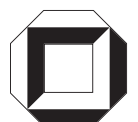


Schriftenreihe des
Instituts für Keramik im Maschinenbau

IKM 51

Kornwachstum in Strontiumtitanat

Michael Bäurer



universitätsverlag karlsruhe

Michael Bäurer

Kornwachstum in Strontiumtitanat

Schriftenreihe des Instituts für Keramik im Maschinenbau

IKM 51

Institut für Keramik im Maschinenbau

Universität Karlsruhe (TH)

Kornwachstum in Strontiumtitanat

von
Michael Bäurer

Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM),
Universität Karlsruhe (TH)



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Maschinenbau
Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2008

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2009
Print on Demand

ISSN: 1436-3488
ISBN: 978-3-86644-335-8

Kornwachstum in Strontiumtitanat

Zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau

der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Michael Bäurer

aus Villingen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2008

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. M.J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. P. Gumbsch

*Für meinen Vater,
der diese Arbeit gern gesehen hätte.*

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramik im Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) im Rahmen des EU-Projekts „INCEMS“ (NMP3-CT-2005-013862).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M.J. Hoffmann für die Möglichkeit, diese Arbeit am IKM anfertigen zu können und seine stete Unterstützung während des Projektes. Herrn Prof. Dr. P. Gumbsch danke ich für die Übernahme des Korreferats und seine wertvollen Hinweise.

Für die umfangreichen TEM-Untersuchungen danke ich Herrn S.-J. Shih, Frau K. Dudeck, Dr. C. Bishop und Prof. Dr. D. Cockayne von der University of Oxford. Ihre wertvollen Anregungen und Ergebnisse sowie die wissenschaftlichen Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Bei meinen Kollegen Herrn L. Yue, Frau M. Shya und Dr. D. Weygand vom Institut für Zuverlässigkeit von Bauteilen und Systemen möchte ich ebenso für die sehr gute und intensive Zusammenarbeit bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. M.P. Harmer für die Möglichkeit bedanken, an der Lehigh University einen Forschungsaufenthalt verbringen zu können. In diesem Zusammenhang danke ich Dr. S. Karavadi und Herrn D. Ackland für die Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie und dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für die Finanzierung des Aufenthaltes.

Bei meinen Kollegen vom Institut für Keramik im Maschinenbau möchte ich mich ganz herzlich für das sehr gute Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft aller bei der Durchführung von Versuchen sowie die anregenden Diskussionen bedanken. Meinen Studienarbeitern Herrn A. de Santis und Frau R. Zhou danke ich für das große Engagement und ihre Eigeninitiative bei der Anfertigung ihrer Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Kornwachstumstheorien.....	3
2.1.1	Normales Kornwachstum	3
2.1.1.1	Strontiumtitanat.....	4
2.1.2	Abnormales Kornwachstum	7
2.1.2.1	Phänomenologische Beschreibung	7
2.1.2.2	Mögliche Ursachen	7
2.1.2.3	Auftreten in Strontiumtitanat und Bariumtitanat	11
2.2	Benetzung von Korngrenzen.....	13
2.2.1	Löslichkeit von TiO_2 und SrO in SrTiO_3	20
2.2.2	Phasenübergang erster Ordnung an $\Sigma 5$ -Korngrenzen	20
2.3	Gleichgewichtsbedingungen an Korngrenzen	22
3	Experimentelle Durchführung.....	25
3.1	Probenherstellung.....	25
3.1.1	Pulveraufbereitung.....	25
3.1.2	Grünkörper.....	26
3.1.3	Dilatometrie	27
3.1.4	Sinterung und Kornwachstumsversuche	27
3.1.4.1	Strontiumtitanat.....	27
3.1.4.2	Bariumtitanat.....	28
3.2	Ofenaufbau.....	29
3.3	Elektronenmikroskopie	29
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	29
3.3.2	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie	30
3.3.3	STEM EDS	30

3.4	Gefügecharakterisierung	31
3.5	Korngrößenauswertung	31
3.6	Diffraktometrie	32
4	Ergebnisse	33
4.1	Stöchiometrie	33
4.2	Kornwachstum in SrTiO ₃	38
4.2.1	Undotiertes SrTiO ₃	39
4.2.2	Niobdotiertes SrTiO ₃	50
4.2.3	Korngrenzmorphologie	53
4.2.3.1	Morphologie und Chemie	56
4.2.4	Siliziumdotiertes Strontiumtitanat	57
4.3	Bariumtitanat	61
5	Diskussion	63
5.1	Stöchiometrie	63
5.2	Kornwachstum in undotierten Proben	67
5.2.1	Einflussfaktoren	67
5.2.2	Abnormales Kornwachstum	70
5.2.3	Niobdotiertes Strontiumtitanat	77
5.2.4	Unstetigkeiten im Bereich normalen Wachstums	79
5.3	Siliziumdotierung im Dilatometerversuch	83
6	Zusammenfassung	86
7	Literatur	89
Anhang A	97
	Proben und Versuchsbedingungen	97

1 Einleitung

Der Bereich der keramischen Ingenieurwerkstoffe wird im Allgemeinen in zwei Gruppen unterteilt, Struktur- und Funktionskeramiken. Es handelt sich hierbei um polykristalline Materialien, die somit innere Grenzflächen aufweisen, welche, trotz ihres geringen Volumenanteils, großen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften besitzen. In Strukturkeramiken hat die Struktur der Korngrenzen erheblichen Einfluss auf die mechanische Festigkeit, in Elektrokeramiken werden durch sie sowohl elektrische als auch mechanische Eigenschaften beeinflusst. Diese sind über die Struktur der Grenzfläche gekoppelt und können zudem nicht unabhängig von den elektrischen Eigenschaften der Körner und deren Zusammensetzung betrachtet werden.

Am Beispiel Korngrenzschichtkondensatoren kann diese Kopplung gezeigt werden. Das Funktionsprinzip dieser elektrotechnischen Bauteile basiert auf leitfähigen Körnern und isolierenden Korngrenzbereichen. Um dies zu erreichen ist das Grundmaterial donatordotiert und zeigt somit elektronische Leitung, die Korngrenzen werden in einem zusätzlichen Prozessschritt mit anderen Elementen infiltriert, um diesen Leitmechanismus zu unterbinden. Da die Herstellung solcher Materialien bei hoher Temperatur abläuft finden Diffusionsprozesse statt, die das Ziel, die Eigenschaften von Kristall und Grenzfläche getrennt zu kontrollieren stark verkomplizieren. Zudem ist für diese Anwendung eine hohe Korngröße Bedingung für gute Kondensatoreigenschaften. Die Mikrostruktur resultiert aber aus der Bewegung und Anordnung der Korngrenzen ist also nicht unabhängig von den anderen Eigenschaften im Herstellungsprozess einstellbar. Aus diesem Grund ermöglicht nur ein besseres Verständnis der Vorgänge im Korngrenzbereich eine deutliche Verbesserung der Bauteileigenschaften.

Struktur und Zusammensetzung der Korngrenze bei hoher Temperatur sind nicht direkt beobachtbar. Elektronenmikroskopische Untersuchungen finden erst nach Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur statt, sie können also immer nur Anhaltspunkte liefern, wie die Korngrenze bei hoher Temperatur ausgesehen hat. Eine Möglichkeit zur indirekten Beobachtung der Hochtemperatureigenschaften sind Kornwachstumsexperimente. Die Vergrößerung der Mikrostruktur erfolgt bei hoher Temperatur, die Triebkraft hierfür ist die Verkleinerung der inneren Grenzflächen. Die experimentelle Beobachtung erfolgt ebenso nach der Abkühlung der Proben, ist aber eine direkte Folge der Hochtemperaturvorgänge.

Materialien mit perowskitischer ABO_3 Struktur haben in der Elektrotechnik bzw. Elektronik weite Verbreitung gefunden z.B. Bleizirkonat-Titanat in piezoelektrischen

Aktoren und Sensoren, Barium-Strontiumtitanat in Kondensatoren und Überhitzungsschutzelementen (PTC). In allen genannten Anwendungen ist die Korngröße funktionsrelevant und muss im Herstellungsprozess berücksichtigt werden. Den genannten Materialien ist gemeinsam, dass in den Phasendiagrammen mit den Randsystemen AO und BO₂ bei Abweichen von der Zusammensetzung mit 50% A-Ionen und 50% B-Ionen ein im Vergleich zum ABO₃-Kristall niedrigschmelzendes Eutektikum auftritt. In der Nähe des Stabilitätsbereichs dieser Flüssigphase besteht auch im Einphasengebiet des Perowskites die Möglichkeit, dass die Korngrenzen um ihre Energie zu verringern ihren Zustand verändern und eine der Flüssigphase ähnliche Schicht adsorbieren, d.h. benetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Strontiumtitanat als Modellsystem für Perowskite betrachtet. Das System wurde ausgewählt, da es bei Titanüberschuss keine Zwischenphasen bildet wie etwa Bariumtitanat sondern unterhalb der eutektischen Temperatur die stabilen Phasen Strontiumtitanat und Titanoxid vorliegen. Zudem liegt SrTiO₃ bei Raumtemperatur in kubischer Form vor, dies erleichtert transmissionselektronenmikroskopische Studien an den Korngrenzen.

2 Kenntnisstand

2.1 Kornwachstumstheorien

Kornwachstum beschreibt den Effekt, dass die mittlere Korngröße eines polykristallinen Materials bei hoher Temperatur mit Verlängerung der Haltezeit ansteigt. Triebkraft für diesen Prozess ist die Verringerung der gesamten im Werkstoff enthaltenen Grenzflächenenergie z.B. bei isotroper Grenzflächenenergie durch die Verringerung der im System enthaltenen Grenzflächendichte. Voraussetzung für das Wachstum ist eine ausreichend hohe Temperatur, um Diffusionsprozesse im Material und über die Korngrenzen zu ermöglichen. In diesem Kapitel sollen die für die Interpretation der Ergebnisse notwendigen Grundlagen und Begriffe dargestellt bzw. eingeführt werden. Ein umfangreicherer Überblick über die theoretische Betrachtung von Wachstumsprozessen wird von Rahaman [Rah03] gegeben.

2.1.1 Normales Kornwachstum

Die zugrundeliegende Vorstellung für Kornwachstum ist, dass sich einzelne Atome an einer Korngrenze von einer Seite zur anderen durch einen Sprungvorgang bewegen können. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Sprunges wird durch eine Arrheniusgleichung beschrieben, wie sie in der statistischen Mechanik üblich ist. Die Vorzugsrichtung dieser Sprungbewegung ist entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung der Korngrenze und wird durch den chemischen Gradienten über die Korngrenze bestimmt. Aus diesen Vorgängen an einer einzelnen Korngrenze wird auf das Verhalten der mittleren Korngröße in Abhängigkeit von der Zeit geschlossen. Normales Kornwachstum wird im Allgemeinen durch eine Gleichung der Form

$$R^2 - R_0^2 = k\Delta t \quad (1)$$

mit der linearen Korngröße R , der Anfangskorngröße R_0 , der Zeitspanne Δt und dem Wachstumsfaktor k beschrieben. Für die Herleitung dieses Zusammenhangs [Hil65, Bur52] wird angenommen, dass sich die Korngrenze mit einer Geschwindigkeit bewegt, die proportional zur Triebkraft P ist, der Proportionalitätsfaktor wird als Mobilität M bezeichnet. Die Triebkraft ist wiederum proportional zur durchschnittlichen Krümmung $1/R$ der Korngrenzen und hiermit zur durchschnittlichen Korngröße. Formal bedeutet dies für die Bewegung einer Korngrenze:

$$\frac{dR}{dt} = MP = \frac{2\gamma M}{R}, \quad (2)$$

mit der mittleren Grenzflächenenergie γ . Aus der oben aufgeführten Annahme, dass einzelne atomare Sprünge zu diesem globalen Verhalten führen, ist ersichtlich, dass sich die Mobilität in Abhängigkeit von der Temperatur entsprechend eines Arrhenius-Gesetzes mit der Aktivierungsenergie ΔG verhält:

$$M = f \left(e^{\frac{-\Delta G}{kT}} \right). \quad (3)$$

Ein Abweichen von dieser Temperaturabhängigkeit kann nur durch eine Änderung des zugrunde liegenden Mechanismus hervorgerufen werden, d.h., dass die Korngrenzen eine Veränderung in Zusammensetzung oder Struktur durchlaufen. Diese Veränderung würde sich in einem Arrhenius-Diagramm durch eine Unstetigkeit im Verlauf der für die Mobilität erwarteten linearen Abhängigkeit zeigen [Dil07/02].

Der hier beschriebene quadratische Zusammenhang zwischen Korngröße und Zeit stellt den Idealfall eines unbehinderten Wachstums dar. In realen Systemen wird normalerweise ein verlangsamtes Wachstum beobachtet. Dieses wird durch zusätzliche Effekte erklärt wie z.B. durch den retardierenden Effekt einer zweiten Phase [Hil64]. Zu bemerken ist hierbei allerdings, dass in hochreinem Aluminiumoxid, welches unter Reinraumbedingungen hergestellt wurde, [Dil06] kubisches Wachstum auftrat. An den Korngrenzen konnten mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie keine strukturellen Veränderungen nachgewiesen werden, die mit dieser Verlangsamung des Kornwachstums gegenüber dem parabolischen Wachstum in Verbindung gebracht werden können.

Aus Hillerts Herleitung für Kornwachstum [Hil64] folgt weiterhin, dass die Korngrößenverteilung einer logarithmischen Normalverteilung mit einem Maximalwert von der doppelten mittleren Korngröße entsprechen sollte. Experimentell kann die Form dieser Verteilungskurve bestätigt werden, der Maximalwert liegt aber deutlich höher und besitzt kein festes Verhältnis zur mittleren Korngröße [Rah03].

2.1.1.1 Strontiumtitanat

Obwohl Strontiumtitanat seit mehreren Jahrzehnten als Modellsystem für Perowskite untersucht wird, gibt es keine umfangreichen Untersuchungen zum Kornwachstum. Die einzige Quelle kinetischer Daten in der Literatur ist eine Veröffentlichung zu niobdotiertem Material [Pen90]. Hierin werden die Mobilitäten bei zwei verschiedenen Temperaturen unter Zuhilfenahme einer angenommenen Korngrenzenergie angegeben.

Es ist aber auch ersichtlich, dass aus den Werten für zwei verschiedene Temperaturen keine einer Exponentialfunktion folgende Temperaturabhängigkeit abgeleitet werden kann. Zudem gab es bei den in der Arbeit untersuchten Materialien einen nicht zu vernachlässigenden Si Anteil, der auch als ausschlaggebend für die Veränderung der Korngrenzchemie bezeichnet wird.

Für SrTiO_3 mit einem hohen Anteil an titanreicher Flüssigphase (15%) wurde von Sano und Rohrer [San05] die Entwicklung der Anteile spezieller Oberflächen, wie z.B. die der (100) Fläche, an der Gesamtoberfläche der Teilchen untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die Flächen mit der niedrigsten Oberflächenenergie, die (100)-Flächen [San03], mit Zunahme der Zeit ihren Anteil an der gesamten Grenzfläche vergrößern, da sie sich langsamer bewegen als höherenergetische Flächen. Dieser Zusammenhang wird verwendet, um ein Abweichen von der in (1) gegebenen Vergrößerungskinetik zu erklären, da die Bedingung, dass die Mikrostruktur zu jedem Zeitpunkt ihre geometrische Ähnlichkeit behält, nicht mehr erfüllt ist. Obwohl die Korngrößen zu verschiedenen Zeiten bei einer Temperatur in diesem Fall zugänglich sind, kann aus den Daten keine Mobilität extrahiert werden, die mit der Vergrößerung einer Struktur ohne Flüssigphase vergleichbar ist, da immer zwei Effekte vermischt vorliegen: das Wachstum von Körnern mit und von Körnern ohne direkten Kontakt zu anderen Körnern, getrennt durch die Flüssigphase. In weiteren Untersuchungen [Say04/1, Say04/2] wurde gezeigt, dass der Trend zur Bildung niederenergetischer Grenzflächen auch für dichte polykristalline Materialien ohne Flüssigphase Gültigkeit besitzt. Die Häufigkeit von Grenzflächen mit niedriger Energie ist höher als die aus einer Zufallsverteilung resultierende, d.h., obwohl die Möglichkeit der Körner und Korngrenzen durch ihre Missorientierung und die Bedingung der Raumerfüllung eingeschränkt sind, ist eine Präferenz für (100)-Ebenen als Fläche auf zumindest einer Seite der Korngrenze im Falle von SrTiO_3 zu erkennen. Zudem ergibt sich eine Korrelation aus der Missorientierung der Körner zueinander und der Grenzflächenenergie, die nur für spezielle $\Sigma 3$ Korngrenzen (jede dritte Gitterposition ist in beiden Körnern identisch) keine Gültigkeit besitzt, da die stärkere Bindung der Ionen über die Grenzfläche durch die große Zahl übereinstimmender Gitterplätze in beiden Kristallen sich stärker auswirkt als der Effekt der niederenergetischen (100)-Terminierung. Entgegen der Flächenhäufigkeit ist die Anzahlhäufigkeit der speziellen Korngrenzen aber nicht größer als in einer Zufallsverteilung. In einer anderen Arbeit [Ern01] wurde allerdings eine erhöhte Häufigkeit der $\Sigma 3$ Korngrenzen festgestellt; es handelte sich hierbei allerdings um eisendotiertes SrTiO_3 , eine direkte Vergleichbarkeit ist also nicht gegeben.

Eine Serie weiterer Experimente wurde an niobdotierter Keramik durchgeführt [Chu03, Chu00, Chu02/1]. Hierbei wurden drei Aspekte untersucht, die das Kornwachstum beeinflussen, erstens der Einfluss der Versetzungsdichte, zweitens der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks der Sinteratmosphäre und drittens die Bildung von amorphen Korngrenzfilmen. Die Versetzungsdichte hat laut diesen Untersuchungen nur einen Einfluss auf das Kornwachstum, wenn ein amorpher Korngrenzfilm vorhanden ist. Leider wurde in diesen Arbeiten der Verunreinigungsgrad nicht diskutiert, insbesondere nicht der Siliziumgehalt, obwohl dieser als der Hauptfaktor für die Filmbildung in SrTiO_3 bekannt ist [Pen87, Pen90] und der Massenanteil bestimmt wurde [Chu02/1]. Hinsichtlich des Einflusses der Sinteratmosphäre bzw. des Sauerstoffpartialdrucks wurde festgestellt, dass Niob nur in reduzierender Atmosphäre an der Korngrenze nachweisbar und gleichzeitig das Kornwachstum deutlich verlangsamt ist. Zudem weist unterhalb der eutektischen Temperatur des Systems $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$ bereits ein Teil der Korngrenzen einen amorphen Korngrenzfilm auf.

2.1.2 Abnormales Kornwachstum

2.1.2.1 Phänomenologische Beschreibung

Das Phänomen des abnormalen Kornwachstums (im Deutschen eigentlich anomales Kornwachstum, in Anlehnung an das Englische wird aber der vorgenannte Begriff verwendet) ist unter verschiedenen Namen bereits seit langem bekannt, insbesondere als sekundäres Kornwachstum aus dem Bereich der Wärmebehandlung metallischer Werkstoffe [Bur52]. Der Name abnormales Kornwachstum rührt daher, dass im Gegensatz zum im vorherigen Kapitel behandelten normalen Wachstum, einige wenige Körner viel schneller wachsen als die restlichen Körner. Das Ergebnis des abnormalen Kornwachstums ist letztlich ein Gefüge mit homogener Korngrößenverteilung, welches aus sehr großen Körnern besteht, die auf Kosten der anderen gewachsen sind. Abnormales Kornwachstum ist daher ein Übergangszustand zwischen einer normalen Korngrößenverteilung vor und nach dem Auftreten des Phänomens. Die abnormalen Körner fallen also aus der zu erwartenden logarithmischen Normalverteilung heraus und tragen deshalb ihren Namen. Eine reelle Mikrostruktur in diesem Wachstumsstadium und eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

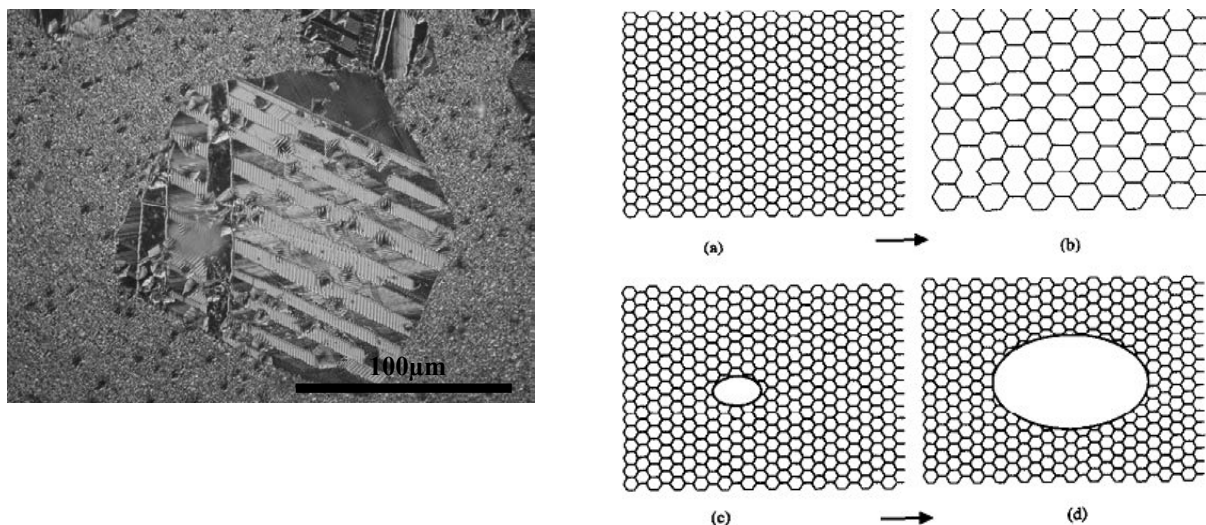


Abbildung 1 links: Lichtmikroskopisches Bild eines abnormalen Kornes in Bariumtitanat. Das Korn besitzt etwa die hundertfache Größe der umgebenden Körner. Rechts : Schematische Darstellung [Hum97] von kontinuierlichem (a)-(b) und abnormalem Kornwachstum (c)-(d).

2.1.2.2 Mögliche Ursachen

Ein früher Versuch, abnormales Kornwachstum aus der Theorie des normalen bzw. kontinuierlichen Wachstums heraus zu erklären stammt von Hillert [Hil65]. Aus der Herleitung des normalen Kornwachstums wurde geschlossen, dass ein Korn, das

größer ist als das doppelte der durchschnittlichen Korngröße, abnormal wächst. Diese Annahme wurde sowohl durch Simulationen [Sro84, Gre90] als auch durch eine theoretische Ableitung [Tho87] widerlegt. Es wurde gezeigt, dass der Größenvorteil eines derartigen Kornes in einer nicht blockierten Matrix während der Vergrößerung verloren geht, d.h., dass das abnormale Korn zwar wächst, aber dass die relative Wachstumsgeschwindigkeit im Verhältnis zur durchschnittlichen Korngröße negativ ist. Aus diesen Ergebnissen heraus ist also zu schließen, dass abnormales Kornwachstum unter der Annahme von homogener Korngrenzenergie und –mobilität nicht möglich ist.

Eine energetische Betrachtung eines einzelnen, abnormal wachsenden Kornes unter Berücksichtigung einer Variation in den oben genannten Faktoren ist von Humphreys [Hum97] veröffentlicht worden. Die Grundzüge dieser Betrachtung sollen hier kurz wiedergegeben werden, um diese Effekte zu illustrieren. Für den Energiegewinn als Triebkraft des Wachstumsprozesses gilt die folgende Betrachtung:

$$\Delta E = \Delta E_V - \Delta E_G. \quad (4)$$

Die im Volumen gespeicherte Korngrenzenergie ΔE_V wird durch die Vergrößerung des Kornes freigesetzt und durch die Energie der neu gebildeten Grenzfläche ΔE_G vermindert. Für ein Korn mit dem Radius R folgt hieraus der Energiegewinn

$$\Delta E = 4\pi\beta R^2 E_V \Delta R - 8\pi\alpha\gamma R \Delta R \quad (5)$$

mit den Geometriefaktoren α und β , die der Tatsache Rechnung tragen, dass die reale Mikrostruktur schon aufgrund der Raumerfüllung von der angenommenen idealisierten aus Kugeln bestehenden Mikrostruktur abweicht. Aus der Betrachtung des Energiegewinns kann die Kraft

$$F = 4\pi\beta R^2 E_V - 8\pi\alpha\gamma R \quad (6)$$

abgeleitet werden, die auf die Grenzfläche wirkt. Diese kann wiederum unter Berücksichtigung der Geometrie des betrachteten Kornes in den Druck

$$P = \beta E_V - \frac{2\alpha\gamma}{R} \quad (7)$$

der auf die Fläche wirkt, umgerechnet werden. Für die im Volumen gespeicherte spezifische Grenzflächenenergie E_V , ergibt sich mit der mittleren Grenzflächenenergie γ_{Matrix} und dem mittleren Durchmesser R_{Matrix} der umgebenden Körner folgender Zusammenhang:

$$E_V = \frac{1}{2} \gamma_{Matrix} \frac{4\pi R_{Matrix}^2}{\frac{4}{3}\pi R_{Matrix}^3} = \frac{3\gamma_{Matrix}}{2R_{Matrix}}. \quad (8)$$

Hieraus ergibt sich nach Formel (2) für die Wachstumsgeschwindigkeit des betrachteten Kornes

$$\frac{dR}{dt} = MP = M \left(\frac{1.5\beta\gamma_{Matrix}}{R_{Matrix}} - \frac{2\alpha\gamma}{R} \right). \quad (9)$$

Diese Wachstumsgleichung ist unter der Annahme von gleicher Energie und Mobilität für alle Korngrenzen gleichwertig zu dem von Hillert [Hil65] hergeleiteten Zusammenhang. Die relative Wachstumsgeschwindigkeit des einzelnen Kornes gegenüber der Matrix ergibt sich aus

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{R}{R_{Matrix}} \right) = \frac{1}{R_{Matrix}^2} \left(R_{Matrix} \frac{dR}{dt} - R \frac{dR_{Matrix}}{dt} \right). \quad (10)$$

Bedingung für abnormales Kornwachstum ist nun, dass die relative Wachstumsrate positiv ist, d.h. der Ausdruck in der Klammer in Gleichung 10. Wird nun für das Wachstum der Matrixkörner die von Hillert hergeleitete Formulierung für normales Kornwachstum eingesetzt, ergibt sich

$$M\gamma_{Matrix} - \frac{R_{Matrix}M\gamma}{R} - \frac{RM_{Matrix}\gamma_{Matrix}}{4R_{Matrix}} > 0 \quad (11)$$

als Stabilitätsbedingung für abnormales Kornwachstum. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 2 dargestellt. Eine wichtige Folgerung aus dieser Herleitung ist, dass abnormale Körner nicht unabhängig von der Matrixkorngröße unendlich weiter wachsen, sondern nur bis zu einem ihrer relativen Grenzflächeneigenschaften entsprechendem Größenverhältnis, welches durch die obere Begrenzungslinie in der Graphik gegeben ist. Die maximale Größe der abnormalen Körner ist also nur insoweit von der Auslagerungszeit einer Materialprobe abhängig, wie die mittlere Korngröße der Matrix zeitabhängig ist.

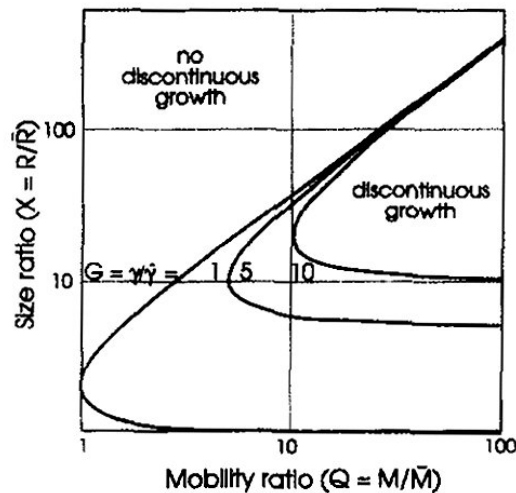


Abbildung 2: Stabilitätsbereich für abnormales Kornwachstum als Funktion der relativen Grenzflächenenergien, Mobilitäten und des Größenverhältnisses [Hum97]

Um den für das abnormale Kornwachstum notwendigen Mobilitätsvorsprung einzelner Körner zu erklären, wurden verschiedene Ansätze gemacht. Rohrer [Roh05] gibt einen Überblick über den Einfluss von Anisotropie der Grenzflächen auf Wachstumsphänomene, in dem diese auch als mögliche Ursache diskutiert wird. Der grundlegende Argumentationsstrang ist, dass es bei Vorliegen facettierter Kristalle nicht möglich ist allein durch thermische Fluktuation und chemischen Gradienten zwischen großen und kleinen Körnern als Triebkraft eine neue, komplette Atomlage auf ein großes Korn aufzubringen. Im Gegenzug ist es aber möglich, kleine Körner aufzulösen, da bei ihnen die begrenzenden Facetten viel kleiner sind. Eine einfache Abschätzung liefert für Körner, und damit Facetten, in der Größenordnung von $0,5\mu\text{m}$, dass die Kapillarkraft um den Faktor 10^6 und die thermische Fluktuation um den Faktor 10^4 kleiner sind als die Nukleationsbarriere für den Anbau einer Atomlage. Um diese Barriere zu überwinden werden also folglich Kristallbaufehler benötigt, an denen die Keimbildung möglich ist. Als Ursachen für das Entstehen einer bimodalen Korngrößenverteilung kommen demzufolge in Frage: Versetzungen, die nur in wenig Kristallen, die später wachsen, auftreten [Chu00, Chu02/1, Chu03], polytypische Kristallbaufehler [Stu01, Rec01] und Zwillings Ebenen [Lee00, Jun06]. Eine weitere Folgerung aus den oben getroffenen Annahmen ist, dass bei dieser Form des abnormalen Kornwachstums die Anzahl der Körnern die wächst gleich bleibt, da diese Körner schon zu Beginn Defekte enthalten, die die Nukleation begünstigen.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der erhöhten Mobilität der Korngrenzen eines abnormalen Kornes ist, dass die Korngrenze eine andere chemische Zusammensetzung besitzt als die langsam wachsenden Matrixkörner [Mac03]. Eine systematische Studie der Struktur von Korngrenzen abnormaler Körner in Al_2O_3 [Dil07/02] hat ergeben,

dass diese im Vergleich zu den langsameren Korngrenzen eine ungeordnetere Struktur bzw. eine geringere Kristallinität aufweisen. Auf diese Vorgänge wird im Kapitel 2.2 näher eingegangen. Für das in diesem Fall untersuchte Materialsystem Al_2O_3 hat sich gezeigt, dass die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum im Rahmen der experimentellen Bestimmbarkeit derselben gleich bleibt; die Änderung der Mobilität wird demzufolge einer rein entropischen Komponente des Korngrenzzustandes zugeschrieben. Zudem wurde gezeigt [Dil06], dass diese Aktivierungsenergie die gleiche ist, wie die aus Kriechexperimenten gewonnene. Die wichtigsten experimentell beobachtbaren Unterschiede gegenüber der Nukleationsbarrierentheorie ergeben sich daraus, dass die Korngrenzen ihren Zustand mit zunehmender Zeit ändern können und somit die Keime für abnormale Körner nicht schon zu Beginn vorhanden sein müssen. Hieraus folgt, dass mit zunehmender Zeit die Zahl der abnormalen Körner zunimmt und mit steigender Temperatur die Nukleationsrate sich entsprechend einem Phasenübergang exponentiell erhöht. Ein weiterer Unterschied ist, dass diese Form abnormalen Kornwachstums auch ohne eine Flüssigphase, die einen Gleichgewichtslösungsdruck aufrechterhält, möglich ist.

Um die Mobilität der Korngrenzen abnormaler Körner mit der der umgebenden Matrixkörner zu vergleichen, kann die mittlere Krümmung der Matrixkörner als Triebkraft für das Wachstum der abnormalen Körner herangezogen werden [Dil07/2]. Um eine analytische Lösung angeben zu können, wird hierbei die Anfangskorngröße R_0 (Gleichung 1) vernachlässigt. Es ergibt sich hieraus der folgende Zusammenhang für das Wachstum der abnormalen Körner:

$$R_{abn} - R_{abn_0} = 2 \frac{k_{abn}}{k_{norm}^{1/2}} t^{1/2} \quad (12)$$

Unsicherheitsfaktoren bei dieser Abschätzung sind zum einen die vernachlässigte Anfangskorngröße, deren Einfluss aber gering ist, und zum anderen die Abschätzung der Zeit t , die das abnormale Korn zum Wachstum benötigt hat.

2.1.2.3 Abnormales Kornwachstum in Strontiumtitanat und Bariumtitanat

Das Auftreten abnormalen Kornwachstums in Barium- und Strontiumtitanat ist seit langem bekannt und umfangreich untersucht, eine Zusammenfassung kann daher niemals vollständig sein. Die meisten dieser Untersuchungen beschränken sich dabei allerdings auf einzelne Temperaturpunkte oder Zusammensetzungen bzw. beschreiben nur rein phänomenologisch das Auftreten einer bimodalen Korngrößenverteilung. In diesem Kapitel sind daher nur die Ergebnisse der Veröffentlichungen zusammengefasst, die darauf abzielen, die Ursachen für abnormales Kornwachstum in diesen Materialsystemen aufzuklären oder einen sehr weiten Überblick über die

Variation verschiedener Parameter, die das Auftreten abnormalen Kornwachstums beeinflussen, zu geben.

Die Möglichkeit zur Entwicklung einer bimodalen Korngrößenverteilung in SrTiO_3 entsprechend der Nukleationsbarrierentheorie mit einer Flüssigphase wurde von Sano aufgezeigt [San07]. Es stellte sich in dieser Untersuchung aber auch heraus, dass die Theorie für die Bereiche, in denen die Körner direkt ohne Flüssigphase aneinandergrenzen, keine Gültigkeit besitzt. Eine umfangreiche Studie über den Einfluss der Strontium-Titan-Stöchiometrie, der Prozesstemperatur und der Pulvermorphologie auf die Nukleation abnormaler Körner in niobdotiertem Strontiumtitanat wurde von Bae [Bae98] durchgeführt. Alle untersuchten Zusammensetzungen waren hierbei titanreich. Mit steigendem Titanüberschuss sank die Nukleationsrate für abnormale Körner. Für die Prozesstemperatur ergab sich ein positiver Zusammenhang, d.h. mit höherer Temperatur war auch die Bildung abnormaler Körner beschleunigt. Zur Untersuchung des Einflusses der Pulverbeschaffenheit wurden für das Aufmahlen nach der Kalzinierung der Pulver verschiedene Zeiten gewählt. Mit zunehmender Feinheit der Pulver sank die Temperatur, bei der abnormales Kornwachstum einsetzte und gleichzeitig nahm die Zahl der entstehenden Körner zu. In einer weiteren Untersuchung zu donatordotiertem SrTiO_3 [Chu02/2] wurden Einkristalle in eine Matrix aus B-platzreichem Pulver eingebettet (Ti+Nb-Überschuss). Es zeigte sich, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Einkristalle mit der Defektkonzentration in Abhängigkeit von der Versuchsatmosphäre korreliert. Mit steigendem Gehalt an Strontium oder Sauerstoffleerstellen durchliefen die Grenzflächen eine Umwandlung von facettierten zu rauen Korngrenzen. Zudem war die Mobilität der facettierten Grenzflächen deutlich gegenüber der der rauen erhöht. Diese Modellexperimente wurden dann mit der Nukleation abnormaler Körner im Polykristall verglichen. Bei rauen Grenzflächen trat kein abnormales Kornwachstum auf, bei facettierten Grenzflächen bildeten sich abnormale Körner. Die Korngrößen der normalen und Matrixkörner sind allerdings nicht vergleichbar, ebenso fehlt der zeitliche Ablauf des Kornwachstums, somit kann die Mobilität als vergleichbare Größe aus dieser Veröffentlichung nicht bestimmt werden.

Im Falle von Bariumtitanat wurde abnormales Kornwachstum verwendet, um Studien an ferroelektrischen Körnern ohne den Einfluss von Korngrenzen durchzuführen [Mun02]. Zu diesem Zweck wurde ein dichter Polykristall hergestellt und auf die Oberfläche desselben an einem Punkt Siliziumdioxid aufgebracht. Hierdurch wurde die Mobilität der Korngrenzen an dieser Stelle um Größenordnungen erhöht, und es wuchsen abnormale Körner in die polykristalline Matrix. In Strontiumtitanat führt das

Vorhandensein von Siliziumverunreinigungen ebenso zu einer Veränderung der Korngrenzen: es bildet sich ein amorpher Film aus, der mit einer erhöhten Mobilität assoziiert wird [Pen87, Pen90]. Hierauf wird im nächsten Kapitel (2.2) näher eingegangen.

Die Bildung von Zwillingen in BaTiO_3 wurde ebenso mit dem Auftreten nichtkontinuierlichen Wachstums in Verbindung gebracht [Sch84]. Die Argumentation hierfür basiert darauf, dass durch die Bildung eines Doppelzwillings die Barriere zur Nukleation einer neuen [111]-Lage herabgesetzt wird. Es ist allerdings nicht klar, ob die Nukleation vom Zwilling ausgeht oder ob der Zwilling das Resultat aus dem Wachstumsprozess ist. Ein Korn, das die zehnfache Größe der umgebenden Matrixkörner erreicht hat, hat bereits 100 Körner auf seinem Weg ausgelöscht, in diesen war mit Sicherheit eines enthalten, dessen Orientierung nahezu der Zwillingsorientierung entsprach [Roh05].

2.2 Benetzung von Korngrenzen

In der Nähe des Stabilitätsbereiches einer flüssigen Phase, besteht die Möglichkeit, dass die Grenzfläche durch diese benetzt wird, da hierdurch die Gesamtenergie verringert wird. Diese Möglichkeit wurde theoretisch von Cahn [Cah77] anhand zweier Flüssigkeiten mit einer Mischungslücke auf einem Substrat aufgezeigt. Eine Überlagerung eines Phasendiagramms mit Mischungslücke und der Oberflächenadsorption (Abbildung 3) ist hier ebenfalls gegeben. In der Nähe des kritischen Punktes der beiden Flüssigkeiten trennt eine Phase die andere komplett vom Substrat, vollständige Benetzung setzt ein, um die Oberflächenenergie zu verringern. Dieser Benetzungsbereich setzt sich im Einphasengebiet fort. Die Bedingung hierfür ist, dass die zusätzliche freie Energie der benetzten Oberfläche gegenüber der unbenetzten größer ist als die freie Energie des chemischen Gradienten, der in der Flüssigkeit erzeugt werden muss.

Kikuchi und Cahn [Kik80] haben weiterhin gezeigt, dass die Theorie des ‚Critical Point Wetting‘ auch auf Korngrenzen kristalliner Phasen übertragbar ist. Korngrenzen zeigen hierbei schon bei Temperaturen, die deutlich unter dem Schmelzpunkt liegen, eine Verringerung der Kristallinität im Bereich der Korngrenzen.

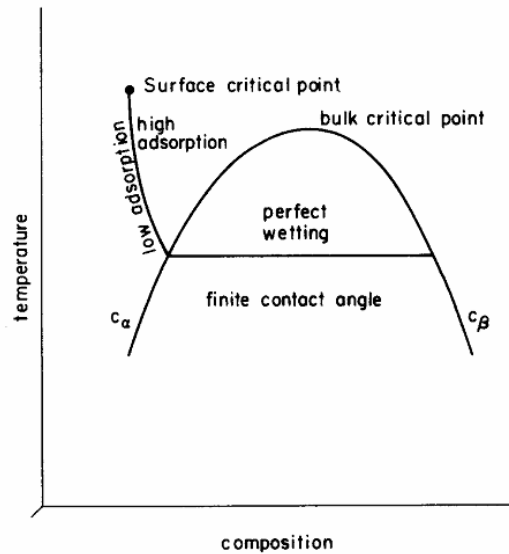


Abbildung 3: Darstellung der Grenzflächeneigenschaft in einem Phasendiagramm mit Mischungslücke [Cah77]

Die Theorie hat seitdem einige Erweiterungen und Verbesserungen erfahren [Tan05]; der Grundgedanke bleibt dabei aber der gleiche: Sollte die freie Energie des Systems verringert werden können, indem an einer Korngrenze eine Phase eingebracht wird die als eigenständige Phase nicht stabil ist, so bildet sich diese Phase trotzdem an der Grenzfläche.

$$\gamma_{GB}(\Delta\theta) = 2\gamma_{SL} + w\Delta F \quad (13)$$

In dieser formalen Beschreibung ist zusätzlich die Information über die Missorientierung $\Delta\theta$ der beiden Kristalle gegeneinander enthalten, γ_{SL} beschreibt die Grenzflächenenergie zwischen der im Phasendiagramm nächstgelegenen Flüssigphase (Liquidus) und der kristallinen Phase (Solidus), w ist die Gleichgewichtsdicke der Korngrenzregion, die einen höheren Unordnungsgrad zeigt und ΔF ist die Änderung in der freien (Volumen-) Energie durch die Flüssigphase.

In realen Materialsystemen wurde die Benetzung von Korngrenzen insbesondere im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ behandelt und Stabilitätsbedingungen [Cla87] eingeführt, die aber auch für andere Materialsysteme Gültigkeit besitzen. Ein Kräftegleichgewicht in Normalenrichtung zur Korngrenze bestehend aus zwei Hauptkomponenten, (I) den anziehend wirkenden, die Filmdicke verringernden Van-der-Waals-Kräften und (II) den diesen entgegengesetzten strukturellen Kräften des Films, die einer durch die Kristalloberfläche in der Flüssigkeit erzeugten Ordnung entsprechen. Eine derartige Ordnung in einer Flüssigkeit, die durch einen angrenzenden Kristall induziert wird, wurde für die Materialpaarung aus kristallinem Aluminiumoxid und flüssigem Aluminium gezeigt [Oh05]. In einer Erweiterung der Theorie [Cla97] wird weiterhin

der Effekt einer elektrischen Doppelschicht auf die Stabilität eines Filmes abgeschätzt. Das Ergebnis zeigt, dass die Kräfte einer derartigen Schicht von ihrer Größenordnung her geeignet sind, um den Van-der-Waals-Kräften entgegengerichtet einen Film zu stabilisieren. Es ist allerdings nicht klar, in welcher Form sich bei hohen Temperaturen eine elektrische Doppelschicht ausbilden kann. Im $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ Materialsystem wurde weiterhin [Bis05] versucht, in numerischen Experimenten dem Stabilitätsbereich der Korngrenzfille eine Temperaturabhängigkeit zuzuweisen. Hierbei kam das gleiche Korngrenzmodell wie bei Tang [Tan05] zum Einsatz, bei welchem allerdings die Parameter an das entsprechende Materialsystem angepasst werden müssen und nicht wie bei Clarke [Cla87] aus grundlegenden physikalischen Größen abgeleitet werden. Zu erwähnen ist allerdings, dass nicht alle Parameter, die in die grundlegenden Überlegungen eingegangen sind, experimentell zugänglich sind und somit Vereinfachungen gemacht werden müssen [Cla87, Cla93, Bis05].

Ein weiteres Materialsystem in dem das Auftreten von Filmen an den Korngrenzen experimentell beobachtet wurde, ist dotiertes bzw. verunreinigtes Aluminiumoxid [Dil07/1, Dil07/2], im Gegensatz zu hochreinem Al_2O_3 , das keine Filme aufweist [Dil06]. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass mit steigender Temperatur die Filmdicke zunimmt und mit dieser auch die durchschnittliche Geschwindigkeit der Korngrenzen bzw. die Mobilität derselben. Zudem wurde das Auftreten von abnormalem Kornwachstum durch das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer dieser sogenannten ‚Complexions‘ erklärt. Diese sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt und werden durch die aufeinanderfolgende Adsorption mehrerer Atomlagen an der Korngrenze und somit durch eine wachsende Dicke der Grenzregion gekennzeichnet.

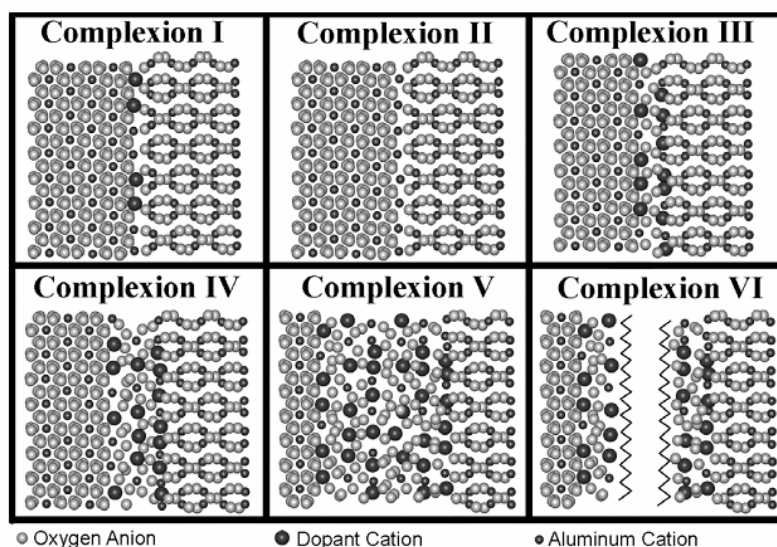


Abbildung 4: Schematische Darstellung der sechs Korngrenzzustände, die in dotiertem Al_2O_3 gefunden wurden [Dil07/2]

2 Kenntnisstand

Die Stufe I ist hierbei die Adsorption einer Monolage bzw. von weniger als einer Monolage des Fremdatoms in einer geordneten Struktur; Stufe II ist die Korngrenze des hochreinen Zustandes ohne Adsorption. Die Stufen III und IV zeichnen sich durch komplette Atomlagen aus während Stufe V einem Korngrenzfilm mit endlicher Dicke entspricht. Dieser wird als quasi Gleichgewichtszustand charakterisiert, geprägt durch ein Kräftegleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften. Die letzte Stufe, Stufe VI, entspricht kompletter Benetzung, d.h. zwischen den Kristallen befindet sich eine amorphe Phase, die eine beliebige Dicke besitzt und in ihrem Zentrum keine Fernordnung mehr aufweist. Verschiedene Materialzusammensetzungen wurden in einem breiten Temperaturbereich ausgelagert und eine Korrelation zwischen der Vergrößerungskinetik und dem Zustand der Korngrenzen hergestellt. Dieser Zusammenhang ist Abbildung 5 dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die inverse Temperatur als Maß für die thermische Anregung aufgetragen, entsprechend der statistischen Mechanik, auf der Ordinatenachse ist das Produkt aus Korngrenzenergie und Mobilität logarithmisch aufgetragen, entsprechend dem Faktor k aus der Wachstumsgleichung (1). Die Darstellung ist damit so gewählt, dass normales Kornwachstum (Kapitel 2.1.1) ohne Änderung des Korngrenzzustandes eine Gerade ergibt, deren Steigung der thermischen Aktivierungsenergie der Korngrenzmigration entspricht. Eine adsorbierte (Sub-) Monolage übt auf die Korngrenzen hierbei eine retardierende Kraft aus und verlangsamt sie gegenüber den Korngrenzen des hochreinen Aluminiumoxids (als Stufe II gekennzeichnet).

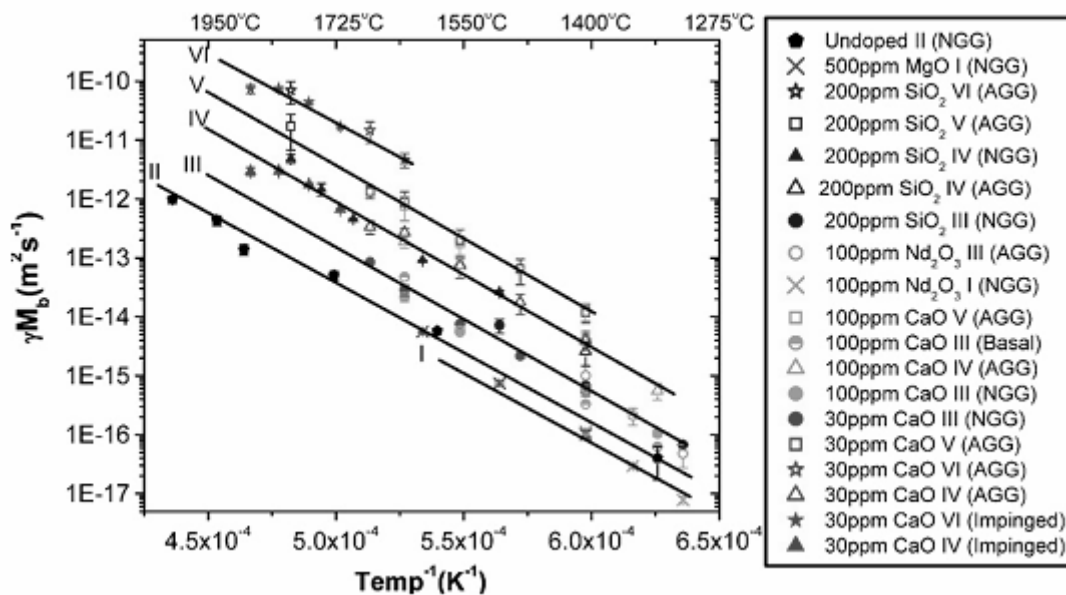


Abbildung 5: Mobilität der Korngrenzen über der inversen Temperatur aufgetragen. Zuordnung der 'Complexions' zu den gemessenen Mobilitäten [Dil07/2].

Alle weiteren ‚Complexions‘ zeigen eine gegenüber den hochreinen Korngrenzen erhöhte Mobilität. Da die Linien gleicher ‚Complexions‘ bzw. der Aktivierungsenergie bei gleichem Korngrenzzustand parallel verlaufen, wird geschlossen, dass der entropische Teil der freien Energie für die Erhöhung der Mobilität verantwortlich sein muss.

Die Reversibilität eines derartigen Benetzungsvorganges wurde im System Zinkoxid-Wismutoxid anhand von Oberflächenfilmen gezeigt [Luo05]. Die Oberflächenfilme setzten sich auch an den Korngrenzen fort und zeigen somit, dass sich Oberflächen- und intergranulare Filmen ähnlich verhalten. In Abbildung 6 ist die Filmbildung als Funktion der Temperatur aufgetragen. Werden Partikel erhitzt und dann bei Temperaturen zwischen 600°C und 780°C ausgelagert, bildet sich ein wismutreicher Film auf den Zinkoxidoberflächen aus, der mit steigender Temperatur dicker wird. Das Überschreiten der für die eigenständig stabilen Phasen gültigen eutektischen Temperatur hat auf das Verhalten der Filme keinen direkten Einfluss.

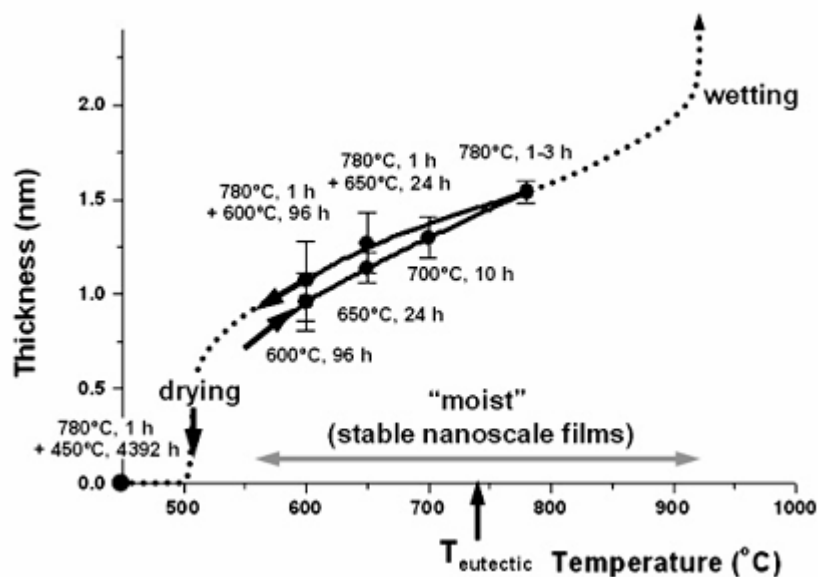


Abbildung 6: Benetzung und inverse Benetzung in Bi_2O_3 haltigen Oberflächenfilmen auf ZnO. Die Wismutkonzentration beträgt 0.023% [Luo05].

Wird das Material, nachdem es bei hoher Temperatur ausgelagert wurde, wieder abgekühlt, so wird der Film wieder dünner bis er bei niedrigen Temperaturen ganz verschwindet. Die hierbei gefundenen Filmdicken und die zugehörigen Temperaturen wurden in das Phasendiagramm $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ nach dem Muster aus Cahns ‚Critical Point Wetting‘-Theorie [Cah77] übertragen (Abbildung 7 a); zum Vergleich siehe Abbildung 3).

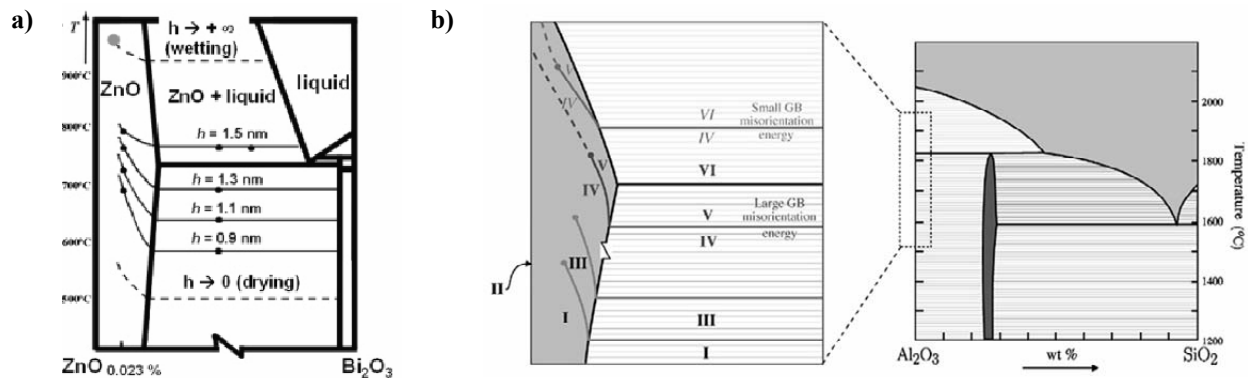
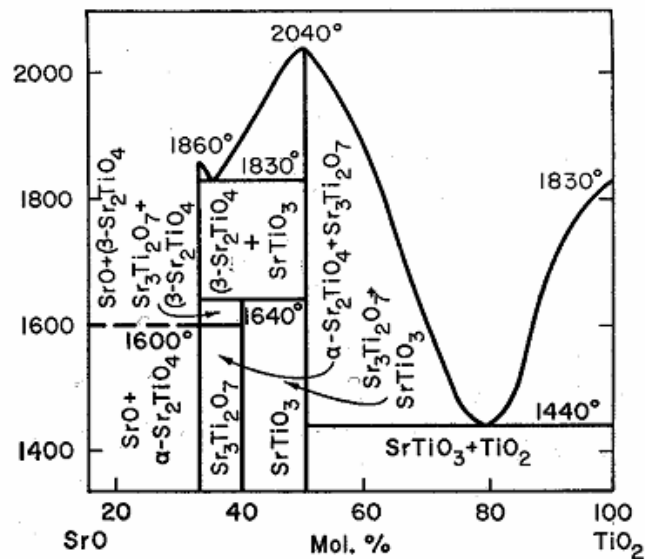


Abbildung 7: Phasendiagramme mit Stabilitätsbereichen von a) Oberflächenfilmen [Luo05] (mit Daten aus [Luo00]) und b) Korngrenzfällen [Dil07/2]

Die gleiche Darstellungsweise wurde von Dillon et. al [Dil07/2] verwendet (Abbildung 7 b). Hier ist ebenso ein Trend zu größerer Filmdicke mit steigender Temperatur ablesbar. Für beide Fälle ist ersichtlich, dass die Benetzung der Korngrenzen in einem Bereich erfolgt, der nahe am Stabilitätsbereich einer Flüssigphase liegt.

Diese notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung ist ebenso in $SrTiO_3$ gegeben. Aus dem Phasendiagramm (Abbildung 8) ist ersichtlich, dass oberhalb einer Temperatur von $1440^\circ C$ eine Flüssigphase existiert, sobald ein Titanüberschuss vorliegt. Hierbei tritt allerdings die Frage auf, inwieweit ein Überschuss von SrO oder TiO_2 in $SrTiO_3$ gelöst werden kann, da im Phasendiagramm kein Einphasengebiet für den reinen Perowskit gegeben ist. Dies ist aber thermodynamisch unmöglich, da der entropische Anteil der freien Energie immer eine, wenn auch geringe, Randlöslichkeit zulässt. Auf diese wird in Kapitel 2.2.1 noch näher eingegangen.

Abbildung 8: Quasibinäres Zustandsdiagramm SrO-TiO₂ [Dry57]

Flüssigphasen an Korngrenzen wurden in SrTiO₃ mehrfach gezeigt. Die erste systematische transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung zur Filmbildung an Strontiumtitanatkorngrenzen wurde an komplex dotierten (Al, Si und Nb) Materialien für Grenzschichtkondensatoren durchgeführt [Fuj85]. Die auftretenden Grenzschichtfilme befinden sich für abgeschreckte Proben in der Größenordnung von ca. 10nm Dicke und bestehen hauptsächlich aus Titan, Strontium, Silizium und Sauerstoff mit geringeren Anteilen an Magnesium, Aluminium, Eisen und Kupfer. Weiterhin wird angemerkt, dass die Filme gegenüber SrTiO₃ titanreich sind. Probenmaterial, das zum Vergleich langsam im Ofen abgekühlt wurde zeigt Kristallisation in den Bereichen, die in abgeschreckten Proben amorph vorlagen. In mit Niob, einem Donator auf dem Perowskit B-Platz, dotiertem SrTiO₃ [Pen90] wurde festgestellt, dass Korngrenzfilme nur existieren, wenn Titanüberschuss vorliegt und gleichzeitig Silizium als Verunreinigung vorhanden ist. Dies wird damit erklärt, dass Silizium von seiner Wertigkeit und seinem Ionenradius her den Titanplatz im Gitter besetzt. Ist ein Titanüberschuss vorhanden, wird das Silizium vom B-Platz verdrängt und bildet einen Film. Der generelle Trend zu titanreichen Korngrenzen wurde von Chiang und Takagi [Chi90] für eine Vielzahl von Donator- und Akzeptordotierungen, namentlich Nb, Ga, Y, Cr, Ta, Ni und Mn, nachgewiesen. Dies wurde ebenfalls in einer Kombination von Simulation und Experiment [Kim01] für eine spezielle (Σ 3) Korngrenzen gezeigt.

Eine Sonderrolle spielt eisendotiertes Strontiumtitanat. In mehreren Arbeiten [Pan96, Hutt01, Den97] wurde gezeigt, dass in diesem Falle die Korngrenzen sowohl titanreich sind als auch - mit Ausnahme der niederenergetischen Σ 3 und Σ 5 Korngrenzen - durch

einen amorphen Korngrenzfilm benetzt sind. Dies gilt sowohl für Bikristalle als auch in polykristallinem Material. Im Vergleich hierzu wurde an undotierten $\Sigma 5$ Bikristallen gezeigt, dass sich der Sauerstoffgehalt mit der Temperatur ändert. Auf diese Ergebnisse wird in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen.

2.2.1 Löslichkeit von TiO_2 und SrO in SrTiO_3

Um die Möglichkeit der Bildung einer Flüssigphase an den Korngrenzen zu klären, muss der Existenzbereich der angrenzenden Phasen und damit die Breite des Einphasengebiets bei Vorliegen einer Nichtstöchiometrie betrachtet werden. Durch sauerstoffpartialdruckabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden die entsprechenden Löslichkeitsgrenzen für A- und B-Platzkationen bestimmt [Wit84, Ero82, Bal82, Cha81]. Dem Phasendiagramm [Dry57] des Systems SrO-TiO_2 zufolge können sowohl Strontium- als auch Titanionen im Perowskit nicht in Lösung gehen, eine geringe Randlöslichkeit muss aber auf Grund des Entropiegewinns bei Lösung einer geringen Menge von Fremdatomen in einem Kristall immer gegeben sein, analog zu dem Vorhandensein von Leerstellen. In strontiumreichem Material wurden von Balachandran [Bal82] keine geladenen Defekte nachgewiesen, der Überschuss wird in SrO Lagen im Kristall untergebracht, den so genannten Ruddlesden-Popper-Phasen [Stu01]; die Bildungsenergie dieses Defektes ist niedrig, ebenso ist er als Leerstellenbildner bei hoher Temperatur energetisch betrachtet nahezu gleichwertig zu einem vollständigen Schottkydefekt [Akh95]. Demhingegen gibt Witek [Wit84] die Löslichkeitsgrenze von SrO mit $\text{Sr/Ti} < 1.002$ an, da sehr kleine Mengen an Strontium auch auf den Titanplätzen untergebracht werden können. Im titanreichen Bereich besteht eine Randlöslichkeit, bei der Titan im Gitter über die Bildung von Strontium- und Sauerstoffleerstellen aufgenommen wird. Die Löslichkeitsgrenze wird von Witek mit 100ppm bis 1000ppm (bzw. $\text{Sr/Ti} = 0.999$) angegeben, wobei der höhere Wert für eine hohe Sintertemperatur mit schneller Abkühlung steht, der untere für eine niedrige Sintertemperatur mit langsamer Abkühlung. Die maximale Temperatur betrug hierbei 1470°C . Demzufolge liegt die tatsächliche Löslichkeit bei Sintertemperatur noch geringfügig höher, da alle Proben bei Raumtemperatur gemessen wurden. Ein Nachweis von TiO_2 in der Rutilphase über Röntgenbeugung ist bei $\text{Sr/Ti} = 0.997$ noch nicht möglich [Tka05].

2.2.2 Phasenübergang erster Ordnung an $\Sigma 5$ -Korngrenzen

Temperaturabhängige Beobachtungen an Strontiumkorngrenzen wurden nur an $\Sigma 5$ Korngrenzen (jeder fünfte Gitterplatz ist in beiden Kristallen identisch) durchgeführt [Lee03]. Die Korngrenze spaltet sich unterhalb einer Temperatur von 1300°C in symmetrische und asymmetrische Facetten auf, wobei mit symmetrisch gemeint ist,

dass die Korngrenzebene für beiden Körnern parallel zur gleichen Ebene liegt und mit asymmetrisch, dass die Ebenen sich unterscheiden. Im Temperaturbereich zwischen 1300°C und 1500°C ist die asymmetrische Facette nicht mehr vorhanden. Zwischen 1500°C und 1600°C durchläuft die Korngrenze einen Phasenübergang erster Ordnung, die Korngrenze wandelt in einen nicht facettierten, sauerstoffarmen [Lee07] Zustand um. Das Defizit an Sauerstoff im Grenzbereich der beiden Kristalle wurde hierbei an einer Verschiebung des Titan-Sauerstoffverhältnisses mittels EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) festgestellt. In Abbildung 9 sind schematisch die Gleichgewichtsformen der Korngrenze in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, wobei beachtet werden muss, dass die makroskopische Ausrichtung der Korngrenze durch die Herstellung des Bikristalls vorgegeben ist. Zwischen den Teilbildern (b) und (c) verschwindet die asymmetrische Facette. Mittels Impedanzspektroskopie wurde gezeigt, dass der Phasenübergang zwischen facettiert und nichtfacettiert reversibel ist [Lee07]. Die Spektren für die Temperaturen die den Bereichen a)-c) in Abbildung 9 zuzuordnen sind waren nahezu identisch der Bereich d) unterschied sich deutlich diesen gegenüber. Das Impedanzspektrum einer Probe die in der Hochtemperaturregion ausgelagert wurde und anschließend nochmals bei niedrigerer Temperatur, entsprach dem für die niedrigere Temperatur charakteristischen Spektrum.

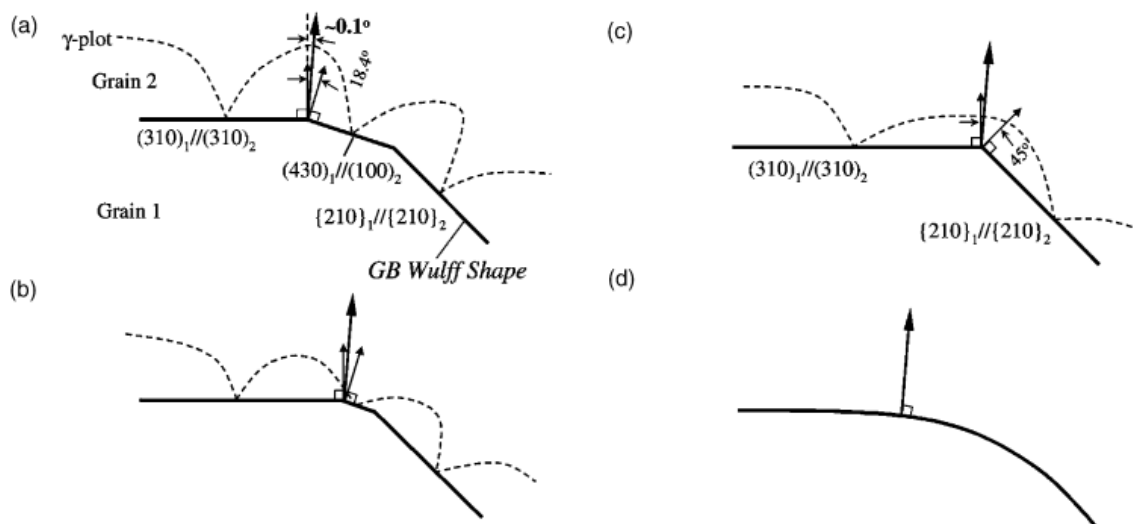


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Gleichgewichtsformen einer $\Sigma 5$ -Korngrenze bei (a)-(b) 1100°C-1300°C (c) 1300°C-1500°C und (d) 1600°C [Lee03]

In niobdotiertem Material wurde ein ähnlicher Phasenübergang beobachtet [Chu02/2]; es wurde allerdings in dieser Arbeit nicht die Temperaturabhängigkeit, sondern der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks und des Donatorgehalts untersucht.

2.3 Gleichgewichtsbedingungen an Korngrenzen

Im Falle von isotroper Korngrenzenergie müssen sich in einer zweidimensionalen Anordnung von Körnern an Tripelpunkten zwischen den Korngrenzen 120° Winkel einstellen. Unter diesen Voraussetzungen ergäbe sich eine Wabenstruktur mit geraden Korngrenzen die keine Triebkraft für Kornwachstum besäße. In einer dreidimensionalen, raumfüllenden Anordnung von Körnern muss diese Bedingung an den Tripellinien ebenso erfüllt werden. An Knotenpunkten dieser Linien ergibt sich ein Winkel von 109.5° , entsprechend einem regulären Tetraeder [Rah03]. Es gibt keinen regelmäßigen Polyeder mit ebenen Flächen der diese Bedingungen erfüllt, die nächste Näherung ist eine Struktur aus Tetrakaidekaedern (Abbildung 10). Eine stabile Struktur ohne Triebkraft ist in 3D nicht möglich.

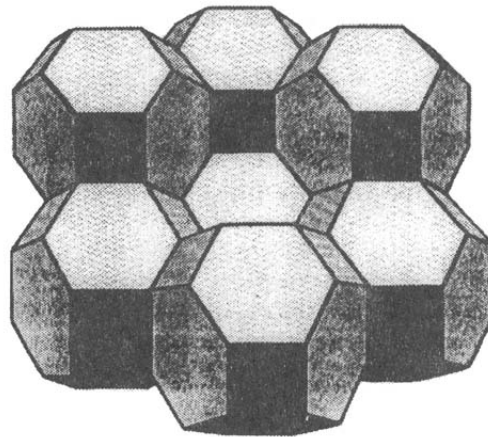


Abbildung 10: Raumfüllende Struktur aus Tetrakaidekaedern [Rah03].

Eine raumfüllende Anordnung wird weiterhin dadurch erschwert, dass nicht alle Ebenen eines Kristalls die gleiche Grenzflächenenergie besitzen. Über die Wulffkonstruktion kann die Form eines isolierten Kristalls aus der Energie der freien Oberflächen erzeugt werden. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 11 zweidimensional skizziert. Hierbei ist $\gamma(\vec{n})$ ein Vektor dessen Länge der Energie der freien Oberfläche entspricht, die senkrecht zu ihm steht. Wird in jeder Richtung die senkrecht zu $\gamma(\vec{n})$ stehende Unterstützungsebene eingezeichnet, so ergibt sich durch die innere Einhüllende dieser Ebenen die Wulff-Gleichgewichtsform des Kristalls. Für eine Korngrenze muss aber abhängig von der Missorientierung des Kristalls jeweils eine eigene Wulffform gefunden werden um die Lage der Korngrenzebene zu beiden Kristallen zu finden die die niedrigste Energie besitzt.

Im Falle einer kompletten Benetzung der Korngrenzen durch eine Flüssigphase ist es möglich, die Situation eines isolierten Kristalls innerhalb eines missorientierten zweiten Kristalles durch eine Wulffkonstruktion zu beschreiben [Ble99], da die beiden

an der Grenzfläche zwischen den Körnern liegenden Ebenen durch die Flüssigkeit getrennt sind und nicht miteinander interagieren. Jede Korngrenze kann dann aus zwei fest-flüssig Grenzflächen zusammengesetzt werden. Diese Situation ist in Abbildung 12 für drei Missorientierungen dargestellt.

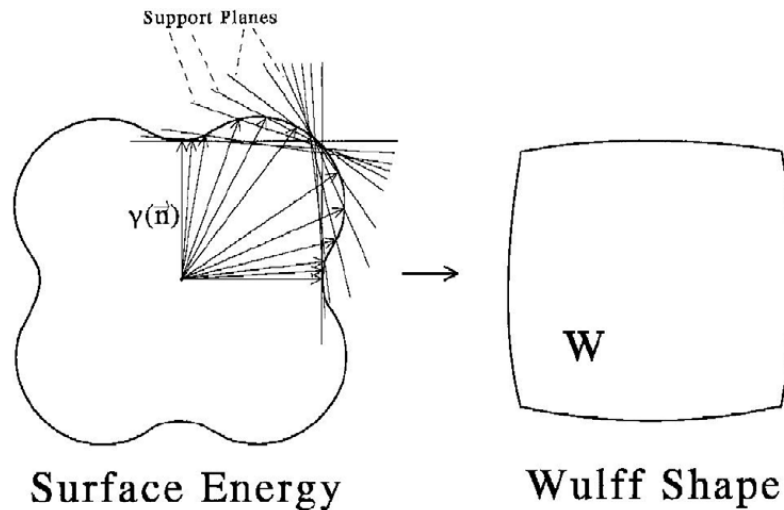


Abbildung 11: Wulffkonstruktion in 2D für die Gleichgewichtsform eines Kristalls [Ble99].

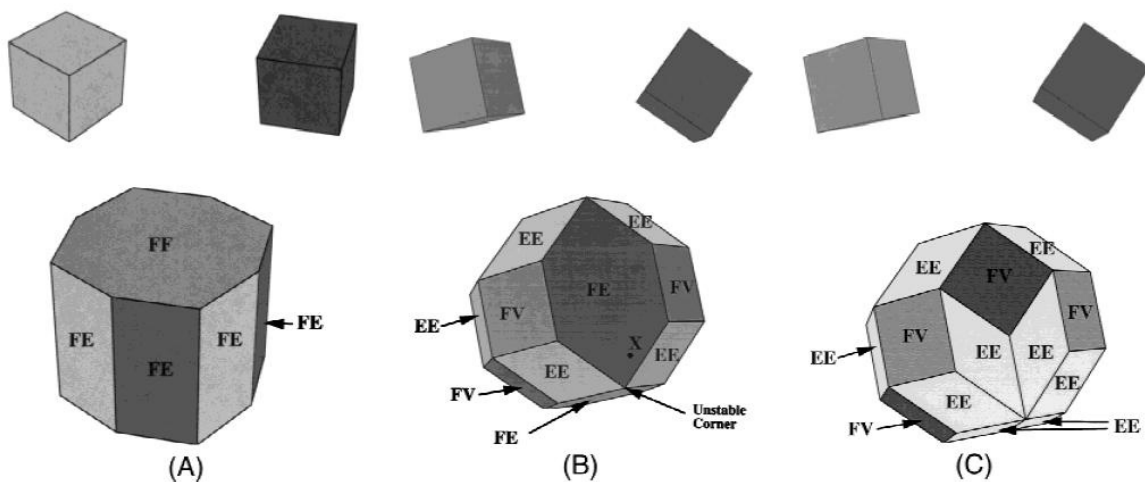


Abbildung 12: Dreidimensionale kombinierte Wulffformen für drei Missorientierungen mit trennender Flüssigphase. Kleine Körper in der oberen Zeile geben die Wulffform der isolierten Körner und deren Missorientierung. Die Abkürzungen FF (face-face), Kombination Fläche in Korn 1 zu Fläche in Korn 2, FE (face-edge), Fläche in Korn 1 Kante in Korn 2, FV (face-vertex), Fläche in Korn 1 und Ecke in Korn 2 und EE (edge-edge), Kante in beiden Körnern, geben die sich ergebende Morphologie der Korngrenzen auf beiden Seiten der Flüssigkeit an. (A) Rotation um eine Symmetrieachse, (B) vierfache Rotation um eine doppelte Symmetrieachse und (C) beliebige Missorientierung [Ble99].

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass sich bei gleichem Volumen des eingeschlossenen Kornes je nach Missorientierung eine komplett andere Form herausbilden kann. Für eine unbenetzte Korngrenze ist eine derartige Konstruktion nicht möglich, da die Interaktion zwischen den Ebenen der beteiligten Körner nicht bekannt ist.

3 Experimentelle Durchführung

In dieser Arbeit werden Strontiumtitanatkeramiken mit unterschiedlichen Strontium zu Titanverhältnissen hinsichtlich ihres Kornwachstums untersucht. Zusätzlich wird, um die Ergebnisse mit Literaturdaten zu vergleichen, der Einfluss von Silizium- und Niobdotierung betrachtet. An Proben, die nach Gesichtspunkten der experimentellen Zugänglichkeit bezüglich des Wachstumsverhaltens ausgewählt werden, werden die Korngrenzen der Proben chemisch und strukturell analysiert um den Zustand der Korngrenzen mit dem Kornwachstum zu korrelieren. Im folgenden Kapitel werden die Herstellung der Proben und die Untersuchungsmethoden beschrieben.

3.1 Probenherstellung

Ziel des Herstellungsprozesses ist es, Proben mit genau definierter Zusammensetzung und möglichst geringen Mengen an Verunreinigungen für die Kornwachstumsversuche zur Verfügung zu stellen. Hierzu werden Rohstoffe hoher Reinheit benötigt und diese muss in den folgenden Prozessschritten erhalten bleiben. Zudem muss gewährleistet sein, dass das Probenmaterial für die Kornwachstumsuntersuchungen komplett verdichtet ist um den Einfluss von Poren auf die gewonnenen Daten auszuschließen.

3.1.1 Pulveraufbereitung

Die Pulver wurden im Mischoxidverfahren hergestellt. Auf diese Weise kann das Sr/Ti-Verhältnis bei der Herstellung eingestellt werden. Als Rohmaterialien wurden Strontiumcarbonat SrCO_3 (Reinheit 99,9+%, Sigma-Aldrich) und TiO_2 (Reinheit 99,9+%, Sigma-Aldrich) verwendet. Aus den vom Hersteller veröffentlichten Datenblättern der Pulver geht hervor, dass die tatsächliche Reinheit über 99,995% für Titanoxid¹ und 99,95% bei Strontiumcarbonat² liegt. Die geringe Reinheit des Carbonates ist auf den Anteil an Ba und Ca zurückzuführen die zu Strontium isovalent sind. Wegen der lückenlosen Mischkristallreihen, die diese Verunreinigungen als Titanat mit Strontiumtitanat bilden, ist von einer vollständigen Lösung im Kristall auszugehen. Rechnet man diese Verunreinigungen heraus, so ist die Reinheit auf dem gleichen Niveau mit Titanoxid. Als Dotierungen kamen SiO_2 (Aerosil OX50, Degussa) und Nb_2O_5 (99.9%, ChemPur) zum Einsatz. Das niobdotierte Material wurde entsprechend

¹ Datenblätter des Lieferanten für die Chargennummern 06005KS und 03008JS

² Chargennummern 12126HH, 06520JD und 02724PC



eingewogen, als ob die Ladung der Niobdotierung durch zweifach geladene Strontiumleerstellen ausgeglichen würden. Da das Material aber elektronische Leitung zeigt, wie mittels Impedanzspektroskopie [Bäu08] gezeigt wurde, muss davon ausgegangen werden dass die Ladungskompensation zumindest teilweise durch Elektronen erfolgt. Zum Vergleich mit den undotierten Materialien wird trotzdem die Bezeichnung $Sr/(Ti+Nb)=0.994+1.2\%Nb$ verwendet.

Die Rohmaterialien wurden im Attritor mit 1000min^{-1} für vier Stunden in 2-Propanol gemahlen und homogenisiert. Als Mahlkörper wurden hierbei Zirkonoxidkugeln (YTZ, Tosoh Corporation) mit 2mm Durchmesser verwendet, Becher und Rührer bestanden aus Polyamid. Die Pulver wurden danach getrocknet, gesiebt und calciniert. Dieser Prozessschritt erfolge bei 975°C für 6 Stunden, es bildete sich aus den Rohmaterialien der Perowskit entsprechend der Reaktion:



Zur Kontrolle des vollständigen Reaktionsablaufs wurde der Gewichtsverlust bei der Calcination unter Berücksichtigung des Polymerabriebs aus dem Mahlprozess mit dem erwarteten Verlust durch Kohlendioxidabdampfung verglichen. Nach diesem Prozessschritt wurde das Pulver nochmals in einer Planetenkugelmühle mit Zirkonoxidmahlkugeln (10mm) und Isopropanol gemahlen und danach im Rotationsverdampfer getrocknet. Nach einem anschließenden Sieben ergab sich das fertige Pulver. Die spezifische Oberfläche der Pulver wurde anschließend zur Absicherung der Mahlergebnisse mittels BET [Bru38] (Micromeritics Flowsorb II 2300) bestimmt.

Die Siliziumdioxidzugabe erfolgt im Gegensatz zur Nioboxidzugabe nicht vor der Attritormahlung sondern erst vor der zweiten Mahlung in der Planetenkugelmühle. Als Grundzusammensetzung wurde $Sr/Ti=1.002$ gewählt. Die SiO_2 -Konzentrationen betragen 0.5, 1 und 2% auf einer molaren Basis, d.h. für 1% SiO_2 -Dotierung werden bei einem Pulver mit 1mol TiO_2 0.01mol SiO_2 zugefügt.

3.1.2 Grünkörper

Grünkörper für Kornwachstumsversuche wurden in Stahlmatrizen mit 15mm Durchmesser uniaxial vorgepresst. Für Dilatometerproben wurde eine 9mm Matrize verwendet. Die Pressdrücke betragen für beide Größen ca. 8MPa, mit leichten Variationen um den verschiedenen Pulvern gerecht zu werden. Anschließend wurden die Proben kaltisostatisch bei 400MPa gepresst. Die fertigen Grünkörper wurden für

mindestens einen Tag bei 100°C im Vakuum gelagert und anschließend im Exsikkator aufbewahrt.

3.1.3 Dilatometrie

Mittels dilatometrischer Experimente wurde der Einfluss des Sr/Ti-Verhältnisses auf das Verdichtungsverhalten untersucht. Die Versuche wurden in einem Schubstangendilatometer (Netzsch 402 E/7) durchgeführt. Zur Korrektur der Messdaten wurde vor und nach einer Versuchsserie die thermische Ausdehnung eines Saphirs gemessen. Mittels dieser Daten wurden aus den Sinterversuchen die Einflüsse des Messsystems herausgerechnet. Alle Versuche wurden mit einer konstanten Heizrate von 2°C/min bis zu einer Maximaltemperatur von 1420°C in Luft durchgeführt.

3.1.4 Sinterung und Kornwachstumsversuche

Ziel der Sinterung war es, dichte, porenfreie Proben herzustellen um an diesen das Kornwachstum zu untersuchen. Aus dieser Zielsetzung ergeben sich für verschiedene Materialien bzw. Auslagerungstemperaturen leicht abweichende Versuchsführungen.

3.1.4.1 Strontiumtitanat

Die Versuche an Strontiumtitanat wurden in dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Ofen in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Alle Proben wurden nach der gewünschten Haltezeit abgeschreckt, um für die Untersuchung der Korngrenzen mittels Transmissionselektronenmikroskopie möglichst den Hochtemperaturzustand zu erhalten. Das Aufheizen erfolgte mit einer konstanten Heizrate von 20°C/min bis zur gewünschten Haltetemperatur. Die Proben wurden zu verschiedenen Zeitpunkten abgeschreckt. Der erste Zeitpunkt wurde so gewählt, dass die Proben eine Dichte von mehr als 99% der theoretischen Dichte des Strontiumtitanat besitzen. Die Zeiten zwischen dieser Haltezeit und den folgenden wurden als Zeitintervalle Δt für die Bestimmung der Mobilität aus dem quadratischen Kornwachstumsgesetz verwendet. Der Versuchsablauf ist in Abbildung 13a) skizziert. Für die Untersuchung der Vergrößerungskinetik bei Temperaturen unterhalb 1300°C wurden die Proben zuerst bei einer höheren Temperatur dichtgesintert und anschließend bei der gewünschten Versuchstemperatur ausgelagert (Abbildung 13b). Während der Versuche wurde der Ofen konstant mit 10 l/h Sauerstoff gespült.

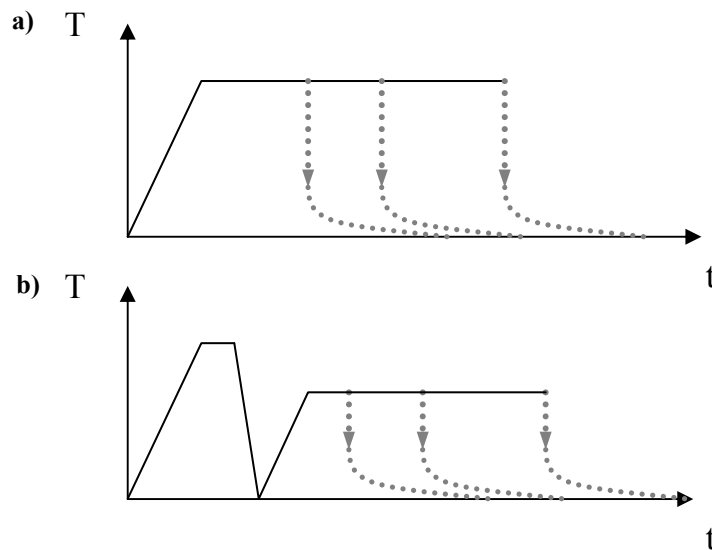


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Versuchsführung für Kornwachstumsversuche in SrTiO₃. a) Sinterung mit Abschrecken nach verschiedenen Zeiten, b) mit zusätzlichem Dichtsintern bei höherer Temperatur. Die gepunkteten Linien markieren das Abschrecken zu verschiedenen Zeitpunkten.

Um Einflüsse des Ofens und der Anfangskorngröße auszuschließen wurden zudem zu Vergleichszwecken Versuche in einem Luftkammerofen (Nabertherm) durchgeführt. Hierbei wurden Proben durch die Wahl der Sintertemperatur zu deutlich unterschiedlichen Anfangskorngrößen gesintert und danach wiederum bei der für die Bestimmung der Mobilität gewünschten Temperatur ausgelagert, entsprechend der Skizze in Abbildung 13b), nur dass in diesem Fall die Sintertemperatur auch unterhalb der Auslagerungstemperatur liegen konnte. Die genauen Sinter- bzw. Auslagerungsbedingungen der hergestellten Proben sind Anhang A angegeben.

3.1.4.2 Bariumtitanat

Da Bariumtitanat für das Auftreten von abnormalen Körnern bekannt ist, wurden, um die Nukleation derselben zu untersuchen, auch in diesem Materialsystem Kornwachstumsexperimente durchgeführt. Da der Nukleationsprozess allerdings deutlich schneller abläuft als in Strontiumtitanat musste für diese Proben eine andere Prozessroute eingeschlagen werden. Die Proben wurden zuerst in einem Luftkammerofen bis zu einer Dichte von mehr als 95% vorgesintert. Anschließend wurden die Proben wiederum im Luftkammerofen ausgelagert, um die Nukleation der abnormalen Körner zu beobachten.

3.2 Ofenaufbau

Zur Sinterung bzw. Auslagerung der Keramikproben wurde ein Ofen benötigt, der in definierter Atmosphäre eine gezielt hohe Abkühlrate erreicht. Ein Ofen der diese Anforderungen erfüllt, wurde im Zuge dieser Arbeit aufgebaut. Der Aufbau des Ofens ist in Abbildung 14b) schematisch dargestellt. Die Probe kann im Ofen aus der heißen Zone nach unten herausgezogen werden. Der Gasdurchfluss kann mittels eines Schwebekörperdurchflussmessers im Bereich von 0 bis 26 l/h eingestellt werden, für eine schnelle Gasspülung kann der Fluss darüber hinaus ohne genaue Messung noch deutlich erhöht werden. Die Abkühlgeschwindigkeit kann über die beiden Parameter Rückzugsgeschwindigkeit und Gasdurchfluss eingestellt werden. Um einen direkten Kontakt von Probenmaterial und Ofenaufbau zu vermeiden wurde als Unterlage eine Spirale aus Thermoelementdraht PtRh10 verwendet; zur Abschirmung der Wärmestrahlung während des Abschreckens wurde über der Probe ein Al_2O_3 -Plättchen auf Stützfüßen platziert (Abbildung 14a).

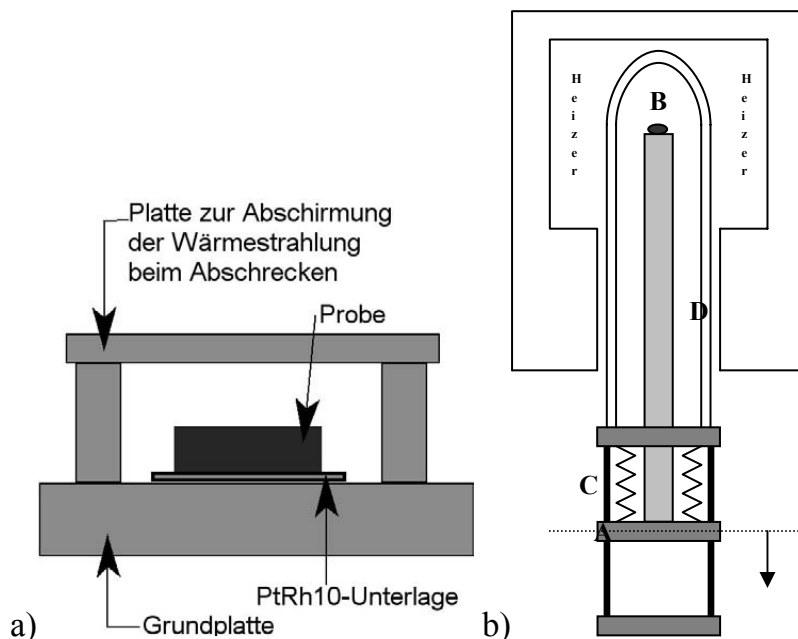


Abbildung 14: Schemazeichnung a) der Probenaufnahme und b) des Ofenaufbaus. Die Ebene A kann um 200mm abgesenkt werden um die Probenaufnahme B innerhalb des durch den Metallfaltenbalg C abgedichteten Al_2O_3 -Schutzrohrs D aus der heißen Zone zu bewegen. Spülgas kann direkt an der Probe eingespeist werden, der Gasaustritt befindet sich in der Ebene A.

3.3 Elektronenmikroskopie

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Auswertung der Mikrostruktur wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop (Leica Stereoscan 440) untersucht. Die Keramik wurde hierzu zuerst gesägt, um eine ebene Fläche außerhalb der Sinterhaut zu erhalten. Die

gesägten Proben wurden mit Diamantpolitur bis zu einer Körnung von $0,25\mu\text{m}$ poliert und anschließend thermisch geätzt. Das thermische Ätzen erfolgte bei Temperaturen im Bereich zwischen 1050°C und 1150°C für Zeiten zwischen 2 und 3 Stunden. In diesem Temperaturbereich wurde selbst bei Auslagerungszeiten von 100 Stunden kein messbares Kornwachstum mehr festgestellt. Um eine Aufladung der Proben zu vermeiden wurden sie abschließend mit Gold bedampft. Die Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte standardmäßig mit einer Beschleunigungsspannung von 20kV bei einem Probenstrom von 120pA . Für chemische Analysen stand ein EDS (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) System der Firma Röntec (Bruker Mikroanalysis) mit Si-Li Detektor zur Verfügung.

3.3.2 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden mittels Ultraschallkernbohrer (Gatan 601) aus Keramikscheibchen mit einer Dicke von ca. 1mm herausgebohrt. Die gebohrten Proben wurden auf SiC Papier mit 1200 Körnung auf eine Dicke von $100\mu\text{m}$ geschliffen (Gatan Handprobenhalter). Anschließend wurden die Proben beidseitig gedimpelt (Gatan 656) bis das Zentrum der Probe eine Dicke von ca. $10\mu\text{m}$ aufwies. Die Probendicke wurde mittels Defokus eines optischen Mikroskops (Olympus) bestimmt.

Hochauflösende Aufnahmen wurden an einem aberrationskorrigierten Mikroskop (Jeol 2200FS, Jeol USA Inc.) gemacht. Die Proben wurden vor dem Einbau in das Mikroskop noch mittels Argonplasma gereinigt.

3.3.3 STEM EDS

Analytische Profile über die Korngrenzen wurden in einem aberrationskorrigierten Rastertransmissionselektronenmikroskop mittels EDS durchgeführt (VG 603). Der Messaufbau und die räumliche Auflösung wurden von Watanabe beschrieben [Wat06]. Für die hier verwendeten Proben lag diese im Bereich von unter 2nm . Für die Analytik kamen die gleichen Proben zum Einsatz wie für die Hochauflösung.

Um von den EDS-Spektren auf die Atomverhältnisse im Material zurückzuschließen wurde die Methode von Cliff und Lorimer verwendet [Cli75]. Das Konzentrationsverhältnis C_A/C_B der Komponenten A und B ist demnach proportional zum Intensitätsverhältnis I_A/I_B einer spezifischen Röntgenstrahlung der Komponente:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}. \quad (16)$$

Der Proportionalitätsfaktor k_{AB} wurde für das Sr/Ti-Verhältnis in 20nm Abstand zur Korngrenze so festgelegt, dass sich ein Sr/Ti-Verhältnis von 1 ergibt, dem Verhältnis im ungestörten Perowskit.

Da die Absorption der Röntgenstrahlen innerhalb der Probe von ihrer Energie und der Probendicke abhängig ist, wurde die Intensität der Titan L-Linie sowohl mit der Strontium K- als auch mit der Strontium L-Linie verglichen die von ihren Energien deutlich unterschiedlich sind. Zwei Effekte, die während der Messung auftreten können, wurden dadurch überprüft: einerseits würden sich bei einer inhomogenen Probendicke die Verhältnisse K-L und K-K unterschiedlich verändern und andererseits würde ein Einfluss der an den Aperturblenden entstehenden Röntgenstrahlung zu einer ebensolchen Verschiebung führen. Eine zusätzliche Kontrolle des Dickeneinflusses ist durch das kontinuierliche Röntgenspektrum gegeben. Verändert sich die Intensität dieses Hintergrundes nicht mit der Position auf der Probe, so ist die Probe homogen. Die für die jeweiligen Intensitäten verwendeten Integrationsgrenzen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

	Untergrenze	Obergrenze
Sr L	1,50	2,20
Ti K	4,30	5,25
Sr K	13,9	14,5
Kont. Spektrum	3,00	4,00

Tabelle 1: Integrationsgrenzen für Intensitätsbestimmung in keV.

3.4 Gefügecharakterisierung

Die Gefüge wurden anhand der im REM angefertigten Mikrostrukturaufnahmen charakterisiert. Aus der Korngrößenverteilung geht hervor, ob es sich um normales oder abnormales Kornwachstum handelt. Für normales Kornwachstum wurde die mittlere Korngröße (Kapitel 3.5) zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt und hieraus der Wachstumsfaktor k (Gleichung (1)) bestimmt. Für Gefüge die eine abnormale Korngrößenverteilung aufweisen, wurde der Faktor k für die Matrix aus kleinen Körnern getrennt bestimmt. Zu dessen Bestimmung für die abnormalen Körner wurde der Zusammenhang aus Gleichung 12 verwendet. Das Vorgehen wird in Kapitel 1 nochmals dargestellt, mögliche Fehlerquellen werden in Kapitel 5 behandelt.

3.5 Korngrößenauswertung

Die Korngrößenauswertung für die Bestimmung der Mobilität der Korngrenzen in den verschiedenen Proben erfolgte mittels Linienschnittverfahren. Ein stereologischer

Korrekturfaktor wurde nicht verwendet, da sich dieser nur geringfügig auf den Wachstumskoeffizienten auswirken würde. Der hierdurch entstehende Fehler ist klein gegenüber dem durch die Annahme homogener Korngrenzenergie und -mobilität erzeugten, zudem ist ein relativer Vergleich zwischen den Datenpunkten trotzdem ohne einen zusätzlichen Fehler möglich, da dieser für jeden Datenpunkt gleich bleibt. Für ausgewählte Proben wurde die Korngrößenverteilung zudem mittels einer stereologischen Software bestimmt (Analysis).

Zur Größenbestimmung abnormaler Körner wurden jeweils mehrere Körner die deutlich größer waren als die umgebenden Körner in drei Richtungen vermessen und hieraus ein Mittelwert gebildet.

3.6 Diffraktometrie

Röntgenbeugungsmuster wurden mittels eines Pulverdiffraktometers (Siemens D500) durchgeführt. θ - 2θ Messungen wurden im Winkelbereich von $2\theta=15^\circ$ bis 75° mit einer Schrittweite von 0.02° und 10s Messzeit pro Punkt durchgeführt. Zur Bestimmung exakter Positionen der Intensitätsmaxima der Röntgenbeugung wurden an diese eine Pseudo-Voigt-Funktion mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur Bestimmung kleinster Fehlerquadrate angepasst.

4 Ergebnisse

4.1 Stöchiometrie

Zur Untersuchung des Einflusses der Strontium-Titan-Stöchiometrie auf das Verdichtungsverhalten wurden Dilatometerversuche durchgeführt. Für die Versuche wurden Zusammensetzungen mit den Sr/Ti-Verhältnissen 1.005, 1.002, 1.000, 0.998 und 0.996 verwendet. Alle Proben beginnen etwa bei 1050°C zu schrumpfen. Die lineare Schwindung während der Versuche ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Bei Vorliegen eines Strontiumüberschusses schrumpfen die Grünkörper im Temperaturbereich zwischen 1100°C und 1200°C deutlich schneller als mit Titanüberschuss, erkennbar an einem Maximum bei 1160°C in der Schrumpfungsrates (Abbildung 16).

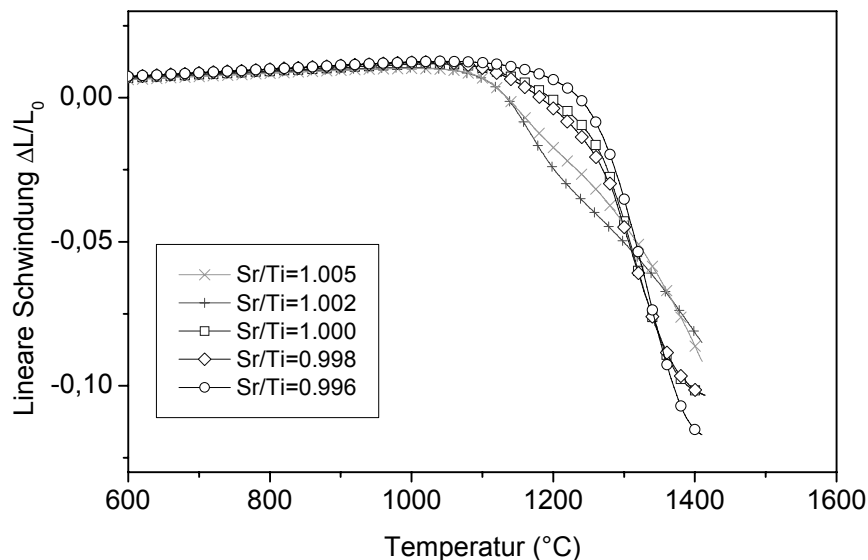


Abbildung 15: Lineare Schwindung undotierter SrTiO₃ Proben im Dilatometerexperiment unter Variation des Sr/Ti-Verhältnisses.

Proben mit Titanüberschuss zeigten ein Maximum in der Schrumpfung im Bereich zwischen 1300°C und 1330°C, der Abfall der Schrumpfungsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen ist in diesem Fall durch die beinahe vollständige Verdichtung bedingt. Diese Proben erreichten, gemessen mit der Archimedesmethode, relative Dichten von 97% und höher. Die Sr-reichen erreichten geringere Dichten daher stieg die Schrumpfungsrates mit der Temperatur bis zum Versuchsende weiter an. Die Experimente zeigen, dass sich das Material mit Sr/Ti=1.000 wie ein Ti-reiches Material verhält.

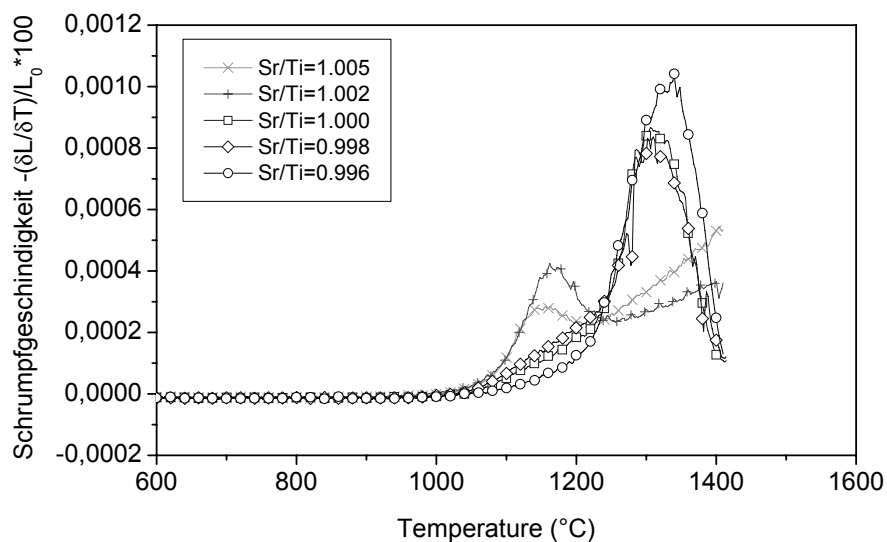


Abbildung 16: Schumpfungsraten der Keramiken aus Abbildung 15 im Dilatometerversuch.

Die aus den relativen Dichten nach den Versuchen über die lineare Schwindung zurückgerechneten Gründichte lagen zwischen 64 und 66% und damit leicht über den aus den Grünkörpergeometrien bestimmten; diese lagen zwischen 61 und 64%. Die Diskrepanz erklärt sich daraus, dass bei der Dichtebestimmung über die Geometrie Abweichungen von einer perfekten Zylinderform zu einer verringerten Dichte führen. Die gesamten Daten sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Für die Startbedingungen vor den Dilatometerversuchen, Gründichte und spezifische Oberfläche der Pulver, gibt es keine systematische Abhängigkeit vom Sr/Ti-Verhältnis.

Sr/Ti	BET SSA (m ² /g) +/-0.2	Gründichte (%) (geometrisch) +/-1.2%	Gründichte (%) (berechnet) +/-0.5%	Dichte bei 1400°C (%) (berechnet)
0.996	4.4	62.5	64.1	90,8
0.998	3.6	60.7	65.1	84,4
1.000	5.0	61.4	64.5	84,7
1.002	4.4	62.3	64.5	81,3
1.005	5.5	63.2	65.5	83,4

Tabelle 2: Spezifische Oberfläche der Pulver und Dichtewerte in Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Berechnete Werte ergeben sich aus der Archimedesdichte und der linearen Schwindung im Dilatometer.

Um einen besseren Eindruck von den ablaufenden Prozessen während der Verdichtung zu bekommen, wurden Abbruchversuche durchgeführt und die hieraus resultierende Mikrostruktur im REM betrachtet. Als Temperaturpunkte wurden hierfür 1210°C und 1310°C gewählt, da bei 1210°C die Schumpfung in strontium- und titanreichem Material in etwa gleich schnell (Abbildung 16) und die Gesamtschumpfung bei 1310°C in etwa gleich groß ist (Abbildung 15).

Die Untersuchung der Mikrostruktur mittels REM liefert mit den Daten der Verdichtung gut übereinstimmende Ergebnisse. Die Bilder der polierten Mikrostruktur der von 1210°C abgekühlten Proben (Abbildung 17a) zeigen, dass die Bildung der Sinterhalse in strontiumreichem Material gegenüber titanreichem Material deutlich weiter fortgeschritten ist. Die Körner wachsen im Niedertemperaturbereich im strontiumreichen Material schneller als im titanreichen (Abbildung 18); dieser Größenvorteil bleibt bis in den mittleren Temperaturbereich erhalten (Abbildung 17b, Abbildung 19) ist aber nach Vollendung des Dilatometerzyklus (Abbildung 17c) nicht mehr erkennbar.

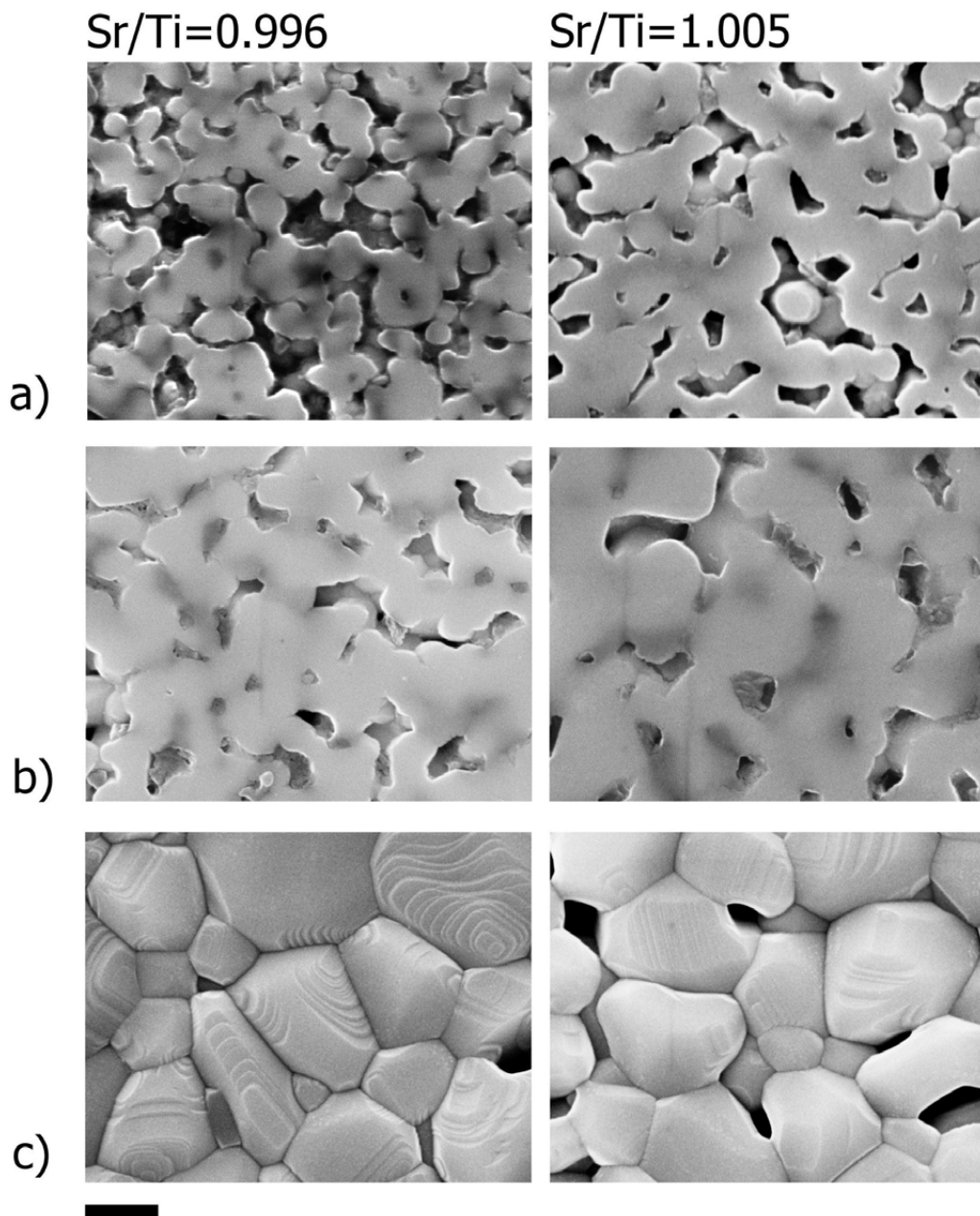


Abbildung 17: Mikrostruktur der Dilatometerproben mit $Sr/Ti=0.996$ und $Sr/Ti=1.005$ bei a) 1210°C, b) 1310°C und c) nach dem kompletten Versuch (1400°C). Der Längenmaßstab entspricht 1µm.

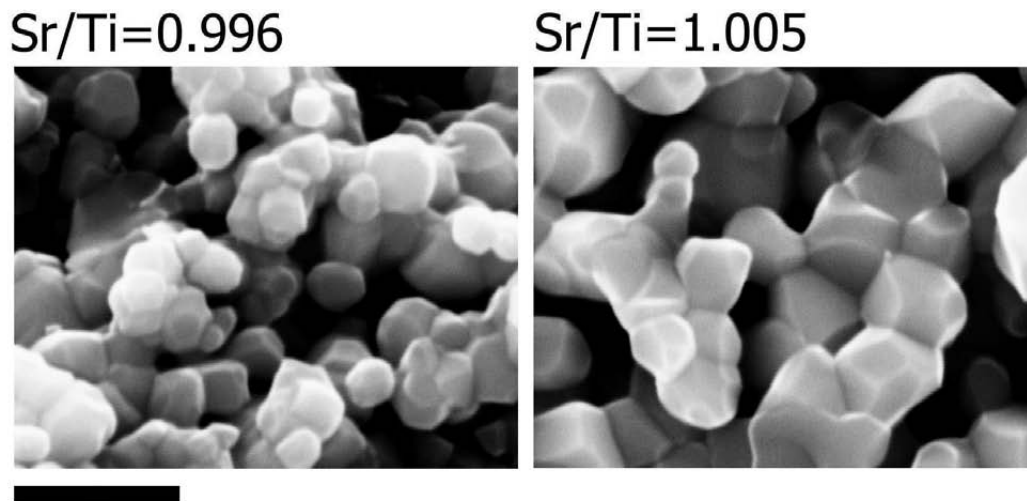


Abbildung 18: Bruchflächen der Proben bei 1210°C. Längenmaßstab entspricht 1µm.

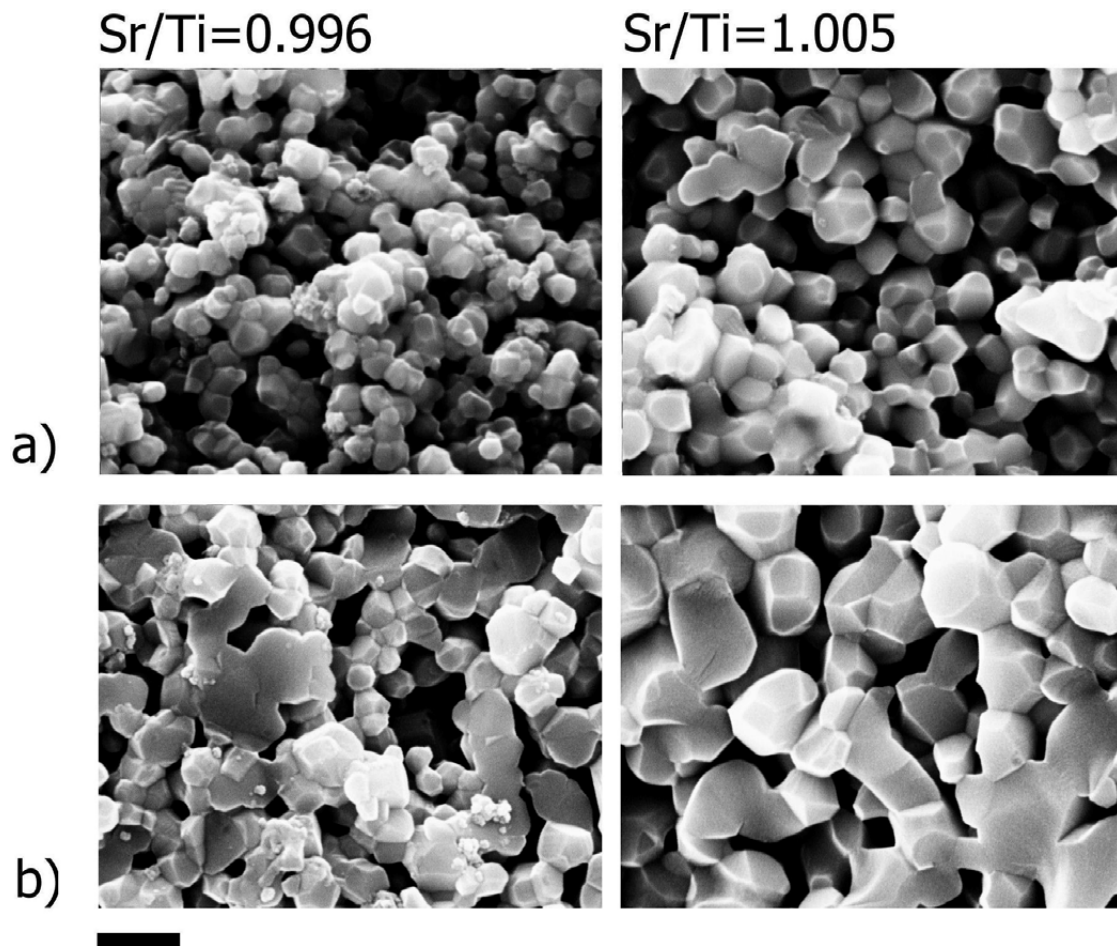


Abbildung 19: Bruchflächen der Proben bei a) 1210°C und b) 1310°C. Längenmaßstab entspricht 1µm.

In Tabelle 3 sind die Verunreinigungen im fertigen Pulver angegeben, die mittels ICP-OES³⁾ bestimmt wurden. Ba und Ca sind bereits im Rohmaterial (Strontiumcarbonat) vorhanden, Zr und Y stammen aus dem Abrieb der Mahlkörper im Herstellungsprozess. Alle anderen Elemente liegen nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze.

Al	ca. 10	Mg	< 10
Ba	ca. 100	Fe	< 10
Ca	ca. 250	Mn	< 2
Cr	< 10	Nb	< 5
Y	ca. 35	Zr	ca. 600
Ni	< 2		

Tabelle 3: Spurenelemente in SrTiO₃ gemessen mittels ICP-OES in ppm (nach Gewicht).

Mittels Röntgenbeugung wurden im Luftkammerofen gesinterte Keramiken untersucht. Bei Materialien mit einem Sr/Ti-Verhältnis größer als 0.996 zeigten sich keine Intensitätsmaxima die nicht dem Perowskit zugeordnet werden konnten. Proben mit Sr/Ti=0.996 zeigten eine geringfügige Steigerung der Beugungsintensität im Bereich des Rutil (110)-Maximums, dem ausgeprägtesten dieser Phase. Wurden Proben dieser Zusammensetzung durch herausziehen aus der heißen Zone des Ofens abgeschreckt, so verringerte sich die gemessene Intensität in diesem Bereich gegenüber der einer langsam abgekühlten Probe (Abbildung 20). Wird dieses Material über die eutektische Temperatur von 1440°C [Dry57] erhitzt und dann langsam im Ofen abgekühlt, ist röntgenographisch kein Rutil mehr nachweisbar.

³⁾Die Messungen wurden am Max-Planck-Institut in Stuttgart durchgeführt. Besonderer Dank gilt Dr. Rahmati für die Abwicklung der Versuche.

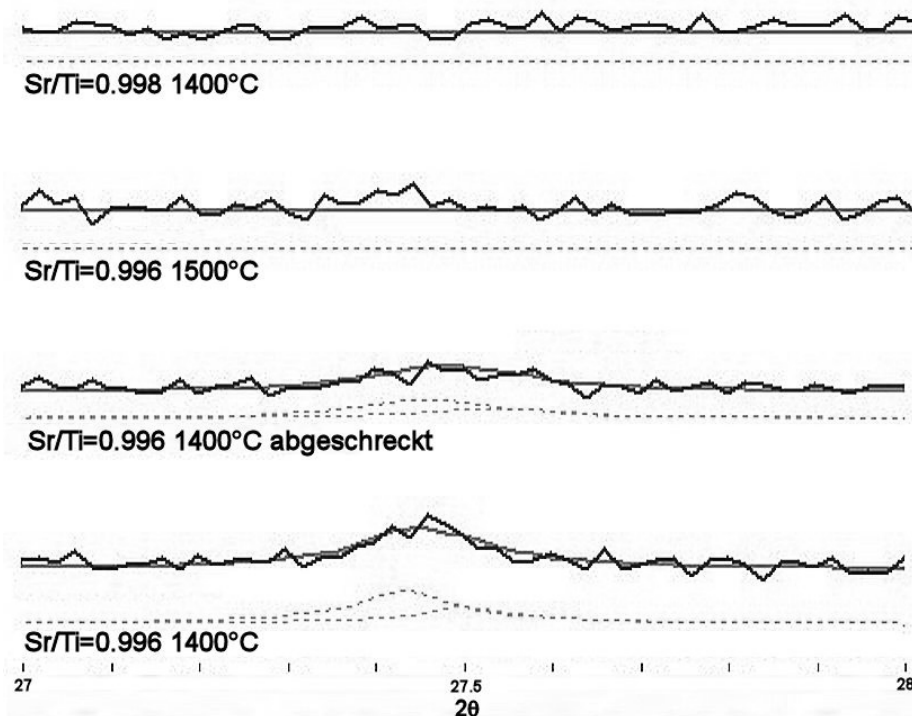


Abbildung 20: Intensitäten der Röntgenbeugung im Bereich des Rutil (110)-Maximums für $Sr/Ti=0.998$ und $Sr/Ti=0.996$ mit verschiedenen Prozessbedingungen. Die gestrichelten Linien geben die Position der Kupfer $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Strahlung in einer angepassten Pseudo-Voigt- Funktion wieder, durchgezogen: Summe der gestrichelten Linien.

4.2 Kornwachstum in Strontiumtitanat

Wie bereits erwähnt, sind Kornwachstumsversuche eine Möglichkeit, die Zustände der Korngrenzen bei hoher Temperatur zu untersuchen und damit Phasenübergänge an denselben festzustellen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Kornwachstumsexperimente dargestellt, ergänzt durch weitere, zu diesen in Bezug stehenden Informationen wie z.B. TEM-Aufnahmen und EDS-Profile der Korngrenzen. Dieses Kapitel ist in die weiteren Unterkapitel undotiertes, niobdotiertes und siliziumdotiertes $SrTiO_3$ gegliedert. Im ersten Unterkapitel, undotiertes $SrTiO_3$, wird der Einfluss der Sr/Ti -Stöchiometrie auf das Kornwachstum untersucht, im zweiten wird der Einfluss einer Niobdotierung untersucht, da diese in der Literatur sehr häufig ist und ein Vergleich mit den hier vorhandenen Daten wünschenswert wäre. Anschließend wird anhand einer definierten Siliziumdioxid Zugabe untersucht, inwieweit dieses die Korngrenzen verändern kann.

In diesem Kapitel wird teilweise der Begriff Mobilität verwendet obwohl streng genommen von einer kombinierte Größe, dem Wachstumsfaktors $k=\gamma M$ die Rede ist. Unter Berücksichtigung dessen, dass sich die Mobilität um Größenordnungen

verändern kann, die Grenzflächenenergie γ aber annähernd konstant bleibt, wurde diese sprachliche Ungenauigkeit zugunsten der Leserlichkeit in Kauf genommen.

4.2.1 Undotiertes SrTiO₃

Das Kornwachstum in undotiertem SrTiO₃ spaltet sich beim titanreichem Material (Sr/Ti=0.996) in zwei Bereiche auf: bei Temperaturen zwischen 1425°C und 1500°C ist abnormales Kornwachstum beobachtbar, bei tieferen sowie auch höheren Temperaturen liegt eine normale Vergößerungskinetik vor. In Abbildung 21 sind die Temperatur-Zeitkombinationen aufgetragen die für Sr/Ti=0.996 zur Bestimmung des Kornwachstums verwendet wurden. Versuchsbedingungen bei denen abnormales Kornwachstum beobachtet wurde sind durch Kreise gekennzeichnet, die anderen durch Quadrate. Obwohl die Versuche bei 1100°C auch bei einer Auslagerungszeit von 96 Stunden kein messbares Kornwachstum zeigen sind die Punkte der Vollständigkeit halber im Diagramm aufgetragen. Weiterhin erwähnenswert ist, dass bei 1500°C die Möglichkeit bestand das Kornwachstum zuerst für kleine Körner zu beobachten, bevor die abnormalen Körner entstanden sind. Nachdem alle kleinen Körner verschwunden waren konnte für die vormals abnormalen Körner wieder normales Wachstum beobachtet werden. Bei 1425°C und 1460°C mussten die Mobilitäten der abnormalen Körner aus der Größe einzelner isoliert vorliegender Körner abgeschätzt werden [nach Dil07/2].

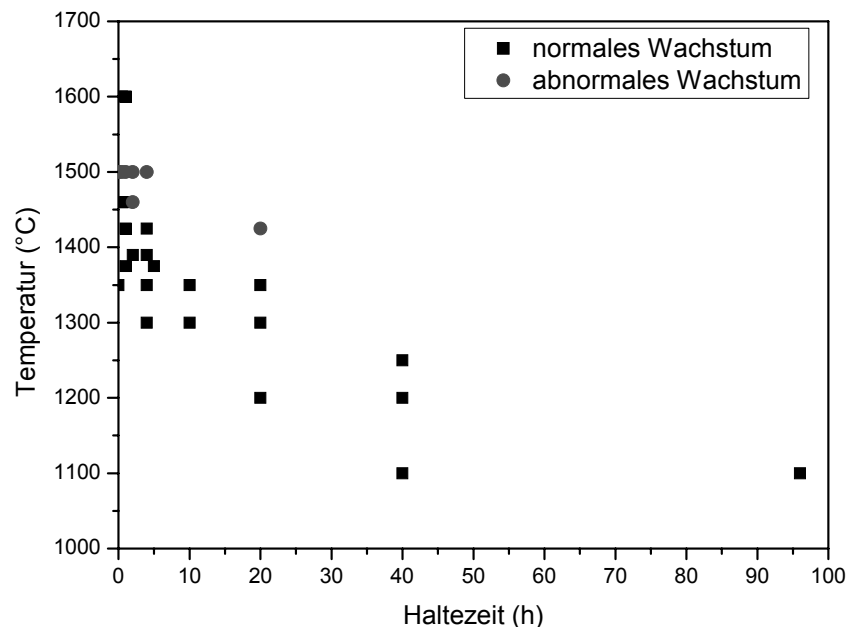


Abbildung 21: Zur Bestimmung der Kornwachstumskinetik verwendete T-t Kombinationen für Sr/Ti=0.996.

4 Ergebnisse

Abbildung 22 zeigt die Entwicklung der Korngröße während der Auslagerung für die Sr/Ti-Verhältnisse von 0.996, 1.002 und 1.005. In Abbildung 22 sind nur die Daten von Proben mit direkter Auslagerung durch variierte Sinterzeit (Abb. 13a) enthalten. Auffallend ist, dass sowohl für Sr/Ti=0.996 als auch für Sr/Ti=1.002 die Linie mit dem geringsten Wachstum, noch ohne Bereinigung der Triebkrafteinflüsse, für 1425°C anzutreffen sind und nicht bei den tieferen Temperaturen. Ebenso ist das Wachstumsverhalten bei Sr/Ti=1.005 in einem Temperaturbereich von 125°C, zwischen 1300°C und 1425°C nahezu identisch.

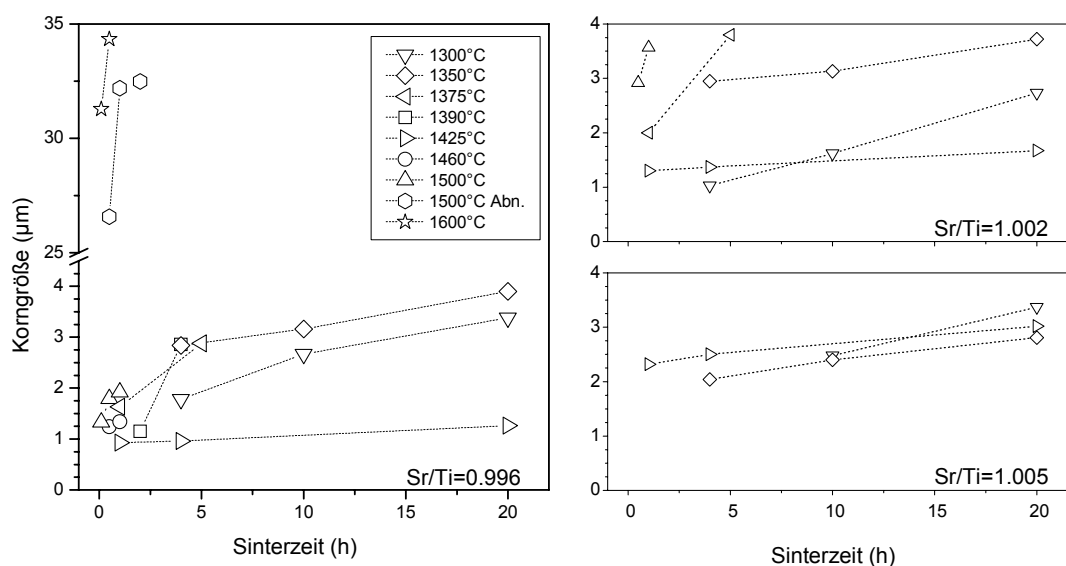


Abbildung 22: Korngrößen aus den Sinterversuchen als Funktion der Haltezeit bei verschiedenen Sinteremperaturen für Sr/Ti=0.996, Sr/Ti=1.002 und Sr/Ti=1.005.

Um aus den Korngrößen den zwischen den Proben und Temperaturen vergleichbaren Wachstumsfaktor k zu bestimmen, wurden die Daten an ein quadratisches Wachstumsgesetz angepasst. Dies ist in Abbildung 23 und Abbildung 24 dargestellt. Die Fehlerbalken ergeben sich in diesen Abbildungen aus der Annahme, dass bei der Korngrößenbestimmung ein Fehler von 5% gemacht wurde. Aus der Auftragung wird ersichtlich, dass die Annahme quadratischen Wachstums sinnvoll ist, da die durch die Datenpunkte gelegten Ursprungsgeraden für die meisten Temperaturen innerhalb der Fehlerbalken liegen.

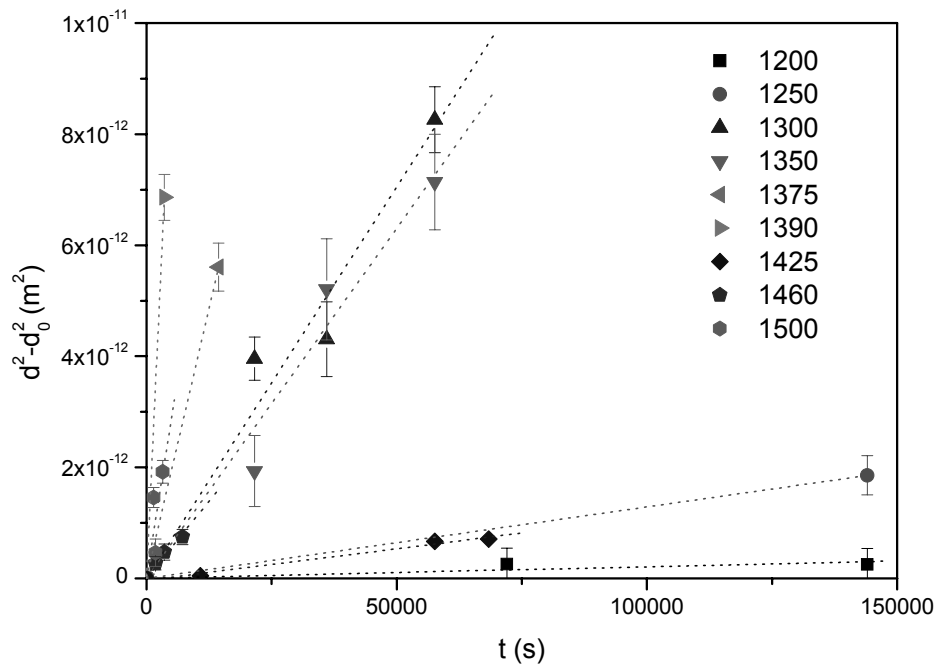


Abbildung 23: Auftragung des quadratischen Wachstumsgesetzes für Sr/Ti=0.996 bei verschiedenen Temperaturen.

Eine auffällige Abweichung von dieser Beobachtung ist bei der Auswertung der Proben erkennbar, die bei 1500°C ausgelagert wurden und abnormales Kornwachstum zeigten (Abbildung 24). Der Datenpunkt für die mittlere Zeitspanne liegt hier deutlich niedriger als die beiden anderen Datenpunkte. Auch eine Ursprungsgerade durch diese beiden ist unter Berücksichtigung der Fehlerbalken nicht möglich. Um die Datenbasis zu verbessern, wurden alle Zeitintervalle, die zwischen den Auslagerungszeiten zur Verfügung standen verwendet, ohne die zeitliche Abfolge zu beachten. In diesem speziellen Fall bedeutet dies, dass der mittlere Datenpunkt bei $t=7200\text{s}$ aus der Zeitspanne zwischen dem ersten Punkt bei $t=3600\text{s}$ und dem letzten bei $t=10800\text{s}$ errechnet ist. Der erste und der letzte Datenpunkt stellen also eine tatsächliche zeitliche Abfolge dar, der mittlere Punkt bezieht sich auf eine andere Ausgangskorngröße. Ein Abfall der Vergrößerungsgeschwindigkeit mit größerer Korngröße verursacht dass Datenpunkte für spätere Zeitabschnitte während der Auslagerungszeit deutlich gegenüber den anderen Punkten abfallen müssen. In diesem Fall betrifft dies den Punkt bei $t=7200\text{s}$ der durch den Wechsel des Bezugszeitpunktes $t=0$ das Wachstum zwischen den beiden anderen Punkten beschreibt. Ein Kornwachstumsgesetz mit einem Exponenten $n > 2$ wäre für diese Temperatur besser geeignet, um den Wachstumsprozess zu beschreiben, da aber kein Wachstumsmodell

4 Ergebnisse

eindeutig zugeordnet werden kann, wurden die Daten trotzdem an ein quadratisches Gesetz angepasst, um sie mit den anderen Temperaturen vergleichbar zu machen.

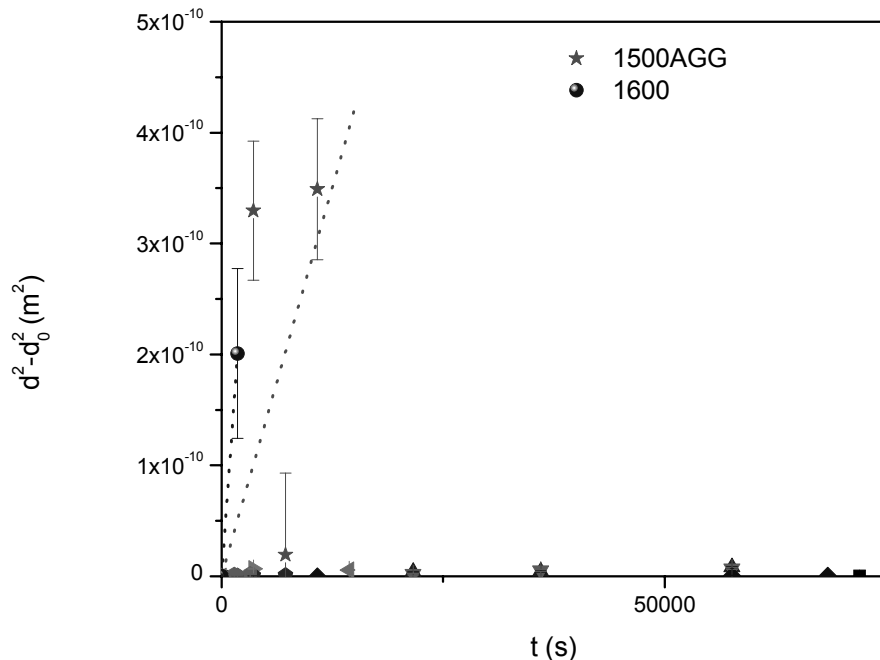


Abbildung 24: Daten aus Abbildung 23 mit verändertem Maßstab für Temperaturen mit großer Vergrößerungsrate.

Abbildung 25 zeigt REM-Aufnahmen der Mikrostrukturentwicklung bei 1425°C für die drei A/B-Verhältnisse 0.996, 1.002 und 1.005. Die Teilbilder a)-c) sind mit der gleichen Vergrößerung abgebildet und zeigen im Falle von auftretendem abnormalen Kornwachstum Probenbereiche die zwischen den Riesenkörnern liegen. Teilbild d) zeigt eine Übersicht mit geringerer Vergrößerung bei der die abnormalen Körner für Sr/Ti=0.996 und 1.002 sichtbar werden. Aus der Abfolge der Sr/Ti-Verhältnisse von titanreich zu strontiumreich von links nach rechts in Abbildung 25 wird ersichtlich, dass schon die Anfangskorngröße bei kurzer Auslagerungszeit mit dem Sr/Ti-Verhältnis ansteigt. Die mittlere Korngröße wächst für Sr/Ti=0.996 von 0.93µm auf 1.25µm, für Sr/Ti=1.002 von 1.30µm auf 1.67µm und für Sr/Ti=1.005 von 2.32µm auf 3.02µm an. Aus diesen Daten ist abzulesen, dass sich die Anfangskorngröße für die jeweils nächste Zusammensetzung mit höherem Sr-Gehalt bereits über der Endkorngröße der aktuellen Zusammensetzung befindet.

Betrachtet man Abbildung 25d) zeigt sich deutlich das Auftreten einer bimodalen Korngrößenverteilung für die Zusammensetzungen mit Sr/Ti=0.996 und Sr/Ti=1.002. In den Proben mit Sr/Ti=1.005 konnten keine abnormalen Körner beobachtet werden. Die Proben mit Sr/Ti=1.002 zeigten nach 20h Auslagerung eine geringfügig höhere

Anzahl abnormaler Körner verglichen mit $Sr/Ti=0.996$, eine statistisch abgesicherte Quantifizierung dieser Tendenz war leider nicht möglich, da an einer einzelnen Probe keine Fläche mit ausreichender Größe betrachtet werden konnte.

In Abbildung 26 sind die Steigungen der Geraden aus Abbildung 23 und Abbildung 24 für die titanreiche Zusammensetzung, der Übersichtlichkeit halber noch ohne die weiteren Stöchiometrien, in Form einer Arrheniusdarstellung (Kapitel 2.1) aufgetragen. Für die Punkte abnormalen Wachstums bei 1425°C und 1460°C wurde die Mobilität nach [Dil07/2] bestimmt. Als Obergrenze zur Abschätzung des Fehlers wurde in diesem Fall die gleiche Methode (Gleichung (12)) unter Verwendung einer Zeit von 10% der Auslagerungszeit angewandt, entsprechend einem späteren Nukleationszeitpunkt des abnormalen Wachstums. Zur Abschätzung der Untergrenze wurde das Größenverhältnis nach Humphreys [Hum97] so ausgewertet, als ob das abnormale Korn relativ zur Matrix seine Maximalgröße erreicht hätte (Abbildung 2). Für die restlichen Punkte in der Abbildung wurde der Fehlerbalken über die Fehlerfortpflanzung aus den Fehlerbalken der Korngrößen errechnet. Es handelt sich hierbei um eine untere Abschätzung des Fehlers. Die Fehler aufgrund der Annahme, dass es sich um parabolisches Wachstum handelt d.h. die Geschwindigkeit proportional zur Triebkraft ist wurden nicht berücksichtigt.

Aus der Arrheniusdarstellung ist zu erkennen, dass sich das Kornwachstum in 3 Bereiche normalen Wachstums aufteilt. Einem Niedertemperaturbereich von 1300°C abwärts, einem mittleren Temperaturbereich von 1350°C bis 1390°C und einen Hochtemperaturbereich oberhalb einer Temperatur von 1425°C . Zusätzlich hierzu spaltet sich das Wachstum im Bereich von 1425°C bis 1500°C in normale und abnormale Körner auf. Innerhalb dieser Bereiche liegen die Datenpunkte jeweils auf einer Gerade. Passt man an diese Geraden Exponentialfunktionen an so ergibt sich für das normale Wachstum im oberen und mittleren Temperaturbereich eine Aktivierungsenergie von ca. 15eV (1450kJ/mol), im unteren Bereich von ca. 9eV (870kJ/mol). Dieser Wert ist allerdings beeinflusst durch die größeren Fehler mit abnehmender Versuchstemperatur. Für den Bereich des abnormalen Kornwachstums kann durch den großen systematischen Fehler in der Mobilitätsbestimmung kein Wert angegeben werden.

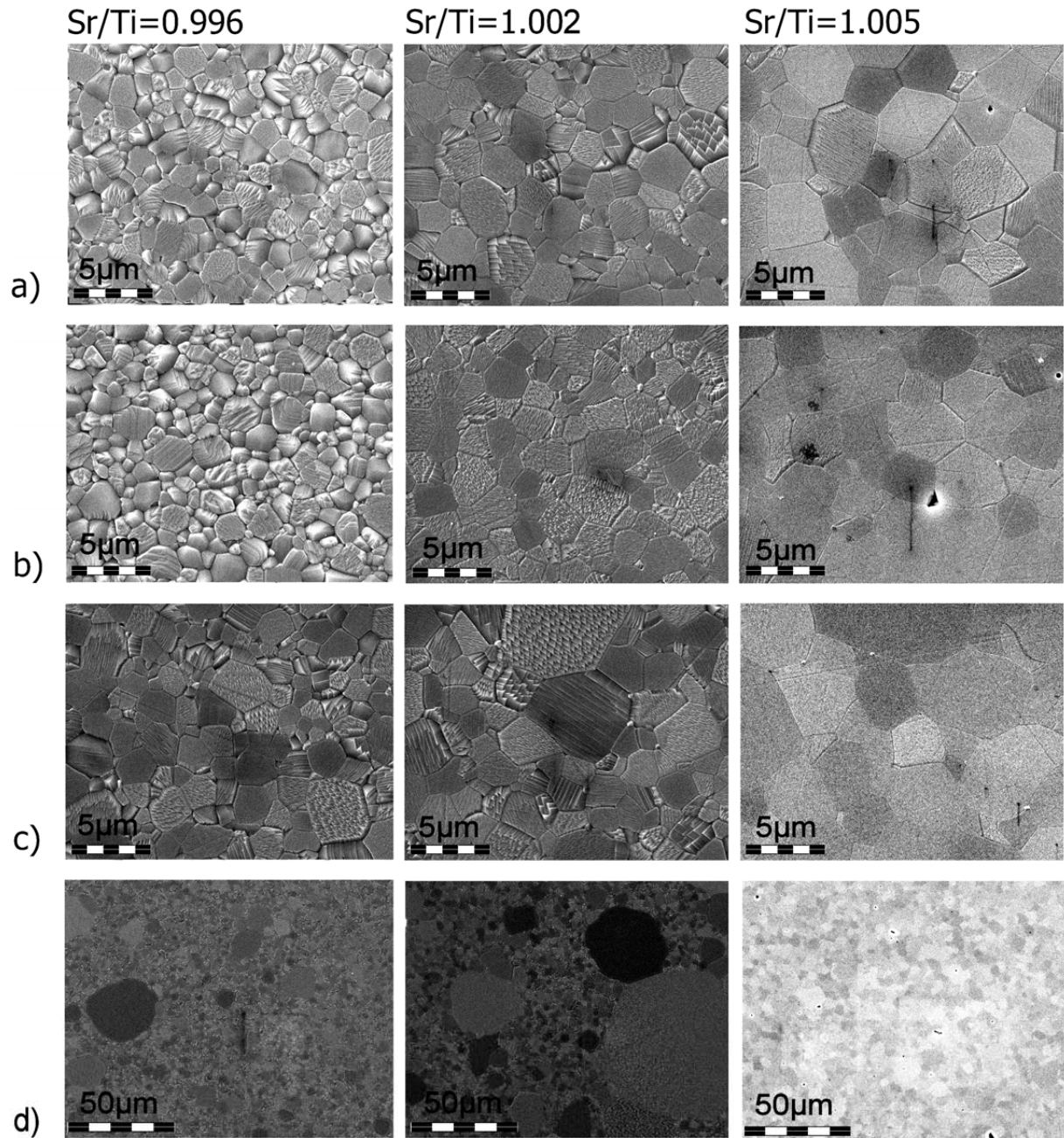


Abbildung 25: REM-Bilder der Mikrostruktur in zeitlicher Abfolge für verschiedene Sr/Ti-Verhältnisse bei 1425°C. Auslagerungszeiten: a) 1h, b) 4h, c) und d) 20h. a) bis c) kleine Körner, d) Übersicht, mit abnormalen Körnern für Sr/Ti<1.005.

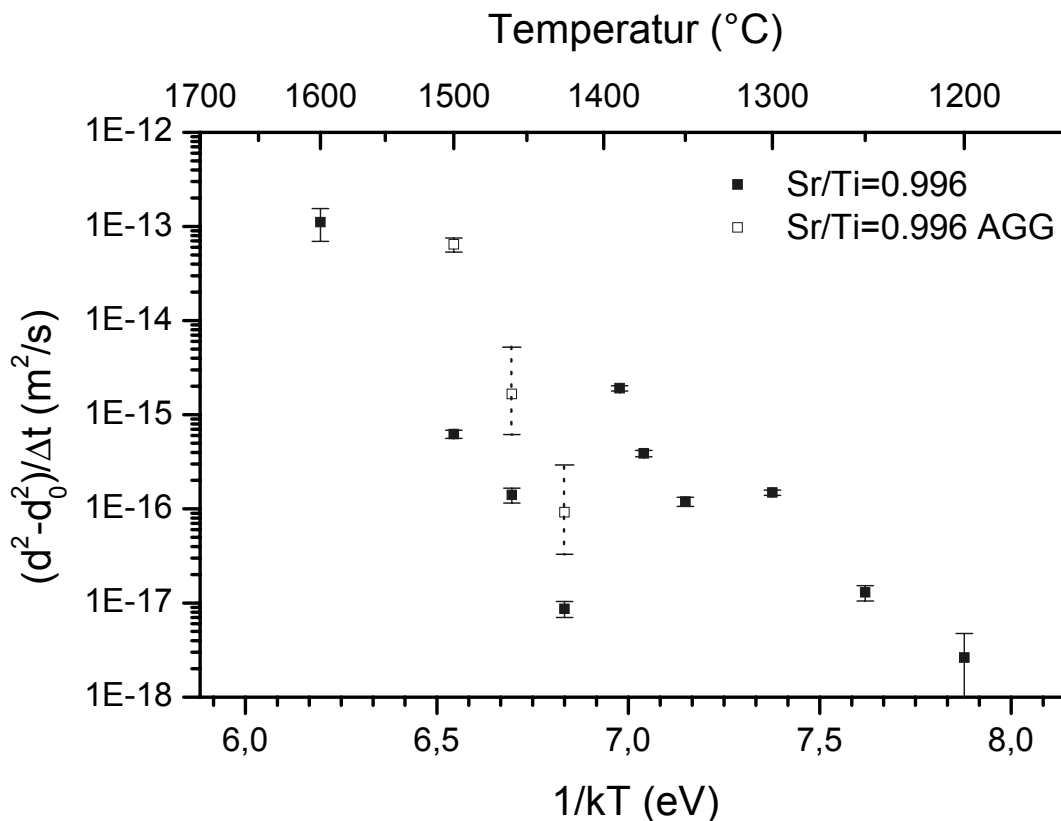


Abbildung 26: Auftragung des Wachstumsfaktors $k=(d^2-d_0^2)/\Delta t$ über der thermischen Anregungsenergie für Sr/Ti=0.996.

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, inwiefern der Sprung zwischen den Linien im Bereich von 1400°C reversibel, korngößen- und ofenabhängig ist. Hierzu wurden Proben zuerst bei 1425°C gesintert und danach bei 1350°C ausgelagert bzw. bei 1350°C gesintert und bei 1425°C ausgelagert. Dieser Versuch wurde in einem zweiten Ofen (Luftkammerofen Nabertherm) durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 27 dargestellt.

Es zeigt sich, dass durch die Auslagerung bei 1425°C trotz der höheren Temperatur und Anfangskorngröße die Endkorngröße deutlich unter der liegt, die durch Auslagerung bei 1350°C erreicht wird. Die Mobilität ist also bei der niedrigeren Temperatur höher. Ein Vergleich dieser Werte mit den Werten der Versuche, die bei konstanter Temperatur durchgeführt wurden (Abbildung 28) zeigt, dass beide ermittelten Werte über dem erwarteten Wert liegen, diese Abweichung basiert aber zum Teil auf dem Temperaturunterschied der beiden verwendeten Öfen, zudem wurden die Versuche nicht in Sauerstoff sondern in Luft durchgeführt.

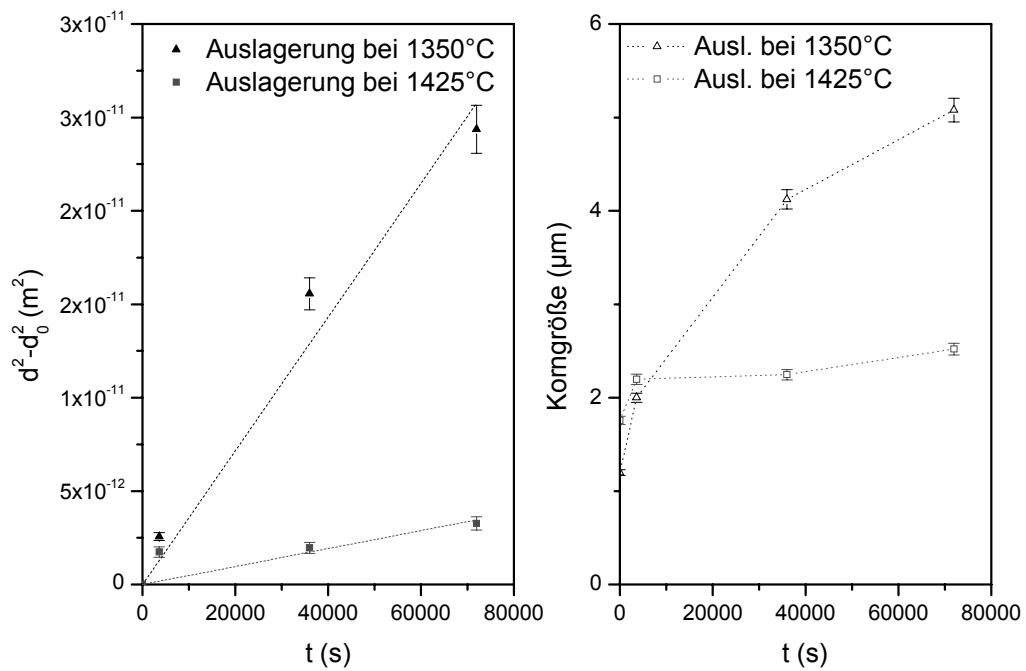


Abbildung 27: Anpassung eines quadratischen Wachstumsgesetzes (links) und zugrunde liegende Korngrößendaten (rechts) für den Temperaturwechselfersuch.

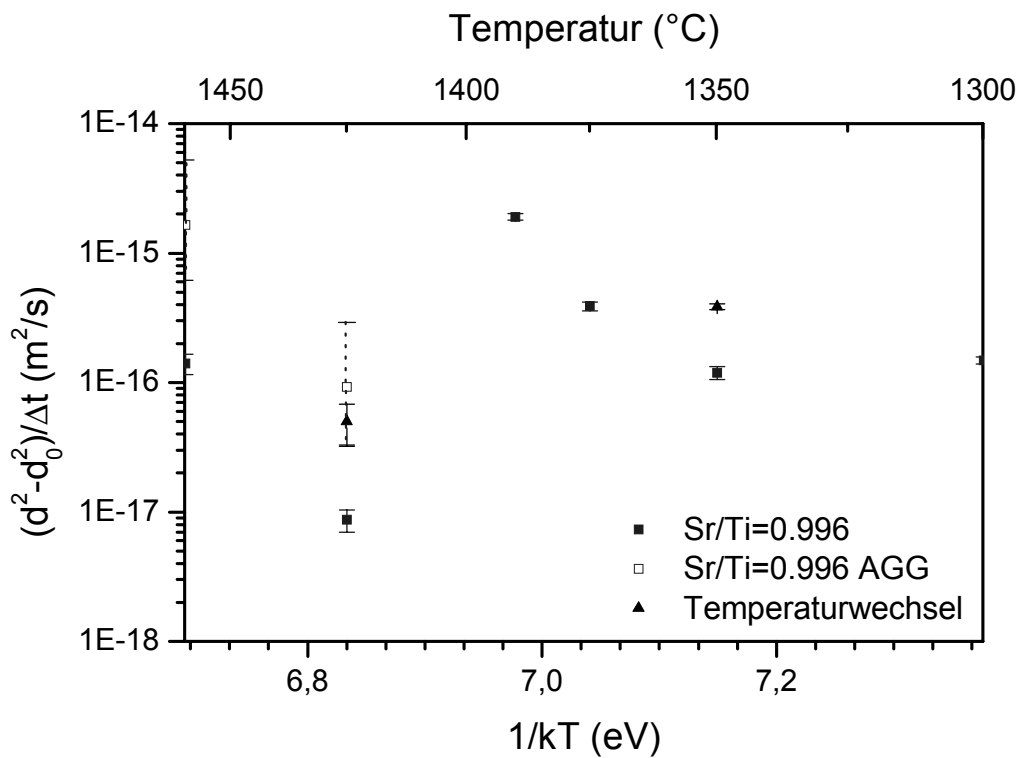


Abbildung 28: Mobilitätsdaten im Temperaturwechselfersuch im Vergleich mit den Daten aus Abbildung 26.

Die Betrachtung von Materialien mit unterschiedlicher A/B-Stöchiometrie zeigt, dass die Mobilität der Korngrenzen für Temperaturen unterhalb von 1425°C im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten unabhängig vom Sr/Ti-Verhältnis sind (Abbildung 29). Im Hochtemperaturbereich oberhalb dieser Temperatur zeigen die Zusammensetzungen mit Sr/Ti=0.996 und Sr/Ti=1.002 eine Aufspaltung in abnormale und kleine Körner, wobei die Mobilitäten bei beiden Zusammensetzungen gleich sind. Die Mobilität der abnormalen Körner ist für Sr/Ti=1.002 bei 1425°C gegenüber Sr/Ti=0.996 erhöht. Die Mobilität der Korngrenzen in den Proben mit der Zusammensetzung Sr/Ti=1.005, die kein abnormales Kornwachstum zeigt, liegt in der Größenordnung der abnormalen Körner der Zusammensetzung mit Sr/Ti=0.996. Betrachtet man die Korngrenzen der untersuchten Materialien mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie⁴ (Abbildung 30), so zeigt sich, dass in keinem der Materialien, unabhängig von der Sr/Ti-Stöchiometrie amorphe Bereiche erkennbar sind.

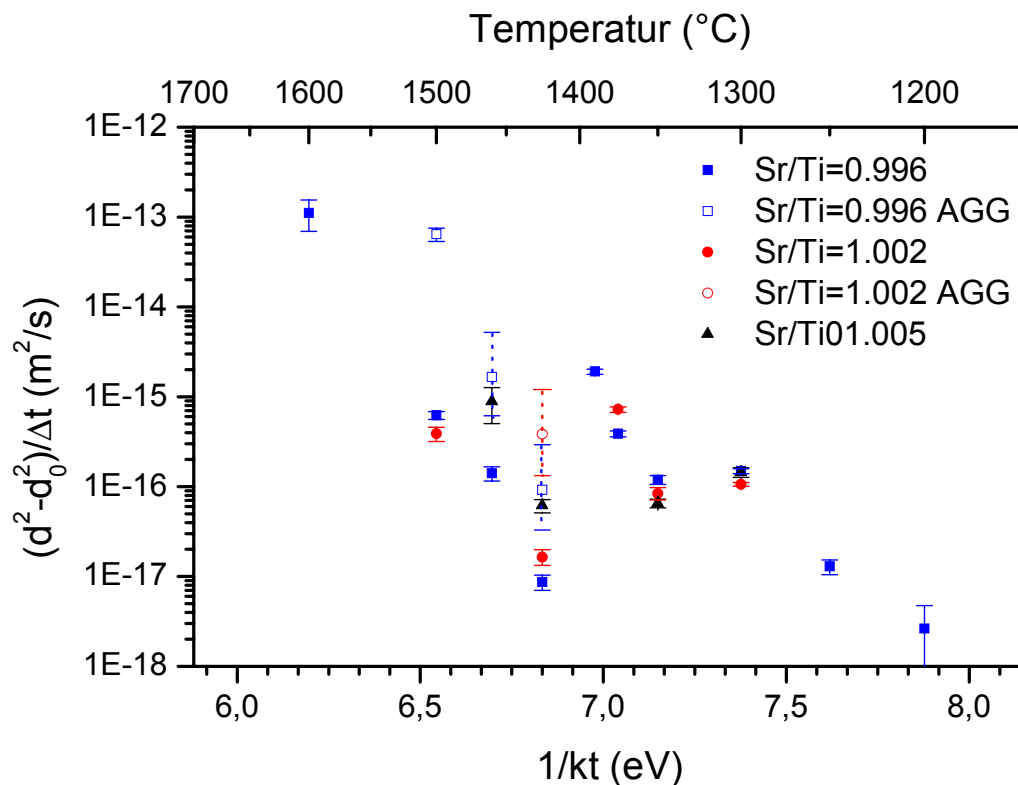


Abbildung 29: Auftragung des Wachstumsfaktors $k=(d^2-d_0^2)/\Delta t$ über der thermischen Anregungsenergie für verschiedene Sr/Ti-Verhältnisse.

⁴ Besonderer Dank gilt hierbei Dr. Subbarao Karavadi für die Hilfe bei der Versuchsdurchführung an der Lehigh University.

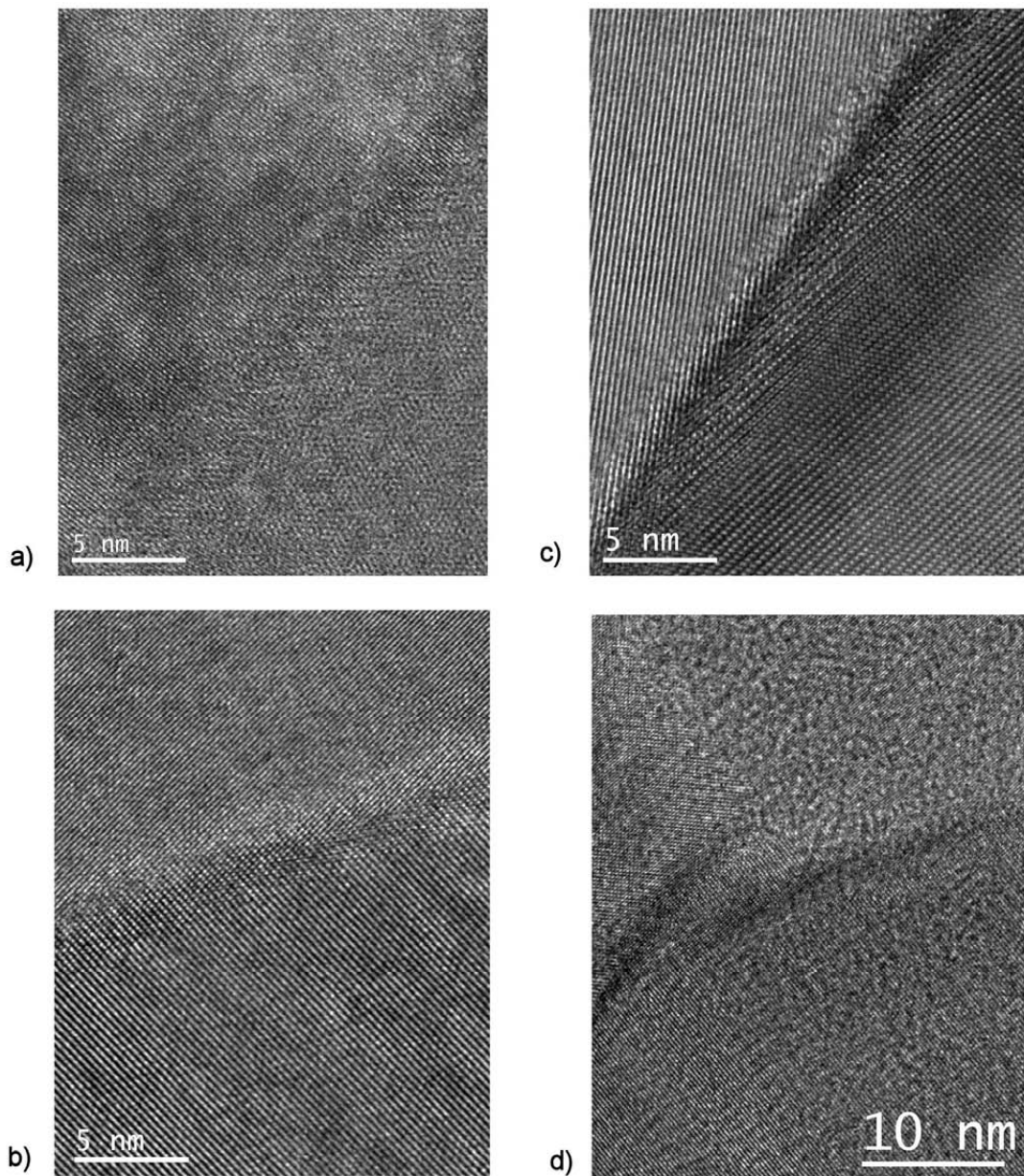


Abbildung 30: HRTEM Aufnahmen von Korngrenzen in Proben gesintert für 1h bei 1425°C mit a) Sr/Ti=0.996, b) Sr/Ti=1.002 und c) Sr/Ti=1.005. d) zeigt einen Tripelpunkt in der Probe mit Sr/Ti=1.002.

Ebenso ist an den Tripellinien (Abbildung 30d) keine Fremdphase zu erkennen. STEM EDS-Untersuchungen⁵ der Korngrenzen bezüglich ihres lokalen Sr/Ti-Verhältnisses wurden an den Proben mit 1h Haltezeit bei 1425°C für die vorgenannten Zusammensetzungen sowie mit Sr/Ti=0.996 zusätzlich für Proben mit 1h Haltezeit bei

⁵ In diesem Fall gilt der Dank Dave Ackland, Lehigh University, für seine Hilfe bei der Bedienung des VG603 - STEM.

1600°C und 4h bei 1500°C durchgeführt. In allen Proben wurden sowohl titanreiche (Abbildung 31) als auch neutrale (Abbildung 32) Korngrenzen gefunden, allerdings mit unterschiedlichen Auffindenswahrscheinlichkeiten (Abbildung 33).

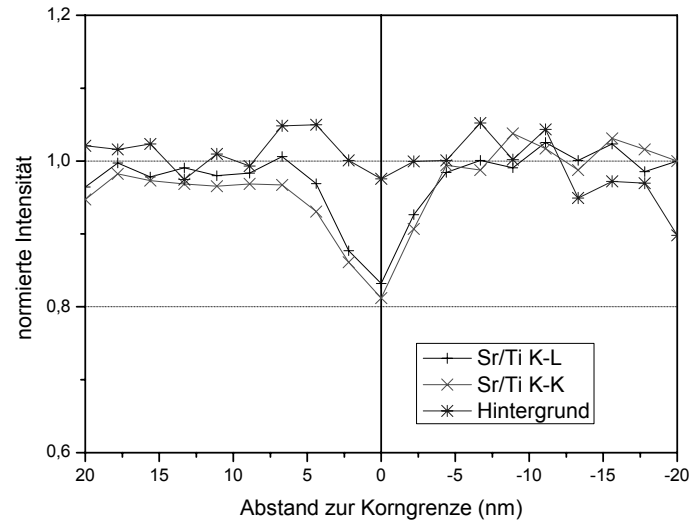


Abbildung 31: EDS-Profil einer Korngrenze mit Titanüberschuss.

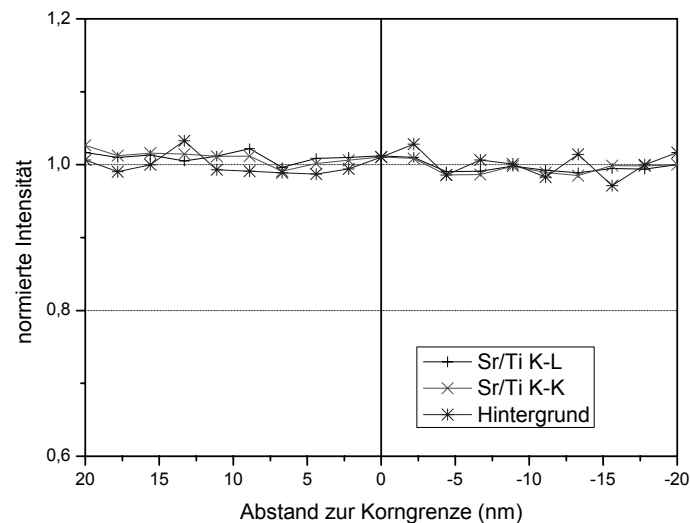


Abbildung 32: EDS-Profil einer stöchiometrischen Korngrenze.

Die höchste Wahrscheinlichkeit, eine titanreiche Korngrenze anzutreffen bestand in den Proben mit $Sr/Ti=1.002$ und $Sr/Ti=0.996$ bei 1425°C, die geringste bei $Sr/Ti=1.005$. Für die Probe bei 1500°C, bei der die Korngrenzen vormalig abnormaler Körner nach dem Zusammenstoßen untersucht wurden, zeigte sich eine geringere Wahrscheinlichkeit eine Ti-reiche Korngrenze anzutreffen als bei 1425°C. Der Anteil

neutraler Korngrenzen ging bei 1600°C wieder zurück, erreichte aber nicht ganz den Wert den er für 1425°C hatte.

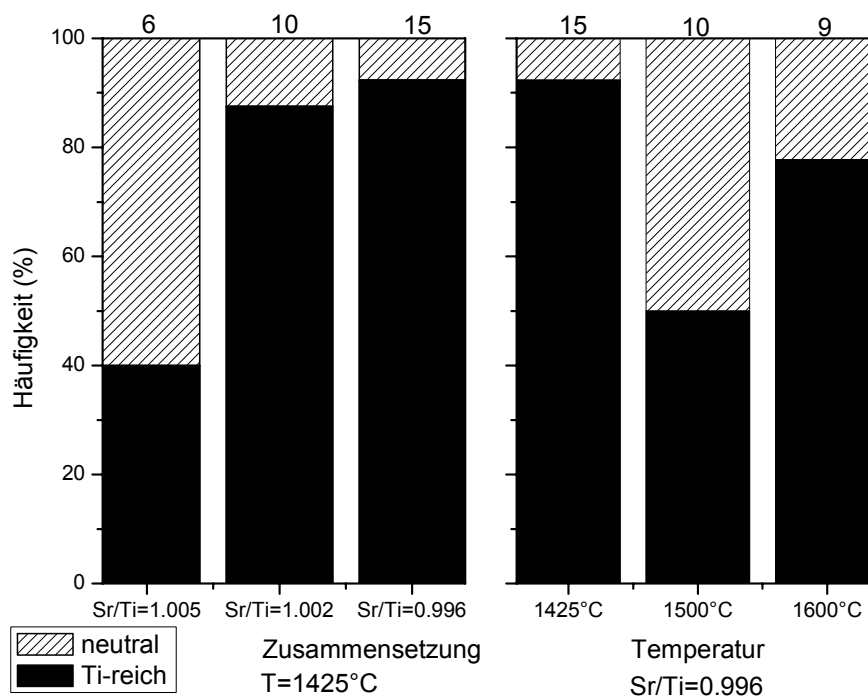


Abbildung 33: Anteile titanreicher und neutraler Korngrenzen bei Variation des Sr/Ti-Verhältnisses bei konstanter Temperatur (1425°C) und der Temperatur bei konstantem Sr/Ti-Verhältnis (0.996). In der obersten Zeile ist die Zahl der untersuchten Korngrenzen angegeben.

4.2.2 Niobdotiertes SrTiO₃

Kornwachstum in niobdotiertem Strontiumtitanat wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, um den Einfluss einer Donatordotierung aufzuzeigen. Insbesondere ist hier der Vergleich mit titanreichem Material interessant, da es sich mit einem A/B- bzw. Sr/(Ti+Nb) Verhältnis von 0.994 ebenso um eine B-Platz reiche Zusammensetzung handelt.

Vergleicht man die Mikrostrukturentwicklung bei 1425°C in Sauerstoff von dotiertem Material (Abbildung 34) mit undotiertem (Abbildung 25), so fällt auf, dass es wie bei den Zusammensetzungen mit Sr/Ti=0.996 und Sr/Ti=1.002, eine Aufspaltung in eine bimodale Korngrößenverteilung gibt. Diese setzt aber bereits nach sehr viel kürzerer Zeit ein. Bereits nach 1h Sinterzeit waren vereinzelt abnormale Körner auffindbar. Zudem sind zwischen den Körnern Ausscheidungen erkennbar, nachdem die abnormalen Körner aneinander gestoßen sind (Abbildung 34d, links). Eine Analyse dieser Bereiche mittels EDS (Abbildung 35) ergibt, dass es sich sehr wahrscheinlich um TiO₂ handelt, da das Strontiumsignal sehr schwach ist und das Verhältnis von Ti/O ca. ½ beträgt. In den Ausscheidungen ist zudem kein Niob nachweisbar.

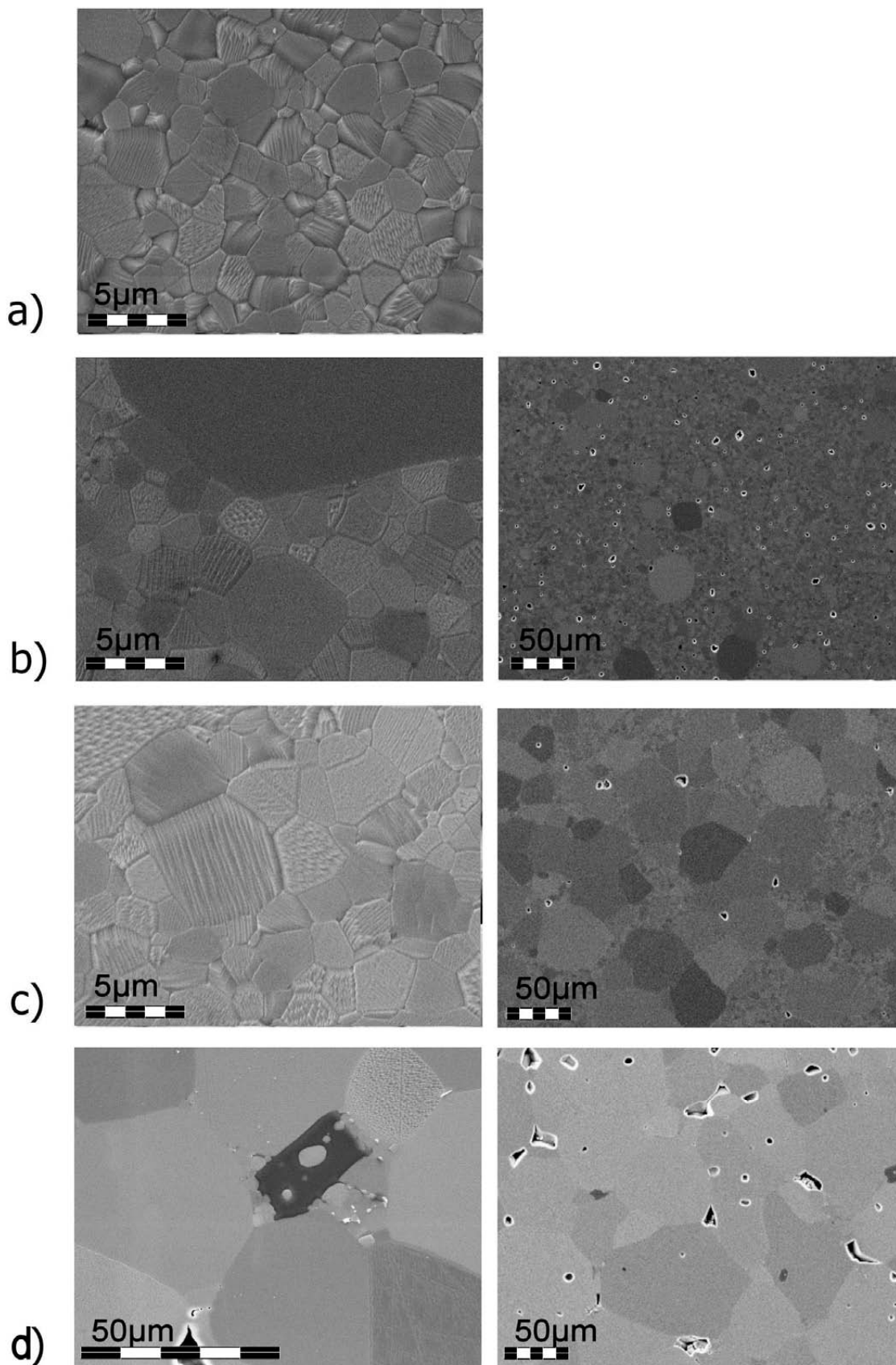


Abbildung 34: Mikrostrukturentwicklung in 1.2% niobdotiertem Strontiumtitanat mit $A/B=0.994$ bei 1425°C in Sauerstoff: a) 1h, b) 2h, c) 4h und d) 20h Haltezeit.

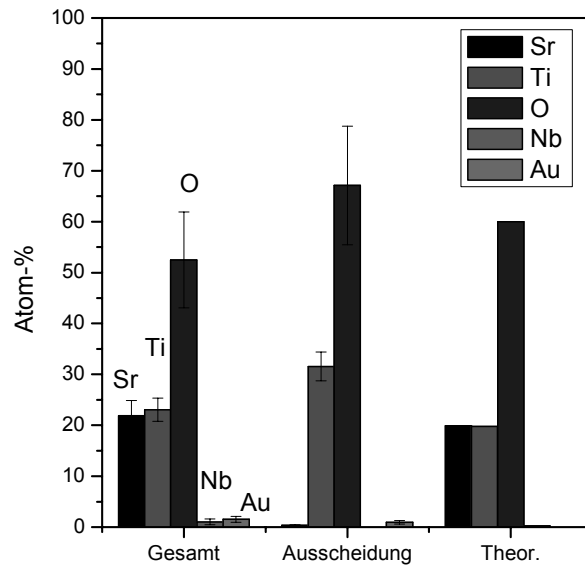


Abbildung 35: EDS-Analyse der Ausscheidungen in niobdotiertem Material im Vergleich zur Keramik.

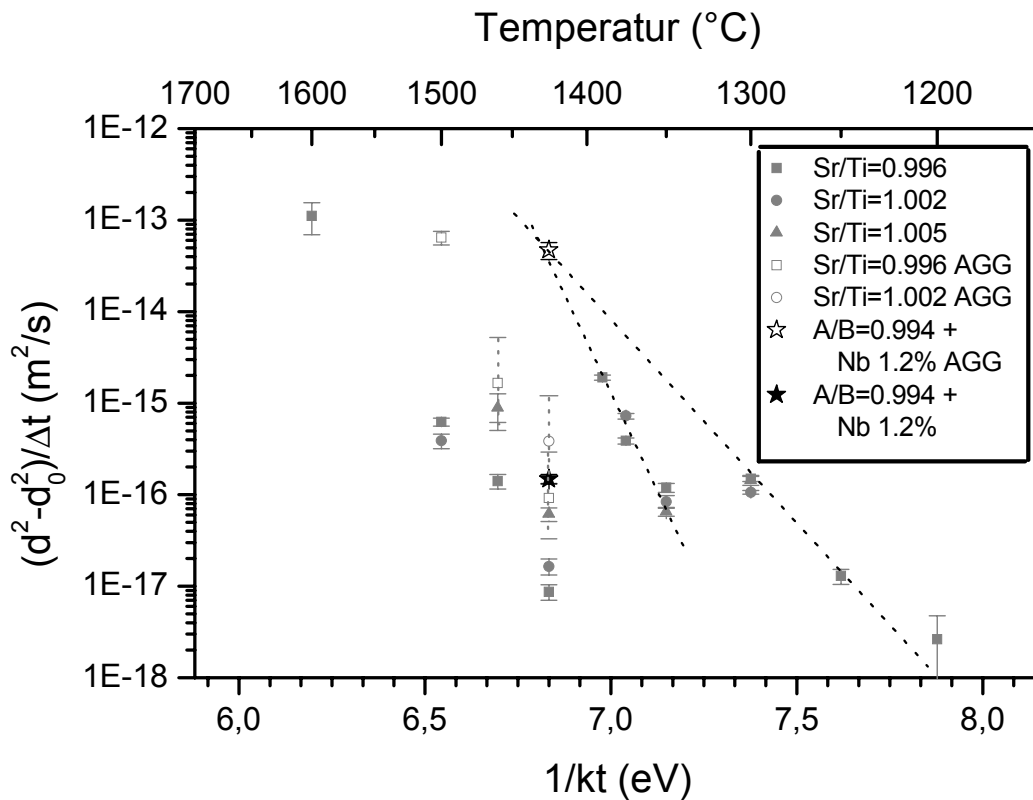


Abbildung 36: Arrheniusdarstellung der Mobilität der Korngrenzen in niobdotiertem Strontiumtitanat im Vergleich zum undotierten mit unterschiedlichen A/B-Verhältnissen. Mögliche Aktivierungsenergiegeraden sind als gepunktete Linien eingezeichnet.

Die Extraktion des Wachstumsfaktors aus dieser Zeitserie bei 1425°C erlaubt es, die Mikrostrukturentwicklung ohne den Einfluss der Triebkraft mit der des undotierten Materials zu vergleichen (Abbildung 36). Die Mobilität der Matrixkörner zwischen den abnormalen Körnern liegt im Bereich der abnormalen Körner der undotierten Keramik bzw. im Bereich des normalen Wachstums für $Sr/Ti=1.005$. Die Mobilität der abnormalen Körner ist gegenüber diesem Wert nochmals um mehr als zwei Größenordnungen erhöht und liegt damit in etwa im Bereich der Mobilität für abnormal wachsende Körner in $Sr/Ti=0.996$ bei 1500°C. Der Punkt für die abnormalen Körner in der Arrheniusdarstellung liegt zudem in etwa in der Verlängerung der Aktivierungsgerade des undotierten Materials zwischen 1350°C und 1390°C. Eine Verlängerung der Geraden aus dem Niedertemperaturbereich liefert ebenso eine brauchbare Näherung, allerdings mit einer deutlich höheren Unsicherheit. Beide Geraden sind in Abbildung 36 gepunktet eingezeichnet. Für beide Geraden handelt es sich aber sehr wahrscheinlich um eine zufällige Übereinstimmung.

4.2.3 Korngrenzmorphologie

Die Ergebnisse dieses Unterkapitels stammen aus den experimentellen Arbeiten von Shao-Ju Shih, Oxford University, Department of Materials, im Rahmen seiner Doktorarbeit. Sie werden hier mit seiner Erlaubnis wiedergegeben.

Im Transmissionselektronenmikroskop wurden drei Proben bezüglich ihrer Korngrenzmorphologie untersucht, $Sr/Ti=0.996$, $Sr/Ti=1.005$ und $Sr/(Ti+Nb)=0.994$ mit $c_{Nb}=1.2\%$. Für alle Materialien betrug die Sintertemperatur 1425°C, die Haltezeit war so gewählt, dass im Falle von abnormalem Kornwachstum beide Kornpopulationen untersucht werden konnten. Sie lag für das undotierte Material bei 20h und für das Niobdotierte bei 1h. Es wurde jeweils ein Korn mit seiner $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Elektronenstrahl orientiert und die Grenzflächen zu den angrenzenden Körnern untersucht. Für das titanreiche und das niobdotierte Material wurden abnormale Körner und kleine Körner getrennt betrachtet. Die vorgefundenen Korngrenzen wurden in vier Typen eingeteilt (Abbildung 37), Typ I, eine Korngrenze parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung mit geordneter Struktur als terminierende Lage, Typ II, eine Korngrenze mit eben dieser Ausrichtung allerdings mit einer ungeordneten Struktur in der Grenzfläche, Typ III, eine stufenförmige bzw. in orientierte Facetten aufgespaltete missorientierte Grenzfläche und Typ IV, eine gekrümmte Grenzfläche die keine kristallographische Vorzugsrichtung aufweist. Für titanreiches Strontiumtitanat zeigt sich, dass sowohl für normale als auch abnormale Körner die Präferenz für die geordnete Struktur des Typs I am stärksten ist (Abbildung 38a). Dieser Typ ist in dem ebenfalls B-Platz reichen $A/B=0.994$ mit Niobdotierung zwischen den kleinen Körnern mit einer Wahrscheinlichkeit von weniger als 5%

anzutreffen (Abbildung 38c); an abnormalen Körner wurde er nicht beobachtet (Abbildung 38d). Der Vergleich zwischen den kleinen Körnern der niobdotierten und der strontiumreichen Probe (Abbildung 38e) zeigt, dass die vorgefundene Verteilung nahezu identisch ist, obwohl das eine Material B- und das andere A-Platzüberschuss aufweist. Weiterhin ist allen Verteilungen mit Ausnahme derer der abnormalen Körnern in niobdotiertem Material gemein, dass mehr als 45% der Korngrenzen zu einem Korn eine spezielle Orientierung besitzen, d.h. dass die Korngrenzebene parallel zur (100)-Ebene eines der beiden Körner ausgerichtet ist und sie somit zu den Typen I und II zählen. Am auffälligsten ist hierbei die Verteilung bei den abnormalen Körnern im titanreichen Material mit einer Frequenz von über 70% für diese Typen.

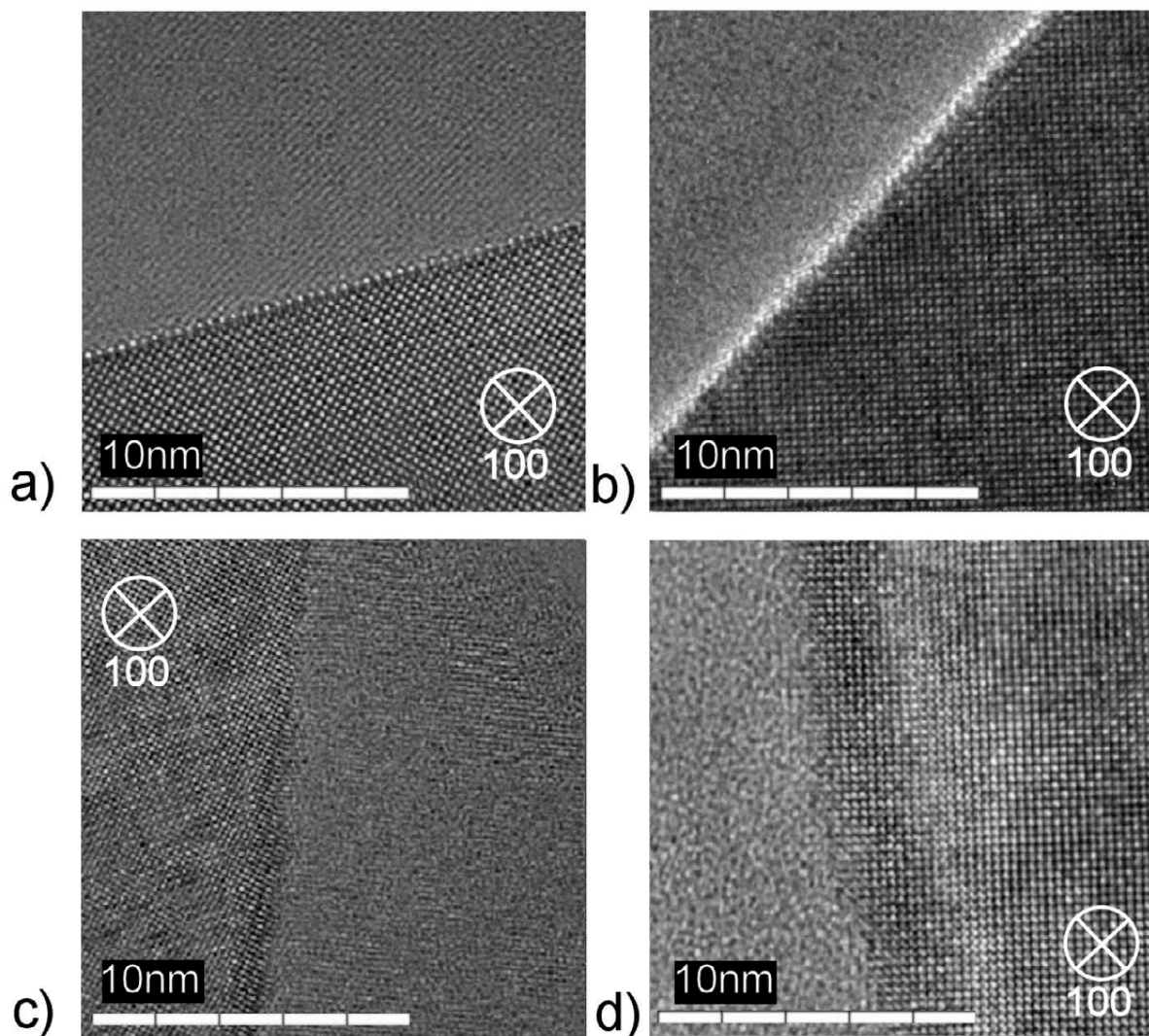


Abbildung 37: Klassifizierung der Korngrenzmorphologie a) Typ I: gerade, b) Typ II: gerade & ungeordnet, c) Typ III: stufenförmig und d) Typ IV: gekrümmt.

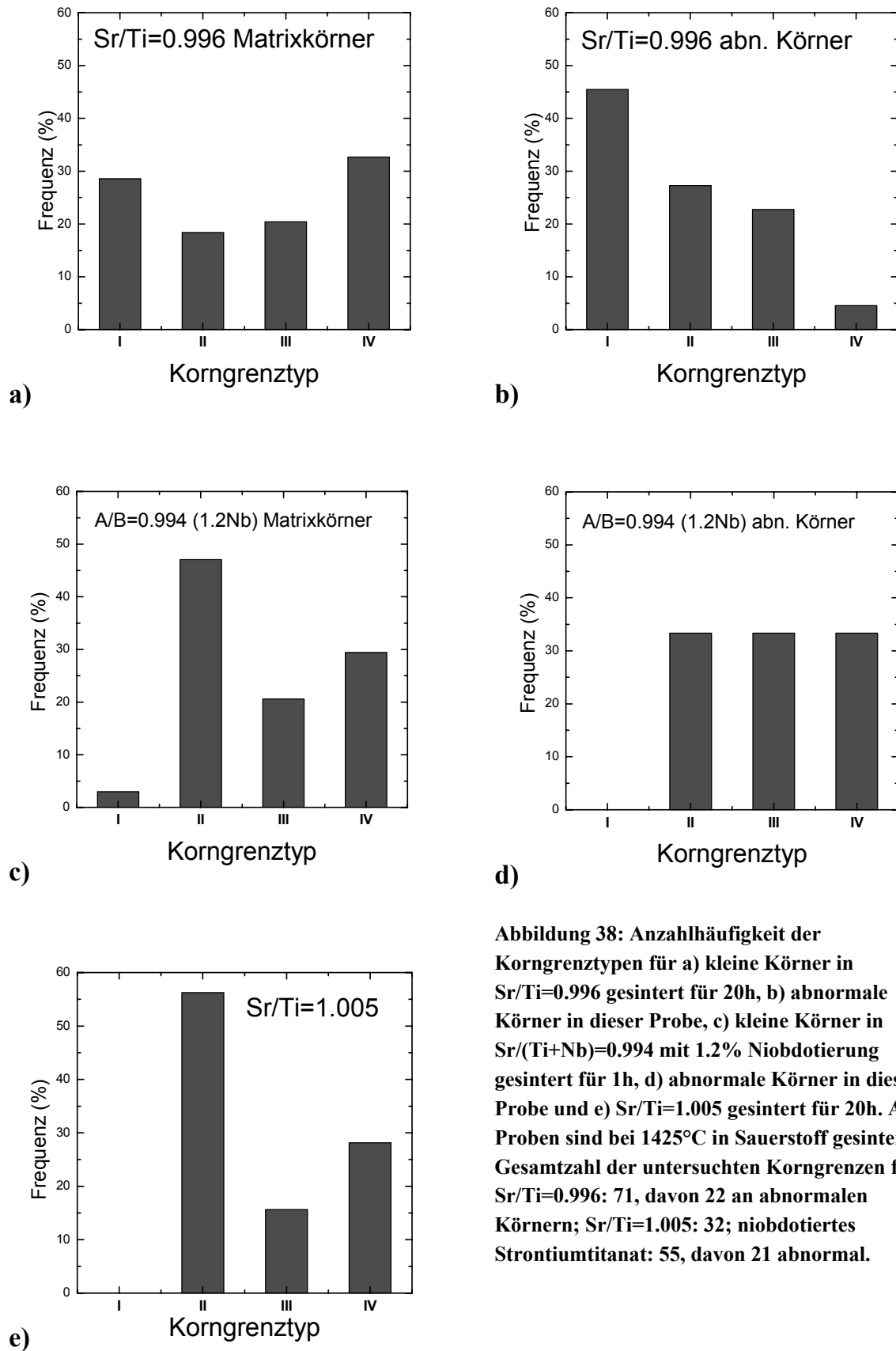
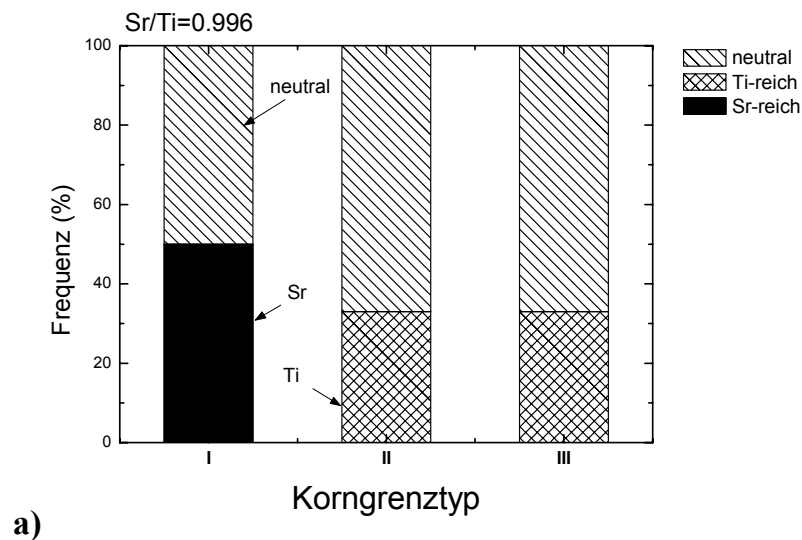


Abbildung 38: Anzahlhäufigkeit der Korngrenztypen für a) kleine Körner in Sr/Ti=0.996 gesintert für 20h, b) abnormale Körner in dieser Probe, c) kleine Körner in Sr/(Ti+Nb)=0.994 mit 1.2% Niobdotierung gesintert für 1h, d) abnormale Körner in dieser Probe und e) Sr/Ti=1.005 gesintert für 20h. Alle Proben sind bei 1425°C in Sauerstoff gesintert. Gesamtzahl der untersuchten Korngrenzen für Sr/Ti=0.996: 71, davon 22 an abnormalen Körnern; Sr/Ti=1.005: 32; niobdotiertes Strontiumtitanat: 55, davon 21 abnormal.

4.2.3.1 Morphologie und Chemie

An den im vorherigen Abschnitt untersuchten Proben wurde auch die chemische Zusammensetzung der Korngrenzen mittels EDS gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 wiedergegeben. Eine eindeutige Korrelation zwischen Morphologie und Chemie besteht nicht. Für jeden der Korngrenztypen wurden neutrale Korngrenzen gefunden. Eine Korngrenze wird als neutral eingestuft, wenn die Abweichung des Intensitätsverhältnisses der Strontium und Titanintensitätsmaxima im Röntgenspektrum $k \cdot I_{\text{Sr}}/I_{\text{Ti}}$ von 1 an der Korngrenze größer ist als die Streubreite der Messwerte innerhalb der Körner. Strontiumreiche Korngrenzen treten nicht im Typ III auf, titanreiche Korngrenzen treten hingegen nicht bei Grenzen des Typs I auf. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Stöchiometrie an den Korngrenzen weitgehend unabhängig von der makroskopischen Zusammensetzung der Keramik ist. Sowohl in titanreichen als auch in strontiumreichen Zusammensetzungen sind Korngrenzen mit einem Überschuss des jeweils anderen Konstituenten anzutreffen. Für die strontiumreichen Korngrenzen des Typs I in $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$ (Abbildung 39) wurde durch Simulation des Beugungsbildes im TEM gezeigt, dass es sich bei den geordnet auftretenden hellen Punkten an der Korngrenze (Abbildung 37a) sehr wahrscheinlich um eine terminierende SrO-Lage in der (100)-Orientierung handelt.



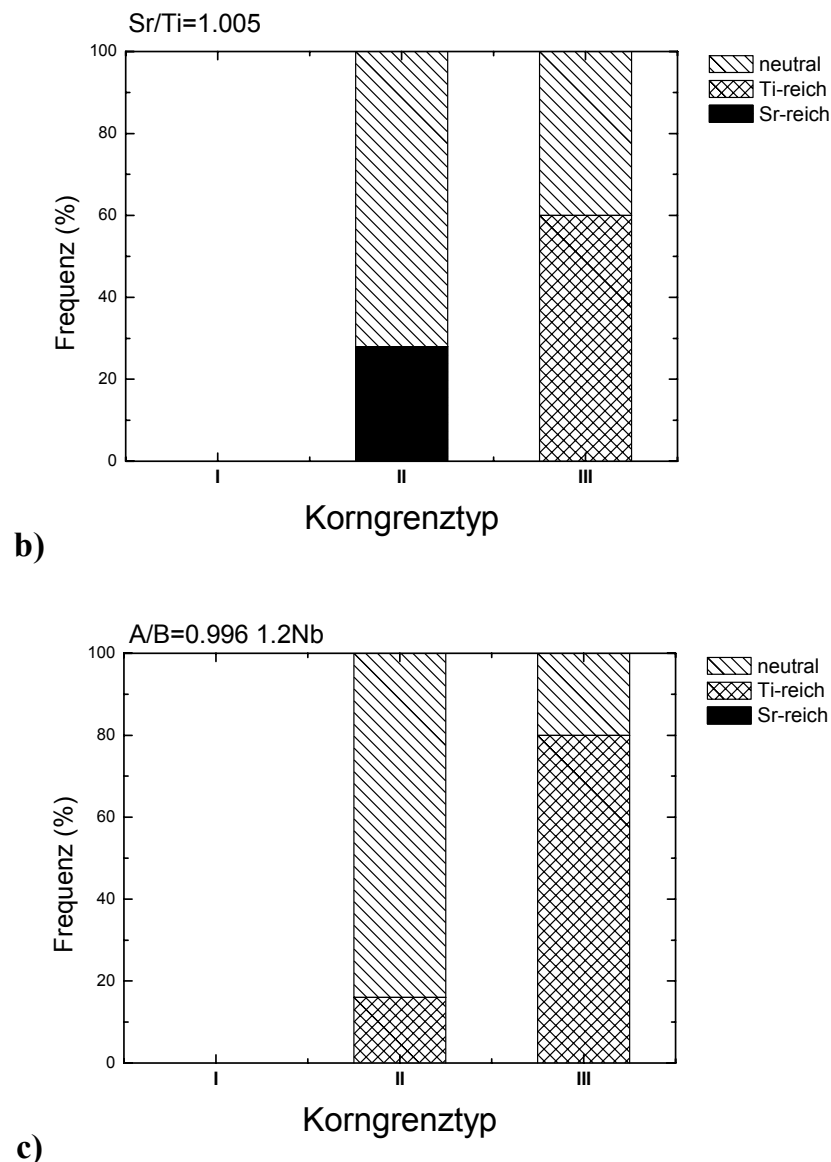


Abbildung 39: Korrelation zwischen Korngrenzmorphologie und chemischer Zusammensetzung; a) $Sr/Ti=0.996$, 10 Korngrenzen, b) $Sr/Ti=1.005$, 12 Korngrenzen und c) niobdotierte Probe, 11 Korngrenzen.

4.2.4 Siliziumdotiertes Strontiumtitanat

Um das Verhalten des in dieser Arbeit untersuchten Materials im Kontext der in der Literatur vorhandenen Arbeiten zu diskutieren, wurde der Einfluss einer Verunreinigung mit SiO_2 durch eine gezielte Dotierung nachgebildet. Für einen möglichst direkten Vergleich mit undotiertem Material wurde nach dem Kalzinieren zu undotiertem Pulver mit $Sr/Ti=1.002$ SiO_2 hinzugefügt. Die Konzentrationen betragen 0.5%, 1% und 2% auf einer molaren Basis, d.h. bei einer Konzentration von 1% wurden einem Pulver mit 1mol Titanoxid 0.01mol SiO_2 zugefügt.

4 Ergebnisse

Mit diesen Materialien wurden Dilatometerversuche mit den gleichen Versuchsbedingungen wie bei den undotierten Keramiken durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellt. Zum Vergleich sind typische Kurven für undotiertes SrTiO_3 mit Titan- und Strontiumüberschuss gestrichelt in die Diagramme eingezeichnet. Dieser Vergleich zeigt, dass die Kurven des siliziumdotierten Materials tendenziell wie die der titanreichen Proben aussehen. Das Sintermaximum bei niedriger Temperatur, das im undotierten $\text{Sr}/\text{Ti}=1.002$ auftritt, wird komplett unterdrückt (Abb. 41). Im Bereich höherer Temperaturen bei ca. 1280°C entsteht durch das SiO_2 ein zusätzlicher Beitrag zur Verdichtung, der mit dem Dotierungsgehalt anwächst. Das für die titanreichen, undotierten Materialien typische Sintermaximum nahe der kompletten Verdichtung besteht weiterhin, unabhängig vom Dotierungsgehalt, verändert aber seine Position geringfügig. Die Höhe des Maximums steigt gegenüber der undotierten, titanreichen Zusammensetzung für 0.5% und 1% SiO_2 -Dotierung an, das Zentrum verschiebt sich für alle Dotierungsmengen hin zu höheren Temperaturen.

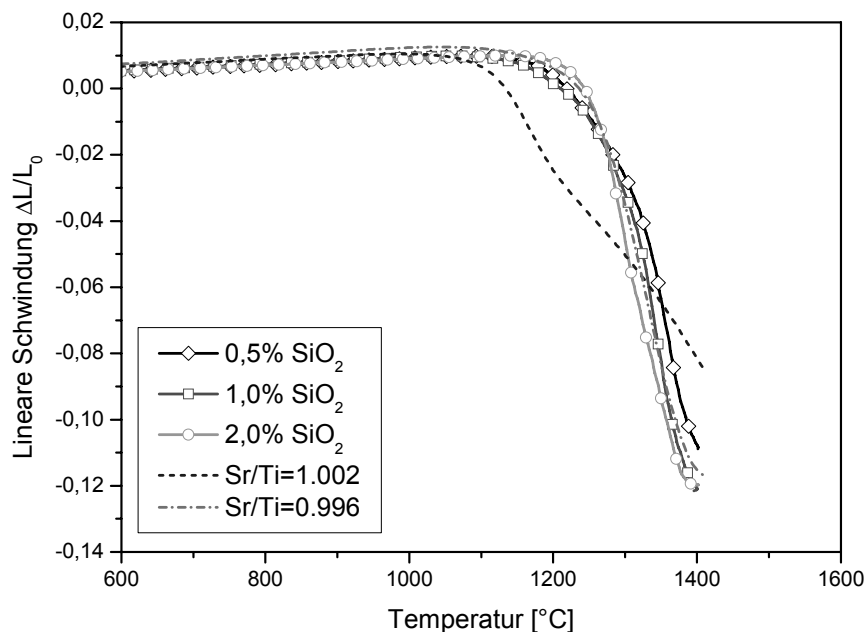


Abbildung 40: Lineare Schwindung SiO_2 -dotierter SrTiO_3 Proben im Dilatometerexperiment unter Variation des Dotierungsgehalts im Vergleich zu undotierter Keramik.

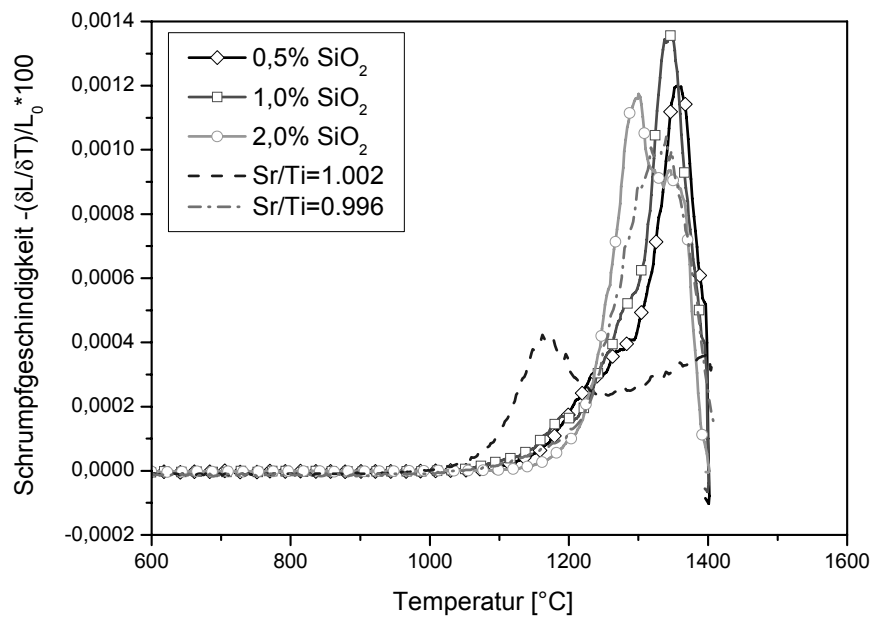


Abbildung 41: Schumpfungsraten der Keramiken aus Abbildung 40 im Dilatometerversuch.

In Tabelle 4 sind die relativen Dichten wiedergegeben die mittels der Archimedesmethode für verschiedene Zusammensetzungen nach den Dilatometerversuchen gemessen wurden. Zu beachten ist hierbei, dass eine exakte Übereinstimmung der Daten mit der linearen Schwindung aus Abbildung 40 nicht besteht, da während der Abkühlung der Proben diese noch weiter verdichten (Die Proben befinden sich noch für einige Zeit im Temperaturbereich oberhalb von 1300°C). Erkennbar ist hier, dass die resultierende relative Dichte mit zunehmendem Dotierungsgehalt abnimmt, für alle dotierten Proben aber weiterhin über der Ausgangszusammensetzung mit Sr/Ti=1.002 liegt. Abbildung 42 zeigt REM-Aufnahmen der aus diesen Versuchen resultierenden Mikrostrukturen.

Zusammensetzung	relative Dichte (%)
Sr/Ti=0.996	99,3
Sr/Ti=1.002	87,2
0.5% SiO ₂	97,3
1% SiO ₂	96,6
2% SiO ₂	95,7

Tabelle 4: Relative Dichten der Keramiken nach dem Dilatometerzyklus ohne Korrektur der Schumpfung während des Abkühlens.

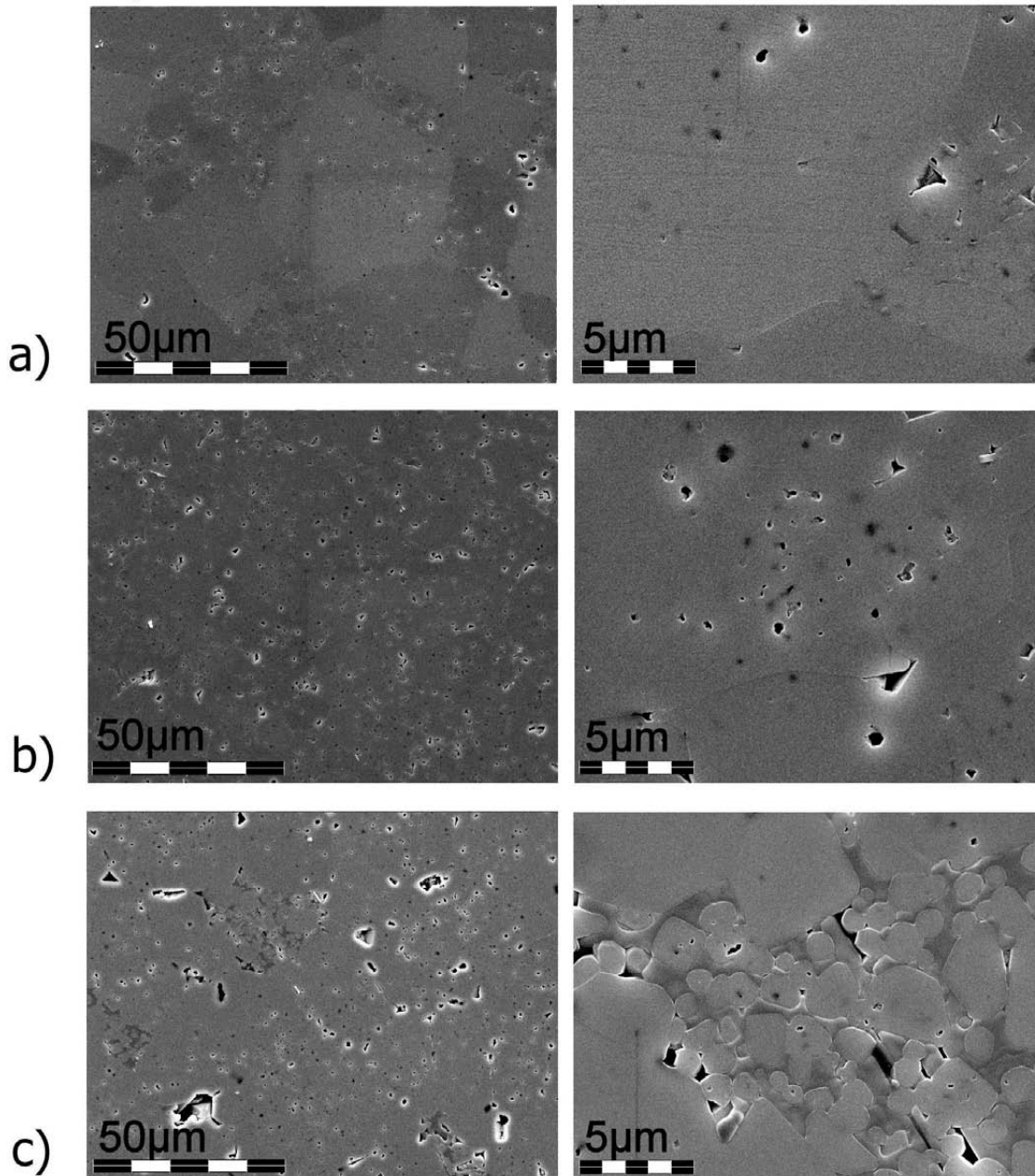


Abbildung 42: Aus den Dilatometerversuchen resultierende Mikrostruktur für a) 0.5%, b) 1% und c) 2% SiO₂ Dotierung.

Die Proben mit SiO₂ weisen eine inhomogene Mikrostruktur mit einer gegenüber den undotierten Proben deutlich erhöhten Korngröße auf. Die Proben zeigen intragranulare Porosität, deren Anteil bei 0.5% Dotierung allerdings deutlich geringer ist als in den anderen Zusammensetzungen. Bei Zugabe von 2% SiO₂ sind in der Mikrostruktur Bereiche mit kleineren Körnern und einer Sekundärphase nachweisbar, welche in den niedriger dotierten Proben nicht vorhanden waren. Die mittleren Korngrößen liegen für 0.5% Dotierungsgehalt bei ~30µm für die abnormalen Körner und ~3 µm für die kleinen. Für 1% und 2% ergibt sich eine Größenordnung von ~20µm, bei 2% liegen die Körner die von der Sekundärphase umgeben sind bei ~1µm (Abbildung 42).

4.3 Bariumtitanat

Bariumtitanat mit den A/B-Verhältnissen 1.005 und 0.995 wurden bis zu einer Dichte von ca. 95% der theoretischen Dichte gesintert. Die hierfür benötigten Temperaturen lagen für Ba/Ti=0.995 bei 1275°C und für Ba/Ti=1.005 bei 1235°C mit einer konstanten Haltezeit von 1h. Für die titanreichen Proben ergibt sich hierbei eine durchschnittliche Korngröße von 0.43µm. Für die Bariumreichen liegt diese bei 1.08µm. In den Proben mit A/B=0.995 sind nach dem Sintern bereits abnormale Körner vorhanden die ca. 10% der Fläche in einem zweidimensionalen Schnitt einnehmen (Abbildung 43). Anschließend wurden die Proben für 8h bei 1200°C und 1300°C ausgelagert. Die Entwicklung der Mikrostruktur zwischen den einzelnen Prozessschritten ist in Abbildung 44 wiedergegeben. Für die Ti-reichen Zusammensetzung wurden hierbei für die Zustände nach dem Sintern und nach der Auslagerung bei 1200°C Bereiche zwischen den abnormalen Körnern gewählt. Das Auslagern führt in bariumreichem Material bei beiden Temperaturen zum schnellen Entstehen einer homogenen grobkörnigeren Mikrostruktur mit mittleren Korngrößen von ~20µm bei 1200°C und ~24µm bei 1300°C (Tabelle 5). In den titanreichen Proben wächst bei 1200°C die Matrix kleiner Körner vergleichsweise langsam, der Flächenanteil der abnormalen Körner bleibt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit konstant. Bei 1300°C wächst eine geringe Zahl abnormaler Körner zu relativ großen Korngrößen (>50µm) an (Abbildung 44).

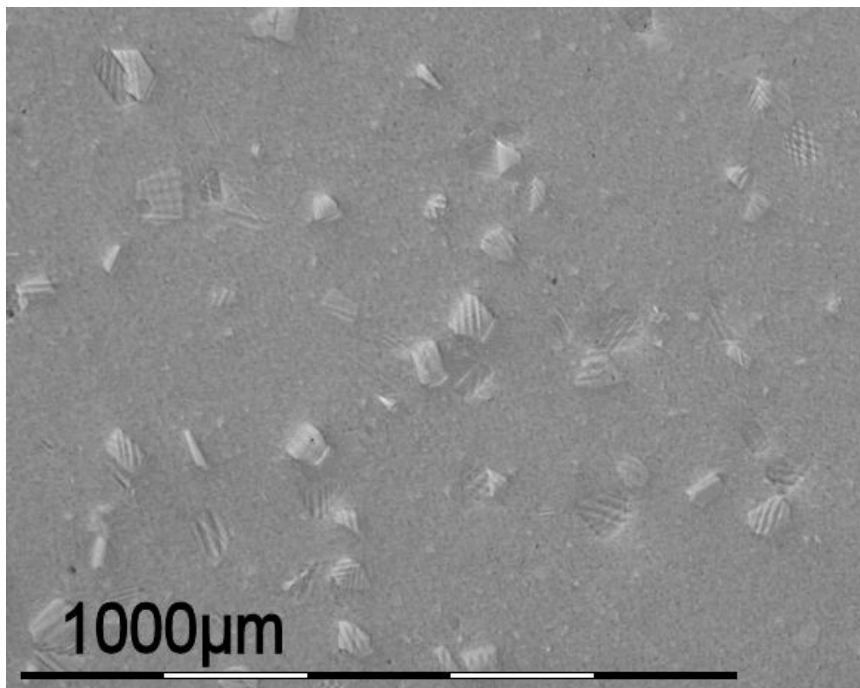


Abbildung 43: Lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme der Mikrostruktur von Ba/Ti=0.995 im Sinterzustand.

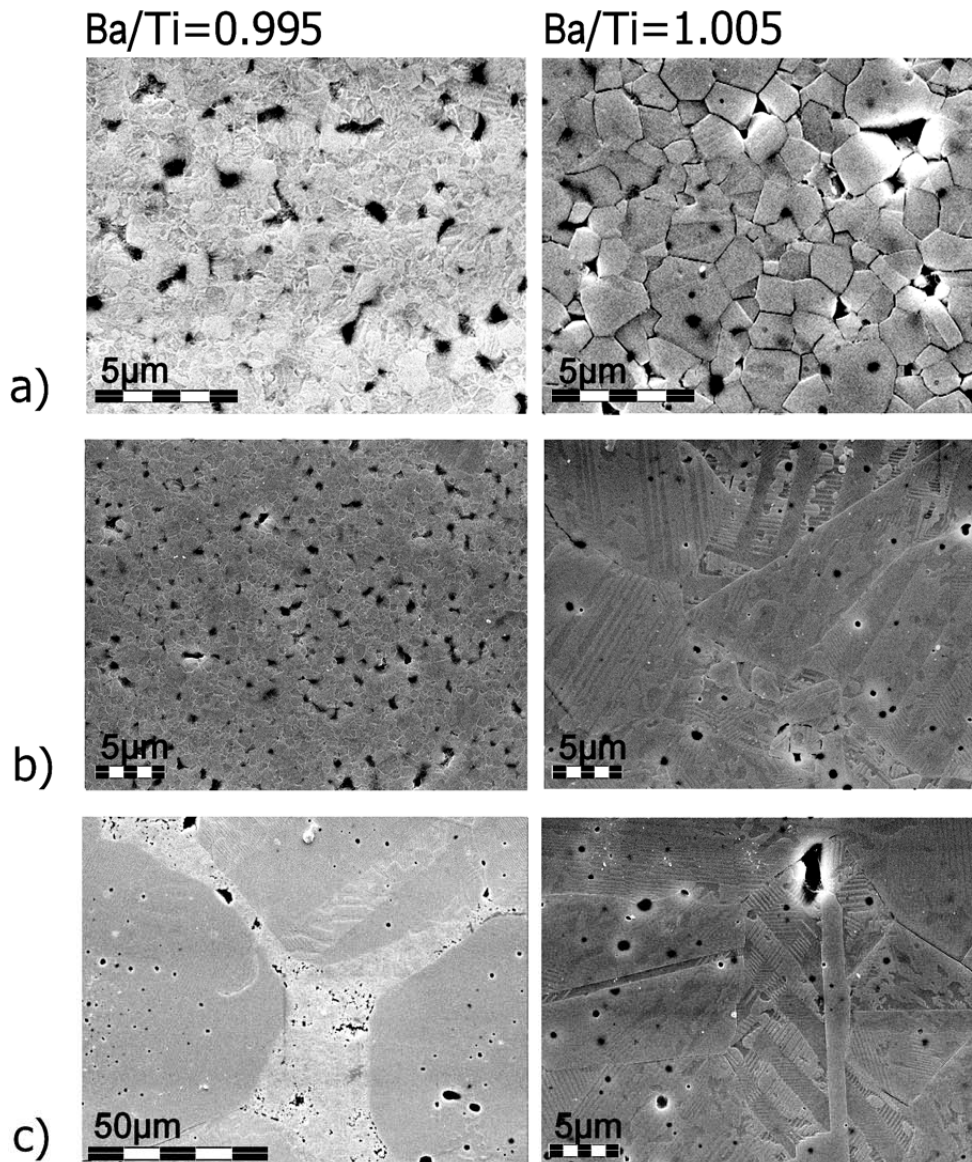


Abbildung 44: Entwicklung der Mikrostruktur in nicht stöchiometrischem BaTiO_3 : a) gesinterte Proben, b) nach 8h bei 1200°C und c) nach 8h bei 1300°C .

Wärmebehandlung	Ba/Ti=0.995, Korngröße (μm)	Ba/Ti=1.005, Korngröße (μm)
Sinterzustand	0,43	1,08
1200°C Auslagerung	0,45	19,78
1300°C Auslagerung	0,59 (kleine Körner)	23,92

Tabelle 5: Durchschnittliche Korngrößen für BaTiO_3 mit Titan- bzw. Bariumüberschuss.

5 Diskussion

5.1 Stöchiometrie

Die mikroskopischen Effekte, die beim Sintern zu einer makroskopischen Verdichtung führen, sind Korngrenz- und Volumendiffusion. Im Allgemeinen hat die Volumendiffusion im Vergleich beider Effekte die größere Aktivierungsenergie. Hieraus folgt, dass sie bei niedriger Temperatur weniger wichtig ist als die Korngrenzdiffusion aber bei hohen Temperaturen deutlich gegenüber dieser überwiegt [Thü93]. Folgt man dieser Argumentation, würde die Zunahme der Schrumpfrate (Abbildung 16) bei hoher Temperatur in den Dilatometerversuchen sehr wahrscheinlich durch die Volumendiffusion verursacht. Diese Annahme wird im Folgenden durch einen Vergleich mit den aus der Literatur bekannten defektchemischen Prozessen überprüft.

Um das Maximum, das bei niedriger Temperatur in strontiumreichem Material auftritt, zu erklären muss demzufolge Korngrenzdiffusion in Betracht gezogen werden. Die grundlegende Idee beim Auftreten eines aktivierten Sinterns („Activated Sintering“) [Luo99] ist, dass eine bei hoher Temperatur separat stabile Flüssigphase bereits bei niedriger Temperatur an den Korngrenzen existiert und dort die Diffusion erhöht. Für SrTiO_3 ist dies allerdings nicht möglich, da das Maximum im strontiumreichen Bereich auftritt, ein Eutektikum aber nur auf der titanreichen Seite des Phasendiagramms (Abbildung 8) existiert. Zudem zeigen die Kornwachstumsexperimente für die Zusammensetzungen mit unterschiedlichem Sr/Ti-Verhältnis keine signifikanten Unterschiede im Temperaturbereich zwischen 1300°C und 1350°C . Dies deutet darauf hin, dass die Struktur der Korngrenzen bei weiter erhöhter Temperatur ähnlich ist und in keinem der Materialien eine Flüssigphase vorliegt. Aus diesem Grund sind zwei Erklärungen für das Auftreten des ersten Maximums möglich. Erstens, dass bei den betreffenden Temperaturen in titanreichem Material Segregation an der Korngrenze auftritt [Kik87], die bei weiter erhöhter Temperatur durch die thermische Anregung entfernt wird, welche die Diffusion behindert. Zweitens, dass die Kontaktzonen und damit die Bereiche negativer Krümmung in die das Material diffundieren muss, durch einen weiteren Effekt blockiert sind (Abbildung 45). Die Oberflächenterminierung in SrTiO_3 kann sich bereits bei Temperaturen im Bereich von 800°C neu ausbilden [Zag08], um einer niederenergetischen stabilen Oberfläche näher zu kommen. Die bessere Ausbildung der Sinterhalse in strontiumreichem Material lässt daher darauf schließen, dass eine Titanterminierung der Oberflächen die Diffusion in diese Zonen vermindert, da diese

nicht einfach wie SrO als Gitterfehler eingebaut werden kann. Dieser hier vorgeschlagene Mechanismus ist allerdings stark von der Löslichkeitsgrenze für überschüssiges Titan im Gitter abhängig. Weiterhin wurde gezeigt, dass im Bereich der Korngrenzen [Vol94, Rod01] und der freien Oberfläche [Sou08, McI00] Raumladungszonen auftreten, in denen ein Ladungsdefekt der Grenzfläche, die im Falle von SrTiO_3 durch eine erhöhte Sauerstoffleerstellenkonzentration positiv geladen sind [Vol94], durch negativ geladene Defekte ausgeglichen werden. Dies bedeutet, dass im Raumladungsbereich die Sauerstoffleerstellenkonzentration verringert und die Kationenleerstellenkonzentration im Vergleich zum ungestörten Kristall erhöht ist. Inwiefern die Verschiebung des chemischen Potentials von Titan und Strontium durch die Nichtstöchiometrie einen Einfluss auf die Diffusivität der Kationen in diesen Bereichen hat, ist nicht geklärt, zudem stammen alle experimentellen Ergebnisse von akzeptordotiertem Material in denen die Akzeptoren den Ladungsausgleich in der Raumladungszone begünstigen [McI00].

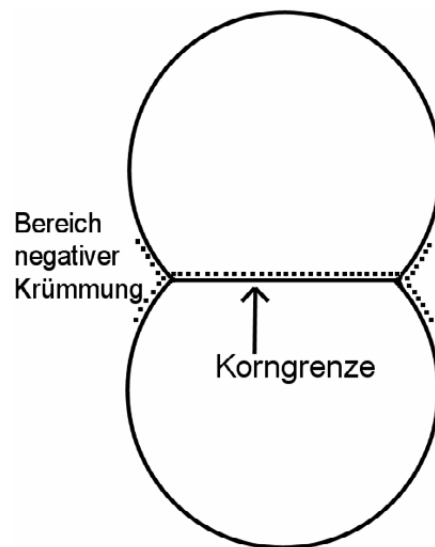
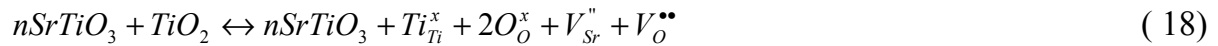


Abbildung 45: Bereiche im Zweitelchenmodell in denen eine Verringerung der Diffusivität zu einer Verringerung der Verdichtungsrate im unteren Temperaturbereich führt.

Um die Schrumpfung bei hoher Temperatur zu verstehen, muss demzufolge der Einfluss der Nichtstöchiometrie auf die Defektchemie und damit die Diffusion betrachtet werden. Akhtar [Akh95] hat in Computersimulationen gezeigt, dass bei ausreichend hoher Temperatur beide Arten von Kationenleerstellen durch die Bildung von Schottkydefekten zur Verfügung stehen. Eine Nichtstöchiometrie der Kationen wird im Falle von SrO-Überschuss im Gitter durch zusätzliche SrO-Lagen, Ruddlesden-Popper-Phasen (RP) [Rud58], ohne Bildung geladener Defekte entsprechend



kompensiert; im Falle von TiO_2 -Überschuss wird dieser teilweise durch die Bildung von Strontium- und Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter entsprechend



ausgeglichen [Bal82, Cha81]. Versuche zur Diffusion mittels radioaktiver Titan- und Strontiumisotope [Göm04, Göm05] ergaben, dass die Diffusion beider Kationentypen, Strontium und Titan, durch Strontiumleerstellen beschleunigt wird. Daher wird die Diffusion der Titankationen über die Perowskit A-Plätze als zugrunde liegender Mechanismus vorgeschlagen. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die Volumendiffusion in titanreichem Material größer ist als in strontiumreichem, was zu einem schnelleren Schrumpfen bei hohen Temperaturen führt und zudem die höhere Gesamtverdichtung erklärt. Volumendiffusion als Hauptmechanismus der zur Verdichtung führt wurde ebenso im komplexeren Perowskitssystem Blei-Zirkonat-Titanat postuliert [Ham98], wobei die Schrumpfrate in diesem Falle mit der Defektkonzentration korrelierte. Ein weiteres Argument dafür, dass die Volumendiffusion der ausschlaggebende Faktor für die Verdichtung ist, ist, dass die Kornwachstumskinetik der verschiedenen Stöchiometrien in diesem Temperaturbereich nahezu identisch ist. Wäre die Korngrenzdiffusion ausschlaggebend, so sollte sich auch die Wachstumskinetik deutlicher unterscheiden.

Betrachtet man nun außerdem die Entwicklung der Mikrostruktur (Abbildung 17) während des Verdichtungsprozesses, fällt auf, dass die Triebkräfte für die Verdichtung, die Korn- bzw. Partikelgröße und damit die freien Oberflächen, für titan- und strontiumreiches Material im Temperaturbereich über 1210°C unterschiedlich sind. Diese Triebkräfte sind in den Zusammensetzungen mit Strontiumüberschuss kleiner, da die Körner schon im Niedertemperaturbereich stärker gewachsen sind. Die Mikrostruktur der Proben nach dem Dilatometerzyklus zeigt keinen großen Unterschied in der Korngröße (Abbildung 17c), obwohl sie während des Verdichtungsprozesses deutlich unterschiedlich war, insbesondere bei Erreichen des Hochtemperaturbereichs. Ein Vergleich der Sinterkurven zeigt, dass die Schrumpfrate (Abbildung 16) titanreicher Keramik im Bereich über 1350°C weiterhin deutlich höher ist als in der strontiumreichen Keramik, obwohl die lineare Schwindung und damit die Dichte bereits höher ist. Hieraus kann geschlossen werden, dass die in titanreichem Material gegenüber dem strontiumreichen höhere Triebkraft durch die kleinere Partikelgröße bei Eintritt in den Hochtemperaturbereich im Vergleich zur erhöhten Volumendiffusion in titanreichem Material eine untergeordnete Rolle spielt.

Das Sinterverhalten der nominell stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Sr/Ti}=1.000$ ist vergleichbar mit dem Verhalten der titanreichen Zusammensetzungen (Abbildung 15). Um dies zu erklären müssen Verunreinigungen in Betracht gezogen werden. Der Zirkongehalt der Proben liegt bei ca. 600ppm (nach Gewicht, Tabelle 3), was auf einer molaren Basis 0.13% entspricht. Da SrTiO_3 und SrZrO_3 einen Mischkristall bilden [Won01] und Zirkon und Titan isovalent sind und einen ähnlichen Ionenradius im Oxid aufweisen, muss der Zirkongehalt zur Korrektur des Sr/Ti -Verhältnisses herangezogen werden. Proben mit $\text{Sr/Ti}=1.000$ müssen sich also so verhalten, wie die mit $\text{Sr/Ti}=0.998$ und $\text{Sr/Ti}=0.996$, da alle diese Zusammensetzungen über der Löslichkeitsgrenze für B-Platz-Kationen, Zr und Ti, liegen. Der Umschwung von titan- zu strontiumreichen Verhalten geschieht zwischen den nominellen Sr/Ti -Verhältnissen 1.000 und 1.002. Als tatsächliche Zusammensetzungen unter Berücksichtigung des Zirkongehalts ergeben sich 0.9987 bzw. 1.0007, was gut mit dem Verhalten der Materialien bezüglich der Experimente übereinstimmt.

Die in den vorherigen Abschnitten diskutierten Mechanismen hängen von den Löslichkeitsgrenzen des Kationenüberschusses im Gitter ab. Diese Löslichkeitsgrenzen, genauer gesagt die von SrO und TiO_2 , wurden in der Literatur ausführlich diskutiert [Wit84, Bal82, Ero82]. Witek [84] gibt an, dass die Löslichkeitsgrenze von TiO_2 in SrTiO_3 bei 1000°C unterhalb von 0,1% liegt. Die stabile Phase, die bei TiO_2 Überschuss mit SrTiO_3 koexistiert, ist Rutil. Tkach [Tka05] berichtete, dass in Proben mit $\text{Sr/Ti}=0.997$ keine Sekundärphase mittels XRD nachzuweisen sei. Mit einem leicht höheren Ti-Überschuss ($\text{Sr/Ti}=0.995$) wurden von Witek Partikel einer Sekundärphase im REM nachgewiesen. In guter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme (Abbildung 20) für $\text{Sr/Ti}=0.998$ keine Fremdphase. Für $\text{Sr/Ti}=0.996$ erscheint ein Maximum an der Position der stärksten Beugungsintensität (110) von Rutil. Wird die Probe abgeschreckt, so geht die Intensität dieses Maximums zurück. Hieraus lässt sich ableiten, dass bei hoher Temperatur mehr TiO_2 in Lösung ist als bei Raumtemperatur und dass die Verschiebung der Löslichkeit mit der Temperatur kleiner ist als die Differenz zwischen den Zusammensetzungen $\text{Sr/Ti}=0.998$ und $\text{Sr/Ti}=0.996$. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass Eror und Balchandran [Ero82] für die Löslichkeitsgrenze von TiO_2 in SrTiO_3 von über 2% angeben. Dies konnte durch das Abschreckexperiment nicht bestätigt werden.

Die Resultate zeigen, dass das Sinterverhalten eine deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber einer Nichtstöchiometrie aufweist als die Röntgenbeugung. Mit einer derart niedrigen Löslichkeitsgrenze sollte das chemische Potential von Titan und damit die Strontiumleerstellenkonzentration in allen Materialien mit Titanüberschuss gleich sein,

was zu einem annähernd gleichen Sinterverhalten im Hochtemperaturbereich führen sollte. Dies ist für $Sr/Ti=1.000$ und $Sr/Ti=0.998$ tatsächlich der Fall. Die leichten Abweichungen für $Sr/Ti=0.996$ können damit erklärt werden, dass dieses Material im Hochtemperaturbereich noch weiter verdichten kann, da es im Niedertemperaturbereich die geringste Sinteraktivität aufweist. Betrachtet man nur den Temperaturbereich zwischen $1250^{\circ}C$ und $1320^{\circ}C$ in dem die Schrumpfung noch nicht durch die nahezu vollständige Verdichtung begrenzt ist, so ist das Sinterverhalten bzw. die Sinterrate auch für diese Zusammensetzung gleich. Es folgt hieraus, dass die Argumentation über die Defektchemie und die Löslichkeitsgrenze auch für $Sr/Ti=0.996$ Gültigkeit besitzt.

5.2 Kornwachstum in undotierten Proben

5.2.1 Einflussfaktoren

Im Bereich der Korngrenzen kann davon ausgegangen werden, dass der Hochtemperaturzustand und der Zustand der Korngrenzen bei Raumtemperatur, also bei der Temperatur bei der die Grenzfläche im Elektronenmikroskop charakterisiert werden kann, nicht identisch sind. Waser et al. [Was90] haben gezeigt, dass in undotiertem, titanreichen Material, das oberhalb der eutektischen Temperatur gesintert wurde, bei Raumtemperatur keine Anreicherung von TiO_2 an den Korngrenzen nachgewiesen werden kann und schließen daraus, dass sich die Flüssigphase bei der Abkühlung an die Tripelpunkte zurückgezogen hat. Im Einklang mit dieser Feststellung zeigt abgeschrecktes Strontiumtitanat kristallines Titandioxid an den Korngrenzen [Ste83]. Im Gegensatz zu dieser Aussage wurden von Chung et al. [Chu03] an den Korngrenzen amorphe Bereiche gefunden. Bei dem in dieser Veröffentlichung verwendeten Probenmaterial handelte es sich im Vergleich zu den beiden vorgenannten allerdings um das mit der höchsten Konzentration an Verunreinigungen. In diesem Zusammenhang ist es notwendig den möglichen Einfluss, insbesondere von SiO_2 zu diskutieren, da dieses zum einen als Glasbildner bekannt ist und zum anderen in Benetzungsversuchen [Fur96] eine Verkleinerung des Benetzungswinkels einer titanreichen Schmelze auf einem Strontiumtitanatsubstrat verursacht. Bereits im Grundlagenkapitel zu dieser Arbeit wurde der von Peng [Pen90] vorgeschlagene Mechanismus zum Verhalten der Korngrenzen beim Vorhandensein von SiO_2 erläutert; das vierwertige Si-Ion besetzt aufgrund seines kleinen Ionenradius im Gitter die Perowskit B-Plätze, die Titanplätze. Ist ein Titanüberschuss vorhanden, wird das Silizium nicht im Gitter eingebaut und bildet einen Film an den Korngrenzen.

Vor diesem Hintergrund muss also das Kornwachstum diskutiert werden, um die Vorgänge an den Korngrenzen zu verstehen. Bei der Analyse müssen drei Einflussfaktoren diskutiert werden, die nicht unabhängig voneinander sind:

- Einfluss des Eutektikums im System SrO-TiO₂ (Abbildung 8),
- Einfluss des Sr/Ti-Verhältnisses,
- und Einfluss von Verunreinigungen.

Abbildung 46 zeigt die Position des Eutektikums für titanreiche Zusammensetzungen in der Arrheniusdarstellung des Kornwachstumsfaktors. Im Bereich dieser eutektischen Temperatur (1440°C) zeigt sich, unabhängig vom betrachteten A/B-Verhältnis, keine Unstetigkeit im Wachstumsverhalten. Die Unstetigkeit knapp unterhalb dieser Temperatur ist unabhängig vom A/B-Verhältnis. Aus dieser Betrachtung kann bereits geschlossen werden, dass selbst in Proben mit Sr/Ti=0.996 entweder die Menge an Flüssigphase nicht ausreicht um das Wachstum zu beeinflussen, diese die Korngrenzen nicht benetzt oder die Löslichkeitsgrenze für Titanoxid im Kristall noch nicht erreicht ist und damit keine Flüssigphase existiert.

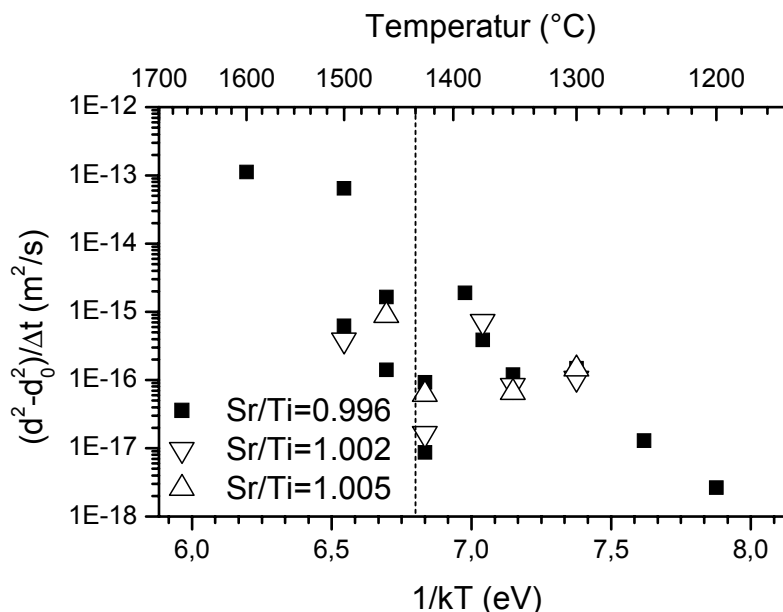


Abbildung 46: Position des Eutektikums in der Arrheniusdarstellung für den Wachstumsfaktor $k=\gamma M$. Die gestrichelte Linie markiert die eutektische Temperatur für titanreiche Zusammensetzungen nach Dry[57].

Die Möglichkeit, dass bereits unterhalb dieser Temperatur eine Benetzung der Korngrenzen auftritt, um die Korngrenzenergie zu verringern, kann über eine Abschätzung der freien Enthalpie ausgeschlossen werden. Schreibt man den Wachstumsfaktor k als

$$k = k_0 e^{\frac{\Delta G}{kT}} = k_0 e^{\frac{T\Delta S}{kT}} e^{\frac{\Delta H}{kT}} = k_0^* e^{\frac{\Delta H}{kT}} \quad (19)$$

wird deutlich, dass die Entropie in einen modifizierten Wachstumsfaktor k_0^* integriert werden kann. Bleibt nun der exponentielle Term ΔH , die Steigung der Geraden im Arrheniusdiagramm, bei einer Unstetigkeit wie z.B. zwischen 1390°C und 1425°C konstant und somit auch der grundlegende Mechanismus der Korngrenzmigration, so ist diese Unstetigkeit auf eine Änderung der Entropie zurückzuführen. Ein Sprung zu einer niedrigeren Entropie ist also nicht durch das Auftreten einer Flüssigphase zu erklären, da diese eine höhere Entropie besitzt. Für diese Argumentation muss davon ausgegangen werden, dass der Verlust an Entropie durch Segregation und die Änderung der Migrationsentropie klein sind gegenüber der Änderung durch die Bildung einer Flüssigphase. Diese Annahme erscheint sinnvoll, da für die Abfolge der ‚Complexions‘ in Al_2O_3 die in Kapitel 2 erläutert wird, sich genau der oben abgeleitete Zusammenhang ergibt [Dil07/2]. Mit Erhöhung der Filmdicke einer Flüssigphase steigt die Migrationsgeschwindigkeit der Korngrenzen für Al_2O_3 mit konstant bleibender Aktivierungsenergie an, was ebenso auf den entropischen Anteil der freien Energie zurückgeführt wird.

Als Zusatzinformation zur Klärung dieser Fragestellung können die Ergebnisse der Röntgenbeugung (Abbildung 20) hinzugezogen werden. Bei einer Sintertemperatur von 1400°C ist Rutil sowohl in der abgeschreckten als auch in der langsam im Ofen abgekühlten Probe nachweisbar. Die Intensität ist bei der Messung an der abgeschreckten Probe geringer als an der langsam gekühlten. Es kann als davon ausgegangen werden, dass mehr Titanoxid bei hoher Temperatur im Gitter gelöst ist, die Zusammensetzung sich aber über der Löslichkeitsgrenze befindet. Da die im Kornwachstumsversuch nächst höhere Temperatur von 1425°C zwar nicht allzu weit entfernt liegt, sich aber im Wachstumsverhalten deutlich unterscheidet, kann davon ausgegangen werden, dass in der gesamten Hochtemperaturregion Titanoxid in der gleichen Form vorliegt, da es bei einer Sintertemperatur von 1500°C röntgenographisch nicht mehr nachweisbar ist. In den undotierten Proben wurden bei den transmissionselektronenmikroskopischen Experimenten keine Titanoxidpartikel gefunden. Die Wahrscheinlichkeit diese aufzufinden ist zudem sehr gering, da die Partikel aufgrund des breiten Intensitätsmaximums sehr klein sind. Ebenso konnte an den Korngrenzen kein amorpher Film nachgewiesen werden.

Die Variation des Sr/Ti-Verhältnisses erzeugt eine Veränderung des Wachstumsverhaltens zwischen den Zusammensetzungen Sr/Ti=1.002 und Sr/Ti=1.005. Das Verhalten der Proben mit Sr/Ti=0.996 und derer mit Sr/Ti=1.002 ist im Vergleich hierzu unverändert. Der Umschwung von titanreichem zu

strontiumreichem Verhalten findet also in den Kornwachstumsversuchen nicht bei der gleichen Zusammensetzung statt wie bei den Dilatometerexperimenten. In diesen wurde der Wechsel des Verhaltens auf die veränderte Defektkonzentration in der Massivkeramik, abseits der Korngrenzen, zurückgeführt. Die Veränderung des chemischen Potentials von Strontium und Titan wirkt sich also an den Korngrenzen erst bei einer größeren Verschiebung aus als im ungestörten Kristall. Aus der Kombination dieser Experimente kann damit geschlossen werden, dass das Verhalten der Korngrenzen von der Stöchiometrie der Gesamtprobe nur insoweit abhängig ist, als die chemischen Potenziale der Konstituenten des Kristalls verändert werden. Im niedrigen und mittleren Temperaturbereich ist es sogar in den Grenzen der durchgeführten Experimente unabhängig (Abbildung 29).

Die Beobachtung, dass das Kornwachstum in weiten Bereichen unabhängig von der Zusammensetzung ist, ist ein erster Hinweis dafür, dass ein verunreinigungsabhängiger Mechanismus, wie von Peng [Pen90] zum Einbau von Silizium-Ionen im Gitter vorgeschlagen wird, für die in dieser Arbeit untersuchten Proben nicht in Betracht kommt. Die grundlegende Idee, dass Si-Ionen den Titanplatz im Gitter besetzen, wird aber durch die Dilatometerversuche bestätigt: Die mit Siliziumdioxid dotierten Proben, die als Grundmaterial auf dem leicht strontiumreichen $\text{Sr/Ti}=1.002$ basieren, zeigen ein Sinterverhalten, das sehr nahe an dem der titanreichen Zusammensetzungen liegt (Abbildung 40). Da in Perowskiten durch die dichte Kristallstruktur eine Lösung von Ionen auf Zwischengitterplätzen im Normalfall nicht möglich ist, sollte der Einfluss einer Verunreinigung auf die Korngrenzen, so er vorhanden ist, auch eine Abhängigkeit von der Stöchiometrie des Materials zeigen, da entweder der A- oder B-Platz im Perowskit für die Einlagerung bevorzugt ist.

5.2.2 Abnormales Kornwachstum

Nach diesen Vorbemerkungen wird nachfolgend das abnormale Kornwachstum diskutiert. Als erstes muss in diesem Zusammenhang die Gültigkeit der Nukleationsbarrierentheorie betrachtet werden. Sollte diese Gültigkeit besitzen, so muss der Wachstumskeim für ein abnormales Korn bereits in der Ausgangsmikrostruktur vorhanden sein; die Korngrenzen müssen Facetten aufweisen, die lange bzw. groß genug sind um eine Anlagerung einer neuen Ebene zu verhindern [Roh05] und die Matrix kleiner Körner zwischen den abnormalen darf nicht wachsen. Weiterhin muss, damit die kleinen Körner, die keine Auflösungsbarriere besitzen, sich verkleinern und die großen, die einen Wachstumskeim besitzen, wachsen können ein Diffusionspfad zwischen diesen vorhanden sein.

Keine dieser Voraussetzungen ist bei den durchgeführten Experimenten beobachtet worden. Klar zu beobachten ist, dass die kleinen Körner unabhängig von den abnormalen Körnern wachsen und diese erst mit der Zeit entstehen (Abbildung 25), also keinen von Anfang an vorhandenen Anlagerungspunkt für neue Ebenen besitzen. Ebenso wird aus dem zuvor diskutierten Fehlen einer in größeren Mengen vorhandenen, benetzenden Flüssigphase klar, dass die notwendigen Diffusionspfade nicht vorhanden sind, da die Diffusion an einer ‚trockenen‘ Korngrenze eben nur durch Anlagerung und Ablösung aus dem Kristall geschehen kann und somit direkt einer Nukleationsbarriere widerspricht. Zudem sind alle Korngrenzen, zumindest in der Nähe der Tripelpunkte, auf der μm Skala gebogen (Abbildung 47), d.h. an jeder Korngrenze bestehen Anlagerungspunkte für neue Ebenen, da diese nicht komplett aus einer Facette bestehen kann. Aus den Kornwachstumsversuchen ergeben sich zwei von ihrer Grundidee ähnliche aber in ihrer Durchführung unabhängige Experimente um die Ursache des abnormalen Kornwachstums zu erklären oder zumindest ein Indiz hierfür zu finden. Erstens können die Korngrenzen in Proben verschiedener A/B-Stöchiometrie verglichen werden, die ein unterschiedliches Wachstum zeigen und zweitens können Proben mit der gleichen Zusammensetzung bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen werden, bei denen das Wachstumsverhalten deutliche Unterschiede zeigt.

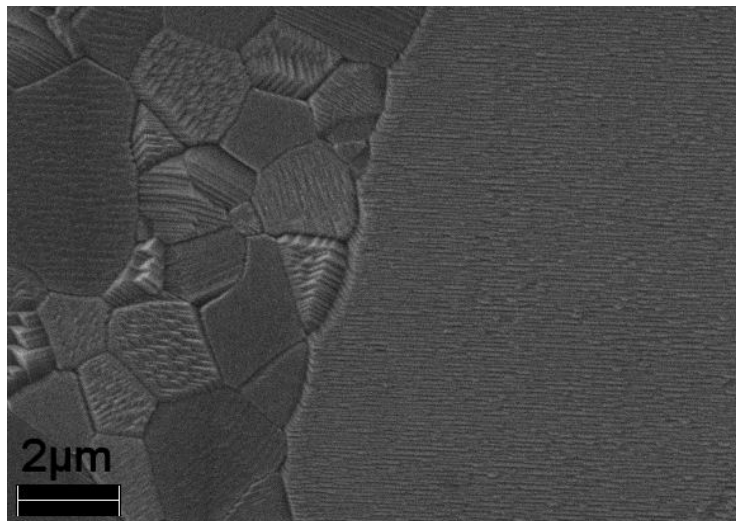


Abbildung 47: Korngrenze zwischen kleinen Körnern und einem abnormal gewachsenen in Sr/Ti=1.002 nach 20h bei 1425°C.

Für den ersten Versuch wurde die Korngrenzchemie der Proben mit Sr/Ti=0.996, Sr/Ti=1.002 und die der Proben mit Sr/Ti=1.005 nach 20h bei 1425°C verglichen. Im Hochtemperaturbereich liegen die kleinen Körner der titanreichen Probe und ebenso die der nur leicht strontiumreichen Probe mit Sr/Ti=1.002 auf der unteren Aktivierungsenergiegerade im Arrheniusdiagramm. Die Probe mit Sr/Ti=1.005 liegt

auf der oberen, die für die beiden anderen Zusammensetzung mit abnormalem Kornwachstum assoziiert ist. Die untersuchten Punkte, bzw. die aus diesen hergeleiteten Wachstumsfaktoren, sind in Abbildung 48 zur Verdeutlichung durch Kreise bei 1425°C markiert.

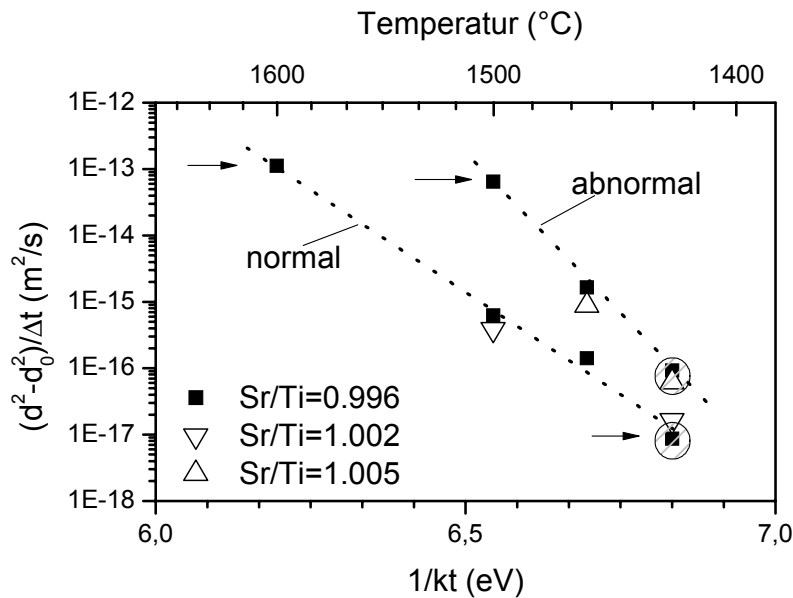


Abbildung 48: Verdeutlichung der Punkteauswahl für chemische Analysen mittels STEM-EDS. Kreise bei 1425°C markieren Proben mit unterschiedlicher A/B-Stöchiometrie, Pfeile markieren Proben mit variierten Prozessbedingungen für $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$.

Für den zweiten Versuch wurden Korngrenzen in den Proben mit der Zusammensetzung $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$ verglichen. Zwei der Proben zeigten eine Mikrostruktur die durch normales Wachstum entstanden war, zum einen die bereits oben genannte Probe mit einer Sintertemperatur von 1425 $^\circ\text{C}$ und zum anderen die bei 1600 $^\circ\text{C}$ für 30 Minuten gesinterte Probe. Als dritte Probe wurde die Probe mit einer Sintertemperatur von 1500 $^\circ\text{C}$ und einer Haltezeit von 4h ausgewählt. Bei dieser bestand die Möglichkeit mittels konventioneller TEM-Präparation ehemals abnormale Korngrenzen zu analysieren, da die Mikrostruktur nur noch aus abnormal gewachsenen Körnern besteht. Die Proben sind in Abbildung 48 durch Pfeile markiert. Ein weiterer Vorteil beim Vergleich der 1600 $^\circ\text{C}$ und 1500 $^\circ\text{C}$ -Proben ist die ähnliche Korngröße trotz ihrer unterschiedlichen mikrostrukturellen Entwicklung (Abbildung 49). Damit kann ein Einfluss der Korngröße ausgeschlossen werden.

Aus beiden Experimenten folgt, dass die Wahrscheinlichkeit eine titanreiche Korngrenze in den langsamer wachsenden Populationen zu finden deutlich höher ist, als in den schneller und abnormal wachsenden (Abbildung 33). Es zeigt sich hierbei wiederum, dass sich die Probe mit $\text{Sr}/\text{Ti}=1.002$ gleich verhält wie die Probe mit

$\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$. Die Sr/Ti -Stöchiometrie weicht demzufolge an der Korngrenze von der eingewogenen Zusammensetzung ab. Sogar in der Probe mit $\text{Sr}/\text{Ti}=1.005$ sind titanreiche Korngrenzen auffindbar. In den hochauflösenden TEM-Aufnahmen der Korngrenzen ist keine Störung in der Kristallinität nachweisbar, d.h. die Beugungsmuster verlaufen bis an die Korngrenze (Abbildung 30). Zudem ist das EDS-Profil für das Sr/Ti -Verhältnis an einer titanreichen Korngrenze die im Experiment parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet wurde (Abbildung 31) im Rahmen der Strahlaufweitung [Wat06] sehr scharf ist. Aus diesen beiden Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Nichtstöchiometrie der Korngrenze innerhalb von maximal zwei Gitterlagen vorliegt.

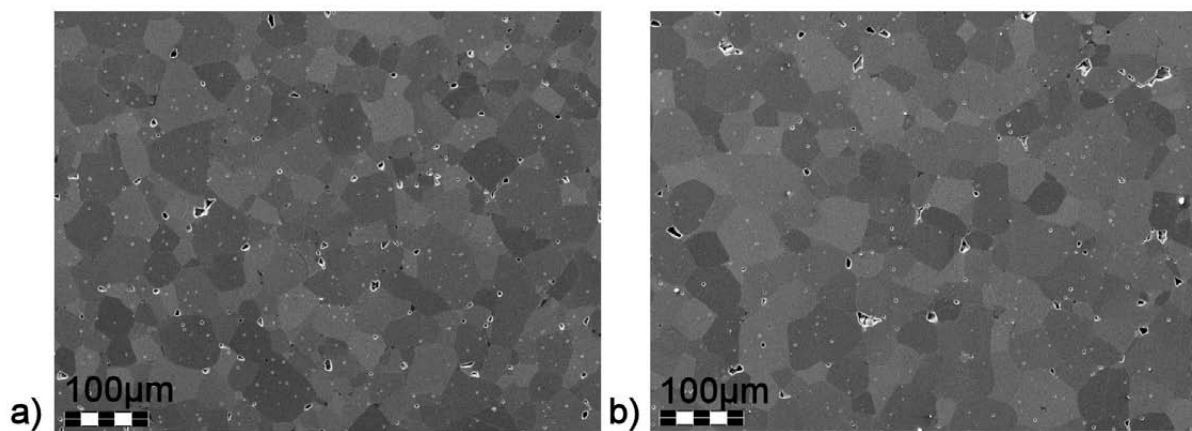


Abbildung 49: Vergleich der Mikrostruktur für a) 0.5h bei 1600°C und b) 4h bei 1500°C.

Diese Ergebnisse widersprechen auf den ersten Blick den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.3, da hier für die entsprechenden Proben auch strontiumreiche Grenzflächen gefunden wurden. Die Erklärung für diese Differenz ist, dass sich die experimentelle Durchführung klar unterscheidet. Die in Kapitel 4.2.1 dargestellten Ergebnisse wurden nicht mit hochauflösender Mikroskopie kombiniert, weshalb keine Korngrenzen der Morphologietypen I und II aufgefunden wurden. Deren Kontrast im STEM ist zu gering um sie bei geringer Vergrößerung zu sehen. Bei den Versuchen der Oxford-Gruppe (Kapitel 4.2.3) wurden diese Korngrenzen dadurch identifiziert, dass ein Korn mit der (100)-Richtung parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet war und somit ein an dieses angrenzendes, missorientiertes Korn einen eindeutigen Kontrast verursachte.

Aus den Ergebnissen zur Korngrenzmorphologie lässt sich allerdings kein eindeutiger Trend ablesen, welche der Typen ein schnelleres Kornwachstum erzeugt. Im Vergleich der drei betrachteten Korngrenzpopulationen, kleine Körner in $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$ und $\text{Sr}/\text{Ti}=1.005$ und abnormale Körner in $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$, sind generell in der Probe mit $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$ Korngrenzen des Typs I dominant. Im Gegensatz hierzu tritt dieser Typ in der Probe mit $\text{Sr}/\text{Ti}=1.005$ nicht auf.

Zusammenfassend ergeben sich also die beiden folgenden Ergebnisse:

- Die Betrachtung der Korngrenzen ohne kristallographisch orientierte Ebene der Typen III und IV liefert eine Korrelation zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Stöchiometrie,
- die Betrachtung der Häufigkeit der Korngrenzmorphologietypen liefert keine eindeutige Korrelation mit der Wachstumsgeschwindigkeit.

Hieraus stellt sich die Frage welchen Einfluss die orientierten Flächen auf die Vergrößerungskinetik ausüben. In Abbildung 50a) ist ein Schnitt einer beliebigen Ebene durch einen Kubus dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, dass eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht eine parallel zur (100) Ebene ausgerichtete Grenzfläche zu finden, ungeachtet der Form im 2D-Schnitt. Dementsprechend sollten auch Korngrenzen parallel zur (100)-Ebene häufig auftreten (Abbildung 50b).

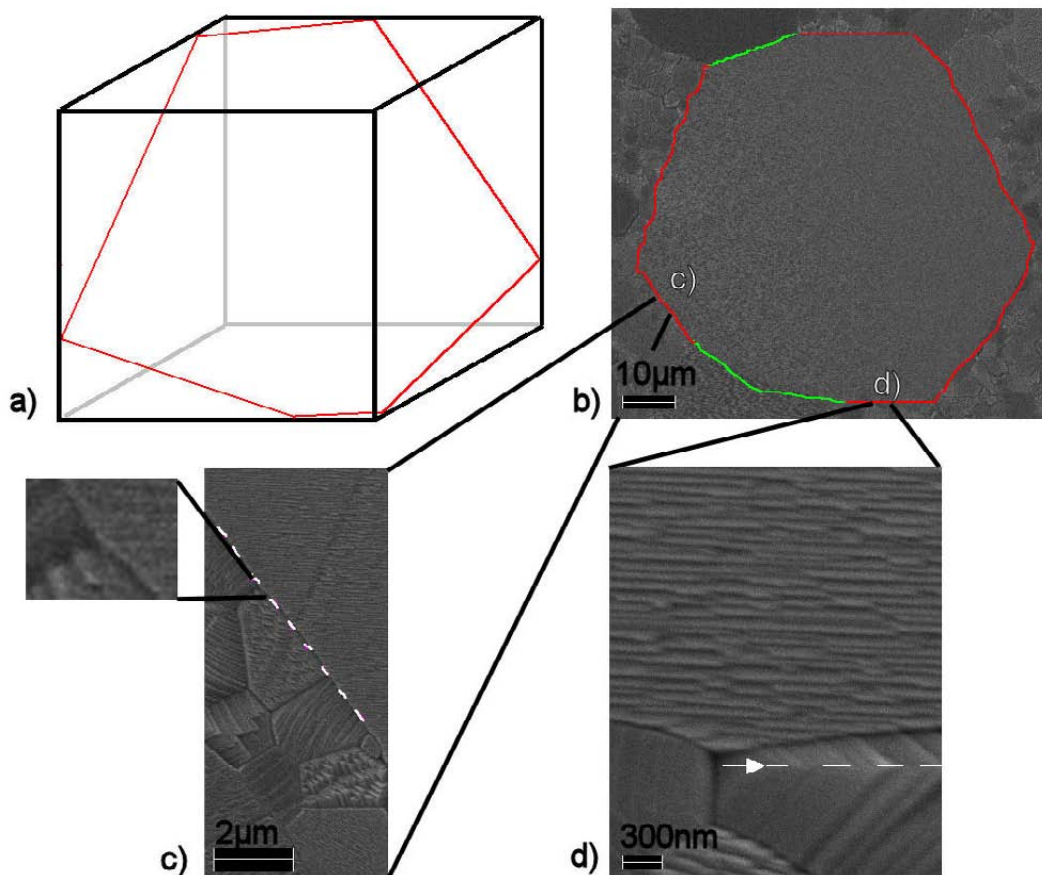


Abbildung 50: Vergleich zwischen a) Quaderschnitt und der Form b) abnormaler Körner. Rote Linien Markieren die Grenze zu kleinen Körnern die Grünen die zu anderen abnormalen Körnern.; c) und d) sind Vergrößerungen der ebenso gekennzeichneten Bereiche.

In den Abbildung 50 c) und d) sind die mit diesen Buchstaben im Abbildungsteil b) gekennzeichneten Bereiche vergrößert dargestellt. Klar erkennbar ist die gerade

Ausrichtung der Grenzflächen über mehrere Körner hinweg (c) und die Krümmung hin zu den Tripellinien (Vergrößerung). In Teil (d) ist ein Bereich gezeigt in dem die Krümmung der Korngrenze insgesamt stärker ist. Interessanterweise haben sich durch das thermische Ätzen der Probe die freien Oberflächen der Körner trotzdem in der Form herausgebildet, dass parallel zu der Ätzrichtung des abnormalen Kornes eine Linie in der Facettierung des angrenzenden kleinen Kornes (durch Pfeil markiert) entstanden ist, in deren Verlängerung der Tripelpunkt im 2D-Schnitt liegt. Dies könnte ein Hinweis auf die tatsächliche Lage der Korngrenze im nicht geätzten Zustand sein (Abbildung 51).

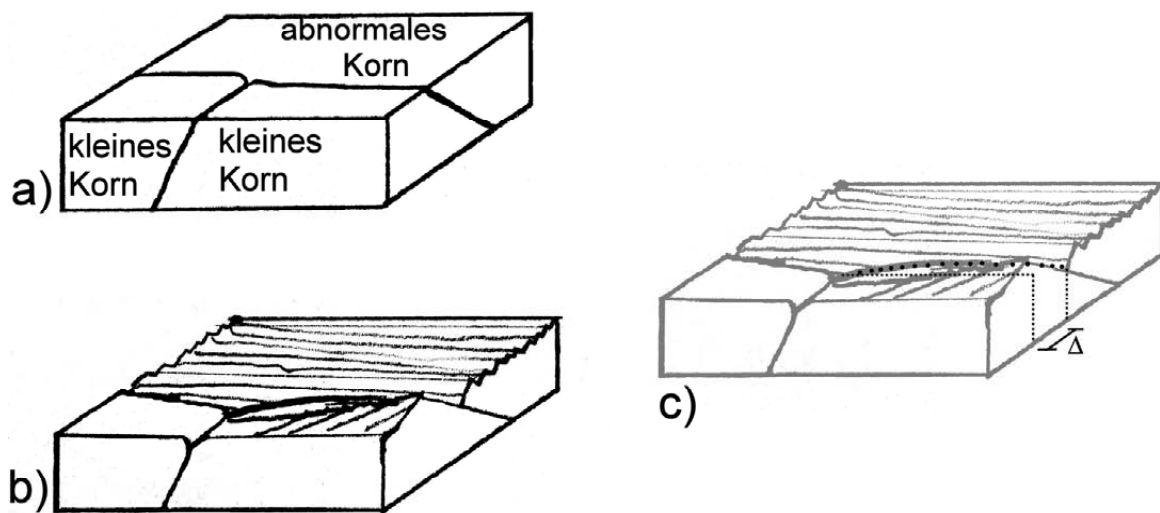


Abbildung 51: Skizze der Verschiebung der Korngrenze durch thermisches Ätzen für den Bereich in Abbildung 50d): a) polierte Fläche, b) geätzte Fläche und c) Verschiebung Δ der Korngrenze und deren Verlauf in der 2D-Projektion (gepunktet).

Da die Gleichgewichtsform einer freien Oberfläche und einer Korngrenze nicht identisch ist und die Information über die Rotation der Grenzfläche in der Bildebene nicht in der REM-Aufnahme enthalten ist, fehlt der letztendliche Beweis. Betrachtet man unter diesen Voraussetzungen den Wachstumsprozess eines abnormalen Kornes wie er in Abbildung 52 skizziert ist, so ist der energetische Gewinn zwischen der Ausgangskonfiguration a) durch den Wachstumsprozess durch die in Bildteil b) grün gezeichneten Grenzflächen bestimmt. Entsprechend der Argumentation aus Kapitel 2.1.2, nach der der Energiegewinn äquivalent ist zum Produkt aus Triebkraft und Weg den die Korngrenze zurücklegt, ist die Triebkraft durch die Korngröße und die Grenzflächenenergie der Matrixkörner gegeben, wie es auch in Simulationen gezeigt wurde [Wey97].

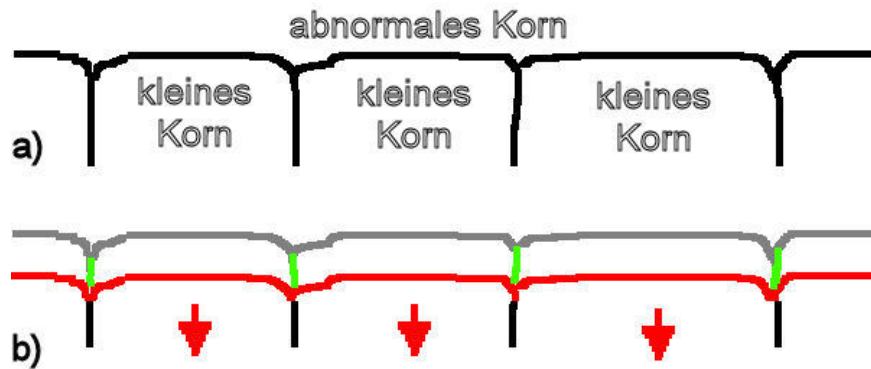


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Grenzflächen zwischen einem abnormalen Korn und den umgebenden Körnern, a) Ausgangszustand, b) Wachstumsprozess.

Geht man davon aus, dass an den ebenen Korngrenzen von den Tripellinien ausgehend sehr einfach eine neue Kristallebene angesetzt werden kann, so ist die Mobilität dieser speziellen Korngrenzen nicht limitierend für die Geschwindigkeit des Wachstumsprozesses. Der Befund, dass eine große Zahl niederenergetischer Facetten in der Mikrostruktur vorliegt, lässt demzufolge keine Rückschlüsse auf das Wachstumsverhalten zu. Mehr noch, es kann davon ausgegangen werden, dass niederenergetische Facetten in einer Mikrostruktur ohne Flüssigphase nur einen sekundären Einfluss auf die Vergrößerungskinetik haben, diese aber weitgehend von den Bereichen dominiert wird in denen die Grenzflächenorientierung durch die Tripellinien vorgegeben ist.

Der experimentelle Befund, dass in allen Proben strontium- und titanreiche Korngrenzen auffindbar sind, unabhängig von der vorgegebenen Zusammensetzung und damit den chemischen Potentialen der Konstituenten, zeigt klar, dass die Korngrenzen sich deutlich von der Defektchemie der Massivkeramik unterscheiden. Trotzdem muss die Nichtstöchiometrie an den Korngrenzen mit den sonstigen Defekten, die eine Nichtstöchiometrie aufnehmen können, im Gleichgewicht stehen. Als Beispiel kann der Vergleich zwischen $\text{Sr}/\text{Ti}=1.002$ und $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$ dienen. Im Sinterversuch verhalten sich diese Proben unterschiedlich, während deren Verhalten im Kornwachstumsversuch annähernd gleich ist. $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$ befindet sich bereits über der Löslichkeitsgrenze für Titanoxid. Die durch den Titanüberschuss hervorgerufene Verschiebung des Defektgleichgewichts ist bei $\text{Sr}/\text{Ti}=0.996$ maximal während für $\text{Sr}/\text{Ti}=1.002$ kein Titanoxidüberschuss vorhanden ist. Trotzdem ist das Ergebnis aus den TEM-Versuchen beinahe identisch. Erst mit einer weiteren Verschiebung der chemischen Potenziale hin zum Strontiumüberschuss bei $\text{Sr}/\text{Ti}=1.005$, verändern sich sowohl Korngrenzmorphologie als auch Korngrenzchemie. Aus dieser Betrachtung heraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Veränderungen an den Korngrenzen in diesem Zusammensetzungsbereich mit

der Defektbildungsenergie polytypischer Kristallbaufehler [Stu01] im Zusammenhang steht. Es bestehen also für überschüssiges Strontium zwei Möglichkeiten: erstens, dass der an manchen Korngrenzen vorkommende Titanüberschuss abgebaut wird und sich SrTiO_3 bildet und zweitens, dass sich der Anteil der Ruddlesden-Popper-Phase [Rud58] erhöht. Der Einfluss der Defektkonzentration auf die Korngrenzen wird im Kapitel 5.2.3 nochmals diskutiert.

Betrachtet man nun abschließend den Nukleationsprozess der abnormalen Körner in Bariumtitanat, so zeigt sich, dass auch in diesem Material die A-Platz reiche Zusammensetzung bei geeigneter Wahl der Temperatur kein abnormales Kornwachstum zeigt, dass aber dieses Wachstum von seiner Dynamik her dem Wachstum abnormaler Körner in der titanreichen Zusammensetzung sehr nahe kommt. In der titanreichen Zusammensetzung scheint es ebenfalls so, als ob der Zustand der Korngrenzen reversibel einstellbar wäre. Bei der unteren Auslagerungstemperatur, die unter der Sintertemperatur liegt, wächst die Matrix langsam weiter, die abnormalen Körner nehmen aber im Rahmen der experimentellen Beobachtung weder im Flächenanteil noch in der Anzahlhäufigkeit zu (Abbildung 44). Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass der Wachstumsprozess in Bariumtitanat ähnlichen Regeln folgt wie in Strontiumtitanat.

Abschließend kann für abnormales Kornwachstum festgestellt werden, dass titanreiche Korngrenzen das Wachstum verlangsamen und bevorzugt in der Matrix kleiner Körner anzutreffen sind. Lange zur 100-Ebene eines Kornes orientierte Korngrenzen verkleinern zwar die Korngrenzenergie sind aber für die Vergrößerungsgeschwindigkeit der Mikrostruktur zweitrangig. Der Einfluss der geringer orientierten Korngrenzbereiche in der Nähe der Tripellinien ist dominant. Abnormale Körner in titanreichem Material zeigen, unter Berücksichtigung der Triebkräfte, das gleiche Wachstumsverhalten wie es auch bei normalem Wachstum in strontiumreichem Material beobachtet werden kann.

5.2.3 Niobdotiertes Strontiumtitanat

Der Verbleib des Niobs in der Mikrostruktur wird aus der Literatur nicht ganz klar, da immer nur der Zustand nach dem Abkühlen der Proben untersucht wurde. Fang und Gu [Fan03] konnten Niobsegregation an die Korngrenzen nachweisen, Chung und Kang [Chu02/2] fanden im Gegensatz hierzu keine erhöhte Konzentration der Donatordotierung an der Korngrenze. Der Unterschied zwischen diesen Beobachtungen könnte daran liegen, dass das hier untersuchte Material im ersten Fall langsam im Ofen und im zweiten Fall innerhalb weniger Minuten abgekühlt wurde. Dieses Ergebnis stünde damit im Einklang mit der Segregationstheorie von Desu und

Payne. Weiterhin zeigten aber Chiang und Takagi [Chi90], dass Segregation selbst in abgeschreckten Proben nur für hohe Niobkonzentrationen, in diesem Fall 10%, auftritt. Für das in dieser Arbeit untersuchte Material wurde festgestellt, dass die Konzentration von Niob in Lösung im Kristall bei hoher Temperatur gegenüber Raumtemperatur erhöht ist [Bäu08].

Durch eine Segregation von Niob an die Korngrenzen könnte das Kornwachstum nur verlangsamt werden, da die Konzentrationsunterschiede zur Massivkeramik eine Bremswirkung [Cah62] zur Folge hätten falls die sonstigen Rahmenbedingungen gleich blieben. Eine Veränderung der Defektkonzentration, und damit der Diffusionskonstanten in der Nähe der Korngrenze könnte allerdings die Migration der Korngrenzen beschleunigen. Die Betrachtung der aus den Kornwachstumsversuchen extrahierten Mobilitäten im Vergleich zur undotierten Keramik liefert allerdings bei gleichzeitiger Betrachtung der Häufigkeitsverteilung der Korngrenzmorphologietypen das Ergebnis, dass Bremswirkung durch Segregation einen untergeordneten Beitrag zur Mikrostrukturentwicklung liefert. Die normal wachsenden bzw. kleinen Matrixkörner im Niobdotierten Material wachsen mit einer Geschwindigkeit, die triebkraftbereinigt der der Mikrostruktur in strontiumreichem Material entspricht, obwohl es B-Platz reich ist. Zudem ist die Häufigkeitsverteilung (Abbildung 38) für die Korngrenzmorphologietypen in diesen gleich wachsenden Strukturen nahezu identisch.

Chung et al. [Chu02/1] korrelieren die Gesamtkonzentration an Defekten und die Korngrenzmorphologie, wobei eine hohe Anzahl an Defekten zu einer atomar rauen Grenzfläche führt. Dieser Zusammenhang kann für den Vergleich der Proben in dieser Arbeit nicht bestätigt werden, da die Defektkonzentration in Sr/Ti=1.005 und im B-Platz reichen niobdotierten Material unterschiedlich sein sollte, während aber die Häufigkeit der Morphologietypen gleich ist (Abbildung 38). Der Effekt, dass sowohl die Zugabe von Strontium als auch die Zugabe von Nb₂O₅ zur gleichen Veränderung der Korngrenzen führt ist mit diesem Modell nicht erklärbar. Die Daten über das Kornwachstum aus der oben genannten Arbeit [Chu02/1] sind leider zu Vergleichszwecken nicht geeignet, da keine Korngrößen angegeben sind und somit auch keine Daten über die Triebkraft. Eine Abschätzung aufgrund der veröffentlichten Mikrostrukturaufnahmen ist ebenso unmöglich, da nur Bilder der Proben nach der thermischen Behandlung gezeigt werden. Zudem liegt die Reinheit der Ausgangsmaterialien bei Chung et al. in einem Bereich der bei Peng und Chiang [Pen90] bereits Effekte durch Verunreinigungen an der Korngrenze hervorrief. Es bleibt zu bemerken, dass in dieser Arbeit [Chu02/1] kein Zusammenhang zwischen Facettierung der Korngrenzen und deren Mobilität aufgezeigt werden konnte.

In Abbildung 53 sind die Daten für SiO₂ verunreinigtes Material [Pen90] zum Vergleich in das bereits bekannte Arrheniusdiagramm eingezeichnet. Ein klarer Trend für die Wirkung der Korngrenzfilme ist nicht erkennbar. So ist das Wachstum im Hochtemperaturbereich nicht deutlich erhöht jedoch eindeutig im Niedertemperaturbereich, was mit der Mikrostrukturentwicklung in siliziumdotiertem Material in dieser Arbeit übereinstimmt.

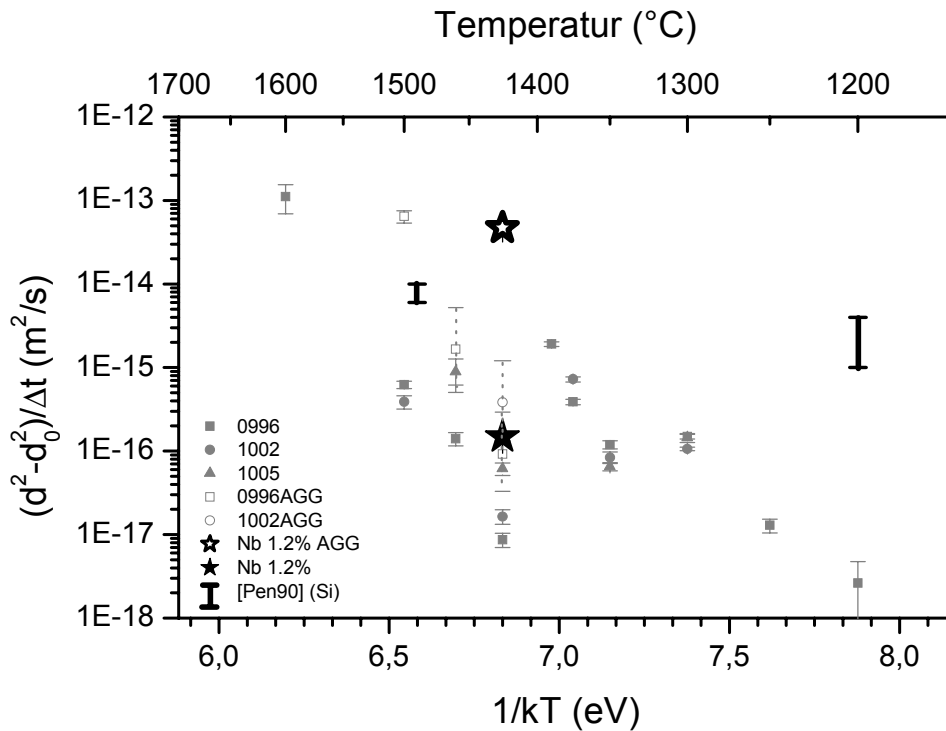


Abbildung 53: Vergleich der Wachstumskoeffizienten von undotiertem und niobdotiertem Material mit den Daten aus [Pen90].

Der Vergleich zwischen den undotierten Proben und den Nb₂O₅ dotierten Proben in Abbildung 53 zeigt für die abnormalen Körner des dotierten Materials, dass diese von ihrer Mobilität her möglicherweise auf der Verlängerung der Aktivierungsenergiegeraden des mittleren Temperaturbereichs liegt. Es ist also möglich, dass durch die Dotierung ein Übergang zu den Zuständen an den Korngrenzen, die in diesem Gebiet herrschen, ermöglicht wird. Dies wird ausführlicher im nächsten Kapitel diskutiert.

5.2.4 Unstetigkeiten im Bereich normalen Wachstums

Betrachtet man allein das normale Kornwachstum in den drei Temperaturregionen so fällt sofort auf, dass die Wachstumsgeschwindigkeit zwei Unstetigkeiten aufweist. Zwischen 1390°C und 1420°C findet in einem Temperaturband von ca. 30°C ein Abfall der Mobilität um mehr als zwei Größenordnungen statt. Der Sprung zwischen

1300°C und 1350°C ist ähnlich scharf ausgeprägt, wobei die Mobilität aber nur um etwa den Faktor 10 zurückgeht.

Weite Teile der Argumentation, die im Bereich des abnormalen Kornwachstums Gültigkeit besitzen, können bezüglich des Ausschlusses des Einflusses von Verunreinigungen und Flüssigphasen für diese Unstetigkeiten genauso angewandt werden. Das Auftreten einer Flüssigphase kann zumindest für den oberen Mobilitätssprung über das Entropieargument ausgeschlossen werden. Für den unteren Temperaturbereich mit stagnierender Mobilität bei steigender Temperatur müsste sich, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Aktivierungsenergien unterschiedlich sind, der Transportmechanismus an den Korngrenzen grundlegend verändern. Hierfür gibt es aber im Phasendiagramm keinerlei Hinweis.

Um den Einfluss von Verunreinigungen, die bei geringer Temperatur einen Adsorbatfilm bilden können und bei hoher Temperatur in Lösung gehen können, auszuschließen, kann wieder davon ausgegangen werden, dass die Verunreinigungen eine höhere Affinität zu einem der Gitterplätze besitzen als zum anderen und somit die Neigung zur Segregation von der Stöchiometrie der Probe abhängen sollte, was allerdings nicht der Fall ist. Zudem sollte eine Verunreinigung, gleich ob sie von der Korngrenze angezogen oder abgestoßen wird diese verlangsamen [Cah62]. Es müsste also mit steigender Temperatur eine Adsorption [Kik87] in zwei Stufen an den Korngrenzen auftreten, deren Ordnungszustand, dem entropischen Argument folgend, gegenüber der sauberen Korngrenze erhöht sein müsste bzw. die die Grenzflächenenergie deutlich absenken müsste. Eine derartige Struktur, oder einen Hinweis auf eine solche, wurde an den Korngrenzen im TEM aber nicht gefunden.

Einen Hinweis auf die mögliche Ursache für die sprunghaften Änderungen der Mobilität ist durch die Facettierung und deren Änderung bei der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen $\Sigma 5$ Korngrenze gegeben. Das Verschwinden der asymmetrischen Facette fällt mit der Sprungtemperatur zwischen der Niedertemperatur- und der mittleren Temperaturregion zusammen. Ein weiterer Sprung findet zum Hochtemperaturbereich statt; die Umwandlungstemperatur im Bikristall ist allerdings deutlich höher als beim Polykristall. In Abbildung 54 sind zur Verdeutlichung die schematischen Darstellungen der Bikristallkorngrenzen [Lee03] im Arrheniusdiagramm eingezeichnet.

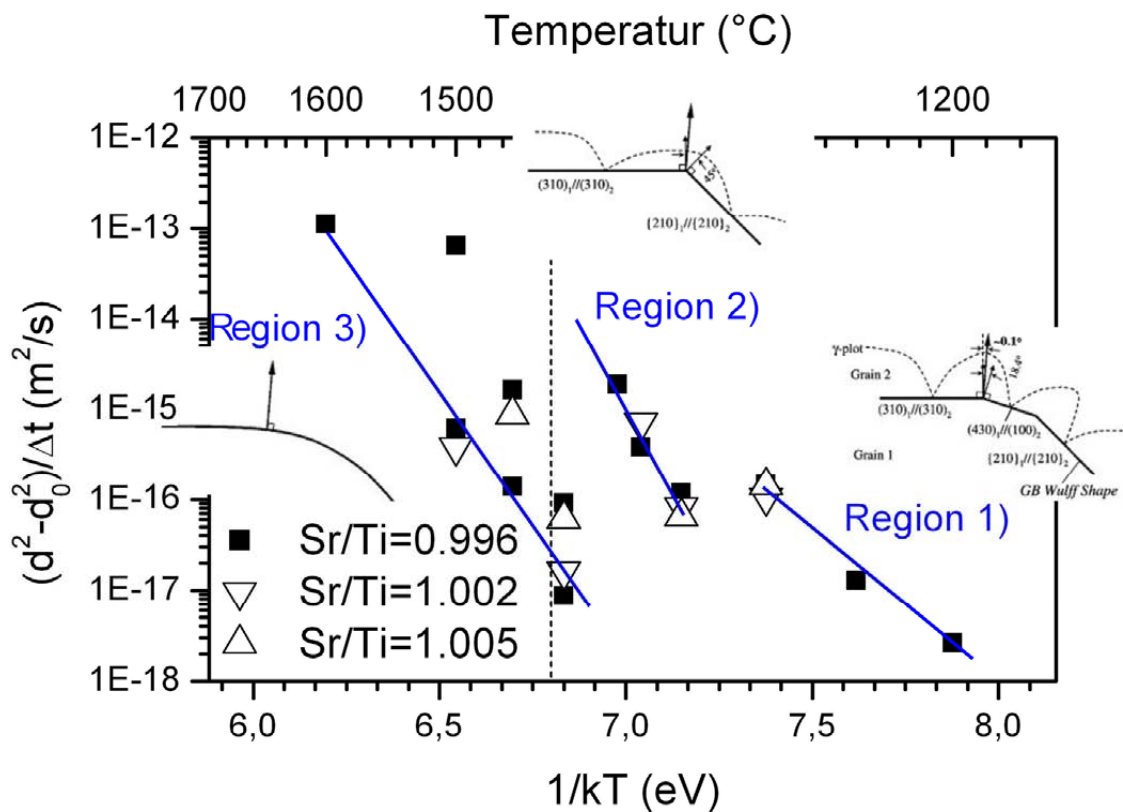


Abbildung 54: Einteilung des Arrheniusdiagramms in die Regionen verschiedener Facettierung für einen $\Sigma 5$ Bikristall [Lee03].

Aus dieser Feststellung heraus ist nun die Frage zu klären, welchen Einfluss der Verlust von möglichen Facetten an den Korngrenzen auf die Vergrößerungsgeschwindigkeit der Mikrostruktur haben kann. Für einen Kristall ohne Anisotropie der Korngrenzenergie muss an den Tripellinien Youngs Gesetz erfüllt werden. Dies ist jedoch unter Beachtung der Raumerfüllung mit regulären Polyedern nicht möglich [Rah03]. Bei einer zusätzlichen Anisotropie der Grenzflächenenergie muss gleichzeitig die Grenzfläche so ausgerichtet werden, dass diese eine erlaubte Fläche in der Wulffkonstruktion für diese Missorientierung einnimmt. Eine Beschreibung der Wulff'schen Konstruktion für anisotrope Grenzflächen wird von Blendell [Ble99] gegeben.

In einer Mikrostruktur mit starker Anisotropie der Korngrenzenergie müssen also zur Minimierung der Gesamtenergie des Systems während des Kornwachstums zwei teilweise konkurrierende Bedingungen erfüllt werden. Angenommen an einer Tripellinie stoßen die Grenzenflächen so zusammen, dass Youngs Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist. Bewegt sich diese Tripellinie unter Beibehaltung der Winkel so ändern sich die Oberflächennormalen der angrenzenden Körner, es

können also nicht in beiden Fällen die Zwangsbedingungen der Grenzflächenenergie erfüllt werden (Abbildung 55). Es ist aber nicht sofort erkennbar ob diese Eigenschaft zu einer Beschleunigung oder Verzögerung des Kornwachstums führt. Beides ist möglich, je nachdem welcher Effekt überwiegt. Sollte der Energiegewinn durch die Reduktion der Gesamtfläche der Grenzbereiche bei einer Bewegung der Tripellinie durch die Änderung der Grenzflächenenergie der angrenzenden Korngrenzen überkompensiert werden, wird die Bewegung verzögert. In einer dreidimensionalen Mikrostruktur ist der Fall in dem an der Gesamtheit der Korngrenzen alle Gleichgewichtsbedingungen annähernd erfüllt sind unmöglich, da an jeder Korngrenze um ein Korn herum andere Gleichgewichtsbedingungen gelten. Die Tripellinien würden dann durch die Anisotropie in ihrer Bewegung angetrieben, da keine niederenergetische Konfiguration geschaffen werden kann.

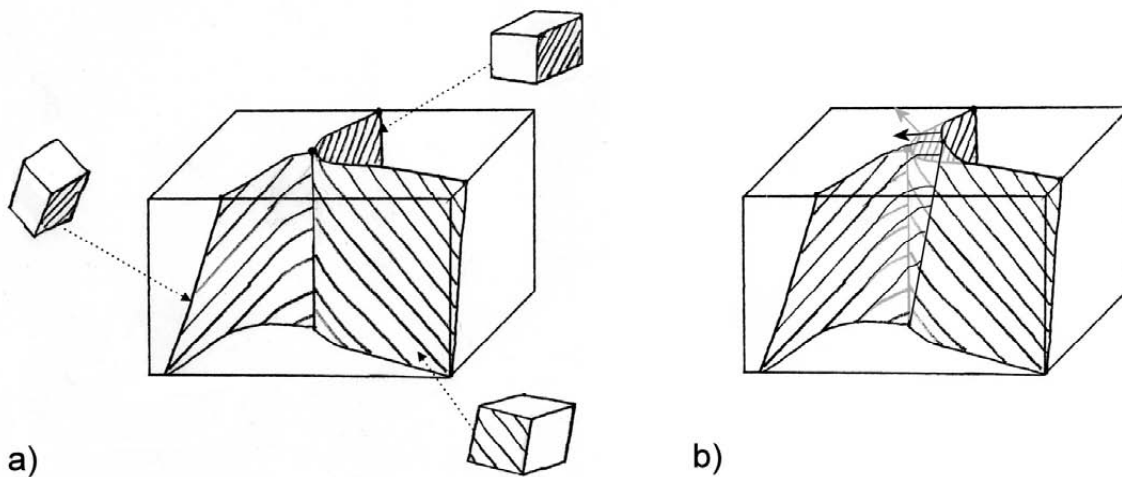


Abbildung 55: a) Skizze einer Tripellinie in 3D. Abseits der Linie liegen die Korngrenzen parallel zu einer (100)-Ebene der klein skizzierten kubischen Symetrien. b) Veränderung der Grenzflächennormalen durch Wanderung der Tripellinie (Skizziert für eine der Korngrenzen).

Zur weiteren Betrachtung werden die experimentellen Befunde herangezogen. In den Proben mit $\text{Sr/Ti}=0.996$ sind im Hochtemperaturbereich fast 70% der Korngrenzen eines Korns bei einer erlaubten Abweichung von 5% parallel zur (100)-Ebene orientiert, 45% exakt ohne Abweichung ausgerichtet, d.h. eine Korngrenze die diese Ebene enthält besitzt eine deutlich geringere Energie als eine beliebige Korngrenze, die keine kristallographische Vorzugsrichtung besitzt. Da keine weitere Fläche eine derartige Häufigkeit besitzt, ist für diesen Fall davon auszugehen, dass in der Wulffkonstruktionen für die verschiedenen Missorientierungen nur diese Flächen bevorzugt ist und damit die Anzahl der bevorzugten Flächen nicht größer sein kann als in den unteren Temperaturbereichen. Dadurch, dass an einer Tripellinie die Bedingung nicht erfüllt werden kann, dass die Ebenen zu einem der Kristalle ausgerichtet sind, sind die Korngrenzen in diesem Bereich gekrümmt. Betrachtet man weiterhin den

zuvor beschriebenen Bikristall, so fällt auf, dass dieser mit der Erhöhung der Temperatur ebenso Facetten verliert. Dieser Kristall steht aber genauso unter einer Zwangsbedingung, da durch die thermisch erzeugten Gräben an den Austrittsstellen der Korngrenzen diese Eckpunkte fixiert sind. Hierdurch kann die Umwandlung von Region 2) nach Region 3) mit steigender Temperatur in Abbildung 54 auch als Verlust der symmetrischen Facette interpretiert werden, die damit energetisch ungünstiger wird als die gebogene Grenzfläche.

Aus dieser Betrachtung heraus kann festgestellt werden, dass die beobachtete Mobilität der Gesamtpopulation der Korngrenzen mit dem Verlust von Flächen in der Wulffkonstruktion für Korngrenzen abnimmt. Der Versuch, diese Information lokal an einer Tripellinie zu interpretieren, liefert den Befund, dass im Bereich niedriger Temperatur, in dem mehr verschieden orientierte Facetten möglich sind, eine zusätzliche Triebkraft zur Verfügung stehen muss bzw. die Kraft geringer sein muss die benötigt wird, um eine Tripellinie fortzubewegen.

Die im Temperaturwechselversuch festgestellte Reversibilität der Änderung der Wachstumskinetik wäre in einer solchen Konfiguration möglich. Der tatsächliche Einfluss der Facettierung auf die Mikrostrukturentwicklung kann aus den vorliegenden Daten nicht abgelesen werden. Eine analytische Lösung ist aufgrund der Randbedingungen wie Topologie und Missorientierungen nicht möglich. Als mögliche Eingangsgrößen für Simulationen wäre es denkbar, mittels fokussierter Ionenstrahlen die Wulffformen eingeschlossener Poren in der Keramik bei verschiedenen Temperaturen festzustellen und diese mit Poren an Korngrenzen zu vergleichen. Dieses Experiment sollte zumindest Anhaltswerte für die relativen Größen der Ober- und Grenzflächenenergien liefern.

5.3 Siliziumdotierung im Dilatometerversuch

Abschließend soll hier noch kurz der Einfluss von SiO_2 auf die Verdichtung und Mikrostrukturentwicklung diskutiert werden. Die Dilatometerkurven der dotierten Proben (Abbildung 40) zeigen alle ein Verhalten, das im Vergleich mit den undotierten Proben sehr nahe an den Kurven der titanreichen Proben liegt, obwohl das Verhältnis $\text{Sr}/\text{Ti}=1.002$ als Ausgangsbasis verwendet wurde. Das in der Schrumpfrate bei strontiumreichen Materialien vorgefundene Maximum im Bereich von 1150°C ist nicht mehr aufzufinden. Dieses Ergebnis passt mit der Beobachtung von Peng [Pen90] zusammen, dass Si^{4+} -Ionen die Titanplätze im Gitter besetzen und somit das A/B-Verhältnis hin zu titanreichen Zusammensetzungen verschieben. Weiterhin liefert die Betrachtung der Schrumpfraten (Abbildung 41), dass im Bereich ab 1200°C ein weiterer Beitrag zur Schrumpfung existiert, der mit

steigendem Siliziumdioxidgehalt ansteigt und sein Maximum bei ca. 1300°C besitzt. In Abbildung 56 ist die Kurve für 2% SiO₂ als Überlagerung zweier einzelner Kurven dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass der Beitrag zur Verdichtung bei höherer Temperatur weiterhin über die Defektchemie zu erklären ist, die Maximalrate aber zurückgeht, da die Verdichtung im Bereich niedriger Temperatur bereits weiter fortgeschritten ist. Der Vergleich der aus den Versuchen resultierenden Mikrostruktur zeigt, dass durch die Zugabe von SiO₂ das Kornwachstum stark erhöht wird. Bei geringen Konzentrationen ist eine abnormale Mikrostrukturentwicklung (Abbildung 42) zu beobachten, bei 1% und 2% Dotierungsgehalt ist das Wachstum deutlich beschleunigt, wodurch eine größere Anzahl Poren in den Körnern eingeschlossen wird. Bei der höchsten untersuchten Konzentration von 2% SiO₂ sind bereits Ansammlungen einer Sekundärphase in den REM-Aufnahmen auffindbar.

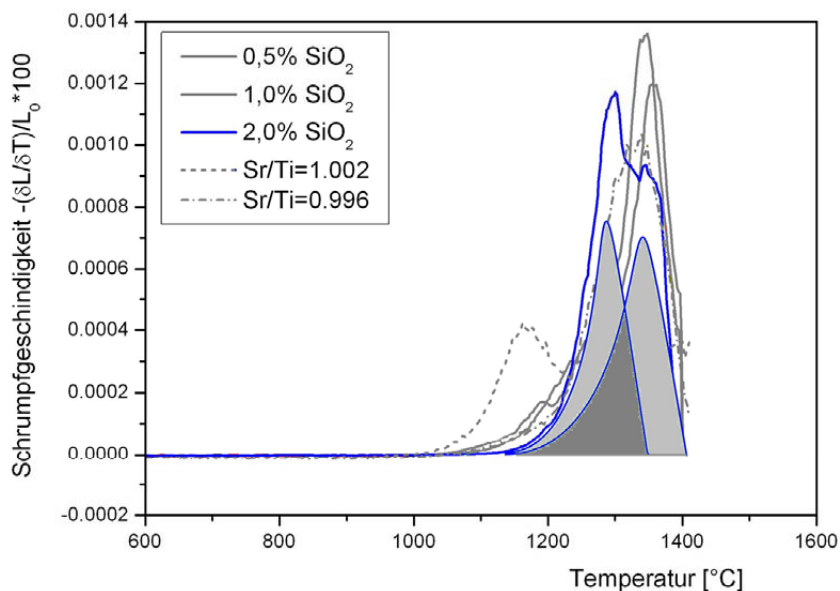


Abbildung 56: Zusammensetzung der Schrumpfungsrates aus zwei Intensitätsmaxima für SrTiO₃ mit 2% SiO₂.

In diesem Fall wird die Verdichtung bei niedrigerer Temperatur durch eine Flüssigphase unterstützt. Die vollständige Verdichtung des Materials wird durch eingeschlossene Poren verhindert. Die Phasendiagramme der Randsysteme des quasiternären Systems SrO-TiO₂-SiO₂, SiO₂-SrO [Fie72], SiO₂-TiO₂ [DeV54] und SrO-TiO₂, zeigen Flüssigphasen bei 1358°C, 1550°C und 1440°C. Die Bildung einer Flüssigphase im Temperaturbereich über 1200°C erscheint daher im Rahmen des Möglichen zu liegen. Der Vergleich der Mikrostruktur zwischen undotierten und SiO₂-dotierten Proben zeigt zudem auf, dass die Effekte, die durch eine Flüssigphase erzeugt werden, das Kornwachstum um Größenordnungen nach oben verändern kann.

Ein Einfluss von SiO_2 als Verunreinigung auf die Kornwachstumsversuche in undotiertem Material (Kapitel 4.2) kann aus der Gesamtbetrachtung heraus ausgeschlossen werden.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten der Korngrenzen in Strontiumtitanat über eine Betrachtung des Kornwachstums untersucht. Um den Einfluss der Defektchemie abzuschätzen, wurde diese in Relation zur Verdichtung in dilatometrischen Experimenten gesetzt. In diesen Versuchen wurde ein signifikanter Unterschied im Schrumpfungsverhalten zwischen titanreichen und strontiumreichen Proben festgestellt. Dieser Unterschied wurde mit Hilfe defektchemischer Daten aus der Literatur erklärt.

Die Kornwachstumsexperimente zeigten, dass im Temperaturbereich bis 1400°C kein Unterschied zwischen den strontium- und titanreichen Materialien besteht. Oberhalb dieser Temperatur wurde abnormales Kornwachstum in den Proben mit einem Sr/Ti-Verhältnis < 1.005 beobachtet. Dieser Wechsel im Kornwachstumsverhalten, der leicht zur strontiumreichen Seite verschoben ist, findet bei einem anderen Sr/Ti-Verhältnis statt als der Wechsel im Verdichtungsverhalten, welchen die Dilatometerexperimente zeigten. Aus der Kombination dieser beiden Versuchstypen - Dilatometerexperimente und Kornwachstumsexperimente - wird deutlich, dass die Korngrenzen gesondert betrachtet werden müssen. Sie stellen zusätzliche Freiheitsgrade dar, die nicht in normalen Phasendiagrammen enthalten sind.

An abnormal und normal gewachsenen Mikrostrukturen wurde die lokal an der Korngrenze vorliegende Stöchiometrie im TEM bestimmt. Es zeigte sich, dass eine Betrachtung von Korngrenzen, deren Orientierung keiner kristallographischen Ebene einer der angrenzenden Körner zugeordnet ist, zu einer Korrelation zwischen der Stöchiometrie der Korngrenzen und dem Wachstumsverhalten führt. Es konnte gezeigt werden, dass titanreiche Grenzflächen das Kornwachstum verlangsamen. Diese Korrelation besteht nicht für die Korngrenzen, die parallel zur (100)-Ebene eines der angrenzenden Körner ausgerichtet sind. Diese sind mit Abstand am häufigsten anzutreffen. Die Rolle dieser beiden Grenzflächentypen beim Kornwachstum wurde diskutiert und anhand der Mikrostruktur abnormaler Körner erklärt. Der Wachstumsprozess wird demzufolge von den Bereichen in der Nähe der Tripellinien bestimmt, die sich nicht frei ausrichten können und somit in energetisch weniger günstigen Konfigurationen vorliegen als die ausgerichteten Korngrenzen.

Anhand der Nukleation abnormaler Körner wurde gezeigt, dass die Nukleationsbarrierentheorie für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien keine Gültigkeit besitzt. Weiterhin wurde das Verhalten von BaTiO_3 mit dem von SrTiO_3 verglichen. Die Entstehung abnormaler Körner in BaTiO_3 kann mit den Interpretationen der für SrTiO_3 gemachten Beobachtungen ebenso beschrieben

werden. Die Ergebnisse sind, in dem in dieser Arbeit begrenzten experimentellen Rahmen für BaTiO₃, auf dieses übertragbar.

Im Temperaturbereich von 1200°C bis 1600°C, in dem das Kornwachstum untersucht wurde, treten in der Vergrößerungskinetik zwei Unstetigkeiten auf. An beiden Punkten geht die Mobilität der Korngrenzen mit steigender Temperatur zurück, das Wachstum bei 1300°C ist sogar schneller als das bei 1425°C. Das Auftreten dieses Phänomens wird durch die Abhängigkeit der Vergrößerungsgeschwindigkeit von der Anisotropie der Grenzflächenenergie in Strontiumtitanat erklärt. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen dieser Arbeit und dem aus der Literatur bekannten Verschwinden von Facetten in einem Bikristall. Mit diesen Experimenten wurde zum ersten Mal gezeigt, dass die Kornwachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnehmen kann.

Durch die gezielte Zugabe von SiO₂ wurde gezeigt, dass im Temperaturbereich unterhalb von 1300°C das Kornwachstums- und Verdichtungsverhalten bereits deutlich durch eine Flüssigphase verändert wird. Zudem konnte über diese Experimente der Einfluss einer derartigen Verunreinigung auf die Kornwachstumsversuche ausgeschlossen werden. Weiterhin zeigte sich, dass das Kornwachstum durch Zugabe einer Niobdotierung um Größenordnungen beschleunigt werden kann.

7 Literatur

- [Akh95] Akhtar, M. J.; Akhtar, Z.; Jackson, R. A. & Catlow, C. R. A. (1995), 'Computer Simulation Studies of Strontium Titanate', *Journal Of The American Ceramic Society* **78**(2), 421 -428.
- [Bal82] Balachandran, U. & Eror, E. (1982), 'On the defect structure of strontium titanate with excess SrO', *Journal of Materials Science* **17**, 2133-2140.
- [Bae98] Bae, C.; Park, J.; Kim, Y. & Jeon, H. (1998), 'Abnormal Grain Growth of Niobium-Doped Strontium Titanate Ceramics', *Journal of the American Ceramic Society* **81**(11), 3005-3009.
- [Bäu08] Bäurer, M.; Zagonel, L. F.; Barrett, N. & Hoffmann, M. J. (2008), 'Changes in macroscopic behaviour through segregation in niobium doped strontium titanate', *Journal of Physics: Conference Series* **94**, 012015 (6pp).
- [Bis05] Bishop, C. M.; Cannon, R. M. & Carter, W. C. (2005), 'A diffuse interface model of interfaces: Grain boundaries in silicon nitride', *Acta Materialia* **53**(18), 4755-4764.
- [Ble99] Blendell, J. E.; Carter, W. C. & Handwerker C. A. (1999), 'Faceting and Wetting Transitions of Anisotropic Interfaces and Grain Boundaries', *Journal of the American Ceramic Society* **82**(7), 1889-1900.
- [Bru38] Brunauer, S.; Emmet, P. & Teller, E. (1938), 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layers', *Contribution from the Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University*, 309-319.
- [Bur52] Burke, J. E. & Turnbull, D. (1952), 'Recrystallization and Grain Growth', *Progress in Metal Physics* **3**, 220-292.
- [Cah62] Cahn, J. W. (1962), 'The impurity-drag effect in grain boundary motion', *Acta metallurgica* **10**, 789-798.
- [Cah77] Cahn, J. W. (1977), 'Critical point wetting', *The Journal of Chemical Physics* **66**(8), 3667-3672.
- [Cha81] Chan, N.; Sharma, R. & D.M.Smyth (1981), 'Nonstoichiometry in SrTiO₃', *Japan Electrochemical Society* **128**(8), 1762-1769.
- [Chi90] Chiang, Y. & Takagi, T. (1990), 'Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge', *Journal of the American Ceramic Society* **73**(11), 3278-3285.
- [Chu00] Chung, S. & Kang, S. L. (2000), 'Effect of Dislocations on Grain Growth in

- Strontium Titanate', *Journal of the American Ceramic Society* **83**(11), 2828-2832.
- [Chu02/1] Chung, S.; Yoon, D. Y. & Kang, S. L. (2002), 'Effects of donor concentration and oxygen partial pressure on interface morphology and grain growth behavior in SrTiO₃', *Acta Materialia* **50**, 3361-3371.
- [Chu02/2] Chung, S. & Kang, S. L. (2002), 'Effect of Sintering Atmosphere on Grain Boundary Segregation and Grain Growth in Niobium-Doped SrTiO₃', *Journal of the American Ceramic Society* **85**(11), 2805-2810.
- [Chu03] Chung, S. & Kang, S. L. (2003), 'Intergranular amorphous films and dislocations-promoted grain growth in SrTiO₃', *Acta Materialia* **51**, 2345-2354.
- [Cla93] Clarke, D. R. (1987), 'On The Equilibrium Thickness Of Intergranular Glass Phases In Ceramic Materials', *Journal Of The American Ceramic Society* **70**(1), 15-22.
- [Cla87] Clarke, D. R.; Shaw, T. M.; Philipse, A. P. & Horn, R. G. (1993), 'Possible Electrical Double-Layer Contribution To The Equilibrium Thickness Of Intergranular Glass-Films In Polycrystalline Ceramics', *Journal Of The American Ceramic Society* **76**(5), 1201-1204.
- [Cli75] Cliff, G. & Lorimer, G.W. (1975), 'The quantitative analysis of thin specimens', *Journal of Microscopy* **103**, 203–207.
- [Den97] Denk, I.; J.Claus & Maier, J. (1997), 'Electrochemical Investigations of SrTiO₃ Boundaries', *Journal of the Elektrochemical Society* **144**(10), 3526-3536.
- [Des90] Desu, S. B. & Payne, D. A. (1990), 'Interfacial Segregation in Perovskites', *Journal of the American Ceramic Society* **73**(11), 3391-3421.
- [DeV54] DeVries, R. C.; Roy, R.; Osborn, E. F. (1954),), *Phase Diagrams for Ceramists* **1**, The American Ceramics Society, Columbus, Ohio, fig. No. 113.
- [Dil06] Dillon, S. J. & Harmer, M. P. (2006), 'Intrinsic Grain Boundary Mobility in Alumina', *Journal of the American Ceramic Society* **89**(12), 3885-3887.
- [Dil07/1] Dillon, S. J. & Harmer, M. P. (2007), 'Direct Observation of Multilayer Adsorption on Alumina Grain Boundaries', *Journal of the American Ceramic Society* **90**(3), 996-998.

-
- [Dil07/2] Dillon, S. J.; Tang, M.; Carter, W. C. & Harmer, M. P. (2007), 'Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science', *Acta Materialia* **55**, 6208-6218.
- [Dry57] Drys, M.; Trzebiatowski, W. (1957), *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramics Society, Columbus, Ohio, pp. 119.
- [Ern01] Ernst, F.; Mulvihill, M. L.; Kienzle, O. & Rühle, M. (2001), 'Preferred Grain Orientation Relationships in Sintered Perovskite Ceramics', *Journal Of The American Ceramic Society* **84**, 1885-1890.
- [Ero82] Eror, N. G. & Balachandran, U. (1982), 'Electrical conductivity in strontium titanate with nonideal cationic ratio', *Journal of Solid State Chemistry* **42(3)**, 227-241.
- [Fan03] Fang, P. & Gu, H. (2003), 'Dopant Distribution in Microstructure of Nb₂O₅-Doped SrTiO₃ Ceramics', *Key Engineering Materials* **247**, 323-326.
- [Fie72] Fields, J. M.; Dear P. S.; Brown, J. J. (1972), *Phase Diagrams for Ceramists* **4**, The American Ceramics Society, Columbus, Ohio, fig. No. 5180.
- [Fuj85] Fujimoto, M. & Kingery, W. D. (1985), 'Microstructures of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties', *Journal of The American Ceramic Society* **68(4)**, 169-173.
- [Fur96] Furukawa, Y.; Sakurai, O.; Shinozaki, K. & Mizutani, N. (1996), 'Effect of wettability of grains by a liquid phase on grain growth behavior of La-doped SrTiO₃ ceramics', *Journal of the Ceramic Society of Japan* **104**, 900-903.
- [Göm04] Gömann, K.; Borchardt, G.; Gunhold, A.; Maus-Friedrichs, W. & Baumann, H. (2004), 'Ti diffusion in La-doped SrTiO₃ single crystals', *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 3639 - 3644.
- [Göm05] Gömann, K.; Borchardt, G.; Schulz, M.; Gömann, A.; Maus-Friedrichs, W.; Lesage, B.; Käitasov, O.; Hoffmann-Eifert, S. & Schneller, T. (2005), 'Sr diffusion in undoped and La-doped SrTiO₃ single crystals under oxidizing conditions', *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 2053 - 2060.
- [Gre90] Grest, G. S.; Anderson, M. P.; Srolovitz, D. J. & Rollett, A. D. (1990), 'Abnormal grain growth in three dimensions', *Scripta Metallurgica et Materialia* **24(4)**, 661-665.

- [Ham98] Hammer, M. & Hoffmann, M. (1998), 'Sintering Model for Mixed-Oxide-Derived Lead Zirconate Titanate Ceramics', *Journal Of The American Ceramic Society* **81**, 3277-84.
- [Hil65] Hillert, M. (1965), 'On the theory of normal and abnormal grain growth', *Acta Metallurgica* **13**(3), 227-238.
- [Hum97] Humphreys, F. J. (1997), 'A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures--I. The basic model', *Acta Materialia* **45**(10), 4231-4240.
- [Hut01] Hutt, S.; Kienzle, O.; Ernst, F. & Rühle, M. (2001), 'Processing and Structure of Grain Boundaries in Strontium Titanate', *Z.Metallkd.* **92**, 105-109.
- [Jun06] Jung, Y.; Choi, S. & Kang, S. L. (2006), 'Effect of oxygen partial pressure on grain boundary structure and grain growth behavior in BaTiO₃', *Acta Materialia* **54**, 2849-2855.
- [Kik80] Kikuchi, R. & Cahn, J. W. (1980), 'Grain-boundary melting transition in a two-dimensional lattice-gas model', *Physical Review B* **21**, 1893 - 1897.
- [Kik87] Kikuchi, R. & Cahn, J.W. (1987), 'Grain boundaries with impurities in a two dimensional lattice-gas model', *Physical Review B* **36**, 418-428.
- [Kim01] Kim, M.; Duscher, G.; Browning, N. D.; Sohlberg, K.; Pantelides, S. T. & Pennycook, S. J. (2001), 'Nonstoichiometry and the Electrical Activity of Grain Boundaries in SrTiO₃', *Physical Review letters* **86**(18), 4056-4059.
- [Lee00] Lee, B.; Chung, S. & L.Kang, S. (2000), 'Grain Boundary Faceting and abnormal Grain Growth in BaTiO₃', *Acta Materialia* **48**, 1575-1580.
- [Lee03] Lee, S. B.; Sigle, W.; Kurtz, W. & Rühle, M. (2003), 'Temperature dependence of faceting in $\Sigma 5$ (310)[001] grain boundary of SrTiO₃', *Acta Materialia* **51**, 975-981.
- [Lee07] Lee, S. B.; Lee, J.; Cho, P.; Kim, D.; Sigle, W. & Phillipp, F. (2007), 'High-Temperature Resistance Anomaly at a Strontium Titanate Grain Boundary and Its Correlation with the Grain-Boundary Faceting-Defaceting Transition', *Advanced Materials* **19**, 391-396.
- [Luo99] Luo, J.; Wang, H. & Chiang, Y. M. (1999), 'Origin of Solid-State Activated Sintering in Bi₂O₃-Doped ZnO', *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 916-920.
- [Luo00] Luo, J. & Chiang, Y. M. (2000), 'Existence and stability of nanometer-thick

-
- disordered films on oxide surfaces', *Acta Materialia* **48**(18-19), 4501-4515.
- [Luo05] Luo, J.; Chiang, Y. M. & Cannon, R. M. (2005), 'Nanometer-thick surficial films in oxides as a case of prewetting', *Langmuir* **21**(16), 7358-7365.
- [McI00] McIntyre, P. C. (2000), 'Equilibrium point defect and electronic carrier distributions near interfaces in acceptor-doped strontium titanate', *Journal Of The American Ceramic Society* **83**(5), 1129-1136.
- [Mac03] MacLaren, I.; Cannon, R. M.; Gülgün, M. A.; Voytovych, R.; Popescu-Pogrion, N.; Scheu, C.; Täffner, U. & Rühle, M. (2003), 'Abnormal Grain Growth in Alumina: Synergistic Effects of Ytria and Silica', *Journal of the American Ceramic Society* **86** (4), 650-659.
- [Mun02] Muñoz-Saldaña, J. (2002), *Untersuchung der ferroelastischen und ferroelektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat (BaTiO₃)- und Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)-Keramiken mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)*, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- [Oh05] Oh, S. H.; Kauffmann, Y.; Scheu, C.; Kaplan, W. D. & Rühle, M. (2005), 'Ordered Liquid Aluminum at the Interface with Sapphire', *Science* **310**, 661-663.
- [Pan96] Pan, X.; Gu, H.; Stemmer, S. & Rühle, M. (1996), 'Grain boundary structure and composition in strontium titanate', *Intergranular And Interphase Boundaries In Materials, Pt 1* **207-**, 421--424.
- [Pen87] Peng, C. & Chiang, Y. (1987), *Ceramic microstructures '86: role of interfaces Proceedings of the 22. University Conference on Ceramics, and the International Materials Symposium, held July 28 - 31, 1986, at the University of California, Berkeley, Berkeley, California*, Plenum Press, chapter Donor doped SrTiO₃ with cation nonstoichiometry, pp. 555-568.
- [Pen90] Peng, C. & Chiang, Y. (1990), 'Grain growth in donor-doped SrTiO₃', *Journal of Materials Research* **5**(6), 1237-1245.
- [Rah03] Rahaman, M. N. (2003), *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Decker, New York, Basel.
- [Rec01] Recnik, A.; Ceh, M. & Kolar, D. (2001), 'Polytype induced exaggerated grain growth in ceramics', *Journal Of The European Ceramic Society* **21**(10-11), 2117-2121.
- [Rod01] Rodewald, S.; Fleig, J. & Maier, J. (2001), 'Microcontact Impedance Spectroscopy at Single Grain Boundaries in Fe-Doped SrTiO₃ Polycrystals',

- Journal of the American Ceramic Society* **84**(3), 521-530.
- [Roh05] Rohrer, G. S. (2005), 'Influence of Interface Anisotropy on Grain Growth and Coarsening', *Annual Reviews*, 99-126.
- [Rud58] Ruddlesden, S. N. & Popper, P. (1958), 'The Compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its Structure', *Acta Crystallographica* **11**(1), 54-55.
- [San05] Sano, T.; Kim, C. & Rohrer, G. S. (2005), 'Shape Evolution of SrTiO_3 Crystals During Coarsening in a Titania-Rich Liquid', *Journal of the American Ceramic Society* **88**, 993-996.
- [San03] Sano, T.; Saylor, D. M. & Rohrer, G. S. (2003), 'Surface Energy Anisotropy of SrTiO_3 at 1400°C in Air', *Journal of the American Ceramic Society* **86**(11), 1933-1939.
- [San07] Sano, T. & Rohrer, G. (2007), 'Experimental Evidence for the Development of Bimodal Grain Size Distributions by the Nucleation-Limited Coarsening Mechanism', *Journal Of The American Ceramic Society* **90**, 199-204.
- [Say04/1] Saylor, D. M.; Dasher, B. E.; Pang, Y.; Miller, H. M.; Wynblatt, P.; Rollett, A. D. & Rohrer, G. S. (2004), 'Habits of Grains in Dense Polycrystalline Solids', *Journal of the American Ceramic Society* **87**(4), 724-726.
- [Say04/2] Saylor, D. M.; Dasher, B. E.; Sano, T. & Rohrer, G. S. (2004), 'Distribution of Grain Boundaries in SrTiO_3 as a Function of Five Macroscopic Parameters', *Journal of the American Ceramic Society* **87**(4), 670-676.
- [Sch84] Schmelz, H.; Thomann, H. (1984), 'Zwillingswachstum in BaTiO_3 -Keramik', *Ceramic Forum International* **61**, 199-205.
- [Sou08] De Souza, R. A. & Martin, M. (2008), 'Using O-18/O-16 exchange to probe an equilibrium space-charge layer at the surface of a crystalline oxide: method and application', *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**(17), 2356-2367.
- [Sro84] Srolovitz, D. J.; Anderson, M. P.; Sahni, P. S. & Grest, G. S. (1984), 'Computer simulation of grain growth--II. Grain size distribution, topology, and local dynamics', *Acta Metallurgica* **32**(5), 793-802.
- [Ste83] Stenton, N.; Harmer, M.P. (1984), 'Electron Microscopy Studies of a Strontium Titanate Based Boundary-Layer Material', *Advances in Ceramics* **7**, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Hrsg.: Yan, M.F.; Heuer, A.H., The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 156-64.
- [Stu01] Sturm, S.; Recnik, A. & Ceh, M. (2001), 'Nucleation and growth of planar

-
- faults in SrO-excess SrTiO₃', *Journal of the European Ceramic Society* **21**(10-11), 2141-2144.
- [Tan05] Tang, M.; Cannon, R. M. & Carter, W. C. (2006), 'Diffuse interface model for structural transitions of grain boundaries', *Physical Review B* **73**, 024102-1 024102-14.
- [Tho87] Thompson, C. V.; Frost, H. J. & Spaepen, F. (1987), 'The relative rates of secondary and normal grain growth', *Acta Metallurgica* **35**(4), 887-890.
- [Thü93] Thümmeler, F. & Oberacker, R.; Jenkins, I. & Wood, J. ed.; (1993), *An introduction to powder metallurgy*, Vol 490, Institute of Materials, London.
- [Tka05] Tkach, A.; Vilarinho, P.; Senos, A. & Kholkin, A. (2005), 'Effect of nonstoichiometry on the microstructure and dielectric properties of strontium titanate ceramics', *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 2769-2772.
- [Vol94] Vollman, M. & Waser, R. (1994), 'Grain Boundary Defect Chemistry of Acceptor-Doped Titanates: Space Charge Layer Width', *Journal of the American Ceramic Society* **77**(1), 235-243.
- [Was90] Waser, R.; Baiatu, T. & Härdtl, K. (1990), 'dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: I, Ceramics', *Journal of the American Ceramic Society* **73**(6), 1645-1653.
- [Wat06] Watanabe, M.; Ackland, D. W.; Burrows, A.; Kiely, C. J.; Williams, D. B.; Krivanek, O. L.; Dellby, N.; Murfitt, M. F. & Szilagy, Z. (2006), 'Improvements in the X-ray analytical capabilities of a scanning transmission electron microscope by spherical-aberration correction', *Microscopy And Microanalysis* **12**(6), 515-526.
- [Wey97] Weygand, D.; Bréchet, Y.; Néda, Z. (1997), 'Capillarity-driven interface dynamics: application to grain growth phenomenon', *Philosophical Magazine B* **75**(6), 937-949.
- [Wit84] Witek, S.; Smyth, D. & Pickup, H. (1984), 'Variability of the Sr/Ti Ratio in SrTiO₃', *Journal of the American Ceramic Society* **67**(5), 372-375.
- [Won01] Wong, T. K.; Kennedy, B. J.; Howard, C. J.; Hunter, B. A. & Vogt, T. (2001), 'Crystal Structures and Phase Transitions in the SrTiO₃-SrZrO₃ Solid Solution', *Journal of Solid State Chemistry* **156**(2), 255-263.
- [Zag08] Zagonel, L.F.; Barrett, N.; Renault O.; Bailly, A.; Bäurer, M.; Hoffmann, M.J.; Shih, S. & Cockayne, D. (2008), 'Orientation dependent surface

composition of in situ annealed strontium titanat', Surface and Interface Analysis.

Anhang A

Proben und Versuchsbedingungen

Sr/Ti	Zeit [h]	T[°C]	ausgewertete Körner	d [µm]
0.996	40	1100	313	1,91
0.996	96	1100	323	1,86
0.996	20	1200	252	2,06
0.996	40	1200	291	2,05
0.996	40	1250	316	2,41
0.996	4	1300	216	1,78
0.996	10	1300	144	2,67
0.996	20	1300	173	3,38
0.996	4	1350	206	2,84
0.996	10	1350	185	3,16
0.996	20	1350	150	3,90
0.996	1	1375	421	1,63
0.996	5	1375	199	2,88
0.996	2	1390	551	1,15
0.996	4	1390	351	2,86
0.996	1	1425	329	0,93
0.996	4	1425	321	0,96
0.996	20	1425	285	1,26
0.996	0,5	1460	284	1,24
0.996	1	1460	407	1,34
0.996	2	1460	181	1,51
0.996	1	1500	132	26,58
0.996	2	1500	109	32,19
0.996	4	1500	60	32,49
0.996	0,1	1500	232	1,33
0.996	0,5	1500	87	1,79
0.996	1	1500	61	1,92
0.996	0,5	1600	349	31,28
0.996	1	1600	386	34,34
1.002	4	1300	373	1,03
1.002	10	1300	237	1,62
1.002	20	1300	214	2,73
1.002	4	1350	187	2,95
1.002	10	1350	198	3,13
1.002	20	1350	157	3,72
1.002	1	1375	146	2,00
1.002	5	1375	154	3,80
1.002	1	1425	414	1,30
1.002	4	1425	280	1,37
1.002	20	1425	246	1,67
1.002	0,5	1500	200	2,92
1.002	1	1500	131	3,57
1.005	10	1300	251	2,48
1.005	20	1300	131	3,37

0 Anhang A

1.005	4	1350	533	2,04
1.005	10	1350	324	2,40
1.005	20	1350	314	2,81
1.005	1	1425	251	2,32
1.005	4	1425	233	2,50
1.005	20	1425	193	3,02
1.005	0	1400	45	1,13
1.005	5	1460	38	4,15
Temperaturwechselfersuch				
0.996	0	1350	165	1,76
0.996	1	1425	132	2,20
0.996	10	1425	129	2,25
0.996	20	1425	115	2,52
0.996	0	1425	242	1,20
0.996	1	1350	145	2,00
0.996	10	1350	138	4,12
0.996	20	1350	112	5,08
Niobdotiertes SrTiO₃				
0.994+1.2%Nb	1	1425	279	1,37
0.994+1.2%Nb	2	1425	161	1,59
0.994+1.2%Nb	4	1425	152	1,85
0.994+1.2%Nb	4	1425	34	3,09
0.994+1.2%Nb	20	1425	54	15,48

ISSN: 1436-3488

ISBN: 978-3-86644-335-8

www.uvka.de