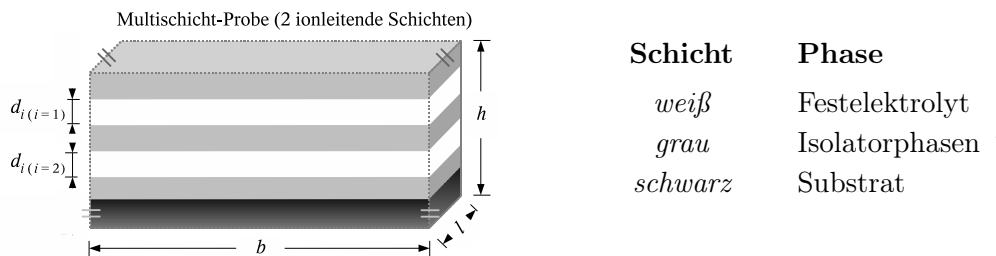


Abb. 3.17: Skizzenhafte Darstellung der geometrischen Multischichtparameter für Berechnungen der spezifischen Leitfähigkeiten σ für eine exemplarische Multischicht.

Unter Berücksichtigung der Schichtdicke der ionenleitenden Phasen ist der Flächenanteil am kontaktierten Probenquerschnitt $h \neq h' = \sum d_i$. Dieses ist bei der Berechnung der spezifische Leitfähigkeit der betreffenden Multischichten σ_{tot} zu beachten (Gl. 3.23).

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{1}{G} \quad \text{mit} \quad R_{\text{tot}} = \kappa_{\text{tot}} \frac{l}{A_{\text{ic}}} = \frac{l}{b \sum_{i=1}^i d_i} \quad (3.23)$$

Die spezifische Leitfähigkeit σ_{tot} entspricht dem reziproken Wert für den spezifischen Widerstand G_{tot} , der aus einem gemessenen Widerstand R und dem Quotienten von Elektrodenabstand l sowie dem anteiligen Querschnitt $A_{\text{ic}} = b \sum d_i$ leitender Phasen am Probenquerschnitt $A_{\text{ic}} \neq A_{\text{tot}} = b \cdot h$ gebildet wird.

In Bezug auf die Auswertung von Messdaten wurde die mittlere Schichtdicke \bar{d}_l der leitenden Phasen für beide Multischichtsysteme entsprechend Gleichung (Gl. 3.24) berücksichtigt.

$$\bar{d}_{\text{Schicht}} = \frac{1}{i} \sum_{i=1}^i d_i \quad (3.24)$$

3.3.4 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit – Aktivierungsenergie

Für Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit folgt durch Umformung von Gl. 2.5 der folgende Ausdruck in Gl. 3.26.

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} \cdot c_i \cdot s^2 \nu_{i,0} \exp\left(-\frac{\Delta G_i^{\ddagger}}{RT}\right) = \frac{\sigma_{0,i}}{T} \exp\left(-\frac{\Delta G_i^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (3.25)$$

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum \sigma_i = \frac{\sigma_{0,\text{tot}}}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.26)$$

Das Messen der Probenwiderstände eines Multischicht-Systems in Abhängigkeit der Temperatur und der hieraus resultierenden spezifischen Leitfähigkeiten (Gl. 3.23), ermöglicht eine graphische Auswertung durch eine Arrhenius-Auftragung (Gl. 3.27). Ist die elektronische Leitfähigkeit der oxidischen Schichtkomposite ausschließlich auf den O^{2-} -Transport zurückzuführen, so erhält man durch lineare Regression der Messdaten den Wert der Aktivierungsenergie für die untersuchten Sprungprozesse.

$$\ln(\sigma_{\text{tot}} T) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln \sigma_{0,\text{tot}} \quad (3.27)$$

In Messreihen mit abnehmenden Schichtdicken der ionenleitenden Probenphasen, d. h. zunehmender Phasengrenzdicke, wurden beide Multischichtsysteme untersucht. Mit den Ergebnissen werden Aussagen über die Transporteigenschaften der oxidischen Schichtkomposite aufgrund experimentell bestimmter Aktivierungsenergien möglich.

4 Ergebnisse der Untersuchungen

4.1 Mikrostruktur der Multischichten

Die präparierten Proben beider Schichtsysteme aus CSZ- und Al_2O_3 -Einzellagen, bzw. alternierenden YSZ- und Y_2O_3 -Schichten wurden mit unterschiedlichen Methoden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur charakterisiert. Hierzu dienten die Techniken von XRD und REM im Sinne der Voruntersuchung¹. Die detaillierte Charakterisierung ausgewählter Schichtproben wurde anhand von TEM/HRTEM und mittels SAED durchgeführt. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser mikrostrukturellen Untersuchungen für beide Multischichtsysteme im Detail beschrieben und in einzelnen Abschnitten systematisch gegenübergestellt.

4.1.1 XRD–Untersuchungen

Anhand der Röntgendiffraktometrie wurden sowohl die präparierten Multischichtproben, wie auch die zur Präparation eingesetzten *target*-Materialien und Substrate untersucht. Im Hinblick auf das Probenmaterial dienten direkt nach der PLD-Präparation Beugungsdiagramme vor weiteren Untersuchungen einer Überprüfung der Kristallinität. Darüber hinaus sollen die XRD-Untersuchungen einen ersten Überblick zu kristallographischen Orientierungsbeziehungen zwischen den alternierenden Einzelschichten sowie dem Substrat geben und so bereits auf eine mögliche Texturierung der Probe hinweisen. Hierzu erfolgte jeweils ein direkter Vergleich der ermittelten Strukturdaten mit bekannten Literaturwerten.

Die Vorab-Untersuchungen ermöglichen neben der Optimierung der PLD-Prozessparameter vor allem die Dokumentation der strukturellen Veränderungen während bzw. durch die anschließende Charakterisierung der Schichtproben. Die XRD-Untersuchungen erfolgten insbesondere auf dem Hintergrund der PLD-Präparationstechnik, da mit dieser Methode das Probenmaterial nicht unter Gleichgewichtsbedingungen abgeschieden wird; in diesem Zusammenhang ist mit Strukturänderungen zu rechnen. Zusätzlich gemessene Diffraktogramme, die nach dem thermischen Auslagern der Proben gemessen wurden, belegen den Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Kristallinität der Multischichten.

¹Neben der Voruntersuchung der Proben dienten REM-Aufnahmen allgemein der Schichtdickenbestimmung.

4.1.1.1 Substrate

Gegenüber der YSZ|Y₂O₃-Probenpräparation, zu der zertifizierte und polierte Einkristallscheiben eingesetzt wurden, diente der Dünnschichtpräparation der CSZ|Al₂O₃-Multischichten ein Saphir-Einkristall als Substratmaterial. Dieser wurde in planparallele Scheiben gesägt, die nach Aufarbeitung (s. Kap. 3.1.5.1) als Substrate Verwendung fanden. Eine Überprüfung der Oberflächenorientierung der Saphir-Substrate erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. Hierzu zeigt Abb. 4.1 exemplarisch ein gemessenes Beugungsdiagramm, worin lediglich ein Beugungsreflex auftritt. Die Indizierung der Reflexlage ergibt für die Orientierung der Substratoberfläche (*hki*) 2243.

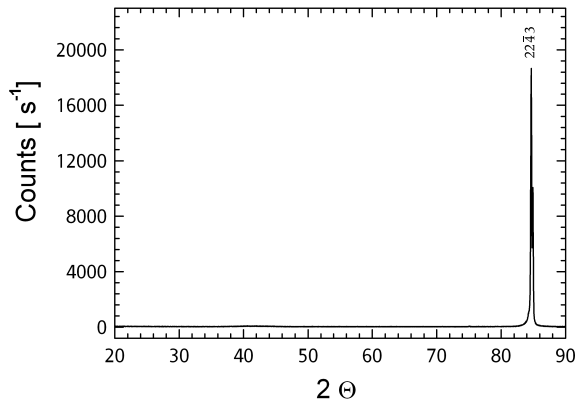


Abb. 4.1: XRD-Untersuchung des Saphirsubstrats zur Präparation der Al₂O₃-Multischichten, Orientierung der Substratoberfläche: 2243.

4.1.1.2 Targetmaterialien

Unter Berücksichtigung der apparativ vorgegebenen Messgenauigkeit des Röntgendiffraktometers entsprechen die strukturanalytischen Bestimmungsgrößen der untersuchten *target*-Materialien den Gitterkonstanten der Literaturwerte. Hierbei wurde berücksichtigt, dass die Zusammensetzung des CSZ-*target*-Materials mit ZrO₂ + 8,7 mol% CaO in seiner Zusammensetzung nach den Ergebnissen der EDX-Analyse von den Herstellerangaben² abweicht.

Verglichen zu den berechneten Gitterkonstanten, zeigen die Literaturdaten nur unbedeutende Abweichungen. Im Einzelnen betragen diese für die CSZ-*target*-Material mit $a_0 = 5,115 \text{ \AA}$ nach den XRD-Messdaten $\Delta a_0 = 0,011 \text{ \AA}$ (Literaturwert für ZrO₂ + 8,8 mol% CaO: $a_{0, \text{CSZ}} = 5,126 \text{ \AA}$ [Schuster(1986)]), für das α -Al₂O₃-*target*-Materials mit $a_0 = b_0 = 4,756 \text{ \AA}$ und $c_0 = 12,980 \text{ \AA}$ berechnet sich eine Abweichung von $\Delta a_0 = 0,002 \text{ \AA}$ und $\Delta c_0 = 0,010 \text{ \AA}$ (Literaturwert: $a_{0, \text{Al}_2\text{O}_3} = b_{0, \text{Al}_2\text{O}_3} = 4,754 \text{ \AA}$ und $c_{0, \text{Al}_2\text{O}_3} = 12,980 \text{ \AA}$ [Ishimata(1980)]).

²Nach den Angaben der Firma Friatec (Mannheim) soll das gelieferte ZR23-Material eine Dotierung von ZrO₂ + (10,4-12,3) mol% CaO aufweisen.

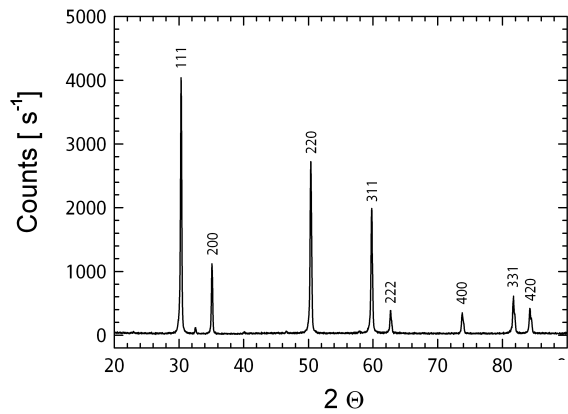


Abb. 4.2: XRD–Untersuchung des CSZ–*target*–Materials für die Präparation der Schichtproben.

Abb. 4.3: Diffraktogramm des Al₂O₃–*targets* zur Dünnschichtpräparation der CSZ|Al₂O₃–Proben.

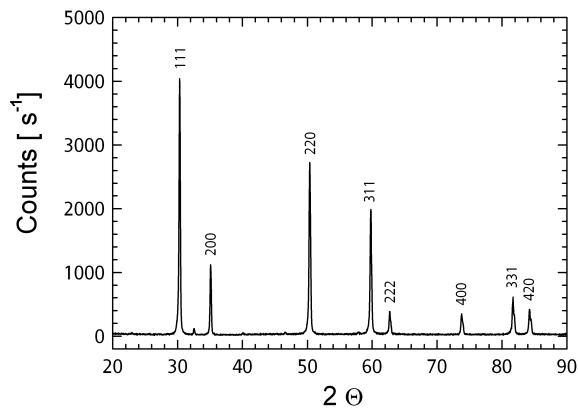
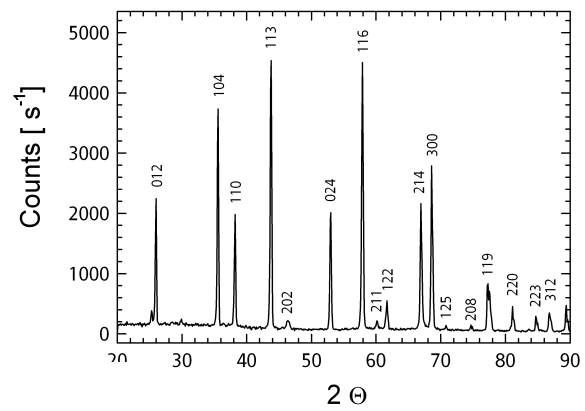
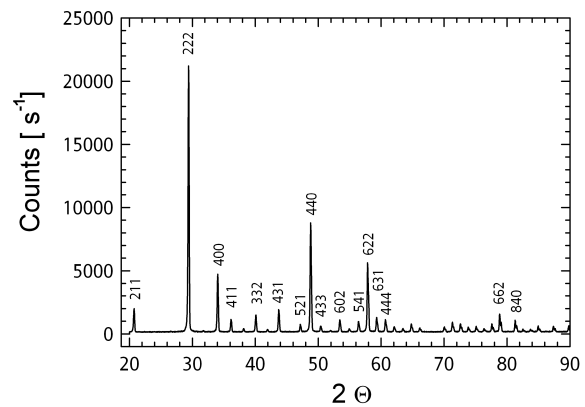


Abb. 4.4: Beugungsdiagramm des YSZ–*target*–Materials für die Präparation der Schichtproben.

Abb. 4.5: Röntgendiffraktogramm des Y₂O₃–*target*–Materials für die Multischichtpräparation.



Mit Hilfe der gemessenen Beugungsdiagramme für die *target*-Materialien der YSZ|Y₂O₃-Multischichtpräparation errechnet sich für YSZ³ mit $a_0 = 5,143 \text{ \AA}$ eine Abweichung von $\Delta a_0 = 0,002 \text{ \AA}$ (Literaturwert: $a_{0,\text{YSZ}} = 5,145 \text{ \AA}$ [Moringa(1979), Yashima(1994), Baukal/Scheidegger(1968)] für ZrO₂ + 9,5 mol% Y₂O₃), während der Gitterparameter für Y₂O₃ mit $a_{0,\text{Y}_2\text{O}_3} = 10,604 \text{ \AA}$ nicht von den Literaturdaten [Paton/Maslen(1965), Connor(1969), Ishibashi(1994)] abweicht.

Nach den Messdaten der XRD-Untersuchungen sind sämtliche zur Dünnschichtpräparation eingesetzten keramischen *target*-Materialien phasenrein und stimmen abgesehen vom ZR23-Material in ihrer Zusammensetzung mit den Herstellerangaben⁴ überein.

4.1.1.3 Multischichtproben

XRD Messungen zum CSZ|Al₂O₃-Multischichtsystem

Im direkten Anschluss an die Präparation wurden in allen gemessenen Röntgendiffraktogrammen ausschließlich Reflexe der CSZ-Phase identifiziert. Hierzu zeigt Abb. 4.6 exemplarisch das Diffraktogramm eine Schichtprobe mit fünf alternierenden CSZ- und Al₂O₃-Einzellagen. Die Zuordnung der Beugungsreflexe erfolgte anhand ihrer Intensität und Lage durch den Vergleich der gemessenen mit theoretischen Beugungsdaten. Letztere wurden mit Hilfe von Gitterparameter-Literaturwerten simuliert. Abweichend von der Reflexzuordnung der Schichtphasen sind die ebenfalls identifizierten Substratreflexe zur besseren Übersichtlichkeit mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Im Hinblick auf die gemessenen Diffraktogramme sind die ionenleitenden CSZ-Schichten sämtlicher Proben nach der PLD-Präparation stets kristallin, wobei die bestimmte Gittergröße für $a_0 = 5,151 - 5,178 \text{ \AA}$ nicht signifikant von den gefunden Literaturwerten abweicht. Während die PLD-Präparation generell kristalline Oxidschichten der CSZ-Lagen liefert, erfolgt die Abscheidung der Al₂O₃-Isolatorphasen weitestgehend röntgenamorph, d. h. mit äußerst geringer Korngröße bzw. Größe der einkristallinen Phasenanteile abgeschieden wurden. Hierbei deuten die fehlenden Reflexe für Aluminium(III)-oxid auf eine merkliche Stöchiometrieabweichung der Al₂O₃-Schichtphasen, was durch einen merklichen Sauerstoffdefizit infolge der Präparationsbedingungen erklärt werden kann.

Im Verlauf der praktischen Arbeiten erfolgten serielle Depositionsexperimente, um die PLD-Prozessparameter in Bezug auf die Al₂O_{3+δ}-Unterstöchiometrie ($\delta < 0$) zu optimieren. Trotz der systematischen Steigerung von Substrattem-

³ZrO₂ + 9,5 mol% Y₂O₃

⁴CSZ und α -Al₂O₃ (Zr23 und Al23: Friatec/Mannheim), YSZ (HTM-Reetz/Berlin) sowie Y₂O₃ (Chempur/Karlsruhe)

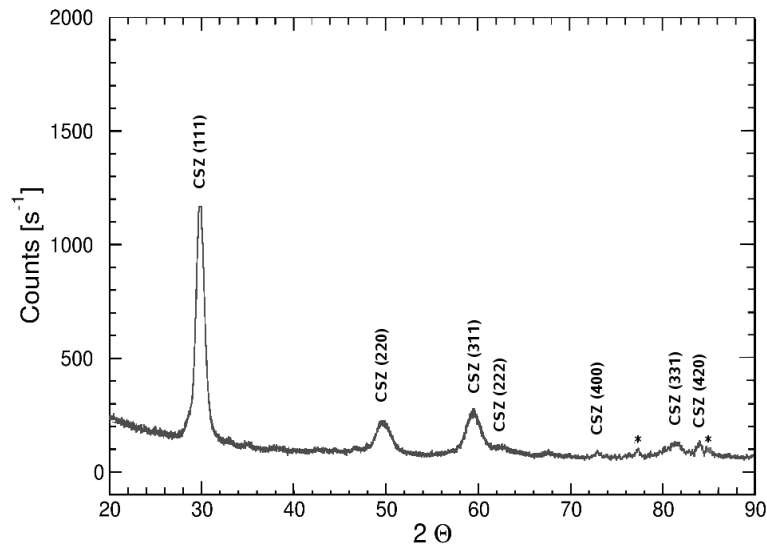


Abb. 4.6: Diffraktogramm einer Schichtprobe mit $(5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3)$ Phasengrenzen, Beugungsdiagramm unmittelbar nach der PLD-Präparation.

peratur und Kammerdruck war es aufgrund der apparativen sowie methoden-technischen Limitierungen nicht möglich, eine bessere Kristallisation der Al_2O_3 -Schichten zu erzielen. Einerseits ist die maximale Substrattemperatur $T_S \leq 1000$ °C durch die Heizleistung des Substrathalters festgelegt, andererseits ist der Druck des O_2 -Arbeitsgases bei der Materialdeposition auf etwa $p_{\text{O}_2} \leq 1$ Pa limitiert. Letzteres soll das Abscheiden inhomogener Schichten möglichst vermeiden (s. hierzu Kap. 3.1.2). Das Überschreiten des o. a. Kammerdrucks und die hieraus resultierenden inhomogenen Dünnschichten erschweren die Interpretation der Leitfähigkeitsdaten und das eindeutige Zuordnen der Struktur- und Transporteigenschaften für das $\text{CSZ}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtsystem. Im Anschluss an die Materialdeposition ermöglichte die Temperaturbehandlung der Proben bei $T = 1073$ K ($\vartheta = 800$ °C) an Luft für etwa 100 h zur vollständigen Kristallisation der amorphen Al_2O_3 -Phasenbereiche. Hiernach zeigen die gemessenen Beugungsdiagramme eine statistische Orientierung der Kristallite beider Schichtmaterialien und damit keine Orientierungsbeziehung zwischen den wechselseitig abgeschiedenen CSZ- und Al_2O_3 -Lagen.

XRD-Messungen zum $\text{YSZ}|\text{Y}_2\text{O}_3$ -Multischichtsystem

Die Auswertung der gemessenen Diffraktogramme ergab für die Dünnschichtpräparation sämtlicher Multischichten ein kristallines Abscheiden der YSZ-, als auch Y_2O_3 -Schichtphasen durch den PLD-Prozess. Das in Abb. 4.7.a dargestellte Beugungsdiagramm einer Multischichtprobe mit $3 \times \text{YSZ} | 3 \times \text{Y}_2\text{O}_3$ Phasengrenzen repräsentiert stellvertretend für die übrigen Proben das Auftreten der Beugungsreflexe beider Schichtmaterialien nach der Materialdeposition.

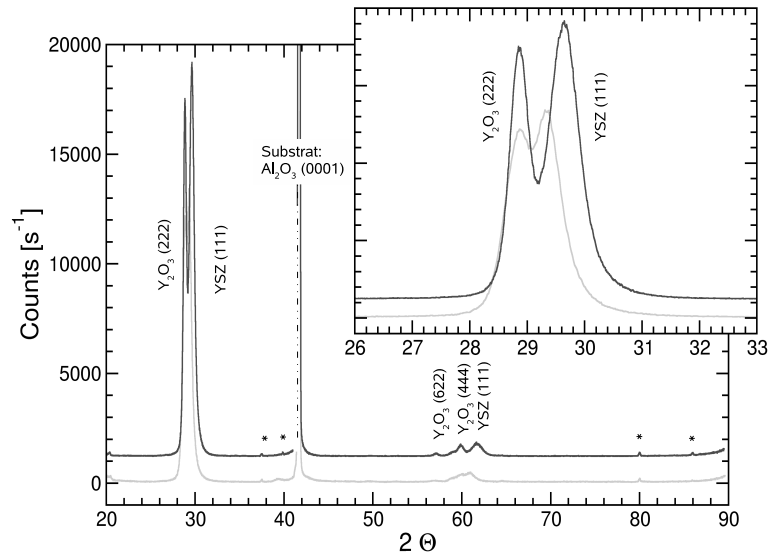


Abb. 4.7: Vergleichende Darstellung – Diffraktogramme einer Multischicht ($3 \times \text{CSZ} | 3 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) direkt nach der Materialdeposition (*graue*) und nach zusätzlichem Auslagern (*schwarz*) mit Ausschnitt im Bereich der Hauptreflexe.

In Bezug auf die Schichtmaterialien überwiegen mit höchster Intensität die Beugungsreflexe der kristallographischen Orientierungen YSZ (111) und Y_2O_3 (222). Hierbei deutet die beobachtete Intensitätsverteilung eine starke Texturierung der Schichtstruktur an, womit eine Orientierungsbeziehung zwischen den individuellen Lagen der Multischichten naheliegend ist.

Durch das thermische Auslagern der Schichtproben bei einer Temperatur von 1023 K ($\vartheta = 750^\circ\text{C}$) an Luft ($t \geq 12 \text{ h}$), zur Vermeidung elektronischer Teilleitfähigkeiten bei der anschließenden elektrischen Charakterisierung, folgen keine weiteren, zusätzlichen Beugungsreflexe. Die anhand der XRD-Daten bestimmten Gitterparameter von $a_{\text{YSZ}} = 5,170\text{--}5,199 \text{ \AA}$ und $a_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 10,648\text{--}10,724 \text{ \AA}$ zeigen keine signifikanten Abweichungen von den Literaturwerten (s. Tab. 5.6) bzw. *target*-Materialien ($\Delta a_0 \cong +1\%$). Im Vergleich der Röntgendiffraktogramme vor und nach dem Auslagern wird lediglich ein Anstieg der absoluten Reflexintensitäten mit einhergehender, abnehmender Reflexbreite beobachtet; die relativen Intensitäten der Beugungsdiagramme bzw. die Intensitätsverteilung bleiben unverändert. Ein derartiger Extinktions- sowie Orientierungseffekt ist charakteristisch und weist auf ein Anwachsen von größeren Einkristallbereichen in den kristallinen (geordneten) Mosaikstrukturen der Schichten hin.

4.1.2 REM–Untersuchungen der Multischichten

Die Methode der Rasterelektronenmikroskopie diene in erster Linie der Bestimmung der Schichtdicken. Hiermit wurden die gemessenen Leitwerte unter Berücksichtigung der makroskopischen Probengeometrie normiert, wobei die ermittelten Dicken der ionenleitenden Schichtphasen in die Berechnung einfließen (s. hierzu Kap. 3.3.3). Damit sind die resultierenden Leitfähigkeitsdaten direkt vergleichbar. In den beiden folgenden Unterkapiteln sind die Ergebnisse der REM–Untersuchungen in Form eines schematischen Diagramms zusammengestellt. Zusätzlich geben Tabellen eine Übersicht zu den numerischen Daten.

4.1.2.1 Schichtdicken der CSZ|Al₂O₃–Schichtproben

Die schematische Darstellung in Abb. 4.8 zeigt die zusammengefassten Ergebnisse der Dünnschichtuntersuchung. Mit Hilfe der abgebildeten REM–Aufnahmen wurden die jeweiligen Schichtdicken der CSZ– bzw. Al₂O₃–Schichtphasen bestimmt, wobei sich die mittleren Schichtdicken für die einzelnen Multischichtproben aus der Gesamtdicke der betreffenden Schichtmaterialien ergeben. Die hieraus resultierende mittlere Schichtdicke der ionenleitenden CSZ–Phase dienten der Berechnung des anteiligen Probenquerschnitts und somit der Normierung der Schichtproben. In Anlehnung an die geplante Systematik der Untersuchung sind die REM–Aufnahmen der präparierten Proben nach steigender Anzahl der inneren Phasengrenzen sortiert. In dieser schematischen Aufstellung wurden den CSZ|Al₂O₃–Multischichten sowohl die mittlere Einzelschichtdicke $\bar{d}_{\text{csz}} \equiv \bar{d}_{\text{i,ic}}$ des Festelektrolyten wie auch die Anzahl der inneren Grenzflächen n_{int} zugeordnet. Ergänzend zu der schematischen Darstellung (Abb. 4.8) sind die numerischen Daten zusätzlich in Tab. 4.1 tabelliert.

Mit steigender Anzahl n_{int} von CSZ|Al₂O₃ Phasengrenzen sinkt die mittlere Schichtdicke der einzelnen Lagen \bar{d}_{csz} systematisch von etwa 780 nm ($n_{\text{int}} = 2$) auf 51 nm⁵ ($n_{\text{int}} = 10$) ab. Entgegen der Versuchsplanung verringert sich gleichfalls die Gesamtdicke des CSZ–Probenmaterials, wobei die Ursache des schwindenden CSZ–Anteils am Querschnitt der Schichtproben apparativ bedingt ist. Hierfür kann einerseits eine oberflächliche Verunreinigung des Kammerfensters (Quarzglas, s. Abb. 3.1) im Strahlengang der PLD–Apparatur verantwortlich sein. Andererseits wurde mit der hohen Energiezufuhr der eingestrahnten Laserpulse über einen längeren Zeitraum das Rekristallisieren des Quarzglases beobachtet. Die hieraus resultierende Eintrübung sowie ein oberflächlicher Belag des Kammerfensters senken nachhaltig die Energie der eingestrahnten Laserpulse. In Bezug auf die Prozessparameter (s. Tab. 3.1) hat dieses geringere Ablationsraten bei der Materialdeposition zur Folge.

⁵Das Diagramm ist um eine weitere Probe mit $\bar{d}_{\text{csz}} = 39$ nm ($n_{\text{int}} = 12$) zu ergänzen, wobei die Schichtdickenbestimmung mittels TEM erfolgte.

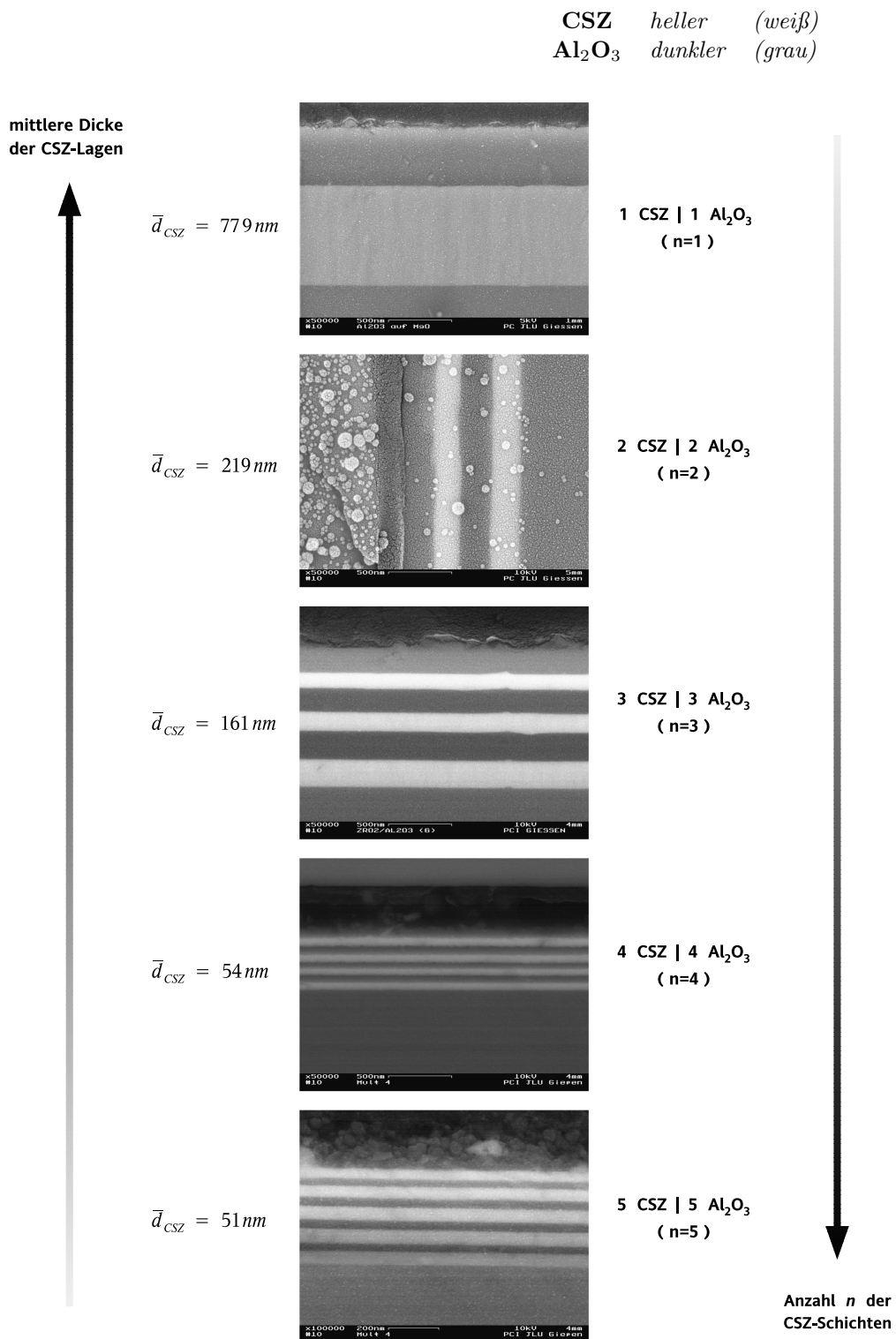


Abb. 4.8: REM-Untersuchung von CSZ|Al₂O₃-Multischichtproben unterschiedlicher Schichtdicken und Anzahl von Grenzflächen.

Tab. 4.1: Schichtdicken der CSZ|Al₂O₃–Multischichtproben

Schichtdicken		CSZ–Phase	CSZ–Lagen	CSZ Al ₂ O ₃
$\bar{d}_{\text{CSZ}}/\text{nm}$	$\bar{d}_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\text{nm}$	$\sum \bar{d}_{\text{CSZ}}/\text{nm}$	Anzahl, n_{CSZ}	Anzahl, n_{int}
779	453	779	1	2
219	245	438	2	4
161	206	483	3	6
54	54	216	4	8
51	62	255	5	10
39^a	31 ^a	234^a	6	12

^abestimmt anhand von TEM–Untersuchungen

Weiterhin wurde im Laufe der praktischen Arbeiten ein Steuerrechner installiert, der über eine Schnittstelle mit der Lasereinheit des PLD–Aufbaus verbunden ist. Hierdurch wird das exakte Einhalten der vorgegeben Laserpulse (Anzahl) möglich, womit die Materialdeposition wesentlich besser zu kontrollieren ist. Für die elektronische Probencharakterisierung ist die beobachtete Gesamtschichtdickenvarianz der ionenleitenden Phase von untergeordneter Bedeutung, da sämtliche Messwerte bezüglich der Probengeometrie normiert werden (s. Kap. 3.3.3).

4.1.2.2 Dicken der YSZ|Y₂O₃–Schichtphasen

In Analogie zur rasterelektronenmikroskopischen Charakterisierung der CSZ/Al₂O₃–Proben sind nachfolgend die Ergebnisse der REM–Untersuchungen für das Schichtsystem YSZ|Y₂O₃ zusammengefasst. Die Beschreibung erfolgt hierzu als Übersicht in der schematischen Darstellung von Abb. 4.9, wie auch in numerischer Form unter Tab. 4.2.

Bei dieser tabellarischen Zusammenstellung der Daten für die Y₂O₃–Proben mit verschiedener Schichtdicke ist die jeweils vorhandene 0. Y₂O₃–Schichtlage (Symmetriehaltung) nicht berücksichtigt. Die Dicke dieser Schicht beträgt durchschnittlich etwa $d_{1,0}^{\text{Y}_2\text{O}_3} = 50 \text{ nm}$.

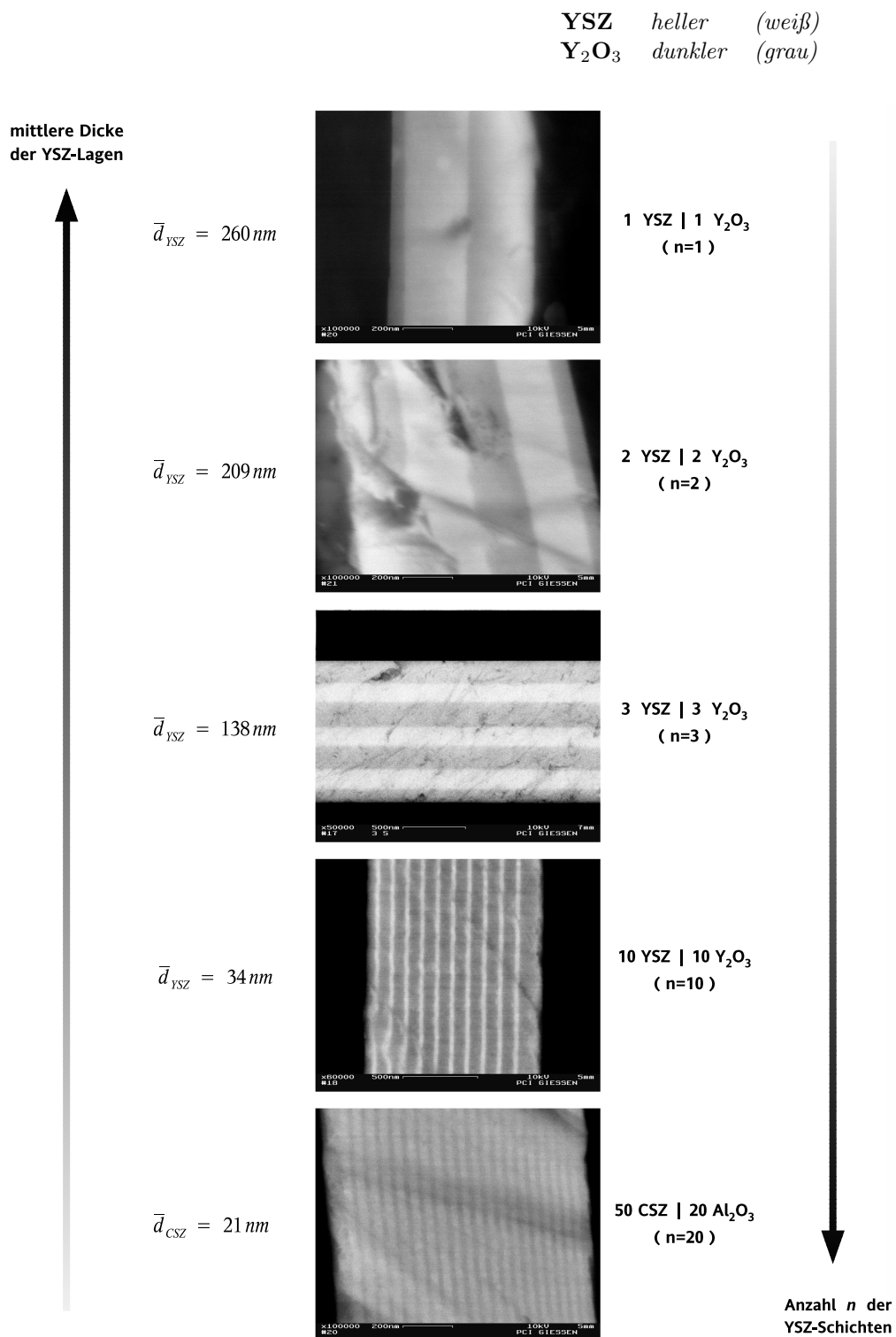


Abb. 4.9: REM zur Schichtdickenbestimmung von YSZ/Y₂O₃-Schichtproben mit unterschiedlicher mittlerer Lagendicke sowie Anzahl von Phasengrenzen.

Tab. 4.2: REM Untersuchungen der YSZ/Y₂O₃-Schichtproben

Schichtdicken		YSZ-Phase	YSZ-Lagen	YSZ Y ₂ O ₃
$\bar{d}_{\text{YSZ}}/\text{nm}$	$\bar{d}_{\text{Y}_2\text{O}_3}/\text{nm}$	$\sum \bar{d}_{\text{YSZ}}/\text{nm}$	Anzahl, n_{YSZ}^a	Anzahl, n_{int}
260	282	260	1	2
209	227	454	2	4
138	156	449	3	6
170^b	174 ^a	475^b	3	6
34	68	390	10	20
21	27	400	20	40

^aohne die zusätzlich abgeschiedene 0. Schichtlage

^bbestimmt durch TEM und berücksichtigt für Leitfähigkeitsdaten

4.1.3 EDX — Analytische Untersuchungen

Mittels EDX wurden die beiden Multischichtsysteme zum Einen bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung durch das Abrastern repräsentativer Querschnittflächen von etwa 10^{-10} cm² untersucht. Zum Anderen ergänzen lineare *scans* die Analyse der Elementverteilung (\perp Phasengrenzen). Hiernach sind sowohl präparativ bedingte Verunreinigungen, als auch im Rahmen des apparativen Auflösungsvermögens des REM diffusionsbedingte Konzentrationsgradienten auszuschließen.

4.1.4 TEM und HRTEM

Für einen ausgewählten Teil der Proben beider Multischicht-Systeme erfolgte mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie eine detaillierte, mikrostrukturelle Untersuchung. Die hierzu erforderliche Elektronentransparenz der Schichtproben wurde durch mechanisches Abtragen und anschließendes Ar^+ -Ionenstrahlätzen erzielt.

4.1.4.1 Mikrostruktur der CSZ| Al_2O_3 -Multischichten

Anhand der TEM-Ergebnisse weicht die Struktur der Schichtproben vor und nach der thermischen Behandlung durch den Auslagerungsprozess deutlich voneinander ab. Vor allem bestehen wesentliche Unterschiede in der Struktur der Al_2O_3 -Lagen:

- Im direkten Anschluss an die Probenpräparation zeigen die TEM-Bilder ausnahmslos polykristalline CSZ-Einzelschichten mit kolumnarer Struktur (s. Abb. 4.10.a.1/a.2). Hierbei erstrecken sich einzelne CSZ-Kristallite ($\varnothing = 20\text{nm}$) säulenartig von Phasengrenze zu Phasengrenze. Demgegenüber sind die Al_2O_3 -Schichtphasen weitestgehend amorph, wobei lediglich kleinere, geschlossene Bereiche an gut kristallisiertem Aluminium(III)-oxid.
- Aus den TEM-Aufnahmen ausgelagerter Multischichten ist zu entnehmen, dass beide Schichtphasen der CSZ| Al_2O_3 -Proben durch die o. a. polykristalline, kolumnare Struktur charakterisiert sind (s. Abb. 4.10.b.1/b.2). Die säulenförmigen Kristallite repräsentieren einkristalline Phasenbereiche, die sich über die gesamte Dicke der Einzelschichten erstrecken. Demnach existieren parallel der CSZ| Al_2O_3 -Phasengrenzen keine weiteren Grenzflächen.

Strukturelle Eigenschaften der Schichtphasen

Im Hinblick auf die strukturellen Eigenschaften der präparierten Schichtproben zeigt die Hellfeld-Aufnahme in Abb.4.11.a repräsentativ ein Schichtsystem aus sechs Al_2O_3 -Phasen (*heller*) sowie sechs CSZ-Einzelschichten (*dunkler*) mit dem hierunter liegenden Saphir-Substrat. Hierbei sind sowohl die kolumnaren Strukturen, als auch die amorphen Phasenanteile der Al_2O_3 -Schichten deutlich zu erkennen. Weiterhin zeigt sich durch Vergleich der einzelnen Al_2O_3 -Lagen ein variierendes Verhältnis von kristallisierter zu amorpher Al_2O_3 -Phase. Beides wird bei stärkerer Vergrößerung sowie schärferem Kontrast der Dunkelfeld-Aufnahme in Abb. 4.11.b noch deutlicher. Diese zeigt vier gut kristallisierte CSZ-Schichten gegenüber einer (nahezu) kristallinen und drei überwiegend amorphen Al_2O_3 -Lagen. In letzteren befinden sich im Grenzflächenbereich auch kristallisierte Phasenanteile, wobei die Grenzfläche als Keimbildner der Aluminium(III)-oxid-Kristallisation dient.

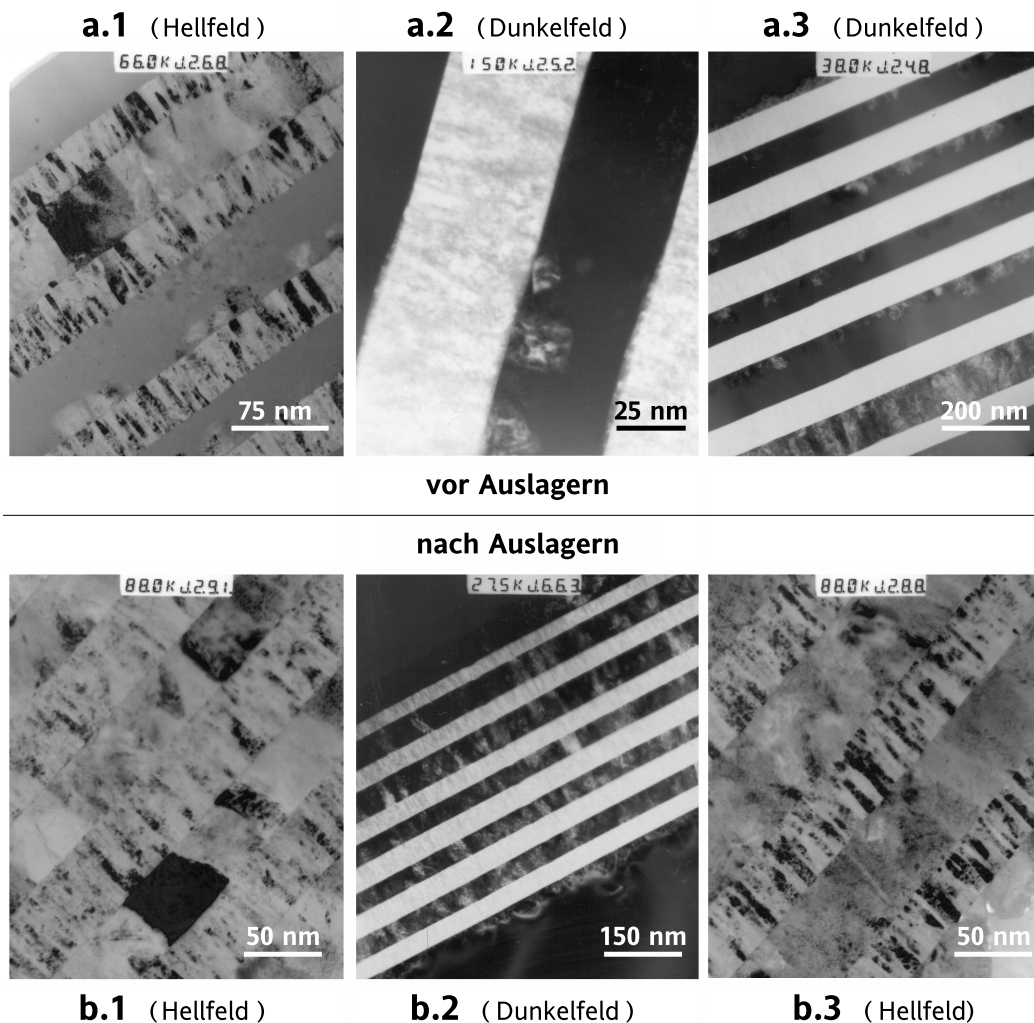


Abb. 4.10: TEM-Aufnahmen, Dokumentation der Rekristallisation amorph abgeschiedener Al_2O_3 -Schichtphasen durch thermisches Auslagern.

Der Einfluss der Temperaturbehandlung auf das Rekristallisieren⁶ des Al_2O_3 -Probenmaterials ist exemplarisch durch die gegenübergestellten TEM-Aufnahmen der o. g. Schichtprobe ($6 \times \text{CSZ} | 6 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) systematisch dokumentiert. Hierin zeigen die Teilabbildungen Abb. 4.10.a.1–a.3 die bereits beschriebene amorphe Struktur und Rekristallisation an den Phasenrändern. In der Gegenüberstellung sind in den ausgelagerten Schichtproben (s. Abb. 4.10.b.1–b.3) sämtliche CSZ-, wie auch Al_2O_3 -Schichtphasen gut kristallisiert, wobei alle individuellen Lagen eine polykristalline sowie kolumnare Schichtstruktur aufweisen. Verglichen zu den säulenartigen Kristalliten der CSZ-Schichten ist die Kornstruktur der rekristallisierten Al_2O_3 -Schichtphasen größer. Hierbei beträgt der mittlere Durchmesser einzelner Kristallite durchschnittlich 40 nm (im Vgl. CSZ – ca. 20 nm).

⁶Umkristallisieren ohne Änderung der Al_2O_3 -Modifikation

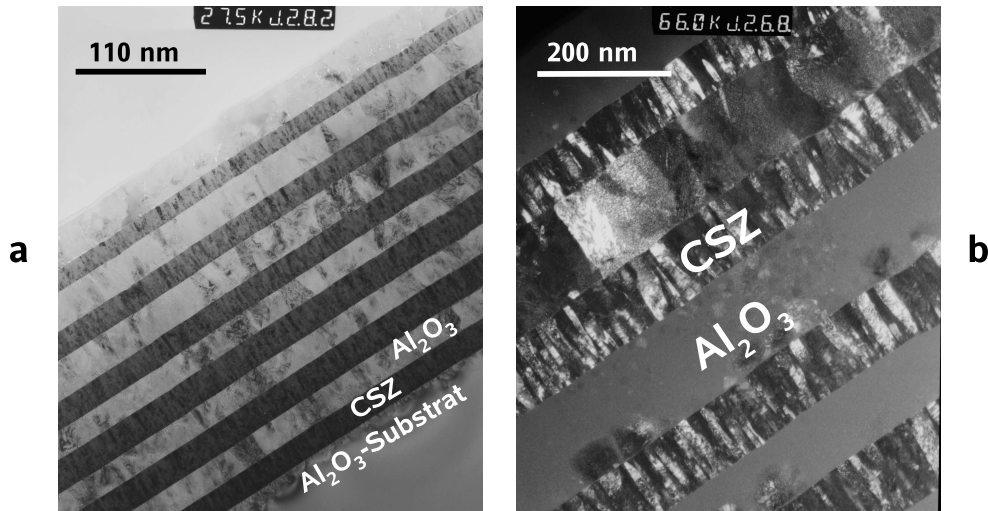


Abb. 4.11: TEM, **a.** Hellfeld–Aufnahme (*links*) als Ansicht der gesamten Schichtprobe, **b.** Dunkelfeld–Aufnahme (*rechts*) als vergrößerter Ausschnitt.

Hinsichtlich der vorangegangenen Strukturuntersuchung des CSZ|Al₂O₃–Systems ist die detaillierte Charakterisierung der Schichtproben mittels TEM/HRTEM mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie konsistent. In den gemessenen Beugungsdiagrammen kann für die gemessenen Reflexintensitäten und -lagen lediglich eine Zuordnung für die CSZ–Phase vorgenommen werden (s. hierzu Abb. 4.6).

Alle Versuche, eine Kristallisation der Al₂O₃–Schichten bei der Materialdeposition durch eine geeignete Wahl der Prozessparameter zu erzwingen, führten im Rahmen der apparativen und methodenbedingten Grenzen zu keinem Erfolg. Selbst extreme PLD–Präparationsbedingungen mit hohen Kammerdrücken zwischen $9 \leq p_{\text{O}_2} < 10 \text{ Pa}$ und hohen Substrattemperaturen von $T_s \leq 1173 \text{ K}$ bzw. $\vartheta = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, die mit Hilfe einer neu konstruierten Substrathalterung realisiert wurden, erzielten kein Abscheiden vollständig kristallisierter Aluminium(III)oxid–Schichten.

Struktur der Phasengrenzen

Bei den Untersuchungen mittels HRTEM lag das besondere Gewicht auf der exakten mikrostrukturellen Charakterisierung der Phasengrenzen. Die hieraus resultierenden Ergebnisse zeigen, dass mit dem nachträglichen Kristallisieren der primär amorphen Al_2O_3 -Schichtphasen eine Volumenkontraktion einhergeht, welche zur Bildung von Kavitäten (*voids*) führt. Diese wurden in vielen Bereichen der Phasengrenze identifiziert (s. Abb. 4.12.a/b) und weisen eine durchschnittliche Dicke (entsprechend Schichtdicke) von 2 nm auf. Die Poren sind in Form von Ketten (\parallel Phasengrenze) angeordnet und teilweise miteinander verbunden. Der Abstand zwischen Grenzfläche und *voids* beträgt ca. 3 nm, wobei keine direkte Verbindung zwischen diesen besteht.

Eine detailliertere Ansicht bei stärkerer Vergrößerung des Phasengrenzbereichs gibt Abb. 4.13. Hierin hebt sich die Phasengrenze aus dem restlichen Ausschnitt der Mikrostruktur deutlich hervor. Gemäß dem Verlauf der Gitterebenen im Bereich der CSZ/ Al_2O_3 -Phasengrenze, ist die Grenzfläche als inkohärent zu beschreiben. Die noch erkennbaren Strukturen der benachbarten Phasengrenzbereiche deuten bei genauer Betrachtung darauf hin, dass die Gitterebenen ohne erkennbare Regelmäßigkeit an die Grenzfläche reichen. An dieser treffen einkristalline Phasenbereiche mit unterschiedlichem Gitterebenenabstand sowie abweichender Orientierung aufeinander, so dass in der zweidimensionalen Projektion des Probenquerschnitts keine Gittergeraden von der einen in die benachbarte Phase übergehen.

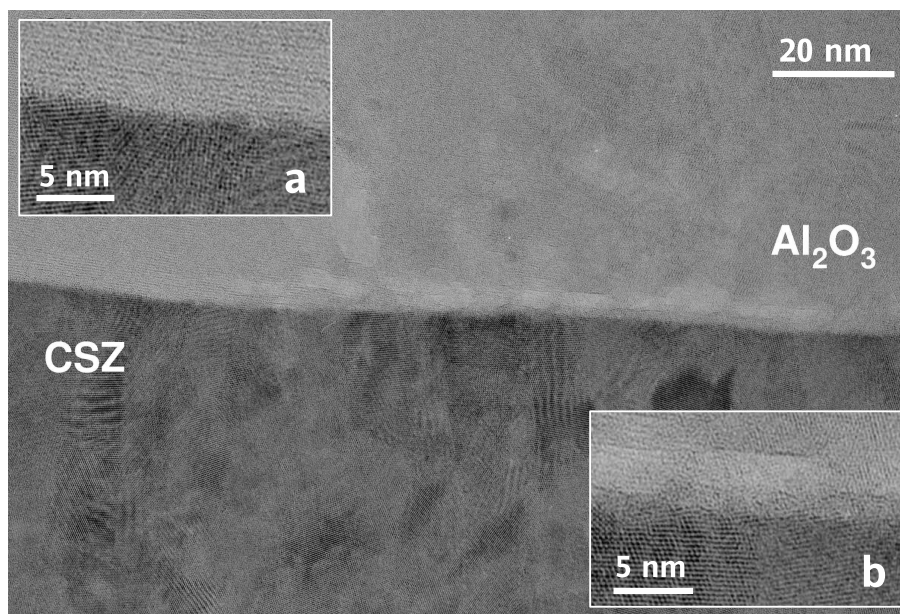


Abb. 4.12: HRTEM-Aufnahme in Dunkelfeld-Abbildung, Detailansicht der Phasengrenze, **a.** (*links oben*) ohne und **b.** (*rechts, unten*) mit *voids*.

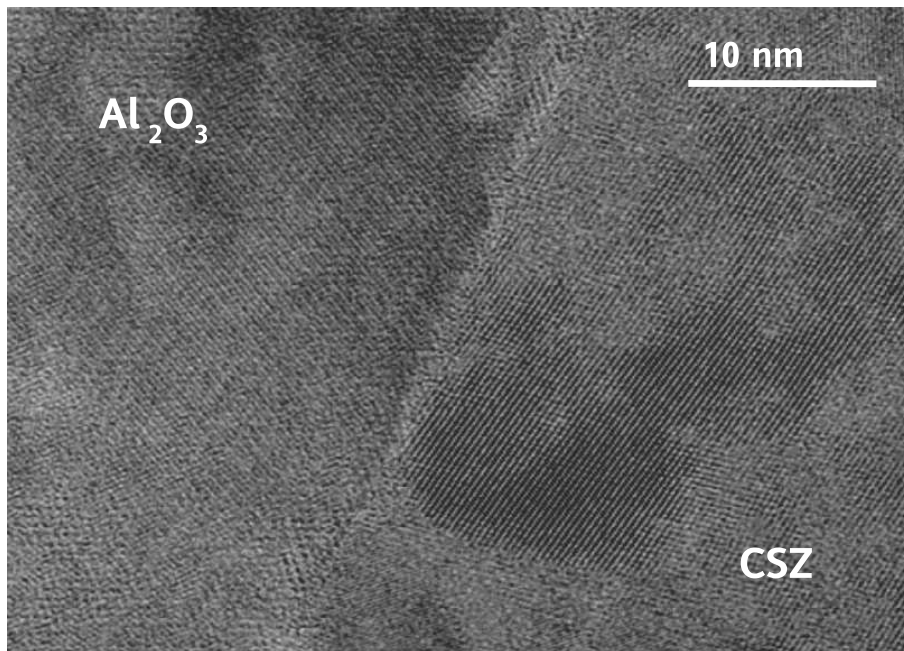


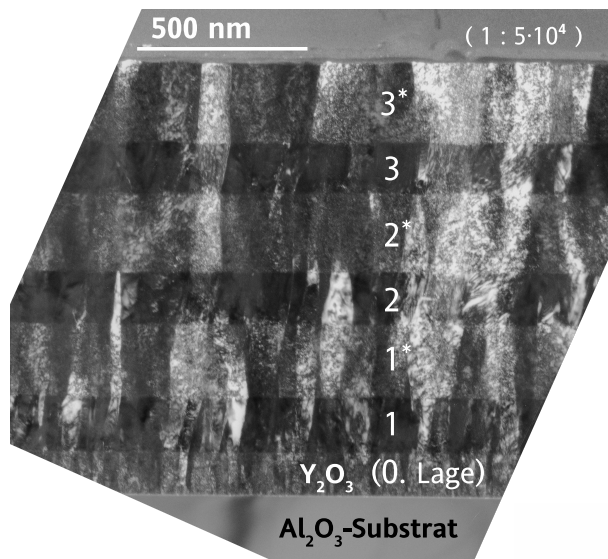
Abb. 4.13: HRTEM–Aufnahme (Dunkelfeld) der CSZ|Al₂O₃ Phasengrenze, Detailansicht des Übergangsbereichs für die Gitterstrukturen der beiden Schichtphasen.

Für eine präzisere Beschreibung der Grenzflächenstruktur erwies sich das Auflösen der Kristallstruktur im Kern der Grenzfläche als zu schwierig. Es ist somit lediglich möglich, den Übergangsbereich beider Gitterstrukturen an den Phasenrändern abzuschätzen. Hiernach konzentriert sich der gestörte Gitterbereich an den Phasengrenzen hauptsächlich auf einen Kernbereich von weniger als 1 nm.

4.1.4.2 TEM/HRTEM zum YSZ|Y₂O₃–Schichtsystem

Gegenüber den zuvor behandelten CSZ|Y₂O₃–Multischichten unterscheiden sich die Materialien von Substrat und Isolatorschichten. Für die YSZ|Y₂O₃–Schichtproben soll deshalb das Abscheiden einer 0. Schichtlage² ($d = 100$ nm) die Multischicht–Symmetrie im Vergleich zum CSZ|Al₂O₃–Schichtsystem erhalten. Hierzu zeigt Abb. 4.14 die Gesamtansicht einer exemplarisch ausgewählten Schichtprobe, bestehend aus 3 YSZ– und 3(4) Y₂O₃–Schichten (3 Y₂O₃–Phasen + 1 Y₂O₃/0. Lage). Bei dieser Kontrastierung erscheinen die YSZ–Schichten dunkler, die Y₂O₃–Schichten heller. In der Abbildung folgt auf das noch hellere Saphir–Substrat am unteren Bildrand eine erste Y₂O₃–Schicht, die als 0. Schichtlage bei der Präparation aller Schichtproben auf dem Substrat abgeschieden wurde.

²Hiermit existieren analog zum System CSZ|Al₂O₃ hinsichtlich der ionenleitenden Phase ausschließlich YSZ|Y₂O₃ Grenzflächen.

**Schichtfolge***Substrat***0** Y_2O_3

1 YSZ

1 Y_2O_3

2 YSZ

...

Abb. 4.14: TEM-Übersicht (*dark field*) einer YSZ/ Y_2O_3 -Multischichtprobe mit drei alternierenden Einzellagen und der 0. Y_2O_3 -Schichtlage zur Erhaltung der Symmetrie.

In Bezug auf die Präparation und das Auslagern der Schichtproben führten die TEM-Untersuchungen der YSZ/ Y_2O_3 -Schichtproben zu folgenden Ergebnissen:

- Direkt nach Präparation der YSZ/ Y_2O_3 -Proben zeigen TEM-Bilder ohne Ausnahmen eine polykristalline und kolumnare Struktur aller Schichten (Abb. 4.14). Diese ähnelt dem zuvor beschriebenen CSZ/ Al_2O_3 -System.
- Mit dem thermischen Auslagern kann mit Hilfe der TEM-Abbildungen kein wesentlicher Einfluss auf die Probenstruktur nachgewiesen werden.

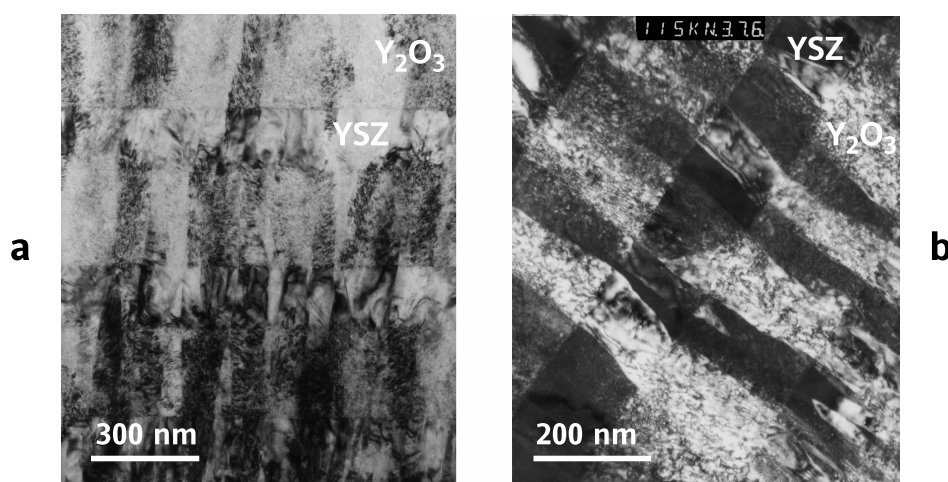


Abb. 4.15: TEM Dunkelfeld-Abbildungen: säulenartige Kornstrukturen durchziehen unabhängig der Phasengrenzen die Multischicht.

Mittels HRTEM–Untersuchungen wird die kolumnare Struktur noch deutlicher herausgearbeitet. Hierzu zeigt Abb. 4.16.a einen vergrößerten Ausschnitt aus Abb. 4.14 (entspricht Abb. 4.16.b). Hierin sind zwei benachbarte Phasen und der Grenzflächenbereich abgebildet. Im oberen Teil dieses HRTEM–Bildes ist eine Y_2O_3 –Schicht dargestellt, an die eine darunter liegende YSZ–Lage angrenzt. Die horizontal verlaufende Grenzfläche ist durch die beiden weißen Markierungen am rechten wie linken Bildrand angedeutet. Insgesamt sind sechs kristalline Kolumnen zu erkennen, die sich mehr oder weniger deutlich voneinander abgrenzen. Diese länglichen, „vertikalen“ Körner erstrecken sich säulenartig über die gesamte Dicke der jeweiligen Schichten. Dabei entsprechen die von Phasengrenze zu Phasengrenze reichenden Kolumnen mit einem Durchmesser von etwa 30–100 nm einkristallinen Phasenbereichen innerhalb der einzelnen Schichten.

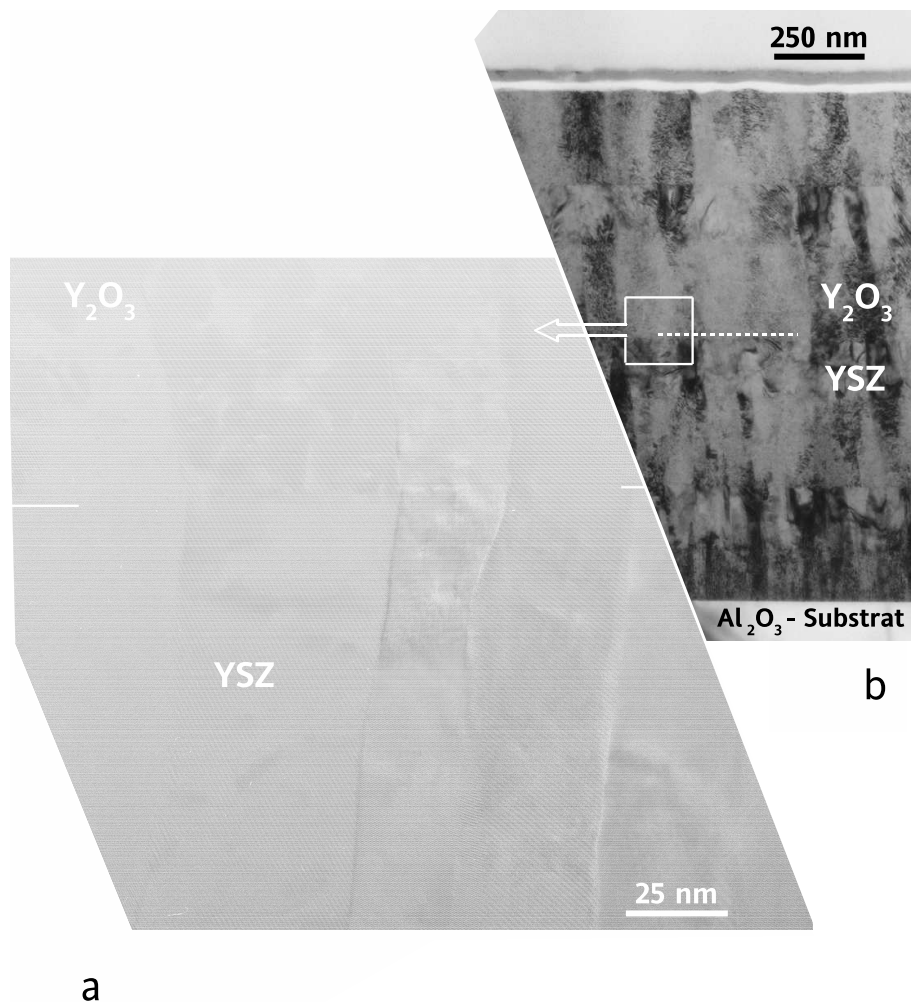
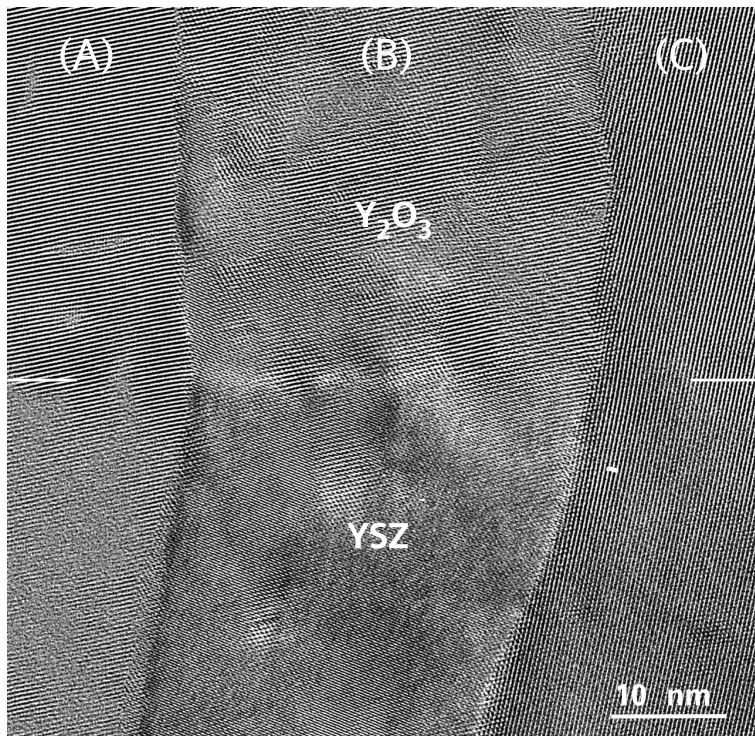


Abb. 4.16: TEM/HRTEM–Untersuchungen (Dunkelfeld) der YSZ| Y_2O_3 –Grenzfläche bei steigender Vergrößerung. **a.** TEM (*rechts*) und **b.** HRTEM–Ansicht des Phasengrenzbereichs (*links*).

Bei Betrachtung von Abb. 4.15 und Abb. 4.16.b wird deutlich, dass die säulenartige Struktur nicht auf einzelne YSZ- bzw. Y_2O_3 -Schichten beschränkt ist. Vielmehr ziehen sich einzelne Säulen durch mehrere Lagen. Hierbei pflanzt sich die kolumnare Struktur unabhängig von den YSZ| Y_2O_3 -Phasengrenzen über das System aus Einzelschichten bis hin zur gesamten Multischicht fort. Schon bei geringer Vergrößerung (s. Abb. 4.16.b) sind Kolumnen zu erkennen, die keine deutlich sichtbaren Phasengrenzen aufzeigen. Für diesen Fall scheint kein Übergangsbereich zwischen beiden Kristallgittern zu bestehen, so dass sich die Gitterstrukturen der benachbarten Phasen unmittelbar an die Grenzfläche anschließen. Der geringe Beugungscontrast bzw. Korngrenzcontrast kann durch eine gleiche Orientierung der angrenzenden, säulenartigen Kristallite erklärt werden. Da diese in der alternierenden Schichtfolge unmittelbar übereinander liegen, scheinen die YSZ-Körner ihre Orientierung den Y_2O_3 -Kristalliten aufzuprägen und vice versa. Hiermit deutet die beobachtete, „durchgehenden Kornstruktur“ auf eine Orientierungsbeziehung zwischen den Schichtphasen der Proben, die bereits aufgrund der zuvor gemessenen Röntgendiffraktogramme vermutet wurde.

Bei genauer Betrachtung des Phasengrenzbereichs (s. hierzu Abb. 4.17) gehen die Gitterebenen der angrenzenden Schichten von drei YSZ-Körnern hin zu drei Y_2O_3 -Körnern direkt ineinander über. Im Extrem vollzieht sich der Übergang der Gitterebenen beider Schichtphasen vollkommen nahtlos beim vertikalen Korn **C** (*rechts außen*). Hierin ist es visuell unmöglich, den horizontalen Grenzflächenverlauf zu erkennen. Die Phasengrenze ist in diesem Falle eindeutig kohärent.



kristalline, säulenartige Bereiche:

- A *links*
- B *mittig*
- C *rechts*

Abb. 4.17: HRTEM: vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 4.16 im Bereich der Phasenrandschichten mit der beobachteten „durchgehenden Kornstruktur“.

Eventuell semikohärente Phasengrenzen mit unregelmäßiger Anordnung von Versetzungen werden für die säulenartigen, jeweils einkristallinen Phasenanteile der beiden anderen Kolumnen beobachtet. Abb. 4.17 zeigt für die Kolumne **A** (*links außen*) im Phasengrenzbereich zusätzlich eine Verkipfung (wenig) beider Kristallgitter. Im Falle des gekennzeichneten vertikalen Kristallites **B** (*mittig*) ist die Grenzfläche gerade noch zu erkennen. Hierbei wird ebenfalls eine Verkipfung deutlich und es liegen gegebenenfalls zusätzlich Versetzungen vor.

Für den Bereich der Grenzfläche zeigt Abb. 4.17 in der Gesamtheit eine eher homogene Mikrostruktur. Die einzelnen Kristallgitter beider Multischichtphasen YSZ und Y_2O_3 schließen vollkommen dicht aneinander an. Ein Übergangsbereich mit inkohärenter Phasengrenze zwischen beiden Einzelgittern der Multischichtphasen, wie er im Falle des zuvor charakterisierten Schichtsystems CSZ| Al_2O_3 vorliegen muss, kann auf Grundlage der HRTEM-Resultate ausgeschlossen werden.

4.1.5 SAED-Untersuchungen an Schichtkompositen

4.1.5.1 Elektronenbeugung an CSZ| Al_2O_3 -Multischichten

Die Beugungsaufnahmen der SAED-Untersuchungen zeigen ein ähnliches Erscheinungsbild wie typische Ringdiagramme. In Bezug auf die individuellen Multischichtlagen besteht demzufolge keine Beziehung zwischen den kristallographischen Orientierungen der säulenartigen Kristallite (wie auch dem Substrat). Dieses ist exemplarisch durch eine SAED-Aufnahmen der Elektronenbeugung in Abb. 4.19 dokumentiert.

Für die polykristallinen Multischichten ergeben sich mit einer eher regellosen, statistischen Verteilung der Kristallite und Orientierungen nahezu geschlossene Beugungsringe. Diese sind auf eine Vielzahl einzelner Reflexe zurückzuführen, die kreisförmig um den Primärstrahl angeordnet sind. In diesem Zusammenhang repräsentieren die Beugungsringe Schnittflächen durch die auftretenden Beugungskegel (s. Abb. 4.18). Lediglich vereinzelt werden intensitätsstärkere Reflexe beobachtet, welche dem einkristallinen Saphir-Substrat zuzuordnen sind (s. hierzu Abb. 4.20). Für dieses wurde die Orientierung der Substratoberfläche mit Hilfe der Kamerakonstanten ermittelt, wobei die mittels SAED vorgenommene *hkil* Indizierung (2243) mit dem Ergebnis der Röntgendiffraktometrie übereinstimmt.

Im Hinblick auf die weiteren Strukturuntersuchungen mittels XRD und TEM/HRTEM sind alle Ergebnisse mit der Elektronenbeugung konsistent. In diesem Zusammenhang konnte auch durch eine systematische Untersuchung anhand Kippserien keine Orientierungsbeziehung bzw. kein Textureffekt nachweisen werden. Auch hierbei können die einzelnen, intensitätsstarken Reflexe nur dem 2243 orientierten Substrat zugeordnet werden.

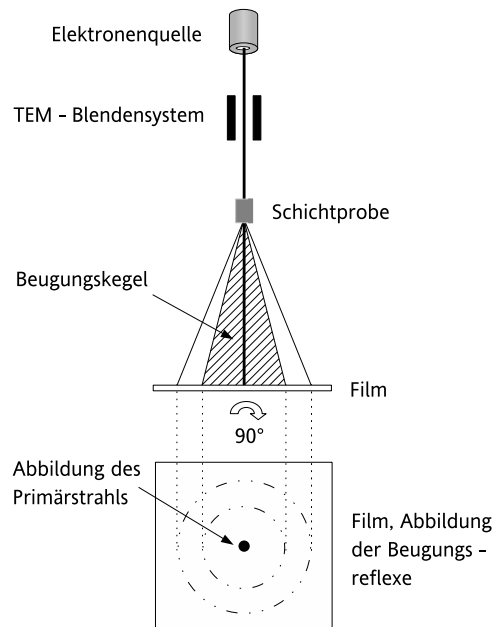


Abb. 4.18: Geometrie der SAED-Technik in vereinfachter, schematischer Darstellung.

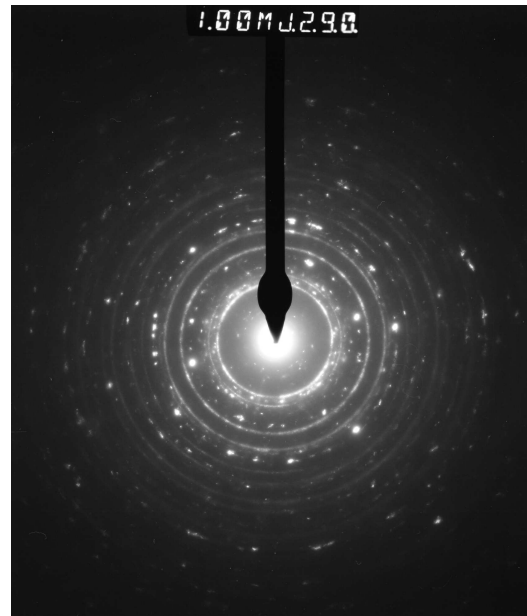


Abb. 4.19: Beugungsbild für einen Mikrobereich einer CSZ/Al₂O₃-Multischicht mit sechs alternierenden Schichtphasen.

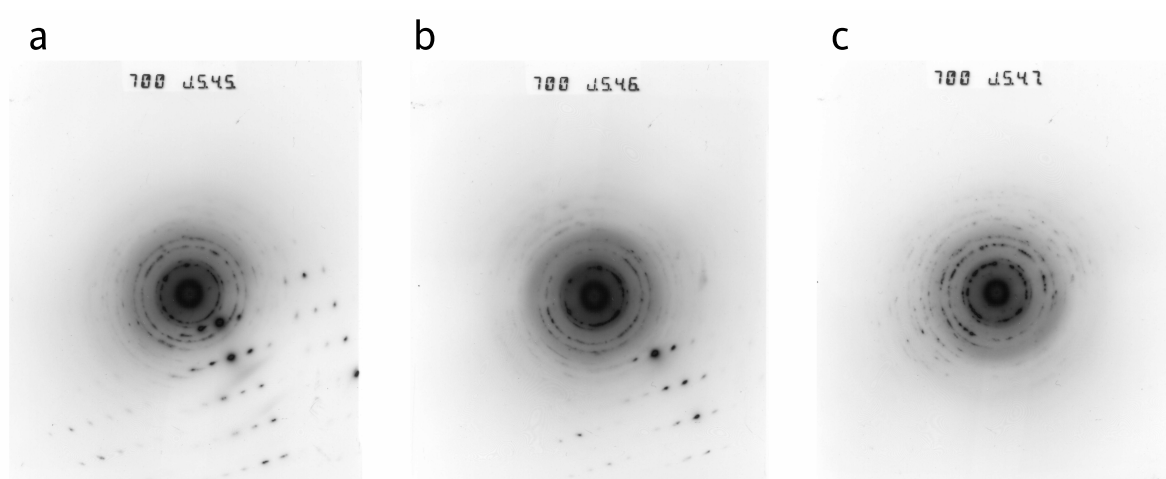


Abb. 4.20: SAED-Beugungsbilder, als Teil einer Serie von Aufnahmen unter Variation des Kippwinkels der Probe bzw. zwischen Probenoberfläche und Elektronenstrahl.

4.1.5.2 Elektronenbeugung an YSZ|Y₂O₃-Multischichten

Gegenüber den Beugungsbildern der CSZ|Al₂O₃-Schichtproben bestätigen die SAED-Untersuchungen für das YSZ|Y₂O₃-System eine strenge Orientierungsbeziehung zwischen den individuellen YSZ und Y₂O₃-Schichtphasen. Hierzu zeigt Abb. 4.21 exemplarisch die Beugungsaufnahme einer 3 × YSZ|3 × Y₂O₃ Schichtprobe. Das beobachtete Verteilungsmuster der Beugungsreflexe entspricht einem typischen Texturdiagramm. Hierin treten deutlich Gruppierungen von Reflexen in Erscheinung, die auf unterschiedliche Kippwinkel von jeweils einer kristallographischen Orientierung der kolumnaren Kristallite zurückzuführen sind. Für $U_e = 135 \text{ keV}$ ($\lambda_e = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}$, s. Gl. 3.11) ergeben sich nach Gl. 4.1 theoretische Werte für die Primärreflex-Beugungsreflex-Abstände (R_d , s. Tab. 4.22).

$$R \cong \frac{\lambda_e L}{d_{hkl}} = \frac{2,26 \text{ pm} \cdot 1,35 \text{ m}}{d_{hkl}} = \frac{3,77 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2}{d_{hkl}} \quad (4.1)$$

Mit bekanntem Längenmaßstab der SAED-Aufnahme erlaubt der Vergleich der simulierten und gemessenen R_d -Werte die Zuordnung der Reflexe und der entsprechenden Netzebenenscharen der polykristallinen YSZ- bzw. Y₂O₃ Schichtphasen.

Auf der Grundlage der Indizierung korrespondieren die Beugungsreflexe mit höchster Intensität zu den kristallographischen Orientierungen YSZ (111) und Y₂O₃ (222). Das Auftreten dieser Vorzugsrichtungen lässt auf eine starke Texturierung der Schichtproben schließen. Hiermit besteht eine strenge Orientierungsbeziehung zwischen den säulenartigen Kristalliten der YSZ und Y₂O₃-Schichtlagen, die sich bereits durch die Ergebnisse der vorangegangenen Strukturuntersuchungen der YSZ|Y₂O₃-Schichtproben andeutete. In diesem Zusammenhang stimmen die SAED-Untersuchungsergebnisse mit der strukturellen Charakterisierung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie sowie der Transmissionselektronenmikroskopie überein.

Das SAED-Beugungsbild (s. Abb. 4.21) ist Bestandteil einer größeren Kippserie. Hiernach gilt für das gesamte 3 YSZ|3 Y₂O₃ Multischichtsystem die gefundene Orientierungsbeziehung. Hiervon ausgenommen ist lediglich die Y₂O₃-Nulllage zwischen dem Substrat und der ersten, abgeschiedenen YSZ-Schichtphase. In diesem Falle konnte keine strenge Orientierungsbeziehung zwischen dem Substrat und den kolumnaren Y₂O₃-Kristalliten nachgewiesen werden. Bei theoretischer Betrachtung, ist dies aufgrund der starken Y₂O₃|Al₂O₃-Fehlpassung (bei 1:1 Kommensurabilität: $f \cong -25\%$, s. Kap. 5.2.1) plausibel. Im Vergleich des hexagonalen Al₂O₃ ($a_0 = b_0 = 4,754 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,990 \text{ \AA}$) und kubischen Y₂O₃ ($a_0 = 10,604 \text{ \AA}$) weichen Kristallsymmetrie und Gitterparameter wesentlich stärker voneinander ab, als im Falle der YSZ|Y₂O₃-Phasengrenze (für eine 1:1 Kommensurabilität: $f \cong 3\%$, s. auch Kap. 5.2.1).

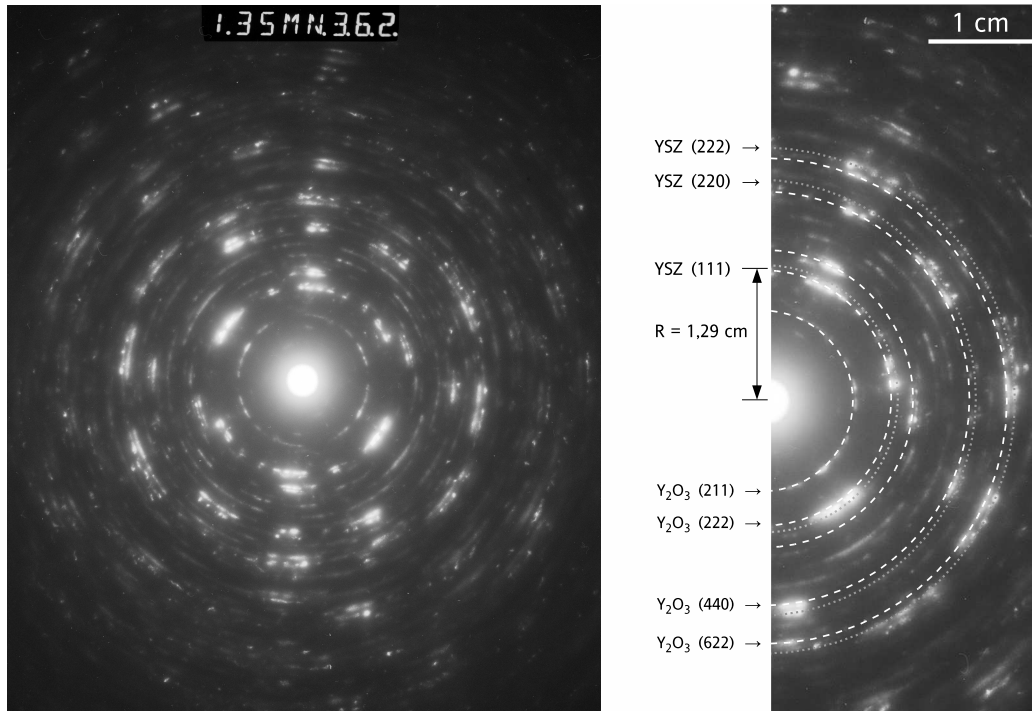


Abb. 4.21: Elektronenbeugungsdiagramm bei der SAED–Untersuchung an einem $3 \times \text{YSZ} | 3(4) \times \text{Y}_2\text{O}_3$ Schichtsystem. Aufnahme mittels Transmissionstechnik ohne Wirken des Projektorlinsensystems im Strahlengang des HRTEM.

Abb. 4.22: Theoretische Reflex/Primärreflex–Abstände für die Elektronenbeugung durch die Schichtmaterialien YSZ und Y_2O_3 ($U_e = 135 \text{ keV}$)

Material	hkl	$d_{hkl} [\text{Å}]$	$R \cdot 10^{-2} [\text{m}]$	hkl	$d_{hkl} [\text{Å}]$	$R \cdot 10^{-2} [\text{m}]$	
YSZ	111	2,927	1,29	222	1,463	2,57	
	200	2,535	1,49	400	1,268	2,97	
	220	1,792	2,10	331	1,163	3,24	
	311	1,529	2,46	420	1,134	3,32	
	Y_2O_3	211	4,329	0,87	422	2,164	1,74
		220	3,749	1,00	600	1,767	2,13
222		3,061	1,23	602	1,677	2,25	
400		2,651	1,42	620	1,677	2,25	
402		2,371	1,59	622	1,599	2,36	
420		2,371	1,59	604	1,471	2,56	
422		2,165	1,74	640	1,471	2,56	
440		1,874	2,01	624	1,417	2,66	
420		2,371	1,59	442	1,417	2,66	

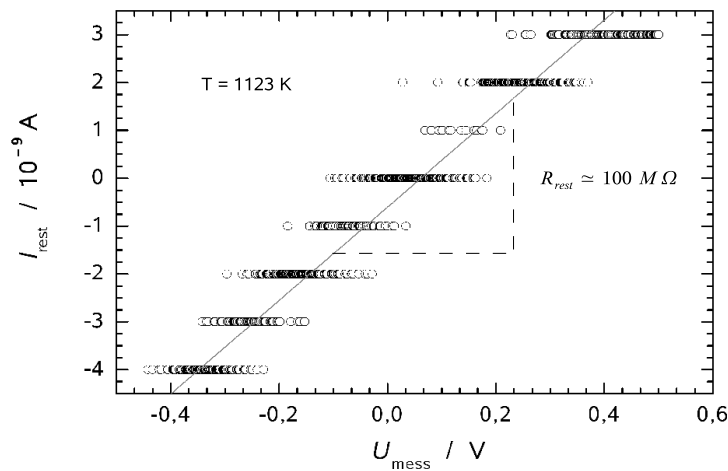


Abb. 4.24: Strom-Spannungskennlinie für einer exemplarischen Leermessung (analog Kondensator) zur Bestimmung des Restleitwerts der genutzten Messanordnung.

einer Blindmessung liegen in der gleichen Größenordnung. Demnach sind diese Werte deutlich kleiner als die elektrischen Widerstände der Schichtproben, wobei der zusätzliche Leitfähigkeitsbeitrag zum gemessenen, totalen Leitwert deutlich unterhalb von einem Prozent liegt. Zusätzliche Leitfähigkeitsmessungen zur elektrischen Charakterisierung der *target*-Materialien zeigen gegenüber den Literaturdaten für die CSZ- bzw. YSZ-Volumenleitfähigkeit keine signifikante Abweichung [Kleitz(1981)].

4.2.1 Messreihen zum CSZ|Al₂O₃-Schichtsystem

4.2.1.1 DC-Messungen

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der strukturellen Probencharakterisierung änderten sich die Probenwiderstände während erster Gleichspannungsmessungen über den gesamten Temperaturbereich der Messungen. Hierbei stiegen die ermittelten Probenwiderstände kontinuierlich an, während die Kristallisation der Probe bzw. die Nukleation der Al₂O₃-Schichtphasen fortschreitet. Für die CSZ|Al₂O₃-Schichtproben war erst nach mehr als 100 h und einer Temperatur von $T = 1073 \text{ K}$ ($\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) kein weiteres Ansteigen der Probenwiderstände während der Messungen festzustellen. Hierdurch wird der Abschluss für den Rekristallisationsprozess der Multischichten (bzw. hauptsächlich der Al₂O₃-Schichtphasen) angezeigt. In zwei weiteren, aufeinander folgenden Messungen wurden daraufhin mit neu präparierten Ag-Elektroden konstante Widerstände in einem Temperaturintervall von $350 \text{ }^\circ\text{C} < \vartheta < 750 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Nur diese Ergebnisse gingen in die anschließende Datenauswertung der Messreihen ein. Die Auswertung der Leitfähigkeitsdaten zeigt einen deutlichen Trend. Mit sinkender Schichtdicke der ionenleitenden CSZ-Lagen, d. h. mit steigender Anzahl der CSZ|Al₂O₃ Phasengrenzen, erhöht sich die gemessene Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der Schichtproben (s. hierzu Abb. 4.26).

4.2.1.2 AC–Messungen — Impedanzspektroskopie

Bei den Impedanzmessungen werden hinsichtlich der Nyquist–Auftragung im Frequenzbereich von 5 MHz bis 0,1 Hz nahezu ideale Halbkreise beobachtet, wobei lediglich ein RC–Glied identifiziert werden kann. Hierzu zeigt Abb. 4.25 exemplarisch die Impedanzspektren einer temperaturabhängigen Messung für ein $5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ –Schichtsystem.

Die ermittelten Leitwerte differieren in Bezug auf die parallel durchgeführten DC–Messungen nur unwesentlich. Im Vergleich der numerischen Leitfähigkeitsdaten (s. hierzu Tab. 4.3) für die Probenwiderstände der genannten Multischicht aus fünf CSZ sowie fünf Al_2O_3 –Einzelschichten beträgt die Abweichung nur etwa ein Prozent. Für die Berechnung der Probenkapazität ergibt sich mit Hilfe der Halbkreis–Scheitelpunkte (Scheitelfrequenz $\nu_0 = \omega_0/2\pi$) und der korrespondierenden Messfrequenzen ω_0 eine temperaturunabhängige Kapazität von etwa $C = (\omega_0 R)^{-1} = 40$ pF (Multischichtsystem, $5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$).

4.2.1.3 Gesamt- und Volumenleitfähigkeit der $\text{CSZ} | \text{Al}_2\text{O}_3$ –Multischichten

Abb. 4.26 zeigt die zusammengestellten Probenleitfähigkeiten einer Messreihe von sechs ausgesuchten $\text{CSZ} | \text{Al}_2\text{O}_3$ –Schichtproben für eine Messtemperatur von $T = 850$ K ($\vartheta = 580^\circ\text{C}$). In der graphischen Darstellung sind die ermittelten Gesamtleitfähigkeiten als Funktion der reziproken, mittleren Schichtdicken $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{tot}}(1/\bar{d}_{\text{CSZ}})$ der ionenleitenden YSZ–Phasen dargestellt. Durch lineare Regression der Leitfähigkeitsdaten wird mit der Steigung des Graphen eine deutliche Tendenz beobachtet, wobei die Probenleitwerte mit zunehmender Phasengrenzdicke stetig ansteigen. Während die mittlere Schichtdicke von 780 nm ($1 \times \text{CSZ} | 1 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) auf 40 nm ($6 \times \text{CSZ} | 6 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) sinkt, steigt die totale Probenleitfähigkeit σ_{tot} um etwa zwei Größenordnungen an (Faktor von 60).

Bedingt durch den kleinen Datensatz sowie die Streuung der Daten ist die Berechnung der CSZ–Volumenleitfähigkeit ($\sigma_{\text{vol}} \equiv 1/\bar{d}_{\text{CSZ}} = 0$) aus dem Ordinaten-schnittpunkt fehlerbehaftet. Aus der Interpolation ergibt sich ein negativer Wert für $\sigma_{\text{CSZ,vol}}$. Dieser ist zwar physikalisch nicht sinnvoll, liegt aber mit Rücksicht auf die Fehlergrenzen in der Größenordnung der recherchierten Literaturdaten (s. Tab. 5.3).

Eine bessere Überprüfung der Messdaten ist mit Hilfe der Schichtprobe möglich, die innerhalb der Messreihe den ausgeprägtesten „*bulk*–Charakter“ aufweist ($\bar{d}_{\text{CSZ}} = 0,780$ μm). Für diese wird eine Gesamtleitfähigkeit von $\sigma_{\text{tot}} = 8,7 \cdot 10^{-6}$ S/cm gemessen. Hierbei weicht der ermittelte σ_{tot} –Wert für das Schichtsystem $1 \times \text{CSZ} | 1 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ mit etwa 10^{-5} S/cm nicht signifikant von den Literaturdaten der CSZ–*bulk*–Leitfähigkeit [Johanson/Cleary(1964), Shukla(1996), Li(2002), Gong(2002)] ab.

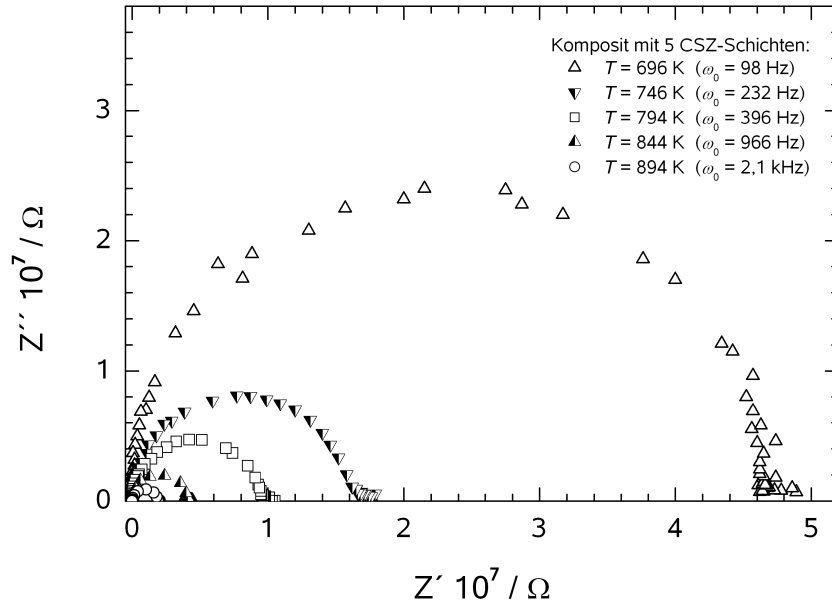


Abb. 4.25: Nyquist-Graph für die AC-Messung eines CSZ|Al₂O₃ Systems mit fünf alternierenden Schichtphasen in Abhängigkeit der Temperatur.

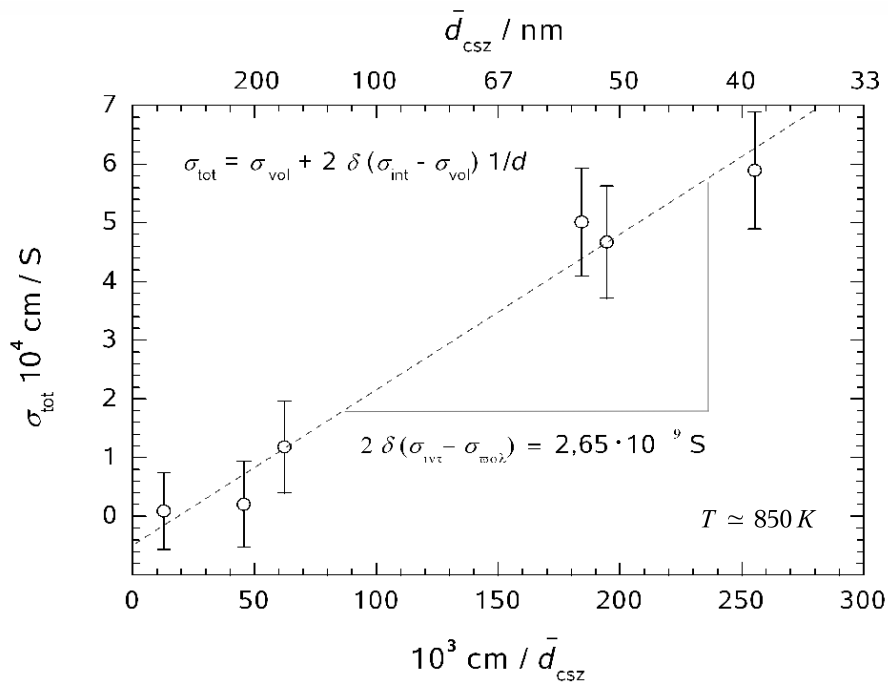


Abb. 4.26: Zusammenstellung der Leitfähigkeitsdaten für eine Messreihe von sechs CSZ|Y₂O₃-Schichtproben unterschiedlicher Phasengrenzichte.

4.2.1.4 Leitfähigkeit in Randschichten

Im Hinblick auf die absolute Änderung der spezifischen Probenleitfähigkeit ist nach Abb. 4.26 anzunehmen, dass die *bulk*-Leitfähigkeit der CSZ|Al₂O₃- Multischichten σ_{vol} bzw. CSZ-Schichtphasen um mindestens eine Größenordnung kleiner ist, als die Leitfähigkeit σ_{int} in den grenzflächennahen Bereichen der CSZ-Phasenränder.

Die Steigung des Funktionsgraphen $\sigma_{tot} = \sigma_{tot}(1/\bar{d}_{csz})$ entspricht nach theoretischer Betrachtung dem Term $2\delta(\sigma_{int} - \sigma_{vol}) = 2,65 \cdot 10^{-9}$ S (s. hierzu Kap. 2.3 sowie Abb. 2.12). Unter der Voraussetzung $\sigma_{int} \gg \sigma_{vol}$ entspricht die Steigung des Graphen bei der linearen Regression der Leitfähigkeitsdaten $m \approx 2\delta\sigma_{int}$. Hiernach beträgt der approximierte Wert für das Produkt aus Grenzflächenleitfähigkeit und doppelter Randschichtdicke bzw. der Leitwert bei $T=850$ K ($\vartheta = 580^\circ\text{C}$) $\delta\sigma_{int} = 1,32 \cdot 10^{-9}$ S. Mit einer geschätzten Randschichtdicke von $\delta = 1$ nm übersteigt die genäherte Grenzflächenleitfähigkeit $\sigma_{int} = 1,32 \cdot 10^{-2}$ S/cm die CSZ-Volumenleitfähigkeit⁸ bei der vorgegebenen Temperatur um etwa drei Größenordnungen.

⁸Die betreffende Volumenleitfähigkeit wurde aufgrund fehlender Literaturwerte für ZrO₂+8,7mol% CaO mit Hilfe entsprechender Leitfähigkeitsdaten für CaO-Dotierkonzentrationen von 6 mol% [Johanson/Cleary(1964)] und 10 mol% [Pyun(1982)] und $\vartheta = 580^\circ\text{C}$ bestimmt.

4.2.2 Messreihen zum System YSZ|Y₂O₃

4.2.2.1 DC–Messungen

Anhand der elektrischen Charakterisierung des YSZ|Y₂O₃ Systems im Temperaturbereich von $350^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 700^\circ\text{C}$ stellte sich heraus, dass die Sauerstoffionen-Leitfähigkeit der Schichtproben bei den seriellen Messungen der Probenwiderstände eine ähnliche Tendenz gegenüber den CSZ|Al₂O₃–Schichtproben aufzeigt. So erhöhen sich bei konstanter Temperatur die Leitwerte der präparierten Multischichten innerhalb einer Messreihe mit steigender Phasengrenzdicke und sinkender Schichtdicke der individuellen Einzellagen ($\bar{d}_i \rightarrow 0$).

Die Ergebnisse der DC–Messungen wurden mit den Messdaten der Impedanzspektroskopie zusammengefasst. Hinsichtlich der kombinierten Auswertung sind die Ergebnisse der elektrischen Probencharakterisierung unter Kap. 4.2.2.3 detaillierter beschrieben.

4.2.2.2 AC–Messungen — Impedanzspektroskopie

Über die Scheitelpunkte der Halbkreise berechnet sich mit der entsprechenden Scheitelfrequenz ω_0 die temperaturunabhängige Probenkapazität $C \neq f(T)$ mit der Beziehung $C_{\text{tot}} = (R_0 \cdot \omega_0)^{-1} = (R_0 \cdot 2\pi \nu_{\text{AC}})^{-1}$. Hiernach beträgt die Kapazität der YSZ|Y₂O₃–Multischichten etwa 30 pF.

Die Nyquist–Auftragungen sämtlicher AC–Messungen im Frequenzintervall von $5 \text{ MHz} > \nu_{\text{AC}} > 100 \text{ mHz}$ zeigen hinsichtlich der ermittelten Wechselspannungswiderstände der YSZ|Y₂O₃–Schichtproben nur einen einzigen Halbkreis. Eine Kontrolle der zugehörigen Bode–Phase bestätigt dabei, dass die Halbkreise keinesfalls das Ergebnis einer Überlagerung mehrerer kleinerer Halbkreise darstellen; also nicht durch Kombination weiterer Impedanzen zustande kommen. Hiermit sind die Halbkreisdurchmesser den jeweiligen AC–Widerständen equivalent und können mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes durch ein RC–Glied erklärt werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen diese Impedanzen für identische Proben bei gleicher Messtemperatur den betreffenden Werten der DC–Widerstände. Somit kann das Leitfähigkeitsverhalten der Proben ohne Fehler auf die Oxidionenteilleitfähigkeit der Multischichten zurückgeführt werden, wobei auch ein maßgeblicher Einfluss durch die Kontaktierung (Ag–Elektroden) auf die ermittelten Probenwiderstände auszuschließen ist.

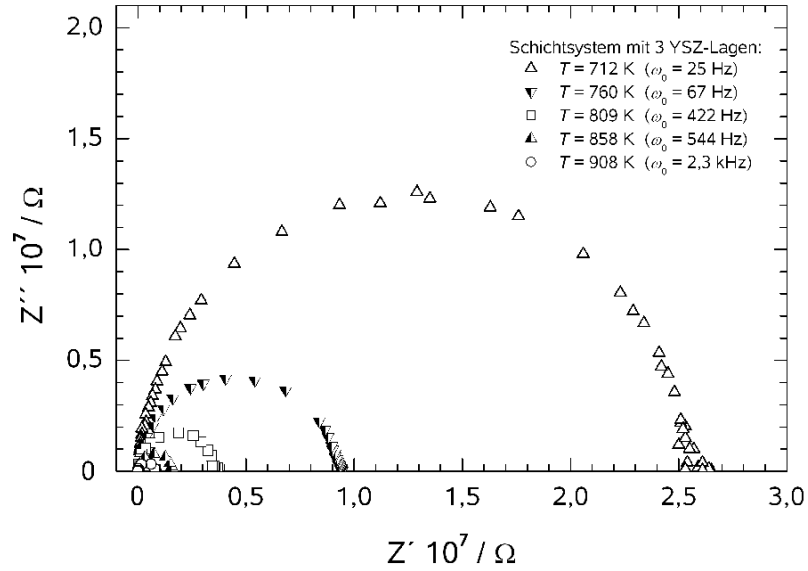


Abb. 4.27: Nyquist-Graph der oxidischen $3 \times \text{YSZ} | 3(4) \times \text{Y}_2\text{O}_3$ Multischichtprobe in Abhängigkeit der Temperatur.

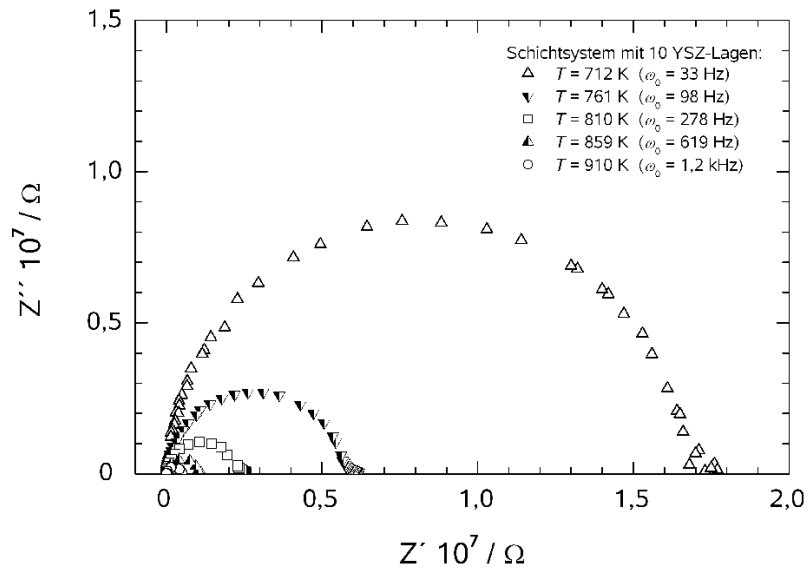


Abb. 4.28: Impedanzen für die $10 \times \text{YSZ} | 10(11) \times \text{Y}_2\text{O}_3$ Probe im bei Temperaturintervall von $439^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 637^\circ\text{C}$.

4.2.2.3 Gesamt- und Volumenleitfähigkeit der YSZ|Y₂O₃-Multischichten

Analog den Ausführungen über die untersuchten CSZ|Al₂O₃-Multischichten (s. hierzu Kap. 4.2.1.3) sind die Leitfähigkeitsdaten exemplarisch für eine Messtemperatur von $T = 835 \text{ K}$ ($\vartheta = 560^\circ\text{C}$) für sechs charakterisierte YSZ|Y₂O₃ Schichtproben zusammengefasst (s. Abb. 4.29). Die graphische Darstellung zeigt die Probenleitfähigkeit in Abhängigkeit der reziproken, mittleren Schichtdicken. Diese liegen im Falle der ausgewählten Multischichten im Bereich von $\bar{d}_{\text{ysz}} = 260 \text{ nm}$ ($n_{\text{d,ysz}} = 1$) bis $\bar{d}_{\text{ysz}} = 21 \text{ nm}$ ($n_{\text{d,ysz}} = 20$). Während die Dicke der einzelnen YSZ-Schichtphase von etwa 240 nm ($1 \times \text{YSZ} | 1(2) \times \text{Y}_2\text{O}_3$)⁴⁴ auf 21 nm ($20 \times \text{YSZ} | 20(21) \times \text{Y}_2\text{O}_3$)⁴⁴ sinkt, steigt die Gesamtleitfähigkeit der charakterisierten Multischichten von $\sigma_{\text{tot}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ auf $\sigma_{\text{tot}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ an ($\vartheta = 550^\circ\text{C}$). Dieses entspricht etwa 0,1 Größenordnungen (bzw. einem Faktor von 1,3). Das beobachtete Leitfähigkeitsverhalten bestätigt für das Schichtsystem YSZ|Y₂O₃ die erwartete lineare Abhängigkeit (s. hierzu Abb. 2.12) der Probenleitfähigkeit σ_{tot} von der reziproken Schichtdicke $1/\bar{d}_{\text{ysz}}$ der individuellen Einzellagen (bzw. der Phasengrenzdicke). Hierbei entspricht der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate (σ_{tot}) bzw. die Volumenleitfähigkeit $\sigma_{\text{vol}} = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$.

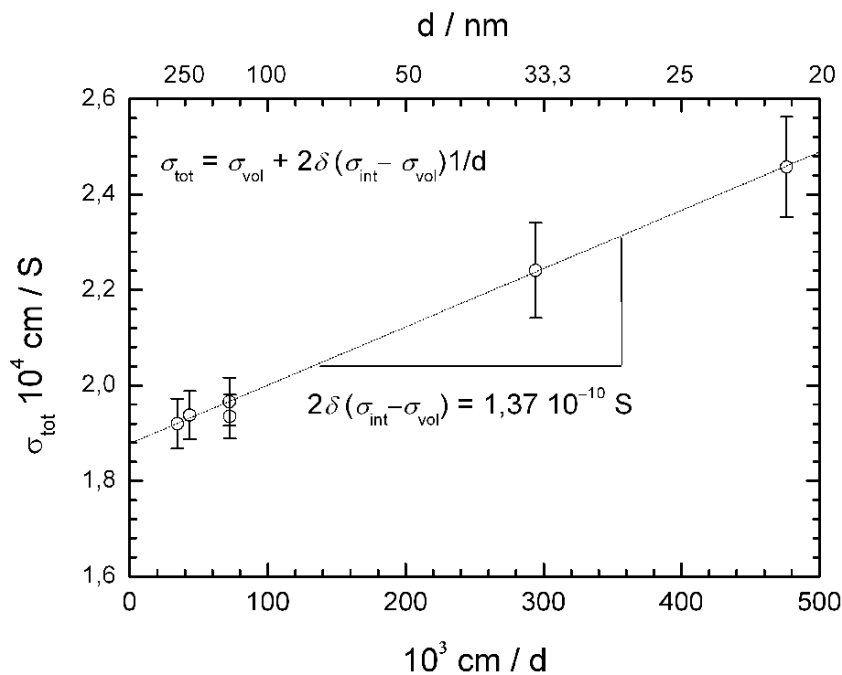


Abb. 4.29: Leitfähigkeitsdaten einer Messreihe von sechs ausgewählten Proben mit unterschiedlicher Phasengrenzdicke.

⁴⁴zusätzliche 0. YSZ-Lage (+1), d.h. $n \times \text{YSZ} \equiv (n+1) \times \text{Y}_2\text{O}_3$ (Substrat|Y₂O₃|YSZ|Y₂O₃| usw.) zur Symmetrierhaltung

Dieser Wert korrespondiert zur *bulk*-Leitfähigkeit der YSZ-Schichtphasen für $\lim_{\bar{d} \rightarrow \infty} \frac{1}{\bar{d}} = 0$ und liegt etwa eine Größenordnung unter der YSZ-Volumenleitfähigkeit σ_{vol} ($\text{ZrO}_2 + 9,5 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$), die für eine Temperatur von $\vartheta = 560^\circ\text{C}$ aufgrund von Literaturdaten [Filal(1995)] für die Leitfähigkeit der YSZ-*bulk*-Phase zu erwarten war und durch blockierende Korngrenzen innerhalb der YSZ-Schichten erklärt werden kann.

Als Funktion der reziproken Schichtdicken (s. hierzu Abb. 2.12) macht die geringe Änderung der Probenleitwerte (σ_{tot}) eine Aussage über das quantitative Verhältnis beider Leitungspfade durch das YSZ; durch den die YSZ-*bulk*-Phase bzw. durch die YSZ-Phasenrandschichten. Hieraus lässt sich schließen, dass bei 560°C die Leitfähigkeit σ_{int} nahe der YSZ| Y_2O_3 -Grenzflächen die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} der YSZ-Phasen um weniger als eine Größenordnung übersteigt. Damit ist es nicht möglich mit Hilfe des Terms $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$ einen genäherten σ_{int} -Wert für die spezifische Leitfähigkeit des YSZ anzugeben. Hierzu ist die Voraussetzung von $\sigma_{\text{int}} \gg \sigma_{\text{vol}}$ notwendig, die mit dem o. a. $\sigma_{\text{int}}/\sigma_{\text{vol}}$ Verhältnis nicht erfüllt ist ($\sigma_{\text{int}} \not\gg \sigma_{\text{vol}}$).

4.2.2.4 Abschätzung für σ_{int}

Die Steigung des Graphen $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{tot}}(1/\bar{d}_{\text{ysz}})$ (s. Abb. 2.12) entspricht gemäß theoretischer Betrachtung dem Term $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}})$. Im vorliegenden Fall darf σ_{vol} bei der Berechnung nicht vernachlässigt werden ($\sigma_{\text{int}} \not\ll \sigma_{\text{vol}}$). In diesem Zusammenhang ist es lediglich möglich einen relativen Grenzflächenleitwert für die YSZ-Schichtphasen anzugeben. Mit Bezug auf die Volumenleitfähigkeit der YSZ-*bulk*-Phase und σ_{vol} beträgt dieser Wert $\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) = 6,8 \cdot 10^{-11} \text{ S}$. Mit der geringen Änderung von σ_{tot} bei ansteigender Phasengrenzdicke im Rahmen der seriellen, elektrischen Probencharakterisierung lässt sich abschätzen, dass σ_{int} die Volumenleitfähigkeit σ_{vol} um weniger als eine Größenordnung übersteigt.

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} &= \sigma_{\text{vol}} + 2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) \cdot \frac{1}{\bar{d}_{\text{ysz}}} \\ &= \sigma_{\text{vol}} + 1,37 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \frac{1}{\bar{d}_{\text{ysz}}} \\ \Rightarrow \delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) &= 6,8 \cdot 10^{-11} \text{ S} \end{aligned}$$

4.3 Aktivierungsenergie und ionischer Transport

4.3.1 Massetransport in CSZ|Al₂O₃-Schichtproben

4.3.1.1 Mittlere Aktivierungsenergie für sämtliche Leitungspfade

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Oxidionentransport erfolgte mittels DC- und AC-Technik durch Leitfähigkeitsmessungen in einen Temperaturbereich von $350^{\circ}\text{C} \leq \vartheta \leq 700^{\circ}\text{C}$. Anhand einer Arrhenius-Auftragung $\ln(\sigma_{\text{tot}} \cdot T) = -E_{a,\text{tot}}/R \cdot T^{-1}$ wurde die Aktivierungsenergie $E_{a,\text{tot}}$ für den Massetransport der Sauerstoffionen aus der Steigung des Funktionsgraphen $\Delta \ln(\sigma_{\text{tot}} T) / \Delta T = E_{a,\text{tot}}/R$ ermittelt, wobei R die universelle Gaskonstante repräsentiert.

Abb. 4.30 zeigt hierzu exemplarisch die graphische Auswertung für eine Probe mit jeweils fünf Ionenleiter/Isolator-Schichtphasen auf der Grundlage von Impedanzdaten. Anhand dieses Datensatzes (Messtemperaturen: $370^{\circ}\text{C} \leq \vartheta \leq 625^{\circ}\text{C}$) ergibt die lineare Regression für die Aktivierung des Massetransports einen Wert von $E_{a,\text{tot}} = 0,95$ eV.

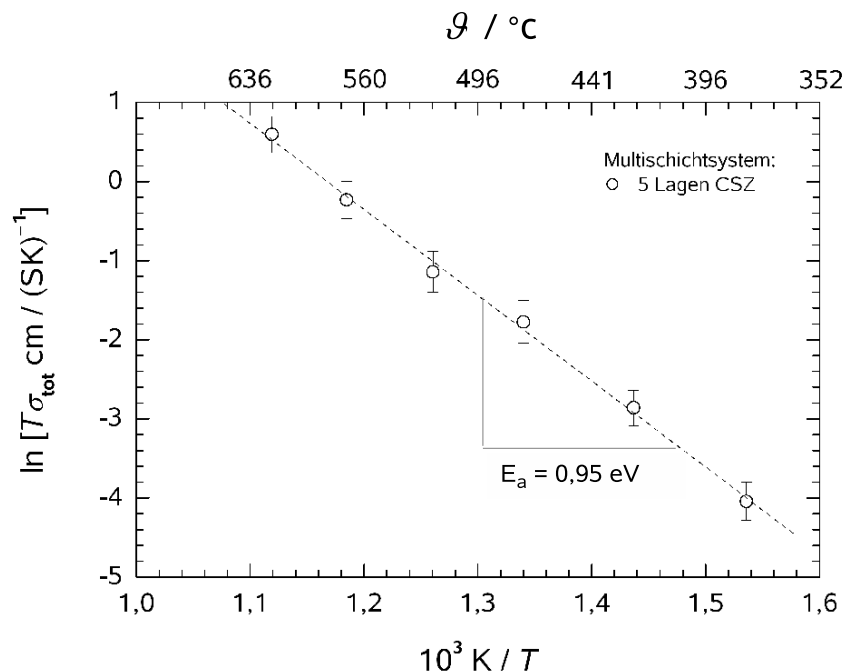


Abb. 4.30: E_a -Bestimmung für den O^{2-} -Transport in einem $5 \times \text{YSZ} | 5 \times \text{Y}_2\text{O}_3$ System auf der Grundlage von AC-Daten (s. hierzu auch Abb. 4.25).

Tab. 4.3: Aktivierungsenergien für den O^{2-} -Massetransport

Schichtdicken $\bar{d}_{\text{CSZ}}/\text{nm}$	CSZ-Lagen Anzahl, n_{CSZ}	E_a (M 1/2) ^a		E_a (gemittelt)	
		$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	eV	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	eV
780	1	155	1,60	142	1,47
		129	1,34		
160	3	98,2	1,02	107	1,11
		116	1,20		
51	5	87,8	0,91	92,8	0,96
		97,7	1,01		

^aunabhängige, einzelne Messungen

In gleicher Weise sind in Abb. 4.31 die Leitfähigkeitsdaten aus den temperaturabhängigen DC-Messungen für drei ausgesuchte Schichtproben in Form einer Übersicht dargestellt. Für die elektrisch charakterisierten Multischichtenaussagen mit einer Anzahl von $n_{\text{CSZ}} = 1$, $n_{\text{CSZ}} = 3$ und $n_{\text{CSZ}} = 5$ ionenleitenden Schichtphasen sinken die Aktivierungsenergien $E_{a,\text{tot}}$ für den O^{2-} -Transport in den Schichtproben mit abnehmender Schichtdicke. Während diese von $\bar{d}_{\text{CSZ}} = 780\text{nm}$ über $\bar{d}_{\text{CSZ}} = 160\text{nm}$ auf $\bar{d}_{\text{CSZ}} = 51\text{nm}$ abnimmt, steigt simultan die Dichte der inneren Phasengrenzen in den Proben kontinuierlich an.

Zusätzlich zu der graphischen Arrhenius-Zusammenstellung (s. Abb. 4.31) sind die numerischen DC-Daten bezüglich $E_{a,\text{tot}}$ in Tab. 4.3 für die drei o. a. Schichtproben gegenübergestellt. Hierbei repräsentieren die $E_{a,\text{tot}}$ -Werte individuelle Aktivierungsenergien für die betreffende Multischichtprobe, wobei die korrespondierende Potentialschwelle eine über sämtliche Leitungspfade gemittelte Größe darstellt. Diese verlaufen in den CSZ-Schichten durch die Volumenphasen und die Phasengrenzen zum Al_2O_3 , so dass die betreffenden Einzelbeiträge von $E_{a,\text{vol}}$ und $E_{a,\text{int}}$ in Kombination die gemessene spezifische Gesamtleitfähigkeit bzw. die Gesamtaktivierungsenergie für den Ionentransport $E_{a,\text{tot}}$ ergeben. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass für die beiden Leitungspfade qualitative wie quantitative Unterschiede bestehen ($\sigma_{\text{int}} \gg \sigma_{\text{vol}}$, s. hierzu Kap. 4.2.1.3-4.2.1.4).

Eine detaillierte Aussage über $E_{a,\text{int}}$ ist erst mit Hilfe eines spezielleren Ansatzes und der hiermit verbundenen, weiteren Auswertung möglich. Dieses ist im Folgenden unter Kap. 4.3.1.2 ausführlicher beschrieben.

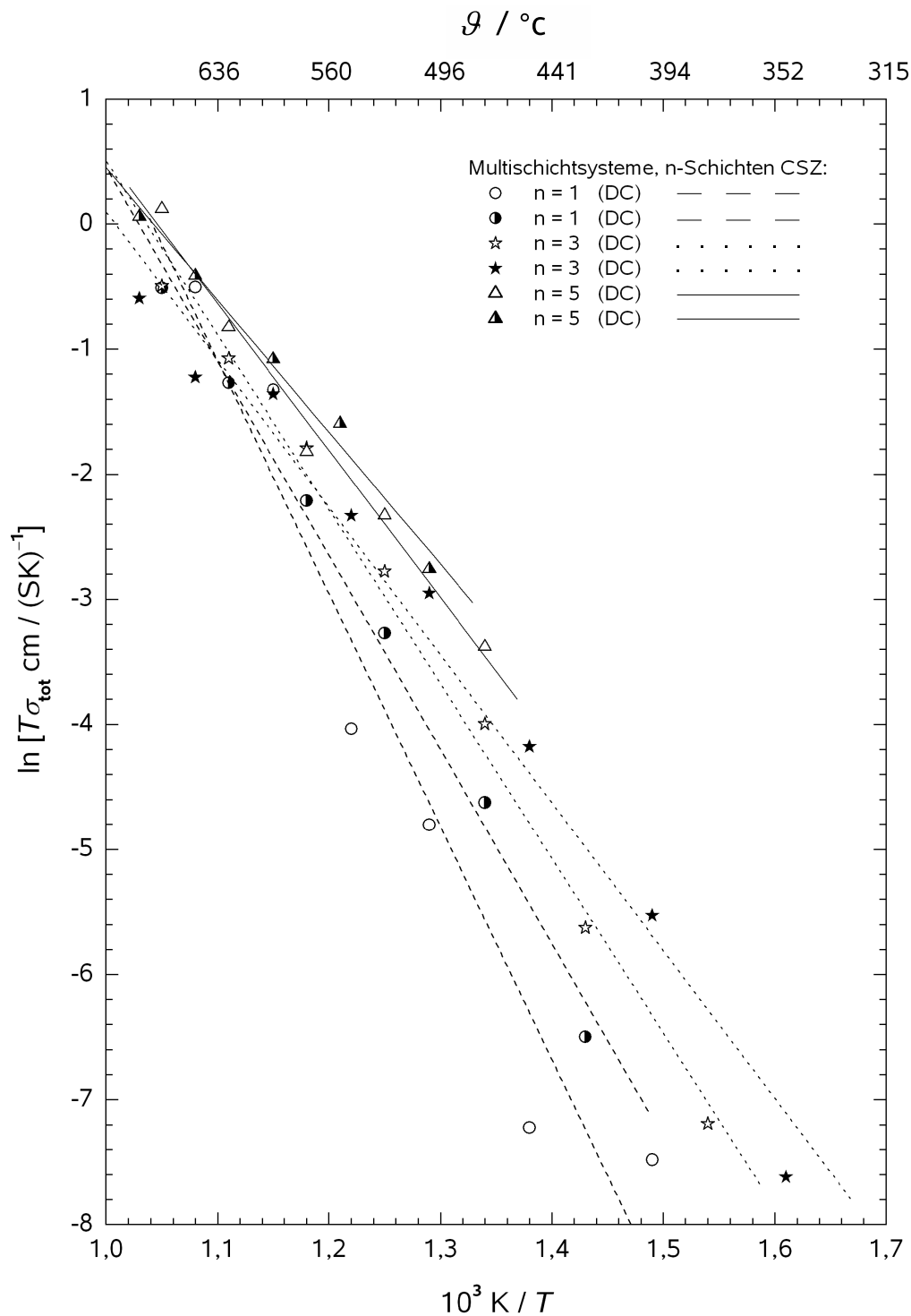


Abb. 4.31: Arrhenius-Auftragung, Übersicht zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für den O^{2-} -Iontentransport in CSZ| Al_2O_3 -Schichtproben anhand temperaturabhängiger Leitfähigkeitsdaten.

4.3.1.2 Aktivierungsenergie für den O^{2-} -Transport in Randschichten

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a für den Oxidionentransport in den präparierten CSZ|Al₂O₃-Multischichten erfolgte durch eine übliche graphische Auswertung nach Arrhenius. Hierzu werden die als Messgröße unmittelbar zugänglichen Probenleitwerte in Bezug auf die betreffende Multischichtgeometrie normiert und die resultierenden Probenleitfähigkeiten als Funktion der reziproken Messtemperatur dargestellt. Auf der Grundlage der gemessenen Leitwerte erlaubt die Auswertung jedoch nur eine Aussage über die mittlere Aktivierungsenergie $E_{a,tot}$, so dass die einzelnen Beiträgen von $E_{a,vol}$ und $E_{a,int}$ nicht näher charakterisiert werden. Hierzu ist es notwendig die Steigungen der Graphen $\sigma_{tot} = f(1/\bar{d}_{csz})$ der jeweiligen Messreihen für $\Delta T = 0$ durch eine weitere Auftragung in Abhängigkeit der Temperatur darzustellen – $T\delta\sigma_{tot} = f(T)$ (s. hierzu Abb. 4.32).

Nach den theoretischen Überlegungen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Probenleitfähigkeit und der reziproken, mittleren Lagendicke der oxidischen Multischichten (s. Gl. 2.35 u. Abb. 2.12). Demnach entspricht die Steigung der einzelnen Graphen $\sigma_{tot} = f(1/\bar{d}_{csz})$ für eine bestimmte Messtemperatur dem Term $2\delta(\sigma_{int} - \sigma_{vol})$ bzw. $2\delta\sigma_{int}$ unter Berücksichtigung der Relation $\sigma_{int} \gg \sigma_{vol}$.

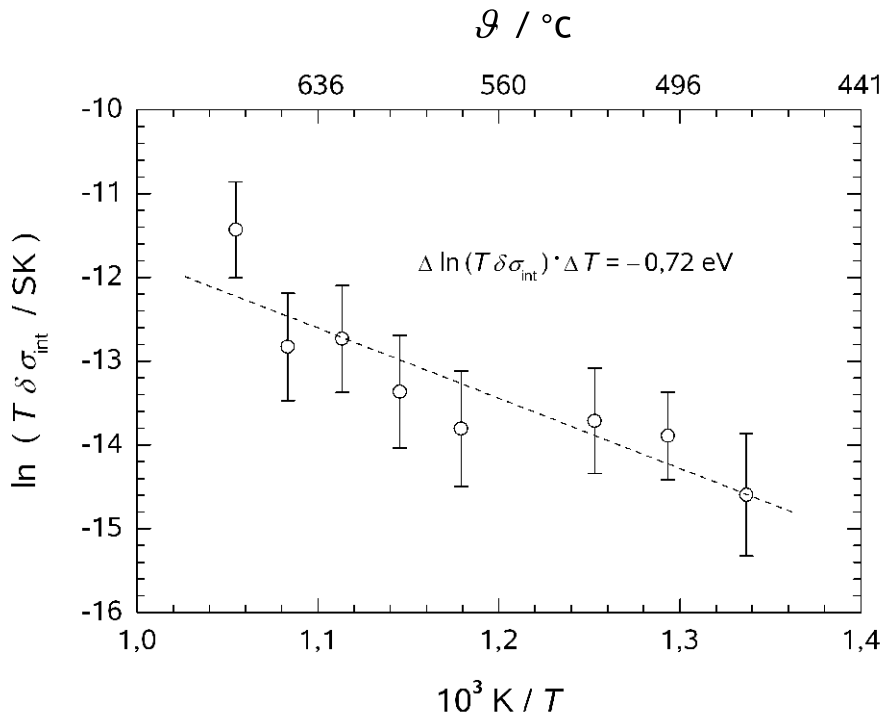


Abb. 4.32: Ermittlung der Aktivierungsenergie für den O^{2-} -Massetransport im Grenzflächenbereich CSZ|Al₂O₃ mittels $2\delta\sigma_{int} = f(T)$.

Für die Leitfähigkeitsbeiträge von Grenzflächen- und Volumenleitfähigkeit der CSZ-Schichtphasen wurde hinsichtlich die untersuchten CSZ|Al₂O₃-Schichtsysteme ein Verhältnis von $\sigma_{\text{int}} \gg \sigma_{\text{vol}}$ beobachtet (s. hierzu Kap. 4.2.1.1). Somit kann $\delta\sigma_{\text{int}}$ aus der zuvor ermittelten Werten für $2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) \approx 2\delta\sigma_{\text{int}}$ genähert werden. Hiermit resultiert aus der Steigung des Funktionsgraphen für $\delta\sigma_{\text{int}}$ in Abhängigkeit von T ein Wert für die Aktivierungsenergie des ionischen Transports im reinen Grenzflächenbereich von $E_{\text{a,int}} = (69,5 \pm 10) \text{ kJ/mol} \cong 0,72 \text{ eV}$.

Verglichen zu der Volumenleitfähigkeit der CSZ-*bulk*-Phase wird für die Grenzflächenleitfähigkeit ein deutlich geringerer Wert beobachtet. Dieses kann durch eine aufgelockertes Kristallgitter der stark gestörten Übergangsregion zwischen den CSZ- und Al₂O₃-Schichtphasen erklärt werden. Im Übergangsbereich der beiden individuellen Gitter sollten somit strukturbedingt geringere interatomare Wechselwirkung vorliegen, die den Massetransport der Oxidionen in geringerem Maße behindern als in der strukturell ungestörten CSZ-Volumenphase.

4.3.2 Aktivierung für das YSZ|Y₂O₃-Schichtsystem

Die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der Multischichten wurde für fünf selektierte Proben als Funktion der Temperatur über einen größeren Temperaturbereich zwischen $350 \text{ °C} \leq \vartheta \leq 750 \text{ °C}$ gemessen. Hierzu zeigt Abb. 4.33 eine graphische Übersicht in Form einer Arrhenius-Auftragung. Anhand der Steigungen des Funktionsgraphen ergeben sich für den Ionentransport mit geringeren Schichtdicken \bar{d}_{ysz} bzw. gleichzeitig ansteigender Zahl der Grenzflächen (wie auch Schichtphasen) kleinere Werte in Bezug auf die mittlere Aktivierungsenergie $E_{\text{a,tot}}$ für den Ionentransport entlang sämtlicher, möglicher Leitungspfade. Für einen direkten numerischen Vergleich der ermittelten $E_{\text{a,tot}}$ -Werte der elektrisch charakterisierten YSZ|Y₂O₃-Schichtproben mit unterschiedlicher mittlerer Einzelschichtdicke \bar{d}_{ysz} sind die ermittelten $E_{\text{a,tot}}$ -Daten ebenfalls tabellarisch in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Gegenüber dem CSZ|Al₂O₃-System ist mit dem Verhältnis von Grenzflächen- zu Volumenleitfähigkeit ($\sigma_{\text{int}} \not\gg \sigma_{\text{vol}} \wedge \sigma_{\text{int}} \approx \sigma_{\text{vol}}$) eine entsprechende Auswertung und detaillierte Aussage über die Leitfähigkeit in den Randschichten für die untersuchten YSZ|Y₂O₃-Schichtproben nicht möglich. Im Hinblick auf die elektrisch charakterisierten YSZ|Y₂O₃-Multischichten lässt sich anhand der ermittelten $E_{\text{a,tot}}$ für die Schichtprobe mit dem geringsten „*bulk*-Charakter“ [20×YSZ|20(21)×Y₂O₃, $E_{\text{a,tot}}=0,99 \text{ eV}$] abschätzen, dass der Wert für den Sauerstoffionen-Transport in den Randschichten lediglich geringfügig unterhalb der CSZ-Volumenleitfähigkeit liegt. Hierbei ist eine Differenz von maximal $\Delta E_{\text{a,tot}} \approx 0,15 \text{ eV}$ zu erwarten.

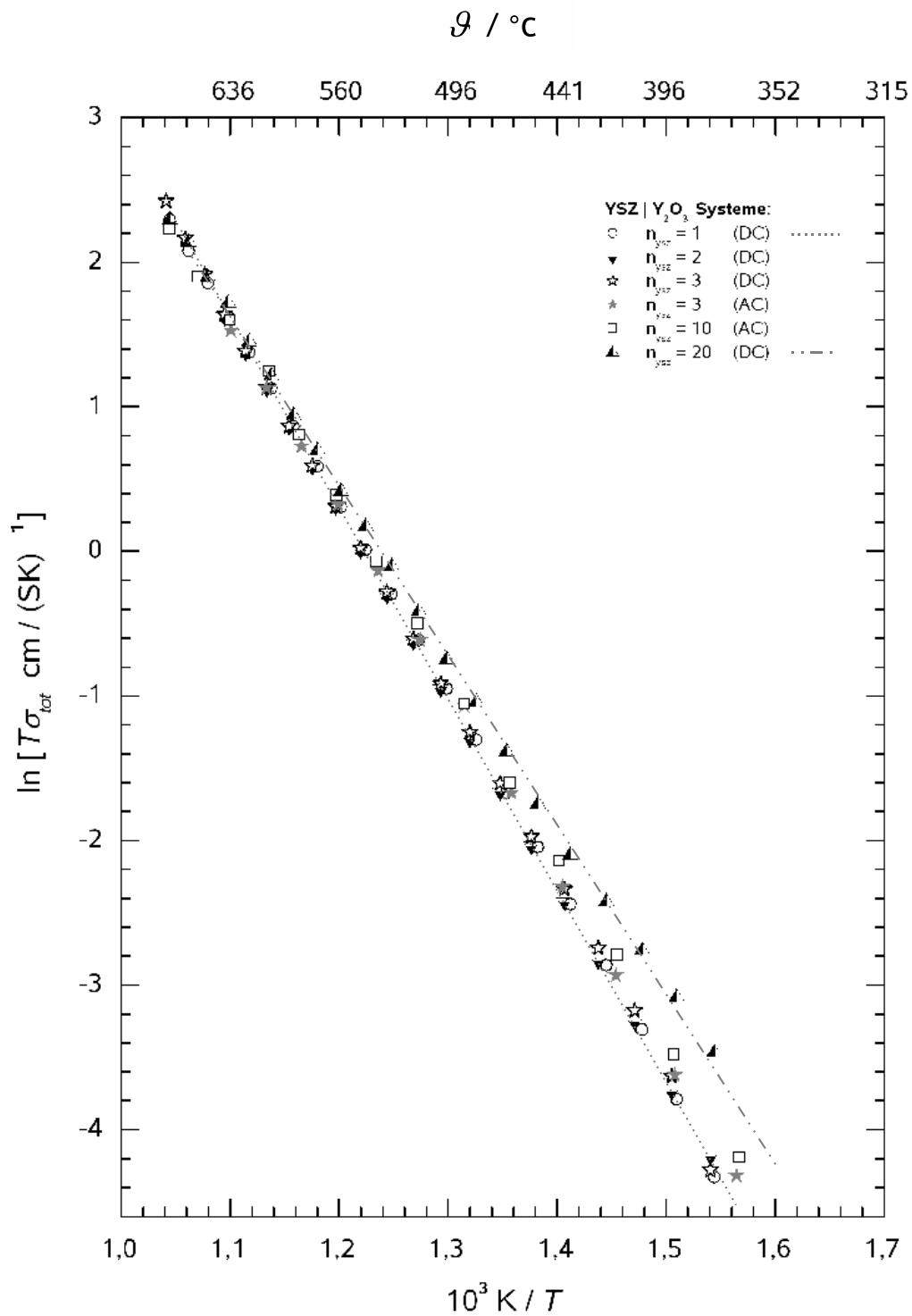


Abb. 4.33: Probenleitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für das YSZ|Y₂O₃-Schichtsystem – Bestimmung der Aktivierungsenergie für den O²⁻-Massetransport mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung.

Tab. 4.4: Aktivierungsenergien für den O^{2-} -Massetransport

Schichtdicke $\bar{d}_{\text{YSZ}}/\text{nm}$	YSZ-Lagen n_{YSZ}	Aktivierungsenergie		Anmerkungen
		$E_a/\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	E_a/eV	
526	1	109,0	1,13	$\sim \text{bulk}^a$
260	2	108,1	1,12	
170	3	107,1	1,11	gemittelt aus (1/2)
		107,1	1,11	(1) DC-Messung
		106,1	1,10	(2) AC-Messung
50	10	101,3	1,05	
9	20	95,5	0,99	\sim Randschicht ^a

^ain Bezug auf den „Charakter“ der Schichtproben

Verglichen zu dem CSZ|Al₂O₃-Schichtsystem ist die geringere Änderung in Bezug auf die Aktivierungsenergie des Massetransports auf dem Hintergrund der wesentlich geordneteren Übergangsregion zwischen den Gittern der YSZ- bzw. Y₂O₃-Schichtphasen zu verstehen. In Anbetracht der Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung der Multischichten, wie auch der geringen Fehlpassung⁹ ist eine dilatative Verzerrung des YSZ-Gitters im Bereich der YSZ(111)|Y₂O₃(111)-Grenzflächen sowie Versetzungen zum Ausgleich der effektiven Fehlpassung als Ursache der beobachteten sinkenden $E_{a,\text{tot}}$ -Probenwerte mit abnehmender Schichtdicke \bar{d}_{ysz} denkbar.

⁹Für die theoretische Betrachtung der Netzebenenabstände in Schichtfolge der dichtest-gepackten Oxidionen ergibt sich für die YSZ(111)|Y₂O₃(111)-Grenzfläche eine effektive Fehlpassung von $f = +0,035$ (s. Kap. 5.2.1). Im Vergleich berechnet sich für die CSZ(111)|Al₂O₃(001)-Phasengrenze ein Wert von $f = -0,218$ (s. hierzu Kap. 5.1.5.2).

5 Diskussion

5.1 Das CSZ|Al₂O₃–Multischichtsystem

5.1.1 Mikrostruktur der CSZ|Al₂O₃–Multischichten

Die strukturelle Charakterisierung der CSZ|Al₂O₃–Multischichten (s. hierzu Kap. 4.1.4.1) mittels XRD und TEM/HRTEM zeigte in direktem Anschluss an die Präparation eine unterschiedliche Kristallinität der beiden Schichtmaterialien. Während sämtliche ionenleitenden CSZ–Schichten durchweg kristallin abgeschieden werden und dabei eine kolumnare Struktur besitzen, führt die Materialdeposition des Aluminium(III)–oxids in den methodentechnischen Grenzen der PLD–Prozessparameter zur Abscheidung von weitestgehend amorphen Al₂O₃–Isolatorschichten. In Folge wurde das Rekristallisieren der amorphen Phasenteile durch ein längeres, thermisches Auslagern der Proben an Luft (ca. 100 h, $\vartheta = 800$ °C) erzielt. Alle TEM–Aufnahmen der hiernach untersuchten Multischichten zeigen vollständig kristalline Al₂O₃–Phasen, die eine ebenfalls kolumnare Struktur, jedoch im direkten Vergleich zu den CSZ–Schichten größere Korndurchmesser aufweisen ($\varnothing_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 40$ nm / $\varnothing_{\text{CSZ}} = 20$ nm).

Im Hinblick auf die Kristallinität der Al₂O₃–Multischichtphasen liefern auch alternative Techniken zur Dünnschichtpräparation ähnliche Ergebnisse. So lassen sich mit dem PVD–Verfahren dünne Filme aus amorphem oder teilkristallinem Aluminium(III)–oxid [Thornton/Chin(1977), Goranchev(1980)] aufdampfen. Nach Rekristallisation weisen diese in Übereinstimmung mit den CSZ|Al₂O₃–Multischichten der PLD–Präparation ein ebenfalls säulenartiges Al₂O₃–Gefüge [Candeta(1984)] auf, welches keine erkennbare Veränderung durch Temperaturwechsel erfährt. Weiterhin wird auch für die Dünnschichtpräparation mittels CVD über das Abscheiden ähnlicher, nichtstöchiometrischer Al₂O₃–Filme berichtet [Dhanavantria(1985)].

Auf der Grundlage der SAED–Untersuchungen besteht keine Orientierungsbeziehung zwischen den kolumnaren Schichten wie auch dem Substrat, was auf die stark abweichenden Gittersymmetrien der Schichtmaterialien (s. Tab. 5.1) zurückzuführen ist. Mit der vorgegebenen Orientierung der Substratoberfläche (Indizierung 2243) bestehen mit dem aufwachsenden CSZ der ersten Lage keine einfachen kommensurablen Netzebenenabstände.

Tab. 5.1: Kristallographischer Vergleich der Multischichtphasen

Phase	System	Raumgruppe	Gitterparameter	Bauprinzip
CSZ ^a	kubisch	Fm $\bar{3}$ m	$a_0 = 5,115 \text{ \AA}$	<i>ccp</i> (M ^{X+})
α -Al ₂ O ₃ ^b	hexagonal (trigonal)	R $\bar{3}$ c	$a_0 = b_0 = 4,754 \text{ \AA}$ $c_0 = 12,990 \text{ \AA}$	<i>hcp</i> (O ²⁻)

^a ZrO₂ + 8,8 mol% CaO [Schuster(1986)]
^b [Ishimata(1980)]

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der SAED–Untersuchungen, zeigt auch die detaillierte Probencharakterisierung mittels HRTEM in Schichtfolge weder für die erste noch für die darauf folgenden CSZ|Al₂O₃–Grenzflächen einen durchgehenden Übergang von Gitterebenen. Die wahrscheinlich inkohärenten CSZ|Al₂O₃–Phasengrenzen lassen sich anhand der stark abweichenden Gittersymmetrien erklären. Gegenüber dem CSZ mit kubischer CaF₂–Struktur und einer dichtesten Packung der Kationen (*ccp*), kristallisiert das α -Al₂O₃ mit trigonaler Korundstruktur und einer dichtesten Packung der O²⁻–Ionen (*hcp*) (s. hierzu Kap. 5.1.5.2).

Die einzelnen, säulenartigen Körner der kristallinen CSZ– sowie Al₂O₃–Lagen erstrecken sich über die gesamten, jeweiligen Einzelschichtdicken. Damit treten parallel zu den CSZ|Al₂O₃–Phasengrenzen keine zusätzlichen inneren Grenzflächen in Form von Korngrenzen auf. Für die elektrische Charakterisierung der Proben ist dieses von besonderer Bedeutung. Zusätzliche Korngrenzen innerhalb der individuellen CSZ–Lagen (\parallel CSZ|Al₂O₃–Grenzflächen) können schnelle Leitungspfade für den Ionentransport darstellen und somit Einfluss auf die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen nehmen. Im Hinblick auf die Systematik der Untersuchungen ist für diesen Fall eine eindeutige Aussage über den quantitativen Einfluss der CSZ|Al₂O₃–Phasengrenzen (bzw. entsprechender Grenzflächenstrukturen) auf den atomaren Transport schwierig.

Während Korngrenzen innerhalb der CSZ–Schichten und \parallel CSZ|Al₂O₃ Grenzflächen zu einer Leitfähigkeitserhöhung führen können, erniedrigen Korngrenzen \perp zu den Phasengrenzen im Falle eines *blocking effects* [Kleitz(1981), Kleitz(1995), Muccillo(1995)] die Leitwerte der Schichtproben. In Anbetracht der Messergebnisse bzw. Auswertung der elektrischen Probencharakterisierung und der Näherung für σ_{vol} , die keine signifikante Abweichung¹ zu den entsprechenden Literaturdaten aufzeigt, nehmen die CSZ–Korngrenzen keinen merklichen Einfluss auf die Leitfähigkeitsdaten wie auch die Systematik der elektrischen Probencharakterisierung.

¹im Vergleich der Literaturdaten für die CSZ–Volumenleitfähigkeit mit der gemessenen $\sigma_{\text{tot}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ für eine Schichtprobe mit $1 \times \text{CSZ} | 1 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ Phasengrenzen

Weiterhin wurde anhand der strukturellen Charakterisierung der Multischichtproben herausgearbeitet, dass nach der Kristallisation bzw. Rekristallisation des Aluminium(III)-oxids Kavitäten im Bereich der Phasengrenzen auftreten. Diese *voids* reihen sich an den Al₂O₃-Phasenrändern parallel der CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen kettenartig aneinander und sind dabei teilweise miteinander verbunden. Ob die beobachteten Kavitäten durch den Kristallisationsprozess und die hiermit verbundenen Volumenkontraktion gebildet werden, oder aber aufgrund der starken Fehlpassung das Resultat einer Gitterrelaxation an der CSZ|Al₂O₃-Grenzfläche darstellen, kann letztendlich nicht eindeutig geklärt werden.

In Anbetracht der detaillierteren, elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen sämtliche TEM/HRTEM-Aufnahmen nach der Rekristallisation der CSZ|Al₂O₃-Multischichtproben jedoch keine *voids* im Bereich der CSZ-Phasenränder. Demnach ist eine Volumenkontraktion als Ursache der Kavitätenbildung naheliegender, da diese *voids* eher systematisch bzw. nur auf Seiten der Al₂O₃-Phasengrenzbereiche auftreten, wobei die CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen als Keimbildner für die Al₂O₃-Rekristallisation fungieren. Darüber hinaus wurde im Zusammenhang mit der Temperaturbehandlung röntgenamorpher Al₂O₃-Filme bereits über schrumpfende Schichtdicken und gleichzeitig zunehmende Schichtporosität berichtet [Boch(1981)].

5.1.2 Schnelle Leitungspfade im Schichtsystem CSZ|Al₂O₃

Nach zuvor stetig sinkenden Leitwerten ($\Delta T = 0$) zeigten konstante Probenwiderstände bei ersten elektrischen Messungen den Abschluss der Rekristallisation für beide Schichtphasen an. Erst hiernach wurden die betreffenden Leitfähigkeitsdaten in die Auswertung übernommen. Mit der Reproduzierbarkeit der σ_{tot} -Werte ist eine weitere Änderung² der Mikrostruktur der Multischichtproben zu vernachlässigen, womit der Leitfähigkeitsbeitrag für den Oxidionentransport in den Korngrenzen als konstant angesehen werden kann. Demnach ist für beide Schichtphasen eine weitere Änderung der Korngrenzdichte ϱ_{gb}^* auszuschließen. Letztere ergibt sich gemäß Gl. 5.1 mit der Zahl der Korngrenzen n_{gb} , der Länge³ l und dem Querschnitt (bzw. der Fläche A) einer Multischichtprobe A_{tot} .

$$\varrho_{\text{gb}}^* = \frac{n_{\text{gb}}}{A_{\text{tot}} \cdot l} \quad (5.1)$$

Für die Systematik der Untersuchungen ist die nach Rekristallisation der Schichtmaterialien resultierende Korngrenzdichte² unbedeutend. Der hierzu korrespondierende Beitrag zu σ_{tot} ist bei der elektrischen Charakterisierung der CSZ|Al₂O₃-Systeme konstant und damit unabhängig von der mittleren Schichtdicke \bar{d} . Um dennoch einen möglichen Einfluss auf die Leitfähigkeitsdaten gänzlich ausschließen zu können, muss das theoretische Modell für die Behandlung des Massestransports in den CSZ|Al₂O₃-Multischichten erweitert werden. Unter Vernachlässigung der Al₂O₃-Lagen sind hierbei insgesamt drei potentielle Leitungspfade (\parallel CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen, s. Abb. 5.1) zu berücksichtigen.

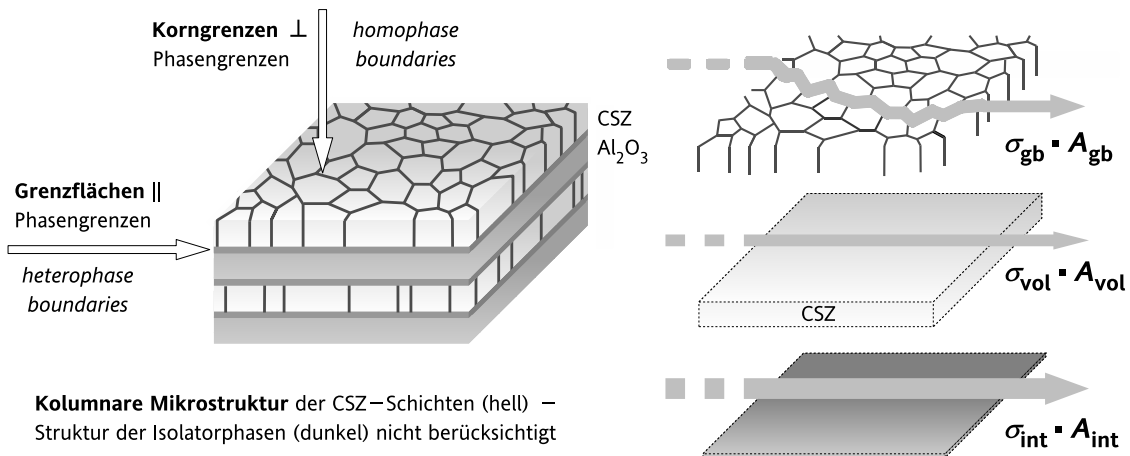


Abb. 5.1: Modell für den Massestransport entlang möglicher Leitungspfade eines Multischichtsystems (*homophase boundaries*), linke Teilabbildung nach [Korte(2008)].

²im Rahmen der Messtemperaturen

³ l entspricht für Leitfähigkeitsmessungen dem Elektrodenabstand.

Durch den Oxidionentransport entlang dieser einzelnen Pfade ergeben sich individuelle Leitfähigkeitsbeiträge, welche mit unterschiedlicher Wichtung die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} einer Schichtprobe bestimmen. Verlaufen zwei dieser Pfade (\parallel Phasengrenze) durch die Volumenphasen und Phasengränder der ionenleitenden CSZ-Schichten, so erfolgt der ionische Transport durch die betreffenden Flächenanteile am Gesamtquerschnitt A_{tot} der CSZ|Al₂O₃-Proben. Demzufolge lässt sich die effektive Fläche der ionenleitenden Phase durch den Ausdruck $A_{\text{eff}} = A_{\text{vol}} + A_{\text{int}}$ beschreiben. Die betreffenden Flächen der Volumenphase (Index : vol – *volume*) und des Phasengrenzbereichs (Index : int – *interface*) sind schematisch wie exemplarisch für den Volumenausschnitt einer Multischicht in Abb. 5.2 dargestellt.

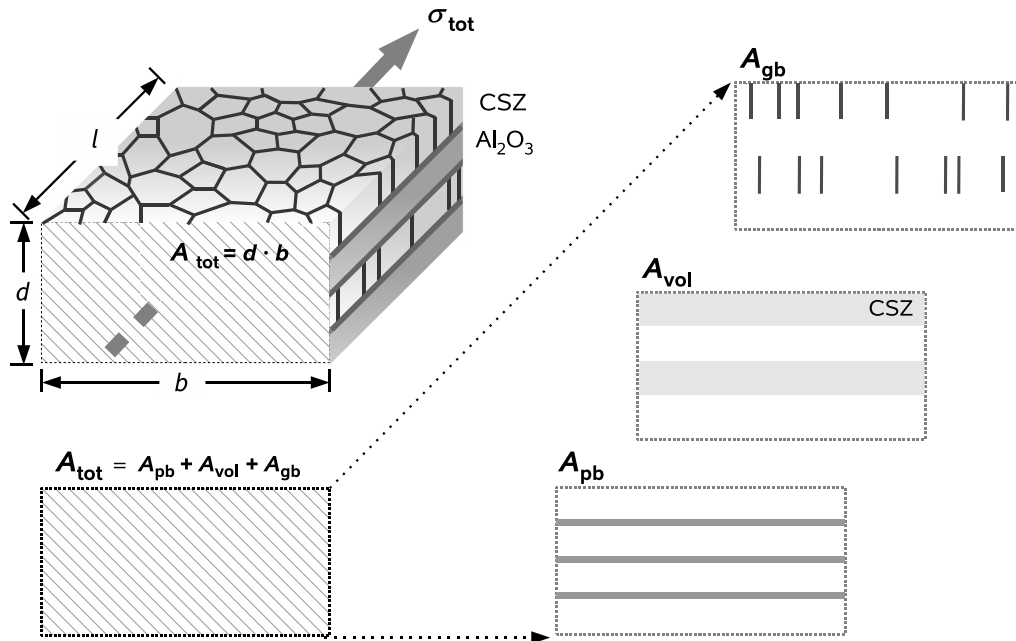


Abb. 5.2: Volumenausschnitt einer Multischichtprobe in exemplarischer wie schematischer Darstellung mit Zuordnung der individuellen Flächen (A) für den ionischen Transport entlang der drei dominierenden Leitungspfade.

Werden darüber hinaus die Korngrenzen als dritter, potentieller Leitungspfad berücksichtigt, so geht A_{gb} (Index : gb – *grain boundaries*) als zusätzlicher Summand in den Ausdruck für A_{eff} ein. Damit erfolgt der Ionentransport entlang sämtlicher Leitungspfade durch die effektive Fläche A'_{eff} (s. Gl. 5.2).

$$A'_{\text{eff}} = A_{\text{vol}} + A_{\text{int}} + A_{\text{gb}} \quad (5.2)$$

Unter Einbeziehung der Korngrenzdichte c_{gb} (s. hierzu Gl. 5.1) lassen sich die einzelnen Flächen mit Hilfe von Gl. 5.3-5.5 näher charakterisieren.

$$A_{\text{vol}} = n (\bar{d} - 2\delta) (1 - 2\delta' c_{\text{gb}}) b \quad (5.3)$$

$$A_{\text{int}} = n 2\delta (1 - \delta' c_{\text{gb}}) b \quad (5.4)$$

$$A_{\text{gb}} = n 2(\bar{d} - \delta) \delta' c_{\text{gb}} \quad (5.5)$$

Hierbei bezeichnet n die Anzahl der Einzelschichten eines Multischichtsystems mit der mittleren CSZ-Schichtdicke $\bar{d} = \bar{d}_{\text{csz}}$ sowie δ' die mittlere Dicke der CSZ-Korngrenzen. Durch Kombination von Gl. 5.3- 5.5 mit dem allgemeinen Ausdruck für σ_{tot} (s. hierzu Gl. 2.35, Kap. 2.3)⁴ wird die kolumnare Struktur der individuellen Schichten berücksichtigt. Der hieraus folgende, speziellere Ausdruck für σ'_{tot} (s. Gl. 5.6) erlaubt für das CSZ|Al₂O₃-System eine weiterführende, theoretische Betrachtung der Leitfähigkeit.

$$\begin{aligned} \sigma'_{\text{tot}} &= \sigma_{\text{vol}} + 2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) \frac{1}{\bar{d}} \\ &\quad + 2\delta' c_{\text{gb}}(\sigma_{\text{gb}} - \sigma_{\text{vol}}) \\ &\quad - 4\delta\delta' c_{\text{gb}} \left[\frac{1}{2}(\sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{gb}}) - \sigma_{\text{vol}} \right] \frac{1}{\bar{d}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Auf Grundlage dieser Beziehung lässt sich ein zusätzlicher Leitfähigkeitsbeitrag σ_{gb} durch den Massetransport in den korngrenznahen Bereichen der kolumnaren CSZ-Schichten sowie dessen Einfluss auf die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen abschätzen. Zwecks Anschaulichkeit sollen die drei Terme in Gl. 5.6 für die nachfolgend diskutierten Überlegungen im Einzelnen gemäß Tab. 5.2 bezeichnet werden.

Tab. 5.2: Bezeichnung der einzelnen Terme

Ausdruck in Gleichung 5.6	Term
$2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) \frac{1}{\bar{d}}$	A
$2\delta' c_{\text{gb}}(\sigma_{\text{gb}} - \sigma_{\text{vol}})$	B
$4\delta\delta' c_{\text{gb}} \left[\frac{1}{2}(\sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{gb}}) - \sigma_{\text{vol}} \right] \frac{1}{\bar{d}}$	C

Gegenüber dem einfachen Modell für den ionischen Transport in den CSZ|Al₂O₃-Multischichten (σ_{tot}) treten bei der erweiterten, theoretischen Betrachtung (σ'_{tot}) mit Rücksicht auf die kolumnare Struktur der einzelnen CSZ-Lagen bzw. der CSZ-Korngrenzen zwei zusätzliche Terme auf.

⁴ $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{vol}} + 2\delta(\sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}) \frac{1}{\bar{d}}$

Der erste dieser Terme (B) bezieht sich auf den Massetransport durch die Korngrenzen im „Inneren“ der CSZ–Schichten und ist nicht von der mittleren CSZ–Schichtdicke bzw. von $1/\bar{d}_{\text{CSZ}}$ abhängig. Bei der Auftragung von σ'_{tot} als Funktion von $1/\bar{d}_{\text{CSZ}}$ wird der Ordinatenschnittpunkt durch die Leitfähigkeitsdifferenz $\Delta\sigma = \sigma_{\text{int}} - \sigma_{\text{vol}}$ bestimmt. Mit Berücksichtigung der Relation $\sigma_{\text{int}} \gg \sigma_{\text{vol}}$ folgen somit lediglich geringere Fehler für die Näherung der CSZ–Volumenleitfähigkeit durch Interpolation bzw. Grenzwertbildung nach $\sigma_{\text{vol}} \left(\lim_{d \rightarrow \infty} \sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{vol}} \right)$.

Der weitere Term C behandelt die Korngrenzen in Nähe der Isolatorphasen. Für diesen Ausdruck besteht wie im Falle von Term A ein funktionaler Zusammenhang zwischen der mittleren reziproken Schichtdicke der CSZ–Lagen und der Gesamtleitfähigkeit des CSZ|Al₂O₃–Schichtsystems. Dieses erlaubt den Leitfähigkeitsbeitrag von Term C unter Berücksichtigung der Korngrenz- und Randschichtdicken der CSZ–Schichten abzuschätzen.

Das optische Auflösen der CSZ|Al₂O₃–Grenzfläche erweist sich mittels HRTEM als schwierig (s. hierzu Kap. 4.1.4.1), so dass keine exakte strukturelle Charakterisierung möglich ist. Da sich der Übergangsbereich zwischen den Gitterstrukturen der alternierenden Multischichtphasen somit nicht deutlich abgrenzen lässt, müssen die betreffenden Randschicht–Dicken geschätzt werden. Hiernach liegen die Dicken δ bzw. δ' der CSZ–Phasengrenzen, die sich durch einen gesteigerten ionischen Transport gegenüber der CSZ–Volumenphase auszeichnen, in der Größenordnung von 1 nm. Dieses wird nach umsichtiger Schätzung ebenfalls für die Dicke der Korngrenzen angenommen, da die HRTEM–Aufnahmen keinen deutlichen Übergangsbereich zwischen den Spalten der CSZ–Schichten erkennen lassen. Für die Korngrenzdichte resultiert hiermit bei einem mittleren Durchmesser⁵ der „vertikalen“ CSZ–Körner von 20 nm ein Wert von etwa $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Zusammen mit den geschätzten Dicken für δ und δ' ist so eine Aussage über das quantitative Verhältnis möglich, in dem die Terme B und C (s. Gl. 5.6) Einfluss auf σ'_{tot} nehmen.

Im Vergleich zu Term A ist der negative Beitrag durch Term C aufgrund der geringeren Werte für $4\delta\delta'$ um zwei Größenordnungen kleiner. Da die hiermit verbundene Änderung der σ'_{tot} –Werte im Prozentbereich liegt, kann der Leitfähigkeitsbeitrag durch Term C ohne größeren Fehler vernachlässigt werden. Fällt Term C in Gl. 5.6 aus der Betrachtung und geht man ferner davon aus, dass die korrespondierenden Leitfähigkeitsbeiträge der Korn– und Phasengrenzen die CSZ–Volumenleitfähigkeit deutlich übersteigen, so vereinfacht sich der Ausdruck für σ_{vol} . Hiermit kann die Gesamtleitfähigkeit unter der Voraussetzung $\sigma_{\text{int}}, \sigma_{\text{gb}} \gg \sigma_{\text{vol}}$ mit Hilfe des Ausdrucks für σ'_{tot} in Gl. 5.7 genähert werden.

$$\sigma'_{\text{tot}} \approx \sigma_{\text{vol}} + 2\delta'c_{\text{gb}}\sigma_{\text{gb}} + 2\delta\sigma_{\text{int}} \frac{1}{\bar{d}} \quad (5.7)$$

⁵Es handelt sich exakt um die Spaltenbreite, die bei zweidimensionaler Bildprojektion ermittelt wurde.

5.1.3 Ionenleitfähigkeit der CSZ|Al₂O₃-Multischichten

Die elektrische Charakterisierung der Schichtproben (s. hierzu Kap. 4.2.1) erfolgte mittels DC- und AC-Technik, wobei die jeweils gemessenen Probenwiderstände nicht signifikant voneinander abweichen. Für eine Probe mit $5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ Phasengrenzen zeigt hierzu Abb. 5.3 exemplarisch den Vergleich der Leitfähigkeitsdaten beider Messtechniken. Mit Messtemperaturen von 380°C bis 690°C liegt die mittlere Abweichung der durch Gleich- und Wechselspannungsmessungen bestimmten Probenleitfähigkeit im Prozentbereich. Hiermit ist der Polarisationswiderstand der zu jeder Messungen erneut aufgebrauchten Ag-Elektroden in Relation zum Gesamtwiderstand der Proben gering. Da zusätzlich in der Nyquist-Darstellung der AC-Messdaten nur ein nahezu idealer Halbkreis auftritt (s. Kap. 4.2.1.2) und selbst im Niederfrequenzbereich sämtlicher Impedanzmessungen kein zweiter Halbkreis zu beobachten ist, kann der geringe Polarisationswiderstand der Messelektroden bei der elektrischen Charakterisierung des CSZ|Al₂O₃-Systems vernachlässigt werden. Hierbei ist das Auftreten von lediglich einem Halbkreis in den Impedanzspektren konsistent mit den Ergebnissen ähnlicher Untersuchungen an YSZ-Dünnschichten auf MgO-Substraten [Kosacki(2005), Karthikeyan(2006)] und kann vorab durch die Dünnschichtgeometrie der CSZ|Al₂O₃-Multischichten erklärt werden.

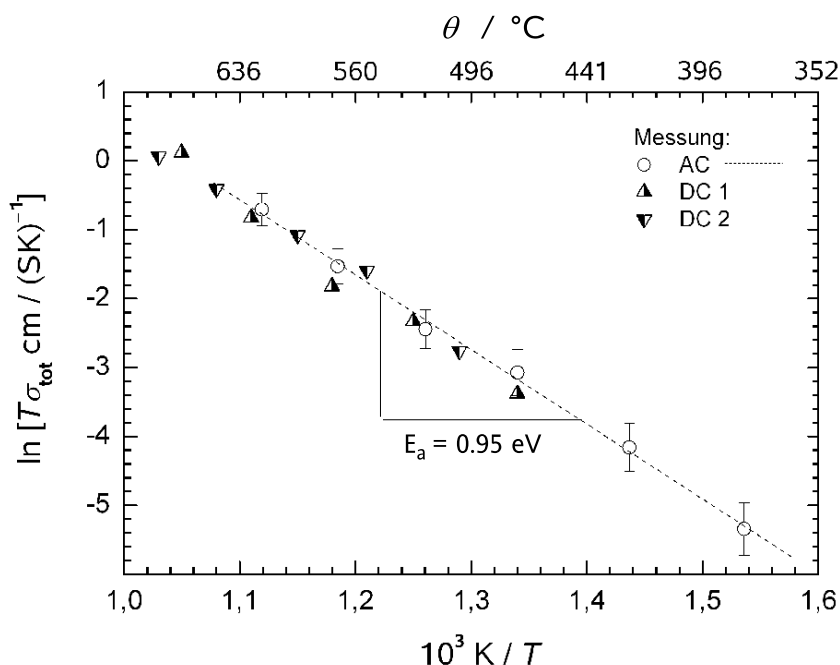


Abb. 5.3: Vergleich der DC- u. AC-Leitfähigkeitsdaten für ein CSZ|Al₂O₃-System aus zehn Einzellschichten ($5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) im Bereich von 380–690°C.

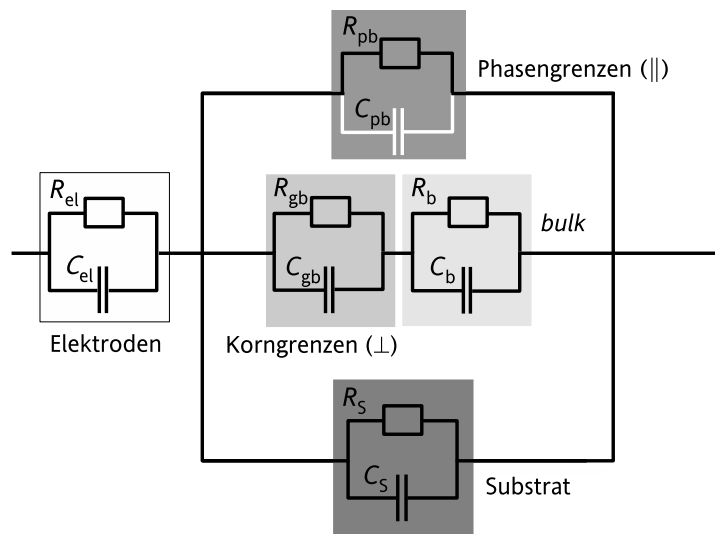


Abb. 5.4: Ersatzschaltbild für die Interpretation der Impedanzspektren bei der elektrischen Charakterisierung des CSZ|Al₂O₃-Systems.

In der Modellvorstellung eines Ersatzschaltbildes (s. Abb. 5.4) sind einfache Impedanzen durch die parallele Anordnung von Kapazitäten und Widerständen (*parallel RC circuit*) gekennzeichnet. Die theoretisch zu erwartenden Impedanzen bei der AC-Messung der CSZ|Al₂O₃-Probenwiderstände sind in Abb. 5.4⁶ zusammengefasst. Für die einzelnen RC-Glieder bezeichnen die Indices gb (*grain boundaries*) die CSZ-Korngrenzen, b (*bulk*) die CSZ-Volumenphase, pb (*phase boundaries*) die CSZ|Al₂O₃-Phasengrenzen, s (*substrate*) das Al₂O₃-Substrat und el (*electrode*) die Ag-Messelektroden.

Behandelt man im Rahmen der theoretischen Überlegungen das Substrat und die Gesamtheit der alternierenden Schichten isoliert, so wird die Kapazität des Schichtsystems durch die Korngrenzen (C_{gb}), die Phasengrenzen (C_{pb}) sowie die *bulk*-Kapazität (C_b) der ionenleitenden CSZ-Lagen bestimmt. Anhand der AC-Messdaten folgt mit der Beziehung $C_0 = (R_0 2\pi \nu_{0,AC})^{-1}$ für die geometrische Kapazität einer Schichtprobe mit 5 alternierenden Lagen ($5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) eine temperaturunabhängige Kapazität von $C = 40$ pF. Diese liegt deutlich über dem theoretischen abgeschätzten Wert für geometrische Probenkapazität⁷, die auf der Grundlage der materialspezifischen relativen Dielektrizitätskonstanten berechnet wird. Die signifikante Abweichung ist nicht allein aufgrund der Dünnschichtgeometrie der CSZ|Al₂O₃-Multischichten zu erklären.

Hierzu müssen zusätzlich die elektrischen Zuleitungen ($l = 0,5$ m) der Probenkontaktierung und die betreffende Kapazität C_{MESS} in die Betrachtung eingehen. In Anbetracht der Länge der Pt-Drahtleiter gilt $C_{\text{MESS}} \gg C_s$.

⁶Bei der schematischen Darstellung des Ersatzschaltbildes (Abb. 5.4) sind die RC-Glieder der Isolatorschichten vernachlässigt worden. Für die vollständige Beschreibung ist die Darstellung durch eine zweite Reihe von $R_{gb}C_{gb}$ - und R_bC_b -Gliedern sinngemäß zu ergänzen, um auch die Al₂O₃-Schichtphasen zu berücksichtigen.

⁷Die Näherung der geometrischen Probenkapazität ergibt unter Beachtung der Dünnschicht- und Probengeometrie mit $h = 1$ mm, $b = 10$ mm und $l = 3$ mm für das Al₂O₃-Substrat $\epsilon_r(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 9,5 \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ [Petzhold/Ulbricht(1991)] einen Wert von $C = 0,28$ pF.

Fällt C_{MESS} der Messanordnung als „Apparate-Konstante“ aus der Betrachtung, so ist die Kapazität des Schichtpakets allein aufgrund der Dickenrelation von Substrat : Schichtsystem mit $1\text{mm} : 1\mu\text{m}$ ($10^{-3}\text{m} : 10^{-6}\text{m} \Rightarrow$ Faktor von 1000!) und der damit viel größeren Kapazität des Substrats unbedeutend. Der Substratwiderstand ist seinerseits wegen der Isolator-Eigenschaft des Al_2O_3 wesentlich größer als der Widerstand aller Schichten. Damit bestimmt das System der Schichten die Probenleitfähigkeit, während der Beitrag durch das Substrat vernachlässigt werden kann. Zusammenfassend gilt aufgrund der Dünnschichtgeometrie hinsichtlich der einzelnen Kapazitäten und Widerstände:

$$R_s \gg R_{\text{pb}}, R_{\text{gb}}, R_{\text{pb}} (\gg R_{\text{MESS}}) \quad \wedge \quad (C_{\text{MESS}} \gg) C_s \gg C_{\text{pb}}, C_{\text{gb}}, C_{\text{pb}} \quad (5.8)$$

Mit den Beziehungen in Gl. 5.8 folgt somit für das $\text{CSZ}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -System, dass bei der Wechsellspannungsmessung der Probenwiderstände lediglich ein Halbkreis auftritt. Dieser resultiert im Sinne eines Ersatzschaltbildes aus der parallelen Anordnung der geometrischen Kapazität des Substrats und dem ohmschen Widerstand der präparierten Dünnschicht.

Die elektrische Charakterisierung der $\text{CSZ}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Multischichtproben zeigte eine ausgeprägte Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Anzahl der Phasengrenzen. Dabei bestätigen die Leitfähigkeitsdaten für σ_{tot} (\parallel $\text{CSZ}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächen) eine lineare Abhängigkeit von der mittleren reziproken CSZ -Schichtdicke $1/\bar{d}_{\text{CSZ}}$. Dieses Verhalten wurde aufgrund vorheriger, theoretischer Überlegungen (s. auch Gl. 2.35 u. Gl. 5.7) erwartet und verweist weiterhin auf die Existenz zweier unabhängiger, parallel verlaufender Leitungspfade (\parallel $\text{CSZ}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzflächen) durch das Phasenvolumen sowie die Phasengrenzen der CSZ -Schichten. In diesem Zusammenhang steigt die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} der präparierten $\text{CSZ}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtproben innerhalb der Messreihen ($\Delta T = 0$) bei sinkender Dicke der CSZ -Lagen signifikant an. Verglichen zu einer Probe mit ausgeprägtem *bulk*-Charakter ($1 \times \text{CSZ} | 1 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) wurde hierbei anhand der Messdaten ($\vartheta = 580^\circ\text{C}$, s. Abb. 4.26) für eine Multischicht mit $5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ Grenzflächen eine Leitfähigkeitssteigerung um den Faktor von 60 bestimmt.

Die beobachtete Leitfähigkeitserhöhung steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Anzahl der $\text{CSZ}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasengrenzen und ist auf eine höhere ionische Leitfähigkeit der CSZ -Phasengrenzbereiche gegenüber der CSZ -Volumenphase zurückzuführen. Aufgrund der hohen CaO -Dotierung des ZrO_2 und der damit verbundenen hohen Konzentration an mobilen Ladungsträgern (geringe Debye-Länge), ist nicht von der Ausbildung einer ausgedehnten Raumladung in den CSZ -Randschichten auszugehen. Mit der starken strukturellen Fehlpassung der Gitterstrukturen beider Schichtmaterialien kann der beobachtete Leitfähigkeitstrend (serielle Untersuchung) eher einem strukturellen Effekt zugeschrieben werden.

Tab. 5.3: Literaturdaten der CSZ–Volumenleitfähigkeit σ_{vol}

CaO /mol % ^a	$\sigma_{\text{vol}} / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	T / K	Ref.
6	^b 1,0 · 10 ⁻⁶	1000	[Pyun(1982)]
10	2,7 · 10 ⁻⁵	848	[Johanson/Cleary(1964)]
	4,0 · 10 ⁻²	1000	[Johanson/Cleary(1964)]
12	1,3 · 10 ⁻⁴	848	[Shukla(1996)]
	2,4 · 10 ⁻⁴	848	[Gong(2002), Li(2002)]
	6,0 · 10 ⁻³	1000	[Gong(2002), Li(2002)]
15	2,3 · 10 ⁻⁴	848	[Shukla(1996)]
	1,6 · 10 ⁻²	1000	[Kingery(1959), Simson(1966)]
16	1,0 · 10 ⁻²	1000	[Johanson/Cleary(1964)]

^aZrO₂ + x mol% CaO
^bextrapolierter Wert der Leitfähigkeit

Es ist anzunehmen, dass ein derartiger Effekt für die hohe Grenzflächenleitfähigkeit in den CSZ–Randschichten verantwortlich ist. Da die HRTEM–Untersuchungen über den diffusen Übergangsbereich der Gitterstrukturen an den CSZ|Al₂O₃–Grenzflächen keine eindeutige Aussage erlauben, wurde die Dicke dieser Randschichten (δ) auf etwa $\delta_{\text{int}} = 1 \text{ nm}$ geschätzt⁸. Hiermit beträgt der genäherte Wert der CSZ–Randschichtleitfähigkeit bei $T = 853 \text{ K}$ ($\vartheta = 575^\circ\text{C}$) ca. $\sigma_{\text{int}} \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$. Mit dieser Näherung liegt der Wert für σ_{int} um drei bis vier Größenordnungen über dem Literaturwert [Pyun(1982), Johanson/Cleary(1964)] für die CSZ–Volumenleitfähigkeit ($\vartheta = 575^\circ\text{C}$). Weitere Literaturdaten für die Volumenleitfähigkeit des CaO–stabilisierten ZrO₂ sind mit steigendem Dotierungsgrad in Tab. 5.3 zusammengestellt.

Aufgrund der Näherung für σ_{int} wird eine Aussage über das Verhältnis der Leitfähigkeiten von Phasengrenzbereich zu Volumenphase kaum eingeschränkt. Selbst für den Fall wesentlich dickerer Randschichten und damit höheren aber noch sinnvollen δ -Werten, übersteigt σ_{int} deutlich die Volumenleitfähigkeit des CSZ.

Im Hinblick auf mögliche, apparativ bedingte Messfehler bei der elektrischen Charakterisierung der Multischichten ist ein Leitfähigkeitsbeitrag durch den keramischen Probenhalter auszuschließen. Der Restleitwert des Sinterkorund–Kapillarstabs der DC–Messanordnung beträgt weniger als ein Prozent der gemessenen Probenleitwerte. Ebenso kann ein Einfluss der Elektroden auf die Messdaten vernachlässigt werden, da der Vergleich der DC– und AC–Messungen keinen Polarisationswiderstand erkennen lässt.

⁸also auf etwa 10 Atomlagen

5.1.4 Aktivierungsenergie des Oxidionentransports

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie für den ionischen Transport erfolgte für jede Probe durch eine Auftragung von $\sigma_{\text{tot}}T$ als Funktion von $1/T$. Durch lineare Regression der Leitfähigkeitsdaten ergeben sich $E_{\text{a,tot}}$ -Werte, die eine integrale Information über sämtliche Leitungspfade einer Multischicht geben. In Anbetracht der lokal abweichenden, physikalischen Eigenschaften der CSZ|Al₂O₃-Multischichten repräsentiert $E_{\text{a,tot}}$ eine gewichtete, mittlere Aktivierungsenergie aus den korrespondierenden Einzelbeiträge der CSZ-Volumenphase, CSZ-Korngrenzen und CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen.

$$E_{\text{a,tot}} = f(E_{\text{a,vol}}, E_{\text{a,int}}, E_{\text{a,gb}}) \quad (5.9)$$

Bei systematischer Untersuchung des CSZ|Al₂O₃-Systems zeigt die elektrische Charakterisierung für eine Serie von Multischichtproben (s. hierzu Abb. 4.31 und Tab. 4.3) mit steigender Phasengrenzdicke bzw. zunehmenden Werten für $1/\bar{d}_{\text{csz}}$ geringere, mittlere Aktivierungsenergien $E_{\text{a,tot}}$. Verglichen zu der Aktivierungsenergie des Ionentransports in der CSZ-Volumenphase (s. Literaturwerte in Tab. 5.4) verringert sich diese für eine Schichtprobe mit $5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ Grenzflächen ($\bar{d}_{\text{csz}} = 51 \text{ nm}$) um etwa 0,5 eV.

Weiterhin wurde die Aktivierungsenergie für den Oxidionentransport in den CSZ-Randschichten $E_{\text{a,int}}$ mit Hilfe der zuvor genäherten Grenzflächenleitwerte $\sigma_{\text{int}} \delta$ bestimmt. Hierzu erfolgt eine lineare Regression der Leitfähigkeitsdaten für die Auftragung von $\sigma_{\text{int}} \delta$ als Funktion von $1/T$ (s. Abb. 4.32), wonach der Wert für $E_{\text{a,int}}$ etwa 0,72 eV [(70 ± 10) kJ/mol] beträgt. Gegenüber $E_{\text{a,vol}} = 1,5 \text{ eV}$ für den O²⁻-Massetransport in der CSZ-Volumenphase (s. hierzu Tab. 5.4) ist dieser um ca. 0,8 eV erniedrigt. Der beobachtete Trend für $E_{\text{a,tot}}$ weist darauf hin, dass die Aktivierungsenergie für den ionischen Transport im Multischichtsystem CSZ|Al₂O₃ mit weiter abnehmender mittlerer CSZ-Schichtdicke ($\bar{d}_{\text{csz}} < 50 \text{ nm}$) wahrscheinlich weiter sinken wird. Hierfür spricht nicht zuletzt auch die Auswertung der Leitfähigkeitsdaten mit Hilfe der Beziehung $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{csz}})$ ($\vartheta = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, s. Abb. 4.26). Diese zeigt für die CSZ|Al₂O₃-Multischichtproben, dass mit dem Unterschreiten von $\bar{d}_{\text{csz}} = 51 \text{ nm}$ ($5 \times \text{CSZ} | 5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) für eine Probe mit $\bar{d}_{\text{csz}} = 39 \text{ nm}$ ($6 \times \text{CSZ} | 6 \times \text{Al}_2\text{O}_3$) ein weiterer Anstieg von σ_{tot} verbunden ist.

Aufgrund der starken strukturellen Unterschiede zwischen der CSZ- und α -Al₂O₃-Phase, führt die starke Fehlpassung zu Gitterspannungen an den CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen. Infolge dessen zeigten HRTEM-Aufnahmen für die Grenzflächen sämtlicher charakterisierter Multischichten einen strukturlosen Übergangsbereich für das Kristallgitter zwischen den alternierenden Schichtphasen. Dieser zeichnet sich höchstwahrscheinlich gegenüber der CSZ-Volumenphase durch eine erhöhte Leitfähigkeit aus, womit der beobachtete Leitfähigkeitstrend bei der seriellen elektrischen Probencharakterisierung erklärt werden kann. Es ist naheliegend, $E_{\text{a,int}}$ bis hin zu sehr geringen CSZ-Schichtdicken als unteren Grenz-

Tab. 5.4: $E_{a,\text{vol}}$ –Literaturwerte der CSZ–Volumenphase

CaO / mol% ^a	E_a / eV	T / K	Ref.
6	1,59	1088 - 1285	[Pyun(1982)]
10	1,38 1,16	673 - 1073 1073 - 2273	[Shukla(1996)] [Johanson/Cleary(1964)]
12	1,66 1,21 1,30	600 - 800 900 - 1100 673 - 1073	[Gong(2002), Li(2002)] [Gong(2002), Li(2002)] [Shukla(1996)]
15	1,33 1,26	673 - 1073 $\vartheta > 1000$	[Shukla(1996)] [Kingery(1959)]
16	1,28	1073 - 2273	[Johanson/Cleary(1964)]

^aZrO₂ + x mol% CaO

wert der mittlere Aktivierungsenergie des Ionentransports ($E_{a,\text{tot}}$) anzunehmen. Bei weiterem Absinken von \bar{d}_{CSZ} ist mit einer unstetigen Änderung der σ_{tot} –Werte zu rechnen.

Einerseits kann das Unterschreiten einer bestimmten CSZ–Schichtdicke zu Perkolationsphänomenen [Jiang(1995), Ulrich(2004), Albinet(2001)] führen. Andererseits ist die Stabilisierung einer polymorphen Grenzflächenphase [Lee(2000)] mit einer von σ_{int} abweichenden Leitfähigkeit möglich. In diesem Sinne kann gegenüber dem System der Schichten auch eine Mischkristallbildung bzw. die Formation einer einzigen, neuen Phase energetisch bevorzugt sein, die durch eine entsprechende, individuelle Leitfähigkeit charakterisiert ist.

In diesem Sinne ist generell eine Interdiffusion an den Phasengrenzen als Ursache der Leitfähigkeitserhöhung mit zunehmender Phasengrenzdicke zu diskutieren. Nach den Ergebnissen entsprechender ⁹⁶Zr und ⁴⁴Ca Tracerdiffusionsexperimenten in CSZ [Mackenzie/Banerjee(1979), Kilo(1999)]⁹ ergeben sich für die Eigendiffusion Aktivierungsenergien von etwa $E_a = 5,0$ eV. Der mit Hilfe der Beziehung $D_i = D_{0,i} \exp(-(E_a/RT))$ extrapolierte Wert für $T = 1173$ K ($\vartheta = 800$ °C) beträgt etwa 10^{-23} cm²/s, wobei die vorgegebene Temperatur um $\vartheta = 100$ °C über der Maximaltemperatur der Widerstandsmessungen liegt. Die betreffenden Diffusionskoeffizienten sind sehr gering und ein möglicher Einfluss auf die Leitfähigkeitsdaten bei einer berechneten ($\vartheta = 800$ °C, s. hierzu Gl. 2.8) mittleren Diffusionslänge von 1,2 nm/a auszuschließen.

⁹im Temperaturbereich von $\vartheta = 1300$ –1600 °C

5.1.5 Grenzflächeneffekte im CSZ|Al₂O₃-System

Das topologisch abweichende Widerstandsverhalten der Schichtproben mit einer quantitativ unterschiedlichen Leitfähigkeit der CSZ-Randschichten und CSZ-Volumenphase lässt sich nach den derzeitigen Erkenntnissen über Festkörper-Phasengrenzen insbesondere durch zwei Effekte erklären. Hierzu kommen im Bereich der CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen Raumladungseffekte wie auch strukturelle Effekte in Betracht.

5.1.5.1 Raumladungseffekte

Eine potentielle Raumladungszone in den CSZ-Randschichten der laserdeponierten CSZ|Al₂O₃-Multilagen lässt sich mit Hilfe der Debye-Länge λ_D näher charakterisieren. Im Hinblick auf das stabilisierte Zirconium(IV)-oxid folgt aus der hohen Dotierung eine entsprechend hohe Konzentration mobiler Ladungsträger, weshalb sich eine mögliche Raumladung a priori nur wenig in Richtung der CSZ-Volumenphase ausdehnen wird. Für ZrO₂ + 12 mol% CaO beträgt die Konzentration an Leerstellen (für Oxidionen) und fehlbesetzten, regulären Zr_{Zr}^x-Gitterplätzen (durch Calciumionen) etwa $c_{V_O^{\bullet}} = c_{Ca_{Zr}''} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$. Die mit diesen Konzentrationen berechnete Ionenstärke von $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ ergibt bei einer Temperaturvorgabe von $T = 773 \text{ K}$ ($\vartheta = 500^\circ\text{C}$) und der dielektrischen Konstanten¹⁰ nach Gl. 2.28 für die Debye-Länge bzw. die theoretische Ausdehnung der diskutierten Raumladung $\lambda_D = 0,6\text{-}1 \text{ \AA}$ [Hendriks(2002.a), Hendriks(2002.b)].

Bei der theoretischen Behandlung der interionischen Wechselwirkungen eines Elektrolyten wird der Ausdruck für λ_D im Rahmen der Debye-Hückel-Theorie als „Radius der Ionenwolke“ formuliert [Debye/Hückel(1923)]. Diese gilt aufgrund der vereinfachenden Voraussetzungen¹¹ für CSZ-Phase aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration nur eingeschränkt. Deshalb ist entgegen der theoretischen Voraussage durch λ_D (s. Gl. 2.28) von einer wesentlich kleineren Ausdehnung¹² der diskutierten Raumladung auszugehen, so dass λ_D an physikalischer Bedeutung verliert. In Anbetracht der mittleren Schichtdicken der elektrisch charakterisierten CSZ|Al₂O₃-Systeme ist es wenig wahrscheinlicher, dass eine Raumladungszone in den CSZ-Randschichten Ursache der unterschiedlichen Grenzflächen- und Volumenleitfähigkeit bzw. der funktionalen Abhängigkeit von $E_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{CSZ}})$ ist.

¹⁰In die Berechnung der Abschirmlänge λ_D entsprechend Gl. 2.28 $\epsilon_r(\text{CSZ})$ ging $\epsilon_r(\text{YSZ})$ nach [Abelard(1982)], [Lanagan(1989)] und [Chen(1996)] ein, wobei die angegebenen Werte für $\epsilon_r(\text{CSZ}) = 25\text{-}35$ schwanken.

¹¹starke Elektrolyte, ideale Lösung

¹²entlang der Ortskoordinaten x ($\vec{x} \perp \text{CSZ|Al}_2\text{O}_3$)

5.1.5.2 Strukturelle Effekte

Im strukturellen Vergleich zeigen die Schichtmaterialien der multinären CSZ|Al₂O₃-Systeme deutliche Unterschiede (s. hierzu Tab.5.1). Aufgrund der stark abweichenden Gittersymmetrie und -parameter, resultiert für die inneren CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen eine hohe effektive Fehlpassung. Die Phasengrenzbereiche und die betreffenden CSZ- und Al₂O₃-Volumenphasen der Schichtproben sollten lokal unterschiedliche, physikalische Eigenschaften aufweisen, so dass mit strukturellen Effekten zu rechnen ist. Werden beide Kristallstrukturen nach dem Bauprinzip der dichtesten Kugelpackungen beschrieben (s. Abb. 5.5 und Abb. 5.6), so lässt sich die Gitterfehlpassung der CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen näher charakterisieren. Hierbei wird die Fehlpassung der inneren Grenzfläche maßgeblich durch die Gitterabstände der „packenden“ Ionensorten bestimmt. Im Falle des CSZ liegt eine *ccp* der Metallkationen vor, während im α -Al₂O₃ die Oxidionen eine *hcp* ausbilden.

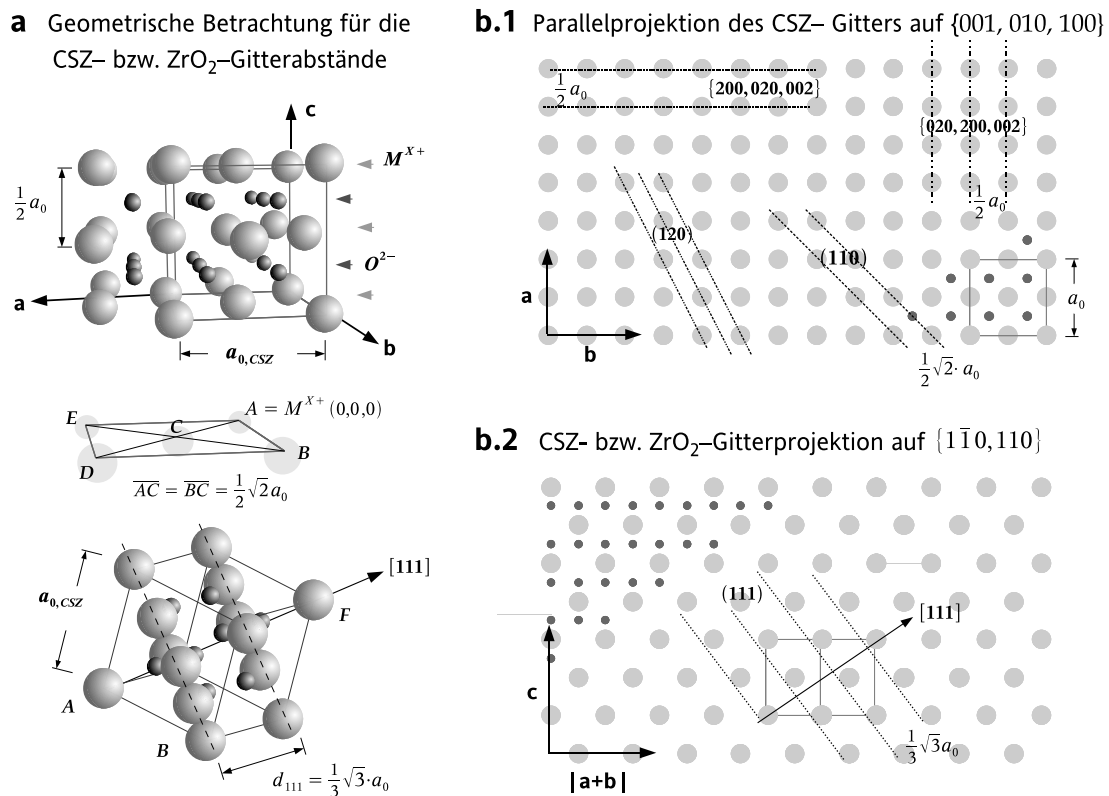


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der CSZ-Gitterstruktur mit Fokus auf der *ccp* der Metallkationen: **a.** Strukturübersicht mit EZ und geometrischer Betrachtung für d_{hkl} und **b.** Parallelprojektionen auf verschiedene Gitterebenen.

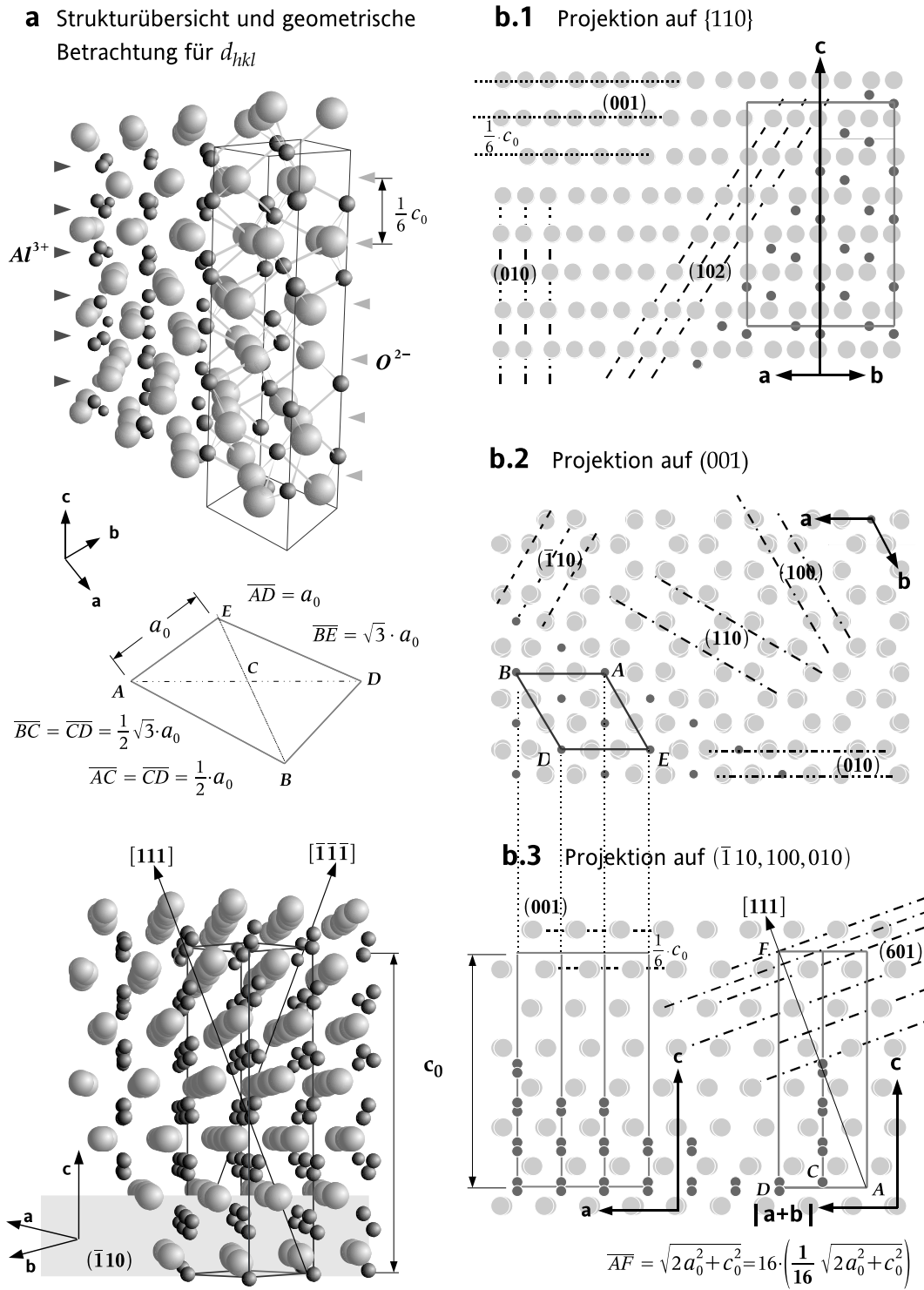


Abb. 5.6: Schematische Darstellung der Korundstruktur: **a** Übersicht mit EZ, **b.1- b.3** Parallelprojektionen der Al_2O_3 -Gitterstruktur für die systematische Betrachtung von hkl bzw. d_{hkl} .

Durch eine geometrische Betrachtung unter Beachtung zusätzlicher Punktlagen gegenüber der *cP*–Elementarzelle ergeben sich weiterhin die gesuchten Mindestabstände für d_{hkl}^{CSZ} .

$$d_{hkl}^{cP} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{für kubisch-primitive Bravais-Gitter})$$

Bei niedriger Indizierung¹³ der CSZ|Al₂O₃–Grenzflächen bestehen nach den Gitterparameter und den hieraus berechneten Netzebenenabständen nur wenige Verhältnisse ganzer Zahlen für $d_{hkl}^{\text{CSZ}} : d_{hkl}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (s. ausgewählte Bsp. in Tab. 5.5). Im Hinblick auf die strukturgebende *hcp* und *ccp* der alternierenden Schichtmaterialien ergibt die theoretische Berechnung¹⁴ für die dichtest–gepackten Metallkationen \parallel CSZ (111) (\perp EZ–Raumdiagonalen) einen Netzebenenabstand von $d_{111}^{\text{CSZ}} = 2,959 \text{ \AA}$. Im Falle des α -Al₂O₃ resultiert anhand der analytische Betrachtung der geometrischen Verhältnisse (s. hierzu Abb. 5.6) für die dichtest–gepackten Oxidionen \parallel (001) ein Netzebenenabstand von $d_{001}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,165 \text{ \AA}$. Demnach besteht bei einer 1:1 Kommensurabilität ($d_{111}^{\text{CSZ}} : d_{001}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$) an der CSZ(111)|Al₂O₃(001)–Grenzfläche eine recht hohe effektive Fehlpassung von $f = -31 \%$.

$$n_i d_{111}^{\text{CSZ}} : n_j d_{001}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = (1 \cdot) 2,959 \text{ \AA} : (1 \cdot) 2,165 \text{ \AA}$$

$$f = \frac{(1 \cdot) d_{001}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - (1 \cdot) d_{111}^{\text{CSZ}}}{\frac{1}{2} (3 \cdot d_{001}^{\text{Al}_2\text{O}_3} + 1 \cdot d_{111}^{\text{CSZ}})} = \frac{2,165 \text{ \AA} - 2,959 \text{ \AA}}{\frac{1}{2} (2,165 \text{ \AA} + 2,959 \text{ \AA})} = -0,31$$

Hohe Belastungsdichten weisen weiterhin die CSZ (100) und Al₂O₃ (110) Netzebenen auf. Hierbei ergeben sich für einfachste Kommensurabilität geringere Fehlpassungen¹⁵:

$$n_i d_{111}^{\text{CSZ}} : n_j d_{110}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = (1 \cdot) 2,959 \text{ \AA} : (1 \cdot) 2,377 \text{ \AA} \quad f = -21,8 \%$$

$$n_i d_{100}^{\text{CSZ}} : n_j d_{110}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = (1 \cdot) 2,563 \text{ \AA} : (1 \cdot) 2,377 \text{ \AA} \quad f = -7,5 \%$$

¹³Niedrig indizierte Netzebenen zeichnen sich durch eine besonders dichte Belegung mit Gitterpunkten aus, womit die entsprechend dicht–gepackten, atomaren Schichten eines Kristalls Hauptwachstumsflächen darstellen.

¹⁴Für den zur CSZ-Kristallstruktur korrespondierenden kubisch–primitiven Gittertyp lassen sich die Netzebenenabstände der durch Umformen von Gl. 3.4. Entgegen der gebräuchlichen Beschreibung der Korundstruktur mit Hilfe des hexagonalen Achsensystems weicht die Gittersymmetrie zur Berechnung von $d_{hkl}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$ bzw. der CSZ|Al₂O₃–Fehlpassung zu stark ab. Für α -Al₂O₃ müssen die $d_{hkl}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$ unmittelbar durch eine Betrachtung der geometrischen Verhältnisse und Gittergrößen abgeleitet werden.

¹⁵Eine geringe effektive Fehlpassung von $f \approx -1,7 \%$ wurde lediglich für eine 4:3 Kommensurabilität der CSZ (110)|Al₂O₃ (110)–Grenzfläche gefunden:

$$f = \frac{(3 \cdot) d_{110}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - (4 \cdot) d_{110}^{\text{CSZ}}}{\frac{1}{2} (3 \cdot d_{110}^{\text{Al}_2\text{O}_3} + 4 \cdot d_{110}^{\text{CSZ}})} = \frac{3 \cdot 2,377 \text{ \AA} - 4 \cdot 1,812 \text{ \AA}}{\frac{1}{2} (3 \cdot 2,377 \text{ \AA} + 4 \cdot 1,812 \text{ \AA})} = -0,0168$$

Tab. 5.5: Theoretische Gitterabstände für CSZ- und α -Al₂O₃

α -Al ₂ O ₃	d_{hkl}	d_{hkl}^{\min}	$d_{hkl}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$	α -Al ₂ O ₃
hkl	[Å] $[f(a_0, c_0)]$	$[f(a_0, c_0)]$	[Å]	$\frac{1}{p} \mid \frac{1}{n} \mid \frac{1}{m}$
001	12,99 ^a	c_0	$\frac{1}{6} c_0$	2,165 $\infty \mid \infty \mid \frac{1}{6}$
100	4,754 ^a	a_0	$\frac{1}{3} a_0$	1,585 $\frac{1}{3} \mid \infty \mid \infty$
$\bar{1}\bar{1}0$			$\frac{1}{6} \sqrt{3} \cdot a_0$	1,392 $\frac{1}{3} \mid -\frac{1}{3} \mid \infty$
$\bar{1}10$			$\frac{1}{6} \sqrt{3} \cdot a_0$	1,392 $-\frac{1}{3} \mid \frac{1}{3} \mid \infty$
110			$\frac{1}{2} a_0$	2,377 $\frac{1}{4} \mid \frac{1}{4} \mid \infty$
101			$\frac{1}{4}(a_0 + \frac{1}{3}c_0)$	1,607 $\frac{1}{3} \mid \infty \mid \frac{1}{3}$
CSZ	d_{hkl}^{cP}	d_{hkl}^{\min}	d_{hkl}^{CSZ}	CSZ
hkl	[Å] $[f(a_0)]$	$[f(a_0, c_0)]$	[Å]	$\frac{1}{p} \mid \frac{1}{n} \mid \frac{1}{m}$
100	5,126 ^b	a_0	$\frac{1}{2} \cdot a_0$	2,563 $\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \mid \infty$
110	3,625	$\frac{1}{2} \sqrt{2} a_0$	$\frac{1}{4} \sqrt{2} a_0$	1,812 $\frac{1}{4} \mid \frac{1}{4} \mid \infty$
111	2,959	$\frac{1}{3} \sqrt{3} a_0$	$\frac{1}{3} \sqrt{3} a_0$	2,959 $\frac{1}{3} \mid \infty \mid \frac{1}{3}$
112	2,090	$\frac{1}{4} \sqrt{6} a_0$	$\frac{1}{8} \sqrt{6} a_0$	1,045 $1 \mid 1 \mid \frac{1}{2}$

^a [Ishimata(1980)]
^b ZrO₂ + 8,8 mol% CaO [Schuster(1986)]

Es finden sich jedoch keine kommensurablen Netzebenenabstände für das relativ hoch indizierte Al₂O₃-Substrat (2243) und die erste CSZ-Lage des Schichtsystems. Dies erklärt, weshalb im Rahmen der strukturellen Charakterisierung der CSZ|Al₂O₃-Multilagen zwischen den einzelnen Phasen keine kristallographische Orientierungsbeziehung in Schichtfolge wie auch für das Substrat und die erste CSZ-Lage gefunden wurde.

In Bezug auf die elektrische Charakterisierung der CSZ|Al₂O₃-Multischichten lässt sich folgern, dass die signifikante Änderung des Leitfähigkeitsverhaltens und der Aktivierungsenergie für den Oxidionentransport wahrscheinlich einem strukturellen Effekt zuzuschreiben ist. Als Folge der starken Fehlpassung zwischen den CSZ- und Al₂O₃-Schichtphasen sollte sich der ionische Transport im strukturell gestörten Phasengrenzgebiet gegenüber dem CSZ-*bulk* durch eine erhöhte Beweglichkeit der mobilen Ladungsträger auszeichnen. Ein Raumladungseffekt kann das Leitfähigkeitsverhalten der präparierten CSZ|Al₂O₃-Multilagen erst bei sehr geringen CSZ-Schichtdicken beeinflussen. Bei der Interpretation der Leitfähigkeitsdaten ist ein derartiger Effekt erst für CSZ-Schichtdicken von $\bar{d}_{\text{CSZ}} < 5 \text{ nm}$ zu berücksichtigen. Für die charakterisierte CSZ|Al₂O₃-Probenserie ist somit ein Raumladungseffekt bzw. eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration in den CSZ-Randschichten als Ursache der beobachteten Leitfähigkeitserhöhung ($\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{CSZ}})$) auszuschließen.

5.2 Das YSZ|Y₂O₃-Multischichtsystem

5.2.1 Mikrostruktur der YSZ|Y₂O₃-Schichtproben

Durch die Materialdeposition mittels PLD werden beide Schichtmaterialien der YSZ|Y₂O₃-Proben kristallin abgeschieden. Im unmittelbaren Anschluss an die Dünnschichtpräparation zeigen XRD-Messungen gegenüber dem zuvor charakterisierten CSZ|Al₂O₃-Multilagen sowohl für die YSZ-, als auch die Y₂O₃-Phase relativ scharfe Reflexe und auch hohe Reflexintensitäten (s. hierzu Abb. 4.7). Aufgrund der zugeordneten Beugungsreflexe ist eine starke Texturierung der Schichtproben mit einhergehender Orientierungsbeziehung in Schichtfolge naheliegend. Mit weitaus höchsten Intensitäten überwiegen dabei die Reflexe von YSZ (111) und Y₂O₃ (222). Es ist davon auszugehen, dass auch die erste Schicht (Y₂O₃, 0. Lage) in der bevorzugten (111) Orientierung auf dem Substrat (0001) aufwächst und diese den darauf folgenden Lagen als Haupttrichtung aufprägt. Hierfür spricht weiterhin, dass in den Diffraktogrammen lediglich ein weiterer Beugungsreflexe (444) der Y₂O₃-Phase zugeordnet werden kann.

Im Hinblick auf die Bevorzugung der (111)-Orientierung zeigen die gemessenen Diffraktogramme nach dem thermischen Auslagern [$T=1073\text{ K}$ ($\vartheta=800^\circ\text{C}$), $t \geq 12\text{ h}$] höhere Reflexintensitäten und verringerte Reflexbreiten, wobei keine zusätzlichen Beugungsreflexe auftreten. Hiermit wird ein Diffusionsprozess angezeigt, durch welchen größere auf Kosten kleinerer Einkristallbereiche anwachsen, wobei letztere eventuell auch in ihrer Orientierung von der (111)-Vorzugsrichtung abweichen. Die weiterhin anhand der XRD-Daten für die beide Schichtmaterialien bestimmten Gitterparameter $a_{0,\text{YSZ}} = 5,145\text{ \AA}$ und $a_{0,\text{Y}_2\text{O}_3} = 10,604\text{ \AA}$ stimmen mit den Literaturdaten (s. Tab. 5.6) überein.

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen sind mit der strukturellen Charakterisierung der laserdeponierten Multischichten mittels TEM/HRTEM konsistent. Sämtliche Aufnahmen zeigen eine kolumnare Mikrostruktur der einzelnen YSZ- wie Y₂O₃-Lagen, wobei sich die jeweiligen einkristallinen Bereiche über die gesamte Dicke der Schichtphasen erstrecken. Die säulenartige Struktur aus länglichen, vertikalen Kristalliten¹⁶ pflanzt sich unabhängig der YSZ|Y₂O₃-Phasengrenzen über mehrere Lagen fort und zieht sich in der Regel durch das gesamte System der wechselseitig abgeschiedenen, individuellen Lagen (s. auch Abb. 4.15). Die Orientierung der ersten Y₂O₃-Monolage wird hierbei den darauf folgenden Schichten aufgeprägt und so über das YSZ|Y₂O₃-System der betreffenden Probe weitergegeben. In diesem Zusammenhang sind die Reflexbreiten in den gemessenen Diffraktogrammen auf geringfügige Verkippungen einzelner, sich über das Schichtsystem fortpflanzender „Säulen“ der kristallinen Struktur der Multilagen gegen die (111) Hauptorientierung zurückzuführen.

¹⁶Die vertikale Ausrichtung bezieht sich auf die TEM/HRTEM-Bildperspektive. Die säulenartigen Kristallite sind orthogonal zur Substratoberfläche ausgerichtet.

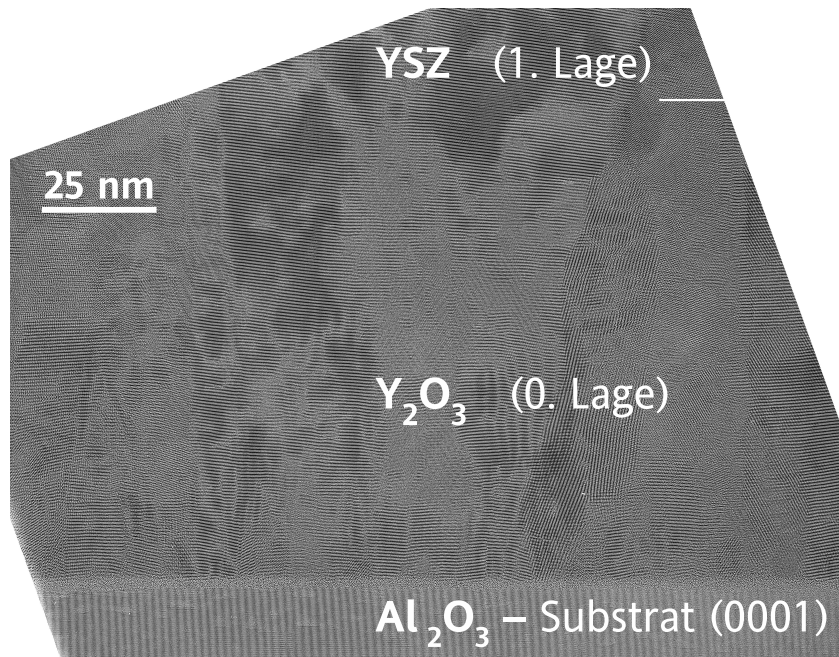


Abb. 5.7: HRTEM–Aufnahme (*Dunkelfeldabbildung*) der beiden ersten Schichtlagen mit Substrat für eine $3 \times YSZ | 3(4) \times Y_2O_3$ Probe.

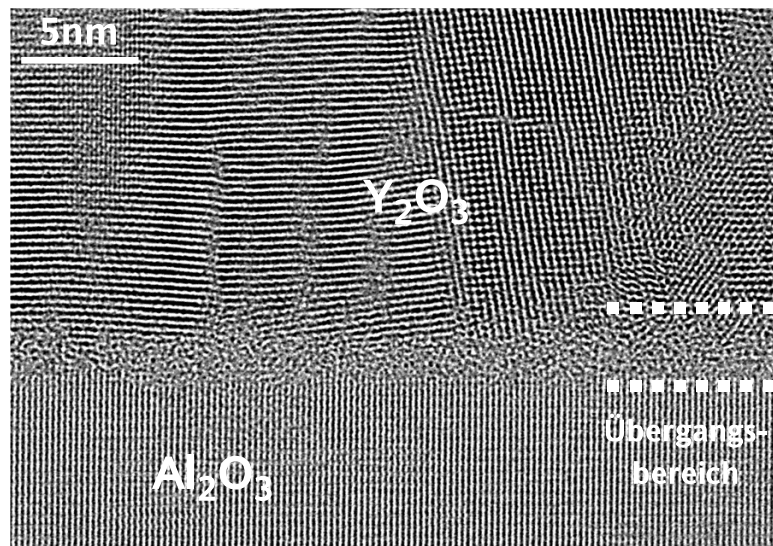


Abb. 5.8: HRTEM–Dunkelfeldabbildung im Grenzflächenbereich von Substrat und der ersten Y_2O_3 –Schicht (0. Lage).

Tab. 5.6: Kristallographischer Vergleich der Multischichtphasen

Phase	Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterparameter	Bauprinzip
YSZ^a	kubisch	Fm $\bar{3}$ m	$a_0 = 5,143 \text{ \AA}$	<i>hcp</i> (Me ^{X+})
Y₂O₃^b	kubisch	Ia $\bar{3}$	$a_0 = 10,604 \text{ \AA}$	<i>hcp</i> (Y ³⁺)

^a ZrO₂ + 9,5 mol% Y₂O₃ [Baukal/Scheidegger(1968), Moringa(1979), Yashima(1994)]
^b [Paton/Maslen(1965), O'Connor(1969), Ishibashi(1994)]

Hinsichtlich der Orientierungsbeziehung zeigt die TEM-Aufnahme in Abb. 5.7 exemplarisch für eine der Proben (3×YSZ|3(4)×Y₂O₃) die ersten beiden Schichtenlagen auf dem (0001) Al₂O₃-Substrat. Der Übergangsbereich zwischen dem Al₂O₃- und Y₂O₃-Gitter (ca. 3 nm) erscheint in den hochauflösenden TEM-Aufnahmen als ungeordnet und strukturlos (s. Abb. 5.8), während die HRTEM-Detailuntersuchung für die YSZ- bzw. Y₂O₃-Gitterstrukturen keinen Übergangsbereich erkennen lassen (s. hierzu Abb. 4.13). Dieses ist der unterschiedlich starken Strukturabweichung von YSZ- und Y₂O₃- gegenüber dem α-Al₂O₃-Substrat zuzuschreiben (s. auch Tab. 5.1 u. Tab. 5.6). Hierzu lassen sich bei einfachsten, ganzzahligen Verhältnissen der Netzebenenabstände für die Y₂O₃(222)|Al₂O₃(110)¹⁷ [Al₂O₃(110) ⊥ Al₂O₃(001)] und YSZ(111)|Y₂O₃(222) folgende effektive Fehlpassungen berechnen:

$$n_i d_{222}^{Y_2O_3} : n_j d_{110}^{Al_2O_3} = (1 \cdot) 3,061 \text{ \AA} : (1 \cdot) 2,377 \text{ \AA}$$

$$f = \frac{(1 \cdot) d_{110}^{Al_2O_3} - (1 \cdot) d_{222}^{Y_2O_3}}{\frac{1}{2} (1 \cdot d_{110}^{Al_2O_3} + 1 \cdot d_{222}^{Y_2O_3})} = \frac{2,377 \text{ \AA} - 3,061 \text{ \AA}}{\frac{1}{2} (2,377 \text{ \AA} + 3,061 \text{ \AA})} \cong -25\%$$

$$n_i d_{111}^{YSZ} : n_j d_{222}^{Y_2O_3} = (1 \cdot) 2,969 \text{ \AA} : (1 \cdot) 3,061 \text{ \AA}$$

$$f = \frac{(1 \cdot) d_{222}^{Y_2O_3} - (1 \cdot) d_{111}^{YSZ}}{\frac{1}{2} (1 \cdot d_{222}^{Y_2O_3} + 1 \cdot d_{111}^{YSZ})} = \frac{3,061 \text{ \AA} - 2,969 \text{ \AA}}{\frac{1}{2} (3,061 \text{ \AA} + 2,969 \text{ \AA})} \cong 3\%$$

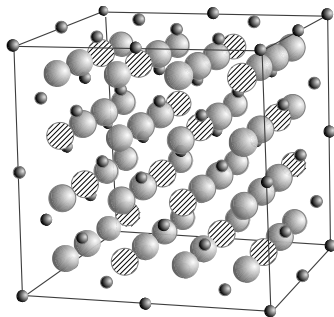
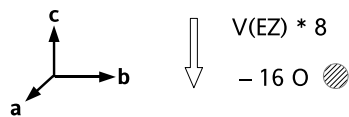
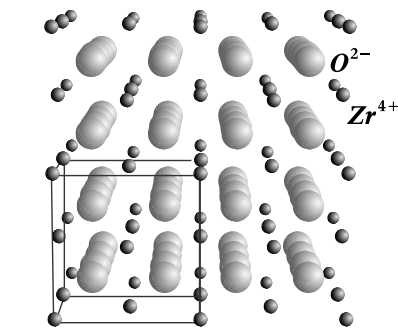
Im Vergleich von Al₂O₃/Y₂O₃ und Y₂O₃/YSZ liegt letzteren ein gemeinsames Strukturmotiv zugrunde. Hierbei lässt sich das mit kubischer Symmetrie kristallisierende YSZ dem Fluorit-Typ (s. hierzu Kap. 2.1.1) zuordnen, von dem sich die Kristallstruktur des Y₂O₃ (α-Mn₂O₃-Struktur, Bixbyit) ableiten lässt.

¹⁷Eine geringere effektive Fehlpassung wurde lediglich für eine (3) d₂₂₂^{Y₂O₃} : (4) d₁₁₀^{Al₂O₃} Kommenurabilität gefunden. Diese beträgt etwa 3,5%.

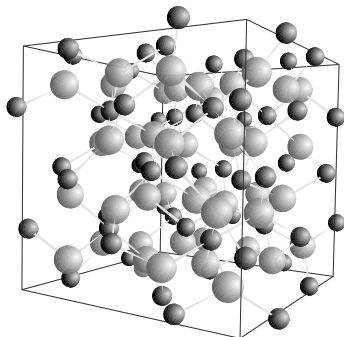
$$f = \frac{(4 \cdot) d_{110}^{Al_2O_3} - (3 \cdot) d_{222}^{Y_2O_3}}{\frac{1}{2} (4 \cdot d_{110}^{Al_2O_3} + 3 \cdot d_{222}^{Y_2O_3})} = \frac{4 \cdot 2,377 \text{ \AA} - 3 \cdot 3,061 \text{ \AA}}{\frac{1}{2} (4 \cdot 2,377 \text{ \AA} + 3 \cdot 3,061 \text{ \AA})} = 0,035$$

a Verwandtschaft von Fluorit- und Bixbyit-Struktur

a.1 Fluoritstruktur des kubischen CSZ bzw. ZrO_2 mit Elementarzelle

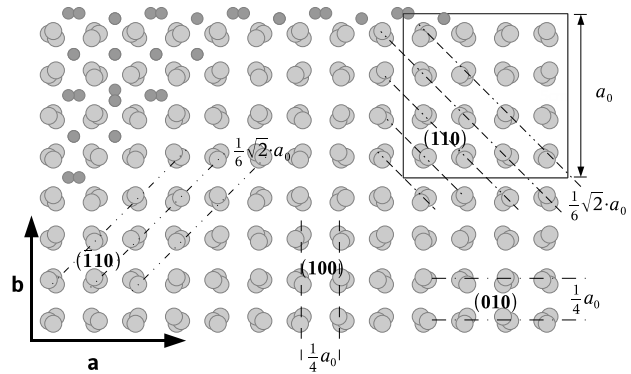


a.2 Elementarzelle der Y_2O_3 -Struktur (Bixbyit-Typ)

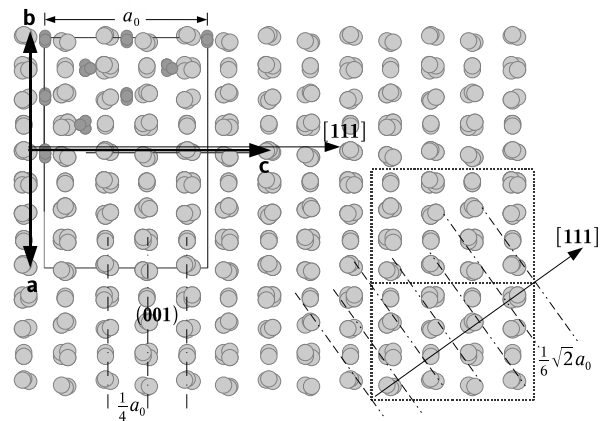


b Parallelprojektionen der kubischen Y_2O_3 -Gitterstruktur

b.1 Projektion auf $\{001, 010, 100\}$



b.2 Projektion auf $\{110, \bar{1}10\}$



b.3 Projektion auf (111)

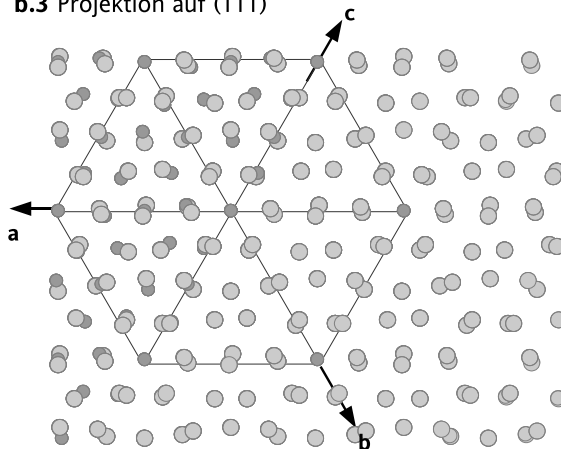


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der Strukturverwandtschaft von YSZ (Fluorit-Typ) und Y_2O_3 (α - Mn_2O_3 -Struktur, Bixbyit-Typ).

Tab. 5.7: Theoretische Gitterabstände für YSZ- und Y₂O₃

Y ₂ O ₃ <i>hkl</i>	<i>d</i> _{<i>hkl</i>} [Å]	<i>d</i> _{<i>hkl</i>} [<i>f</i> (<i>a</i> ₀)]	<i>d</i> _{<i>hkl</i>} ^{min} [<i>f</i> (<i>a</i> ₀)]	<i>d</i> _{<i>hkl</i>} ^{Y₂O₃} [Å]	α-Y ₂ O ₃ $\frac{1}{p} \mid \frac{1}{n} \mid \frac{1}{m}$
100	10,604 ^a	<i>a</i> ₀	$\frac{1}{4}a_0$	2,651	$\frac{1}{4} \mid \infty \mid \infty$
110	5,302	$\frac{1}{2}\sqrt{2}a_0$	$\frac{1}{8}\sqrt{2}a_0$	1,875	$\frac{1}{4} \mid -\frac{1}{4} \mid \infty$
110					$-\frac{1}{4} \mid \frac{1}{4} \mid \infty$
101					$\frac{1}{4} \mid \infty \mid \frac{1}{4}$
112	4,329			2,651	$\frac{1}{4} \mid \frac{1}{4} \mid -1$
222	3,061			1,531	$\frac{1}{4} \mid \frac{1}{4} \mid -1$
224	2,164			2,651	$\frac{1}{4} \mid \frac{1}{4} \mid -1$

YSZ <i>hkl</i>	<i>d</i> _{<i>hkl</i>} ^{cP} [Å]	<i>d</i> _{<i>hkl</i>} [<i>f</i> (<i>a</i> ₀)]	<i>d</i> _{<i>hkl</i>} ^{min} [<i>f</i> (<i>a</i> ₀)]	<i>d</i> _{<i>hkl</i>} ^{YSZ} [Å]	CSZ $\frac{1}{p} \mid \frac{1}{n} \mid \frac{1}{m}$
100	5,143 ^b	<i>a</i> ₀	$\frac{1}{2} \cdot a_0$	2,571	$\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \mid \infty$
110	3,637	$\frac{1}{2}\sqrt{2}a_0$	$\frac{1}{4}\sqrt{2}a_0$	1,812	$\frac{1}{4} \mid \frac{1}{4} \mid \infty$
111	2,969	$\frac{1}{3}\sqrt{3}a_0$	$\frac{1}{3}\sqrt{3}a_0$	2,959	$\frac{1}{3} \mid \frac{1}{3} \mid \frac{1}{3}$
112	2,099	$\frac{1}{6}\sqrt{6}a_0$	$\frac{1}{12}\sqrt{6}a_0$	1,049	$\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \mid 1$
120	2,300	$\frac{1}{5}\sqrt{5}a_0$	$\frac{1}{10}\sqrt{5}a_0$	1,150	$\frac{1}{4} \mid \frac{1}{2} \mid \infty$

^a [Ishibashi(1994)]
^b ZrO₂ + 9,5 mol% Y₂O₃, [Yashima(1994)]

Theoretisch ist hierzu der Gitterparameter *a*₀ zu verdoppeln und aus dem damit 8-fachem des ursprünglichen Volumens der Elementarzelle 16 O²⁻-Ionen zu entfernen (s. Abb.5.9). Zusätzlich tritt gegenüber der CaF₂-Struktur eine deutliche Verzerrung auf, da sich die Koordinationszahl in Bezug auf die Kationen (*ccp*) von 8:4 im Falle des Y₂O₃ auf eine 6:4 Koordination reduziert. Hiermit hat der Koordinationspolyeder für das Y³⁺ die Gestalt eines Würfels, wobei nur sechs der acht Ecken durch Sauerstoff-Anionen besetzt sind. Damit entspricht die Formeleinheit der Y₂O₃-Elementarzelle:

$$8 \cdot A_4X_8 - 16 O^{2-} = A_{32}X_{48}$$

Der kristallographische Vergleich von yttriumdotiertem Zirconium(IV)- und Yttrium(III)-oxid weist auf die Strukturverwandschaft hin. Zusammen mit den kommensurablen Gitterparametern für die (111) Vorzugsrichtung erklärt sich so die beobachtete Texturierung der Schichtproben wie auch die identifizierte Orientierungsbeziehung für YSZ (111) || Y₂O₃ (111).

5.2.2 Sauerstoffionen–Leitfähigkeit

In Analogie zur elektronischen Charakterisierung des CSZ|Al₂O₃–Systems zeigte auch die Untersuchung der YSZ|Y₂O₃–Multischichtproben für konstante Temperaturen einen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit mit abnehmender mittlerer Schichtdicke \bar{d}_{YSZ} (zunehmende Phasengrenzdicke). Hierbei wird wie im Falle des zuvor charakterisierten CSZ|Al₂O₃–Systems eine lineare Abhängigkeit für die Beziehung $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{YSZ}})$ beobachtet. Diese verifiziert das aufgestellte, einfache Modell für den ionischen Transport in den untersuchten Multischicht–Kompositen (s. Kap. 2.3, Gl. 2.33). Die hierzu berücksichtigten Leitungspfade durch die YSZ–Randschichten und YSZ–Volumenphasen werden bestätigt und verhalten sich in Bezug auf R_{tot} der Schichtproben wie eine Parallelschaltung zweier unabhängiger Einzelwiderstände ($1/R_{\text{tot}} = 1/R_{\text{vol}} + 1/R_{\text{int}}$).

Obwohl die Leitfähigkeitsdaten gegenüber den präparierten CSZ|Al₂O₃–Multischichten eine analoge Tendenz aufzeigen, ist bei den YSZ|Y₂O₃–Schichtproben die Steigerung der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} weniger stark ausgeprägt. Gegenüber einer Schichtprobe (1×YSZ|1(2)×Y₂O₃, $\bar{d}_{\text{YSZ}}=260\text{nm}$) mit deutlich hervortretendem *bulk*–Charakter¹⁸, steigt der gemessene Wert der spezifischen Proben–Leitfähigkeit σ_{tot} bis zu einer mittleren Schichtdicke von $\bar{d}_{\text{YSZ}}=21\text{nm}$ (20×YSZ|20(21)×Y₂O₃) lediglich um das 1,4–fache an [im Vergleich zum System CSZ|Al₂O₃, $\sigma_{\text{tot}}(\bar{d}_{\text{CSZ}}=780\text{nm}) : \sigma_{\text{tot}}(\bar{d}_{\text{CSZ}}=39\text{nm}) \cong 1:60!$], was etwa 0,1 Größenordnungen entspricht. Diese kann anhand der unterschiedlichen Struktur der CSZ|Al₂O₃ wie YSZ|Y₂O₃ Phasengrenzbereiche erklärt werden. Verglichen mit dem YSZ|Y₂O₃–System ist die Struktur des Übergangsbereichs zwischen den CSZ– bzw. Al₂O₃–Schichtphasen auf Grundlage der Mikrostruktur–Untersuchungen wesentlich gestörter. Während die Grenzflächen des charakterisierten CSZ|Al₂O₃–Systems wahrscheinlich inkohärent sind, sollte es sich bei den YSZ|Y₂O₃ Phasengrenzen der untersuchten Multischichten um semikohärente Phasengrenzen handeln.

Die Leitfähigkeitsdaten aus DC– und AC–Messungen weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Hierzu sind in Abb. 5.10 die spezifischen Probenleitfähigkeiten aus Messergebnissen von DC–Technik bzw. Impedanzspektroskopie für eine 3×YSZ|3(4)×Y₂O₃–Schichtprobe in einem größeren Temperaturintervall zwischen 550 K $\leq T \leq$ 973 K ($\vartheta = 375^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$) graphisch gegenübergestellt. Die Abweichung der gemessenen Leitwerte ist mit weniger als 3% gering und die entsprechenden Messdaten zeigen im Vergleich zu den Literaturwerten (s. Tab. 5.8) keine signifikanten Unterschiede. Analog dem CSZ|Al₂O₃–System ist deshalb ebenfalls ein Polarisationswiderstand durch die Ag–Elektroden für das Auswerten der Leitfähigkeitsdaten unerheblich und in Bezug auf R_{tot} zu vernachlässigen.

¹⁸Der *bulk*–Charakter bezieht sich auf das Leitfähigkeitsverhalten der Schichtprobe sowie die hiermit verbundene Wichtung der Leitungspfade.

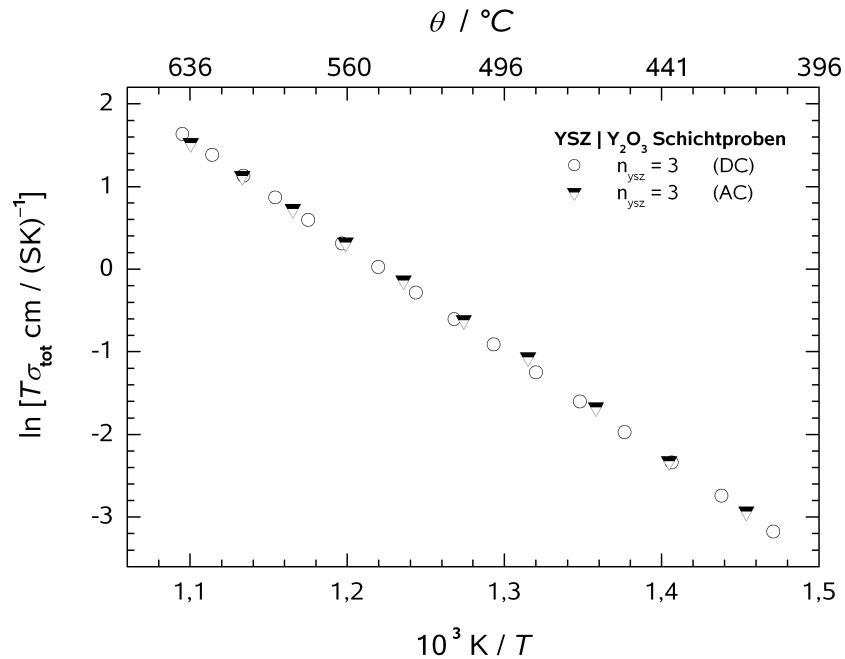


Abb. 5.10: Gegenüberstellung der Ergebnisse von DC-Messungen und Impedanzspektroskopie für eine $3 \times \text{YSZ} | 3(4) \times \text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichtprobe im Temperaturbereich von 550 K bis 973 K ($\vartheta = 375^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$).

In Übereinstimmung mit dem $\text{CSZ} | \text{Al}_2\text{O}_3$ -System zeigen die Nyquist-Auftragungen von AC-Messdaten für die präparierten $\text{YSZ} | \text{Y}_2\text{O}_3$ -Multischichten lediglich einen einzigen, nahezu idealen Halbkreis. Dieses wird durch den geringen Polarisationswiderstand der Silberelektroden erklärt, so dass auch bei niedrigen Messfrequenzen im mHz-Bereich kein zweiter Halbkreis (*electrode semicircle*) zu erkennen ist. Bei der theoretischen Analyse der Messdaten wird der identifizierte Halbkreis als ein paralleles RC -Glied behandelt. Bei entsprechender Scheitelfrequenz beträgt die Kapazität für das betreffende RC -Glied einer Schichtprobe aus 20 YSZ- bzw. 20(21) Y_2O_3 -Schichten etwa $C_{\text{Probe}} = (R_0 2\pi\omega_0)^{-1} \cong 30 \text{ pF}$ mit $C_{\text{Probe}} \neq f(T)$ (Abb. 5.10). Folglich muss der große Wert für die berechnete Probenkapazität der geometrischen Kapazität des Al_2O_3 -Substrates entsprechen, wobei in Analogie zu den $\text{CSZ} | \text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben ein zusätzlicher Beitrag durch Probenhalter und Pt-Zuleitungen der Probenkontaktierung zu beachten ist.

Wie für die präparierten $\text{CSZ} | \text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtkomposite kann das Auftreten von nur einem Halbkreis in den betreffenden Nyquist-plots durch die Kapazität der Messleitungen und die Dünnschichtgeometrie der $\text{YSZ} | \text{Y}_2\text{O}_3$ -Multischichten begründet werden (s. Kap. 5.1.3 und Gl. 5.8). Die theoretisch möglichen Impedanzen bei der elektrischen Probencharakterisierung mit Hilfe der Impedanzspektroskopie entsprechen den Erwartungen zum $\text{CSZ} | \text{Al}_2\text{O}_3$ -System (s. hierzu Abb. 5.4).

Tab. 5.8: Literaturdaten für die O^{2-} -Leitfähigkeit σ_{vol} des O^{2-} -Massetransports in der YSZ-*bulk*-Phase

YSZ ^a	$\sigma_{\text{vol}} / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	T / K	Ref.
8,7	$3,1 \cdot 10^{-3}$	873	[Ikeda(1985)]
9,5	$3,7 \cdot 10^{-3}$	867	[Filal(1995)]
9,9	$2,8 \cdot 10^{-3}$	873	[Ikeda(1985)]
10,3	$2,0 \cdot 10^{-3}$	840	[Weller(2004)]
10,3	$2,9 \cdot 10^{-3}$	860	[Weller(2004)]

^aZrO₂ + x mol% Y₂O₃ mol%

Hierzu gilt die Relation in Gl. 5.10, wobei $C_{\text{YSZ|Y}_2\text{O}_3}$ und $R_{\text{YSZ|Y}_2\text{O}_3}$ die Kapazität sowie den elektrischen Widerstand des Dünnschichtsystems bezeichnen und $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ und $R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ adäquate physikalische Größen für das Saphir-Substrat darstellen.

$$C_{\text{YSZ|Y}_2\text{O}_3} \ll C_{\text{Al}_2\text{O}_3} (\ll C_{\text{MESS}}) \quad \wedge \quad (R_{\text{MESS}} \ll) R_{\text{YSZ|Y}_2\text{O}_3} \ll R_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (5.10)$$

Im Bereich der YSZ|Y₂O₃-Grenzflächen ist anhand der vorliegenden HRTEM-Aufnahmen kein Übergangsbereich für die Gitterstrukturen beider Schichtphasen zu erkennen. Da anhand der strukturellen Charakterisierung eine Dickenbestimmung der Randschichten δ ausgeschlossen und weiterhin gilt $\sigma_{\text{int}} \leq \sigma_{\text{vol}}$ ist es nicht möglich, die Grenzflächenleitfähigkeit σ_{int} durch einen graphischen Auftrag von $2\delta\sigma_{\text{int}} = f(1/T)$ direkt zu bestimmen. Es kann somit nur ein relativer Grenzflächenleitwert $\delta\sigma_{\text{int}}$ abgeschätzt werden. Der betreffende Wert resultiert aus der Steigung des Funktionsgraphen $\delta\sigma_{\text{int}}$ zu der Steigung des Funktionsgraphen für $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{ysz}})$ in Abbildung 4.29, womit ein relativer Leitwert von etwa $6,8 \cdot 10^{-11} \text{ S}$ resultiert.

Analog den gleichfalls charakterisierten CSZ|Al₂O₃-Multischichten ist auch für das YSZ|Y₂O₃-System der Einfluss einer Interdiffusion im Phasengrenzbereich auf die Leitfähigkeitsdaten zu vernachlässigen. Auf der Grundlage von Tracerdiffusionsuntersuchungen [Kilo(2000)] kann ein Diffusionsprozess bzw. eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration im Grenzflächenbereich als Ursache der mit steigender Phasengrenzdicke beobachteten Leitfähigkeitserhöhung, in den Grenzen der Messtemperaturen wie Messdauer, ausgeschlossen werden. Hierbei liegt der Selbstdiffusionskoeffizient bei $T=1173 \text{ K}$ ($\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) in der Größenordnung von $10^{-23} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Messtemperaturen $\vartheta \leq 700 \text{ }^\circ\text{C}$), womit nach Gl. 2.8 eine sehr kleine Diffusionslänge von 1,2 nm/a resultiert.

5.2.3 Aktivierungsenergie

Ähnlich den Untersuchungen des CSZ|Al₂O₃-Schichtsystems sinkt auch für die präparierten YSZ|Y₂O₃-Multischichten die mittlere Aktivierungsenergie $E_{a,tot}$ für den Massetransport der Oxidionen mit zunehmender Phasengrenzdicke bzw. sinkender Schichtdicke der YSZ-Lagen \bar{d}_{ysz} (s. Tab.4.4). Auf Grundlage der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsdaten beträgt $E_{a,tot}$ für ein Multischichtsystem mit $20 \times \text{YSZ} | 20(21) \times \text{Y}_2\text{O}_3$ etwa 0,99 eV. Verglichen mit der Aktivierung des Oxidionentransports in der YSZ-Volumenphase ist $E_{a,tot}$ damit um ca. 0,18 eV verringert. Zum Vergleich mit Literaturdaten sind entsprechende E_a -Werte für das YSZ mit steigendem Dotiergrad in Tab.5.9 aufgeführt.

Tab. 5.9: Literaturdaten für die Aktivierungsenergie des O²⁻-Massetransports $E_{a,vol}$ in der YSZ-*bulk*-Phase mit Zuordnung entsprechender Dotierkonzentrationen

Y ₂ O ₃ / mol % ^a	E_a / eV	T / K	Ref.
8,7	1,09	623-973	[Ikeda(1985)]
9,5	0,89	833-1473	[Filal(1995)]
9,9	1,15	623-673	[Ikeda(1985)]
10,3	1,06	873	[Weller(2004)]

^aZrO₂ + x mol% Y₂O₃

In Bezug auf die individuellen Leitungspfade in den Schichtproben zum YSZ|Y₂O₃-System beinhaltet $E_{a,tot}$ hierzu sämtliche Einzelbeiträge ($E_{a,int}$, $E_{a,vol}$, $E_{a,gb}$) für die jeweilige Aktivierung des ionischen Transports. Im Hinblick auf die funktionale Relation $E_{a,tot} = f(E_{a,int}, E_{a,vol}, E_{a,gb})$ ist zu beachten, dass die einzelnen Leitungspfade bei entsprechender lokaler Ladungsträgerdichte als gewichtete Beiträge in die Funktionsgleichung eingehen.

5.2.4 Grenzflächeneffekte im YSZ|Y₂O₃-System

Vergleichbar dem charakterisierten CSZ|Al₂O₃-Multischichtsystem sind im Hinblick auf die serielle elektrische Charakterisierung der YSZ|Y₂O₃-Schichtproben und die hierbei beobachtete lineare Abhängigkeit $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{ysz}})$ Raumladungs- und Struktureffekte zu diskutieren. Im Hinblick auf den Oxidionentransport bestätigen die Leitfähigkeitsdaten das Vorliegen zweier paralleler Leitungspfade mit abweichenden Aktivierungsenergien. Gegenüber der YSZ-Volumenphase ist hierbei ein relativ schneller Leitungspfad durch die YSZ-Randschichten wahrscheinlich. Im Grenzflächenbereich kann einerseits eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration infolge einer Raumladung und andererseits eine höhere Ladungsträgermobilität aufgrund struktureller Effekte das lokal abweichende Leitfähigkeitsverhalten der Proben erklären. Beide Effekte schließen sich nicht zwangsläufig gegenseitig aus, sind jedoch für die Interpretation der YSZ|Y₂O₃-Leitfähigkeitsdaten von unterschiedlicher Bedeutung.

5.2.4.1 Raumladungseffekt

Aufgrund der hohen Yttriumoxid-Dotierung des ZrO₂ ist eine ausgedehnte Raumladungszone an den YSZ|Y₂O₃-Grenzflächen zu vernachlässigen. Mit einer Defektkonzentration von c_{V_O} ¹⁹ und $c_{\text{Y}'_\text{Zr}}$ von $4, 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ ist die theoretische Ausdehnung einer möglichen Raumladung ausgesprochen gering. Die hiermit berechnete Ionenstärke von etwa $I \cong 1, 70 \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ ergibt mit der dielektrischen Konstanten für YSZ ($\epsilon_r = 25-35$, [Abelard(1982), Lanagan(1989), Chen(1996)]) bei einer Temperaturvorgabe von $T = 845 \text{ K}$ ($\vartheta = 570^\circ\text{C}$) nach Gl. 2.28 eine Debye-Länge von etwa $\lambda_D = 0,6-1 \text{ \AA}$. In den YSZ-Randschichten hat damit die Abschirmlänge keine physikalische, sondern lediglich eine formale Bedeutung. Mit der äußerst geringen Dicke der Raumladungszone ist ein Raumladungseffekt eher unwahrscheinlich und zur Deutung des beobachteten Leitfähigkeitsverhaltens bei der seriellen elektrischen Charakterisierung des YSZ|Y₂O₃-Systems ungeeignet. Ein Raumladungseffekt kann mit Bezug auf die Schichtdicken der laserdeponierten multinären YSZ|Y₂O₃-Proben das beobachtete Absinken der mittleren Aktivierungsenergie des Ionentransports nicht sinnvoll erklären.

Im Hinblick auf die erwartete lineare Abhängigkeit (s. hierzu Gl. 2.35 und Gl. 5.7) für $\sigma_{\text{tot}} = 1/\bar{d}_{\text{ysz}}$ weicht die spezifische Leitfähigkeit der YSZ|Y₂O₃-Multischicht mit der geringsten Schichtdicke innerhalb der Probenserie²⁰ ($\bar{d}_{\text{ysz}} = 20 \text{ nm}$) nicht von dem erwarteten Leitfähigkeitsverhalten ab. Erst bei sehr geringen Schichtdicken ($d < 5 \text{ nm}$) vermag ein möglicher Raumladungseffekt das elektrische Widerstandsverhalten der Proben merklich zu beeinflussen. Hierbei kann das Über-

¹⁹den mobilen Ladungsträgern

²⁰Für diese Schichtprobe wird σ_{tot} zu einem hohen Maße durch den σ_{int} Leitfähigkeitsbeitrag bestimmt.

lagern der beiden Raumladungen einer YSZ-Schichtphase zu einem stark abweichenden Verhalten von der linearen Beziehung zwischen σ_{tot} und $1/\bar{d}_{\text{YSZ}}$ führen. Für diesen Fall sollte die graphische Darstellung von $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{YSZ}})$ mit Unterschreiten einer bestimmten Schichtdicke aufgrund des unstetigen Anstiegs der Ladungsträgerkonzentration ein überproportionales Ansteigen der Probenleitfähigkeiten zeigen (*non linear size effect*).

5.2.4.2 strukturelle Effekte

Die serielle elektrische Charakterisierung des YSZ|Y₂O₃-Multischichtsystems zeigt mit abnehmender Schichtdicke \bar{d}_{YSZ} der Proben einen ähnlichen Trend für den Anstieg der mittleren O²⁻-Leitfähigkeit σ_{tot} sowie sinkende Aktivierungsenergien $E_{\text{a,tot}}$. Die Leitfähigkeitsdaten bestätigen die theoretischen Überlegungen (s. Kap. 2.3.2) paralleler Leitungspfade durch die YSZ-Randschichten und die YSZ-Volumenphase. Im Hinblick auf den ionischen Transport zeigen diese ein abweichendes Verhalten, was sehr wahrscheinlich strukturellen Effekten zuzuschreiben ist. Nach den Leitfähigkeitsdaten zeichnet sich der Oxidionentransport in den Randschichten gegenüber dem YSZ-*bulk* durch eine erhöhte Mobilität der mobilen Ladungsträger aus. Hierbei ist davon auszugehen, dass der Grenzflächen- gegenüber dem Volumentransport als schneller Leitungspfad zu charakterisieren ist.

Im Vergleich beider Schichtsysteme zeigt die elektrische und strukturelle Charakterisierung für die CSZ|Al₂O₃-Probenserie eine ausgeprägtere Leitfähigkeitssteigerung sowie strukturell gestörtere Übergangsbereiche der angrenzenden Gitterstrukturen. Verglichen zu den YSZ|Y₂O₃-Multischichten ergeben sich für niedrig indizierte CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen bei analytischer Betrachtung der Gittergrößen und -symmetrien aufgrund der kristallographisch unterschiedlichen Schichtmaterialien deutlich höhere effektive Fehlpassungen. Darüber hinaus finden sich keine kommensurablen Netzebenenabstände für die Phasengrenze zwischen dem Substrat und der ersten deponierten CSZ-Lage. Während bei der strukturellen Untersuchung der CSZ|Al₂O₃-Schichtproben keine Orientierungsbeziehung in Schichtfolge der alternierenden Lagen zu beobachten ist, weisen die YSZ|Y₂O₃-Multischichten eine starke Texturierung auf. Im Hinblick auf die strenge Orientierungsbeziehung zwischen den Schichten lassen sich mittels XRD und SAED die Vorzugsorientierungen YSZ(111) || Y₂O₃(222) identifizieren, wobei die Fehlpassung der YSZ(111)|Y₂O₃(222)-Grenzflächen mit $f=3\%$ relativ gering ist. In Kombination mit den Ergebnissen der TEM/HRTEM-Untersuchungen sind demnach die Fest-Fest-Phasengrenzen der CSZ|Al₂O₃-Multischichten als strukturlos und wahrscheinlich inkohärent zu beschreiben, während davon auszugehen ist, dass in den YSZ|Y₂O₃-Proben semikohärente Grenzflächen vorliegen. Hierdurch erklärt sich die geringere Leitfähigkeitssteigerung bei der seriellen elektrischen Charakterisierung der YSZ|Y₂O₃-Schichtproben.

Obwohl nichtlineare Effekte als Folge von Raumladungen aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration nicht erwartet werden, kann die Messung weiterer Schichtproben mit $\bar{d}_{\text{ysz}} < 10 \text{ nm}$ möglicherweise ein abweichendes Leitfähigkeitsverhalten von $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{ysz}})$ zeigen.

Zum Einen ist denkbar, dass mit der Fehlpassung der YSZ|Y₂O₃-Grenzflächen bei derart geringen YSZ-Schichtdicken überlagerte Spannungsfeldern auftreten. Eventuell ist hierbei auch die Stabilisierung einer polymorphen YSZ-Phase gegenüber der Fluoritstruktur thermodynamisch günstiger [Baranov(1986), Lee(2000), Uvarov(1997)]. Im Hinblick auf das Leitfähigkeitsverhalten der Randschichten ist bei Unterschreiten einer bestimmten Schichtdicke ($\bar{d}_{\text{ysz}} \geq 10 \text{ nm}$) entgegen der erwarteten linearen Abhängigkeit für $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{ysz}})$ mit einer unstetigen Änderung der Probenleitfähigkeiten zu rechnen.

Zum Anderen wäre es möglich, dass die Wechselwirkung mit der Isolatorphase erst für geringe Schichtdicken eine thermodynamische Relevanz hat. Bei sinkenden Schichtdicken kann sich im Hinblick auf die abweichende Grenzflächenstruktur der einzelnen Kolumnen (s. Kap. 4.1.4.2 und Abb. 4.17) eine zusammenhängende Randschicht erst ab einem diskreten Grenzwert für \bar{d}_{ysz} ausbilden. Dieser entspricht im Sinne der Perkolationsstheorie einer Perkolationschwelle, die durch die Oberflächenenergie der YSZ|Y₂O₃-Grenzfläche bestimmt wird und durch das Auftreten entsprechender Perkolationsphänomene gekennzeichnet ist.

5.3 Gegenüberstellung der beiden Systeme

Die Untersuchungen zeigten für beide Schichtsysteme mit zunehmender Phasengrenzdicke einen Anstieg von σ_{tot} und simultan kleinere Werte für $E_{\text{a,tot}}$. Die Leitfähigkeitsdaten bestätigen aufgrund der linearen Abhängigkeit zwischen σ_{tot} und $1/\bar{d}_{\text{ic}}$ beiderseits das in Kap. 2.3.2 aufgestellte, einfache Modell zum ionischen Transport und die a priori berücksichtigten Leitungspfade. Der beobachtete Trend wird für beide Systeme einer erhöhten ionischen Leitfähigkeit (vgl. mit Volumenphase) in den Randschichten der ionenleitenden Phasen zugeschrieben. Diese ist Folge einer geringeren Aktivierungsenergie für den ionischen Transport im Phasengrenzbereich und wird als struktureller Effekt gedeutet.

Die im Vergleich zum CSZ|Al₂O₃-System geringer ausgeprägte Leitfähigkeitssteigerung bei den YSZ|Y₂O₃-Schichtproben kann durch die abweichende Mikrostruktur des Übergangsbereichs für die Gitter der angrenzenden Multischicht-Phasen erklärt werden. Im Falle des CSZ|Al₂O₃-Systems sind die inneren Ionenleiter|Isolator-Grenzflächen mit höchster Wahrscheinlichkeit inkohärent, in den präparierten YSZ|Y₂O₃-Multischichten liegen wahrscheinlich semikohärente, innere Phasengrenzen vor. Während die mechanische Verspannung an den Grenzflächen des CSZ|Al₂O₃-Systems innerhalb eines strukturlosen Übergangsbereichs abgebaut wird, relaxiert die Gitterspannung des multinären YSZ|Y₂O₃-Systems zum einen durch die kolumnare Mikrostruktur, zum anderen durch Fehlpassungsversetzungen²¹. YSZ sowie Y₂O₃ haben ähnliche Gittersymmetrien, wobei die effektive Fehlpassung bei einfachster Kommensurabilität für $d_{\text{ysz}}^{111}:d_{\text{y}_2\text{o}_3}^{222}$ der YSZ(111)|Y₂O₃(222)-Grenzfläche mit $f \cong 3\%$ relativ gering ist (s. Kap. 5.2.1). Dieses erklärt die bereits anhand der strukturellen XRD-Voruntersuchungen vermutete Proben texturierung, welche mittels SAED bei der detaillierten mikrostrukturellen Charakterisierung der Multischichten bestätigt wird. Mit Hilfe von Kippserien wird eine strenge Orientierungsbeziehung für YSZ(111)||Y₂O₃(222) beobachtet, wobei zusätzliche TEM/HRTEM-Aufnahmen die einhergehende Texturierung der Schichtproben verdeutlichen.

Die Gittersymmetrien von CSZ und α -Al₂O₃ unterscheiden sich deutlich, so dass in Bezug auf niedrig indizierte Gitterebenen keine kommensurablen Netzebenenabstände für die Substrat(2243)|CSZ-Grenzfläche bestehen. Weiterhin lassen SAED-Untersuchungen in Schichtfolge der laserdeponierten Proben keine Orientierungsbeziehung erkennen, was durch relativ hohe effektive Fehlpassungen im Falle niedrig indizierter CSZ|Al₂O₃-Grenzflächen (s. hierzu Kap. 5.1.5.2) verdeutlicht wird. Verglichen mit dem YSZ|Y₂O₃-System ist der Übergangsbereich für die Gitterstrukturen der CSZ- bzw. Al₂O₃-Schichtphasen wesentlich stärker fehlgeordnet bzw. strukturlos. Gegenüber den YSZ-Randschichten ist demnach im CSZ-Grenzflächenbereich eine erhöhte Mobilität der Oxidionen naheliegend.

²¹In Bezug auf Stufenversetzungen lassen die detaillierten HRTEM-Aufnahmen jedoch kein regelmäßiges Versetzungsnetzwerk erkennen.

Im direkten Vergleich beider Modellsysteme erklärt dies die unterschiedlich ausgeprägte Leitfähigkeitserhöhung im Rahmen der seriellen elektrischen Probencharakterisierung durch strukturelle Effekte. Eine höhere Ladungsträgerkonzentration gegenüber der betreffenden CSZ- bzw. YSZ-Volumenphase infolge von Raumladungseffekten sind aufgrund der hohen Dotierkonzentrationen zur Erklärung der beobachteten, linearen Abhängigkeit für $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d}_{\text{ic}})$ ungeeignet und aufgrund geringer Debye-Längen λ_{D} vollständig auszuschließen [Knauth(2006)].

5.4 Vergleich zu ähnlichen Untersuchungen

Die Ergebnisse der seriellen Probencharakterisierung beider Schichtsysteme sind konsistent mit den Ergebnissen ähnlicher Untersuchungen an YSZ-Dünnschichten auf MgO-Substraten [Kosacki(2005), Karthikeyan(2006)]. Nach den TEM/HRTEM-Untersuchungen besitzen die präparierten YSZ-Einzellagen ebenfalls eine polykristalline Struktur. Die Leitfähigkeitsdaten zeigen für die serielle Charakterisierung des YSZ|MgO-Systems mit abnehmender Dicke der YSZ-Monolage ebenfalls ein Ansteigen der Probenleitfähigkeit σ_{tot} . Das schichtdickenabhängige Leitfähigkeitsverhalten des von Kosacki et al. charakterisierten YSZ||MgO(001)-Systems wird hierbei gleichfalls einer geringeren Aktivierungsenergie des Grenzflächen- gegenüber dem Volumentransport zugeschrieben.

Verglichen zu den hier charakterisierten CSZ|Al₂O₃ sowie YSZ|Y₂O₃-Multischichtsystemen messen Kosacki et al. sogar höhere Probenleitfähigkeiten bzw. deutlich niedrigere Aktivierungsenergien für den Massetransport der Oxidionen, wobei ein direkter Vergleich auf dem Hintergrund unterschiedlicher Materialien und Grenzflächen nur eingeschränkt möglich ist. Weiterhin erschwert die Wahl eines Modellsystems mit lediglich einer Monolage aufgrund der Probengeometrie bzw. der unterschiedlichen Grenzflächen eine eindeutige Zuordnung der Leitfähigkeitsbeiträge und Leitungspfade. Gegenüber den CSZ|Al₂O₃- sowie YSZ|Y₂O₃-Systemen und den möglichen Leitungspfaden durch die Volumenphasen, Korngrenzen und Phasengrenzen ist zusätzlich ein Leitungspfad über die freie Oberfläche der YSZ-Monolage zu berücksichtigen. Verglichen zum Massetransport durch die Volumenphase wie auch entlang innerer Grenzflächen eines Ionenleiters wird in der Regel für den Oberflächentransport eine schnellere Diffusion der mobilen Ladungsträger beobachtet. Hiermit wird die Interpretation der Leitfähigkeitsdaten und eine eindeutige Aussage über die Transporteigenschaften der inneren YSZ-Randschicht (YSZ|MgO) deutlich erschwert. Es ist damit nicht eindeutig möglich, den beobachteten Aktivierungseffekt anteilig der inneren Festkörperphasengrenze zuzuordnen.

In diesem Sinne präferieren auch Kosacki et al. und Karthikeyan weitere Untersuchungen an einem entsprechenden multinären Modellsystem, um die Transporteigenschaften der YSZ|MgO-Grenzfläche besser charakterisieren zu können. Dieses wurde bereits in neueren Untersuchungen umgesetzt und publiziert [Karthikeyan(2008)]. Hierbei sind die Leitfähigkeitsdaten für die gewählten Modellsysteme aus multinären YSZ || SiO₂ und YSZ || Al₂O₃ Lagen²² konsistent zu den Ergebnissen der seriellen Charakterisierung der CSZ|Al₂O₃- sowie YSZ|Y₂O₃-Multischichten. Bei konstanter Dicke des deponierten Schichtsystems werden mit sinkender mittlerer Dicke der Einzellagen ($\bar{d}_{\text{ysz}} = 30 - 3 \text{ nm}$) bzw. zunehmender Phasengrenzdicke bei der elektrischen Probencharakterisierung sinkende Probenwiderstände gemessen.

Hierbei bestätigen die Leitfähigkeitsdaten die lineare Beziehung $\sigma_{\text{tot}} = f(1/\bar{d})$ und gleichfalls zwei parallele Leitungspfade entlang der Grenzflächen und durch die YSZ-Volumenphase. Die beobachtete Leitfähigkeitssteigerung im Rahmen der seriellen Probencharakterisierung ist verglichen zu den präparierten Schichtsystemen CSZ || Al₂O₃ sowie YSZ || Y₂O₃ wesentlich größer²³. Aufgrund der durch Deposition amorph abgeschiedenen Isolatorphasen sind die Grenzflächen der YSZ|Al₂O₃- und YSZ|SiO₂-Systeme als inkohärent zu charakterisieren. Demnach ist das Leitfähigkeitsverhalten eher dem CSZ|Al₂O₃-Modellsystem vergleichbar. Im direkten Vergleich sind allerdings für die durch Kathikeyan vorgestellten Leitfähigkeitsdaten höhere Messtemperaturen sowie abweichende Mikrostrukturen der Isolatorphasen zu berücksichtigen²³.

²²Die Präparation der YSZ|SiO₂-Multischichten erfolgte durch Reaktivsputtern, wobei die Ionenleiter- und Isolatorschichten wechselseitig auf einkristallinen MgO(100) sowie Al₂O₃(0001) Substraten abgeschieden wurden.

²³Vergleich der charakterisierten Multischichtsysteme:

Multischichtsystem	Isolator Ionenleiter-Phasengrenzen	Schichtdicke $\Delta\bar{d}_{\text{ic}} / \text{nm}$	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	Faktor $\Delta\sigma_{\text{tot}}$
YSZ Al ₂ O ₃	inkohärent	27 (30 - 3)	830	5
CSZ Al ₂ O ₃	inkohärent	30	575	1,4
YSZ Y ₂ O ₃	semikohärent	30	550	1,05

6 Ergebnisse und Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen an den laserdeponierten Multischichten der Systeme CSZ|Al₂O₃ und YSZ|Y₂O₃ aus Ionenleiter|Isolatorschichten kann im Sinne der Aufgabenstellung einen quantitativen Zusammenhang zwischen Grenzflächenstruktur und Ionenleitfähigkeit der multinären Systeme herstellen. Entsprechend der Struktur der inneren Phasengrenze lassen sich die Schichtsysteme im Hinblick auf die gemessene ionische Leitfähigkeit bzw. Aktivierungsenergie des Ionentransports klassifizieren. Bei serieller, elektrischer Charakterisierung der Schichtproben ist die Leitfähigkeitssteigerung innerhalb einer Messreihe abhängig von der Grenzflächenstruktur der Ionenleiter|Isolator Grenzflächen. Dieses deutet auf eine Leitfähigkeitserhöhung in den Randschichten, die sich direkt proportional zur strukturellen Störung der Fest–Fest–Grenzflächen verhält. In konsistenter Weise zeigt so der Vergleich der Leitfähigkeitsdaten beider Multischichtsysteme für das CSZ|Al₂O₃–System mit höchstwahrscheinlich inkohärenten Grenzflächen gegenüber den charakterisierten YSZ|Y₂O₃–Multischichten mit wahrscheinlich semikohärenten Grenzfläche eine höhere Leitfähigkeitssteigerung mit zunehmender Phasengrenzdicke bzw. abnehmender mittlerer Einzelschichtdicke \bar{d}_{ic} .

Die charakterisierten Multischichtsysteme lassen sich in ein Schema einordnen (s. hierzu Abb, 6.1), in das sich ebenfalls die konsistenten Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen der Systeme YSZ|MgO (cite Kosacki) und YSZ|Lu₂O₃ [Schichtel(unpubl.b)] eingliedern. Um einen allgemein gültigen funktionalen Zusammenhang zwischen der Grenzflächenstruktur und $\sigma_{tot} = 1/\bar{d}_{ic}$ für vergleichbare, multinäre Ionenleiter|Isolator–Systeme aufstellen zu können, ist die strukturelle und elektrische Charakterisierung weiterer Schichtsysteme notwendig. Bei abweichender Fehlpassung der Grenzflächen von den bereits untersuchten Systemen kann das aufgestellte Schema zu einer Reihe von Ionenleiter|Isolator–Multilagern ergänzt werden, aus dem sich eine quantitative Beziehung zwischen der Struktur der Phasengrenzen und dem Grenzflächentransport ableiten lässt.

Die elektrische Charakterisierung der Schichtsysteme für Proben mit mittleren Schichtdicken von $\bar{d} < 10$ nm kann gegebenenfalls nichtlineare Effekte aufzeigen, die zusätzlich Einfluss auf die Transporteigenschaften nehmen. Aufgrund der hohen Dotierkonzentration sollten dabei Raumladungseffekte zu vernachlässigen und lediglich strukturelle Effekte von Bedeutung sein. Hierzu ist das Überlagern von Spannungsfeldern oder die energetisch begünstigte Formation einer Grenzflächenphase denkbar.

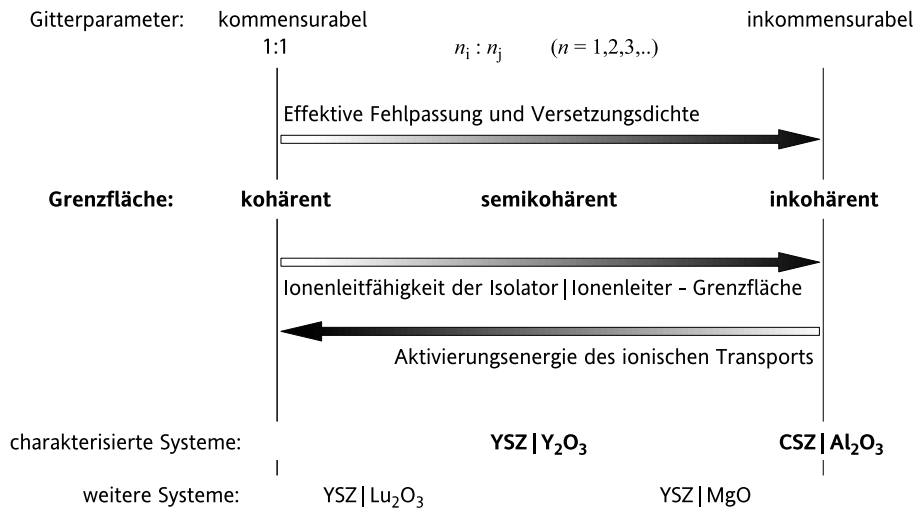


Abb. 6.1: Schematische Darstellung zum Zusammenhang von Grenzflächenstruktur und Transporteigenschaften der Grenzflächen in multinären Ionenleiter|Isolator Schichtsystemen unter Berücksichtigung struktureller Effekte.

Einerseits kann hiermit eine Leitfähigkeitssteigerung (Perkulationsphänomene) verbunden sein. Andererseits ist auch eine Leitfähigkeitsdegradation denkbar, da die Formation einer Grenzflächenphase mit einem individuellen Leitfähigkeitsverhalten verbunden sein sollte. In beiden Fällen ist gleichfalls mit Unterschreiten einer bestimmten mittleren Schichtdicke \bar{d}_{ic} bei der seriellen Probencharakterisierung mit einer unstetigen Leitfähigkeitsänderung zu rechnen.

Literaturverzeichnis

- [Abelard(1982)] P. Abelard und J. F. Baumard, *Study of the DC and AC electrical properties of an yttria-stabilized zirconia single crystal [(ZrO₂)_{0:88}-(Y₂O₃)_{0:12}]*, Phys. Rev. B Condens. Matter 26(2) (1982) 1005-1017
- [Albinet(2001)] G. Albinet, J. M. Debierre, P. Knauth, C. Lambert und L. Raymond, *Enhanced conductivity in ionic conductor-insulator composites - numerical models in two and three dimensions*, Eur. Phys. J. B 22(4) (2001) 421-427
- [Aldebert(1985)] P. Aldebert, J. P. Traverse, *Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature*, J. Am. Chem. Soc. 68 (1985) 34-40
- [Azad(2005)] S. Azad, O. A. Marina, C. M. Wang, L. Saraf, V. Shutthanandan, D. E. McCready, A. El-Azad, J. E. Jaffe, M. H. Engelhard, C. H. F. Peden und S. Thevuthasan, *Nanoscale effects on ion conductance of layer-by-layer structures of gadolinia doped Ceria and Zirconia*, Appl. Phys. Lett. 86(13) (2005) 131906/1-131906/3
- [Azaroff(1960)] L. V. Azaroff, *Introduction to solids*, McGraw-Hill Book Company, INC. New York, Toronto, London, 1960 322
- [Badwal(1996)] S. P. S. Badwal und K. Foger, *Solid electrolyte fuel cell review*, Ceramic International 22 (1996) 257-265
- [Baukal/Scheidegger(1968)] W. Baukal und R. Scheidegger, *Lattice constants of the solid solutions ZrO₂-CaO and ZrO₂-Y₂O₃*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 45(12) (1968) 610-616
- [Baukal(1978)] W. Baukal, R. Knödler und W. Kuhn, *Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten von Festelektrolyten*, Chem.-Ing.-Techn. 50(4) (1978) 245-249
- [Baumard(1983)] J. F. Baumard et al., *Defect structure and transport properties of ZrO₂-based solid electrolytes II*, The American Ceramic Society Columbus Ohio (1983) 555-571
- [Baumard(1988)] J. F. Baumard et al., *Transport properties of ZrO₂-based solid electrolytes III*, The American Ceramic Society Columbus Ohio (1988) 779-788

- [Baranov(1986)] A. I. Baranov, V. V. Sinitsyn, E. G. Ponyatovskii und L. A. Shuvalov, *JETP Lett.* 44(4) (1986) 237
- [Beniere(1999)] F. Beniere und K. V. Reddy, *Enhanced ionic transport in NaCl-Al₂O₃ heterogeneous electrolytes*, *J. Phys. Chem. Solids* 60(6) (1999) 839-847
- [Boch(1981)] P. Boch, D. Fargeot, C. Gault und F. Platon, *Elastic and anelastic effects associated with precipitation phenomena in non stoichiometric spinels*, *Rev. Int. Hautes Temp. Refr.* 18 (1981) 85
- [Bozolla(1999)] J. J. Bozolla, L. D. Russel, *Electron microscopy*, Jones and Bartlett Publishers, II. Aufl. (1999)
- [Butler(1981)] V. Butler, C. A. R. Catlow and B. E. F. Fender, *The defect structure of anion deficient ZrO₂*, *Solid State Ionics* 5 (1981) 539-542
- [Butler(1983)] E. P. Butler, *Microstructural-electrical property relationships in high-conductivity zirconia*, The American Ceramic Society Columbus Ohio (1983) 572-584
- [Candeta(1984)] E. Candeta, D. Tropaa und A. Dévényia, *Space-charge-limited currents in amorphous Al₂O₃ films*, *Thin Solid Films* 116 (1984) 288
- [Char(1991)] K. Char, M. S. Colclough, S. M. Garrison, N. Newman and G. Zaharchuk, *Bi-epitaxial grain boundary junctions in YBa₂Cu₃O_{7-δ}*, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 733
- [Chen(1990)] C. H. Chen, T. M. Murphy, and R. C. Phillips, *Laser desorption mass spectra of Ba₂Cu₃O_{7-x}*, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 937
- [Chen(1996)] Y. Chen und J. R. Sellar, *Systematic study of dielectric and conductivity relaxations in yttria-stabilized zirconia alloys at lower temperatures*, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 207-211
- [Chen(2003)] L. Chen, C. L. Chen, X. Chen, W. Donner, S. W. Liu, Y. Lin, D. X. Huang und A. Jacobson, *Electrical properties of a highly oriented, textured thin film of the ionic conductor Gd:CeO_{2+δ} on (001) MgO*, *Appl. Phys. Lett.* 83(23) (2003) 4737-4739
- [Chriseya(1991)] D. B. Chriseya, J. S. Horwitza and R. E. Leuchtner, *Eximer ablation of a YBa₂Cu₃O_{7-δ} target in vakuum, characterization of mass and energy of ejected material*, *Thin Solid Films* 206 (1991) 111
- [Davison(1970)] S. G. Davison, S. D. Levine, *Appl. Solid State Physics* 25 (1970) 2-149
- [Debye/Hückel(1923)] P. Debye, E. Hückel, *Theorie der ionischen Elektrolyte*, *Phys. Z.* 34 (1923) 195

- [Dijkkamp(1987)] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shareen, N. Jiswari, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, *Preparation of Y-Ba-Cu Oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*, Appl. Phys. Lett. 51(8) (1987) 619-621
- [Douglass/Wagner(1966)] D. L. Douglass und C. Wagner, *The oxidation of oxygen deficient zirconia and it's relationship to the oxidation of zirconium*, J. Electrochem. Soc. 113(7) (1966) 671-676
- [Dhanavantria(1985)] C. Dhanavantria, R. N. Karekara und V. J. Raob, *Study of graded aluminium oxide films prepared by metal-organic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films 127 (1985) 85
- [Dyer(1992)] P. E. Dyer, S. Farrar and P. H. Key, *Investigation of eximer laser ablation of ceramic and thin film Y-Ba-Cu-O using nanosecond photoacoustic techniques*, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1890
- [Etsell(1970)] T. H. Etsell, S. N. Flengas, Chem. Rev. 70 (1970) 339
- [Filal(1995)] M. Filal, C. Petot, M. Mockchar, C. Chateau und J. L. Carpentier, *Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect*, Solid State Ionics 80 (1995) 27-35
- [Fonseca(2002)] F. S. Fonseca, *Analysis of the formation of $ZrO_2:Y_2O_3$ solid solution by the electrochemical impedance spectroscopy technique*, Solid State Ionics 149 (2002) 309-318
- [Foster(2001)] A. S. Foster, V. B. Sulimov, F. L. Gejo, A. L. Shluger, R. M. Nieminen, *Modelling a point defect in monoclinic zirconia*, Phys. Rev. B 64 (2001) 224108-1
- [Frank, Merve(1959)] F. C. Frank und H. J. van der Merve, Proc. Royal Soc. A 198 (1959) 205-225
- [Frenkel(1926)] J. Frenkel, Z. Phys. 35 (1926) 652
- [Fukuya(1994)] M. Fukuya, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto, N. Shiokawa und R. Shikata, *Sintering and characterization of yttria-stabilized cubic zirconia with alumina derived from solid solution*, Materials Research Bulletin 29(6) (1994) 619-628
- [Göpel/Ziegler(1996)] Göpel und Ziegler, *Einführung in die Materialwissenschaften, Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart-Leipzig (1996) Kap. 2.3
- [Gong(2002)] J. Gong, Y. Li, Z. Tang, Y. Xie und Z. Zhang, *Temperature-dependance of the lattice conductivity of mixed Calcia/Yttria-stabilized zirconia*, Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 212-216

- [Goodenough(2003)] J. B. Goodenough, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 91-128
- [Goranchev(1980)] B. Goranchev und V. Orlinov, *Structure of aluminium oxide films deposited by DC reactive sputtering*, *Thin Solid Films* 70 (1980) 111
- [Grupta(1994)] R. K. Grupta und R.C. Agrawal, *Investigations on transport-properties of the silver ion conducting composite electrolyte*, *Solid State Ionics* 72 (1994) 314-317
- [Hendriks(2002.a)] G. H. Hendriks, J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester und H. Verweij, *The electrical double-layer capacitance of yttria-stabilized zirconia*, *Solid State Ionics* 146(3-4) (2002) 211-217
- [Hendriks(2002.b)] G. H. Hendriks, J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester und H. Verweij, *The defect structure of the double-layer in yttria-stabilized zirconia*, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 467-472
- [Holzapfel(1992)] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer and G. Saemann-Ischenko, *Off-axis laser deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films*, *Appl. Phys. Lett.* 61(26) (1992) 3178-3180
- [Howard(1988)] C. J. Howard, R. J. Hill, B. E. Reichert, *Acta Crystallographica* 44 (1988) 116-120
- [Ibach(1995)] Ibach, Lüth, *Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin, IV. Aufl., Kap. 11 (1995)
- [Ikeda(1985)] S. Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani und M. Kato, *Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals*, *J. Mater. Sci.* 20(12) (1985) 4593-4600
- [Indris(2005)] S. Indris, P. Heitjans, M. Ulrich und A. Z. Bunde, *AC- and DC-conductivity in nano- and microcrystalline $Li_2O:B-2O_3$ composites: experimental results and theoretical models*, *Z. Phys. Chem.* 219(1) (2005) 89-103
- [Ishibashi(1994)] H. Ishibashi, K. Shimomoto und K. Nakahigashi, *Electron density distribution and chemical bounding of Ln_2O_3 ($Ln = Y, Tm, Yb$) from powder X-ray diffraction data by maximum-entropy method*, *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 809-814
- [Ishimata(1980)] N. Ishimata, T. Miyata, J. Minato und S. Iwai, *A structural investigation of $\alpha-Al_2O_3$ at 2170K*, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.* 36 (1980) 228-230
- [Jiang(1995)] S. Jiang und J. B. Wagner, *A theoretical model for composite electrolytes II. percolation model for ionic conductivity enhancement*, *J. Phys. Chem. Solids* 56(6) (1995) 1113-1124

- [Jin-Philipp(2004)] N. Y. Jin-Philipp, N. Sata, J. Maier, C. Scheu, K. Hahn., M. Kelsch und M. Rühle, *Structures of BaF₂-CaF₂-multilayers and their influence on ionic conductivity*, J. Chem. Phys. 120(5) (2004) 2375-2381
- [Johanson/Cleary(1964)] H. A. Johanson und J. G. Cleary, *High-temperature electrical conductivity in the system CaO-ZrO₂ and CaO-HfO₂*, J. Electrochem. Soc. 111(1) (1964) 100-103
- [Jost(1936)] W. Jost, G. Nehlep, *Transportvorgänge und Fehlordnung*, Z. Phys. Chem. 32 (1936) 1
- [Karthikeyan(2006)] A. Karthikeyan, C. L. Chang und S. Ramanathan, *High temperature conductivity studies on nanoscale yttria-doped zirconia thin films and size effect*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 183116
- [Karthikeyan(2008)] A. Karthikeyan und S. Ramanathan, *Temperature-dependent interfacial carrier transport in low-dimensional oxides using ionic conductor-insulator (YDZ-SiO₂) superlattices*, J. Appl. Phys. 104 (2008) 124314/1-124314/4
- [Kilo(1999)] M. Kilo, G. Borchardt, S. Weber, S. Scherrer, K. Tinschert, B. Lesage, und O. Kaitasov, *Cation diffusion in calcia stabilized zirconia (CSZ)*, Radiat. Eff. Defects Solids 151 (1999) 29-33
- [Kilo(2000)] M. Kilo, G. Borchardt, B. Lesage, O. Kaitasov, S. Weber und S. Scherrer, *Cation transport in yttria stabilized cubic zirconia: ⁹⁶Zr tracer diffusion in (Zr_xY_{1-x})O_{2-x/2} single crystals with 0.15 ≤ x ≤ 0.48*, J. Eur. Ceram. Soc. 20(12) (2000) 2069-2077
- [Kingery(1959)] W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty, D. C. Hill, *Oxide-ion mobility in cubic Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85} as a function of temperature and oxygen partial pressure*, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 393-398
- [Kleber(1990)] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm und I. Kleber A., *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH Berlin, XVII. Aufl., (1990) 160
- [Kleitz(1981)] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez und E. Schouler, *Impedance spectroscopy and electrical resistance measurements on stabilized zirconia*, Am. Ceram. Soc.; Columbus/Ohio (1981) 310-336
- [Kleitz(1995)] M. Kleitz, L. Dessemond und M. C. Steil, *Model of ion-blocking at internal interfaces in zirconia*, Solid State Ionics 75 (1995) 107-115
- [Knauth(2006)] P. Knauth, *Ionic and electronic conduction in nanostructured solids: concepts and concerns, consensus and controversies*, Solid State Ionics 177(26-32) (2006) 2495-2502

- [Koch/Wagner(1938)] E. Koch und C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* 38 (1938) 295
- [Kofstad(1963)] P. Kofstad und D. J. Ruzicka, *On the defect structure of ZrO₂ and HfO₂*, *J. Electrochem. Soc.* 110(3) (1963) 181 - 185
- [Kofstedt(1972)] P. Kofstedt, *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*, Wiley-Interscience (1972)
- [Korte(2008)] C. Korte, *Zur Wechselwirkung von Ionentransport und Mikrostruktur an inneren Grenzflächen*, Habilitationsschrift, Justus-Liebig-Universität Gießen (2008)
- [Kortüm(1966)] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie GmbH – Weinheim/Bergstr., IV. Aufl., 1966 255
- [Kosacki(1998)] I. Kosacki und H.U. Anderson, *Nanostructured oxide thin films for gas sensors*, *Sens. Actuators B* 48(1-3) (1998) 263-269
- [Kosacki(2000)] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky und H.U. Anderson, *Electronic conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films*, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 1225-123
- [Kosacki(2004)] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley und H. H. Lowndes, *Surface interface related conductivity in nanometer thick YSZ films*, *Solid State Lett.* 7(12) (2004) 459-461
- [Kosacki(2005)] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley und H. H. Lowndes, *Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films*, *Solid State Ionics* 176(13-14) (2005) 1319-1326
- [Kroeger(1966)] F. A. Kroeger, *Electronic conductivity of calcia-stabilized zirconia*, *J. Am. Ceram. Soc.* 49(4) (1966) 215-218
- [Kumar(1972)] A. Kumar, D. RadjevA. und D. L. Douglass, *Effects of oxide defect structure on the electrical properties of ZrO₂*, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 439-445
- [Kuwata(2005)] N. Kuwata, N. Sata, T. Tsurui und H. Yugami, *Proton transport and microstructure properties in superlattices thin films fabricated by pulsed laser deposition*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* 44(12) (2005) 8613-8618
- [Lanagan(1989)] M. T. Lanagan, J. K. Yamamoto, A. Bhalla und S. G. Sankar, *The dielectric properties of yttria-stabilized zirconia*, *Materials Letters* 7(12) (1989) 437-440
- [Lee(2000)] J. S. Lee, S. Adams und J. Maier, *Transport and phase transition characteristics in AgI:Al₂O₃ composite electrolytes – evidence for a highly conducting 7-layer AgI polytype*, *J. Electrochem. Soc.* 147(6) (2000) 2407-2418

- [Lee(2000)] J.-S. Lee, S. Adams und J. Maier, *A mesoscopic heterostructure as the origin of the extreme ionic conductivity in AgI:Al₂O₃*, Solid State Ionics 136 (2000) 1261-1266
- [Li(2002)] Y. Li, J. Gong, Y. Xie und J. Y. Chen, *Analysis of non-linear Arrhenius behavior of ionic conduction in cubic zirconia stabilized yttria and calcia*, J. Mater. Sci. Lett. 21 (2002) 157-159
- [Liang(1973)] C. C. Liang, P. R. Mallory und Co., *Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminium oxide solid electrolytes*, J. Electrochem. Soc. 120(10) (1973) 1289-1292
- [Lubben(1996)] D. Lubben und F. A. Modine, *Enhanced ionic conduction mechanism at LiI/Al₂O₃ interfaces*, J. Appl. Phys. 80(9) (1996) 5150-5157
- [Mackenzie/Banerjee(1979)] K. J. D. Mackenzie und R. K. Banerjee, *Effect of electric fields on solid state reactions between oxides – Part 1: Reaction between calcium and aluminium oxides, – Part 2: Interdiffusion studies in polycrystalline calcium and aluminium oxide pellets*, J. Mater. Sci 14(2) (1979) 333-344
- [Maier(1987)] J. Maier, *Defect chemistry and conduction effects in heterogeneous solid electrolytes*, J. Electrochem. Soc. 134(6) (1987) 1524-1535
- [Maier(1989)] J. Maier, phys. stat. sol. (a) 112 (1989) 115
- [Maier(1990)] J. Maier und U. Lauer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94 (1990) 973
- [Maier(1995)] J. Maier, *Ionic conduction in space charge regions*, Progr. Solid St. Chem. 23(3) (1995) 171-263
- [Maier(2002)] J. Maier, *Nano sized mixed conductors (Aspects of nano-ionic – Part III)*, Solid State Ionics 148(3-4) (2002) 367-374
- [Maier(2003)] J. Maier, *Defect chemistry and ion transport in nanostructured materials (Aspects of nano-ionic – Part II)*, Solid State Ionics 157(1-4) (2003) 327-334
- [Manning(1997)] P. S. Manning et al., *The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol% single crystal yttria stabilized zirconia*, Solid State Ionics 100 (1997) 1-10
- [Mori(1994)] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda und T. Kawahara, *Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics 74(3) (1994) 157-164

- [Moringa(1979)] M. Moringa, J. Cohen, *X-ray diffraction study of Zr(Ca, Y)O_{2-x}*
I. The average structure, Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr. 35 (1979)
789-795
- [Muccillo(1995)] E. N. S. Muccillo und M. Kleitz, *Ion Conductivity of fully stabilized ZrO₂:MgO and blocking Effect*, J. Eur. Ceram. Soc. Phys. 15(1) (1995)
51-55
- [Nakamura(1983)] A. Nakamura et al., *Defect structure, ionic conductivity and diffusion in yttria-stabilized zirconia and related oxide electrolytes with fluorite structure*, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1542-1548
- [Nernst(1899)] W. Nernst, *Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen*, Z. Elektrochem. 6 (1899) 41-43
- [O'Connor(1969)] H. O'Connor und T. Valentine, *A neutron diffraction study of the crystal structure of C-form of yttrium sesquioxide*, Acta Crystallogr. B 25 (1969) 2140-2144
- [Oh(1991)] B. Oh, R. Koch, W. J. Gallagher, R. P. Robertazzi and W. Eideloth, *Multilevel YBaCuO flux transformers with Tc SQUIDS using laser-deposited films*, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 123
- [Park(1989)] J. H. Park und R. N. Blumenthal, *Electronic transport in 8 mole percent Y₂O₃-ZrO₂*, J. Electrochem. Soc. 136(10) (1989) 2867 - 2876
- [Paton/Maslen(1965)] M. Paton und E. Maslen, *A refinement of the crystal structure of yttria*, Acta Crystallogr. 19 (1965) 307-310
- [Petzhold/Ulbricht(1991)] A. Petzhold und J. Ulbricht, *Aluminiumoxid: Rohstoff – Werkstoff – Werkstoffkomponente*, Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie – Leipzig, I. Aufl., (1991) 65
- [Pyun(1982)] S. I. Pyun und Y. E. Ihm, *Electrical conduction of partially stabilized zirconia Zr_{0.94}Ca_{0.06}O_{1.96} as a function of temperature and oxygen partial pressure*, J. Mater. Sci. Am. 17(9) (1982) 2577-2584
- [Rhizea(2002)] A. Rhizea, D. Chirlesan, C. Pertot und G. Petot-Ervas, *The influence of alumina on the microstructure and grain boundary conductivity of yttria-doped zirconia*, Solid State Ionics 146(3-4) (2002) 341-353
- [Roas(1988)] B. Roas, L. Schultz and G. Endrez, *Epitaxial growth of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films by a laser evaporation process*, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1557-1559

- [Robledo(2001)] A. Robledo, N. J. Garcia und J. C. Bazan, *Conduction enhancement in the solid silver bromide by heterogeneous doping with Montmorillonite¹*, Solid State Ionics 139(3-4) (2001) 303-308
- [Rupp(2006)] J. L. M. Rupp und L. J. Gaukler, *Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films*, Solid State Ionics 177(26-32) (2006) 2513-2518
- [Saito/Maier(1995)] Y. Saito und J. Maier, J. Elektrochem. Soc. 142(9) (1995) 3078
- [Sata(2000)] N. Sata, K. Ebermann, K. Eberl und J. Maier, *Mesoscopic fast ion conduction in nanometer-scale planar structures*, Nature 408(6815) (2000) 946-949
- [Sata(2002)] N. Sata, K. Ebermann, K. Eberl und J. Maier, *Enhanced ionic conductivity and mesoscopic size effects in structures of BaF₂ and CaF₂*, Solid State Ionics 154-155 (2002) 497-502
- [Schichtel(unpubl.a)] N. Schichtel, C. Korte, D. Hesse, N. Zakarov, *Präparation von YSZ/Sc₂O₃ und YSZ/Gd₂O₃-Multischichtsystemen und erste strukturelle Untersuchungen* (unpubl.)
- [Schichtel(unpubl.b)] N. Schichtel, C. Korte, D. Hesse, N. Zakarov, *Erste experimentelle Studien zur ionischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie in YSZ/Lu₂O₃-Multischichtsystemen* (unpubl.)
- [Schottky(1930)] W. Schottky und C. Wagner, *Theorie der geordneten Mischphasen*, Z. Phys. Chem. B 11 (1930) 163
- [Schottky(1939)] W. Schottky, Z. Elektrochem. 45 (1939) 33
- [Schottky(1958)] W. Schottky, *Halbleiterprobleme*, Vieweg, IV. Aufl. (1958) 235
- [Schuster(1986)] G. Schuster, G. Querner und S. Hoehr, *Dependence of the lattice constants of stabilized zirconium dioxide on the calcium oxide content*, Zentralinst. Kernforsch. (ZfK), Rossendorf Dresden [Ber.] ZfK-599 (1986) 3-4
- [Shahi(1980)] K. Shahi und J. B. Wagner, *Fast ion transport in silver halogenide solid solutions and multiphase systems*, Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 757
- [Shannon(1976)] R.D. Shannon, *Revised effective ion radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallograph. A 32 (1976) 751

¹Montmorillonite: Na_{0.33}{Al_{1.67}Mg_{0.33}(OH)₂[Si₄O₁₀]}, neben Kaolinit und Illit einer der bedeutendsten Rohstoffe zur Herstellung keramischer Materialien.

- [Shukla(1996)] A. K. Shukla, V. Sharma, A. Dhas und K. Patil, *Oxide-ion conductivity of calcia- and yttria-stabilized Zirconias prepared by a rapid-combustion route*, Mater. Sci. Eng. B 40 (1996) 153-157
- [Simson(1966)] L. A. Simson und R. E. Carter, J. Am. Ceram. Soc. 49(3) (1966) 139-144
- [Smith(1965)] H. M. Smith, A. F. Turner, Appl. Opt. 4 (1965) 147
- [Suzuki(2002)] T. Suzuki, I. Kosacki und H. U. Anderson, *Microstructure-electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films*, Solid State Ionics 154-155 (2002) 111-121
- [Thornton/Chin(1977)] J. A. Thornton und J. Chin, Am. Ceram. Soc. Bull. 56 (1977) 504
- [Ulrich(2004)] M. Ulrich, A. Bunde, S. Indris und P. Heitjans, *Li ion transport and interface percolation in nano- and microcrystalline composites*, Phys. Chem. Chem. Phys. 6(13) (2004) 3680-3683
- [Uvarov(1997)] N. F. Uvarov, E. F. Hairetdinov, A. I. Rykov und Yu T. Pavlyukhin, Solid State Ionics 96 (1997) 233
- [Wagner(1931)] C. Wagner und W. Schottky, *Theorie der geordneten Mischphasen II: Diffusionsvorgänge*, Z. Phys. Chem. B 15 (1931) 177
- [Wagner(1933)] C. Wagner, *Theorie der geordneten Mischphasen III: Fehlordnungerscheinungen in polaren Verbindungen als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitung*, Z. Phys. Chem. B 22 (1930) 163
- [Weller(2004)] M. Weller, R. Herzog, M. Kilo, G. Borchardt, S. Weber und S. Scherrer, *Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments*, Solid State Ionics 175(1-4) (2004) 409-413
- [Wendt/Plzak(1990)] H. Wendt und V. Plzak, *Brennstoffzellen – Typen, Daten, Entwicklungslinien*, VDI-Verlag Düsseldorf (1990) 2-24
- [Woltersdorf(1982)] J. Woltersdorf, *Misfit accommodation at interfaces by dislocations*, Appl. Surface Sc. 11-12 (1982) 495-515
- [Yashima(1994)] M. Yashima, S. Sakasi, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi und M. Yoshimura, *Oxygen induced structure change of the tetragonal phase around tetragonal-cubic phase boundaries in ZrO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions*, Acta Crystallogr. B, Struc. Sci. 50 (1994) 663-672

Tabellenverzeichnis

2.1	Strukturdaten und Eigenschaften von Zirconiumdioxid . .	7
2.2	Defektkonzentrationen für $\text{ZrO}_{2+\delta}$ in Abhängigkeit des externen Sauerstoffpartialdrucks (der Sauerstoffaktivität, $\Delta T=0$)	14
2.3	Defektkonzentrationen für YSZ in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität (des externen Sauerstoffpartialdrucks, $\Delta T=0$)	18
2.4	Negativer Dotiereffekt durch Assoziatbildung bei hoher Defektkonzentration in ZrO_2	19
2.5	Analytische Betrachtung für die Erwartungswerte von σ_{int} und σ_{vol}	30
3.1	Parameter der Multischichtpräparationen mittels PLD . .	36
4.1	Schichtdicken der CSZ Al_2O_3 -Multischichtproben	75
4.2	REM Untersuchungen der YSZ/ Y_2O_3 -Schichtproben . . .	77
4.3	Aktivierungsenergien für den O^{2-} -Massetransport	100
4.4	Aktivierungsenergien für den O^{2-} -Massetransport	105
5.1	Kristallographischer Vergleich der Multischichtphasen . .	108
5.2	Bezeichnung der einzelnen Terme	112
5.3	Literaturdaten der CSZ-Volumenleitfähigkeit σ_{vol}	117
5.4	$E_{\text{a,vol}}$ -Literaturwerte der CSZ-Volumenphase	119
5.5	Theoretische Gitterabstände für CSZ- und α - Al_2O_3	124
5.6	Kristallographischer Vergleich der Multischichtphasen . .	127
5.7	Theoretische Gitterabstände für YSZ- und Y_2O_3	129
5.8	Literaturdaten für die O^{2-} -Leitfähigkeit σ_{vol} des $\text{O}_{\text{vol}}^{2-}$ -Massetransports in der YSZ- <i>bulk</i> -Phase	132
5.9	Literaturdaten für die Aktivierungsenergie des O^{2-} -Massetransports $E_{\text{a,vol}}$ in der YSZ- <i>bulk</i> -Phase mit Zuordnung entsprechender Dotierkonzentrationen	133

Abbildungsverzeichnis

1.1	Massetransport im elektrischen Feld, und Messrichtung tangential zu den Grenzflächen (<i>senkrechter, weißer Pfeil</i>) einer Multischicht in schematischer Darstellung.	4
2.1	Fluorit-Strukturtyp, a. Elementarzelle mit Bezug auf das anionische Teilgitter X(0,0,0), b. Einheitszelle mit M(0,0,0).	8
2.2	Einfluss des elektrischen Feldes $E = d\phi/dx$ auf die Aktivierung der Platzwechselfvorgänge, Darstellung nach [Kortüm(1966), Azaroff(1960)].	10
2.3	Kroeger-Vink Diagramm für $ZrO_{2+\delta}$. Das Schema zeigt die Konzentrationen von Leerstellen (Kationengitter), Elektronen und Defektelektronen als Funktion des externen Sauerstoffpartialdrucks ($\Delta T=0$).	16
2.4	Kroeger-Vink Diagramm für YSZ. Das Schema zeigt die Abhängigkeit betreffender Defektkonzentrationen vom externen Sauerstoffpartialdruck ($\Delta T = 0$).	17
2.5	Schematische Darstellung des Raumladungsmodells mit Bildung einer Raumladungszone an der Grenzfläche. Die entsprechende Randschicht-Dicke δ korrespondiert zur Debye-Länge λ_D	22
2.6	Schematische Darstellung [Korte(2008)] der inneren Grenzfläche zweier Festkörperphasen mit abweichenden Gitterparametern. Im Übergangsbereich der beiden Kristallgitter deutet die aufgelockerte Grenzflächenstruktur eine Fehlpassung an.	23
2.7	Schematische Darstellung der dilatativ wie kompressiv verzerrten Gitterstrukturen im Übergangsbereich der Festkörper-Phasen P_1 und P_2 nach [Korte(2008)] — a_1 (Isolator, <i>oben</i>) u. a_2 (Ionenleiter, <i>unten</i>) repräsentieren Gitterkonstanten $a_{0,1}$ und $a_{0,2}$	24
2.8	Schematische Darstellung der Gitterrelaxation im Übergangsbereich einer semikohärenten Phasengrenze. Exemplarisch gleicht eine Versetzung die Fehlpassung im skizzierten Bereich aus. Hierdurch werden Spannungsfelder induziert, aus der elastische Gitterdeformation (a und b) folgen; nach [Korte(2008)].	25
2.9	Schematische Übersicht zur Klassifizierung der Kohärenz einer Grenzfläche. Unterschieden werden kohärente (<i>oben</i>), semikohärente (<i>mitte</i>) und inkohärente (<i>unten</i>) Phasengrenzen.	26

2.10	Schematisch gezeigt ist die Stabilisierung einer polymorphen Phase in der Randschicht des Ionenleiters infolge einer hohen Fehlpassung.	27
2.11	Schematische Darstellung der Leitungspfade durch ein multinäres Schichtsystem aus alternierenden, ionenleitenden und isolierenden Schichtphasen.	28
2.12	Darstellung des zu erwartenden Leitfähigkeitsverhaltens für den Oxidionen-Transport (\parallel Grenzflächen) in planaren Multischichten.	29
3.1	Schematische Darstellung der PLD-Apparatur, Materialdeposition mit Lasereinheit (<i>links</i>), Kammer (<i>rechts</i>) und geschlossenem Strahlengang.	34
3.2	Die Photographie zeigt das Innere der Reaktionskammer und die Plasmasäule während Materialdeposition.	34
3.3	Schematische Gegenüberstellung der PLD Materialdeposition bei a. <i>on-axis</i> Geometrie (<i>links</i>) mit starrem, heizbaren Substrathalter und b. <i>off-axis</i> Geometrie (<i>rechts</i>) mit rotierenden geheizten Substraträger.	37
3.4	Schematische Abbildung des konstruierten <i>off-axis</i> Substrathalters und dem rotierenden Substraträger in einem Röhrenofen mit Inconel-Mantelheizleiter	39
3.5	Schematische Abbildung der präparierten Multischichten und entsprechender Proben beider Systeme, exemplarisch für Systeme mit drei ionenleitenden Phasen (weiß). <i>links</i> : YSZ Y ₂ O ₃ -Schichtsystem mit Probenkontaktierung, <i>rechts</i> : CSZ Al ₂ O ₃ -Schichtsystem und Querschnitt-Präparation.	41
3.6	Theoretische Betrachtung für das orthorhombische Kristallsystem – graphische Konstruktion für den Ansatz zur Berechnung des Netzebenenabstands d_{hkl} mit Hilfe der quadratischen Bragg-Gleichung.	44
3.7	REM-Aufbau, exemplarisch anhand des LEO Gemini 982.	48
3.8	Schematischer TEM-Aufbau mit Anordnung der Linsensysteme und Fokalebene.	50
3.9	Schematische Darstellung der a. Ewald Konstruktion und b. der hierauf basierenden Auswertung der SAED-Beugungsaufnahmen.	54
3.10	Messapparatur in schematischer Darstellung. In der keramischen Halterung ist exemplarisch eine kontaktierte Probe mit drei ionenleitenden Schichten (<i>weiß</i>) gezeigt. Lb stellen Leiterbahnen zur Spannungsversorgung der Elektroden dar.	55
3.11	oben: Photographie der Probenhalterung im Bereich der Pt-Netze mit kontaktierter Probe. unten: Skizze zur detaillierten Ansicht von Messanordnung und Probenkontaktierung als vergrößerter Ausschnitt von Abb. 3.10.	57

3.12	Anschlusschema für elektrische Charakterisierung der Schichtproben mittels DC-Methode unter Verwendung eines Spannungsteilers. Die gemessenen Spannungen sind in der linken Bildhälfte näher bezeichnet.	58
3.13	Schematische Darstellung der DC-Messanordnung für die Bestimmung der Probenwiderständen mittels Potentiostaten/Galvanostaten (Arbeitsmodus wählbar).	59
3.14	Graphische Darstellung der Phasenverschiebung (<i>grau unterlegt</i>) von U_{AC} und I_{AC} für a. Ohmsches b. kapazitives und c. induktives Verhalten der Probenwiderstände.	60
3.15	Theoretisches Messbeispiel: a. Nyquist-Diagramm einer Impedanz b. Bode-Phase-Auftrag des Phasenwinkels in Abhängigkeit der Messfrequenz.	61
3.16	a. Bode-Diagramm mit Darstellung des Imaginärteil in Abhängigkeit der Spannungsfrequenz und b. Bode-Phase-plot als graphische Darstellung des $I-U$ -Phasenwinkels als Funktion der Messfrequenz der anliegenden Wechselspannung.	62
3.17	Skizzenhafte Darstellung der geometrischen Multischichtparameter für Berechnungen der spezifischen Leitfähigkeiten σ für eine exemplarische Multischicht.	63
4.1	XRD-Untersuchung des Saphirsubstrats zur Präparation der Al_2O_3 -Multischichten, Orientierung der Substratoberfläche: 2243.	68
4.2	XRD-Untersuchung des CSZ- <i>target</i> -Materials für die Präparation der Schichtproben.	69
4.3	Diffraktogramm des Al_2O_3 - <i>targets</i> zur Dünnschichtpräparation der CSZ/ Al_2O_3 -Proben.	69
4.4	Beugungsdiagramm des YSZ- <i>target</i> -Materials für die Präparation der Schichtproben.	69
4.5	Röntgendiffraktogramm des Y_2O_3 - <i>target</i> -Materials für die Multischichtpräparation.	69
4.6	Diffraktogramm einer Schichtprobe mit ($5 \times CSZ 5 \times Al_2O_3$) Phasengrenzen, Beugungsdiagramm unmittelbar nach der PLD-Präparation.	71
4.7	Vergleichende Darstellung – Diffraktogramme einer Multischicht ($3 \times CSZ 3 \times Al_2O_3$) direkt nach der Materialdeposition (<i>graue</i>) und nach zusätzlichem Auslagern (<i>schwarz</i>) mit Ausschnitt im Bereich der Hauptreflexe.	72
4.8	REM-Untersuchung von CSZ/ Al_2O_3 -Multischichtproben unterschiedlicher Schichtdicken und Anzahl von Grenzflächen.	74
4.9	REM zur Schichtdickenbestimmung von YSZ/ Y_2O_3 -Schichtproben mit unterschiedlicher mittlerer Lagendicke sowie Anzahl von Phasengrenzen.	76

4.10	TEM–Aufnahmen, Dokumentation der Rekristallisation amorph abgeschiedener Al_2O_3 –Schichtphasen durch thermisches Auslagern.	79
4.11	TEM, a. Hellfeld–Aufnahme (<i>links</i>) als Ansicht der gesamten Schichtprobe, b. Dunkelfeld–Aufnahme (<i>rechts</i>) als vergrößerter Ausschnitt.	80
4.12	HRTEM–Aufnahme in Dunkelfeld–Abbildung, Detailansicht der Phasengrenze, a. (<i>links oben</i>) ohne und b. (<i>rechts, unten</i>) mit <i>voids</i> .	81
4.13	HRTEM–Aufnahme (Dunkelfeld) der $\text{CSZ} \text{Al}_2\text{O}_3$ Phasengrenze, Detailansicht des Übergangsbereichs für die Gitterstrukturen der beiden Schichtphasen.	82
4.14	TEM–Übersicht (<i>dark field</i>) einer $\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3$ –Multischichtprobe mit drei alternierenden Einzellagen und der 0. Y_2O_3 –Schichtlage zur Erhaltung der Symmetrie.	83
4.15	TEM Dunkelfeld–Abbildungen: säulenartige Kornstrukturen durchziehen unabhängig der Phasengrenzen die Multischicht. . . .	83
4.16	TEM/HRTEM–Untersuchungen (Dunkelfeld) der $\text{YSZ} \text{Y}_2\text{O}_3$ –Grenzfläche bei steigender Vergrößerung. a. TEM (<i>rechts</i>) und b. HRTEM–Ansicht des Phasengrenzbereichs (<i>links</i>).	84
4.17	HRTEM: vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 4.16 im Bereich der Phasenrandsschichten mit der beobachteten „durchgehenden Kornstruktur“.	85
4.18	Geometrie der SAED–Technik in vereinfachter, schematischer Darstellung.	87
4.19	Beugungsbild für einen Mikrobereich einer $\text{CSZ} \text{Al}_2\text{O}_3$ –Multischicht mit sechs alternierenden Schichtphasen.	87
4.20	SAED–Beugungsbilder, als Teil einer Serie von Aufnahmen unter Variation des Kippwinkels der Probe bzw. zwischen Probenoberfläche und Elektronenstrahl.	87
4.21	Elektronenbeugungsdiagramm bei der SAED–Untersuchung an einem $3 \times \text{YSZ} 3(4) \times \text{Y}_2\text{O}_3$ Schichtsystem. Aufnahme mittels Transmissionstechnik ohne Wirken des Projektorlinsensystems im Strahlengang des HRTEM.	89
4.22	Theoretische Reflex/Primärreflex–Abstände für die Elektronenbeugung durch die Schichtmaterialien YSZ und Y_2O_3 ($U_e = 135$ keV)	89
4.23	Oxidionen–Leitfähigkeit der Schichtkomposite parallel der Phasengrenzen in schematischer Ansicht mit entsprechendem Sauerstoffein- bzw. Sauerstoffausbau.	90
4.24	Strom–Spannungskennlinie für einer exemplarischen Leermessung (analog Kondensator) zur Bestimmung des Restleitwerts der genutzten Messanordnung.	91
4.25	Nyquist–Graph für die AC–Messung eines $\text{CSZ} \text{Al}_2\text{O}_3$ Systems mit fünf alternierenden Schichtphasen in Abhängigkeit der Temperatur.	93

4.26	Zusammenstellung der Leitfähigkeitsdaten für eine Messreihe von sechs CSZ Y ₂ O ₃ -Schichtproben unterschiedlicher Phasengrenzdicke.	93
4.27	Nyquist-Graph der oxidischen 3 × YSZ 3(4) × Y ₂ O ₃ Multischichtprobe in Abhängigkeit der Temperatur.	96
4.28	Impedanzen für die 10 × YSZ 10(11) × Y ₂ O ₃ Probe im bei Temperaturintervall von 439 °C ≤ ϑ ≤ 637 °C.	96
4.29	Leitfähigkeitsdaten einer Messreihe von sechs ausgewählten Proben mit unterschiedlicher Phasengrenzdicke.	97
4.30	E_a -Bestimmung für den O ²⁻ -Transport in einem 5 × YSZ 5 × Y ₂ O ₃ System auf der Grundlage von AC-Daten (s. hierzu auch Abb. 4.25).	99
4.31	Arrhenius-Auftragung, Übersicht zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für den O ²⁻ -Ionen-transport in CSZ Al ₂ O ₃ -Schichtproben anhand temperaturabhängiger Leitfähigkeitsdaten.	101
4.32	Ermittlung der Aktivierungsenergie für den O ²⁻ -Massetransport im Grenzflächenbereich CSZ Al ₂ O ₃ mittels $2\delta\sigma_{int} = f(T)$	102
4.33	Probenleitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für das YSZ Y ₂ O ₃ -Schichtsystem – Bestimmung der Aktivierungsenergie für den O ²⁻ -Massetransport mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung.	104
5.1	Modell für den Massetransport entlang möglicher Leitungspfade eines Multischichtsystems (<i>homophase boundaries</i>), linke Teilabbildung nach [Korte(2008)].	110
5.2	Volumenausschnitt einer Multischichtprobe in exemplarischer wie schematischer Darstellung mit Zuordnung der individuellen Flächen (A) für den ionischen Transport entlang der drei dominierenden Leitungspfade.	111
5.3	Vergleich der DC- u. AC-Leitfähigkeitsdaten für ein CSZ Al ₂ O ₃ -System aus zehn Einzellagen (5 × CSZ 5 × Al ₂ O ₃) im Bereich von 380–690 °C.	114
5.4	Ersatzschaltbild für die Interpretation der Impedanzspektren bei der elektrischen Charakterisierung des CSZ Al ₂ O ₃ -Systems.	115
5.5	Schematische Darstellung der CSZ-Gitterstruktur mit Fokus auf der <i>ccp</i> der Metallkationen: a. Strukturübersicht mit EZ und geometrischer Betrachtung für d_{hkl} und b. Parallelprojektionen auf verschiedene Gitterebenen.	121
5.6	Schematische Darstellung der Korundstruktur: a Übersicht mit EZ, b.1-b.3 Parallelprojektionen der Al ₂ O ₃ -Gitterstruktur für die systematische Betrachtung von hkl bzw. d_{hkl}	122
5.7	HRTEM-Aufnahme (<i>Dunkelfeldabbildung</i>) der beiden ersten Schichtlagen mit Substrat für eine 3 × YSZ 3(4) × Y ₂ O ₃ Probe. . .	126
5.8	HRTEM-Dunkelfeldabbildung im Grenzflächenbereich von Substrat und der ersten Y ₂ O ₃ -Schicht (0. Lage).	126

5.9	Schematische Darstellung der Strukturverwandtschaft von YSZ (Fluorit-Typ) und Y_2O_3 (α - Mn_2O_3 -Struktur, Bixbyit-Typ). . . .	128
5.10	Gegenüberstellung der Ergebnisse von DC-Messungen und Impedanzspektroskopie für eine $3 \times YSZ 3(4) \times Y_2O_3$ -Schichtprobe im Temperaturbereich von 550 K bis 973 K ($\vartheta = 375^\circ C - 700^\circ C$). . . .	131
6.1	Schematische Darstellung zum Zusammenhang von Grenzflächenstruktur und Transporteigenschaften der Grenzflächen in multi-nären Ionenleiter Isolator Schichtsystemen unter Berücksichtigung struktureller Effekte.	142

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Physikalische Größen und sonstige Formelzeichen

ρ	Dichte, $\rho/\text{kg m}^{-3}$
λ_D	Debye-Länge
I	Ionenstärke
δ	Dicke der Grenzflächenphase bzw. Randschicht, δ/nm
a	Gitterparameter, $a/\text{Å}$
f	Gitter-Fehlpassung [Grad]
A	Fläche des Probenquerschnitts
l	Länge, Elektrodenabstand
b	Breite
h	Höhe
$p(\text{O}_2)$	Kammerdruck von Sauerstoff bei der PLD, $p(\text{O}_2)/\text{Pa}$
d_1	Dicke der individuellen Monolage einer Multischicht, d_1/nm
\bar{d}	mittlere Schichtdicke, \bar{d}/nm
λ	Wellenlänge im elektromagnetischen Spektrum, λ/nm
V	Volumen
$\bar{\omega}$	mittlere Teilchengeschwindigkeit, $\bar{\omega}/\text{m s}^{-1}$
n	Stoffmenge, n/mol
\bar{l}	mittlere freie Weglänge, \bar{l}/cm
\bar{z}	Stoßfrequenz, \bar{z}/s^{-1}
T	absolute Temperatur, T/K
ϑ	reduzierte Temperatur, $\vartheta/^\circ\text{C}$
n	Zählfaktor, $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$
θ	Beugungswinkel [Grad]
hkl	Millersche Indices
d_{hkl}	Netzebenenabstand
v_e	mittlere Geschwindigkeit von Elektronen, $v_e/\text{m s}^{-1}$
λ_e	Wellenlänge des Elektrons, λ_e/nm
U_e	Beschleunigungsspannung des elektrischen Feldes, U_e/kV
ε_D	stoffspezifische Dielektrizitätskonstante, $\varepsilon_D/\frac{\text{Å}^2\text{s}^4}{\text{m}^3\text{kg}}$
\bar{l}	mittlere freie Weglänge, \bar{l}/cm
Z	Kernladungszahl
I	elektrische Stromstärke, I/A

U	elektrische Spannung, U/V
R	elektrischer Widerstand, R/Ω
G	elektrischer Leitwert, G/S
σ	Leitfähigkeit, $\sigma/\Omega^{-1}cm^{-1}$
$\Delta\varphi$	Phasenverschiebung im Wechselstromkreis
ν_{AC}	Frequenz der Wechselspannung, ν_{AC}/s^{-1}
C	Kapazität, C/F
Z	Impedanz
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Scheitelwert der Kreisfrequenz
$\sum \bar{d}_{l,c}$	Dicke der leitenden Phase einer Multischicht
$\bar{d}_{l,c}$	mittlere Schichtdicke der leitenden Phase der Multischichten

Spezielle, indizierte Formelzeichen

z_i	Wertigkeit der Ionensorte i
c_i	Konzentration der Ionensorte i
V_A	Gitterleerstelle A-Teilchen (Kroeger-Vink Notation)
V_i	A-Teilchen Zwischengitterplatz (Kroeger-Vink Notation)
A_A	A-Teilchen auf A-Gitterplatz (Kroeger-Vink Notation)
A_i	A-Teilchen auf Zwischengitterplatz (Kroeger-Vink Notation)
C_{tot}	Gesamtkapazität einer Schichtprobe
C_b	Kapazität der <i>bulk</i> -/Volumenphase
C_{el}	Kapazität der Elektroden
C_{gb}	Kapazität der Korngrenzen
C_{pb}	Kapazität der Randschichten
R_s	Kapazität des Saphir-Substrats
A_{tot}	kontaktierte Querschnittsfläche einer Schichtprobe
A_{int}	Querschnittsfläche der Phasenrandschichten
A_{vol}	Querschnittsfläche der Volumenphase
A_{gb}	Querschnittsfläche der Korngrenzen
E_a	Aktivierungsenergie, E_a/eV
$E_{a,int}$	E_a für den atomaren Transport in der Randschicht
$E_{a,tot}$	E_a des ionischen Transports über sämtliche Leitungspfade
$E_{a,vol}$	E_a für Massetransport in der Volumenphase

$E_{a,gb}$	E_a für Massetransport in den Korngrenzen
n_{int}	Anzahl der inneren Grenzflächen eines Schichtsystems
σ_{tot}	Gesamtleitfähigkeit einer Multischichtprobe
σ_{int}	Leitfähigkeit der Grenzflächenphase
σ_{vol}	Leitfähigkeit der Volumenphase
σ_{gb}	Korngrenz-Leitfähigkeit
R_{el}	Elektrodenwiderstand
R_b	Widerstand der <i>bulk</i> - bzw. Volumenphase
R_{gb}	Korngrenzwiderstand
R_{pb}	Widerstand der Phasenrandschicht
R_s	Widerstand des Saphir-Substrats
A_{ic}	Gesamtdicke der ionenleitenden Phase einer Schichtprobe

Indices

i	Ionensorte i
A	A-Teilchen ¹
i	Zwischengitterplatz (<i>interstitial</i>) ¹
A	A-Gitterplatz ¹
tot	Gesamt-
b	<i>bulk</i> -/Volumenphase
el	Elektroden
gb	Korngrenze (<i>grain boundary</i>)
pb	Phasengrenze (<i>phase boundary</i>)
s	Saphir-Substrat
int	Phasenrandschicht bzw. Grenzfläche
vol	Volumenphase
a	Aktivierung
a, int	atomarer Transport in der Grenzfläche bzw. Phasenrandschicht
el	Elektroden
ic	Ionenleiter (<i>ionic conductor</i>)

¹Kroeger-Vink Notation

Physikalische und mathematische Konstanten

k	Boltzmann-Konstante, $k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
e	Elementarladung, $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	Faraday-Konstante, $F = 96490 \text{ C}$
N_L	Loschmidtsche Konstante, $N_L = 6,022 \cdot 10^{26} \frac{k}{\text{mol}}$
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit, $c = 2,9979 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
ε_0	elektrische Feldkonstante, $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}^2 \text{s}^4}{\text{m}^3 \text{kg}}$
π	Ludolfsche Zahl, $\pi = 3,14159$
m_e	Ruhemasse des Elektrons, $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
h	Plancksches Wirkungsquantum, $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ mol}^{-1}$
R_∞	Rydberg-Konstante, $R_\infty = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
R	molare Gaskonstante, $R = 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$

Abkürzungen von Fachbegriffen

ENB	Elektroneutralitätsbedingung
Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
PLD	<i>pulsed laser deposition</i>
CVD	<i>chemical vapour deposition</i>
MBE	<i>molecular beam epitaxy</i>
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
CSZ	calcium-stabilisiertes Zirconiumdioxid ($\text{ZrO}_2 + x \text{ mol\% CaO}$)
YSZ	yttrium-dotiertes Zirconiumdioxid ($\text{ZrO}_2 + x \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$)
XRD	Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
HREM	hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie
SEM	<i>scanning electron microscopy</i>
EDX	energiedisperse Röntgenspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
Lb	elektrische Drahtleiter
DMM	Digitalmultimeter
PtRh10	Platinlegierung, Pt mit 0,1 g/g Rhodiumzusatz
DC	Gleichstrom
AC	Wechselstrom
RC-Glied	elektrische Parallelschaltung von Widerstands und Kapazität
SE	Sekundärelektronen
BSE	<i>back scattered electron</i>
FEG	Feldemissionsquelle <i>field emission gun</i>
L	gerätespezifische Kamerakonstante
g/g	Gewichtsprozent
mol%	Molprozent
∅	Durchmesser

Theoretische Betrachtung des elektrischen Grenzflächenpotentials mit Hilfe der Poisson-Gleichung und die Debye-Abklinglänge

- theoretischer Ansatz

Der elektrische Kraftfluss Φ_E durch eine theoretische Fläche A um eine Punktladung $z_i \cdot e_0$ lässt sich anhand Gl. .1 beschreiben. Hierbei geht die Ladungsdichte ϱ_r (Kugelkoordinaten r) als Ladungsverteilung in die Betrachtung ein.

$$\Phi_E = \oint^A (\vec{E} \cdot d\vec{A}) = \int^V \text{div} \vec{E} \, dV = \int^V \varrho_r \, dV \quad \wedge \quad \Phi_E = \frac{z_i \cdot e_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (.1)$$

Durch den Vergleich der Integranden folgt unmittelbar der Ausdruck in Gl. .2.

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\varrho_r}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (.2)$$

- Poisson-Gleichung und elektrischer Potentialverlauf

Zusammen mit der Skaldarstellung des elektrischen Feldes $\vec{E} = -\text{grad} \phi$ ergibt sich mit Gl. .2 die Poissonsche Differentialgleichung zur Beschreibung des elektrischen Potentialverlaufs Gl. .3.

$$\text{div grad} \phi = \frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} = -\frac{\varrho_r}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (.3)$$

Für die Verteilung der Ladungsdichte gilt unter Berücksichtigung der betreffenden Ionendichte mit dem Abstand r zum Zentralatom $N_{r,i}$ für eine Verteilung nach Boltzmann $N_{r,i}/\bar{N}_i = \exp - (z_i e_0 \Delta\phi_r / k_B T)$, wobei \bar{N}_i die mittlere Ionendichte der Ionensorte i in der Volumeneinheit bei gleichmäßiger Verteilung repräsentiert ($T \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{N}_i = N_{r,i}$).

$$\varrho_r = \sum_i z_i e_0 N_{r,i} = \sum_i z_i e_0 \bar{N}_i \exp \left(-\frac{z_i e_0 \Delta\phi_r}{k_B T} \right) \quad (.4)$$

Für geringe Ladungsträgerkonzentrationen starker Elektrolyte kann entsprechend Debye-Hückel die Annahme gelten, dass die Coulomb-Energie wesentlich geringer als die thermische Energie ist. In diesem Falle gilt $z_i e_0 \Delta\phi_r \ll k_B T$ und $\exp - (z_i e_0 \bar{N}_i / k_B T) \ll 1$. Unter dieser Voraussetzung kann durch Exponentialreihenentwicklung und lineare Näherung die Ladungsdichte angegeben werden (Gl. .5).

Hierbei entfällt der Term $\sum z_i e_0 N_L c_i = 0$ aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung ($\sum z_i^+ e_0 N_L c_i = \sum z_i^- e_0 N_L c_i$).

$$\begin{aligned} \varrho_r &\cong \sum_i z_i e_0 \bar{N}_i \left(1 - \frac{z_i e_0 \Delta\phi_r}{k_B T} \right) \quad \text{mit} \quad \bar{N}_i = N_L \cdot c_i \\ &\cong \sum_i z_i e_0 N_L c_i - \frac{N_L e_0^2 \Delta\phi_r}{k_B T} \sum_i z_i^2 c_i \stackrel{\text{ENB}}{=} - \frac{N_L e_0^2 \Delta\phi_r}{k_B T} I \end{aligned} \quad (.5)$$

- Der elektrische Potentialverlauf wird durch die Poisson–Gleichung beschrieben. Für die eindimensionale Betrachtung folgt das Potential der Raumladung einer Phasenrandschicht dem Ausdruck in Gl. .6.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} &= \frac{d^2 \Delta\phi_x}{dx^2} = - \frac{2N_L F^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 R T} (\phi_x - \phi_{x,\infty}) \\ \frac{d^2(\phi_x - \phi_{x,\infty})}{dx^2} &= - \frac{1}{\lambda_D^2} (\phi_x - \phi_{x,\infty}) \end{aligned} \quad (.6)$$

Als analytische Lösung ergibt sich durch Integration¹ Gl. .7. Diese beschreibt den elektrischen Potentialverlaufs $\phi(x)$ an inneren Phasengrenzen, wobei die Debye–Länge einen Normierungsfaktor ($-x/\lambda_D$) der Ortskoordinate x (mit $x = 0$ / Grenzfläche sowie $x \rightarrow \infty$ /Volumenphase) darstellt.

$$(\phi_x - \phi_{x,\infty}) = (\phi_{x=0} - \phi_{x,\infty}) \exp \left(- \frac{x}{\lambda_D} \right) \quad (.7)$$

¹Die Integrationsvoraussetzung $z_i e_0 \frac{\phi - \phi_\infty}{k_B T} \ll 1$ gilt streng nur für ideale Ladungsträger.

Danksagung

Ich möchte mich in erster Linie herzlichst bei Herrn Prof. Jürgen Janek für die interessante Themenstellung, Finanzierung wie auch die Betreuung durch fachliche und menschliche Unterstützung bedanken. Letzteres richtet sich auch an Dr. Carsten Korte, wobei beide diese Arbeit ermöglichten.

Weiterhin gilt mein herzlicher Dank Herrn Dr. Hesse vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik für die Kooperation und Hilfe bei der strukturellen Probencharakterisierung mittels HRTEM und TEM.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Dr. Björn Luerssen für EDV-Hilfestellungen und sämtlichen Kollegen des Physikalisch-chemischen Instituts für die freundliche Zusammenarbeit.

Letztendlich möchte ich nicht versäumen, meinen Eltern - insbesondere meiner Mutter für starke Nerven - und Andrea für eine Teilstrecke auf dem Weg zum Abschluss dieser Arbeit zu danken.

Lebenslauf

NAME: Andreas Winfried Peters
ANSCHRIFT: Frankfurter Str. 219
35398 Gießen
GEBURTSDATUM, –ORT: 29.04.1968, Rheinhausen (Duisburg)
ELTERN: Winfried und Ursula Peters (geb. Franzen)

SCHULAUSBILDUNG

1974–1978 Grundschule Bergheimer Straße (Rheinhausen)
1978–1987 Städt. Krupp-Gymnasium Rheinhausen
Abschluss: Abitur

BUNDESWEHR

1987–1988 Grundwehrdienst, 7. Flugabwehrregiment, Borken

STUDIUM

WS 89/90–WS 95/96 Chemie Grundstudium an der Universität Bonn, ab 1993 Gasthörer, Vordiplom 1996
WS 93/94–WS 95/96 Biologie Grundstudium an der Universität Gießen, Vordiplom 1996
SS 96–WS 00/01 Chemie und Biologie Hauptstudium an der Universität Gießen, Chemie-Diplomhauptprüfung 2001
04/2001–02/2002 Diplomarbeit zum Thema Restriktionsenzyme „Reaktionskinetische Untersuchung an Endonukleasen zur Bestimmung der effektiven *target-site*“, Chemie-Diplom 2002
05/2002–10/2006 Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für physikalische Chemie der Universität Gießen
05/2002–05/2009 Promotionsstudium am Physikalisch-chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen zum Thema „Grenzflächeneffekte“

Zuletzt möchte ich noch anmerken, dass trotz der Mahnung *tempus fugit*, manche Dinge doch ungewollt etwas mehr Zeit als geplant in Anspruch nehmen. Dies gilt insbesondere bei ungünstiger genetischer Deposition. Auch wenn der Vorwurf einer Statistik mit kleinen Zahlen durchaus gerechtfertigt ist, so muss die bestehende Abweichung von der Norm dennoch als signifikant gelten. Hierzu zeigt Abb. 0.1 ein Familienphoto von 1913, auf welchem entgegen meinem Verständnis als Zehnjähriger bis zur Aufklärung durch meine Eltern nicht drei, sondern lediglich zwei Generationen abgebildet sind.

Abbildung 0.1: Photo der Familie J. E. Peters aus dem Jahre 1913.

Nach reichlich verspäteter Heirat seitens meines Urgroßvaters J. E. Peters mit 48 Jahren, gingen aus der glücklichen Verbindung mit A. Pohlmann dennoch fünf Söhne hervor. Hierunter war mein Großvater Hermann Peters der Jüngste, der wenige Monate vor dem 69. Geburtstag meines Urgroßvaters geboren wurde. Demnach läßt sich aufgrund dieser erblich bedingten Vorbelastung folgern, dass die vorliegende Arbeit meinerseits zwar reichlich verspätet vorgelegt, aber dennoch gewissenhaft und sorgfältig ausgearbeitet wurde.

Erklärung

Hiermit versichere ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine weiteren, als die angegebenen Hilfsmittel genutzt zu haben. Stellen die anderen Arbeiten oder Veröffentlichungen im Wortlaut oder Sinn entsprechen, sind durch Quellenangaben gekennzeichnet.

Gießen, 07.05.2009

Andreas Peters

ARBEIT ANGEFERTIGT AM: Physikalisch-chemischen Institut
Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58
35392 Gießen

DEKAN: Prof. Dr. Volkmar Wolters

1. GUTACHTER: Prof. Dr. Jürgen Janek

2. GUTACHTER: Prof. Dr.

ARBEIT EINGEREICHT AM:

MÜNDLICHE PRÜFUNG AM:

