

Erschließung neuer Funktionalitäten nanokristalliner Oxidkeramiken

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Phys. Katharina Kleinhakenkamp
geb. Bindler

Tag der mündlichen Prüfung: 11. September 2012
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr. rer.nat. Oliver Kraft

Danksagung

Diese Arbeit entstand in einer Zusammenarbeit des Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien - Keramik im Maschinenbau und der Robert Bosch GmbH, Abteilung Corporate Research, Advanced Research Ceramics.

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. M.J. Hoffmann für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Institut anfertigen zu dürfen und für seine Unterstützung die gesamte Dauer dieser Arbeit über. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Professor Dr. O. Kraft für die Übernahme des Korreferats.

Bei meinen Betreuern Dr. R. Satet und Dr. U. Eisele möchte ich mich auf das Herzlichste bedanken - für die Unterstützung von den ersten Experimenten hin bis zur Fertigstellung dieser Arbeit. Mein Dank gilt ebenfalls Dr. F. Lindner diese Arbeit in ihrer Abteilung durchführen zu können.

Vielen Dank meinem Diplomanden S. Abel sowie meinen Praktikanten S. Boulineau, C. Heitel, F. Le Goupil und N. Patil für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Den Kollegen in der Abteilung CR/ARM einen herzlichen Dank für die fachliche Hilfe in experimentellen und theoretischen Fragen sowie für die gute Arbeitsatmosphäre. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei der Analytikabteilung CR/ARA für die durchgeführten Charakterisierungen und die Hilfestellung bei der Untersuchung der nanoskaligen Werkstoffe. Mein Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für Keramik im Maschinenbau, für die zahlreichen unterstützenden Experimente sowie die hilfreichen Diskussionen.

Ein besonderer Dank an Prof. Dr. Y.-M. Chiang sowie seinen Mitarbeitern am Department of Materials Science and Engineering des Massachusetts Institute of Technology. Ebenfalls bedanken möchte ich mich beim Karlsruhe House of Young Scientists, das durch seine großzügige Förderung meinen Auslandsaufenthalt am Massachusetts Institute of Technology möglich gemacht hat.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Aufgabenstellung | 2 |
| 2 | Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Zirkoniumdioxid | 3 |
| 2.1.1 | Dotierung von Zirkoniumdioxid | 3 |
| 2.1.2 | Kristallographische Phasen in Zirkoniumdioxid | 4 |
| 2.2 | Leitfähigkeit in Zirkoniumdioxid | 5 |
| 2.2.1 | Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit | 5 |
| 2.2.2 | Ionische Leitfähigkeit | 9 |
| 2.2.3 | Elektronische Leitfähigkeit | 11 |
| 2.2.4 | Protonische Leitfähigkeit | 13 |
| 2.3 | Grenzflächeneffekte | 15 |
| 2.3.1 | Korngrenzen und Raumladungszonen | 15 |
| 2.3.2 | Elektrostatistische Beschreibung und elektrische Eigenschaften der Raumladungszone | 16 |
| 2.3.3 | Effekte der Nanoskaligkeit | 17 |
| 3 | Methoden | 21 |
| 3.1 | Präparation der Proben | 21 |
| 3.1.1 | Knetprozess | 21 |
| 3.1.2 | Elektrophoretische Abscheidung | 22 |
| 3.1.3 | Entbinderung | 23 |
| 3.1.4 | Dotierung | 24 |
| 3.1.5 | Sinterung | 25 |
| 3.2 | Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen | 25 |
| 3.3 | Charakterisierung | 27 |
| 3.3.1 | Dichtebestimmung | 27 |
| 3.3.2 | Mikroskopische Charakterisierungen | 28 |
| 3.3.3 | Röntgenbeugung | 29 |
| 3.3.4 | Chemische Analyse | 30 |
| 3.3.5 | Einbau der Dotierstoffe | 30 |
| 3.3.6 | Elektrische Charakterisierung: Gleichspannungsmessungen | 31 |
| 3.3.7 | Elektrische Charakterisierung: Impedanzspektroskopie | 31 |
| 3.3.8 | Thermospannung | 39 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Ergebnisse | 41 |
| 4.1 | Materialeigenschaften | 41 |
| 4.1.1 | Bewertung der hergestellten Proben | 41 |
| 4.1.2 | Dichte und Porosität | 41 |
| 4.1.3 | Chemische Zusammensetzung | 42 |
| 4.1.4 | Einbau der Dotierstoffe | 44 |
| 4.1.5 | Mikrostruktur | 45 |
| 4.1.6 | Kristallstruktur | 51 |
| 4.2 | Bandstruktur von dotiertem Zirkoniumdioxid | 53 |
| 4.2.1 | Störstellen in tantal-, niob- und vanadiumdotiertem Zirkoniumdioxid | 53 |
| 4.2.2 | Störstellen in antimon- und molybdändotiertem Zirkoniumdioxid . . | 54 |
| 4.3 | Elektrische Leitfähigkeit bis 120 °C | 59 |
| 4.3.1 | Elektrische Gleichstromleitfähigkeit bei Raumtemperatur | 59 |
| 4.3.2 | Elektrische Wechselstromleitfähigkeit bei Temperaturen bis 120 °C . | 60 |
| 4.4 | Elektrische Leitfähigkeit in undotiertem ZrO ₂ zwischen 400 °C und 700 °C . | 62 |
| 4.5 | Elektrische Leitfähigkeit in molybdändotiertem ZrO ₂ zwischen 400 °C und 700 °C | 62 |
| 4.6 | Elektrische Leitfähigkeit in antimondotiertem ZrO ₂ zwischen 400 °C und 700 °C | 64 |
| 4.7 | Elektrische Leitfähigkeit in codotiertem ZrO ₂ zwischen 400 °C und 700 °C . | 65 |
| 4.8 | Aktivierungsenergien | 66 |
| 4.9 | Vorzeichen der Ladungsträger | 69 |
| 5 | Diskussion | 71 |
| 5.1 | Mikrostruktur | 71 |
| 5.1.1 | Korngröße und Kristallitgröße | 71 |
| 5.1.2 | Phasenzusammensetzung | 73 |
| 5.2 | Elektronische Bandleitfähigkeit in dotiertem Zirkoniumdioxid | 74 |
| 5.3 | Elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen bis 120 °C | 75 |
| 5.3.1 | Einfluss der Korngröße auf die elektrische Leitfähigkeit bis 120 °C . | 78 |
| 5.3.2 | Einfluss der Porosität auf die elektrische Leitfähigkeit bis 120 °C . . | 79 |
| 5.3.3 | Einfluss der Dotierung auf die elektrische Leitfähigkeit bis 120 °C . | 81 |
| 5.3.4 | Fazit: Elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen bis 120 °C | 83 |
| 5.4 | Elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C . . | 83 |
| 5.4.1 | Einfluss von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur auf die elektri- sche Leitfähigkeit zwischen 400 °C und 700 °C | 84 |
| 5.4.2 | Einfluss von Korngröße und Dotierung auf die elektrische Leitfähigkeit zwischen 400 °C und 700 °C | 88 |
| 5.4.3 | Elektrische Leitfähigkeit in molybdändotiertem ZrO ₂ zwischen 400 °C und 700 °C | 95 |
| 5.4.4 | Elektrische Leitfähigkeit in antimondotiertem ZrO ₂ zwischen 400 °C und 700 °C | 98 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.4.5 | Elektrische Leitfähigkeit in Antimon und Molybdän codotiertem ZrO ₂ zwischen 400 °C und 700 °C | 100 |
| 5.4.6 | Fazit: Elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C | 101 |
| 6 | Zusammenfassung | 105 |
| | Literaturverzeichnis | 107 |
| | Abbildungsverzeichnis | 115 |
| | Tabellenverzeichnis | 119 |

1 Einleitung

Nanotechnologie hat in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung für die Wirtschaft gewonnen. Ein Indikator dafür ist gestiegene Anzahl der vergebenen Patente: die vom US Patent and Trademark Office, beim Europäischen Patentamt sowie beim Japanischen Patent Office vergebenen Patente sind von einer Anzahl von 9 Patenten im Jahr 1976 auf eine Anzahl von 1838 Patenten alleine im Jahr 2006 gestiegen [1]. Nanotechnologie an sich ist allerdings nicht neu: Optische Effekte einzelner Nanopartikeln wurden bereits im Alten Rom zur Färbung von Glas verwendet. Ein Beispiel hierfür ist der Lycurgus Becher, dessen mit nanopartikulärem Gold und Silber angereichertes Glas je nach Lichteinfall aufgrund der unterschiedlichen Plasmonanregungen in unterschiedlichen Farben leuchtet [2, 3]. Heute werden nanoskalige Materialien unter anderem in der Halbleiterindustrie, bei der Katalyse und der Gassensorik eingesetzt. [4]. Häufig wird der große Anteil der Oberfläche bei nanoskaligen Materialien im Vergleich zu mikroskaligen Materialien genutzt, wie zum Beispiel bei der Verwendung von nanokristallinem Titanoxid für Kosmetika [4, 5].

Nanoskalige Materialien besitzen an Grenzflächen wie Oberflächen oder Korngrenzen und angrenzenden Raumladungszonen in einem großen Volumenanteil lokale elektrostatische Potenziale [6]. Damit sind nanoskalige Materialien nicht mehr direkt vergleichbar zu mikroskaligen Materialien. Beispielsweise versagt die Beschreibung der Phasenzusammensetzung durch Phasendiagramme, weil diese von einem vernachlässigbar geringen Anteil an Grenzflächen ausgeht. Allgemein können bei kleinen Korngrößen physikalische Effekte, die sich üblicherweise auf kurzen Größenskalen von einigen 10 nm abspielen, das Materialverhalten dominieren [5].

Zusätzlich zu den strukturellen Effekten der Nanoskaligkeit (hohe Oberfläche, kurze freie Weglängen) können durch die elektrostatischen Potenziale in Grenzflächen und grenzflächennahen Schichten die funktionalen Eigenschaften verändert werden. So ist durch gezielte Änderung der elektrischen Ladung in der einer Grenzfläche benachbarten Raumladungszone ein variabel einstellbares Materialverhalten möglich [7].

Grenzflächeneffekte in Oxiden wurden aufgrund der Bedeutung von Korngrenzen für die Materialsynthese und die Materialeigenschaften bereits vielfach untersucht. Dabei eignen sich Oxide wegen ihrer einfach umzusetzenden Synthesebedingungen sowie ihrer thermodynamischen Stabilität [8, 9]. Aufgrund der niedrigen Defektbildungsenthalpie in Oxiden wird die elektrische Leitfähigkeit häufig durch Defekte beeinflusst [9]. Die Defektkonzentrationen werden dabei durch gezielte Dotierungen oder durch das thermodynamische Gleichgewicht aus Temperatur T und Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} verändert.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Korngröße in Kombination mit dem Einfluss der Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften von nanoskaligem Zirkoniumdioxid untersucht: Durch eine aliovalente Dotierung werden zusätzliche Defekte eingebracht und erzeugt. Aufgrund der elektrostatischen Bedingungen in nanoskaligen Materialien werden sich diese in den grenzflächennahen Schichten befinden, wo sie wegen der Potenzialverteilung leicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen können. Damit führt die Dotierung bei einem hohen Anteil an Grenzflächen bzw. bei einer kleinen Korngröße zu einer geänderten elektrischen Leitfähigkeit.

1.1 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von nanokristallinem Zirkoniumdioxid unter Variation der Korngröße und der Dotierung. Dabei wird der hohe Grenzflächenanteil bei Materialien mit kleinen Korngrößen zur elektronischen Leitfähigkeit in dem üblicherweise ionisch leitenden Zirkoniumdioxid genutzt. Die Aufgabenstellung umfasst sowohl die Herstellung des geeignet dotierten nanokristallinen Zirkoniumdioxids als auch die Charakterisierung der Mikrostruktur und der elektrischen Eigenschaften. Die variablen Korngrößen ermöglichen die Analyse der Korngrößenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für die untersuchten Dotierungen.

Im folgenden Kapitel 2 werden Eigenschaften des verwendeten Materials Zirkoniumdioxid, elektronische und ionische Leitfähigkeiten sowie Besonderheiten nanokristalliner Materialien erläutert. In Abschnitt 3.1 ist die Herstellung der Proben mittels elektrophoretischer Abscheidung zuvor erstellter Suspensionen aus nanokristallinem Zirkoniumdioxid und anschließender Dotierung und Sinterung erläutert. Zur Analyse der Materialstruktur wurden Elektronenmikroskopische Methoden sowie Röntgenbeugung verwendet (Methoden in Abschnitt 3.3, Ergebnisse in Abschnitt 4.1). Bei der elektrischen Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie ermöglicht die Variation von Temperatur und Sauerstoffatmosphäre Aufschluss über das defektchemische Gleichgewicht in den verschiedenen dotierten Zirkonoxiden (Methoden in Abschnitt 3.3.7, Ergebnisse in Kapitel 4). Die Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Dotierung sowie der Korngröße unter der Berücksichtigung der Ergebnisse Dichtfunktionaltheoretischer Rechnungen erfolgt in Kapitel 5.

2 Grundlagen

2.1 Zirkoniumdioxid

Zirkonium ist ein Übergangsmetall der vierten Hauptgruppe mit der Ordnungszahl 40. Es gibt nur ein stabiles Oxid – Zirkoniumdioxid, Zr(IV)O_2 bzw. ZrO_2 [10].

Reines ZrO_2 mit seinen gebundenen Valenzelektronen hat bei Raumtemperatur keine beweglichen Ladungsträger und ist daher bei diesen Bedingungen ein Isolator mit spezifischen Widerständen ρ von $10^{13} \Omega\text{cm}$ bis $10^{14} \Omega\text{cm}$ [11]. Erst durch thermische Energie werden intrinsische Defekte frei [11]. Bei Temperaturen von 1000°C zeigt reines ZrO_2 mit Widerständen zwischen $10^7 \Omega\text{cm}$ und $10^8 \Omega\text{cm}$ einen ähnlichen Wert wie schlecht leitfähige Halbleiter bei Raumtemperatur [11].

2.1.1 Dotierung von Zirkoniumdioxid

Durch den Einbau von Fremdatomen anderer Valenz als das zu ersetzende Atom, sogenannten Dotierungen, in das Kristallgitter wird in Materialien wie Halbleitern die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst [12]. Dabei sind je nach Anzahl der Valenzelektronen des Dotierungselementes im Vergleich zu den Atomen des Kristallgitters zwei Fälle zu unterscheiden [12]:

- Donatordotierung: Das Dotierelement besitzt mehr Valenzelektronen als das Element des Wirtskristalls, so dass überschüssige Valenzelektronen durch geringen Energieaufwand vom Ionenrumpf getrennt werden und zur elektrischen Leitung beitragen können.
- Akzeptordotierung: Das Dotierelement besitzt weniger Valenzelektronen als das Element des Wirtskristalls. Dafür bietet es Elektronen im Kristall ein tieferliegendes Niveau. Beim Auffüllen der Elektronenschale des Dotierelementes entstehen im Kristall elektronische Löcher, die zur elektronischen Löcherleitung beitragen können.

In Halbleitern wie Silizium und Germanium bewirkt bereits eine Dotierung von 1 ppm eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um einen Faktor 100 [12]. Für ZrO_2 liegen Dotierungswerte üblicherweise im Bereich von 3 mol% bis 10 mol% [13], seltener bei bis zu 20 mol% [14].

Zu Darstellung wird im Folgenden die Notation nach Kröger und Vink mit folgenden Konventionen verwendet [15]:

| Name | Symbol | Ordnungszahl | Oxide |
|----------|--------|--------------|---|
| Vanadium | V | 23 | VO, V ₂ O ₃ , VO ₂ , V ₂ O ₅ |
| Niob | Nb | 41 | NbO, NbO ₂ , Nb ₂ O ₅ |
| Molybdän | Mo | 42 | MoO ₂ , MoO ₃ |
| Antimon | Sb | 51 | Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₅ |
| Tantal | Ta | 73 | TaO, TaO ₂ , Ta ₂ O ₅ |

Tabelle 2.1: Verwendete Dotierstoffe und mögliche Oxide, nach [10]

- Das zentrale Element zeigt die Art der Defekte an. Es wird entweder durch das Atomsymbol oder im Falle von Fehlstellen durch ein „V“ für „vacancy“ angezeigt.
- Der tiefgestellte Index zeigt die Position im Gitter: ein Defekt wie ein Ion oder eine Leerstelle kann sich entweder auf einem regulären Gitterplatz (bezeichnet mit dem entsprechenden Atomsymbol) oder interstitiell (bezeichnet mit dem Index I) befinden.
- Die Ladung im Vergleich zum perfekten Kristall wird im Fall effektiv positiver Ladung durch einen hochgestellten Punkt, im Fall negativer Ladung durch einen hochgestellten Strich symbolisiert. Eine Ladungsdifferenz größer als eine Elementarladung wird durch mehrfache Darstellung des Symbols wiedergegeben.
- Elektronen werden in der Notation mit e['], elektronische Löcher mit h['] bezeichnet.

In dieser Notation wird beispielsweise eine zweifach positiv geladene Sauerstofffehlstelle mit V_O^{''} bezeichnet. Der Einbau eines dreiwertigen Yttrium-Ions auf einem Zirkoniumplatz wird mit Y_{Zr}['] gekennzeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Eigenschaften von ZrO₂ durch Dotierung mit aliovalenten Elementen verändert. Dazu wurden Dotierstoffe ausgewählt, die eine Donatordotierung erwarten lassen.

Die verwendeten Dotierungselemente Niob, Tantal, Vanadium sowie Antimon und Molybdän sind mit ihren Oxiden in Tabelle 2.1 aufgelistet. Von diesen Elementen ist bekannt, dass sie ein Oxid bilden, bei dem das Metallion eine geänderte Valenz im Vergleich zum Zirkoniumion im Gitter aufweist. Bei einer Donatordotierung mit diesen Elementen kann daher ein zusätzliches Elektron zur elektrischen Leitung zur Verfügung gestellt werden - im Fall des sechswertigen MoO₃ sogar möglicherweise zwei zusätzliche Elektronen.

2.1.2 Kristallographische Phasen in Zirkoniumdioxid

Abhängig von der Temperatur treten in ZrO₂ drei verschiedene kristallographische Modifikationen, sogenannte Phasen, auf [16]:

- kubische Phase (γ -ZrO₂) bei Temperaturen unterhalb von 2680 °C

- tetragonale Phase (β -ZrO₂) bei Temperaturen unterhalb von 2370 °C
- monokline Phase (α -ZrO₂) beim Abkühlen unter 950 °C, beim Aufheizen über 1150 °C, daher unter Normalbedingungen in undotiertem ZrO₂ stabil

Eine Stabilisierung der tetragonalen Phase in ZrO₂ bereits bei Temperaturen unterhalb von 2370 °C kann sowohl durch eine Dotierung als auch durch eine Verminderung der Korngröße erzielt werden [16, 17, 18]. So kann tetragonales ZrO₂ bei niedrigen Temperaturen durch Korngrößen zwischen 10 nm und 40 nm stabilisiert werden, wobei die zur Stabilisierung notwendige Korngröße abhängig von der Prozessierung ist [18]. Aufgrund der Nanoskaligkeit verändert sich wegen der großen Oberflächenenthalpie das thermodynamische Gleichgewicht, so dass die Transformationstemperatur zwischen monokliner und tetragonaler Phase um mehrere 100 °C reduziert wird [17, 19].

Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Dotierelement Antimon ist eine Stabilisierung der tetragonalen Phase in ZrO₂ bekannt [20, 21, 22]. Jedoch wird diese Stabilisierung durch eine Akzeptordotierung mit dem dreiwertigen Antimonoxid Sb₂O₃, und nicht durch eine Donatordotierung mit dem fünfwertigen Sb₂O₅ erreicht [20, 21, 22].

2.2 Leitfähigkeit in Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid gehört zu den ionischen Kristallen. Eine Bindung im Kristall entsteht durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den positiv und negativ geladenen Ionenrümpfen, wobei das Pauli-Prinzip eine Überlappung der Elektronenhüllen verhindert [23]. In ionischen Kristallen sind die Elektronen stark an die Ionenrümpfe gebunden und nicht wie in Metallen frei beweglich [23]. Daher sind ionische Kristalle überwiegend schlechte elektrische Leiter im Sinne einer elektronischen Bandleitfähigkeit [23]. Die elektrische Leitfähigkeit durch thermisch aktivierte Defekte (Ionen, Fehlstellen, Defektelektronen) ist hingegen möglich [23].

2.2.1 Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur Beschreibung der drei Mechanismen der elektrischen Leitfähigkeit (elektronische Bandleitfähigkeit, ionische Leitfähigkeit, Polaron- oder Hoppingleitfähigkeit) werden im Folgenden das Konzept der Defektchemie sowie das Bändermodell verwendet.

2.2.1.1 Defektchemie

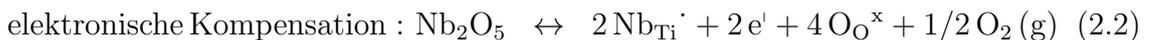
Zur Beschreibung von ionischen Kristallen eignet sich das Konzept der Defektchemie mit folgenden Annahmen [15, 24, 25]:

1. Massenerhaltung: Die Gesamtmasse eines Kristalls entspricht der Gesamtmasse der Konstituenten, Atome werden weder erzeugt noch vernichtet.
2. Ladungserhaltung: Geladene Defekte entstehen unter Erhaltung der Ladungsneutralität über den gesamten Kristall.
3. Strukturhaltung: Die Stöchiometrie des Kristalles und damit das Verhältnis von Kationenplätzen zu Anionenplätzen bleibt erhalten.
4. Erhaltung der elektronischen Zustände: Die elektronischen Zustände einer Verbindung ergeben sich durch die elektronischen Zustände der Einzelkomponenten.
5. Massenwirkungsgesetz: Die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion wird durch die Stoffmengenkonzentrationen bestimmt.

Weiterhin gilt [24]:

1. Defekte treten entweder auf Anionenplätzen, Kationenplätzen oder interstitiell auf.
2. Die Konzentration der Defekte hängt von Parametern wie Dotierungskonzentration, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ab.
3. Ionische und elektronische Defekte können entweder aufgrund einer elektrostatischen Wechselwirkung miteinander gekoppelt oder dissoziiert auftreten, abhängig von der Temperatur.

Bei einer Dotierung kann die elektrische Ladung sowohl ionisch als auch elektronisch kompensiert werden. Ein Beispiel ist die Dotierung von Titanoxid TiO_2 mit fünfwertigem Nioboxid Nb_2O_5 [26]:



Die elektrische Leitfähigkeit σ hängt aufgrund der Anzahl möglicher Ladungsträger von der Konzentration der Defekte ab [15]. Diese wird bei Oxidkeramiken durch den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} beeinflusst. Bei niedrigem äußerem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} (reduzierende Bedingungen) kann Sauerstoff unter Erzeugung von Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ aus dem Kristallgitter ausgebaut werden, wobei die Ladung durch Elektronen e^{\cdot} kompensiert wird [15, 27]:



Bei hohem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} (oxidierende Bedingungen) wird der atmosphärische Sauerstoff in das Kristallgitter eingebaut und füllt vorhandene Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ auf, wodurch elektronische Löcher h^{\cdot} zur Ladungskompensation entstehen [15, 27]:



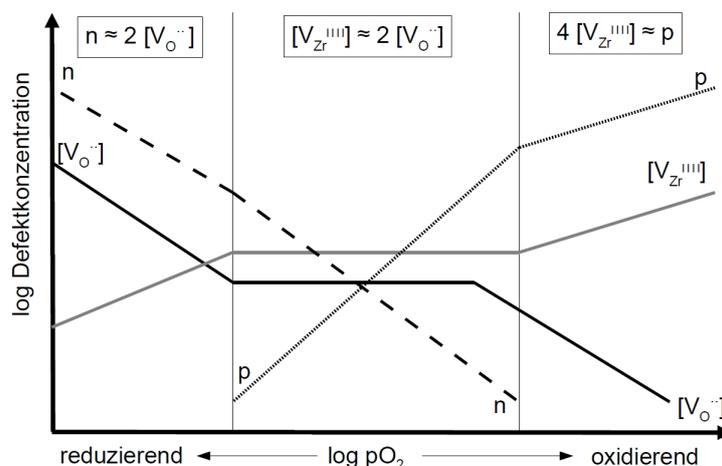


Abbildung 2.1: Schematisches Brouwer-Diagramm für undotiertes ZrO_2 nach [15]

Aus Gl. 2.3 und Gl. 2.4 ergibt sich im Massenwirkungsgesetz für die Konzentrationen von Elektronen n und Löchern p in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ bei niedrigem $p\text{O}_2$ (reduzierende Atmosphäre, Gl. 2.5) bzw. bei hohem $p\text{O}_2$ (oxidierende Atmosphäre, Gl. 2.6) [15, 27]:

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \propto p(\text{O}_2)^{-1/2} \quad (2.5)$$

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{-1} \cdot p^2 \propto p(\text{O}_2)^{1/2} \quad (2.6)$$

Die Abhängigkeit der Defektkonzentrationen vom Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ ist in Abbildung 2.1 in Form eines Brouwer-Diagramms schematisch dargestellt.

Für undotiertes ZrO_2 ergeben sich unter der Annahme, dass die Zirkoniumfehlstellenkonzentration $[\text{V}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet\bullet}]$ die Sauerstofffehlstellenkonzentration $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ festlegt ($[\text{V}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet\bullet}] = 2 [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$), folgende Abhängigkeiten der Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck (Abb. 2.1, [25]):

- oxidierende Atmosphäre: Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken $p\text{O}_2$ werden die Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ aufgefüllt. Für die Anzahl der elektronischen Löcher p ergibt sich abhängig vom $p\text{O}_2$:

$$p \propto [\text{V}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet\bullet}]^{1/2} \cdot p(\text{O}_2)^{1/4} \quad (2.7)$$

- reduzierende Atmosphäre: Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ gilt für die Zahl der Ladungsträger n :

$$n \propto [\text{V}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet\bullet}]^{-1/2} \cdot p(\text{O}_2)^{-1/4} \quad (2.8)$$

- stark reduzierende Atmosphäre: Bei sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ wird die Ladungsträgerkonzentration alleine durch die Ladungskompensation der Sauerstofffehlstellen mit Elektronen bestimmt:

$$n \propto p(\text{O}_2)^{-1/6} \quad (2.9)$$

2.2.1.2 Bändermodell

Das Bändermodell beschreibt die elektronische Struktur eines Festkörpers. Bei der Überlappung der Elektronenorbitale einzelner Atome besetzen die Elektronen nach dem Pauli-Prinzip unterschiedliche Energiezustände [23, 15]. Durch die hohe Anzahl der elektronischen Zustände der Atome in einem Kristall bilden sich Energiebänder als Überlagerung der Zustände aus.

Bei Nichtmetallen kommt es aufgrund der energetisch günstigeren Bindungsverhältnisse der Hybridisierung zu einer Energielücke E_g zwischen dem obersten gefüllten Energieband (Valenzband) und dem untersten ungefüllten Energieband (Leitungsband) [15]. Im Gegensatz zu Metallen tragen elektronische Ladungsträger am Temperaturnullpunkt $T = 0\text{K}$ aufgrund der zu überwindenden Bandlücke nicht zur Leitfähigkeit bei [15]. Durch thermische Energie können Elektronen e^- (im Leitungsband) und Löcher h^+ (im Valenzband) angeregt werden [15].

Die Anzahl $n(E)$ der besetzten elektronischen Zustände der Energie E bei einer Gesamtzustandszahl $N(E)$ ist durch die Fermifunktion $f(E)$ gegeben [15, 23]:

$$n(E) = f(E) \cdot N(E) \quad (2.10)$$

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2.11)$$

Dabei ist in Gleichung 2.11 E_F die Fermienergie bei einer Temperatur $T = 0\text{K}$, die einer Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände von $1/2$ entspricht [15, 23]. Die Fermienergie E_F liegt damit im undotierten Kristall bei $T = 0\text{K}$ in der Mitte der Bandlücke [15].

Eine Dotierung bewirkt zusätzliche Niveaus („Störstellen“), die im Bändermodell folgendermaßen dargestellt werden [12]:

- Donatordotierung: Ein lokalisiertes Niveau unterhalb des Leitungsbandes entsteht, aus dem Elektronen zur elektrischen Leitung in das Leitungsband angeregt werden können.
- Akzeptordotierung: Es entsteht ein lokalisiertes Niveau oberhalb des Valenzbandes, in das Elektronen aus dem Valenzband angeregt werden können. Damit können Löcher im Valenzband zur elektrischen Leitung beitragen.

Aufgrund der Definition des Fermienergie wird sich bei einer Dotierung der Wert des Fermienergie anpassen [28, 29]. Bei einer Donatordotierung wird das Fermienergie zu höheren Energien verschoben, bei einer Akzeptordotierung zu niedrigeren Energien [28, 29].

In Materialien mit großer Bandlücke wirkt der Selbstkompensationseffekt aufgrund der energetischen Lage der Defektniveaus im Vergleich zum Fermienergie der Dotierung entgegen [28, 29]. Dabei bewirkt die Verschiebung des Fermienergie die Fehlstellenbildung im Kristall (wie Sauerstofffehlstellen V_{O}). Die Defektbildungsenthalpie geladener Defekte ΔH_{Defekt} ist zusammengesetzt aus der Bildungsenthalpie ungeladener Defekte ΔH und

einem Term, der abhängig von der Lage des Fermi-niveaus E_F ist [28, 29]:

$$\Delta H_{\text{Defekt}} = \Delta H + q \cdot E_F \quad (2.12)$$

Liegt das Fermi-niveau unterhalb des Donator-niveaus, wird das zusätzliche Elektron zur Auffüllung unbesetzter Zustände an den Kristall abgegeben. Damit ist der eingebrachte Defekt nicht mehr elektrisch neutral. Der Energiegewinn entspricht dem Abstand zwischen Donator-niveau und Fermi-niveau [28, 29]. Ein tief liegendes Fermi-niveau bei der Erzeugung geladener Defekte bietet damit einen großen Energiegewinn durch die Abgabe des Elektrons, so dass insgesamt die Energie zur Erzeugung des Defektes reduziert wird (Abb. 2.2(a) und 2.2(b) [28, 29]).

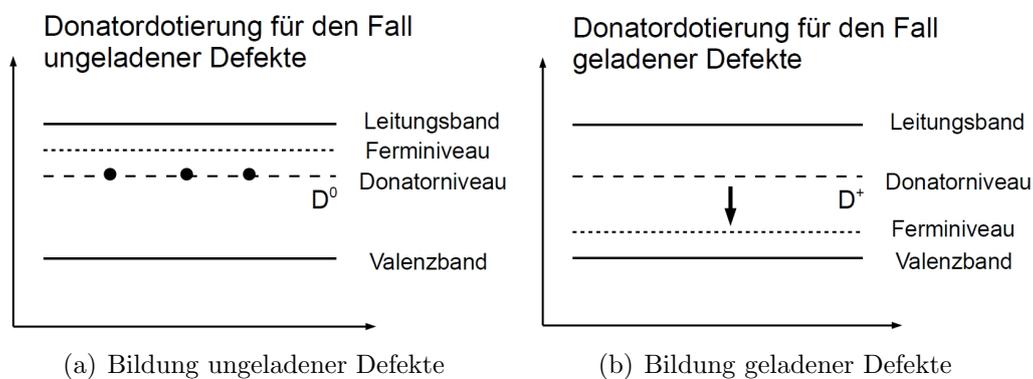


Abbildung 2.2: Bänderschema für die Bildung ungeladener und geladener Defekte bei einer Donatordotierung, nach [29]

Ein Beispiel für diesen Effekt ist die $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ -Leitfähigkeit in yttriumdotiertem ZrO_2 . Anstelle einer Löcherleitung im Valenzband durch die Akzeptordotierung wird die Ladung ionisch durch Sauerstofffehlstellen $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ kompensiert ($[Y_{\text{Zr}}'] = 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$, [29]).

2.2.2 Ionische Leitfähigkeit

Ionische Leitfähigkeit entsteht durch den Transport von intrinsischen und extrinsischen ionischen Defekten wie Fehlstellen und Dotierungsionen im Kristall. Die Anzahl der Ladungsträger kann dabei durch das Konzept der Defektchemie bestimmt werden. Der Transport der Defekte erfolgt durch temperaturabhängige Diffusion zur Überwindung der Potenzialbarriere zwischen Kristallplätzen [25]. Dabei ist der Diffusionskoeffizient D exponentiell abhängig von der notwendigen Energie Q zur Überwindung der Potenzialbarriere sowie der Temperatur T (k : Boltzmann-Konstante):

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.13)$$

Über die Nernst-Einstein-Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient D und Mobilität μ (e : Elementarladung, z : Ladungszahl)

$$D = \frac{\mu \cdot k \cdot T}{z \cdot e} \quad (2.14)$$

sowie dem Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit σ und Mobilität μ (n : Ladungsträgerkonzentration)

$$\sigma = (nze) \cdot \mu \quad (2.15)$$

ergibt sich die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit σ :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.16)$$

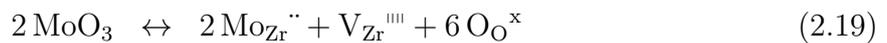
wobei E_A die Aktivierungsenergie und σ_0 eine Konstante bezeichnen [15, 25]. Die Aktivierungsenergie E_A beinhaltet sowohl die für die Bildung von Defekten notwendige Enthalpie ΔH als auch die zur Diffusion notwendige Energie Q [25].

In yttriumdotiertem ZrO_2 tragen Sauerstofffehlstellen V_O , die durch die ionische Ladungskompensation entstehen, zur ionischen Leitfähigkeit bei. Für die Defektbildung gilt [24, 25]:

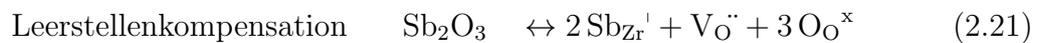
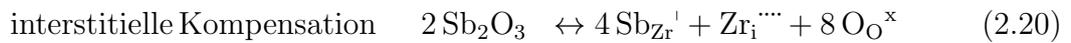


Die aufgrund der Yttriumdotierung entstandenen Sauerstofffehlstellen V_O sind leicht beweglich und bereits kleine Temperaturerhöhungen ermöglichen eine ionische Leitfähigkeit [24]. Bei 1000 °C liegt die ionische Leitfähigkeit von 9 mol% yttriumdotiertem ZrO_2 bei $0,1 \Omega^{-1}cm^{-1}$, vergleichbar zur elektrischen Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter wie Strontiumtitanat [24].

Für die verwendeten Dotierungselemente Antimon und Molybdän ergeben sich beim Einbau in das ZrO_2 -Gitter bei einer ionischen Kompensation im Falle einer Donatordotierung (Sb_2O_5 , MoO_3) Zirkonfehlstellen V_{Zr}^{IV} sowie Ionen auf Zirkonplätzen als mögliche Ladungsträger:



Im Falle einer Akzeptordotierung mit Antimon (Sb_2O_3) entstehen interstitielle Zirkonionen Zr_i^{IV} , Antimonionen auf Zirkonplätzen Sb_{Zr}^I sowie Sauerstofffehlstellen V_O als Ladungsträger:



| E_A [eV] | Dotierung |
|--------------|--|
| 1,1 | 12 mol% Calciumoxid [24] |
| 0,65 | 10 mol% Scandiumoxid [24] |
| 0,92 - 1,10 | 8 mol% Yttriumoxid [31] |
| 1,06 | 9 mol% Ceroxid, tetragonale Phase [30] |
| 0,64 | 9 mol% Ceroxid, monokline Phase [30] |

Tabelle 2.2: Aktivierungsenergien ionischer Leitfähigkeit verschieden dotierter Zirkonoxide

Der Wert der ionischen Leitfähigkeit kann durch unterschiedliche kristallographischen Phasen verändert werden [30]. In mit 9 mol% Ceroxid (CeO_2) dotiertem ZrO_2 zeigt die tetragonale Phase unterhalb von 300°C eine ca. 1,8 mal höhere Leitfähigkeit als die monokline Phase [30]. Ursache sind die Gitterparameter der kristallographischen Phasen, die die ionischen Polarisierungen im Kristallgitter beeinflussen [30].

In dotiertem ZrO_2 wird die zur ionischen Leitung notwendig Aktivierungsenergie E_A aufgrund der hohen Defektdichte durch den Diffusionsanteil Q bestimmt [24]. Der Diffusionsanteil Q wird durch eine hohe Polarisierbarkeit des Kristallgitters aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern erhöht. Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern hingegen können eine verminderte Aktivierungsenergie bewirken [24]. Aktivierungsenergien der ionischen Leitfähigkeit verschieden dotierter Zirkonoxide sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

2.2.3 Elektronische Leitfähigkeit

Sowohl elektronische Bandleitfähigkeit als auch Polaronleitfähigkeit tragen zur gesamten elektronischen Leitfähigkeit bei. In beiden Fällen sind Elektronen e^- und Löcher h^+ als Ladungsträger beteiligt. Aufgrund der hohen Mobilität der elektronischen Ladungsträger liefern diese auch in geringen Konzentrationen einen nennenswerten Beitrag zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit [32].

Für die Konzentrationen der elektronischen Ladungsträger n und p gilt im reinen Kristall im stöchiometrischen Gleichgewicht [32]:

$$n = p = 2 \left(\frac{2\pi kt}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (m_e^* \cdot m_h^*)^{3/4} \cdot \exp \left(-\frac{E_g}{2kT} \right) \quad (2.22)$$

wobei E_g die Bandlücke zwischen oberstem besetzten und unterstem unbesetzten Niveau (2.2.1.2), h das Plancksche Wirkungsquantum und m^* die von der Wechselwirkung mit dem Kristallgitter abhängige effektive Masse der Ladungsträger bezeichnet. Unter Verwendung der Beziehung $\sigma = |e| \cdot (n\mu_e + p\mu_h)$ zwischen Leitfähigkeit σ , Beweglichkeit μ und Ladungsträgerkonzentration n bzw. p ergibt sich [32]:

$$\sigma = \left[2 |e| \cdot \left(\frac{2\pi kt}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (m_e^* \cdot m_h^*)^{3/4} \cdot \exp \left(-\frac{E_g}{2kT} \right) \right] (\mu_e + \mu_h) \quad (2.23)$$

In idealen kovalenten Halbleitern verhalten sich die Ladungsträger wie quasi-freie Teilchen [32]. Da auch ionische Kristalle einen kovalenten Bindungsanteil enthalten [23], trägt diese Art der elektronischen Leitfähigkeit auch in ionischen Kristallen zur gesamten elektrischen Leitung bei.

Die Ladungsträgerbewegung wird durch Streuung an Gitterphononen aufgrund thermischer Anregung sowie an Störstellen im Kristallgitter vermindert. Die Mobilität μ der Ladungsträger ist proportional zur freien Weglänge zwischen Streuprozessen. Daher ist die gesamte Mobilität μ zusammengesetzt aus einem Anteil der Mobilität, der durch thermische Schwingungen im Gitter bestimmt wird (μ_T) und einem Anteil der Mobilität, der durch Störstellen wie Punktdefekte bestimmt wird (μ_I) [32]. Insgesamt gilt für die Beweglichkeit μ unter Verwendung der Konstanten μ_T^0 und μ_I^0 [32]:

$$\mu = \left[\frac{1}{\mu_T} + \frac{1}{\mu_I} \right]^{-1} \quad (2.24)$$

$$\mu_T = \mu_T^0 \cdot T^{-3/2} \quad (2.25)$$

$$\mu_I = \mu_I^0 \cdot T^{+3/5} \quad (2.26)$$

Die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit wird durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration dominiert. Die Mobilitäten sind bei Raumtemperatur hoch (Metalloxide: $10\text{-}10^4 \text{ cm}^2/(\text{V sec})$ [32]). Diese Art der elektronischen Leitfähigkeit wird im Folgenden auch mit „elektronische Bandleitfähigkeit“ bezeichnet.

In ionischen Kristallen ist das Kristallgitter wegen der Wechselwirkung von Orbitalen benachbarter Ionen mit elektronischen Ladungsträgern polarisiert [32]. Die Kombination eines elektronischen Ladungsträgers mit dem entstehenden elektrischen Feld wird als „Polaron“ bezeichnet. Ist die Kopplung zwischen Ladungsträger und Feld gering („weak polaron“), verhalten sich die Ladungsträger wie quasi-freie Teilchen. Im Falle einer stärkeren Kopplung („small polaron“) wird die Beweglichkeit μ durch die Wechselwirkung vermindert, da sich die Gitterverzerrung mit dem Ladungsträger bewegt [32]. Aufgrund der zu überwindenden Bindungsenergie E_p des Polarons zwischen Ladungsträger und polarisiertem Gitter wird die Beweglichkeit μ stark abhängig von der Temperatur T :

$$\mu_{Polaron} \propto \exp\left(-\frac{E_p}{2kT}\right) \quad (2.27)$$

Für eine elektronische Leitfähigkeit σ ergibt sich eine starke Abhängigkeit von der Temperatur T :

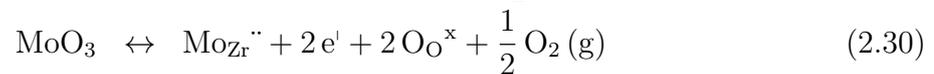
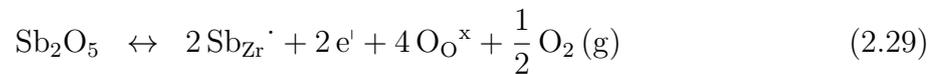
$$\sigma \propto n\mu \propto \exp\left[\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) - \left(\frac{E_p}{2kT}\right)\right] \quad (2.28)$$

Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit ist zur elektronischen Leitfähigkeit analog dem Fall der ionischen Leitfähigkeit eine Aktivierungsenergie E_A notwendig. Aktivierungsenergien elektronischer Hoppingleitfähigkeiten sind in Tabelle 2.3 genannt. Die Mobilitäten bei einer Polaron- oder Hoppingleitfähigkeit sind geringer als $1 \text{ cm}^2/(\text{V sec})$ [32].

| E_A [eV] | Dotierung |
|--------------|--|
| 1,88 - 1,07 | 20 mol% Ceroxid, p_{O_2} : 1 atm, Elektronenleitfähigkeit [14] |
| 2,01 - 1,39 | 20 mol% Ceroxid, p_{O_2} : $5 \cdot 10^{-5}$ atm, Löcherleitfähigkeit [14] |
| 0,78 - 0,43 | 20 - 30 mol% Terbium, p_{O_2} : 0,21 atm, Löcherleitfähigkeit [33] |

Tabelle 2.3: Aktivierungsenergien elektronischer Leitfähigkeit verschieden dotierter Zirkonoxide

Zusätzlich zu den intrinsischen Defektelektronen und -löchern tragen auch extrinsische elektronische Ladungsträger zur elektronischen Hoppingleitfähigkeit bei. Im Falle einer Donatordotierung mit Antimon (Sb_2O_5) und Molybdän (MoO_3) entstehen Defektelektronen bei einer elektronischen Ladungskompensation:



Aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeit der Oxide (fünfwertiges Sb_2O_5 , sechswertiges MoO_3) wird die Donatordotierung mit Molybdän mehr extrinsische Defektelektronen liefern als die Dotierung mit Antimon.

2.2.4 Protonische Leitfähigkeit

Zusätzlich zu den genannten intrinsischen und extrinsischen Defekten können in Oxiden Protonen sowohl im Korninneren als auch auf der Materialoberfläche zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit beitragen [34, 35, 36, 37].

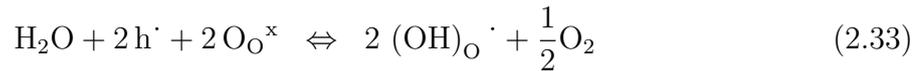
Im Inneren des Kristalls entstehen die Protonen als Ladungsträger unter Beteiligung der Sauerstofffehlstellen $V_O^{\cdot\cdot}$ [38, 34, 39]. Die Nettoreaktion



geschieht durch folgende Teilschritte:

1. H_2O -Adsorption auf der ZrO_2 -Oberfläche aufgrund nicht abgesättigter O^{2-} -Bindungen
2. Reaktion des H_2O mit O^{2-} zu Hydroxidionen OH^-
3. Diffusion der OH^- -Ionen in das Korninnere
4. Auffüllen von Sauerstofffehlstellen $V_O^{\cdot\cdot}$ mit OH^- -Ionen unter Bildung protonischer Defekte $(OH)_O^{\cdot}$
5. Transformation der tetragonalen Phase in die monokline Phase aufgrund der verminderten Phasen-stabilisierenden Konzentration der Sauerstofffehlstellen [$V_O^{\cdot\cdot}$]

Ein alternativer Reaktionsweg zur Bildung protonischer Defekte erfolgt durch das Auffüllen von Sauerstofffehlstellen mit Sauerstoffatomen durch Einbringen elektronischer Löcher in das Kristallgitter [40]. Dabei teilt sich die Nettoreaktion 2.31 auf zwei Teilreaktionen auf:



Die entstehenden protonischen Defekte tragen analog zur ionischen Leitfähigkeit extrinsischer Defekte zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit bei. Die hohe Beweglichkeit μ der protonischen Defekte aufgrund des geringen Radius führt zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit insbesondere in feuchter Atmosphäre [39, 41]. Bei beiden Reaktionswegen wird die Bildung der protonischen Defekte durch eine erhöhte Sauerstofffehlstellenkonzentration $[V_{O^{\cdot\cdot}}]$ begünstigt, so dass eine Dotierung mit einer ionischen Ladungskompensation durch Sauerstofffehlstellen $V_{O^{\cdot\cdot}}$ die protonische Leitfähigkeit steigert [39, 40, 42].

An der Oberfläche des ZrO_2 bilden sich protonische Defekte abhängig von der Temperatur T in chemisorbierten oder physisorbierten Wasserschichten [43]:

1. $150^\circ C < T < 450^\circ C$: Chemisorption von H_2O -Molekülen auf der ZrO_2 -Oberfläche
2. $40^\circ C < T < 100^\circ C$: Physisorption einer weiteren H_2O -Schicht auf der chemisorbierten Schicht
3. $T < 35^\circ C$: Physisorption mehrerer zusätzlicher H_2O -Schichten auf der chemisorbierten Schicht

Mit abnehmender Temperatur nimmt damit die Anzahl der protonischen Defekte als Ladungsträger zu.

Die protonische Leitung in der chemisorbierten H_2O -Schicht erfolgt durch eine Hoppingleitfähigkeit beim Transport der protonischen Defekte $(OH)^{\cdot}$ zwischen ZrO^- - oder $ZrOH$ -Gruppen. In der physisorbierten Schicht trägt der Transport des $(OH)^{\cdot}$ -Hydroxidions zwischen den an den $ZrOH$ -Gruppen adsorbierten H_2O -Molekülen zur protonischen Leitfähigkeit bei [43].

Die zunehmende Oberfläche mit abnehmender Korngröße in nanoskaligen Materialien wirkt aufgrund der großen Adsorptionsfläche begünstigend auf die protonische Leitfähigkeit wie in Tabelle 2.4 anhand von 8 mol% yttriumdotiertem ZrO_2 dargestellt.

Charakteristisch für die protonische Leitfähigkeit ist das Auftreten einer minimalen Leitfähigkeit bei einer charakteristischen Temperatur, wenn keine Feuchtigkeit aus der Luft adsorbiert werden kann [44, 45]. Abhängig von der Korngröße liegt diese Temperatur zwischen $140^\circ C$ und $100^\circ C$ [44, 45, 37, 43].

| Leitfähigkeit σ [$(\Omega\text{cm})^{-1}$] | Korngröße d [nm] | Temperatur T [°C] |
|--|-----------------------|------------------------|
| 10^{-7} | 13 | 30 |
| 10^{-10} | 100 | 30 |
| $7 \cdot 10^{-8}$ | 13 | 50 |
| 10^{-11} | 100 | 50 |

Tabelle 2.4: Protonische Leitfähigkeit für nanoskaliges 8 mol% yttriumdotiertes ZrO_2 in feuchter Luft (Partialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$: $2,3 \cdot 10^{-2}$ atm) nach [44]

2.3 Grenzflächeneffekte

2.3.1 Korngrenzen und Raumladungszonen

An Grenzflächen in einem Festkörper gibt es aufgrund ungesättigter Bindungen elektronische Zustände, die von Elektronen aus dem Inneren bei entsprechender thermischer Energie besetzt werden können [46]. Durch die elektronischen Übergänge ändert sich der Wert des Fermi-niveaus im Vergleich zu den Energien von Leitungsband und Valenzband, E_L und E_V (Abb. 2.3, [23, 46]).

Delokalisierte Elektronen aus dem Inneren des Kristalls besetzen aufgrund des Energiegewinns (Unterschied zwischen E_L und E_F im Korninneren und an der Grenzfläche) Zustände niedrigerer Energie an der Grenzfläche. Damit erfolgt eine Lokalisierung der Elektronen, die in einem elektrostatischen Potenzial der Grenzfläche resultiert, da lokal keine kompensierenden Ladungsträger vorhanden sind [46]. Die Kompensation des Grenzflächenpotenzials erfolgt durch die Ladung der angrenzenden Raumladungszone.

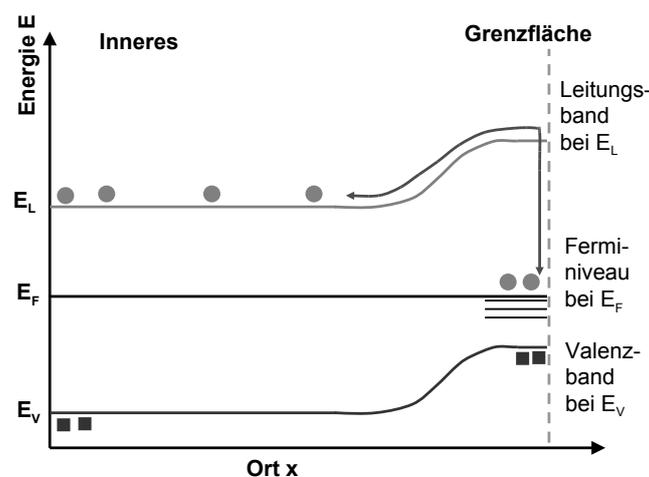


Abbildung 2.3: Verlauf der elektronischen Bänder an einer Grenzfläche nach [46]

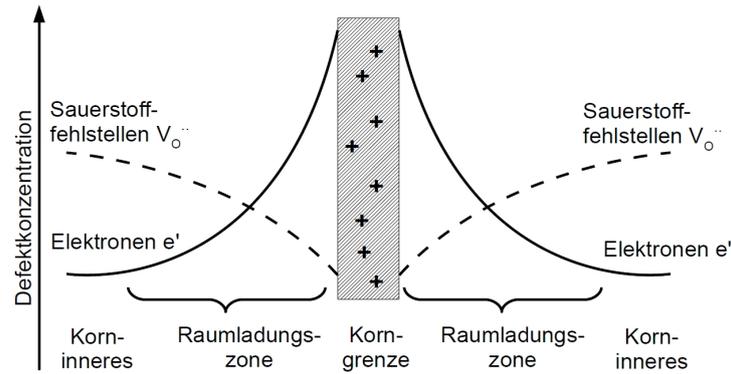


Abbildung 2.4: Verlauf der Defektkonzentration für Sauerstofffehlstellen V_{O}'' und Elektronen e' an einer Korngrenze

Weiterhin ist in Korngrenzen die Defektbildungsenthalpie ΔH gegenüber dem Korninneren verändert, so dass die Defektkonzentrationen im Korninneren und in der Korngrenze sich unterscheiden [47, 48]. Resultat der Konzentrationsunterschiede ist ein elektrostatisches Potenzial der Korngrenze sowie eine angrenzende Raumladungszone. In ZrO_2 reichern sich die Sauerstofffehlstellen V_{O}'' in der Korngrenze an, so dass es in der benachbarten Raumladungszone zu einer Verarmung an Sauerstofffehlstellen V_{O}'' kommt (Abb. 2.4). Die lokalisierten Elektronen kompensieren das positive Potenzial durch die hohe V_{O}'' -Konzentration nicht vollständig.

Aufgrund der Konzentrationsverteilung der Ladungsträger können in der Raumladungszone vermehrt Elektronen zur elektrischen Leitung beitragen. Die ionische V_{O}'' -Leitfähigkeit hingegen wird in der Raumladungszone vermindert. Eine Donatordotierung mit fünfwertigen (Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , V_2O_5) und sechswertigen (MoO_3) Metalloxiden, wie im Rahmen dieser Arbeit untersucht, bewirkt aufgrund der Erhöhung der Elektronenkonzentration, dass Elektronen in der Raumladungszone verstärkt zur Leitfähigkeit beitragen können.

2.3.2 Elektrostatische Beschreibung und elektrische Eigenschaften der Raumladungszone

Die Konzentration $c_i(x)$ des Defektes i und der resultierende Potenzialverlauf $\phi(x)$ am Ort x werden durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung bestimmt [49]:

$$\nabla^2 \phi(x) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i z_i e c_i(x) \quad (2.34)$$

$$c_i(x) = c_{i,KI} \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \Delta \phi(x)}{kT}\right) \quad (2.35)$$

wobei e die Elementarladung, z_i die Ladungszahl, $c_{i,KI}$ die Defektkonzentration im Korninneren sowie $\Delta\phi(x)$ die Potentialdifferenz zwischen Korngrenze und Korninnerem bezeichnet.

Die Beweglichkeit der Defekte entscheidet über den Konzentrationsverlauf $c_i(x)$ an der Grenzfläche. Mobile geladene Defekte werden durch die Gouy-Chapman-Verteilung beschrieben [49]. In diesem Fall fällt das Potenzial an den Grenzflächen exponentiell ab [49]. Die Breite der Raumladungszone d_{GC} entspricht ungefähr der doppelten Debyelänge L_D , für die das Potenzial auf den e^{-1} -fachen Wert abfällt [50]:

$$d_{GC} \approx 2 \cdot L_D = 2 \cdot \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{e^2 \sum_i z_i^2 c_i} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

Für eine konstante Konzentration extrinsischer Defekte und eine Verarmung der dominanten Ladungsträger in der Raumladungszone, wie es beispielsweise für yttriumdotiertes ZrO_2 der Fall ist, wird das resultierende Potenzial durch die Mott-Schottky-Verteilung bestimmt [49]. Das Potenzial nimmt in diesem Fall quadratisch ab ($\phi(x) \propto x^2$) [49]. Die Raumladungszonenbreite d_{MS} ergibt sich näherungsweise mit der Debyelänge L_D und dem Grenzflächenpotenzial ϕ_0 [51]:

$$d_{MS} \approx 2L_D \cdot \sqrt{\frac{e\phi_0}{kT}} \quad (2.37)$$

In der Realität ergibt sich eine Überlagerung der beiden Profile [49]. Dabei sind Defektkonzentration und Potenzialverlauf abhängig von Temperatur, Ladungsträgerkonzentration (z.B. durch Dotierung) sowie Grenzflächenpotenzial (z.B. aufgrund unterschiedlicher Defektbildungsenthalpien ΔH für anionische und kationische Defekte). Der temperaturabhängige Verlauf des Raumladungszonenpotenzials ist in Abb. 2.5 schematisch für den Fall eines akzeptordotierten Kristalls wie beispielsweise yttriumdotiertes ZrO_2 dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluss der intrinsischen Defekte zu, so dass bei hohen Temperaturen das Raumladungszonenpotenzial alleine durch die intrinsischen Defekte bestimmt wird [52].

2.3.3 Effekte der Nanoskaligkeit

Nanoskalige Materialien werden durch den mit abnehmender Korngröße steigenden Anteil von Korngrenzen und Raumladungszonen im Vergleich zu mikroskaligen Materialien verändert:

1. Die Segregation von Defekten an Korngrenzen bewirkt eine verminderte Defektkonzentration im Korninneren („Dedoping“, [53]).
2. Die Segregation von Defekten bewirkt bei dem hohen Anteil innerer Grenzflächen in nanoskaligen Materialien reinere Korngrenzen als in mikroskaligen Materialien bei vergleichbarer Defektkonzentration.

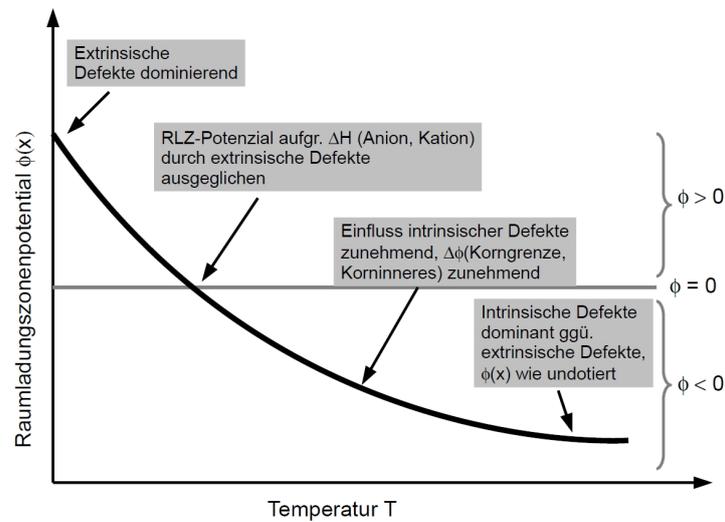


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung: Raumladungszonenpotenzial $\phi(x)$ in Abhängigkeit der Temperatur T , nach [52]

Aufgrund der Defektkonzentrationen und damit verbunden aufgrund der Eigenschaften der Raumladungszonen befindet sich das Material nicht mehr im gleichen thermodynamischen Zustand wie mikroskalige Materialien [5]. Als Konsequenz ergibt sich eine von mikroskaligen Materialien unterschiedliche Phasenzusammensetzung [5, 54]. Aufgrund der geänderten Löslichkeit von Defekten in der Korngrenze können in nanoskaligen Materialien Mischungen entstehen, die in mikroskaligen Materialien nicht möglich sind [5, 54]. Da sich Nanomaterialien nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, wird die Grenzflächenstruktur aufgrund der Korngrenzenenergien durch die Synthese der Nanomaterialien beeinflusst [5].

Die elektrischen Eigenschaften nanoskaliger Eigenschaften werden ebenfalls durch den hohen Korngrenzenanteil beeinflusst [55]:

1. Für Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen steht eine erhöhte Anzahl von leitfähigen Pfaden zur Verfügung [50].
2. Die Leitfähigkeit senkrecht zu den Korngrenzen kann aufgrund des Potenzialverlaufs über Raumladungszone und Korngrenze hinweg vermindert werden.
3. Der elektrische Korngrenzenwiderstand wird durch die Segregation von Defekten an die Korngrenze geändert [55].
4. Die geminderte Defektkonzentration im Korninneren vermindert die elektrische Leitfähigkeit durch Defekte wie beispielsweise in yttriumdotiertem ZrO_2 der Fall [55, 56].

Weiterhin führen Gitterplätze an der Korngrenze mit einer niedrigeren Bildungsenthalpie ΔH für Fehlstellen wie V_{O} im Vergleich zum Korninneren zu einer verminderten Aktivierungsenergie [55].

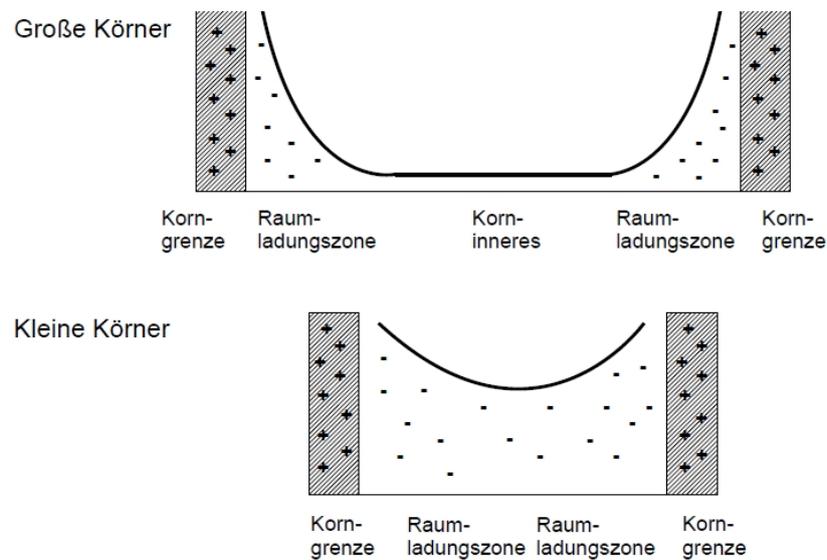


Abbildung 2.6: Überlappung von Raumladungszonen mit abnehmender Korngröße, nach [59]

2.3.3.1 Überlappung von Raumladungszonen

In nanoskaligen Materialien können mit abnehmender Korngröße die Raumladungszonen überlappen („mesoskopischer Größeneffekt“, Abb. 2.6, [13, 57, 58]).

Aufgrund der geringen Korngröße gibt es im Korninneren keinen Bereich mehr, in dem das Potenzial der Raumladungszone verschwindet (Abb. 2.6 unten). Das Materialsystem verhält sich nicht mehr wie ein Polykristall, sondern ähnelt einem Einkristall [58]. Im Fall von ZrO_2 ist eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit zu erwarten, während die ionische Leitfähigkeit durch Sauerstofffehlstellen V_{O}^{\bullet} vermindert ist. Dieser Effekt wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgenutzt, um durch die Kombination aus geringer Korngröße und Donatordotierung ein ionenleitendes Material zu einem elektronenleitenden Material zu verändern.

Die Debye-Länge der Raumladungszone L_D (Gl 2.36) wird weiterhin durch die Defektkonzentration sowie die Temperatur beeinflusst. In Tabelle 2.5 sind Raumladungszonenbreiten, ab denen das Verhalten des Materialsystems durch die Annäherung bzw. Überlappung der Raumladungszone beeinflusst wird, genannt.

| Korngröße | Materialsystem | Parameter |
|-----------|---|---|
| 10 nm | 1 mol% Y ₂ O ₃ -dotiertes CeO ₂ Überlappung d. Raumladungszone | 400 °C, Luft [13] |
| 10 nm | 8 mol% TiO ₂ + 7 mol% Y ₂ O ₃ -dotiertes ZrO ₂ Überlappung d. Raumladungszone | 375 °C, [13] 2 % H ₂ -Ar-Mischung |
| 80 nm | Fe-dotiertes SrTiO ₃ 6L _D , mesoskopische Größeneffekte | 420 °C, pO ₂ : 1 atm [58] |

Tabelle 2.5: Kritische Korngrößen für Effekte der Raumladungszonenausdehnung

3 Methoden

3.1 Präparation der Proben

Die Herstellung der Proben erfolgte in den Teilschritten Kneten, elektrophoretische Abscheidung, Entbinderung, Dotierung und Sinterung, wie im Folgenden erläutert. Dieser Prozess ermöglicht die Herstellung von Proben aus nanoskaligem, polykristallinem ZrO_2 .

3.1.1 Knetprozess

Durch den Knetprozess wurden die in dem Ursprungspulver vorhandenen Pulveragglomerate auf die Primärpartikelgröße heruntergebrochen. Als Ausgangspulver wurde ein kommerziell erhältliches, nanoskaliges Zirkoniumdioxid-Pulver technischer Qualität der Firma Bühler Partec mit 9 Gewichts-% Oberflächenmodifikator (hier: Trioxadecansäure) mit einer Korngröße von 7 nm laut Herstellerangaben verwendet. Mittels Röntgenbeugung wurde für das ZrO_2 Pulver eine Phasenzusammensetzung von 29% monokliner Phase und 71% tetragonaler Phase bei Kristallitgrößen von 14 nm für die monokline und 11 nm für die tetragonale Phase gemessen. Der Oberflächenmodifikator diente der Dispergierbarkeit der einzelnen Partikel. Zur Stabilisierung des Oberflächenmodifikators wurde das Pulver kalt und trocken gelagert.

Zur Verarbeitung wurde das Pulver in einem Knetter (Brabender GmbH & Co KG, Duisburg) mit einem wasserfreien Alkohol compoundingiert. Das nanoskalige ZrO_2 - Pulver wurde in einer 50 cm^3 großen Kneterkammer aus nichtrostendem, martensitischen Stahl geknetet. Um Querkontamination beispielsweise mit yttriumdotiertem ZrO_2 aus anderen Knetprozessen zu vermeiden, wurde diese Kammer ausschließlich für dieses ZrO_2 -Pulver verwendet. Die Kneterkammer wurde durch ein Ölbad vor Einfüllen des Pulvers auf 43°C vorgeheizt. Bei einer Drehgeschwindigkeit von 25 Umdrehungen pro Minute wurden in den vortemperierten Knetter abwechselnd Pulver (insgesamt ca. 120 g) und Alkohol (insgesamt ca. 15 ml) eingefüllt. Die Qualität des erhaltenen Compounds hing stark vom Einfüllprozess ab: bei zu schnellem Einfüllen vermischten sich die Fest- und Flüssigbestandteile nicht, so dass es nicht zu einer knetbaren Masse kam.

Der erhaltene Compound wurde zu knapp 40 Gewichts-% in Ethanol (Merck KGaA, Wassergehalt $\leq 0,2\%$) dispergiert. Die so erstellte Suspension wurde für mehrere Stunden auf einem Magnetrührer bei Raumtemperatur homogenisiert.

3.1.2 Elektrophoretische Abscheidung

Durch elektrophoretische Abscheidung wurde aus der Suspension der Grünkörper hergestellt. Mit dieser Methode können auch aus nanoskaligen Materialien dichte Proben hergestellt werden [60, 61, 62]. Die in der Suspension enthaltenen Partikel werden bei diesem Verfahren in einem elektrischen Feld aufgrund ihrer Oberflächenladung an einer Elektrode abgeschieden. Die Abscheideparameter (elektrische Feldstärke E in V/m, Elektrodenabstand d in m sowie die Zeit t in s) beeinflussten dabei die Masse $m(t)$ des abgeschiedenen Grünkörpers, wobei der Einfachheit halber der Feststoffanteil c der Suspension als konstant angenommen wurde [60]:

$$m(t) = \frac{A \cdot c \cdot t \cdot \zeta \cdot E \cdot \epsilon}{\eta \cdot d} \quad (3.1)$$

ζ [V]: Zeta-Potenzial

ϵ [As/Vm]: Dielektrizitätskonstante

η [kg/ms]: Viskosität der Suspension

A [m²]: Elektrodenfläche

Zur Abscheidung wurde ein Strom an einen mit der Suspension gefüllten Behälter angelegt, so dass sich die Suspension zwischen zwei Elektroden befand. Um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit zu unterbinden und eine wasserfreie Atmosphäre zur Vermeidung von Hydrolyse zu gewährleisten, wurde die elektrophoretische Abscheidung in einem trocken gehaltenen Exsikkator durchgeführt. Der Strom wurde durch ein Mittelspannungs Netzgerät Typ MCN 1400-1250 der Firma F.u.G, maximale Spannung 0 V bis 1250 V bzw. 0 A bis 1 A Stromstärke erzeugt. Als Elektrodenmaterial wurde Glaskohlenstoff Sigradur G verwendet. Aufgrund der Sedimentation schlecht dispergierter und damit zu schwerer Partikel erfolgte die Abscheidung entgegen der Gewichtskraft. Durch die Abscheidung und den damit wachsenden Ohmschen Widerstand der Probe baute sich eine Spannung auf. Risse im Probenkörper während der Abscheidung zeigten sich im Spannungs-Zeit-Diagramm durch eine plötzliche Abnahme in der sich aufbauenden Spannung. Die zur Abscheidung verwendeten Versuchsparameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

| | |
|--------------------------------|----------|
| Abstand d : | 2,5 cm |
| Abscheidestrom I : | 5 mA |
| Abscheidedauer t : | 3600 sec |
| maximale Spannung U_{\max} : | 500 V |

Tabelle 3.1: Zur Elektrophoretischen Abscheidung verwendete Parameter

Nach der elektrophoretischen Abscheidung wurde der Grünkörper mindestens 48 Stunden in ethanolscher Atmosphäre bei Raumtemperatur getrocknet. Risse des Grünkörpers auf-

grund eines zu schnellen Trocknungsprozesses an Raumluft oder bei erhöhter Temperatur wurden so gemindert, jedoch nicht vollständig vermieden.



Abbildung 3.1: Elektrophoretisch abgeschiedene Probe

Abbildung 3.1 zeigt elektrophoretisch abgeschiedenes ZrO_2 direkt nach dem Abscheideprozess. Die Größe des Grünkörpers (Kreisscheibe mit 5 cm Durchmesser) ergab sich durch die kreisförmige Elektrode mit einem Durchmesser von 5 cm. Der Grünkörper zeigte jedoch Risse, die letztendlich zu Bruchstücken führten, aus denen die Proben bestanden. Bei einer langsamen Trocknung ergaben sich Bruchstücke mit einer Fläche von ca. 1 cm^2 . Bei dem in Abbildung 3.1 dargestellten Grünkörper zeigt sich weiterhin eine Transluzenz als Anzeichen für die Nanoskaligkeit der Körner in diesem Grünkörper. Bei sehr dünnen Grünkörpern (erzeugt durch eine kürzere Abscheidedauer t) ergab sich ein transparenter Grünkörper, der jedoch nach kurzer Zeit in zahlreiche nicht verwertbare Bruchstücke (Fläche ca. 1 mm^2) zerbrach.

3.1.3 Entbinderung

Da der Grünkörper aufgrund des Herstellungsprozesses organische Bestandteile enthielt, wurde er nach der Trockenphase thermisch in trockener Luft bei einem Normvolumenstrom von $10 \frac{\text{Nl}}{\text{h}}$ in einem Carbolite Rohrofen STF15/50 entbindert [63]:

| | | | |
|--------|---|---------|----------|
| 25 °C | → | 230 °C: | 50,0 K/h |
| 230 °C | → | 290 °C: | 12,5 K/h |
| 290 °C | → | 400 °C: | 30,0 K/h |
| 400 °C | → | 500 °C: | 8,0 K/h |
| 500 °C | → | 25 °C: | 50,0 K/h |

Tabelle 3.2: Entbinderungsprofil nach [63]

Die im Bräunling vorhandenen Poren ermöglichten im Folgenden eine Dotierung durch Infiltration.

3.1.4 Dotierung

Die Dotierung erfolgte über die nasschemische Route per Infiltration. Der poröse Probenkörper wurde zunächst bei 100 °C im Trockenschrank (Heraeus Instruments) von Wasser aus der Raumatmosfera getrocknet und anschließend in einer Dotierlösung für ca. 10 Minuten infiltriert. Zur Steigerung der Dotierungskonzentration wurde dieser Prozess mehrfach wiederholt oder alternativ über einen sehr langen Zeitraum durchgeführt. Als Dotierlösungen wurden kommerziell erhältliche wässrige Lösungen der Dotierstoffe oder in destilliertem Wasser gelöste Salze verwendet (Tab. 3.3). Nach der Infiltration wurden die Proben bei 100 °C mindestens 60 min lang im Trockenschrank getrocknet.

| Dotierstoff | Darreichungsform | Hersteller | Oxide |
|-------------|--|------------|--|
| Antimon | Standardlösung Antimonoxid Sb_2O_3 in Salzsäure HCl 2mol/l | Merck | Sb_2O_3 , Sb_2O_5 |
| Molybdän | Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Merck | MoO , MoO_2 , MoO_3 |
| Niob | Nioboxalat $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{NH}_4\text{O}_4$ | HC Starck | NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 |
| Tantal | Tantaloxalat $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ | HC Starck | TaO , TaO_2 , Ta_2O_5 |
| Vanadium | Ammoniummonovanadat NH_4VO_3 in HNO_3 | Merck | VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 |

Tabelle 3.3: Experimentell verwendete Dotierlösungen, Oxide nach [10]

Die Dotierung mit den in Tabelle 3.3 genannten Elementen führte nicht in allen Fällen zu einer gegenüber dem undotierten ZrO_2 deutlich erhöhten elektrischen Leitfähigkeit. Alleine eine höhere Wertigkeit der verwendeten Oxide kann Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit nicht erklären. Wie in den Kapiteln 4 und 5 erläutert, liegt der Fokus der elektrischen Charakterisierung auf der Dotierung mit Molybdän und Antimon und deren Kombination. Tabelle 3.4 zeigt einige physikalische Eigenschaften dieser Elemente.

| | Zirkonium | Molybdän | Antimon |
|---|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Ordnungszahl | 40 | 42 | 51 |
| relative Atommasse [u] | 91,22 | 95,80 | 121,76 |
| Oxidationsstufen | IV | -II, I, II, III, IV | III, V |
| Ionenradius [nm] | 0,087 (Zr^{4+}) | 0,093 (Mo^{1+}) | 0,062 (Sb^{5+}) |
| Elektronenkonfiguration | $[\text{Kr}]4d^25s^2$ | $[\text{Kr}]4d^55s^1$ | $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$ |
| Elektronegativität nach Allred und Rochow | 1,2 | 1,3 | 1,8 |

Tabelle 3.4: Eigenschaften von Zirkonium, Molybdän und Antimon [64]

Tabelle 3.4 zeigt, dass insbesondere das Molybdän chemisch ähnlich zu dem zu ersetzenden Zirkonium ist: die Elektronenkonfiguration des Zirkoniums unterscheidet sich nur durch ein s-Elektron von der Elektronenkonfiguration des Molybdäns. Dies bedingt, dass weitere Eigenschaften wie Ordnungszahl (Differenz von zwei zwischen Molybdän und Zirkonium), relative Atommasse (Differenz von 4,58 u zwischen Molybdän und Zirkonium) so wie die Elektronegativität (Differenz von 0,1 zwischen Molybdän und Zirkonium) geringe Unterschiede zeigen.

3.1.5 Sinterung

Die Proben wurden in einem Carbolite STF 15/50 Rohrofen gesintert. Standardmäßig erfolgte die Sinterung unter Verwendung des in Tabelle 3.5 genannten Sinterprofils in trockener Luft bei einem Normvolumenstrom von $10 \frac{\text{Nl}}{\text{h}}$:

| | | | |
|-------|---|--------------|-----------|
| 25°C | → | 950°C: | 120,0 K/h |
| | | Sinterdauer: | 10 min |
| 950°C | → | 25°C : | 240,0 K/h |

Tabelle 3.5: Sinterparameter bei Standardsinterung

Zusätzlich wurde durch eine Veränderung der Sinterparameter eine Variation der Korngrößen in den Proben erzeugt. Dabei wurde zum einen die Sintertemperatur von 950 °C auf 1050 °C erhöht, zum anderen auch die Sinterdauer von 10 min auf 100 min, 1000 min sowie 3000 min und 6000 min verlängert.

3.2 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Ziel der Dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen (DFT) ist durch die Berechnung von Störstellenzuständen in der Bandstruktur, die durch die Dotierung von ZrO_2 mit aliovalenten Elementen entstehen, eine Aussage über eine mögliche elektronische Bandleitfähigkeit zu erhalten¹. Verwendet wurde dazu die Ab-Initio DFT-Methode, mit der sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von einzelnen Atomen oder Verbindungen durch den quantenmechanischen Grundzustand des Vielelektronensystems auf Grundlage der lokalen Elektronendichte ergeben. Das Fermi-niveau des dotierten ZrO_2 wurde dazu mit dem Energieniveau des elektronischen Störstellenzustandes in der Bandlücke identifiziert.

¹Alle hier dargestellten Rechnungen wurden als Auftragsrechnungen für die Robert Bosch GmbH, Abteilung CR/ARM am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM in Freiburg unter der Leitung von Prof. Dr. C. Elsässer durchgeführt. Methodik und Ergebnisse dieser Rechnungen sind in [65, 66, 67, 68] dokumentiert.

| Konfiguration | Kristallstruktur |
|-----------------------------------|---|
| Zr ₁₅ XO ₃₂ | kubisch raumzentriertes 2 × 2 × 2 Supergitter |
| Zr ₂₆ XO ₅₄ | kubisch flächenzentriertes 3 × 3 × 3 Supergitter |
| Zr ₃₁ XO ₆₄ | kubisch primitives 2 × 2 × 2 Supergitter |
| Zr ₁₅ XO ₃₂ | tetragonal basiszentriertes $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ Supergitter |

Tabelle 3.6: Verwendete Konfigurationen bei der DFT-Berechnung von Störstellenniveaus in ZrO₂

Bei den Berechnungen wurde anstelle einer Einheitszelle eine Superzelle als periodisches Vielfaches verwendet. Die Größe und Form der Superzelle wurde dabei so gewählt, dass der Einfluss des einzelnen Dotieratoms auf das Gitter gering blieben. Die Kristall- und Defektstrukturen wurden durch Relaxation der Gitterparameter und Atompositionen optimiert.

Bei der Dotierung mit aliovalenten Elementen war ein Ladungsausgleich zur Erhaltung der Neutralität des Gesamtkristalls notwendig. Das undotierte Zirkonoxid hat als elektronischer Isolator ein komplett gefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband. Zusätzliche Elektronen durch eine Donatordotierung werden entweder an der Unterkante des Leitungsbandes oder in ein durch das Dotieratom verursachtes Störstellen-Energieniveau in der Bandlücke eingebaut. Energetisch günstiger kann jedoch der Einbau an einem anderen Defekt in dem Kristall sein. Dies wurde durch ein aus dem obersten besetzten Kristallorbital herausgelöstes und damit delokalisiertes Elektron mit räumlich konstanter Hintergrundladungsdichte simuliert [67].

Zunächst wurden die Energieniveaus für verschiedene Kristallstrukturen und Superzellentypen miteinander verglichen. Die Rechnung erfolgte unter der Annahme einer homogenen elektrostatischen Hintergrundladung. Die untersuchten Konfigurationen sind in Tabelle 3.6 genannt.

Die Rechnungen lieferten folgende Erkenntnisse [67]:

1. Die Dotierungskonzentration beeinflusst die energetische Lage der Störstellenniveaus nur geringfügig, so dass der Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen vernachlässigt werden kann.
2. Die Störstellen werden durch die Relaxationen zu höheren Energien verschoben. Die verursachten Änderungen in der totalen Zustandsdichte sind jedoch gering, weil mit zunehmendem Abstand auch die Verschiebung um die Dotieratome abnimmt.

Für das untersuchte polykristalline ZrO₂ wurde ebenfalls der Einfluss der Korngrenzen berechnet. Ausgangspunkt war die spiegelsymmetrische $\Sigma 3$ (111) $[\bar{1}10]$ Korngrenze in kubischem ZrO₂ mit einer Superzellengröße von 24 Atomen. Auch für diese Korngrenze wurde die tetragonale Struktur berechnet, aufgrund der Verzerrung jedoch mit 48 Atomen pro Superzelle.

Weiterhin wurde eine $\Sigma 3$ (112) $[\underline{1}10]$ Korngrenze in kubischem ZrO_2 für 72 Atome berechnet. Wegen der höheren Komplexität dieser Korngrenze wurde zur Berechnung mindestens die 1,5-fache Anzahl von Atomen angenommen. Dabei wurden drei unterschiedliche Typen von $\Sigma 3$ (112) $[\underline{1}10]$ - Korngrenzen (Typ 1, Typ 2 und Typ 3) untersucht. Die Typ 1-Korngrenze stellte die ideale symmetrische Korngrenze dar. Die Typ 2 und Typ 3-Korngrenzen waren im Vergleich dazu jeweils entlang der $[\underline{1}10]$ Achse gedreht, so dass sich die Position des Sauerstoff-Atoms in der Korngrenze veränderte. Im Gegensatz zu der Typ 1-Korngrenze waren die Typ 2 und Typ 3-Korngrenzen nicht stabil.

3.3 Charakterisierung

In den folgenden Abschnitten werden die Methoden zur Charakterisierung des Materials und der Funktion beschrieben. Bei den Materialeigenschaften lag der Fokus auf der Ermittlung der Korn- und Kristallitgrößen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenbeugung. Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften erfolgte hauptsächlich durch temperatur- und sauerstoffpartialdruckabhängige Impedanzspektroskopie.

3.3.1 Dichtebestimmung

Die Dichte ρ des Materials wurde durch den Auftrieb nach dem Prinzip von Archimedes bestimmt. Dazu wurde das Gewicht der getrockneten Probe an Luft (m_{trocken}) sowie nach dem Eintauchen in Wasser an Luft ($m_{\text{nass, Luft}}$) und unter Wasser ($m_{\text{nass, Wasser}}$) bestimmt. Aus dem Verhältnis der Gewichte zueinander und der temperaturabhängigen Dichte von Wasser $\rho_{\text{Wasser}}(T)$ ergab sich die Dichte der Probe ρ_{Probe} :

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass, Luft}} - m_{\text{nass, Wasser}}} \cdot \rho_{\text{Wasser}}(T) \quad (3.2)$$

Die Messungen wurden einfach an bis zu acht analog hergestellten Proben durchgeführt.

Alternativ wurde die Dichte durch gravimetrische Messungen bei bekannter Phasenzusammensetzung bestimmt. Problematisch war bei beiden Methoden die geringe Masse sowie das geringe Volumen der Proben, die bei Einzelmessungen jeweils zu einem hohen Fehler führte.

3.3.2 Mikroskopische Charakterisierungen

3.3.2.1 Lichtmikroskopie

Die Proben wurden anhand ihres makroskopischen Erscheinungsbildes bewertet. Zur Überprüfung auf mögliche Risse wurden die Proben in einem Lichtmikroskop (Stereomikroskop Typ MZ APO von Leica mit 80-facher Vergrößerung bzw. Axiophot von Zeiss bei 1000-facher Vergrößerung) untersucht. Offensichtlich rissige Proben wurden so von vornherein von der weiteren Charakterisierung ausgeschlossen. Mit derselben Methode wurde auch die zur elektrischen Charakterisierung notwendige Kontaktierung der Proben überprüft.

3.3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Neben der lichtmikroskopischen Untersuchung erfolgte eine Charakterisierung durch Rasterelektronenmikroskopie (REM). Ziele der Untersuchungen waren die Kontrolle des Gefüges auf Porositäten, Risse und Verunreinigungen sowie Informationen über die Korngröße. Mit dem Begriff „Korngröße“ wird im Folgenden die in den Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sichtbare Größe einzelner Partikel (der Körner) im Gefüge bezeichnet.

Für die Aufnahmen wurden zwei verschiedene Elektronenmikroskope verwendet. Zum einen wurde ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop des Typs Gemini der Firma Zeiss zur Charakterisierung von Oberflächen verwendet (Anregungsspannungen zwischen 2,0 kV und 10,0 kV). Um eine Aufladung der Materialoberfläche zu vermeiden, wurden die Proben vor der Untersuchung mit einer Platin-Palladium-Schicht besputtert. Weiterhin wurde ein Supra 55 VP, Zeiss unter Verwendung eines InLens-Detektors verwendet (Anregungsspannungen zwischen 0,7 kV und 10,0 kV). Es wurden frische Bruchflächen erzeugt und mit Platin-Palladium besputtert.

Zur Korngrößenmessung wurden zwei verschiedene Methoden verwendet:

1. Um einen ersten Anhaltspunkt über die Korngröße zu erhalten, wurde diese bei dem kleinsten sowie dem größten Korn abgeschätzt und das arithmetische Mittel gebildet. Ungeachtet der statistischen Ungenauigkeit lieferte diese Methode einen ersten Wert.
2. Mit Hilfe der Software Axiovision 4.6 (Zeiss) wurden in der REM-Aufnahme einzelne Körner markiert. Die Größe eines Kornes wurde durch einen flächenäquivalenten Kreis bestimmt. Daraus ergab sich die durchschnittliche Korngröße einer Probe. Angegeben ist im Folgenden die mittlere Korngröße über 100 Körner.

3.3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Um die Leitfähigkeit in nanoskaligen Materialien zu charakterisieren, sind Informationen über die chemische Zusammensetzung der Korngrenze und der Raumladungszone sowie über die Potenziale wünschenswert. Um diese Informationen zu erhalten, wurden exemplarisch antimondotierte Proben im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht.²

Ziel der TEM-Untersuchungen war die orts aufgelöste Charakterisierung der Elementverteilung an der Korngrenze und in der angrenzenden Raumladungszone. Die nanoskaligen Körner zeigten jedoch nicht die zur Auswertung notwendige Facettierung der Korngrenze, so dass die Methode nicht die gewünschte Aussage lieferte.

3.3.3 Röntgenbeugung

Mittels Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction, XRD) wurden die kristallinen Phasen in dem Material identifiziert und quantifiziert. Aus der Position, der Intensität und der Breite der Röntgenbeugungspeaks ergaben sich die Phasengehalte sowie die Kristallitgröße im Material.

3.3.3.1 Phasencharakterisierung bei Raumtemperatur

Die Untersuchungen der Phasengehalte und Kristallitgröße bei Raumtemperatur erfolgten mittels Röntgenbeugung mit einem Bruker-AXS D8-Discover im Winkelbereich zwischen 15° und 103° (doppelter Beugungswinkel θ). Die anschließende Auswertung der Daten wurde standardlos mittels Rietveld-Fit mit dem Programm „TOPAS 3“ von Bruker durchgeführt. Die Nachweisgrenze bei diesem Verfahren lag bei 0,1 - 2,0 Gewichts-%. Dieses Verfahren wird im Folgenden mit „XRD 1“ bezeichnet.

3.3.3.2 Phasencharakterisierung bei Temperaturen bis 180°C

Zusätzlich zur Charakterisierung bei Raumtemperatur wurden auch die Phasengehalte und Kristallitgrößen bei Temperaturen bis 180°C in Raumluft gemessen.³ Verwendet wurde ein D8 Advance Röntgengoniometer der Firma Bruker AXS mit einer Cu-Röntgenröhre und einer beheizbaren Kammer. Die Temperaturen wurden stufenweise angesteuert und

²Die Messungen wurden am Institut für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt bei Prof. Dr. H. J. Kleebe durchgeführt.

³Die Messungen wurden am Fraunhofer Institut für Chemische Technologien in Pfinztal durchgeführt.

während des Messvorgangs konstant gehalten. Nach Beobachtung der Beugungscharakteristik wurde ein Winkelbereich von $25,7^\circ$ bis $33,7^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,05^\circ$ (2θ) untersucht. Auch hier erfolgte die Auswertung mittels Rietveld-Analyse. Die Kristallitgrößen konnten aufgrund des geringen untersuchten Winkels nicht zuverlässig ausgewertet werden. Diese Messmethodik wird im Folgenden mit „XRD 2“ bezeichnet.

Mit dem Verfahren XRD 2 wurden undotierte, molybdändotierte, antimondotierte sowie mit Antimon und Molybdän codotierte Proben untersucht, jeweils 10 min bei 950°C gesintert.

3.3.4 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung sowohl des verwendeten ZrO_2 -Pulvers als auch der präparierten Proben wurde mittels Induktivgekoppeltem Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) gemessen. Die Analysen wurden mit einem Perkin Elmer Optima 3300 DV durchgeführt. In antimondotiertem ZrO_2 lagen die Dotiergehalte in den gesinterten Proben unterhalb der Nachweisgrenze dieses Verfahrens. Der Nachweis wurde in diesem Fall exemplarisch über Laserablation - Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) durchgeführt.

3.3.5 Einbau der Dotierstoffe

Von Interesse war neben der Dotierstoffkonzentration auch die Position im Kristallgitter (auf Gitterplätzen oder interstitiell) sowie der Valenzzustand. Der Einbau der Dotierstoffe wurde mittels Röntgenbeugung einer Synchrotron-Strahlungsquelle an undotiertem und niobdotiertem ZrO_2 untersucht.⁴

Der Valenzzustand der Dotierungen wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, auch Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse, ESCA) untersucht. Verwendet wurde eine Scanning ESCA Mikrosonde „Quantum 2000“ der Firma Physics Electronics GmbH.

Die Potenzialverteilung an der Korngrenze wurde durch Rasterkraftmikroskopie im Betriebsmodus Scanning Capacitance Mode (SCM) exemplarisch an niobdotiertem ZrO_2 untersucht.⁵ Bei dieser Methode ergibt sich die Ladungsverteilung durch Kapazitätsunterschiede zwischen der Probenoberfläche und der SCM-Spitze des Rasterkraft-

⁴Die Messungen wurden von Prof. Dr. A. Stierle am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart durchgeführt.

⁵Die Messungen wurden bei der Firma Veeco in Mannheim durchgeführt.

mikroskops. Jedoch war bei den untersuchten Proben die Signalstärke nicht für eine Charakterisierung ausreichend.

3.3.6 Elektrische Charakterisierung: Gleichspannungsmessungen

Zur elektrischen Charakterisierung wurden die Proben zunächst bei Raumtemperatur mit Gleichspannung untersucht. Dazu wurde ein Hewlett Packard High Resistance Meter 4339A verwendet. Das Gerät ermöglichte bei Spannungen zwischen 0,1 V und 1000 V die Widerstandsmessung hochohmiger Proben im Bereich zwischen $10^3 \Omega$ und $1,6 \cdot 10^{16} \Omega$.

Zur Kontaktierung wurde zunächst eine ca. 500 nm dicke Goldschicht auf die Proben gesputtert (Sputtergerät 108 auto, Firma Cressington). Die Charakterisierung erfolgte bei Raumtemperatur in Raumluft bei niedrigen angelegten Spannungen von maximal 1,0 V, um die Zersetzungsspannung von ZrO_2 (2,7 V bei Raumtemperatur) nicht zu überschreiten. Diese Methode lieferte Informationen über mögliche Polarisierungseffekte.

3.3.7 Elektrische Charakterisierung: Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie (auch Dielectric Spectroscopy) ist ein Verfahren zur Charakterisierung elektrochemischer Prozesse durch den frequenzabhängigen komplexen Widerstand [69, 70]. Meist geschieht dies in Abhängigkeit von variablen äußeren Parametern wie Temperatur oder Sauerstoffpartialdruck. Bei dem Verfahren werden Materialeigenschaften, die mit makroskopischen Parametern wie dem elektrischen Widerstand verknüpft sind, aus der Anpassung der Impedanzdaten mit einem Modell abgeleitet [69, 70, 71].

3.3.7.1 Elektrische Kontaktierung

Die Proben wurden zur elektrischen Kontaktierung mit metallischen Elektroden versehen. Im ersten Schritt wurden die Proben unter Verwendung eines Sputtergerätes 108 auto der Firma Cressington mit einer ca. 500 nm dicken Goldschicht besputtert. Problematisch war die schlechte Benetzung von Gold auf ZrO_2 , die bei thermischer Behandlung zur Bildung von Goldinseln anstelle eines durchgehenden Goldfilmes führte [72, 73]. Damit entsprach die Geometrie der Kontaktierung nicht mehr der Anordnung eines idealen Plattenkondensators. Weiterhin reduzierte sich die Kapazität der Kontaktierung während der thermischen Behandlung bei der elektrischen Charakterisierung irreversibel. Aufgrund des frequenzabhängigen Feldverlaufs entstanden zusätzliche Beiträge im Impedanzspektrum. Ohne weitere Information über die Kontaktfläche war somit kein Rückschluss auf die spezifische Leitfähigkeit der Probe möglich.

Daher wurden die gesputterten Elektrode zusätzlich mit einer Metallpaste bestrichen, die bei einer Temperatur von 180 °C eingebrannt wurde, so dass eine durchgehende Elektrode

entstand. Die Auswertung der temperaturabhängigen Kapazitäten zeigte eine thermische Stabilität dieser Kontaktierung.

Bei einer zweiten Kontaktierungsform wurden die Proben zusätzlich auf jeder Seite mit einem 0,25 mm dicken Golddraht versehen, der mit einer Silberpaste auf die Probenoberfläche geklebt wurde. Durch Wickeln der Golddrähte um den metallischen Probenhalter wurde gleichzeitig mit der Probenhalterung auch der elektrische Kontakt hergestellt. Zur Überprüfung der Diffusion von Silber in ZrO_2 wurde die elektrische Leitfähigkeit exemplarisch sowohl beim Aufheiz- als auch beim Abkühlvorgang bestimmt. Da sich für beide Fälle der gleiche Wert des Gesamtwiderstandes ergab, wurde eine Diffusion des Silbers ausgeschlossen.

Der komplexe Widerstand bei Frequenzen unterhalb von 250 Hz wurde der Elektrode zugeordnet und bei der Auswertung des Materialwiderstandes nicht berücksichtigt.

3.3.7.2 Experimenteller Aufbau

Für die dargestellten Messergebnisse wurden zwei unterschiedliche Prüfstände verwendet.

Bei dem ersten Aufbau (im Folgenden bezeichnet mit Prüfstand 1) wurde ein Solartron 1260 von Solartron Analytical als Impedanzspektrometer verwendet. Zusätzlich wurde zur Messung hoher Impedanzen ein dielektrisches Interface (Solartron 1296) ergänzt. Die Ansteuerung der Messungen erfolgte über das Programm „SMaRT“, Version 2.8.0 von Solartron Analytical. Prüfstand 1 ermöglichte die Charakterisierung von Widerständen bis $10^{14} \Omega$ im Frequenzbereich zwischen 10 μHz und 32 MHz. Der Messfehler lag laut Herstellerangaben in dem untersuchten Messbereich abhängig vom Absolutwert des komplexen Widerstandes zwischen 0,2 % und 2 % des Absolutwertes.

Die Messungen wurden in einem elektrischen Rohrofen (Typ LOBA der Firma HTM Reetz) durchgeführt. Dieser wurde durch einen PID-Regler des Typs Eurotherm 2416 Temperature Controller angesteuert. Die tatsächliche Proben temperatur wurde mit einem separaten Typ k-Thermoelement (Thermocoax) überprüft. Die Abweichung zwischen Soll- und Istwert betrug abhängig vom Absolutwert der Temperatur bis zu 5 °C. Die Atmosphäre wurde durch Spülen des Rohrofens mit Gasen variiert. Abbildung 3.2(a) zeigt den Prüfstand 1. Der verwendete Probenhalter bestand aus Platinkontakten, in die über variablen Anpressdruck die Probe eingespannt wurde (Abbildung 3.2(b)).

Die geringen Messströme (Signalstärken von $I=10^{-12}$ - 10^{-8} A) erforderten wegen der Streufelder durch die einfache Spulenheizvorrichtung des Ofens eine elektrische Abschirmung durch eine geerdete Ummantelung aus einer temperaturbeständigen Metallfolie.

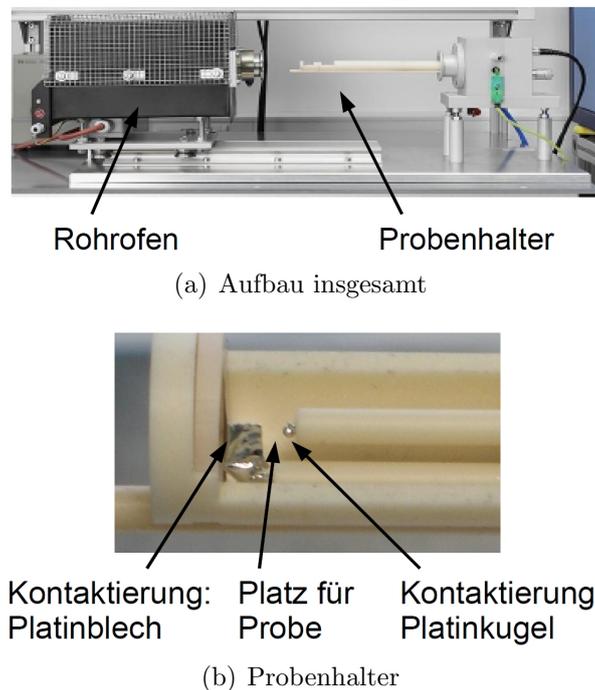


Abbildung 3.2: Prüfstand 1 zur Impedanzspektroskopie

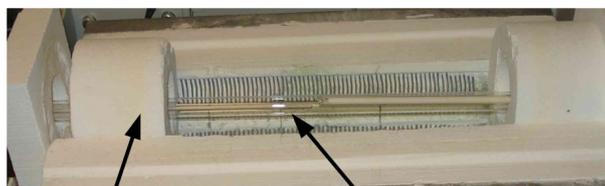
Die Charakterisierung bei Temperaturen bis $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgte ebenfalls mit diesem elektrischen Aufbau unter Verwendung eines ähnlich aufgebauten Probenhalters⁶. Die Probenkammer wurde dazu mit flüssigem Stickstoff geflutet. Anschließend wurde die Probenkammer und die darin befindliche Probe wieder auf $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt.

Ein zweiter Messaufbau wurde für die Charakterisierung des komplexen Widerstandes in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks $p\text{O}_2$ verwendet (Abb. 3.3(a), im Folgenden mit „Prüfstand 2“ bezeichnet).⁷ Zur Impedanzmessung wurde hierbei ein Solartron 1260 Impedanzspektrometer in Kombination mit einem Solartron 1294A Interface verwendet. Mit dieser Kombination konnte der komplexe Widerstand zwischen $10^{-2}\ \Omega$ und $10^9\ \Omega$ charakterisiert werden. Bei dem Messaufbau befand sich der Probenhalter in einem Quarzglasrohr, das zur Einstellung eines definierten Sauerstoffpartialdrucks mit Gasen (Argon/Sauerstoff-Gemischen bzw. trockener Luft) geflutet wurde. Das Quarzglasrohr lag zentriert in einem Lindberg-Blue Ofen. Die an der Probe anliegende Temperatur wurde mit einem Omegaclad-Thermoelement gemessen. Die fehlende elektrische Abschirmung

⁶Die Messungen wurden am Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe bei Dr.-Ing. H. Kungl durchgeführt.

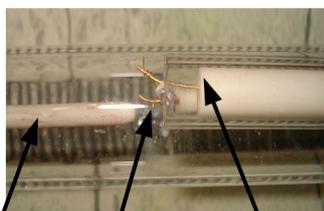
⁷Prüfstand 1 wurde für die in der Bosch-Forschung durchgeführten Messungen verwendet; Prüfstand 2 wurde bei den am Massachusetts Institute of Technology durchgeführten Messungen verwendet.

fürte insbesondere bei kleinen Frequenzen und hohen Widerstandswerten zu einer starken Streuung der Messwerte.



Lagerung im Ofen Quarzglasrohr mit Probenhalter

(a) Aufbau insgesamt



Thermoelement Probe Golddraht zur Kontaktierung

(b) Probenhalter

Abbildung 3.3: Prüfstand 2 zur Impedanzspektroskopie

Der Probenhalter bestand bei diesem Aufbau aus zwei Golddrähten, die durch ein Aluminiumoxidrohr stabil gehalten wurden. Bei der Messung wurden für den elektrischen Kontakt mit der Probe und zur mechanischen Stabilisierung um diese zwei Golddrähte die kleinen, auf die Probe aufgeklebten Golddrähte gewickelt (Vorrichtung in Abbildung 3.3(b)). Aufgrund des geringen Gewichtes der untersuchten Probe waren nur wenige Wicklungen notwendig, so dass induktive Effekte auf das gemessene Impedanzspektrum vernachlässigbar waren.

3.3.7.3 Messmethodik

Zur Charakterisierung wurden Temperatur und Sauerstoffpartialdruck variiert. Mögliche Temperaturen lagen zwischen Raumtemperatur und 700 °C. Messungen erfolgten während des Abkühlvorganges. In Ausnahmefällen wurde während des Aufheizvorganges gemessen, um Veränderungen in der Materialimpedanz zu überprüfen. Nach Anfahren der jeweiligen Temperatur wurde die Messung 45 min später gestartet, um eine Charakterisierung des stationären Zustandes zu ermöglichen.

Die in Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse der Impedanzmessung bei variablem pO_2 wurden am Prüfstand 2 gemessen. Die Messungen wurden bei Solltemperaturen von $700\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Sauerstoffpartialdruck wurde durch Mischungen zwischen Argon und Sauerstoff dekadenweise zwischen 1 atm (reinem Sauerstoff) und 10^{-6} atm (ultrahochreines Argon mit einer Reinheit größer $99,999\%$ laut Herstellerangabe) sowie mit synthetischer Luft variiert⁸. Der Aufbau wurde jeweils auf Dichtigkeit überprüft. Der Partialdruck in der Messzelle wurde nicht gesondert charakterisiert.

Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 32 MHz und 10 mHz (Prüfstand 1) beziehungsweise 1 MHz und 10 mHz (Prüfstand 2) mit 10 Messpunkten pro Frequenzdekade mehrfach durchgeführt. Wegen des linearen Verhaltens des komplexen Widerstands im niedrigen Spannungsbereich wurden geringe Wechselspannungen zwischen 10 mV und 30 mV ohne einen Gleichspannungsanteil verwendet [70]. Bei beiden Prüfständen wurde eine elektrische Zweipunktmessung durchgeführt. Die Impedanzspektren wurden mit der Software ZView, Scribner Associates dargestellt und ausgewertet.

3.3.7.4 Darstellung und Auswertung von Impedanzspektren

Bei der Impedanzspektroskopie ergibt sich der komplexe Widerstand $Z(\omega)$ als Funktion der Frequenz ω aus der angelegten zeitabhängigen Spannung $U(\omega t)$ und dem resultierenden zeitabhängigen Stromsignal $I(\omega t)$ [70]:

$$U(\omega t) = U_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_U)} \quad (3.3)$$

$$I(\omega t) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_I)} \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow Z(\omega) = \frac{U(\omega t)}{I(\omega t)} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{-i(\phi_I - \phi_U)} \quad (3.5)$$

$$= Z_0 \cdot e^{-i\phi} = Z_0 \cdot (\cos \phi - i \sin \phi) \quad (3.6)$$

Damit wird der komplexe Widerstand durch den Realteil $Z_0 \cos \phi$ und den Imaginärteil $Z_0 \sin \phi$ beschrieben, wobei ϕ die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung ist. Diese Aufteilung in Real- und Imaginärteil Z_{Im} und Z_{Re} des komplexen Widerstandes wird in der Nyquist Darstellung verwendet. Üblich ist ebenfalls die Darstellung im Bode-Plot, bei dem der Betrag des komplexen Widerstandes $\log |Z|$ oder die Phasenverschiebung ϕ als Funktion der Frequenz dargestellt werden.

⁸Verwendet wurden Sauerstoff, synthetische Luft, ultrahochreines Argon sowie Argon-Sauerstoff-Gemische mit Verhältnissen von 10 ppm , 100 ppm , $0,1\%$ und 1% Sauerstoff zu Argon der Firma Airgas Inc. Die Nebenbestandteile wie z. B. Wasser lagen laut Datenblatt des Herstellers jeweils unter einem ppb.

Zur Auswertung der Daten werden äquivalente Schaltkreise aus Elementen wie Ohmschen Widerständen, Kondensatoren oder speziellen Elementen der Elektrochemie verwendet [70]. Das Impedanzverhalten des Materials wird durch die Impedanz des äquivalenten Schaltkreises simuliert, wobei jedem Element ein physikalischer Prozess zugeordnet wird.

Eine übliche Art der Auswertung von Impedanzspektren ist das Brick-Layer-Modell (BLM). In dem Modell wird das untersuchte Material wie eine Mauer aus Körnern und umgebenden Korngrenzen zusammengesetzt [74]. Die Impedanz des Materials kann durch eine Reihenschaltung von RC-Gliedern simuliert werden - beispielsweise für die drei Elemente „Impedanz der Korngrenze“, „Impedanz der Körner“ und „Impedanz der Elektroden“. In Abbildung 3.4(a) ist dieses Beispiel schematisch dargestellt, die dazu äquivalente Schaltung in Abbildung 3.4(b).

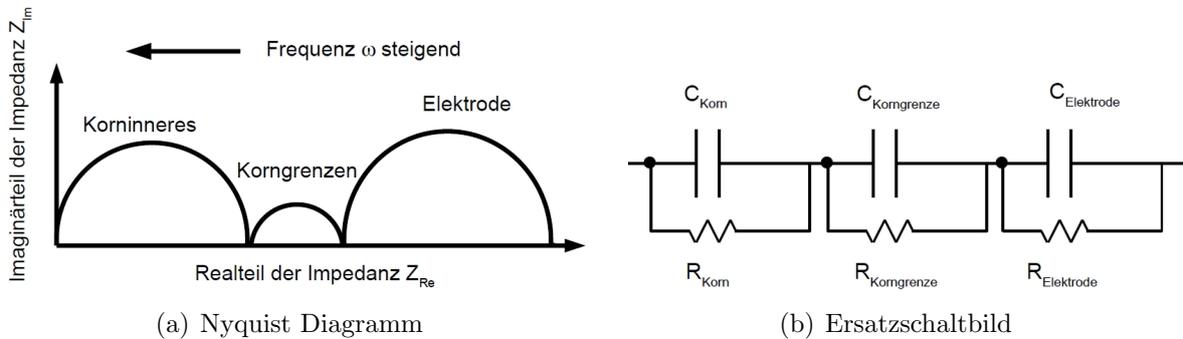


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines Impedanzspektrums mit dem zugehörigen Ersatzschaltbild

Den höchsten Punkt erreichen die in Abbildung 3.4(a) gezeigte Impedanzbögen genau bei der Inversen der Zeitkonstante für den entsprechenden Prozess ($\omega_{top} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{R \cdot C}$). Experimentell können durch Auswahl eines geeigneten Frequenzbereiches Prozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten τ getrennt werden, solange sie sich um mehr als zwei Größenordnungen unterscheiden [74]. Dies ist in mikroskaligen Materialien der Fall, da die elektrische Leitung in der Korngrenze eine andere Zeitkonstante τ und damit eine andere Kapazität C besitzt als die Leitung im Korninneren [75].

Die Zuordnung der Impedanzbögen erfolgt unter der vereinfachenden Annahme, dass der kapazitive Anteil des Materials durch einen Plattenkondensator der Fläche A mit dem Elektrodenabstand d sowie den Permittivitäten ϵ_0 und ϵ_r gemäß Gleichung 3.7 beschrieben werden kann [69]:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (3.7)$$

Bei mikroskaligen Materialien erfolgt die Zuordnung der Impedanzbögen zu Korninnerem und Korngrenze durch das Verhältnis der Kapazitäten, das sich gemäß Gleichung 3.7

durch das Verhältnis der (bekannten) Schichtdicken von Korngrenze und Korninnerem im Brick-Layer-Modell ergibt [76]. Für Materialien mit einem geringen Korngrenzenanteil im Vergleich zum Korninneren wird die vereinfacht zusammengefasste Dicke der Korngrenze d_{KG} kleiner sein als die Dicke des Korninneren d_{KI} . Damit gilt für die resultierenden Kapazitäten C_{KG} und C_{KI} :

$$\frac{d_{KG}}{d_{KI}} = \frac{C_{KI}}{C_{KG}} \quad (3.8)$$

$$d_{KG} \ll d_{KI} \Rightarrow C_{KG} \gg C_{KI} \quad (3.9)$$

Die größere Kapazität und damit die kleinere Impedanz $Z_C = 1/\omega C$ entspricht unter diesen Prämissen dem Beitrag der Korngrenze, wie in Abbildung 3.4(a) schematisch dargestellt.

Das Modell liefert eine gute physikalische Näherung für Elektrokeramiken bestehend aus nicht-nanoskaligen Körnern, wenn die elektrische Leitung durch die Körner hindurch erfolgt [74]. Parallele Pfade entlang der Korngrenze werden in der ursprünglichen Formulierung nicht beachtet.

Experimentell zeigt sich in vielen Fällen eine Abweichung der Impedanzspektren von der Form des idealen Halbkreises, da der Mittelpunkt der RC-Kreise unterhalb der x-Achse liegt. Diese Abweichung wird in der Modellierung durch die Anpassung von Constant-Phase-Elementen (CPE) anstelle von einfachen Kapazitäten berücksichtigt [70, 75]. Für ein solches CPE Element gilt:

$$\text{Impedanz : } \frac{1}{Z_{CPE}} = Q \cdot (i\omega)^n \quad (3.10)$$

$$\text{Kapazität : } C = R^{\frac{1-n}{n}} \cdot Q^{\frac{1}{n}} \quad (3.11)$$

Die Ursache für die Verschiebung des Mittelpunktes scheint in Inhomogenitäten des Materials zu liegen [77].

3.3.7.5 Impedanzspektroskopie bei nanoskaligen Materialien

Für nanoskalige Materialien ergeben sich aufgrund des hohen Korngrenzenanteils Abweichungen von dem erläuterten Impedanzverhalten. Die Impedanzbeiträge von Korninnerem und Korngrenze unterscheiden sich aufgrund des ähnlichen Volumenanteils wenig, so dass die Überlagerung der Beiträge von Korngrenze und Korninnerem zu einem verbreiterten Halbkreis-ähnlicher Bogen führt [58, 78]. Da das Verhältnis der Breite der effektiven Korngrenze im Verhältnis zur Breite des Korninneren unbekannt ist, ist keine Zuordnung der Kapazitäten von Korngrenze und Korninnerem in Gleichung 3.8 möglich [58].

Der Auswerteparameter n bei Verwendung der in Abschnitt 3.3.7.4 beschriebenen CPE-Elemente nimmt im Fall sich überlappender Raumladungszonen in nanoskaligen Materialien ungefähr den Wert eins an [58]. Dies deutet auf eine Homogenität der Probe und damit auf ein Verschwinden des separaten Beitrags der Korngrenze hin [58].

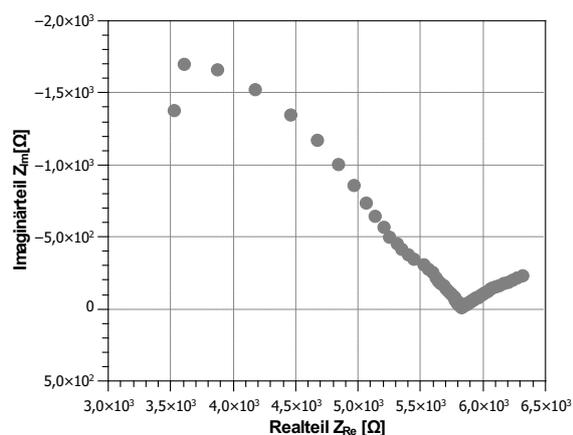
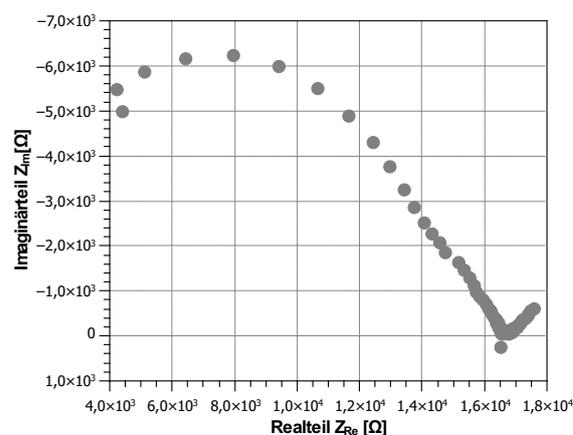
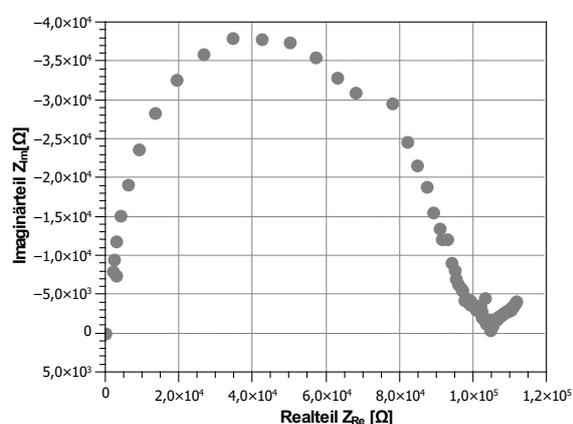
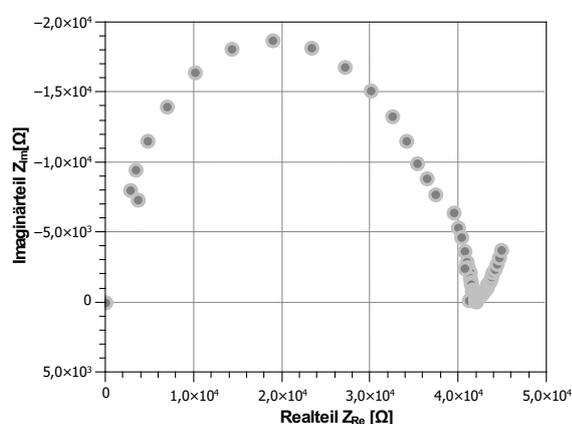
(a) Korngröße 37 nm, T: 700 °C, pO₂: 1 atm(b) Korngröße 37 nm, T: 700 °C, pO₂: 10⁻⁶ atm(c) Korngröße 37 nm, T: 400 °C, pO₂: 1 atm(d) Korngröße 63 nm, T: 700 °C, pO₂: 1 atm

Abbildung 3.5: Impedanzspektren von molybdändotiertem ZrO₂ (Parameter: Korngröße, Charakterisierungstemperatur T, Sauerstoffpartialdruck pO₂)

Auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dotierten Zirkonoxiden mit Korngrößen zwischen 25 nm und 103 nm zeigte sich nur ein Impedanzbogen. In Abbildungen 3.5(a) bis 3.5(d) sind Impedanzspektren von molybdändotiertem ZrO₂ unterschiedlicher Korngröße (37 nm und 63 nm), Temperatur (700 °C und 400 °C) und Sauerstoffpartialdruck (1 atm und 10⁻⁶ atm) gezeigt.

Die in Abbildung 3.5(a) bis 3.5(d) exemplarisch für molybdändotiertes ZrO₂ dargestellten Impedanzspektren zeigen einen Impedanzbogen bei hohen Frequenzen sowie den Beginn eines zweiten Bogens bei niedrigen Frequenzen. Letzterer wurde der Elektrode zugeordnet und nicht weiter analysiert. Der dem Material zugeordnete Impedanzbogen zeigte eine Überlagerung der Impedanzbeiträge von Korninnerem und Korngrenze, wie in Abbildung 3.6(a) schematisch verdeutlicht.

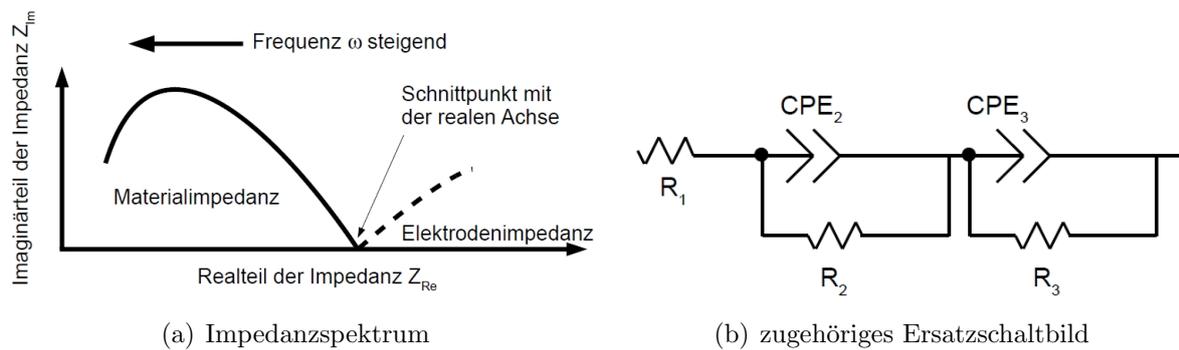


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung: Auswertung der Impedanzspektren

Die Anpassung der Spektren erfolgte durch eine Reihenschaltung zweier Elemente. Verwendet wurden zwei parallel geschaltete Kombinationen aus einem Ohmschen Widerstand und einem Constant Phase Element (Abb. 3.6(b)). Weiterhin wurde ein Vorwiderstand zur Simulation der Messgeräteimpedanz verwendet (Widerstand R_1 in Abbildung 3.6(b)). Die Simulation der Spektren erfolgte unter Verwendung des Programms ZView 2 von Scribner Associates, Inc., wobei ausschließlich der dem Material zugeordnete Impedanzbogen analysiert wurde.

Aufgrund der fehlenden Information über die Breite der effektiven Korngrenze wurde keine Zuordnung der Kapazitäten gemäß der Anteile von Korninnerem und Korngrenze im Gefüge (Gl. 3.8) vorgenommen. Dies galt insbesondere, da die Ausdehnung der Raumladungszone abhängig von Korngröße, Dotierungskonzentration, Charakterisierungstemperatur Sauerstoffpartialdrucks variiert.

Daher wurde für die vorliegenden Spektren der Gesamtwiderstand als Schnittpunkt mit der realen Achse ausgewertet, wie in Abbildung 3.6(a) angedeutet. Die spezifische Leitfähigkeit σ wurde unter Verwendung der Probenfläche A sowie der Probendicke d durch $\sigma = 1/\rho = d/(Z_{Re} \cdot A)$ (ρ : spezifischer Widerstand) berechnet.

3.3.8 Thermospannung

Zur Untersuchung des Vorzeichens der Ladungsträger wurden Thermospannungsmessungen durchgeführt.⁹ Die Messungen beruhen auf dem Seebeck-Effekt (auch „thermoelektrischer Effekt“), bei dem zwischen zwei Materialien wegen der Diffusion von Elektronen eine elektrische Spannung U_{Seebeck} erzeugt wird, wenn die Kontaktstellen unterschiedliche Temperaturen haben:

⁹Die Messungen wurden an der Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt in Dübendorf, Schweiz durch Dr. S. Populoh durchgeführt.

$$U_{\text{Seebeck}} = \alpha \cdot \Delta T \quad (3.12)$$

Der Parameter α (Seebeck-Koeffizient) in Gleichung 3.12 ist eine Materialkonstante, die vom Verhältnis zwischen elektronischer und phononischer Wärmekapazität im Material bestimmt wird. Der Seebeck-Koeffizient α ist negativ, wenn Elektronen die Majoritätsladungsträger sind, und positiv für den Fall der elektronischen Löcher als Majoritätsladungsträger [64].

Experimentell wurden gleichzeitig Seebeck-Koeffizient α und elektrische Leitfähigkeit σ bestimmt (Messgerät: Ozawa Science Co., Ltd., Japan). Dazu wurde mit einer Vierpunktmessung bei einem Stromsignal von $-0,2\mu A$ bis $+0,2\mu A$ die Spannung gemessen. Typische Spannungswerte lagen im Bereich mV. Messungen wurden temperaturabhängig sowohl beim Hochheizen als auch beim Abkühlen der Proben in unterschiedlichen Atmosphären (synthetische Luft, Argon, Sauerstoff-Stickstoff Mischungen) durchgeführt. Dazu wurden die Proben mehrfach mit trockenen Gasen (Wassergehalt kleiner 5 ppm) gespült. Stabilitätskriterium für den Start der Messung war, dass Temperaturschwankungen während 30 Sekunden kleiner als $0,2^\circ C$ waren.

Die Auswertung der Mehrfachmessungen bei konstanter Temperatur und variabler Stromstärke erfolgte durch eine lineare Regression. Die Güte der Regressionsgerade war entscheidend für die Bewertung der Messdaten. Gemäß der Herstellerangaben wurden zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ nur Messungen mit einer Bewertung von 0,99 oder besser verwendet. Der Seebeck-Koeffizient galt ab einer Bewertung von 0,98 als verlässlich.

4 Ergebnisse

4.1 Materialeigenschaften

4.1.1 Bewertung der hergestellten Proben

Anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen wurden Proben mit Rissen oder Verfärbungen von der weiteren Analyse ausgeschlossen. Da anhand dieser Aufnahmen keine Erkenntnisse bezüglich der weiteren Interpretation abgeleitet wurden, ist im Folgenden auf eine ausführliche Gegenüberstellung der einzelnen Bilder verzichtet.

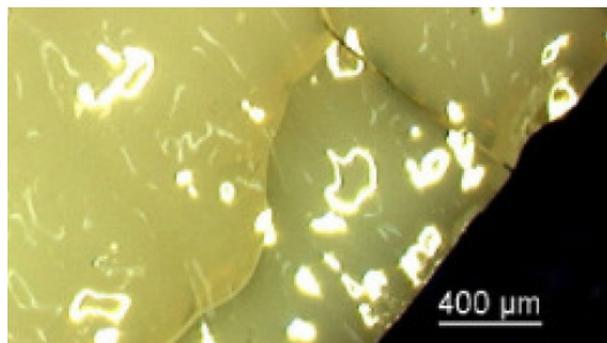


Abbildung 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahme einer undotierten Probe

In Abbildung 4.1 ist exemplarisch eine lichtmikroskopische Aufnahme einer undotierten, bei 950 °C für 10 min gesinterten Probe gezeigt. Sichtbar sind die Trocknungsrisse, die diese Probe von der weiteren Charakterisierung ausschließen.

4.1.2 Dichte und Porosität

Die Ergebnisse der Dichtemessungen nach dem Archimedesprinzip sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Proben wurden bei 950 °C 10 min lang gesintert.

In Tabelle 4.1 ist zum Vergleich die theoretische Dichte anhand der mittels XRD 1 und XRD 2 charakterisierten Phasenzusammensetzung dargestellt. Zur Berechnung wurde eine Dichte von $\rho_{mkl} = 5,56 \text{ g/cm}^3$ für monoklines ZrO_2 bzw. $\rho_{tetr} = 6,1 \text{ g/cm}^3$ für tetragonales

| | Anzahl untersuchter Proben | gemessene Dichte ρ_{gemessen} [g/cm ³] | in % der theor. Dichte XRD 1 % $\rho_{\text{theor.},\text{XRD 1}}$ [%] | in % der theor. Dichte XRD 2 % $\rho_{\text{theor.},\text{XRD 2}}$ [%] |
|------------------------------------|----------------------------------|---|---|---|
| undotiertes ZrO ₂ | 8 | 3,84 ± 0,17 | 69% | 69% |
| molybdändotiertes ZrO ₂ | 4 | 3,43 ± 0,32 | 59% | 61% |
| antimondotiertes ZrO ₂ | 4 | 4,04 ± 0,81 | 72% | 72% |
| codotiertes ZrO ₂ | 4 | 3,83 ± 0,13 | 69% | 67% |

Tabelle 4.1: Dichte von undotiertem und dotiertem ZrO₂
Mittelwert mit Standardabweichung

ZrO₂ verwendet [79]. Während die Standardabweichung um den Mittelwert für das undotierte und das codotierte ZrO₂ gering ist ($\pm 4\%$ für undotiertes ZrO₂, $\pm 3\%$ für codotiertes ZrO₂), streuen die Messwerte bei den antimondotierten Proben stark ($\pm 20\%$). Sowohl für das undotierte als auch für das dotierte ZrO₂ ist die experimentell ermittelte Dichte im Vergleich zu den theoretischen Dichte gering. Als Ursache für diese Abweichung wird eine zu geringe Probenmasse vermutet. Daher werden die Ergebnisse der Dichtemessungen im Folgenden nicht weiter verwertet.

4.1.3 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung des Ausgangspulvers sowie der Proben wurde wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben, mittels ICP-OES untersucht. In Abbildung 4.2 ist die chemische Zusammensetzung des Ausgangspulvers dargestellt. Der Messfehler lag bei diesen Messungen bei $\pm 3\%$ des Absolutwertes.

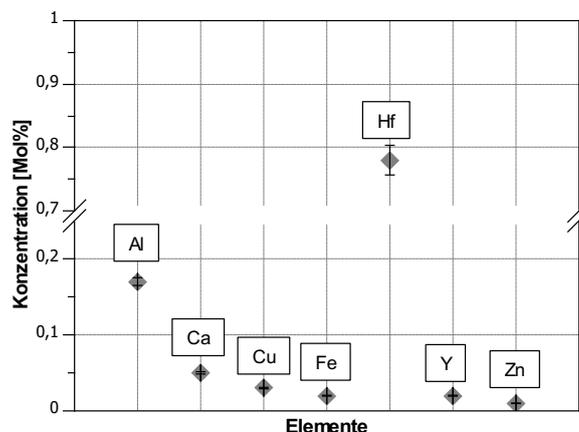


Abbildung 4.2: Chemische Zusammensetzung des verwendeten ZrO₂-Pulvers

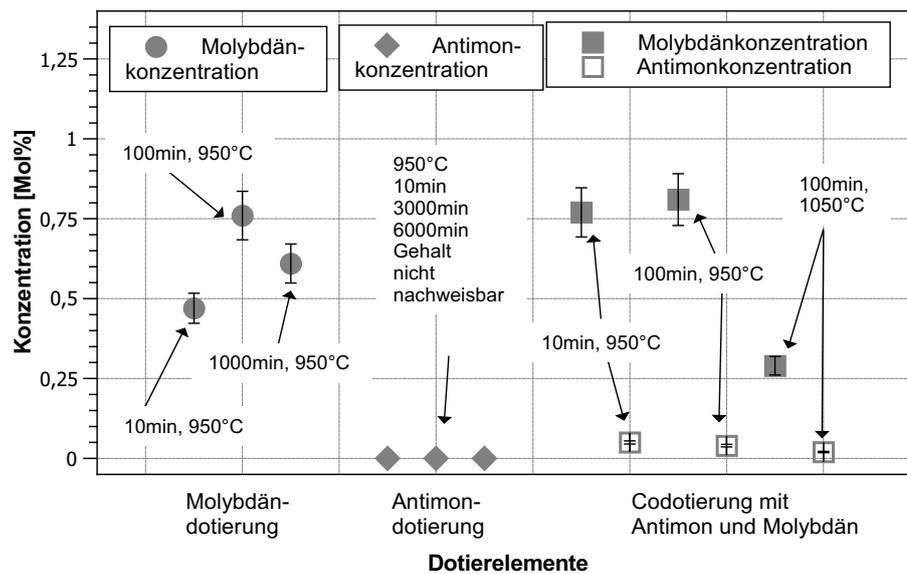


Abbildung 4.3: Dotierstoffkonzentration in molybdän- und antimondotiertem ZrO_2

Der hohe Anteil von Hafnium im Ursprungspulver (0,78 mol%) wurde aufgrund der Isovalenz von HfO_2 zu ZrO_2 vernachlässigt. Ebenfalls wurden Aluminium (0,17 mol%), Calcium (0,05 mol%), Kupfer (0,03 mol%), Eisen (0,02 mol%), Yttrium (0,02 mol%) und Zink (0,01 mol%) im Ursprungspulver nachgewiesen.

In Abbildung 4.3 sind die Konzentrationen der Dotierstoffe von dotiertem ZrO_2 mit den im Folgenden hauptsächlich untersuchten Dotierstoffen (Antimon und Molybdän sowie Codotierung der Elemente) dargestellt. Da die Messungen an kleinen Proben einfach durchgeführt wurden, lag der Messfehler bei bis zu 10% des Absolutwertes. Sinterdauer und Sintertemperatur wurden zum gezielten Kornwachstum variiert.

In dem molybdändotiertem ZrO_2 (Abb. 4.3, Datenpunkte links) zeigte sich die höchste Molybdänkonzentration von 0,76 mol% bei einer Sinterdauer von 100 min und einer Sintertemperatur von 950°C. Mit weiterhin steigender Sinterdauer (1000 min) sank der Molybdängehalt auf 0,61 mol%. Bei der kürzesten Sinterdauer von 10 min lag der Molybdängehalt unterhalb von 0,5 mol%. Als Ursache für den geringen Molybdängehalt bei der Sinterdauer von 10 min kommt die Flüchtigkeit von Molybdän(VI)oxid MoO_3 in Betracht, welches bereits ab 700°C sublimieren kann: falls das Molybdän bei einer 10-minütigen Sinterung nicht vollständig im ZrO_2 -Gitter gelöst wird, sublimieren etwaige Rückstände im Temperaturbereich ab 700°C.

Für antimondotiertes ZrO_2 wurde mittels ICP-OES kein Gehalt an Antimon festgestellt (Abb. 4.3, Mitte). Die Phasenzusammensetzung (Abschnitt 4.1.5.3) sowie die elektrische Leitfähigkeit (Abschnitt 4.6) zeigten jedoch einen Effekt der Dotierung mit Antimon. Bei einer exemplarisch mittels LA-ICP-MS untersuchten Probe wurde ein relativer Dotiergehalt von $0,5 \cdot 10^{-7}$ festgestellt.

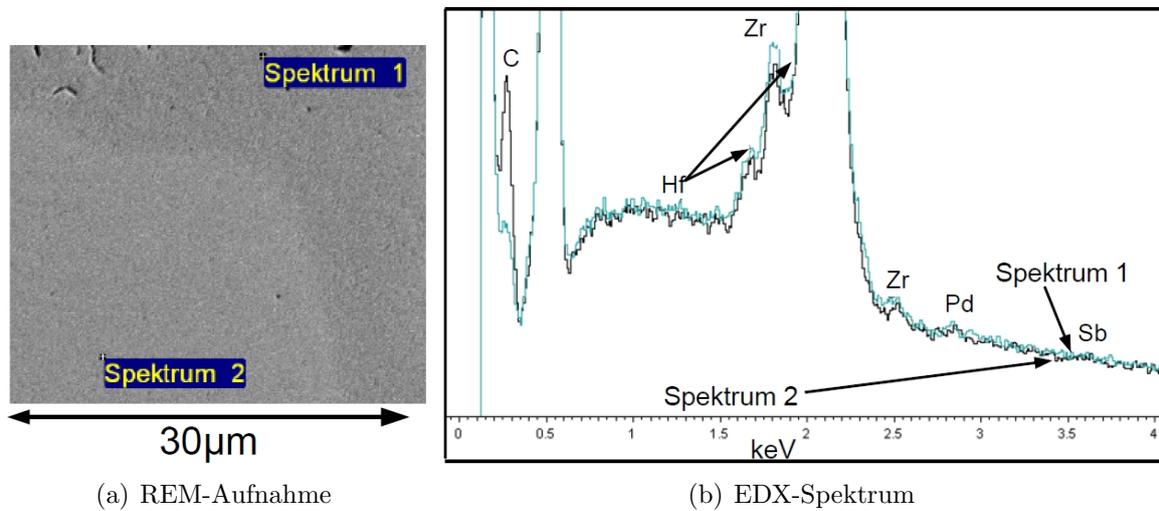


Abbildung 4.4: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 zur Untersuchung der Probenhomogenität (Vergrößerung: 1700-fach, Beschleunigungsspannung: 10kV)

Bei der Codotierung mit Molybdän und Antimon (Abb.4.3, rechts) war der Molybdängehalt bei einer Sinterdauer von 100 min und einer Sintertemperatur von $950\text{ }^\circ\text{C}$ mit $0,81\text{ mol}\%$ vergleichbar zu der Molybdänkonzentration bei der Einzeldotierung ($0,76\text{ mol}\%$). Für die kürzere Sinterdauer von 10 min bei gleicher Temperatur unterschied sich der Molybdängehalt bei der Codotierung im Rahmen des Messfehlers nicht ($0,77\text{ mol}\%$). Bei einer erhöhten Sintertemperatur von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Sinterdauer von 100 min nahm der Molybdängehalt auf $0,29\text{ mol}\%$ ab. Damit war im Vergleich zwischen der Einzeldotierung und der Codotierung die Abnahme des Molybdängehaltes durch die erhöhte Temperatur ($\Delta T : 100\text{ }^\circ\text{C}$) um $0,52\text{ mol}\%$ stärker als die Abnahme des Molybdängehaltes bei einer Verlängerung der Sinterdauer von 100 min auf 1000 min um $0,15\text{ mol}\%$. Obwohl der Gehalt an Antimon bei der Einzeldotierung mittels ICP nicht nachweisbar war, lag er bei der Codotierung nachweisbar zwischen $0,05\text{ mol}\%$ und $0,02\text{ mol}\%$.

4.1.4 Einbau der Dotierstoffe

Die räumliche Verteilung der Dotierstoffe über die Ausdehnung der Probe wurde mittels Energie-dispersiver Röntgenbeugung exemplarisch an einer mit Antimon und Molybdän codotierten Probe untersucht (Abb. 4.4(a) und 4.4(b)). Dazu wurden zwei in der REM-Aufnahme unterschiedlich hell erscheinende Bereiche ausgewählt (Spektrum 1 und Spektrum 2 in Abb. 4.4(a)).

Antimon war qualitativ in dem Spektrum nachweisbar, allerdings war aufgrund des geringen Dotiergehalts keine quantitative Aussage möglich (Abb. 4.4(b)). Es war kein Konzentrationsgradient über den Probenquerschnitt messbar. Bezüglich der Molybdändotierung

konnten aufgrund der Überlagerung des Molybdän-Signals mit dem Signal des Zirkoniums keine Aussagen getroffen werden.

Weiterhin wurde der Oxidationszustand der Dotierungselemente mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie in codotiertem ZrO_2 untersucht. Das Molybdän wurde als Molybdän(VI)oxid (MoO_3) eingebaut. Der Antimon Gehalt in der untersuchten Probe war jedoch für einen Nachweis zu gering. Damit waren keine Aussagen über den Einbau als Antimon(III)oxid Sb_2O_3 oder Antimon(V)oxid Sb_2O_5 möglich.

Der Einbau der Dotierung in das ZrO_2 -Kristallgitter wurde exemplarisch an niobdotiertem ZrO_2 im Vergleich zu undotiertem ZrO_2 mittels Synchrotronstrahlung untersucht (Abschnitt 3.3.5). Bei niobdotiertem ZrO_2 konnte kein Einfluss des Niobs anhand einer Gitterverzerrung gegenüber dem Kristallgitter des undotierten ZrO_2 nachgewiesen werden. Aufgrund des geringen Dotiergehaltes war keine Aussage darüber möglich, ob der Dotierstoff auf einem Gitterplatz eingebaut wurde und keine Verzerrung hervorrief, oder ob der Dotierstoff interstitiell eingebaut wurde, aufgrund des geringen Gehaltes aber keine nachweisbare Gitterverzerrung bewirkte.

4.1.5 Mikrostruktur

4.1.5.1 Mikrostruktur von undotiertem Zirkoniumdioxid

Die Mikrostruktur wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Abbildung 4.5 zeigt eine Aufnahme einer undotierten Probe, die bei 950°C 10 min lang gesintert wurde. Das undotierte ZrO_2 zeigte eine feine Struktur bei noch sichtbarer Porosität

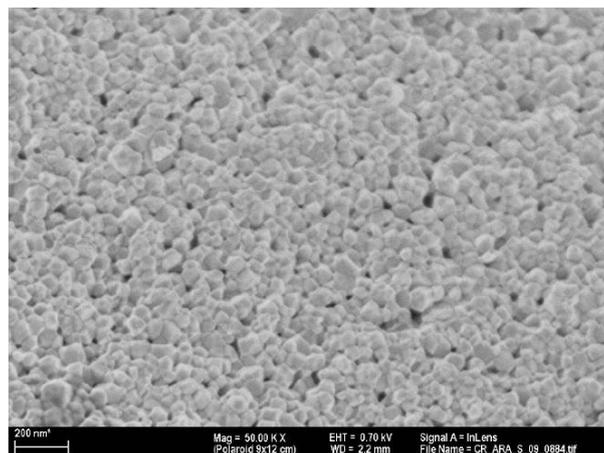


Abbildung 4.5: REM Aufnahme einer Bruchfläche von undotiertem ZrO_2 :
Sinterung 10 min bei 950°C

(Abb. 4.5). Die gemessene Dichte von $3,84 \pm 0,17 \text{ g/cm}^3$ (69 % der theoretischen Dichte) erscheint im Vergleich zu der sichtbaren Porosität des undotierten ZrO_2 zu gering (Abb. 4.5, Tab. 4.1).

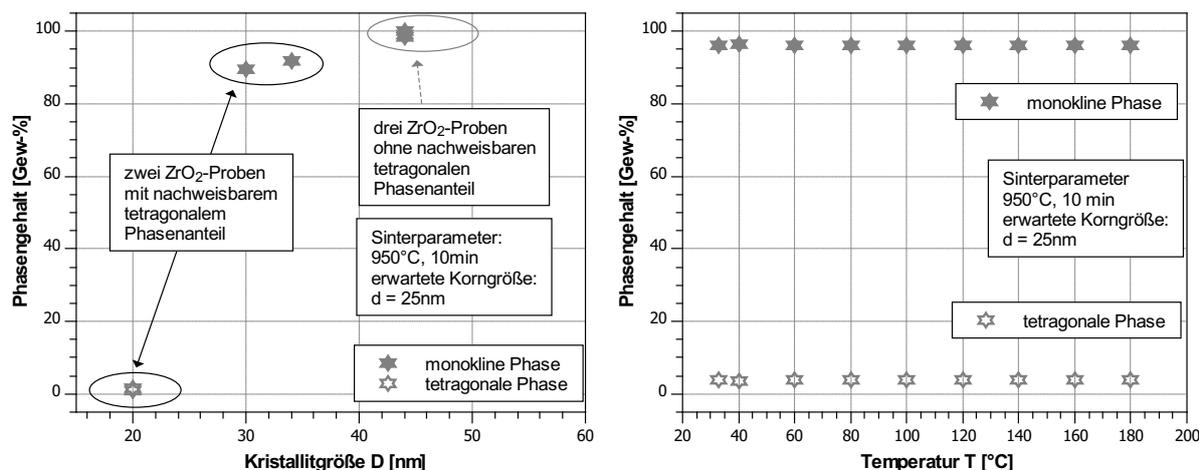
Die unter Verwendung von REM Aufnahmen ermittelte Korngröße d des undotierten ZrO_2 ist in Tabelle 4.2 aufgeführt.

| Sintertemperatur T [°C] | Sinterdauer t [min] | Korngröße d [nm] |
|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| 950 | 10 | 25 |

Tabelle 4.2: Korngröße von undotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Sinterparameter

Die genannte Korngröße d wurde an einer identisch zu der Probe in Abbildung 4.5 erstellten Probe ermittelt. Ein Fehler in der Korngrößenmessung konnte durch einen schwachen Kontrast der ausgewerteten Aufnahmen entstehen. Weiterhin wurde eine Verteilung der Korngrößen nicht beachtet. Der Fehler wurde nicht quantifiziert, da keine Mehrfachmessungen durchgeführt wurden.

Der Phasengehalt von undotiertem ZrO_2 bei Raumtemperatur ist in Abbildung 4.6(a) in Abhängigkeit der Kristallitgröße D dargestellt. Es wurden fünf Proben gleicher Sinterparameter (Temperatur: 950°C , Dauer: 10 min) untersucht. Dargestellt ist der jeweils gemessene Phasengehalt der monoklinen bzw. tetragonalen Phase in Abhängigkeit der jeweiligen Kristallitgröße D_{mkl} bzw. D_{tetr} .



(a) Phasengehalt in Abhängigkeit der Kristallitgröße bei Raumtemperatur (XRD 1) (b) Phasengehalt in Abhängigkeit der Temperatur (XRD 2), Korngröße d : 25 nm

Abbildung 4.6: Phasengehalt von undotiertem ZrO_2

Obwohl insgesamt für die Ergebnisse aus Abbildung 4.6(a) fünf Proben mit jeweils gleichen Sinterbedingungen untersucht wurden, konnte nur in zwei Fällen ein tetragonaler Phasenanteil jeweils bei einer Kristallitgröße D_{tetr} von 20 nm nachgewiesen werden. Bei einer rein monoklinen Phasenzusammensetzung wurde bei drei Proben übereinstimmend eine Kristallitgröße D_{mkl} von 44 nm gemessen. Tritt hingegen ein tetragonaler Phasenanteil auf, weichen die gemessenen Kristallitgrößen D_{mkl} zu niedrigeren Werten im Vergleich zu dem genannten Wert von 44 nm ab.

Abbildung 4.6(a) zeigt für undotiertes ZrO_2 , dass der monokline Phasengehalt mit zunehmender Kristallitgröße D_{mkl} von 90% bei 30 nm bis 100% bei 45 nm zunimmt. Damit wird die tetragonale Phase durch kleinere Kristallitgrößen stabilisiert. Aufgrund der nicht beachteten Gitterverzerrungen im untersuchten Winkelbereich (15° bis 103°) können die gemessenen Kristallitgrößen maßgeblich in Richtung zu großer Werte von der tatsächlichen Kristallitgröße abweichen (bis zu einem Faktor 10 [80]).

Zusätzlich zu den Messungen bei Raumtemperatur wurde der Phasengehalt beim Hochheizen von Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von 180°C charakterisiert (Abb. 4.6(b), Abschnitt 3.3.3.2). Die Phasengehalte änderten sich für undotiertes ZrO_2 im Rahmen der Messgenauigkeit in Abhängigkeit der Temperatur nicht (Abb. 4.6(b)). Der Vergleich zwischen den beiden Methoden XRD 1 (Abb. 4.6(a)) und XRD 2 (Abb. 4.6(b)) zeigt, dass obwohl analog hergestellte Proben verwendet wurden (Sinterparameter: Dauer von 10 min bei einer Temperatur von 950°C) die gemessenen Phasengehalte nicht übereinstimmen.

4.1.5.2 Mikrostruktur von molybdändotiertem Zirkoniumdioxid

Abbildungen 4.7(a) bis 4.7(c) zeigen REM-Aufnahmen von molybdändotiertem ZrO_2 . Zur Variation des Kornwachstums wurde die Sinterzeit von 10 min auf 1000 min bei einer Sintertemperatur von 950°C verlängert.

Wie für das undotierte ZrO_2 ergab sich ein nanoskaliges Gefüge, wobei mit zunehmender Sinterdauer von 10 min auf 1000 min Verdichtung und Kornwachstum auftrat. Die sichtbare Porosität war im Vergleich zu dem undotierten Material erhöht.

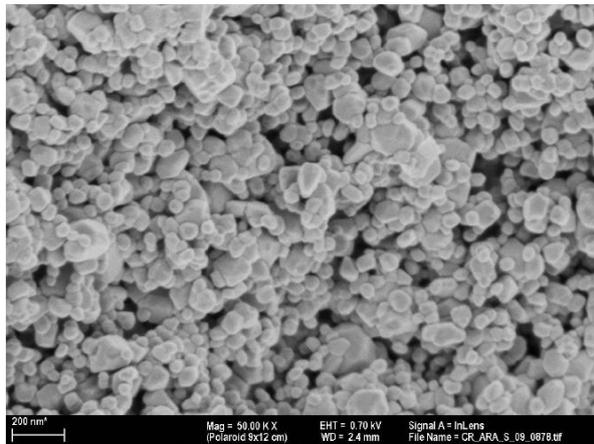
Die Korngrößen d wurden durch die Auswertung flächenäquivalenter Kreise ermittelt (Abschnitt 3.3.2.2, Tab. 4.3). Mit zunehmender Sinterdauer wuchsen die Körner von 37 nm auf

| Sintertemperatur T [$^\circ\text{C}$] | Sinterdauer t [min] | Korngröße d [nm] |
|---|---------------------|------------------|
| 950 | 10 | 37 |
| 950 | 100 | 57 |
| 950 | 1000 | 63 |

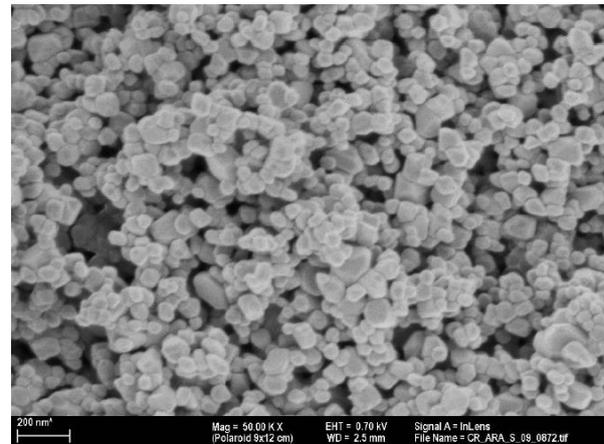
Tabelle 4.3: Korngrößen von molybdändotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Sinterparameter

63 nm. Der subjektive Eindruck aus Abbildung 4.7(a) bis Abbildung 4.7(c) bestätigt dieses ausgeprägte Kornwachstum nicht.

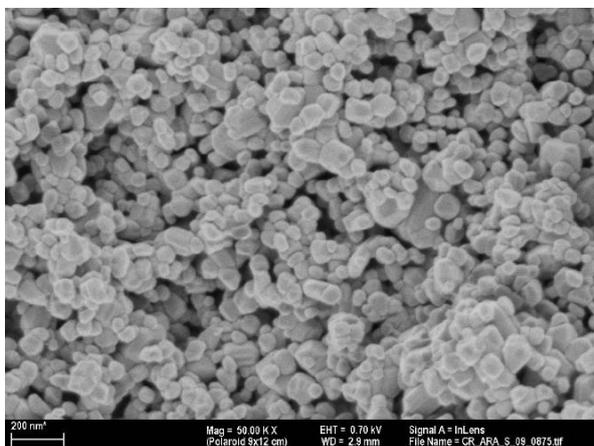
Die Phasengehalte wurden in Abhängigkeit der Kristallitgröße D (Abb. 4.8(a)) sowie der Temperatur T zwischen Raumtemperatur und 180°C (Abb. 4.8(b)) untersucht. Abbildung 4.8(a) zeigt eine wachsende Kristallitgröße D mit zunehmender Sinterzeit. Jedoch sind die ermittelten Kristallitgrößen D (12 nm, 37 nm und 56 nm unter Vernachlässigung des hohen Messfehlers) kleiner als die gemessenen Korngrößen d (37 nm, 57 nm und 63 nm). Ab einer Kristallitgröße D_{mkl} von 37 nm wurde die monokline Phase in molybdändotiertem ZrO_2 vollständig stabilisiert (Abb. 4.8(a)). Lediglich bei kleinen



(a) Sinterung 10 min bei 950 °C



(b) Sinterung 100 min bei 950 °C



(c) Sinterung 1000 min bei 950 °C

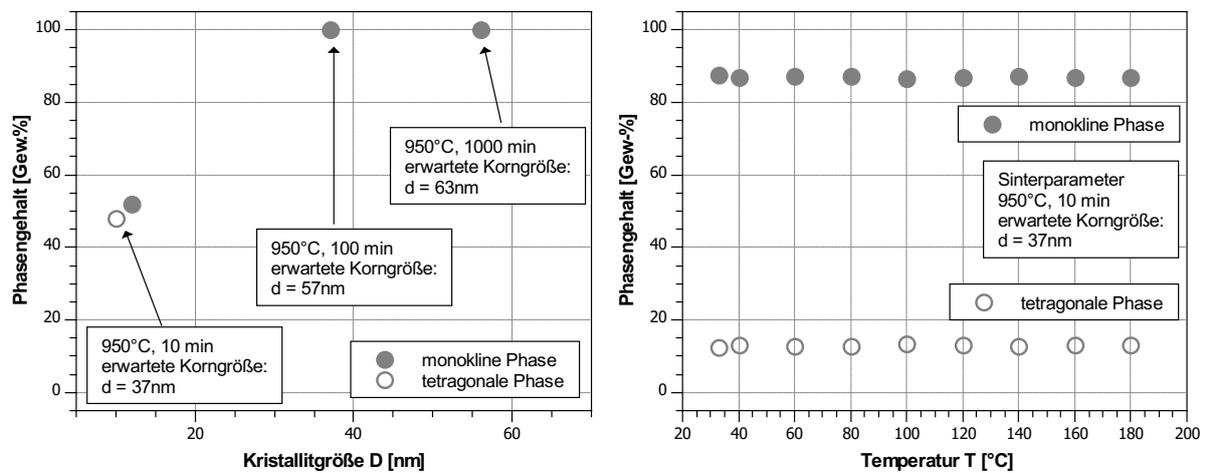
Abbildung 4.7: REM Aufnahmen von molybdändotiertem ZrO_2 (Bruchflächen)

Kristallitgrößen von 12 nm für die monokline Phase und 10 nm für die tetragonale Phase wurde die tetragonale Phase stabilisiert. Diese geringe Kristallitgröße wird durch den optischen Eindruck aus Abbildung 4.7(a) nicht bestätigt.

Wie bei dem undotierten ZrO_2 war der Phasengehalt von der Temperatur unabhängig (Abb. 4.8(b)). Bei Raumtemperatur ergab sich keine Übereinstimmung der Phasenzusammensetzung aus den Messverfahren XRD 1 und XRD 2.

4.1.5.3 Mikrostruktur von antimondotiertem Zirkoniumdioxid

Bei den in den Abbildungen 4.9(a) bis 4.9(c) dargestellten REM Aufnahmen von antimondotiertem ZrO_2 wurde die Sinterdauer variiert, um durch längere Sinterdauern Kornwachstum zu erzeugen.



(a) Phasengehalt in Abhängigkeit der Kristallitgröße bei Raumtemperatur (XRD 1) (b) Phasengehalt in Abhängigkeit der Temperatur (XRD 2), Korngröße d: 37 nm

Abbildung 4.8: Phasengehalt von molybdändotiertem ZrO₂

Für eine Sinterdauer von 10 min bei 950 °C ergab sich ein feines und dichtes Gefüge (Abb. 4.9(a)). Um Kornwachstum zu erzielen, wurde die Sinterdauer von 10 min auf 3000 min (Abb. 4.9(b)) bzw. 6000 min (Abb. 4.9(c)) erhöht. Aus der zunehmenden Sinterdauer resultierte sowohl eine erhöhte Korngröße d als auch eine erhöhte Porosität.

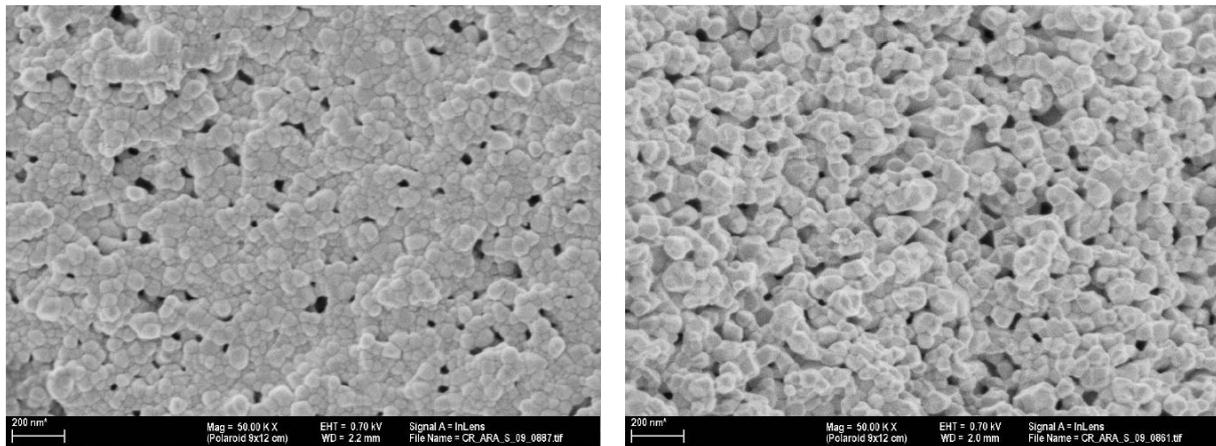
Die ermittelten Korngrößen (Tab. 4.4) zeigten ein Kornwachstum von 30 nm auf 77 nm bei einer zunehmenden Sinterdauer von 10 min auf 3000 min.

| Sintertemperatur T [°C] | Sinterdauer t [min] | Korngröße d [nm] |
|-------------------------|---------------------|------------------|
| 950 | 10 | 30 |
| 950 | 3000 | 55 |
| 950 | 6000 | 77 |

Tabelle 4.4: Korngrößen von antimondotiertem ZrO₂ in Abhängigkeit der Sinterparameter

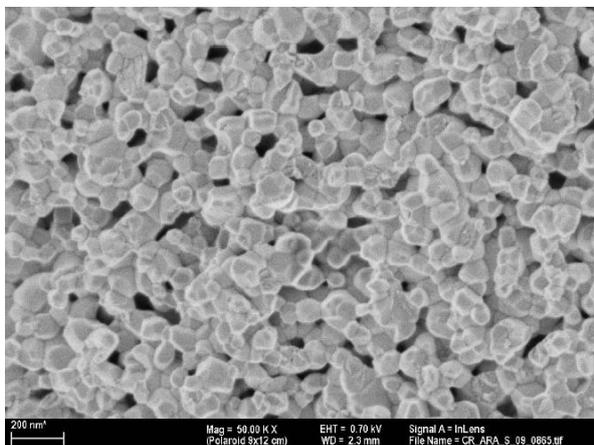
Das antimondotierte ZrO₂ zeigte bei einer Kristallitgröße D von unter 40 nm bei Raumtemperatur einen hohen tetragonalen Phasengehalt von fast 50 % (Abb. 4.10(a)). Für das bei 950 °C 10 min lang gesinterte antimondotierte ZrO₂ ergaben sich übereinstimmende Korngrößen und Kristallitgrößen (Korngröße d: 30 nm, Kristallitgrößen D_{mkl}: 29 nm bzw. 31 nm, D_{tetr}: 35 nm bzw. 36 nm). Bei einer verlängerten Sinterdauer wurde eine erhöhte Korngröße im Vergleich zu der Kristallitgröße gemessen (3000 min: d: 55 nm, D_{mkl} und D_{tetr}: 37 nm; 6000 min: d: 77 nm, D_{mkl}: 42 nm, D_{tetr}: 55 nm).

Wie bereits für das undotierte ZrO₂ und das molybdändotierte ZrO₂ war die Phasenzusammensetzung unabhängig von der Temperatur (Abb. 4.10(b)). Bei Raumtemperatur lieferten die Charakterisierungsmethoden XRD 1 und XRD 2 ungleiche Phasengehalte für



(a) Sinterung 10 min bei 950 °C

(b) Sinterung 3000 min bei 950 °C



(c) Sinterung 6000 min bei 950 °C

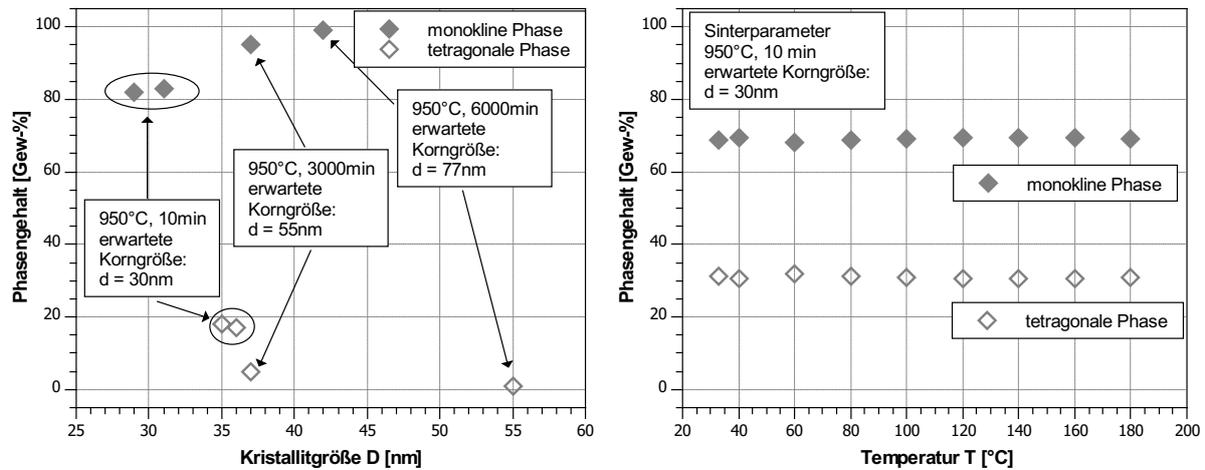
Abbildung 4.9: REM Aufnahmen von antimondotiertem ZrO_2 (Bruchflächen)

identisch hergestellte Proben (XRD 1: 82% monokline Phase und 18% tetragonaler Phase, XRD 2: 68% monokline Phase und 32% tetragonale Phase).

4.1.5.4 Mikrostruktur von Antimon und Molybdän codotiertem Zirkoniumdioxid

Bei der Codotierung mit Antimon und Molybdän wurde zur Variation der Korngröße auch die Sintertemperatur auf 1050 °C erhöht (REM Aufnahmen: Abb. 4.11(a) bis 4.11(c)).

Für das codotierte ZrO_2 ergab sich bei einer Sintertemperatur von 950 °C sowie einer Sinterdauer von 10 min und 100 min ein feines Gefüge (Abb. 4.11(a) und 4.11(b)). Erst bei einer erhöhten Sintertemperatur von 1050 °C zeigte sich ein deutliches Kornwachstum, begleitet von einer erhöhten Porosität sowie einer Streuung der Korngrößen (Abb. 4.11(c)).



(a) Phasengehalt in Abhängigkeit der Kristallitgröße bei Raumtemperatur (XRD 1) (b) Phasengehalt in Abhängigkeit der Temperatur (XRD 2), 30 nm Korngröße

Abbildung 4.10: Phasengehalt von antimondotiertem ZrO_2

Die ermittelten Korngrößen bestätigten das in den REM-Aufnahmen sichtbare Kornwachstum mit erhöhter Sintertemperatur (Tab. 4.5, Abb. 4.11(a) zu Abb. 4.11(c)). Das Kornwachstum lediglich bei einer verlängerten Sinterdauer (10 min zu 100 min bei einer Temperatur von 950 °C) war in den REM-Aufnahmen nicht sichtbar (Abb. 4.11(a) zu Abb. 4.11(b)).

Bei der Codotierung mit Antimon und Molybdän ergab sich eine rein monokline Phasenzusammensetzung für alle untersuchten Proben (Abb. 4.12(a)). Die ermittelten Kristallitgrößen D unterschieden sich von den gemessenen Korngrößen: Die Kristallitgrößen D variierten zwischen 45 nm und 54 nm (jeweils monokline Phase), während die Korngrößen d zwischen 27 nm und 103 nm lagen.

Die Phasenzusammensetzung war für das Antimon und Molybdän codotierte ZrO_2 unabhängig von der Temperatur (Abb. 4.12(b)). Die Phasenzusammensetzungen unterschieden sich für die Verfahren XRD 1 und XRD 2 nur geringfügig.

4.1.6 Kristallstruktur

Exemplarisch wurden TEM-Aufnahmen von antimondotiertem ZrO_2 erstellt (Gefüge in Abb. 4.13(a), einzelne Körner in Abbildung 4.13(b)). Im Unterschied zu der gemessenen Korngröße d von 30 nm und den Kristallitgrößen D_{mkl} von 29 nm bzw. 31 nm und D_{tetr} von 35 nm bzw. 36 nm (Abschnitt 4.1.5), lagen die Korngrößen der in dieser TEM-Aufnahme abgebildeten Probe im Bereich von 15 nm.

Der in Abbildung 4.13(a) sichtbare helle Bereich konnte entweder durch eine erhöhte Nanopositivität (in Übereinstimmung mit der geringen Dichte von 72% der theoretischen Dichte)

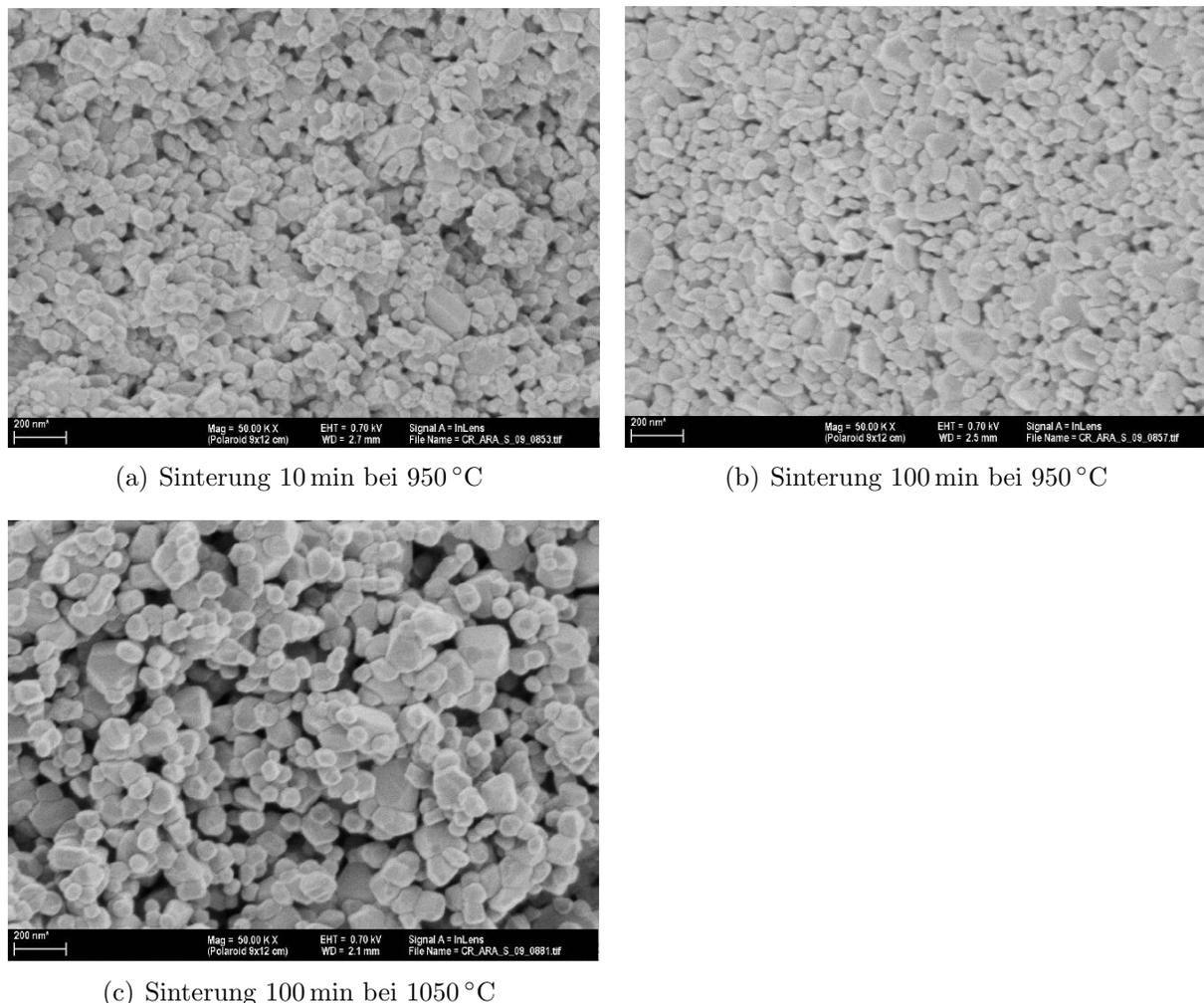


Abbildung 4.11: REM Aufnahmen von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 (Bruchflächen)

oder durch eine zweite Phase verursacht werden. Diese zweite Phase kann aufgrund der hellen Erscheinung in der Hellfeldaufnahme (Abb. 4.13(a)) nur von vergleichsweise leichten Elementen mit einer geringen Anzahl gestreuter Elektronen erzeugt werden. In der untersuchten Probe konnte durch die Elementanalyse auch bei dem hochauflösenden Verfahren kein Antimon nachgewiesen werden. Aufgrund der Methodik kann die Ursache für den nicht erfolgten Nachweis entweder eine zu geringe Korngröße oder eine zu geringe Dotierungskonzentration sein.

Insgesamt lieferten die verwendeten Methoden keine direkten Bestätigung über den Einbau bzw. den Einbauort des Antimons in den untersuchten ZrO_2 -Proben. Damit bleibt ebenfalls offen, ob die Dotierung homogen über das Korn verteilt ist oder sich an den Korngrenzen in erhöhter Konzentration anreichert.

| Sintertemperatur T [°C] | Sinterdauer t [min] | Korngröße d [nm] |
|-------------------------|---------------------|------------------|
| 950 | 10 | 27 |
| 950 | 100 | 43 |
| 1050 | 100 | 103 |

Tabelle 4.5: Korngrößen von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Sinterparameter

4.2 Bandstruktur von dotiertem Zirkoniumdioxid

Die DFT-Rechnungen zeigten für undotiertes tetragonales und undotiertes kubisches ZrO_2 einen geringen Unterschied in der Lage der Störstellen. In dem dotierten ZrO_2 lieferten die Berechnungen folgende Ergebnisse [67]:

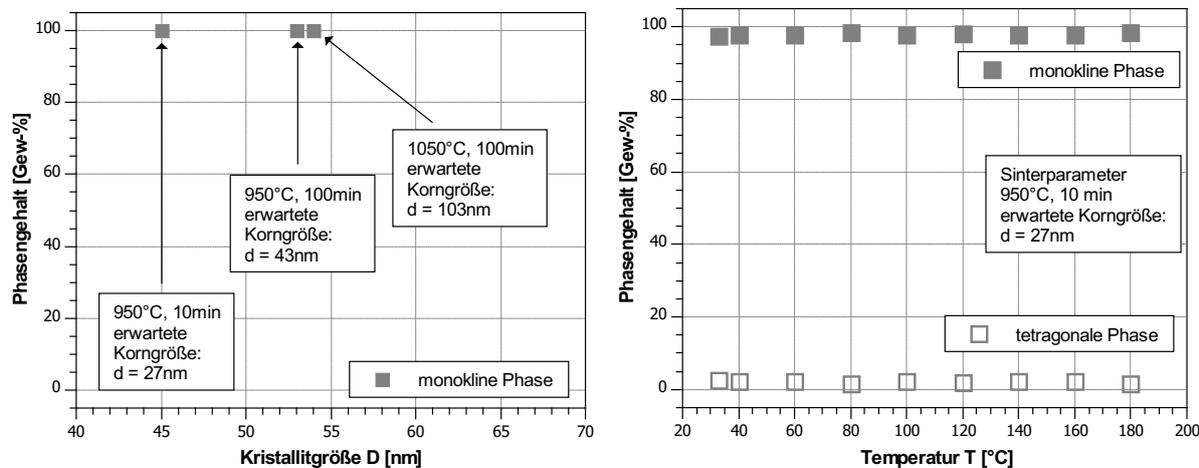
1. Das mit den Störstellenniveaus identifizierte Fermi-niveau verschiebt sich von der Valenzbandkante in Richtung der Leitungsbandkante.
2. Das aufgrund der lokalisierten Ladung geladene tetragonale System ist energetisch günstiger als das neutrale tetragonale System und ebenfalls energetisch günstiger als das geladene kubische System.
3. Die Störstellenniveaus sind bei der tetragonalen Struktur weiter von der Valenzbandkante entfernt als bei der kubischen Struktur.
4. Die geladene tetragonale Struktur ist thermodynamisch stabiler als die geladene monokline Struktur.

Damit wirkt sich eine Stabilisierung der tetragonalen Phase günstig auf die elektronische Bandleitfähigkeit aus. Wird in einer tetragonalen Struktur ein zusätzliches Elektron durch Dotierung eingebracht, so kann dieses leichter zur elektronischen Bandleitfähigkeit beitragen als in monoklinem oder kubischem ZrO_2 [67].

4.2.1 Störstellen in tantal-, niob- und vanadiumdotiertem Zirkoniumdioxid

Im ZrO_2 -Korninneren treten bei einer Dotierung mit Tantal, Niob oder Vanadium Störstellenniveaus innerhalb der unteren Energielücke auf. Diese Störstellenniveaus verschieben sich von Vanadium über Niob zu Tantal zu höheren Energien. Für alle drei Dotierungen bildet sich ein zweites Störstellenniveau, das sich nur für Vanadium in dem unteren Bereich der Energielücke befindet [66].

Die Zustandsdichten von undotiertem sowie niob- und vanadiumdotiertem ZrO_2 an einer $\Sigma 3(111)[110]$ -Korngrenze sind in Abbildung 4.14(a) bis 4.14(c) dargestellt. Berechnet wurden ebenfalls die Zustandsdichten für die $\Sigma 3(112)[110]$ -Korngrenze (Typ 1 und



(a) Phasengehalt in Abhängigkeit der Kristallitgröße bei Raumtemperatur (XRD 1) (b) Phasengehalt in Abhängigkeit der Temperatur (XRD 2), Korngröße d: 27 nm

Abbildung 4.12: Phasengehalt von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO₂

Typ 3). Da diese keine qualitativen Unterschiede zu der $\Sigma 3$ (111) [110]-Korngrenze zeigten, sind die Ergebnisse hier nicht dargestellt (siehe [66]).

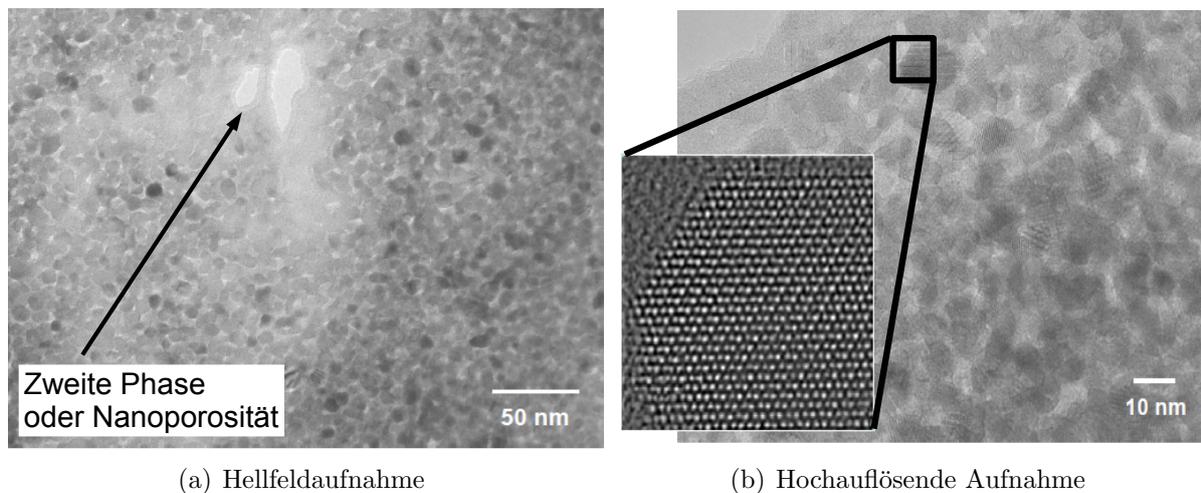
Für undotiertes ZrO₂ unterscheidet sich die Zustandsdichte von kubischem ZrO₂ an der Korngrenze nicht von der Zustandsdichte für tetragonales ZrO₂ an der Korngrenze (Abb. 4.14(a)). Weiterhin hat für das undotierte ZrO₂ die Korngrenze keinen Einfluss auf die elektronische Struktur.

Die Zustandsdichten für vanadium- und niobdotiertes ZrO₂ (Abb. 4.14(b) und 4.14(c)) an der Korngrenze zeigen, dass sich das Fermi-niveau durch das zusätzliche Elektron zum Leitungsband hin verschiebt. Im Fall der Vanadiumdotierung wird die Bandlücke durch die Störstellenniveaus stark verschmälert (Abb. 4.14(b)). Damit kann sich eine elektronische Leitfähigkeit ergeben, wenn das Vanadium in die Korngrenze segregiert.

Für die Dotierung mit Niob (Abb. 4.14(c)) und Tantal (ohne Abbildung) ergibt sich eine leichte Verschmälerung der Bandlücke sowie eine Verschiebung des Fermi-niveaus an die obere Bandlückenkante. Aufgrund der vergleichsweise großen Bandlücke in dem niobdotierten ZrO₂ ist jedoch keine elektronische Bandleitfähigkeit zu erwarten.

4.2.2 Störstellen in antimon- und molybdändotiertem Zirkoniumdioxid

Für antimon- und molybdändotiertes ZrO₂ wurde die Zustandsdichte sowohl für das Korninnere als auch für die Korngrenze, für letztere mit der Unterscheidung, ob der Dotierstoff einem dem Korninneren ähnlichen Bereich oder direkt an der Korngrenze eingebaut wird, berechnet.



(a) Hellfeldaufnahme

(b) Hochauflösende Aufnahme

Abbildung 4.13: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von antimondotiertem ZrO_2 , Sinterung 10 min bei 950°C

Bei einer Molybdändotierung ist die lokale Zustandsdichte im Korninneren in der Mitte der Bandlücke deutlich erhöht (Abb. 4.15). Im Gegensatz zu der Dotierung mit Niob, Tantal oder Vanadium bleibt die Position des Störstellenniveaus bei einer Relaxation der Superzelle unverändert.

Im Falle der Molybdändotierung im Bereich der Korngrenze, der dem Korninneren ähnelt (Abb. 4.16(a)), ist die Zustandsdichte identisch zu der Zustandsdichte im Korninneren (Abb. 4.15). Bei der Molybdändotierung in der Korngrenze hingegen ergibt sich ein Störstellenniveau, das zum Leitungsband verschoben ist (Abb. 4.16(b)). Für die dargestellte Typ 1-Korngrenze überlappt das Störstellenniveau mit dem Leitungsband.

Die Zustandsdichte für die Dotierung mit Antimon unterscheidet sich nur wenig zwischen dem Korninneren (Abb. 4.17) und der Korngrenze (Abb. 4.18(a) und 4.18(b)). Wiederum unterscheiden sich auch die Zustandsdichten für die Typ 1 und Typ 3 $\Sigma 3$ (11 $\bar{2}$) [$\bar{1}10$]-Korngrenzen nur geringfügig (ohne Abbildung, siehe [68]). Lediglich die Höhe des in der Bandlücke eingebauten Störstellenniveaus ist für die Typ 3-Korngrenze geringer. Dies ist auf eine Störung der Korngrenzenperiodizität durch den Einbau des Dotieratoms zurückzuführen. In keinem der drei dargestellten Fälle ergibt sich ein Störstellenniveau direkt an der Bandkante.

Weiterhin wurde der Einfluss der Codotierung mit Molybdän und Antimon auf die elektronische Zustandsdichte in ZrO_2 untersucht. Da die Ergebnisse der Zustandsdichten für die verschiedenen Korngrenzen-Typen ähnlich sind, ist im Folgenden nur die Zustandsdichte für die Typ 1-Korngrenze dargestellt.

Die Dotierung in gleicher Konzentration mit Antimon und Molybdän (1:1 Dotierung) führt in beiden Fällen (Dotierung in der Korngrenze, Abb. 4.19(b) und Dotierung an der Korngrenze in einem Bereich ähnlich dem Korninneren, Abb. 4.19(a)) zu Störstellenniveaus,

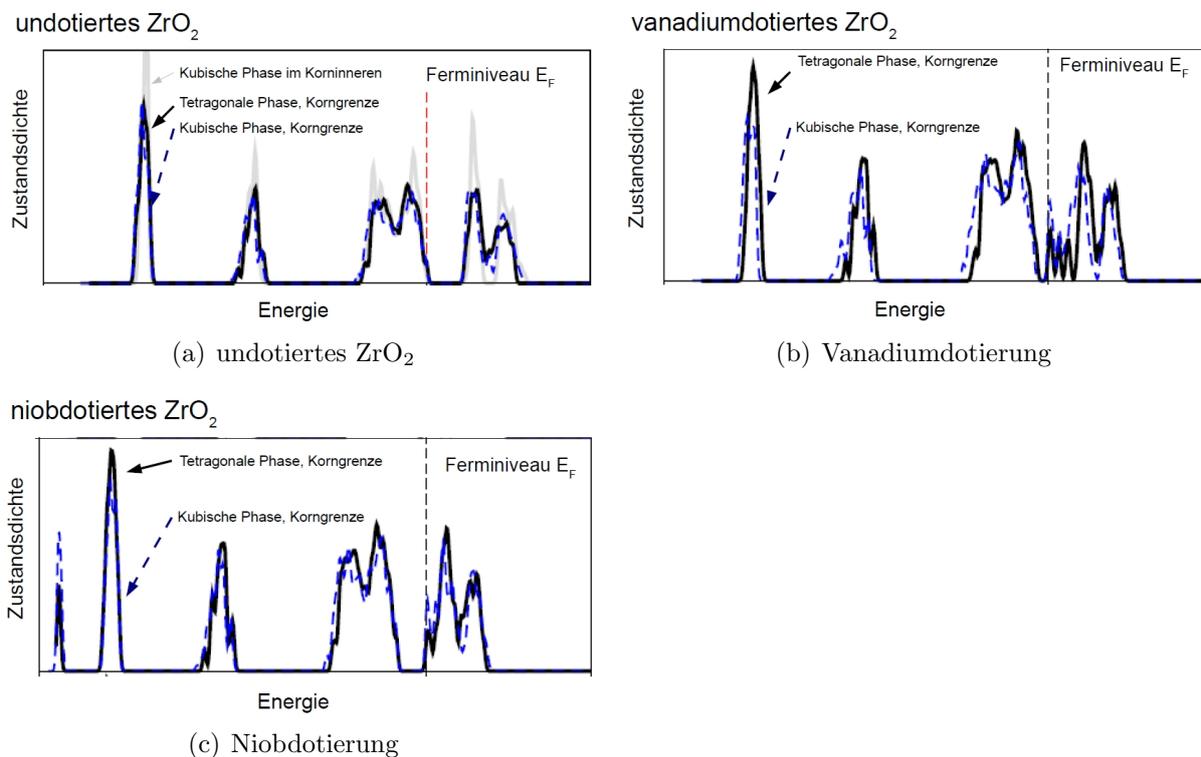


Abbildung 4.14: Elektronische Zustandsdichte einer $\Sigma 3(111)[110]$ Korngrenze in undotiertem ZrO_2 sowie bei Vanadium- und Niobdotierung; Tantal-dotierung aufgrund der Ähnlichkeit zur Niobdotierung nicht dargestellt, aus [66]

durch die die Bandlücke nahezu geschlossen wird. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.19(a) und 4.19(b) die Zustandsdichte für undotiertes ZrO_2 gezeigt.

Bei der 2:1-Dotierung ist der größte Überlapp zwischen den Störstellenniveaus und dem Valenzband und damit die höchste elektronische Bandleitfähigkeit zu erwarten. Für das 1:2 Verhältnis der Dotierstoffe ist der Überlapp geringer und somit eine geringere Leitfähigkeit zu erwarten. Bei der gleichmäßigen Dotierung (1:1) liegen die Störstellenniveaus nicht nah genug am Valenz- oder Leitungsband, um einen eindeutigen Überlapp zu bewirken.

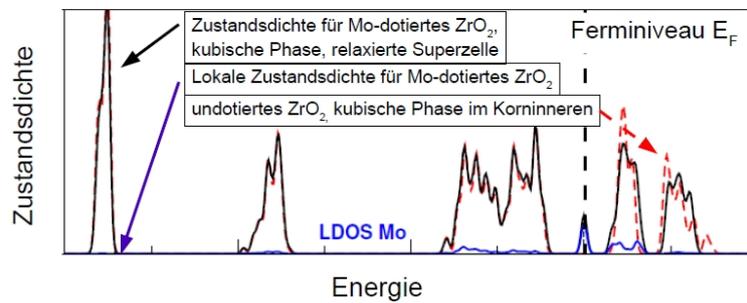
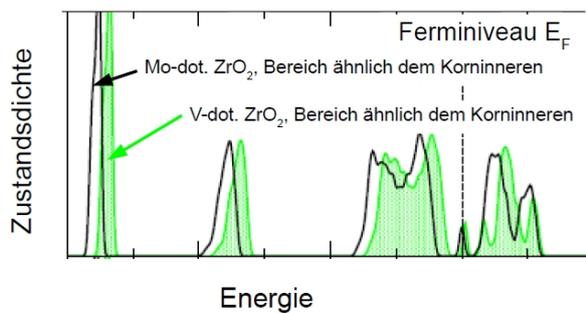
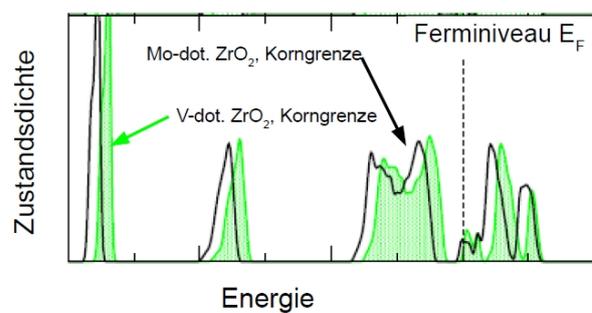
molybdändotiertes ZrO_2 

Abbildung 4.15: Zustandsdichte von molybdändotiertem, kubischem ZrO_2 im Korninneren, aus [68]

molybdändotiertes ZrO_2 

(a) Dotierung im Bereich ähnlich dem Korninneren

molybdändotiertes ZrO_2 

(b) Dotierung in der Korngrenze

Abbildung 4.16: Zustandsdichte an einer $\Sigma 3(11\bar{2})[110]$ Typ 1 Korngrenze in molybdändotiertem ZrO_2 , zum Vergleich ist die Zustandsdichte bei der Dotierung mit Vanadium dargestellt, aus [68]

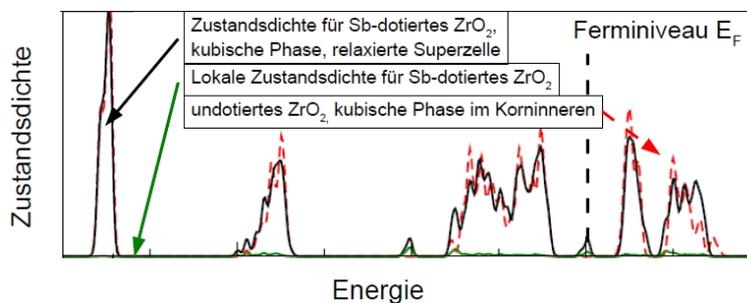
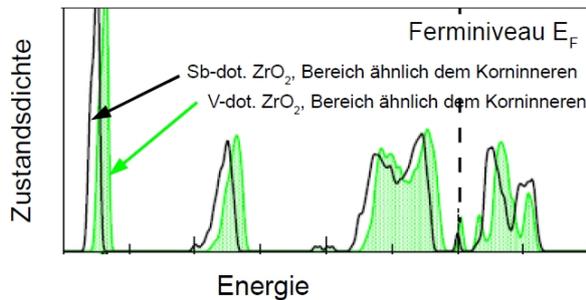
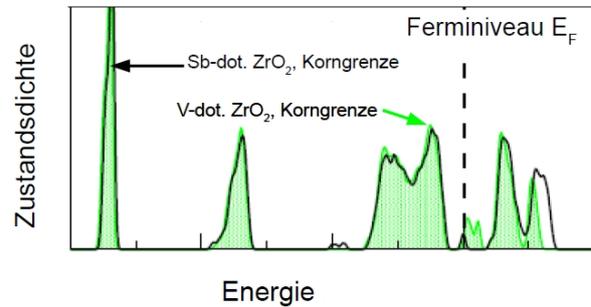
antimondotiertes ZrO_2 

Abbildung 4.17: Zustandsdichte von antimondotiertem, kubischem ZrO_2 im Korninneren, aus [68]

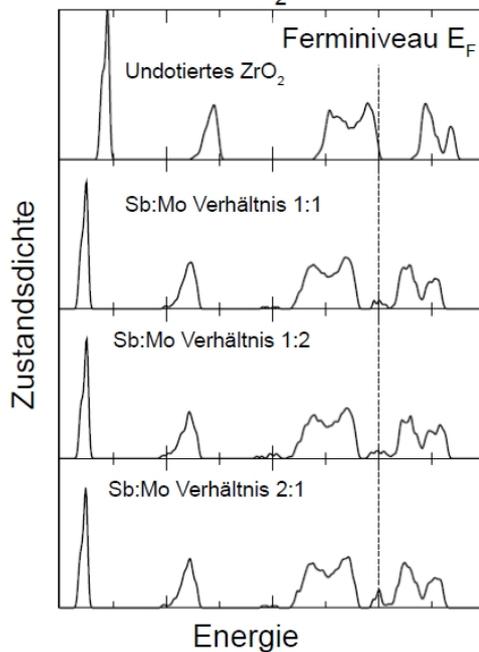
antimondotiertes ZrO_2 

(a) Dotierung im Bereich ähnlich dem Korninneren

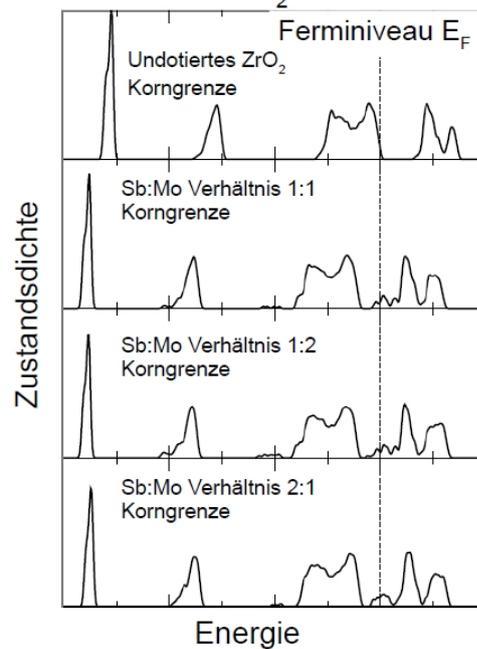
antimondotiertes ZrO_2 

(b) Dotierung in der Korngrenze

Abbildung 4.18: Zustandsdichte an einer $\Sigma 3$ (112) [110] Typ 1 Korngrenze in antimondotiertem ZrO_2 , zum Vergleich ist die Zustandsdichte bei der Dotierung mit Vanadium dargestellt, aus [68]

codotiertes ZrO_2 

(a) Dotierung an der Korngrenze, Bereich ähnlich dem Korninneren

codotiertes ZrO_2 

(b) Dotierung in der Korngrenze

Abbildung 4.19: Zustandsdichte an einer $\Sigma 3$ -Korngrenze im Fall von Antimon und Molybdän Codotierung, wobei der Dotierstoff für Abb. (a) einem Bereich ähnlich dem Korninneren und für Abb. (b) in der Korngrenze eingebaut ist, aus [68] Die Berechnungen wurden für verschiedene Dotierungsverhältnisse durchgeführt, angegeben ist das Verhältnis der Dotieratome zueinander.

4.3 Elektrische Leitfähigkeit bis 120 °C

4.3.1 Elektrische Gleichstromleitfähigkeit bei Raumtemperatur

Der zeitliche Stromverlauf $I(t)$ bei einer angelegten Gleichspannung U_{DC} von 1 V ist in Abbildung 4.20(a) und 4.20(b) für undotiertes und niobdotiertes ZrO_2 dargestellt¹.

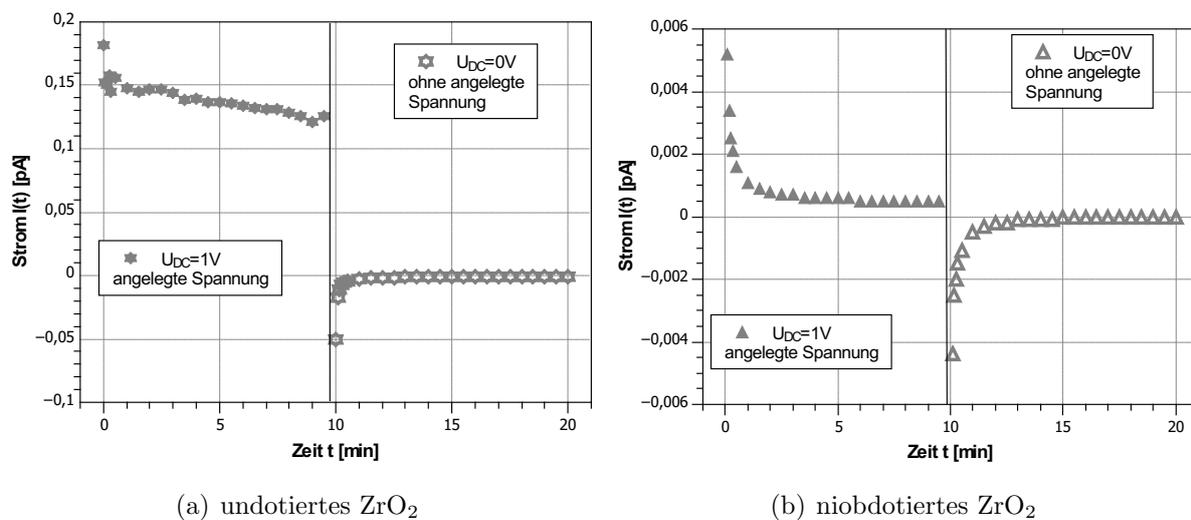


Abbildung 4.20: Gleichstrommessungen an undotiertem und niobdotiertem ZrO_2 bei Raumtemperatur und Raumatmosphäre

Für das undotierte ZrO_2 fiel bei angelegter Spannung von 1 V der Strom innerhalb von 10 min von 0,18 pA auf 0,12 pA ab (Abb. 4.20(a)). Im Gegensatz dazu reduzierte sich für das niobdotierte ZrO_2 der Strom um eine Größenordnung von 0,052 pA auf 0,005 pA (Abb. 4.20(b)). Bei einer im direkten zeitlichen Anschluss angelegten Gleichspannung von 0 V kehrte sich das Vorzeichen des Stromes um. Die in Abbildung 4.20(b) dargestellten zeitlichen Verläufe des Stroms zeigten für das niobdotierte ZrO_2 eine Kondensatorähnliche Charakteristik. Der Stromverlauf deutete daher darauf hin, dass es sich bei dem dotierten ZrO_2 bei Raumtemperatur und Raumatmosphäre um ein Dielektrikum handelt [23].

¹Die Gleichspannungsmessungen wie in Abbildung 4.20(b) dargestellt wurden für antimondotiertes, molybdändotiertes sowie Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2 nicht durchgeführt.

4.3.2 Elektrische Wechselstromleitfähigkeit bei Temperaturen bis 120 °C

Die mittels Impedanzspektroskopie bei Raumtemperatur und Raumatmosphäre ermittelten elektrischen Leitfähigkeit von undotiertem sowie unterschiedlich dotiertem ZrO_2 sind in Abbildung 4.21 gegenübergestellt. Im Unterschied zu den Charakterisierungen bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C wurden im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 120 °C bzw. –120 °C und 120 °C nur Proben vermessen, die 10 min lang bei 950 °C gesintert wurden.

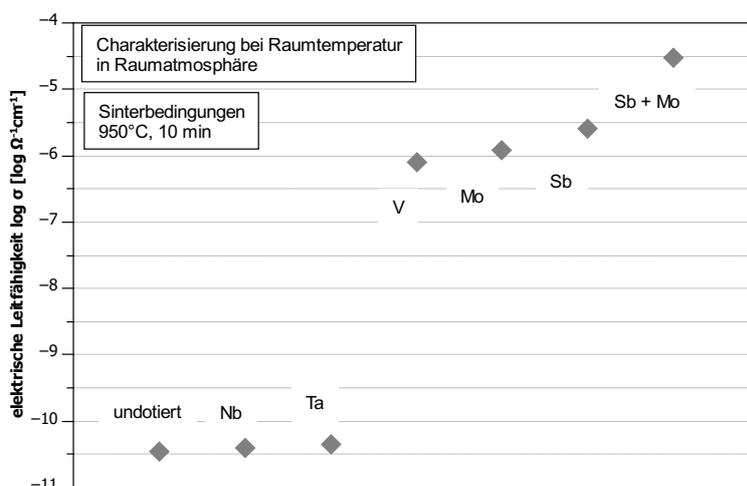
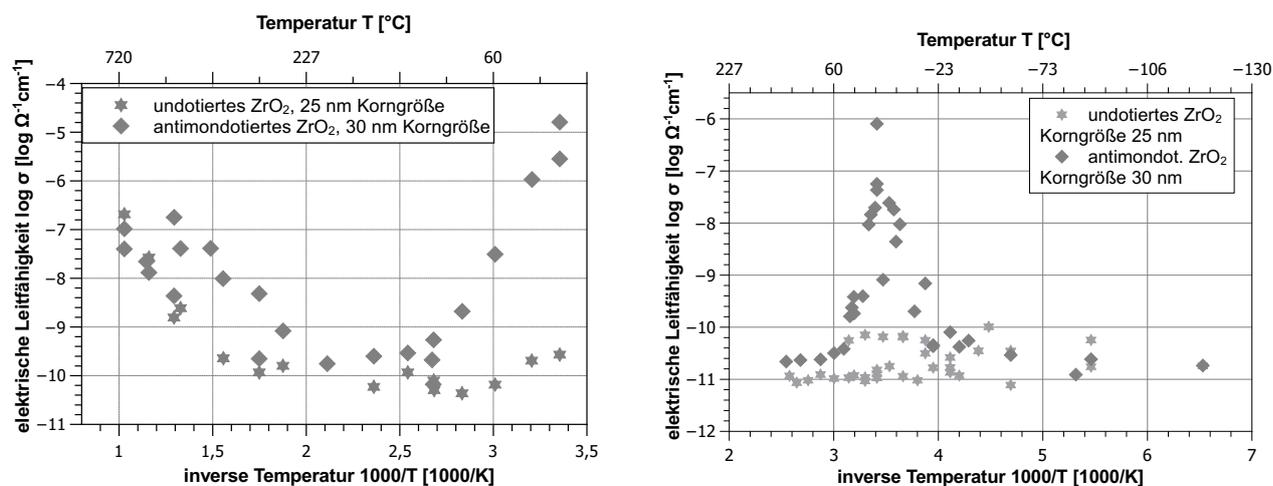


Abbildung 4.21: Mittels Impedanzspektroskopie charakterisierte elektrische Leitfähigkeiten σ bei Raumtemperatur und Raumatmosphäre unter der Angabe des Dotierelementes

Durch die Dotierung wurde die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur in Raumatmosphäre um sechs Größenordnungen erhöht (undotiertes ZrO_2 : $\sigma = 10^{-10,5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2 : $\sigma = 10^{-4,5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Abb. 4.21). Für 2,9 mol% yttriumdotiertes ZrO_2 mit einer Korngröße von 41 nm wird in der Literatur von einer elektrischen Leitfähigkeit σ von $10^{-5,0} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 60 °C und $10^{-2,3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 400 °C berichtet [81]. Damit lag die elektrische Leitfähigkeit σ des Antimon und Molybdän codotierten ZrO_2 höher als die Sauerstoffionenleitfähigkeit von 2,9 mol% yttriumdotiertem ZrO_2 bei 60 °C.

In Ergänzung zur elektrischen Leitfähigkeit σ bei Raumtemperatur wurde durch temperaturabhängige Impedanzspektroskopie die elektrische Leitfähigkeit zwischen Raumtemperatur und 700 °C (Abb. 4.22(a)) sowie zwischen –120 °C und +120 °C (Abb. 4.22(b)) charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Folgenden für antimondotiertes ZrO_2 dargestellt. Analoge Messungen wurden aufgrund der Ergebnisse aus Abb. 4.21 ebenfalls für molybdän- und vanadiumdotiertes sowie für Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2 durchgeführt.



(a) Temperaturbereich: Raumtemperatur bis 700 °C

(b) Temperaturbereich: -120 °C bis +120 °C

Abbildung 4.22: Elektrische Leitfähigkeit von undotiertem und antimondotiertem ZrO_2

tiertes ZrO_2 durchgeführt. Es wurden keine Mehrfachmessungen bei gleichen Temperaturen durchgeführt, so dass keine quantitative Aussage über den Messfehler möglich ist. Die Messungen im Temperaturbereich zwischen -120 °C und +120 °C wurden während des Heiz- bzw. Abkühlvorganges ohne einen stationären Zustand im Widerstand durchgeführt.

Bei dem antimondotierten ZrO_2 sank die elektrische Leitfähigkeit σ im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 120 °C um fast 5 Größenordnungen (Abb. 4.22(a), Raumtemperatur: $\sigma = 10^{-4,8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 120 °C: $\sigma = 10^{-9,6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Für die anderen untersuchten Dotierungen (vanadiumdotiertes ZrO_2 , molybdändotierte ZrO_2 , Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2) ergaben sich ähnliche Temperaturverläufe der elektrischen Leitfähigkeit σ . Die elektrische Leitfähigkeit für undotiertes ZrO_2 hingegen blieb zwischen Raumtemperatur und 120 °C nahezu konstant (Raumtemperatur: $\sigma = 10^{-9,6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 120 °C: $\sigma = 10^{-10,2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Im Temperaturbereich zwischen -120 °C und +120 °C zeigte das antimondotierte ZrO_2 eine andere Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Temperatur als das undotierte ZrO_2 (Abb. 4.22(b)): die elektrische Leitfähigkeit σ des undotierten ZrO_2 lag im untersuchten Temperaturbereich zwischen $\sigma = 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $\sigma = 10^{-10,5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Das antimondotierte ZrO_2 war bei Raumtemperatur deutlich besser elektrisch leitfähig ($\sigma = 10^{-6,1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) als bei -120 °C und +120 °C (elektrische Leitfähigkeit σ jeweils $10^{-10,5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

4.4 Elektrische Leitfähigkeit in undotiertem ZrO_2 zwischen $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$

Das undotierte ZrO_2 wurde bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10^{-6} atm und 1 atm und Temperaturen von $700\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$ mittels Impedanzspektroskopie am Prüfstand 2 charakterisiert (Abb. 4.23, Abschnitt 3.3.7). Für die Messungen des undotierten sowie für die im Folgenden dargestellten Messungen des dotierten ZrO_2 ergab sich der Fehler aus den mehrfach durchgeführten Messungen an jeweils derselben Probe.

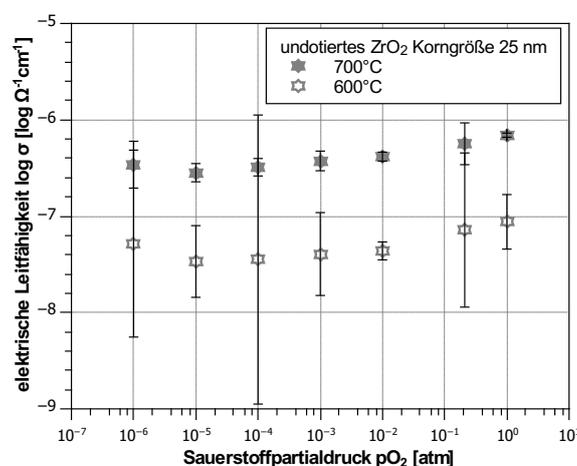
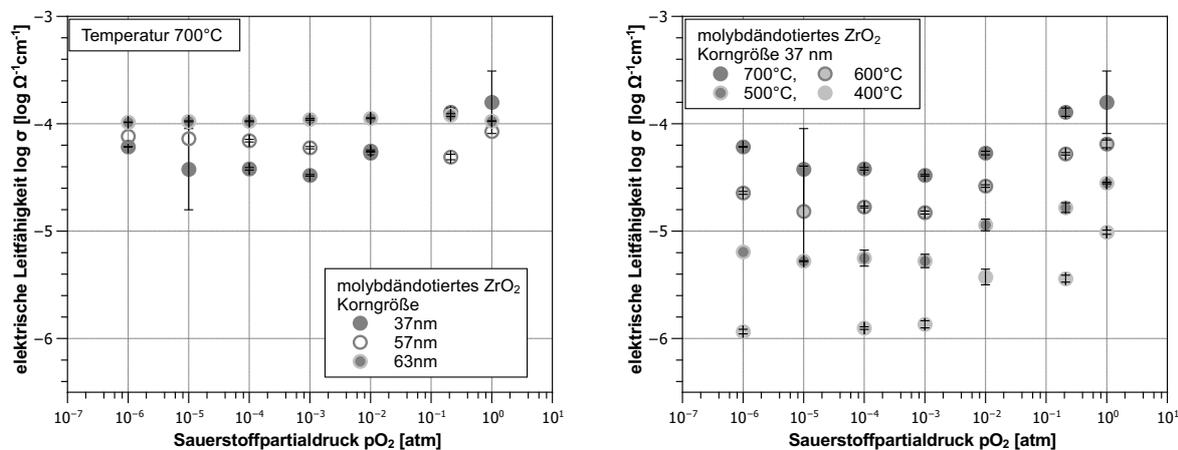


Abbildung 4.23: Elektrische Leitfähigkeit σ von undotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und $600\text{ }^\circ\text{C}$

In dem undotierten ZrO_2 stieg die elektrische Leitfähigkeit σ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ geringfügig mit steigendem Sauerstoffpartialdruck an (Abb. 4.23, p_{O_2} von 10^{-5} atm: $\sigma = 10^{-6,5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, p_{O_2} von 1 atm: $\sigma = 10^{-6,2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} war ebenfalls bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten. Aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeiten in dem undotierten ZrO_2 sind die Werte bei Temperaturen von $500\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$ nicht dargestellt.

4.5 Elektrische Leitfähigkeit in molybdändotiertem ZrO_2 zwischen $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$

Die elektrische Leitfähigkeit σ des molybdändotierten ZrO_2 wurde für Proben mit drei verschiedenen Korngrößen (37 nm, 57 nm und 63 nm) im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 1 atm und 10^{-6} atm bei Solltemperaturen von $700\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$



(a) Leitfähigkeit σ bei 700°C für 37 nm, 57 nm und 63 nm Korngröße (b) Leitfähigkeit σ bei 700°C , 600°C , 500°C und 400°C , Korngröße d : 37 nm

Abbildung 4.24: Elektrische Leitfähigkeit σ von molybdändotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks $p\text{O}_2$

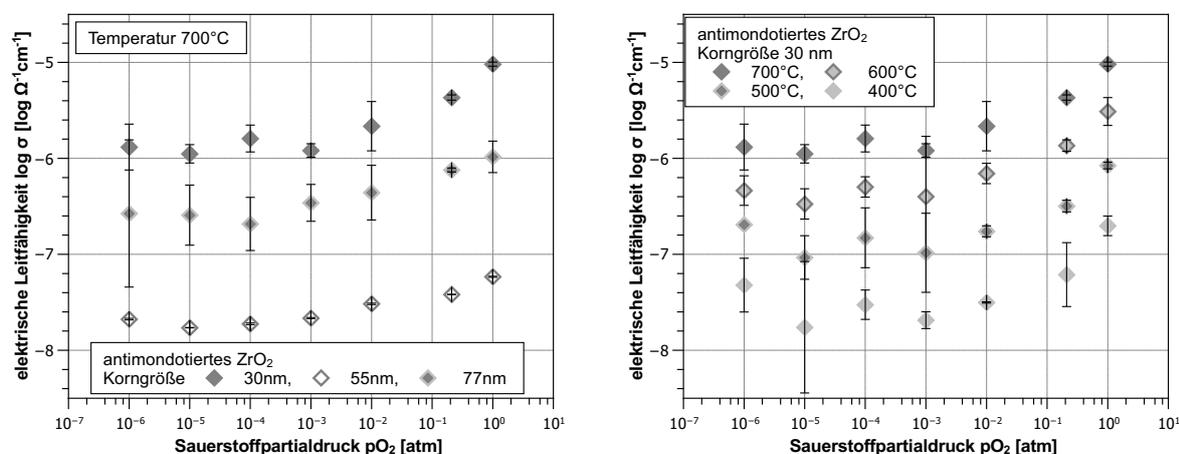
charakterisiert (Abb. 4.24(a)² und Abb. 4.24(b)). Die dargestellten Ergebnisse wurden jeweils durch Mehrfachmessungen an einer Probe erzielt.

Das molybdändotierte ZrO_2 der größten untersuchten Korngröße, $d = 63$ nm, zeigte keine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ vom Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$. Über den untersuchten Partialdruckbereich lag die elektrische Leitfähigkeit σ bei $10^{-4,0} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Abb. 4.24(a)). Diese Probe zeigte im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-6} atm und 10^{-1} atm die höchste elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben aus molybdändotiertem ZrO_2 der Korngrößen 37 nm und 63 nm.

Bei der untersuchten Probe mit der mittleren gemessenen Korngröße ($d = 57$ nm) fiel die elektrische Leitfähigkeit σ zunächst mit steigendem Sauerstoffpartialdruck bis zu einem $p\text{O}_2$ von 10^{-1} atm ab und stieg anschließend mit weiter steigendem $p\text{O}_2$ wieder an (Abb. 4.24(a)), gemessene elektrische Leitfähigkeiten bei den jeweiligen Sauerstoffpartialdrücken: $p\text{O}_2 = 10^{-6}$ atm: $10^{-4,6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $p\text{O}_2 = 10^{-1}$ atm: $10^{-4,8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $p\text{O}_2 = 1$ atm: $10^{-4,2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Im Vergleich der drei untersuchten molybdändotierten Proben zeigte sich der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks $p\text{O}_2$ bei der kleinsten untersuchten Korngröße, $d = 37$ nm am deutlichsten. Die elektrische Leitfähigkeit σ fiel mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunächst von $10^{-4,2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($p\text{O}_2 = 10^{-6}$ atm) auf $10^{-4,5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($p\text{O}_2 = 10^{-3}$ atm)

²Für das molybdändotierte ZrO_2 wie auch für das antimondotierte sowie das codotierte ZrO_2 ist diese Korngrößenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit jeweils bei 700°C dargestellt, da unter dieser Bedingung die höchste elektrische Leitfähigkeit σ gemessen wurde.



(a) Leitfähigkeit σ bei 700 °C für 30 nm, 55 nm und 70 nm Korngröße (b) Leitfähigkeit σ bei 700 °C, 600 °C, 500 °C, 400 °C, Korngröße: 30 nm

Abbildung 4.25: Elektrische Leitfähigkeit σ von antimondotiertem ZrO₂ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2}

und stieg mit steigendem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} auf $10^{-3,8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, Abb. 4.24(a)).

Die elektrische Leitfähigkeit σ in dem molybdändotierten ZrO₂ nahm mit sinkender Temperatur ab (Abb. 4.24(b)). Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im Bereich zwischen 10^{-6} atm und 10^{-3} atm verlief bei 700 °C und 400 °C unterschiedlich: Bei 700 °C nahm die elektrische Leitfähigkeit σ ausgehend von $10^{-4,2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei einem p_{O_2} von 10^{-6} atm auf $10^{-4,5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 10^{-3} atm ab. Dieser Verlauf war bei 400 °C im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beobachtbar (p_{O_2} von 10^{-6} atm : $10^{-6,0} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 10^{-3} atm : $10^{-5,9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

4.6 Elektrische Leitfähigkeit in antimondotiertem ZrO₂ zwischen 400 °C und 700 °C

Die elektrische Leitfähigkeit σ des antimondotierten ZrO₂ wurde für Korngrößen von 30 nm, 55 nm und 77 nm bei Solltemperaturen von 700 °C, 600 °C, 500 °C und 400 °C im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-6} atm und 1 atm untersucht (Abb. 4.25(a) und 4.25(b)).

Für alle drei untersuchten Korngrößen des antimondotierten ZrO₂ zeigte sich eine ähnliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ vom p_{O_2} (Abb. 4.25(a)): Zwischen 10^{-6} atm und 10^{-3} atm war die elektrische Leitfähigkeit σ unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck.

Mit steigendem pO₂ zwischen 10⁻³ atm und 1 atm nahm auch die elektrische Leitfähigkeit σ zu.

Das antimondotierte ZrO₂ der kleinsten Korngröße d von 30 nm zeigte die höchste elektrische Leitfähigkeit σ (Abb. 4.25(a), 10^{-5,9} Ω⁻¹cm⁻¹ bei einem pO₂ von 10⁻⁶ atm; 10^{-5,0} Ω⁻¹cm⁻¹ bei einem pO₂ von 1 atm).

Die elektrische Leitfähigkeit des antimondotierten ZrO₂ der mittleren Korngröße d von 55 nm zeigte eine geringere elektrische Leitfähigkeit (Abb. 4.25(a), 10^{-7,7} Ω⁻¹cm⁻¹ bei einem pO₂ von 10⁻⁶ atm, 10^{-7,2} Ω⁻¹cm⁻¹ bei einem pO₂ von 1 atm).

Bei antimondotiertem ZrO₂ der größten Korngröße d von 77 nm lag die elektrische Leitfähigkeit σ zwischen den genannten Leitfähigkeiten für die kleinere und mittlere Korngröße (Abb. 4.25(a), 10^{-6,6} Ω⁻¹cm⁻¹ bis 10^{-6,0} Ω⁻¹cm⁻¹).

Analog zu der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ des molybdändotierten ZrO₂ nahm die elektrische Leitfähigkeit σ für das antimondotierte ZrO₂ mit sinkender Temperatur ab (Abb. 4.25(b)).

4.7 Elektrische Leitfähigkeit in codotiertem ZrO₂ zwischen 400 °C und 700 °C

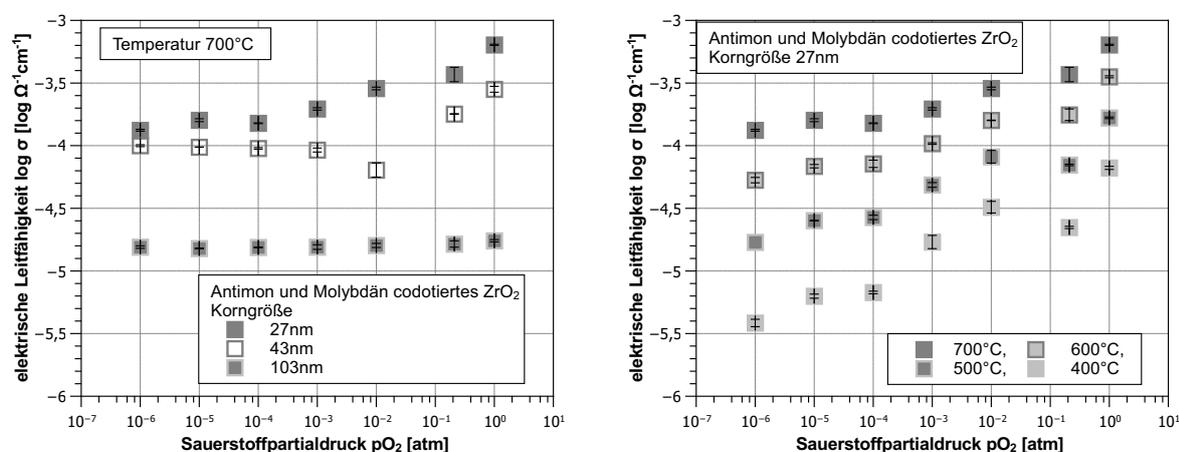
Für das Antimon und Molybdän codotierte ZrO₂ wurde die elektrische Leitfähigkeit σ für Korngrößen 27 nm, 43 nm und 103 nm bei Solltemperaturen von 700 °C, 600 °C, 500 °C, 400 °C im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10⁻⁶ atm und 1 atm gemessen (Abb. 4.26(a) und 4.26(b)).

Das Antimon und Molybdän codotierte ZrO₂ der größten untersuchten Korngröße d von 103 nm zeigte keine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ vom Sauerstoffpartialdruck pO₂ (Abb. 4.26(a), 10^{-4,8} Ω⁻¹cm⁻¹).

Bei der mittleren Korngröße d von 43 nm war die elektrische Leitfähigkeit σ zunächst unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck pO₂ und stieg ab einem Sauerstoffpartialdruck pO₂ von 10⁻² atm mit weiter steigendem pO₂ an (Abb. 4.26(a), 10^{-4,0} Ω⁻¹cm⁻¹ bis 10^{-3,5} Ω⁻¹cm⁻¹).

Das Antimon und Molybdän codotierte ZrO₂ der kleinsten Korngröße d von 27 nm zeigte bei der insgesamt höchsten elektrischen Leitfähigkeit σ diese Abhängigkeit in stark ausgeprägter Form: Die elektrische Leitfähigkeit σ stieg im untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich von 10^{-3,9} Ω⁻¹cm⁻¹ zwischen Sauerstoffpartialdrücken von 10⁻⁶ atm und 10⁻⁴ atm auf 10^{-3,2} Ω⁻¹cm⁻¹ (Abb. 4.26(a)).

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ des Antimon und Molybdän codotierten ZrO₂ der kleinsten untersuchten Korngröße (27 nm) war ähnlich den Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit von rein antimon- oder rein molybdändotiertem ZrO₂: mit sinkender Temperatur nahm auch die elektrische Leitfähigkeit



(a) Leitfähigkeit σ bei 700 °C für 27 nm, 43 nm und (b) Leitfähigkeit σ bei 700 °C, 600 °C, 500 °C und 103 nm Korngröße 400 °C, Korngröße: 27 nm

Abbildung 4.26: Elektrische Leitfähigkeit σ von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO₂ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2}

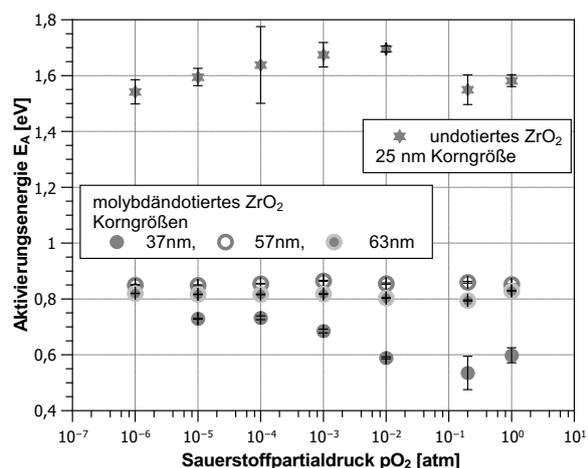
σ ab (Abb. 4.26(b)). Im Unterschied zu der reinen Antimon- oder Molybdändotierung war die elektrische Leitfähigkeit σ bei 700 °C im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-6} atm und 10^{-4} atm unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} , während für 400 °C die elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks stetig anstieg (Abb. 4.26(b)).

4.8 Aktivierungsenergien

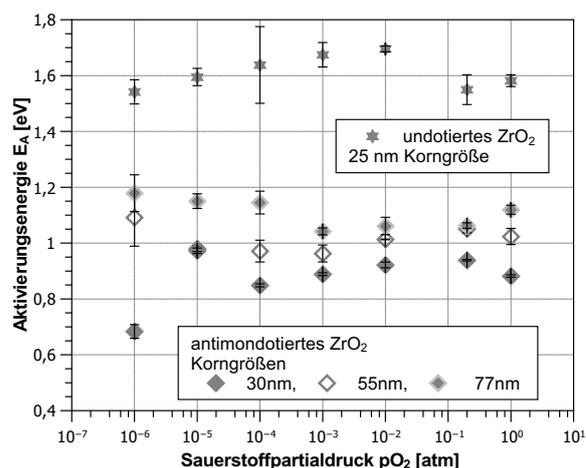
Aus den spezifischen Leitfähigkeiten σ wurden die Aktivierungsenergien E_A ermittelt (Abb. 4.27(a) bis 4.27(c)). Zur Berechnung wurden anstelle der Solltemperaturen von 700 °C, 600 °C, 500 °C und 400 °C die mittels Thermoelement gemessenen Temperaturen verwendet. Der dargestellte Fehler entspricht der Abweichung der Ausgleichsgerade.

Für das undotierte ZrO₂ nahm die Aktivierungsenergie E_A im Sauerstoffpartialdruckbereich von 10^{-6} atm bis 10^{-2} atm im Bereich von 1,6 eV leicht zu (Sterne in Abb. 4.27(a) bis 4.27(c)). Mit weiter steigendem p_{O_2} sank die Aktivierungsenergie in dem undotierten ZrO₂ auf 1,5 eV.

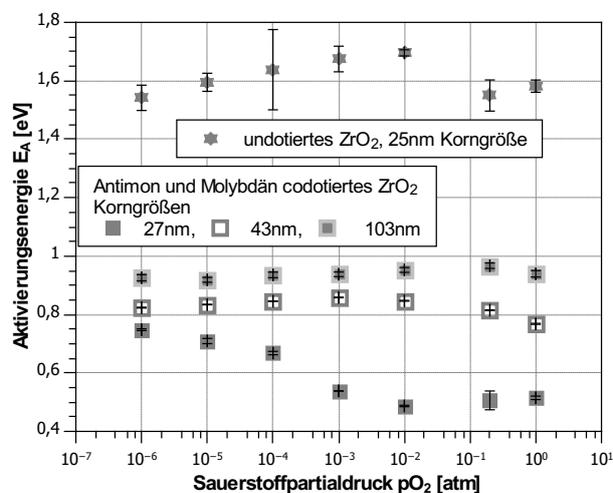
Bei rein molybdändotiertem ZrO₂ zeigte die Aktivierungsenergie E_A für Korngrößen von 57 nm und 63 nm keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} (Abb. 4.27(a), 57 nm: 0,8 eV, 63 nm: 0,8 eV). Die Aktivierungsenergie E_A sank für molybdändotiertes ZrO₂ der Korngröße 37 nm hingegen mit steigendem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 0,8 eV bei 10^{-6} atm auf 0,6 eV bei 1 atm.



(a) undotiertes und molybdändotiertes ZrO_2



(b) undotiertes und antimondotiertes ZrO_2



(c) undotiertes und Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2

Abbildung 4.27: Aktivierungsenergien E_A der dotierten Zirkonoxide, jeweils im Vergleich zu undotiertem ZrO_2

Die Aktivierungsenergie E_A des antimondotierten ZrO_2 zeigte eine von dem molybdändotierten ZrO_2 abweichende Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 (Abb. 4.27(b)): Die Aktivierungsenergie für antimondotiertes ZrO_2 der mittleren Korngröße (55 nm) lag über den untersuchten Partialdruckbereich unabhängig vom pO_2 bei 1,0 eV (Abb. 4.27(b)).

Für das antimondotierte ZrO_2 der Korngröße 77 nm zeigten die Ergebnisse keinen eindeutigen Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks, $E_A(pO_2)$ (Abb. 4.27(b)). Ein möglicher Verlauf zeigt zunächst eine stetig abnehmende Aktivierungsenergie E_A im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-6} atm und 10^{-3} atm, die mit steigendem pO_2 von 1,2 eV auf 1,0 eV abnimmt und anschließend mit steigendem pO_2 auf 1,1 eV wieder ansteigt. Aufgrund der Messergebnisse ist es jedoch ebenso möglich, dass die Aktivierungsenergie im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-6} atm und 10^{-4} atm konstant bei 1,2 eV liegt und mit steigendem pO_2 auf 1,0 eV bei $pO_2 = 1$ atm abnimmt. Da für physikalische Prozesse eine stetige Abnahme der Aktivierungsenergie wahrscheinlicher erscheint, wird im Folgenden der erste Verlauf $E_A(pO_2)$ angenommen.

Das antimondotierte ZrO_2 der kleinsten untersuchten Korngröße (30 nm) zeigte eine gegenläufige Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 : Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck pO_2 zwischen 10^{-6} atm und 10^{-2} atm stieg die Aktivierungsenergie E_A stetig von 0,7 eV auf 0,9 eV. Lediglich die Aktivierungsenergie bei $pO_2 = 1$ atm weicht von diesem stetigen Verlauf ab - bei $pO_2 = 1$ atm wurde eine geringfügig verminderte Aktivierungsenergie im Vergleich zu dem Wert der Aktivierungsenergie bei 10^{-1} atm gemessen.

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 ähnelte für das antimondotierte ZrO_2 der Korngröße $d = 30$ nm dem Verlauf der Aktivierungsenergie für das undotierte ZrO_2 der Korngröße $d = 25$ nm bei einem insgesamt um 0,9 eV verminderten Wert der Aktivierungsenergie.

Bei dem codotierten ZrO_2 ähnelte die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 dem rein molybdändotierten ZrO_2 (Abb. 4.27(c)): für das codotierte ZrO_2 der größten Korngröße, $d = 103$ nm lag die Aktivierungsenergie E_A unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 bei einem Wert von 0,9 eV. Codotiertes ZrO_2 der mittleren Korngröße, $d = 43$ nm zeigte im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-6} atm und 10^{-2} atm eine vom pO_2 unabhängige Aktivierungsenergie E_A von 0,8 eV. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck pO_2 reduzierte sich die Aktivierungsenergie E_A geringfügig. Für die kleinste untersuchte Korngröße, $d = 27$ nm in dem codotierten ZrO_2 zeigte sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 : im Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen 10^{-6} atm und 10^{-2} atm sank mit steigendem pO_2 die Aktivierungsenergie E_A von 0,7 eV auf 0,5 eV. Bei weiter steigendem Sauerstoffpartialdruck blieb die Aktivierungsenergie unabhängig vom pO_2 bei einem Wert von 0,5 eV. Damit zeigte sich eine deutliche Analogie zwischen codotiertem ZrO_2 der Korngröße 27 nm und rein molybdändotiertem ZrO_2 der Korngröße 37 nm.

| Messung | elektrische Leitfähigkeit $\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ | Bewertung R^2 | Seebeck-Koeffizient $\alpha [\mu\text{V}/\text{K}]$ | Bewertung R^2 |
|---------|---|--------------------|--|--------------------|
| Nr. 1 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | 0,99877 | 805,62 | 0,9786 |
| Nr. 2 | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | 0,99864 | 839,41 | 0,99843 |

Tabelle 4.6: Elektrische Leitfähigkeit σ und Seebeck-Koeffizient α für molybdändotiertes ZrO_2 der Korngröße 37 nm in synthetischer Luft bei 620 °C

Insgesamt ergaben sich für alle drei untersuchten Dotierungen drei Tendenzen (Abb. 4.27(a) bis 4.27(c)):

1. Die Aktivierungsenergie wurde durch die Dotierung gegenüber dem undotierten ZrO_2 reduziert.
2. Die geringste Aktivierungsenergie ergab sich jeweils bei der kleinsten Korngröße der jeweiligen Dotierung.
3. Für alle drei Dotierungen hatte der Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ bei der kleinsten untersuchten Korngröße den stärksten Einfluss auf die Aktivierungsenergie.

4.9 Vorzeichen der Ladungsträger

Der Seebeck-Koeffizient α und die elektrische Leitfähigkeit σ wurden bei 620 °C in synthetischer Luft durch Mehrfachmessungen (zehnfache Wiederholung) charakterisiert (Abschnitt 3.3.8). Zur Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit σ wurden nur Messungen mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von $\geq 0,99$ für die elektrische Leitfähigkeit σ bzw. $\geq 0,98$ für den Seebeck-Koeffizienten verwendet. Die Methode lieferte nur für molybdändotiertes ZrO_2 der kleinsten Korngröße (37 nm) zuverlässige Ergebnisse (Tab. 4.6). Trotz der vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit σ von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 war der Seebeck-Koeffizient für das codotierte ZrO_2 nicht bestimmbar.

Die positiven Werte des Seebeck-Koeffizienten α weisen auf eine elektronische Löcherleitung (p-Leitung) in dem molybdändotierten ZrO_2 der Korngröße 37 nm in synthetischer Luft bei 620 °C hin (Tab. 4.6). Die elektrische Leitfähigkeit σ von $1,3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $1,1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ entspricht nicht exakt der mittels Impedanzspektroskopie gemessenen elektrischen Leitfähigkeit σ . Für molybdändotiertes ZrO_2 der Korngröße 37 nm wurde mittels Impedanzspektroskopie bei einer Solltemperatur 600 °C in trockener Luft eine elektrische Leitfähigkeit σ von $10^{-4,3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ gemessen (Abschnitt 4.5). Damit lieferte die Thermospannungsmessung bei 620 °C eine höhere elektrische Leitfähigkeit σ .

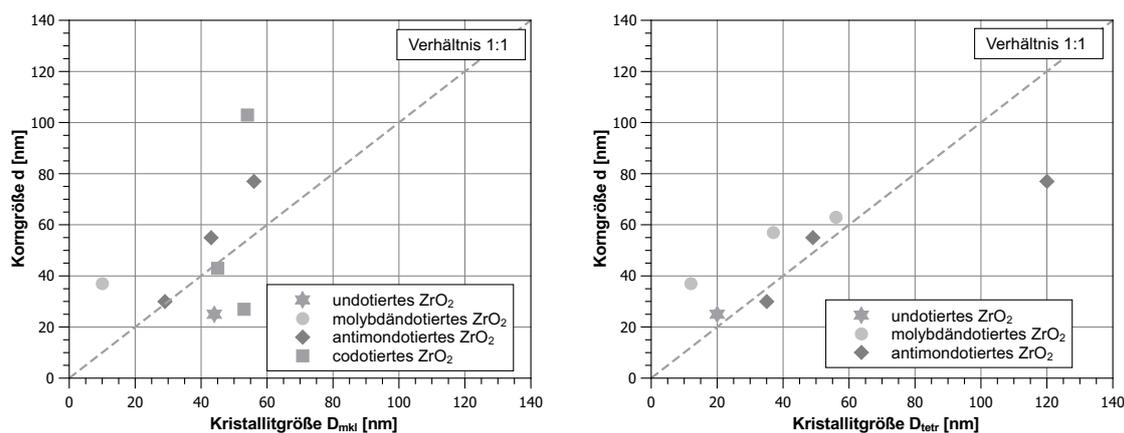
5 Diskussion

5.1 Mikrostruktur

5.1.1 Korngröße und Kristallitgröße

Zur Verknüpfung der elektrischen Eigenschaften mit der Mikrostruktur wurde wie in Abschnitt 3.3.2.2 und 3.3.3 beschrieben, die Korngrößen d sowie die Kristallitgrößen D des undotierten und der verschieden dotierten Zirkonoxide ermittelt. Die Korngrößen d stimmten jedoch nicht mit den Kristallitgrößen D überein (Abschnitt 4.1.5, Abbildung 5.1(a) und 5.1(b)).

Der direkte Vergleich zwischen Korngröße d und Kristallitgröße D zeigt eine geringe Übereinstimmung sowohl für die Kristallitgrößen der monoklinen Phase D_{mkl} (Abb. 5.1(a)) als auch für die Kristallitgrößen der tetragonalen Phase D_{tetr} (Abb. 5.1(b)). Aufgrund der nichtbeachteten Verzerrungen der Kristallgitter bei der Röntgenbeugung muss für die Kristallitgrößen mit einem Fehler von bis zu einem Faktor 10 gerechnet werden (Abschnitt 3.3.3). Wird mit diesem maximal anzunehmenden Fehler gerechnet, ergibt sich hingegen eine gute Übereinstimmung zwischen Korngröße d und Kristallitgröße D .



(a) Korngrößen und Kristallitgrößen der monoklinen Phase (b) Korngrößen und Kristallitgrößen der tetragonalen Phase

Abbildung 5.1: Korngrößen d (durch REM) und Kristallitgrößen D (durch XRD 1) für undotiertes und dotiertes ZrO₂ bei Raumtemperatur

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Gefügestruktur wird im Folgenden anhand der gemessenen Korngrößen d dargestellt. Dabei wird als Bezugsgröße die Korngröße d ohne den Messfehler Δd (Korngrößenverteilung, Abweichungen zwischen Korngrößenmessungen und subjektiv sichtbarer Korngröße in Abschnitt 4.1.5) verwendet.

Die gemessenen Korngrößen d in Abhängigkeit der Sinterzeit bei einer Sintertemperatur von 950°C für undotiertes und die verschiedenen dotierten Zirkonoxide ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Gemäß der Theorie des Kornwachstums ($d - d_0 \propto t^{1/2}$, wobei d die Korngröße nach dem Sintern, d_0 die Ursprungskorngröße und t die Sinterzeit bezeichnet [25, 32]) ist eine doppeltlogarithmische Auftragung gewählt. Als Ursprungskorngröße wurde die Korngröße des verwendeten ZrO_2 -Pulvers mit 10 nm abgeschätzt. Aufgrund der gemäß dem Kornwachstumsgesetz erwarteten Steigung des Kornwachstums in Abhängigkeit der Sinterzeit von $1/2$ sind in Abbildung 5.2 Geraden mit dieser Steigung eingezeichnet.

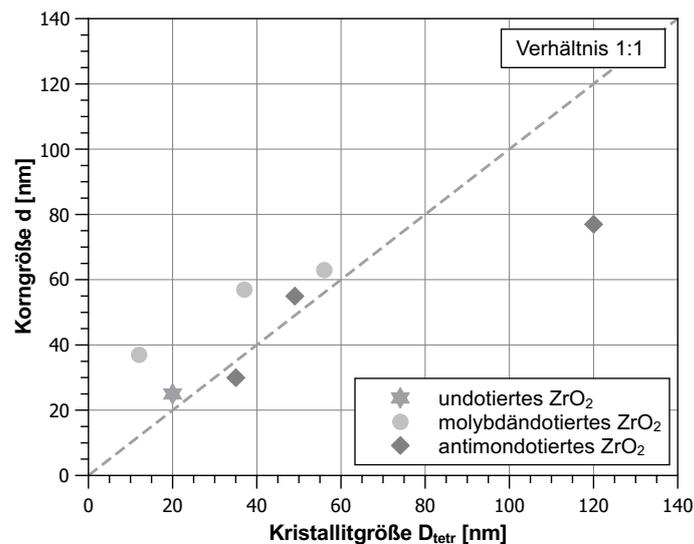


Abbildung 5.2: Korngröße in Abhängigkeit der Sinterdauer bei einer Sintertemperatur von 950°C unter der Annahme einer Ursprungskorngröße von 10 nm

Die Abhängigkeit des Kornwachstums von der Sinterdauer zeigt geringe Übereinstimmung mit der Theorie des Kornwachstums (Abb. 5.2). Für alle drei Dotierungen ergeben sich niedrigere Steigungen der Ausgleichsgeraden als die theoretische Steigung von $1/2$. Ursachen für diese Abweichungen können die relativ zur Korngröße nach dem Sintern große Ursprungskorngröße sowie eine nicht-konstante Mobilität der Korngrenzen aufgrund von Einschlüssen und Porositäten sein [25]. Weiterhin kann das Abweichen der vorliegenden Messergebnisse von der genannten Theorie des Kornwachstums als Indiz dafür gewertet

werden, dass der Sinterprozess bei der verwendeten Sintertemperatur von 950 °C und den verwendeten Sinterdauern nicht vollständig abgeschlossen war¹.

Unterschiede im Kornwachstum zwischen den einzelnen Dotierungen sind in Abbildung 5.2 nicht eindeutig identifizierbar. Dies gilt insbesondere aufgrund der geringen Anzahl der Datenpunkte pro Dotierung sowie aufgrund des unbekanntenen Messfehlers.

5.1.2 Phasenzusammensetzung

In Abbildung 5.3 ist der mittels XRD 2 bestimmte Phasengehalt in Abhängigkeit von dem mittels XRD 1 bestimmten Phasengehalt dargestellt. Bei einer guten Übereinstimmung zwischen den beiden Verfahren lägen die Datenpunkte auf der eingezeichneten Ursprungsgeraden.

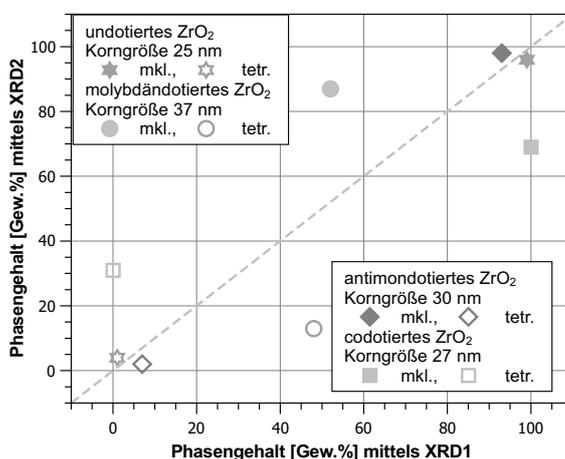


Abbildung 5.3: Direkter Vergleich der durch die beiden Verfahren XRD 1 und XRD 2 ermittelten Phasengehalte

Die mittels XRD 1 und XRD 2 gemessenen Phasengehalte zeigen eine Übereinstimmung im Fall des undotierten sowie antimon-dotierten ZrO₂ (Abb. 5.3). Für das molybdändotierte sowie das Antimon und Molybdän codotierte ZrO₂ weichen die Messergebnisse der beiden Methoden voneinander ab.

Ein Grund für die voneinander abweichenden Phasengehalte bei gleicher Messmethodik sowie die Abweichung zwischen Korngrößen und Kristallitgrößen kann der Einfluss von (ungewollt) ungleichen Herstellungsparametern sein. Die Messungen wurden jeweils an identisch hergestellten, aber nicht den gleichen Proben durchgeführt. Aufgrund des fehlenden thermodynamischen Gleichgewichts in Nanomaterialien können geringfügige Ab-

¹Vergleichswerte für Sintertemperaturen nanokristalliner Zirkonoxide: 1100 °C bis 1300 °C in [16], 1060 °C bis 1100 °C in [82]

weichungen der Syntheseparameter einen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials haben [5].

Eine Stabilisierung der tetragonalen Phase in ZrO_2 durch eine Dotierung mit dreiwertigem Antimonoxid Sb_2O_3 [20, 21, 22], wird durch die vorliegende Phasenzusammensetzung nicht bestätigt. Eine Ursache hierfür kann sein, dass das Antimon als fünfwertiges Antimonoxid Sb_2O_5 eingebaut wird, was nicht zu einer Stabilisierung der tetragonalen Phase führt.

5.2 Elektronische Bandleitfähigkeit in dotiertem Zirkoniumdioxid

Die DFT-Rechnungen liefern mit Hinblick auf eine mögliche elektronische Bandleitfähigkeit folgende Ergebnisse:

1. undotiertes ZrO_2 : Weder im Korninneren noch an der Korngrenze gibt es elektronische Zustände, die besetzt werden können.
2. niob- und tantaldotiertes ZrO_2 : Das Fermienergielevel verschiebt sich zu höheren Energien, jedoch wird die Bandlücke nicht vermindert.
3. vanadiumdotiertes ZrO_2 : Die Dotierung mit Vanadium erzeugt ein Störstellenniveau in der Bandlücke, so dass die Bandlücke verschmälert wird. Weiterhin wird das Fermienergielevel zum Leitungsband hin verschoben. Dieser Effekt wird an der Korngrenze verstärkt.
4. molybdändotiertes ZrO_2 : Die Zustandsdichte in der Bandlücke ist aufgrund der erzeugten Störstellenniveaus erhöht. Wenn die Dotierung an der Korngrenze eingebaut wird, ergeben sich zum Leitungsband verschobene Störstellenniveaus, die teilweise mit dem Leitungsband überlappen.
5. antimondotiertes ZrO_2 : Es entstehen keine Störstellen in der Nähe der Bandkante.
6. Codotierung von ZrO_2 mit Antimon und Molybdän: Bei der Codotierung sowohl an der Korngrenze als auch in einem Bereich der Korngrenze ähnlich dem Korninneren entstehen Störstellenniveaus. Bei der gleichmäßigen 1:1 Dotierung mit Antimon und Molybdän sind die Störstellenniveaus nicht nahe genug am Valenz- oder Leitungsband, um die Bandlücke zu schließen. Für ein Dotierungsverhältnis von 2:1 (Sb:Mo) hingegen kann insbesondere bei einer Dotierung an der Korngrenze die Bandlücke nahezu geschlossen werden.

Die Dotierung von ZrO_2 mit Vanadium ermöglicht daher eine elektronische Bandleitfähigkeit, wenn das Vanadium an die Korngrenze segregiert. Ebenfalls ist eine elektronische Bandleitfähigkeit für den Fall der Segregation von Molybdän an die Korngrenze zu erwarten. Eine Dotierung mit Niob, Tantal oder Antimon wird nicht zu einer elektronischen Leitfähigkeit führen.

Der direkte Vergleich zwischen fünfwertigen und sechswertigen Elementen zeigt, dass die Zustandsdichte im Falle des sechswertigen MoO_3 im Vergleich zu den fünfwertigen Elementen wie beispielsweise dem V_2O_5 aufgrund des zusätzlichen freien Elektrons erhöht ist. Damit stehen bei einer Dotierung mit dem sechswertigen MoO_3 mehr Elektronen zur elektrischen Leitung zur Verfügung.

Für die Codotierung mit Molybdän und Antimon bildet sich bei Segregation der Dotierungen in die Korngrenzen eine elektronische Leitfähigkeit aus. Falls die Dotierelemente nicht segregieren, sondern im Korninneren-ähnlichen Bereich verbleiben, ist eine niedrigere elektronische Leitfähigkeit zu erwarten. Im Vergleich zu der Vanadiumdotierung entstehen durch die Codotierung mit Molybdän und Antimon mehr Störstellen und somit erhöhte elektronische Bandleitfähigkeit [68].

Dass das geladene tetragonale System energetisch günstiger als das neutrale tetragonale System ist, deutet auf eine Lokalisierung des zusätzlichen Elektrons am Dotieratom. Damit entsteht durch die Dotierung kein Donatorniveau unterhalb des Leitungsbandes, sondern ein Niveau der geladenen Defekte oberhalb des Valenzbandes (Abb. 2.2(a)). In der Konsequenz liegt das Fermienergielevel nicht dicht unterhalb des Leitungsbandes, sondern oberhalb des Valenzbandes. Bei thermischer Anregung gehen Elektronen aus dem Valenzband in das Störstellenniveau über. Nicht die Elektronen im Leitungsband, sondern die elektronischen Löcher im Valenzband tragen somit zur elektronischen Bandleitfähigkeit bei.

Dieser Effekt wird durch die Verbiegung der elektronischen Bänder im Vergleich zum Fermienergielevel verstärkt (Abb. 2.3): Erfolgt an der Korngrenze eine Verbiegung der Bänder zu höheren Energien, so nähert sich die Oberkante des Valenzbandes dem Fermienergielevel. Eine elektronische Löcherleitung wird somit wahrscheinlicher als eine Leitung durch Elektronen.

5.3 Elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen bis 120 °C

Die elektrische Leitfähigkeit σ bei Raumtemperatur in Raumatmosphäre konnte durch die Dotierung mit geeigneten Elementen um bis zu sechs Größenordnungen erhöht werden (Abb. 4.21, undotiertes ZrO_2 : $\sigma = 10^{-10,5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, antimon- und molybdändotiertes ZrO_2 : $\sigma = 10^{-4,5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Selbst für das antimon-dotierte ZrO_2 mit einer relativen Dotierkonzentration von $0,5 \cdot 10^{-7}$ (Abschnitt 4.1.3) wurde bei Raumtemperatur in Raumatmosphäre eine im Vergleich zum undotierten ZrO_2 um knapp fünf Größenordnungen erhöhte elektrische Leitfähigkeit σ gemessen ($\sigma = 10^{-5,6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Korngröße $d = 30 \text{ nm}$).

Die in Abbildung 5.4 schematisch dargestellte Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von antimon-dotiertem ZrO_2 mit 30 nm Korngröße zwischen -120 °C bis 700 °C kann in zwei Bereiche unterteilt werden (Darstellung in Abbildung 5.4 im Vergleich zum undotierten ZrO_2 der Korngröße 25 nm):

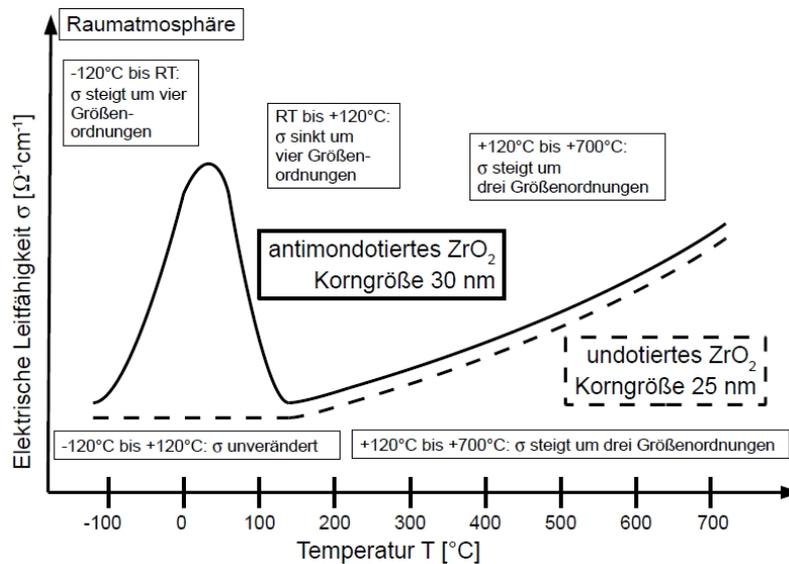


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit von antimondotiertem ZrO_2 im Vergleich zu undotiertem ZrO_2 in Raumtemperatur im Temperaturbereich zwischen -120°C und 700°C

1. -120°C bis $+120^\circ\text{C}$: Das deutlich ausgeprägte Maximum in der elektrischen Leitfähigkeit σ bei 25°C (Raumtemperatur) ist gegenüber der elektrischen Leitfähigkeit bei -120°C und $+120^\circ\text{C}$ um vier Größenordnungen erhöht. Dieses deutliche Maximum ist für das undotierte ZrO_2 ähnlicher Korngröße d von 25 nm nicht sichtbar (Abb. 4.22(b)).
2. $+120^\circ\text{C}$ bis $+700^\circ\text{C}$: Über die Temperaturdifferenz ΔT von fast 600°C steigt die elektrische Leitfähigkeit σ um drei Größenordnungen. Auch für undotiertes ZrO_2 ist ein Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit σ in diesem Temperaturbereich zu sehen (Abb. 4.22(a)).

Die zwei unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten lassen den Schluss zu, dass es sich in dem antimondotierten ZrO_2 um zwei unterschiedliche Leitfähigkeitsmechanismen handelt. Aufgrund der ähnlichen Messergebnisse gelten die im Folgenden dargelegten Schlussfolgerungen auch für das vanadium- und das molybdändotierte sowie das Antimon und Molybdän codotierte ZrO_2 . In diesem Abschnitt wird zunächst die elektrische Leitfähigkeit σ zwischen -120°C bis $+120^\circ\text{C}$ diskutiert. Abschnitt 5.4 behandelt die elektrische Leitfähigkeit zwischen 400°C und 700°C .

Eine elektronische Bandleitfähigkeit wie in Metallen erscheint im Temperaturbereich zwischen -120°C und $+120^\circ\text{C}$ nicht wahrscheinlich. In diesem Temperaturbereich wird eine exponentielle Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Temperatur T beobachtet (-120°C bis Raumtemperatur: $\sigma(T) \propto \exp(T/T_0)$, Raumtemperatur bis 120°C : $\sigma(T) \propto \exp(-T/T_0)$, T_0 : spezifische Konstante, Abb. 4.22(b)). Zwar ist die Debyetem-

peratur Θ_D des antimon-dotierten ZrO_2 nicht bekannt, bei einer Temperatur oberhalb der Debyetemperatur Θ_D wäre aber eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma \propto 1/T$, jedoch keine exponentielle Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Auch die unterhalb der Debyetemperatur erwartete Temperaturabhängigkeit $\propto 1/T^5$ ist nicht erkennbar. Das deutlich ausgeprägte Maximum der elektrischen Leitfähigkeit spricht somit gegen eine elektronische Bandleitfähigkeit, die eine stetige Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur erwarten lässt.

Eine mögliche Ursache für eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit kann ein Phasenwechsel zwischen monokliner und tetragonaler Phase sein [30]. Das untersuchte antimon-dotierte ZrO_2 wie auch die übrigen untersuchten dotierten Zirkonoxide zeigen jedoch keine temperaturabhängige Phasenveränderung zwischen Raumtemperatur und 180 °C (Abschnitt 4.1.5), so dass ein temperaturinduzierter Phasenwechsel nicht den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit erklären kann.

Für einen Effekt von ionischen Ladungsträgern auf die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und Raumtemperatur spricht die zeitliche Veränderung des Messstroms bei angelegter Gleichspannung von $U_{DC} = 1 \text{ V}$ und metallischen, nicht ionenleitenden Elektroden (Abschnitt 4.3.1): Das niob-dotierte ZrO_2 zeigte ein Kondensator-ähnliches Verhalten eines Auf- und Entladevorganges. Dabei werden durch das angelegte elektrische Feld Ionen polarisiert und die Probe verhält sich wie ein Dielektrikum.

Eine weitere Ursache für eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ bei Raumtemperatur und in Raumtemperatur kann Feuchtigkeit aus der Raumtemperatur sein. Diese führt zu einer Adsorption von Wassermolekülen auf der Zirkonoxidoberfläche und im zweiten Schritt zu einer protonischen Leitfähigkeit. Dabei wird, wie auch in Abbildung 4.22(a) gezeigt, eine charakteristische Temperatur erwartet, bei der die elektrische Leitfähigkeit aufgrund des geringen Feuchtigkeitsgehaltes in der Luft minimal ist (Abschnitt 2.2.4)

Weiterhin gleicht die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Temperatur im Bereich zwischen Raumtemperatur und 500 °C dem Verhalten von protonenleitendem, nanoskaligem 8 mol% yttrium-dotiertes ZrO_2 (Tab. 2.4, [44]).

Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die elektrische Leitfähigkeit σ wurde durch einen Versuch überprüft, bei dem exemplarisch für die unterschiedlich dotierten Zirkonoxide molybdändotiertes ZrO_2 zunächst bei 100 °C getrocknet und anschließend in feuchter Atmosphäre in einem wasserhaltigen Exsikkator mittels Impedanzspektroskopie bei Raumtemperatur charakterisiert wurde (Abb. 5.5).

Die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit von molybdändotiertem ZrO_2 in feuchter Atmosphäre von $\sigma = 10^{-7,7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ nach drei Minuten in der feuchten Atmosphäre auf $10^{-4,7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ nach 54 min in der feuchten Atmosphäre belegt den starken Einfluss der Luftfeuchtigkeit (Abb. 5.5). Da die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit σ mit der Zeit dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit und nicht dem Einfluss des Molybdäns zugeordnet wird, ist zu erwarten, dass die nicht mit dieser Methodik untersuchten Dotierungen (Vanadium,

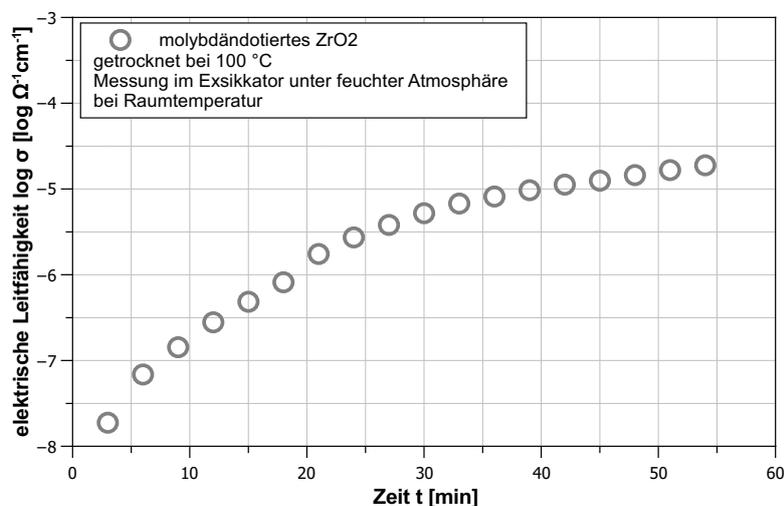


Abbildung 5.5: Elektrische Leitfähigkeit σ von molybdändotiertem ZrO_2 der Korngröße 37 nm bei Raumtemperatur in feuchter Atmosphäre als Funktion der Zeit t

Antimon, Antimon und Molybdän Codotierung) ein ähnliches Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur aufweisen.

5.3.1 Einfluss der Korngröße auf die elektrische Leitfähigkeit bis 120°C

Die Abhängigkeit der protonischen Leitfähigkeit von der Korngröße wie von nanoskaligem 8 mol% yttriumdotiertem ZrO_2 bekannt, kann für die untersuchten dotierten Zirkonoxide nicht bestätigt werden (Abb. 5.6, Abschnitt 2.2.4, [44, 42]).

Allein die Korngröße kann nach Abbildung 5.6 nicht entscheidend für das Auftreten einer protonischen Leitfähigkeit sein, da in diesem Falle auch das undotierte ZrO_2 der Korngröße 25 nm eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur zeigen sollte. Möglich ist hingegen ein indirekter Einfluss der Korngröße auf die protonische Leitfähigkeit aufgrund des hohen Anteils an Raumladungszone im Volumen nanoskaliger Materialien [42]. Die erhöhte Elektronenkonzentration in der Raumladungszone nanoskaliger Materialien [83, 84] scheint einen begünstigenden Effekt auf die protonische Leitfähigkeit zu haben [42]. Somit hat die Korngröße aufgrund der mit abnehmender Korngröße zunehmenden Raumladungszonenbreite einen Einfluss auf die protonische Leitfähigkeit - ebenso wie Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und eine mögliche Dotierung.

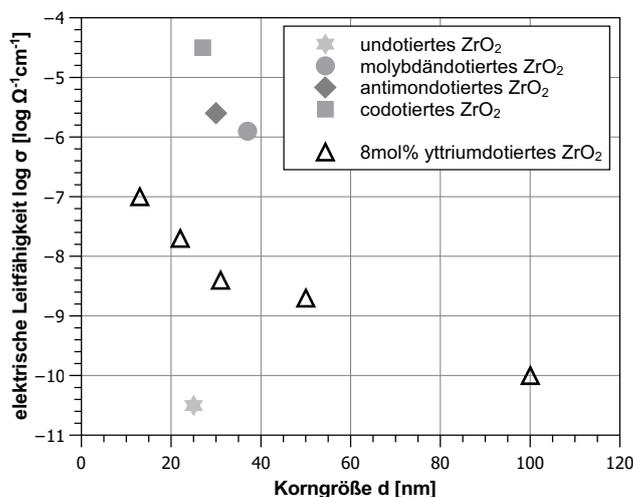


Abbildung 5.6: Elektrische Leitfähigkeit σ bei Raumtemperatur in Raumatmosphäre für undotiertes und dotiertes ZrO_2 ; elektrische Leitfähigkeit von 8 mol% yttriumdotiertem ZrO_2 bei 30 °C nach [44]

5.3.2 Einfluss der Porosität auf die elektrische Leitfähigkeit bis 120 °C

Das undotierte ZrO_2 zeigte in den REM-Aufnahmen eine im Vergleich zu den dotierten Zirkonoxiden geringe Porosität (Abschnitt 4.1.5). Weiterhin weist das undotierte ZrO_2 eine geringe elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur auf (Abb. 4.5, Abb. 5.6).

Die Dotierung mit Antimon und Molybdän hingegen führt zum einen zu einer sichtbaren Porosität (Abb. 4.9(a), Abb. 4.7(a)) - und zum anderen zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und Raumatmosphäre.

Bei einer großen zur Verfügung stehenden Fläche durch hohe Porosität können Protonen aus der Luftfeuchtigkeit auf freiliegende Oberflächen wie offene Poren gelangen und dort in chemi- und physisorbierten Schichten zur elektrischen Leitung beitragen (Abschnitt 2.2.4, [43]). Die erhöhte Porosität in dem dotierten ZrO_2 führt im Vergleich zu undotiertem ZrO_2 zu einer erhöhten freiliegenden Adsorptionsfläche und damit zu einer erhöhten protonischen Leitfähigkeit.

Der Einfluss der Porosität auf die protonische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur zeigt sich ebenfalls bei der elektrischen Leitfähigkeit von molybdändotiertem ZrO_2 beim Übergang von trockener in feuchte Atmosphäre (Abb. 5.5): Mit fortschreitender Zeit in feuchter Atmosphäre nimmt nach vorherigem Trocknen die Belegung der schwer zugänglichen Poren mit einer Wasserschicht zu, so dass die protonische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit ansteigt. Es ist zu erwarten, dass sich nach einer Zeit, die die in Abbildung 5.5 gezeigte Messzeit überschreitet, ein stationärer Zustand einstellt. Diese Messung wurde exemplarisch nur an molybdändotiertem ZrO_2 durchgeführt. Aufgrund der Tatsache, dass die

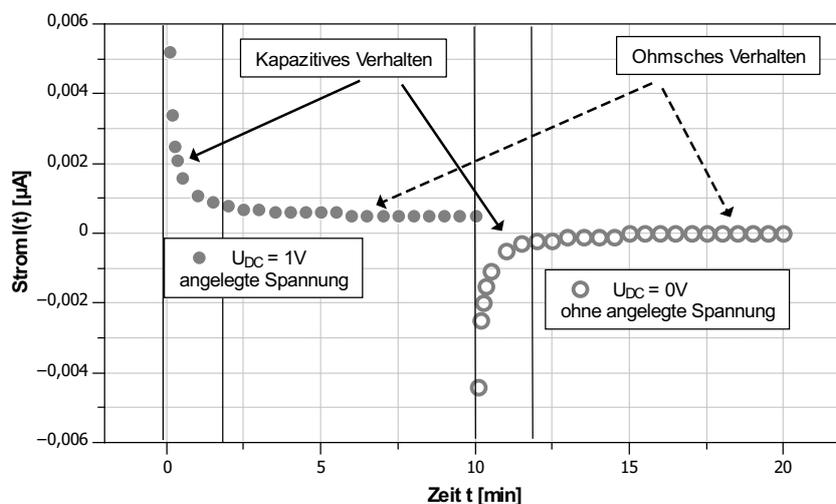


Abbildung 5.7: Elektrischer Gleichstromwiderstand von niobdotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Zeit: Kapazitives und Ohmsches Verhalten

Leitfähigkeit durch Protonen erzeugt wird und nicht durch Ladungsträger aufgrund der Dotierung, ist dieses Ergebnis für alle untersuchten Dotierungen übertragbar.

Der elektrische Widerstand von niobdotiertem ZrO_2 zeigt bei einer Veränderung des elektrischen Feldes (Ein- oder Ausschalten der Gleichspannung von 1 V) eine Abhängigkeit von der Messzeit (Abb. 5.7). Die Veränderung im Widerstand innerhalb der ersten 120 sec ist dabei auf eine Polarisation der Protonen in der adsorbierten Wasserschicht zurückzuführen, die zu einem kapazitiven Effekt führt. Der Ohmsche Widerstand des Gesamtsystems aus Material und Wasserschicht zeigt sich erst nach Abklingen des kapazitiven Effektes. Da dieser kapazitive Effekt durch Polarisation aufgrund von Protonen aus der Luftfeuchtigkeit und nicht aufgrund von ionischen Ladungsträgern aufgrund der Dotierung bestimmt wird, wurden diese Versuche nicht für antimon-, molybdän- und Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2 durchgeführt.

Das undotierte ZrO_2 weist im Gegensatz zu dem dotierten Material eine höhere Dichte und damit weniger Porosität auf, so dass der kapazitive Effekt in undotiertem ZrO_2 aufgrund der geringeren Oberflächenbelegung mit Wasser kaum ausgeprägt ist (Abb. 4.20(b)).

Das antimondotierte ZrO_2 zeigt im Temperaturbereich zwischen 25°C und 60°C eine stärkere Abhängigkeit der protonischen Leitfähigkeit von der Temperatur ($\Delta\sigma$: 2,7 Größenordnungen innerhalb von $\Delta T = 35^\circ\text{C}$) als im Temperaturbereich zwischen 60°C und 125°C ($\Delta\sigma$: 2,0 Größenordnungen innerhalb von $\Delta T = 65^\circ\text{C}$, Abb. 4.22(a)). Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür ist die erhöhte Anzahl von protonischen Defekten in den physisorbierten Schichten im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 60°C im Vergleich zu der Ladungsträgeranzahl alleine in den chemisorbierten Schichten im Temperaturbereich zwischen 60°C und 125°C (Abschnitt 2.2.4).

Die abnehmende elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und -120 °C (Abb. 4.22(b)) zeigt ebenfalls den Einfluss der Luftfeuchtigkeit: bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser sinkt die elektrische Leitfähigkeit, da die Bildung von Eiskristallen an den freiliegenden Oberflächen die Mobilität der Protonen vermindert.

5.3.3 Einfluss der Dotierung auf die elektrische Leitfähigkeit bis 120 °C

Für 20 mol% samariumdotiertes nanoskaliges Ceroxid ist eine um zwei Größenordnungen erhöhte protonische Leitfähigkeit bei Temperaturen unter 200 °C im Vergleich zu undotiertem Ceroxid im gleichen Temperaturbereich bekannt [42]. Die erhöhte Sauerstofffehlstellenkonzentration in dem samariumdotierten Ceroxid deutet nach Ansicht der Autoren auf einen Zusammenhang zwischen der Protonenleitung bei Raumtemperatur und der Sauerstofffehlstellenkonzentration [42].

Die hohe protonische Leitfähigkeit in dem untersuchten antimon-, molybdän- sowie codotierten ZrO_2 im Vergleich zum undotierten ZrO_2 deutet ebenfalls auf einen Einfluss der Dotierung hin (Abb. 5.6).

Allerdings bleibt ein Einfluss der Sauerstofffehlstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ offen: Für eine Donatordotierung durch das Molybdän und das Antimon ergibt sich nach Gleichung 2.18 bis 2.30 keine Kompensation der durch die Dotierung eingebrachten elektrischen Ladung durch Sauerstofffehlstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Lediglich bei einer Akzeptordotierung durch dreiwertiges Sb_2O_3 analog zu der Dotierung von ZrO_2 mit Yttriumoxid Y_2O_3 wird im Falle einer ionischen Kompensation die Konzentration an Sauerstofffehlstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ erhöht (Gl. 2.1).

Die gemessenen Werte der protonischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur unterscheiden sich bei einer reinen Molybdändotierung und bei einer reinen Antimondotierung nur geringfügig (Abb. 5.6, antimondotiertes ZrO_2 : $\sigma = 10^{-5,6}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, molybdändotiertes ZrO_2 : $\sigma = 10^{-5,9}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Für das antimondotierte ZrO_2 ist die relative Dotierkonzentration von $0,5 \cdot 10^{-7}$ im Vergleich zum 20 mol% samariumdotierten Ceroxid gering. Ein Einfluss der Dotierung auf die protonische Leitfähigkeit alleine aufgrund einer erhöhten Sauerstofffehlstellenkonzentration erscheint nicht plausibel.

Die erhöhte protonische Leitfähigkeit in antimon-, molybdän- sowie codotiertem ZrO_2 im Vergleich zu undotiertem sowie niob- und tantaldotiertem ZrO_2 korreliert mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen bezüglich einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 4.21, Abschnitt 5.2):

1. Niob- und Tantaldotierung: Die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ist gegenüber dem undotierten ZrO_2 nicht erhöht ($\sigma \approx 10^{-10,5}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Abb. 4.21). Die DFT-Rechnungen sagen keine Leitfähigkeit in niob- und tantaldotiertem ZrO_2 durch elektronische Ladungsträger voraus (Abschnitt 4.2.1).

2. Vanadium- und Molybdändotierung: Die protonische Leitfähigkeit ist im Vergleich zum undotierten ZrO_2 stark erhöht ($\sigma \approx 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Abb. 4.21). Die DFT-Rechnungen sagen eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit voraus (Abschnitt 4.2.1, Abschnitt 4.2.2).
3. Codotierung: Die Dotierung gleichzeitig mit Antimon und Molybdän bewirkt nach den DFT-Rechnungen die höchste elektronische Leitfähigkeit (Abschnitt 4.2.2). Das codotierte ZrO_2 zeigt bei Raumtemperatur die höchste protonische Leitfähigkeit ($\sigma \approx 10^{-4,5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Abb. 4.21).

Einzig für das antimondotierte ZrO_2 ergibt sich keine Übereinstimmung zwischen DFT-Rechnungen und protonischer Leitfähigkeit: Durch die DFT-Rechnungen wird keine erhöhte elektronische Leitfähigkeit vorhergesagt (Abschnitt 4.2.2). Bei Raumtemperatur ist die protonische Leitfähigkeit deutlich gegenüber dem undotierten ZrO_2 erhöht ($\sigma \approx 10^{-5,5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Abb. 4.21).

Obwohl die DFT-Rechnungen aufgrund der Methodik keine Aussage zu ionischen (insbesondere protonischen) Leitfähigkeiten, sondern ausschließlich zu elektronischen Bandleitfähigkeiten ermöglichen (Abschnitt 3.2), suggeriert die genannte Übereinstimmung einen Zusammenhang zwischen den durch eine Donatordotierung eingebrachten Elektronen und der protonischen Leitfähigkeit. Ein Erklärungsansatz hierfür kann eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen in der Raumladungszone und den protonischen Defekten in der Korngrenze sein (Abb. 5.8).

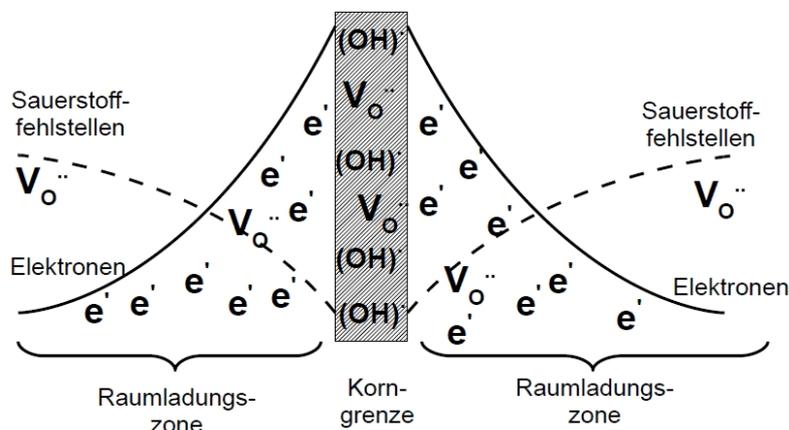


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung: Ladungskompensation freier Elektronen bei Donatordotierung durch protonische Defekte in der Korngrenze

Die Ladungskompensation der durch die Donatordotierung zusätzliche eingebrachten Elektronen erfolgt in diesem Modell nicht alleine durch die Sauerstofffehlstellen in der Korngrenze, sondern ebenfalls durch protonische Defekte aus der Raumatmosfera. Aufgrund der geringen Dotierstoffkonzentration und damit verbunden einer geringen Anzahl zusätzlicher Elektronen bzw. Ladungskompensierender protonischer Defekte scheint das

Modell zur Erklärung der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit bei den unterschiedlich dotierten ZrO_2 im Vergleich zum undotierten ZrO_2 allerdings nicht plausibel.

5.3.4 Fazit: Elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen bis 120 °C

Die elektrische Leitfähigkeit in antimon-, molybdän- und codotiertem ZrO_2 zwischen -120 °C und $+120\text{ °C}$ wird einer protonischen Leitfähigkeit aufgrund einer adsorbierten Wasserschicht zugeordnet. Die Ursache der protonischen Leitfähigkeit ist mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig identifizierbar.

Ein dominierender Einfluss der Porosität und damit der Adsorption von Protonen auf freiliegenden Oberflächen erscheint wahrscheinlich. Der Einfluss der Dotierung aufgrund einer erhöhten Sauerstofffehlstellenkonzentration hingegen scheint von geringerer Bedeutung.

Deutlich zeigt sich der Einfluss der Dotierung auf die protonische Leitfähigkeit in der durch die Dotierungen geänderten Gefügestruktur (höhere Porosität). Die geringe Korngröße in den nanoskaligen Materialien in Kombination mit der Dotierung beeinflusst wiederum die Porosität und führt zu einer erhöhten protonischen Leitfähigkeit. Offen bleibt ein Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Elektronen der Donatordotierung in der Raumladungszone und Protonen in der Korngrenze.

Der Einfluss der Porosität im Vergleich zum Einfluss der Dotierung könnte zukünftig durch Versuche mit undotierten ZrO_2 -Proben unterschiedlicher Porosität bestätigt werden. Ebenfalls würden längere Sinterzeiten aufgrund der geänderten Porosität weitere Erkenntnisse über die Wirkmechanismen der protonischen Leitfähigkeit liefern. Charakterisierungen an derartigen Proben im relevanten Temperaturbereich zwischen -120 °C und 120 °C wurden jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

5.4 Elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C

Die elektrische Leitfähigkeit in den dotierten Zirkonoxiden entsteht sowohl durch ionische als auch durch elektronische Ladungsträger, deren Anteile mit den Parametern Dotierung, Korngröße, Sauerstoffpartialdruck und Temperatur variieren:

1. Die Temperatur hat einen direkten Einfluss auf die Anzahl und die Mobilität der Defekte sowie auf die Bandlücke.
2. Der Sauerstoffpartialdruck beeinflusst die Anzahl der Defekte, insbesondere der Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ und kompensierender Defekte.
3. Durch die Dotierung und die resultierenden Kompensationsmechanismen werden zusätzliche Ladungsträger eingebracht. Gleichzeitig werden die Bandlücke und die Eigenschaften der Raumladungszone verändert.

4. Durch die Korngröße wird der Gesamtanteil innerer Grenzflächen und damit von Raumladungszonen im Gefüge verändert. Durch einen hohen Anteil von Raumladungszonen verhalten sich nanoskaligen Materialien aufgrund des fehlenden lokalen elektrostatischen Gleichgewichts sowie der Dotierungsverteilung nichtstöchiometrisch. Die Korngröße beeinflusst weiterhin die Bandlücke aufgrund des Verlaufs der Bänder an den Korngrenzen.

Die Parameter können nicht isoliert voneinander betrachtet werden. In den folgenden Abschnitten liegt der Schwerpunkt zunächst auf dem Zusammenspiel aus den Parametern Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, die während der Charakterisierung variiert werden, und anschließend auf der Kombination aus den Parametern Dotierung und Korngröße, die durch die Probenpräparation festgelegt werden.

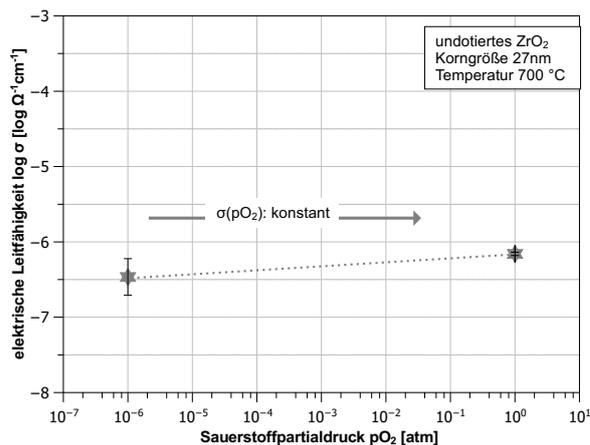
Ein Einfluss von protonischen Defekten auf die elektrische Leitfähigkeit, so wie in Abschnitt 5.3 für die Leitfähigkeit bei Temperaturen bis 120 °C in Raumatmosphäre diskutiert, wird aufgrund der trockenen Atmosphären durch die verwendeten wasserfreien Gase nicht betrachtet.

5.4.1 Einfluss von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit zwischen 400 °C und 700 °C

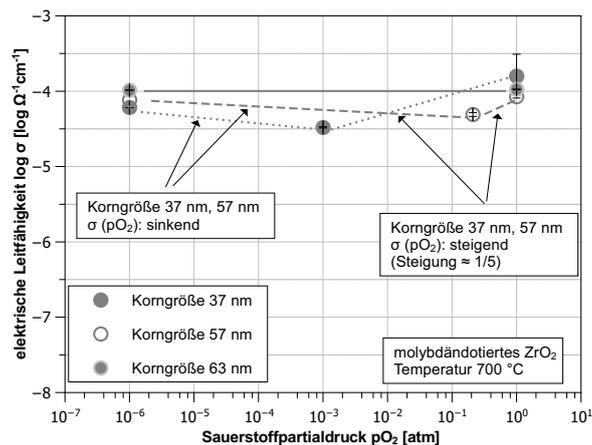
Die bei einer Solltemperatur von 700 °C gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten für undotiertes und verschieden dotiertes ZrO₂ sind in Abbildungen 5.9(a) bis 5.9(d) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks gegenübergestellt. Dabei sind nur Messwerte $\sigma(pO_2)$ bei einem pO_2 von 10^{-6} atm und 1 atm dargestellt sowie Messwerte, bei denen sich die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom pO_2 ändert.

Für das molybdändotierte sowie das codotierte ZrO₂ nimmt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 bei 700 °C mit zunehmender Korngröße ab (Abb. 5.9(b) und 5.9(d)). Für jeweils die größte untersuchte Korngröße (molybdändotiertes ZrO₂: 63 nm, codotiertes ZrO₂ 103 nm) ist die elektrische Leitfähigkeit σ im untersuchten Partialdruckbereich unabhängig vom pO_2 , während bei den kleinen Korngrößen die elektrische Leitfähigkeit σ abhängig vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 ist. Das antimondotierte ZrO₂ zeigt keinen Einfluss der Korngröße auf Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $\sigma(pO_2)$ (Abb. 5.9(c)).

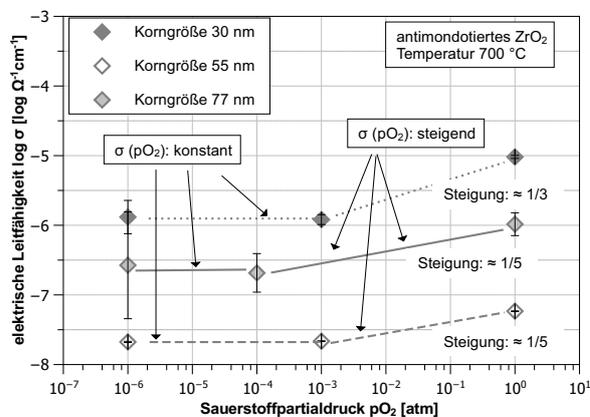
Die (schwache) Abhängigkeit der Leitfähigkeit des undotierten ZrO₂ vom Sauerstoffpartialdruck ist nicht erwartet (Abb. 5.9(a)). Der Anteil an Aluminium von 0,17 mol% im Ursprungspulver lässt aufgrund der Ladungskompensation beim Einbau von Al₂O₃ in ZrO₂ durch Sauerstofffehlstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ erwarten, dass die elektrische Leitfähigkeit in oxidierender Atmosphäre (pO_2 : 1 atm) abnimmt, weil Sauerstofffehlstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ durch den atmosphärischen Sauerstoff aufgefüllt werden. Entgegen dieser Erwartung nimmt jedoch die elektrische Leitfähigkeit σ mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu (Abb. 5.9(a)).



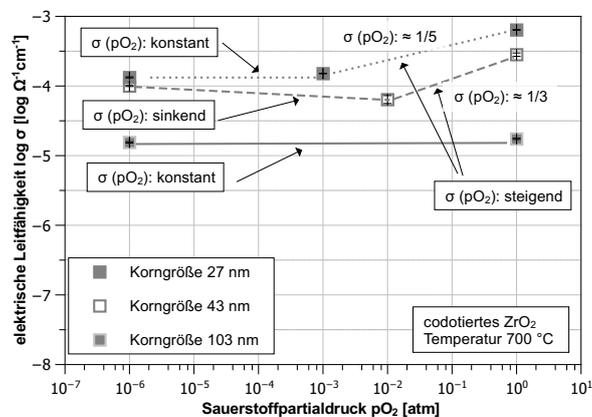
(a) undotiertes ZrO₂



(b) molybdändotiertes ZrO₂



(c) antimondotiertes ZrO₂



(d) codotiertes ZrO₂

Abbildung 5.9: Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks pO_2 bei einer Temperatur von 700 °C

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $\sigma(pO_2)$ bleibt bei undotiertem sowie rein molybdän- und rein antimondotiertem ZrO_2 bei tieferen Temperaturen (600 °C, 500 °C, 400 °C) erhalten.

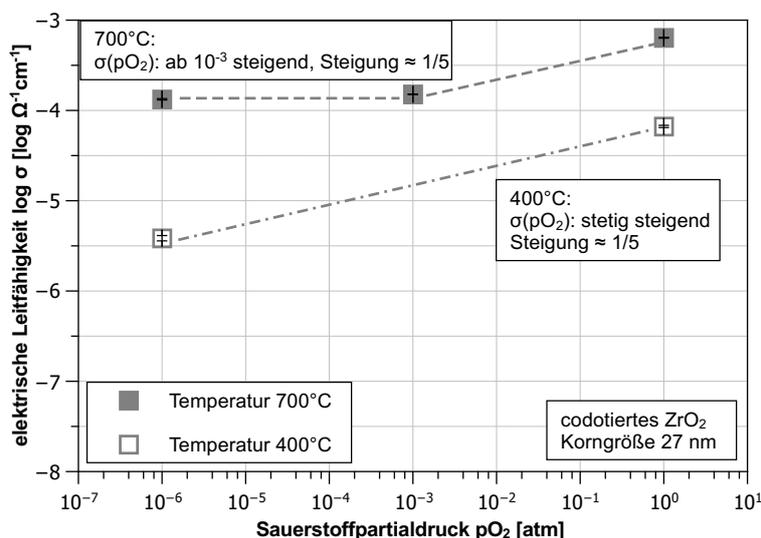
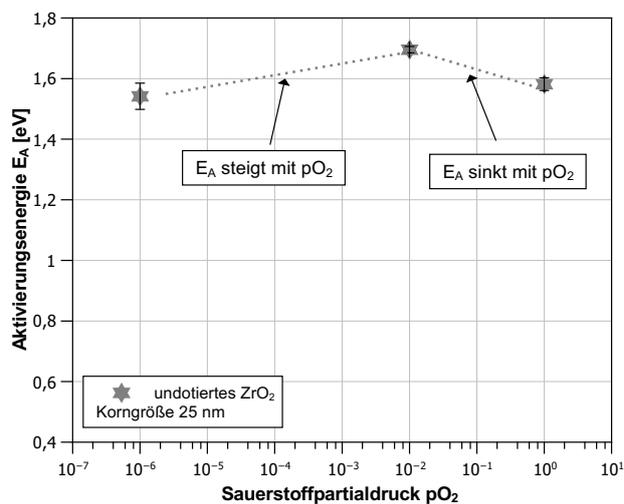


Abbildung 5.10: Elektrische Leitfähigkeit σ von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks pO_2 bei 700 °C und 400 °C

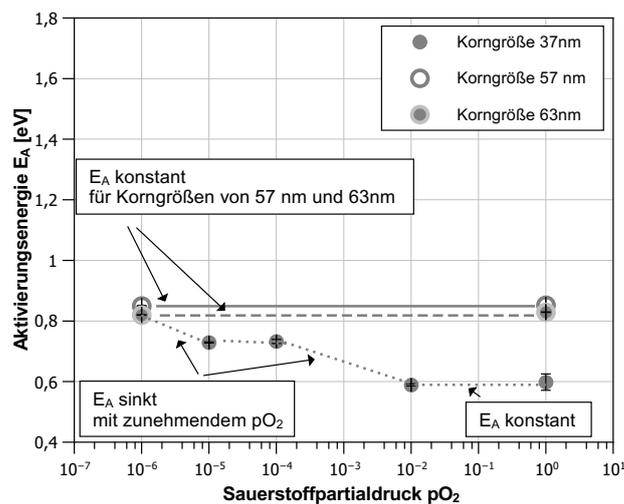
Der direkte Vergleich der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für codotiertes ZrO_2 mit 27 nm Korngröße zwischen 700 °C und 400 °C zeigt in oxidierender Atmosphäre (pO_2 von 10^{-3} atm bis 1 atm) keinen Unterschied (Abb. 5.10). In reduzierender Atmosphäre (pO_2 von 10^{-6} atm bis 10^{-3} atm) hingegen unterscheiden sich die Abhängigkeiten der Leitfähigkeit $\sigma(pO_2)$ zwischen 700 °C und 400 °C: für 700 °C ist die elektrische Leitfähigkeit σ unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 , wohingegen für 400 °C die elektrische Leitfähigkeit σ mit sinkendem pO_2 stetig abnimmt.

Alle untersuchten Zirkonoxide zeigen eine zunehmende elektrische Leitfähigkeit σ mit steigender Temperatur. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 ist in Abbildung 5.11(a) bis 5.11(d) dargestellt.

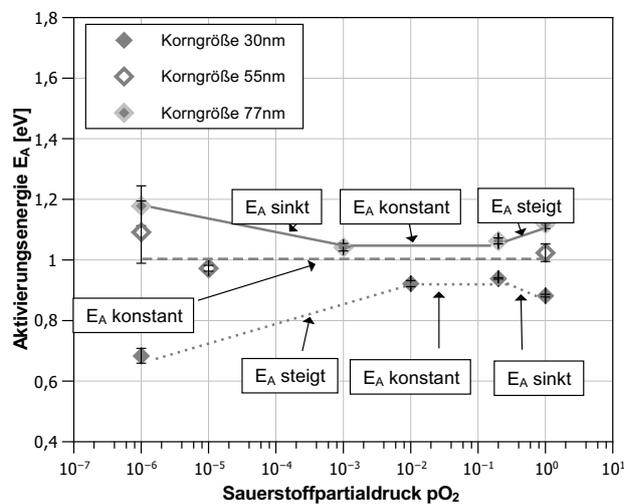
Für alle Dotierungen wird im Vergleich zum undotierten ZrO_2 mit einer Aktivierungsenergie von ca. 1,6 eV durch die Dotierung die Aktivierungsenergie stark herabgesetzt (Abb. 5.11(a), 5.11(b) - 5.11(d)). Dies ist zusätzlich zu der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit σ ein Anzeichen für einen geänderten Leitfähigkeitsmechanismus. Für terbiumdotiertes, Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 sind Aktivierungsenergien von $(1,0 - 1,5) \pm 0,05$ eV für Sauerstoffstellenleitung und $(0,46 - 0,78) \pm 0,05$ eV für Löcherleitfähigkeit (small polaron-Mechanismus) bekannt [33]. Damit ist es plausibel, dass die gemessenen Unterschiede in den Aktivierungsenergien von $> 0,4$ eV zwischen dem undotierten ZrO_2 und den verschiedenen Dotierungen auf geänderte Leitfähigkeitsmechanismen deuten. Sowohl die Art der Ladungsträger als auch die Anzahl bzw. ihre Mobilität können geändert



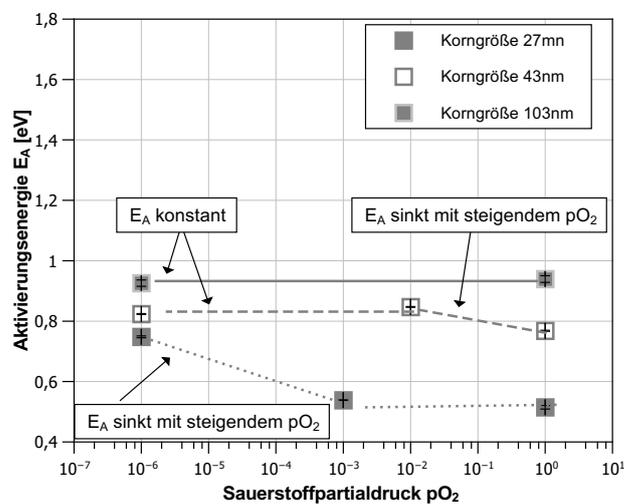
(a) undotiertes ZrO_2



(b) molybdändotiertes ZrO_2



(c) antimondotiertes ZrO_2



(d) Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2

Abbildung 5.11: Aktivierungsenergie E_A in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks pO_2

sein (Abschnitt 2.2.2). Weiterhin kann auch der Verlauf der Abhängigkeit $E_A(pO_2)$ als Indikator für geänderte Leitfähigkeitsmechanismen gewertet werden: Für einen gleichbleibenden Leitfähigkeitsmechanismus wäre eine stetige oder konstante Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Sauerstoffpartialdruck $E_A(pO_2)$ zu erwarten. Abbildungen 5.11(a) bis 5.11(d) zeigen für einen Teil der untersuchten Zirkonoxide Abweichungen von einer stetigen Abhängigkeit $E_A(pO_2)$.

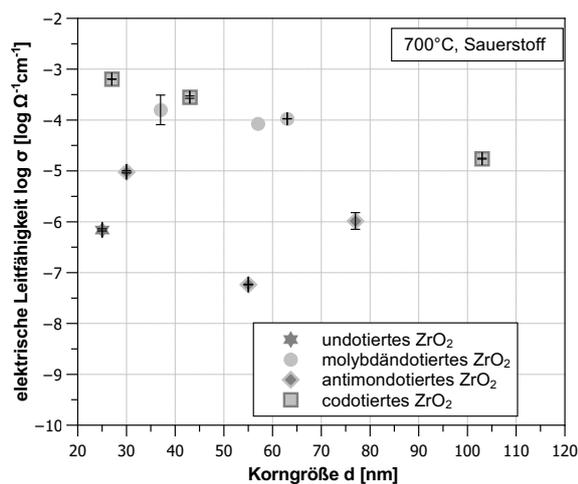
Für 8 mol% yttriumdotiertes nanoskaliges ZrO_2 mit Korngrößen unter 100 nm wird in der Literatur von Aktivierungsenergien zwischen 1,0 eV und 1,14 eV berichtet [31]. Mit Ausnahme des antimondotierten ZrO_2 der Korngröße 77 nm weisen alle untersuchten Proben trotz wesentlich geringer Dotierkonzentration eine niedrigere Aktivierungsenergie auf.

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Sauerstoffpartialdruck $E_A(pO_2)$ wie auch die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $\sigma(pO_2)$ für das dotierte ZrO_2 zeigen, dass sich der dominante Leitfähigkeitsmechanismus bei niedrigem pO_2 (10^{-6} atm) von dem Leitfähigkeitsmechanismus bei hohem pO_2 (1 atm) unterscheidet. Die Aktivierungsenergien bei der Codotierung mit Antimon und Molybdän zeigen weiterhin, dass der Bereich des Partialdrucks, in dem ein Wechsel zwischen den dominanten Leitfähigkeitsmechanismen erfolgt, abhängig von der Korngröße ist (Abb. 5.11(b)): Durch eine kleinere Korngröße wird der Bereich der vom pO_2 unabhängigen Aktivierungsenergie zwischen 10^{-3} atm und 1 atm zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10^{-6} atm und 10^{-2} atm verschoben. Ursache dafür kann die geänderte Mobilität sowie die geänderte Konzentrationsverteilung der Defekte durch den hohen Anteil der Raumladungszone in den kleinen Körnern sein.

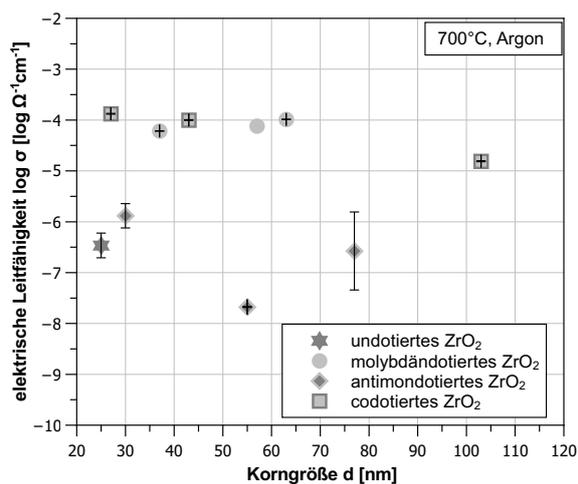
5.4.2 Einfluss von Korngröße und Dotierung auf die elektrische Leitfähigkeit zwischen 400 °C und 700 °C

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Korngröße d wird von der Temperatur T und dem Sauerstoffpartialdruck pO_2 beeinflusst, wie in Abbildung 5.12(a) bis 5.12(c) dargestellt.

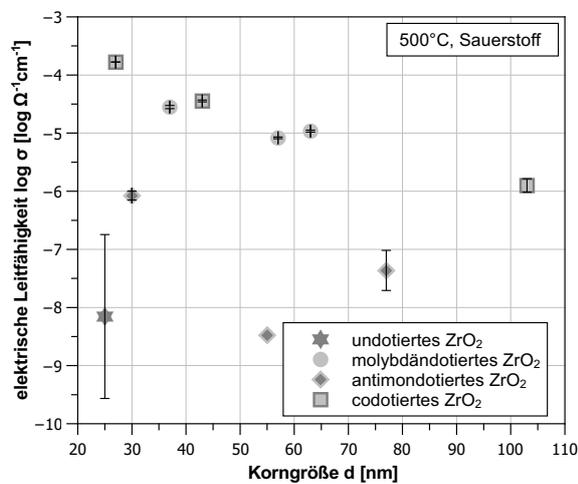
Für das molybdändotierte ZrO_2 sowie das Antimon und Molybdän codotierte ZrO_2 zeigt sich eine stetige Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Korngröße d (Abb. 5.12(a) bis 5.12(c)): Mit zunehmender Korngröße nimmt die elektrische Leitfähigkeit σ ab. Dabei unterscheidet sich die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße $\sigma(d)$ für das Antimon und Molybdän codotierte ZrO_2 nicht von der des rein molybdändotierten ZrO_2 . Dies deutet auf eine Dominanz des Molybdäneinflusses bei der Codotierung hin, wie sie auch aufgrund der Dotierungsverhältnisse plausibel erscheint (Verhältnis von Antimongehalt zu Molybdängehalt: < 10 % bei 27 nm Korngröße und 43 nm Korngröße, 15 % bei 103 nm Korngröße gemäß chemischer Analyse, Abschnitt 4.1.3).



(a) T: 700 °C, pO₂: 1 atm

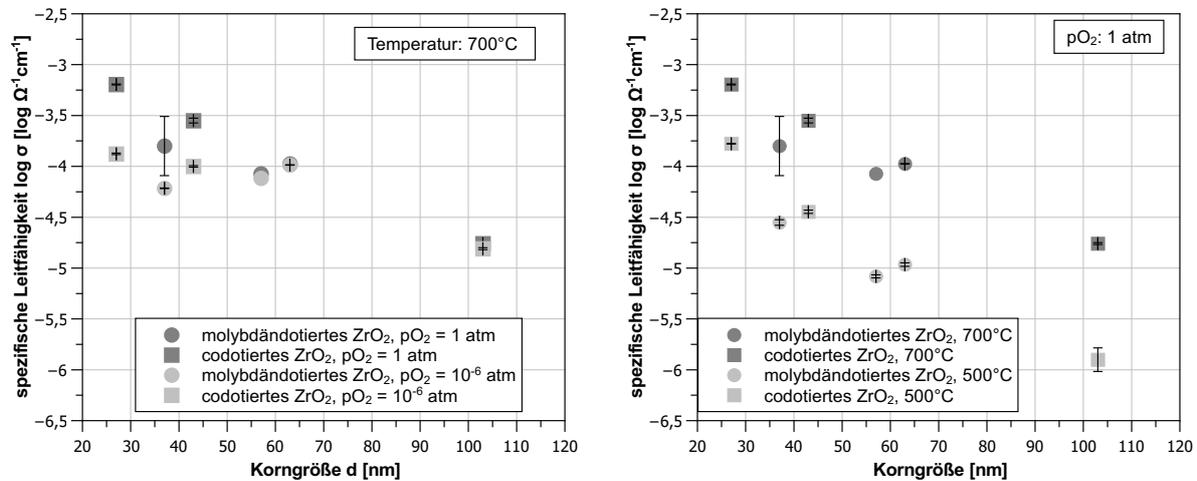


(b) T: 700 °C, pO₂: 10⁻⁶ atm



(c) T: 500 °C, pO₂: 1 atm

Abbildung 5.12: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Korngröße $\sigma(d)$ bei verschiedenen Kombinationen aus Temperatur T und Sauerstoffpartialdruck pO₂



(a) T: 700 °C, Vergleich Sauerstoff- zu Argonatmosphäre (b) Sauerstoffatmosphäre, Vergleich 700 °C zu 500 °C

Abbildung 5.13: Einfluss von Temperatur T und Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} auf die Korngrößenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma(d)$ für molybdändotiertes und Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße $\sigma(d)$ für molybdändotiertes und codotiertes ZrO_2 zeigt wiederum eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} (Abb. 5.13(a)) sowie der Temperatur T (Abb. 5.13(b)).

Dabei ergeben sich folgende Tendenzen:

1. Temperatur 700 °C, p_{O_2} variabel: Bei gleicher Temperatur ergibt sich in oxidierender Atmosphäre eine stärkere Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße $\sigma(d)$ als in reduzierender Atmosphäre (Abb. 5.13(a)).
2. Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, Temperatur variabel: Bei konstantem Sauerstoffpartialdruck von 1 atm ist die Korngrößenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma(d)$ für tiefe Temperaturen stärker ausgeprägt als für hohe Temperaturen (Abb. 5.13(b)).

Das antimondotierte ZrO_2 zeigt keine derartig eindeutige Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße $\sigma(d)$ wie das molybdändotierte ZrO_2 oder das Antimon und Molybdän codotierte ZrO_2 . Daraus wird geschlossen, dass die Dotierung mit Antimon einen anderen Leitfähigkeitsmechanismus hervorruft als die Dotierung mit Molybdän bzw. die Codotierung mit Antimon und Molybdän.

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit $\Delta \log \sigma$ bei einer Änderung der Korngröße Δd ist in Abbildung 5.14 in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 1 atm dargestellt. Dazu wurde die Steigung der Ausgleichsgeraden zwischen elektrischer Leitfähigkeit σ und der Korngröße d wie in Abbildung 5.12(a) durch lineare Re-

gression für die untersuchten Solltemperaturen bei einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 1 atm ermittelt.

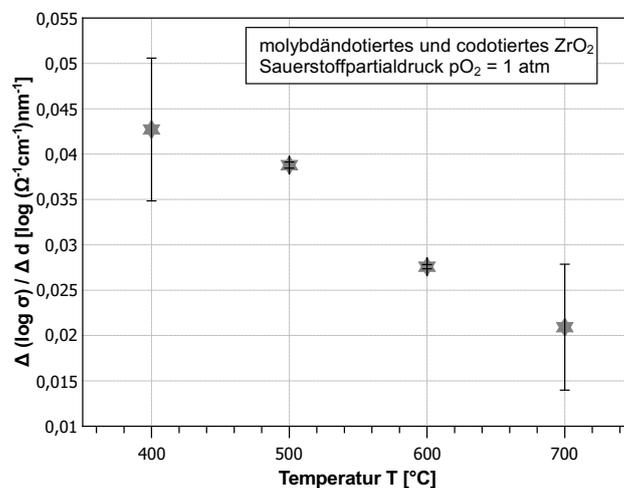


Abbildung 5.14: Verhältnis von elektrischer Leitfähigkeit σ zur Korngröße d in Abhängigkeit der Solltemperatur T bei einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 1 atm für molybdändotiertes ZrO_2 und Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2

Über den untersuchten Temperaturbereich von 400 °C bis 700 °C zeigt sich in oxidierender Atmosphäre (p_{O_2} : 1 atm) eine Abnahme der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße $\sigma(d)$ mit zunehmender Temperatur (Abb. 5.14). Bei der Kombination aus hohem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 1 atm und niedriger Temperatur (hier: 400 °C) wird in ZrO_2 die Bildung von Sauerstofffehlstellen $V_{O^{\bullet\bullet}}$ sowie der zum Ladungsausgleich notwendigen Defektelektronen e^{\prime} im Vergleich zu reduzierenden Atmosphären und hoher Temperatur vermindert. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße $\sigma(d)$ ist somit besonders ausgeprägt, wenn aufgrund der äußeren Bedingungen (Temperatur T niedrig und Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} hoch) die Bildung von Sauerstofffehlstellen $V_{O^{\bullet\bullet}}$ vermindert wird (Abb. 5.13(b) und Abb. 5.14).

Bei abnehmender Korngröße und gleichbleibender Dotierungskonzentration nimmt wegen der Segregation von Dotierungen an den Korngrenzen die Breite der Raumladungszone zu. Daher steigt mit abnehmender Korngröße der Anteil der Raumladungszonen im Gefüge. Aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße $\sigma(d)$ folgt somit: Bei einem hohen Anteil der Raumladungszonen im Gefüge nimmt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Konzentration der Sauerstofffehlstellen $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ und kompensierender Defektelektronen $[e^{\prime}]$ ab. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.15 für einen hohen Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} schematisch dargestellt.

Die Mobilität von Sauerstofffehlstellen $V_{O^{\bullet\bullet}}$ wird bei kleinen Korngrößen durch blockierende Korngrenzen vermindert [85]. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ vom Anteil der Raumladungszone im Gefüge deutet damit darauf hin, dass mit abnehmender Korngröße der relative Einfluss von elektronischen Ladungsträgern wie zum Beispiel der

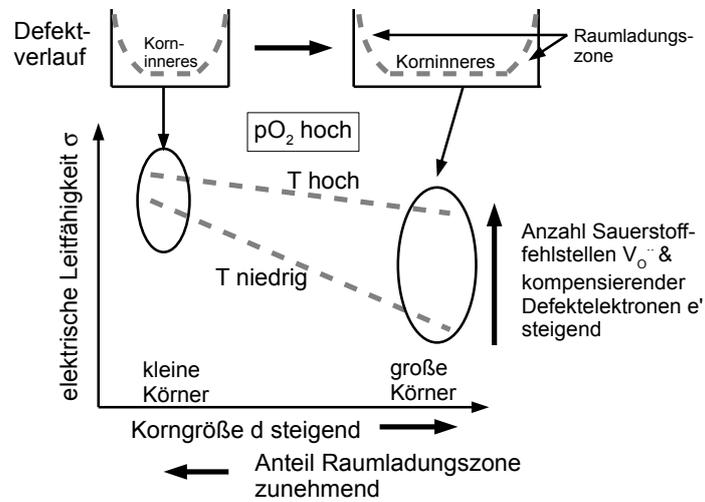


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Korngröße d bzw. Anteil der Raumladungszone im Gefüge bei hohem Sauerstoffpartialdruck pO_2

Kompensationselektronen auf die gesamte elektrische Leitfähigkeit steigt, während gleichzeitig der relative Einfluss von Sauerstofffehlstellen V_O'' sinkt.

Der Einfluss der Korngröße auf die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma(pO_2)$ ist in Abbildung 5.16 schematisch dargestellt.

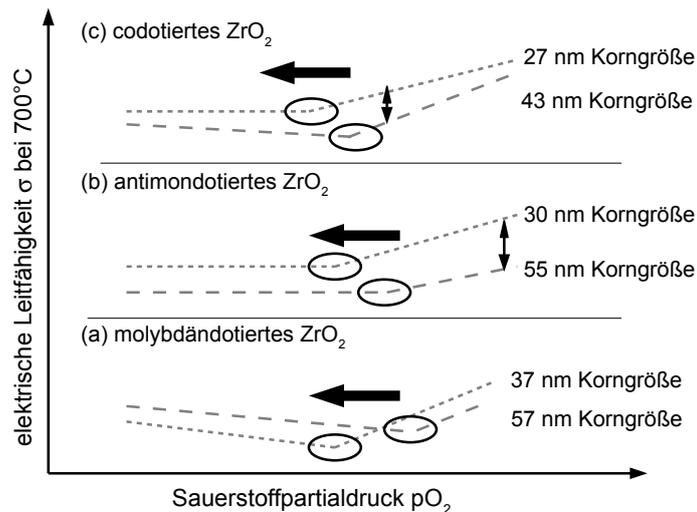


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei veränderter Korngröße gemäß Abb. 5.9(a)-5.9(b)

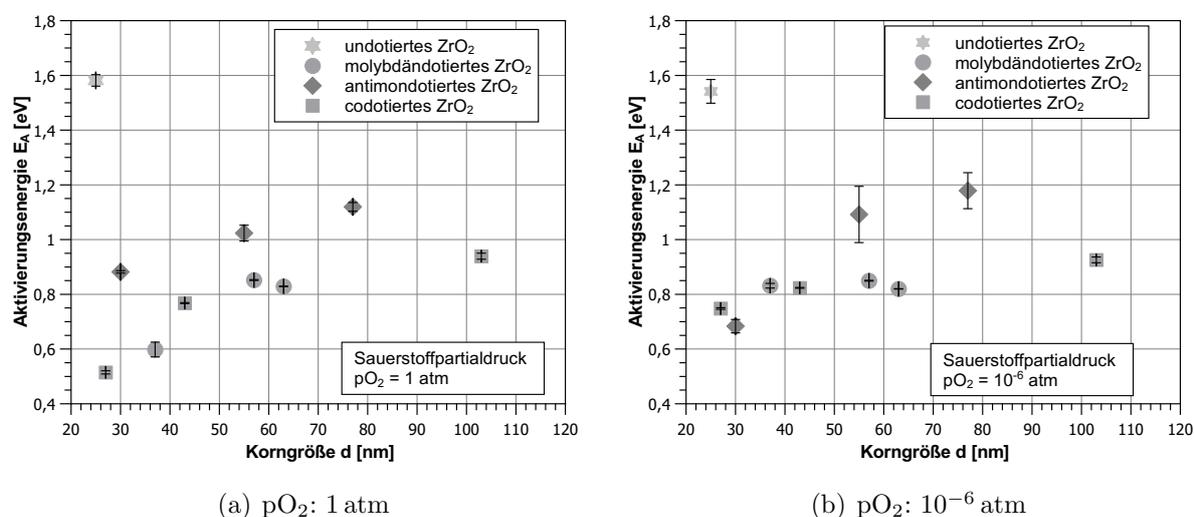


Abbildung 5.17: Aktivierungsenergie E_A in Abhängigkeit der Korngröße d für unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke pO_2

Mit abnehmender Korngröße verschiebt sich der Wert des Sauerstoffpartialdrucks pO_2 , ab dem die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks $\sigma(pO_2)$ ansteigt, in den reduzierenden Partialdruckbereich (Abb. 5.16). Dieser Einfluss ist für alle drei untersuchten Dotierungen jeweils bei der kleinen und mittleren Korngröße sichtbar. Daher handelt es sich bei diesem Effekt um einen dominanten Einfluss der Korngröße, die Dotierung scheint nicht entscheidend zu sein. In Abbildung 5.16 ist weiterhin durch vertikale Doppelpfeile angedeutet, dass sich mit der Korngröße auch die Steigung der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $\sigma(pO_2)$ verändert.

Ein weiterer Effekt der Korngröße zeigt sich in den Aktivierungsenergien $E_A(d)$ für die unterschiedlich dotierten Zirkonoxide, dargestellt in Abbildung 5.17(a) und 5.17(b) für oxidierende Atmosphäre ($pO_2: 1 \text{ atm}$) und reduzierende Atmosphäre ($pO_2: 10^{-6} \text{ atm}$).

Die Aktivierungsenergien $E_A(d)$ von molybdändotiertem ZrO_2 und codotiertem ZrO_2 steigen sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre mit zunehmender Korngröße an (Abb. 5.17(a) und 5.17(b)). Das molybdändotierte ZrO_2 sowie das codotierte ZrO_2 unterscheiden sich in der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Korngröße $E_A(d)$ nicht. Dieses Verhalten wird somit auch bei der Codotierung durch die Dotierung mit Molybdän dominiert. Für das rein antimondotierte ZrO_2 zeigt sich ebenfalls eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Korngröße. Diese stimmt jedoch nicht mit dem Verlauf der Aktivierungsenergie von molybdän- sowie codotiertem ZrO_2 überein.

Die Aktivierungsenergie E_A von molybdän- und codotiertem ZrO_2 in oxidierender Atmosphäre ($pO_2: 1 \text{ atm}$) nimmt mit steigender Korngröße bis etwa 60 nm um 0,3 eV zu. In reduzierender Atmosphäre ($pO_2: 10^{-6} \text{ atm}$) ist die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Korngröße $E_A(d)$ schwächer ausgeprägt ($\Delta E_A(d): 0,1 \text{ eV}$ zwischen 30 nm und

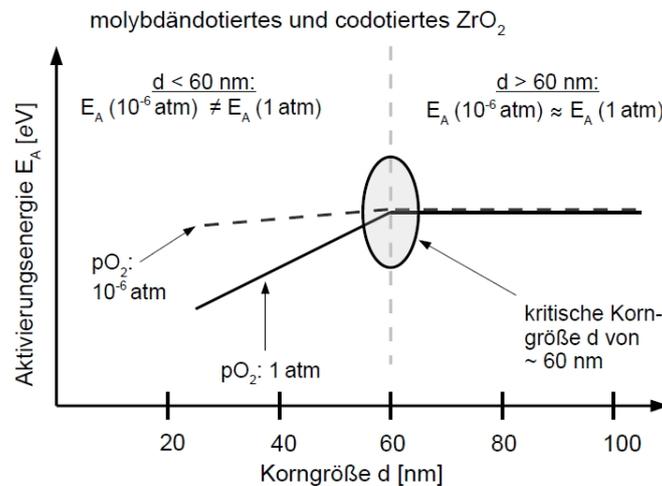


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung: Vergleich der Korngrößenabhängigkeit der Aktivierungsenergie $E_A(d)$ für oxidierende Atmosphäre ($p\text{O}_2: 1 \text{ atm}$) und reduzierende Atmosphäre ($p\text{O}_2: 10^{-6} \text{ atm}$)

60 nm Korngröße).

Bei einer Korngröße d von mehr als 60 nm besteht kein Unterschied mehr zwischen oxidierender und reduzierender Atmosphäre (Abb. 5.17(a) und 5.17(b)), wie in Abbildung 5.18 schematisch verdeutlicht.

Auch die Aktivierungsenergie des antimondotierten ZrO_2 zeigt bei einer Korngröße von 30 nm einen Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Korngrößenabhängigkeit der Aktivierungsenergie.

Dass sich die Aktivierungsenergien E_A von molybdändotiertem und codotiertem ZrO_2 ab einer Korngröße d von 60 nm in oxidierender und reduzierender Atmosphäre nicht mehr unterscheidet, deutet auf einen identischen Leitfähigkeitsmechanismus in den unterschiedlichen Atmosphären ab dieser Korngröße. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus der notwendigen Energie zur Bildung sowie zum Transport der Ladungsträger. Da Transportprozesse wie Diffusion unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ sind, wird der Unterschied ΔE_A zwischen oxidierender Atmosphäre (1 atm) und reduzierender Atmosphäre (10^{-6} atm) durch die Bildungsenergie der Defekte verursacht.

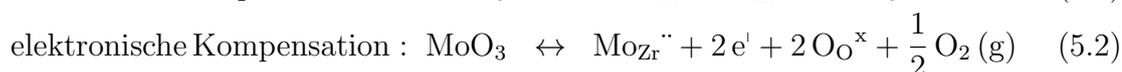
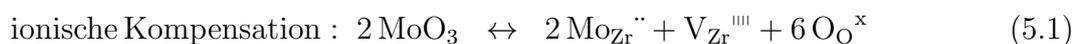
Sowohl die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße als auch die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Korngröße zeigt bei etwa 60 nm eine Änderung (Abb. 5.9(b) bis 5.9(d), Abb. 5.17(a) und 5.17(b)). Daraus kann geschlossen werden, dass unterhalb von 60 nm Effekte der Nanoskaligkeit wie ein (partielles) Überlappen der Raumladungszonen auftreten.

Der Einfluss der Dotierung zeigt sich im Fall des antimondotierten ZrO_2 bereits in geringen Konzentrationen von weniger als 1 ppm. Auch bei Molybdändotierung und der Codotierung liegt die Dotierungskonzentration unter dem für ionische Leiter üblichen Gehalt von mehreren mol%. Dass sich dennoch die elektrische Leitfähigkeit σ durch die Dotierung im

Vergleich zu dem undotierten ZrO_2 signifikant ändert, ist ein Anzeichen für ein aufgrund der Nanoskaligkeit verändertes Leitfähigkeitsverhalten. Ein Leitfähigkeitsmechanismus aufgrund der durch die Dotierung eingebrachten extrinsischen Ladungsträger erscheint insbesondere für das antimondotierte ZrO_2 nicht plausibel.

5.4.3 Elektrische Leitfähigkeit in molybdändotiertem ZrO_2 zwischen 400 °C und 700 °C

Bei der Dotierung von ZrO_2 mit Molybdän wird dieses als sechswertiges MoO_3 eingebaut (Abschnitt 4.1.4). Damit ergeben sich folgende Defektgleichungen:



Als extrinsische Ladungsträger aufgrund der Dotierung stehen bei einer ionischen Kompensation Molybdän auf Zirkonplätzen $\text{Mo}_{\text{Zr}}^{\cdot\cdot}$ und Zirkonfehlstellen $\text{V}_{\text{Zr}}^{\text{IV}}$ sowie bei einer elektronischen Kompensation zwei zusätzliche Elektronen e' zur Verfügung. Im Folgenden wird der Einfluss der ionischen Defekte aufgrund der geringen Dotierkonzentration (max. 0,8 mol%) und der niedrigen Charakterisierungstemperatur und damit verbunden der geringen Mobilität vernachlässigt. Intrinsisch können abhängig vom Sauerstoffpartialdruck Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$, Elektronen e' und elektronische Löcher h^{\cdot} (Gl. 2.3 und 2.4) als Ladungsträger auftreten. Eine Löcherleitung in molybdändotiertem ZrO_2 der Korngröße 37 nm wurde bei 610 °C in synthetischer Luft nachgewiesen (Abschnitt 4.9).

Gemäß der DFT-Rechnungen ergibt sich eine elektronische Bandleitfähigkeit bei Segregation des Molybdäns an die Korngrenze (Abschnitt 4.2.2). Diese wird im Folgenden ungeachtet der möglichen leitenden Spezies (Elektronen oder Löcher) weiterhin mit „elektronische Bandleitfähigkeit“ bezeichnet. Für kleine Korngrößen wird ein höherer Beitrag der elektronischen Bandleitfähigkeit erwartet, da bei großen Körnern der Korngrenzenanteil im Gefüge abnimmt und bei Molybdändotierung im Korninneren keine elektronische Bandleitfähigkeit erwartet wird.

Die durch die DFT-Rechnungen vorhergesagte, $p\text{O}_2$ -unabhängige elektronische Bandleitfähigkeit liefert über den gesamten untersuchten Sauerstoffpartialdruck einen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit. Es ist zu erwarten, dass die elektronische Bandleitfähigkeit durch weitere partialdruckabhängige und temperaturabhängige Beiträge überlagert wird. Weiterhin nimmt mit steigender Temperatur aufgrund von Streuungen der Elektronen im Festkörper die elektronische Bandleitfähigkeit ab (Abschnitt 2.2.3).

Unter Bedingungen, die ionische Leitfähigkeit aufgrund der $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$ -Bildung sowie elektronische Leitfähigkeit aufgrund von Hoppingmechanismen verhindern, nimmt der Einfluss der

elektronischen Bandleitfähigkeit auf die elektrische Leitfähigkeit zu. Wegen der Bildung der $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ unter reduzierenden Bedingungen sowie Temperaturabhängigkeit der Konzentration intrinsischer Defekte ist dies insbesondere in oxidierender Atmosphäre und bei niedrigeren Temperaturen der Fall. Gerade bei diesen äußeren Parametern zeigt sich eine starke Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Korngröße (p_{O_2} 1 atm, 500 °C, Abb. 5.12(c)). Daraus kann gefolgert werden, dass die Korngrößenabhängigkeit ein Anzeichen einer elektronischen Bandleitfähigkeit in dem molybdändotierten ZrO_2 ist.

Die bei kleinen Korngrößen (37 nm) und oxidierenden Bedingungen (p_{O_2} 1 atm) geringe Aktivierungsenergie E_A von 0,6 eV deutet ebenfalls auf eine elektronische Bandleitfähigkeit hin: Die für die elektronische Bandleitfähigkeit notwendige Energie entspricht dem Abstand zwischen Dotierniveau und Leitungs- oder Valenzband. Da sich das Störstellenniveau zum Leitungsband verschiebt, ist eine geringe notwendige Energie für die elektronischen Bandleitfähigkeit zu erwarten.

Die erhöhte Aktivierungsenergie von 0,8 eV in molybdändotiertem ZrO_2 der Korngröße 37 nm im reduzierenden Sauerstoffpartialdruckbereich (p_{O_2} : 10^{-6} atm) deutet auf weitere Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit mit sinkendem Partialdruck.

Der Vergleich der Leitfähigkeiten für große und kleine Körner in reduzierender Atmosphäre deutet auf einen Einfluss der Sauerstofffehlstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ hin. Für die $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ -Mobilität stellen Korngrenzen eine Barriere dar, weil in der Raumladungszone die Konzentration $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ verringert ist. Damit ist für kleine Korngrößen die ionische Leitfähigkeit durch $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ aufgrund des hohen Korngrenzenanteils vermindert. Im reduzierenden Sauerstoffpartialdruckbereich bei hoher $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ -Konzentration ergibt sich eine erhöhte ionische Leitfähigkeit mit zunehmender Korngröße. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, dass das molybdändotierte ZrO_2 mit der größten Korngröße bei reduzierenden Sauerstoffpartialdrücken (p_{O_2} : 10^{-6} atm) die höchste elektrische Leitfähigkeit zeigt (Abb. 4.24(a)). Weiterhin wird eine Interpretation der elektrischen Leitfähigkeit im reduzierenden Partialdruckbereich aufgrund einer erhöhten Sauerstofffehlstellenkonzentration $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ durch eine dunkle Verfärbung der Proben nach der Charakterisierung in Atmosphäre mit niedrigem p_{O_2} gestützt.

Bei zunehmendem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im oxidierenden Sauerstoffpartialdruckbereich tragen bei kleinen und mittleren Korngrößen (d: 37 nm ab p_{O_2} : 10^{-3} atm, 57 nm: p_{O_2} : 10^{-1} atm) elektronische Löcher h^{\bullet} zur elektrischen Leitfähigkeit bei, die aufgrund des Einbaus von atmosphärischen Sauerstoff in das ZrO_2 -Kristallgitter und den notwendigen Ladungsausgleich der $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ durch kompensierende Löcher h^{\bullet} entstehen (Gl. 2.4). Damit handelt es sich um einen elektronischen Hoppingmechanismus. Die Defektkonzentration nimmt mit steigender Temperatur proportional zu $\exp(-1/T)$ zu, so dass bei höheren Temperaturen eine zunehmende elektronische Hoppingleitfähigkeit auftritt.

Sowohl bei molybdändotiertem ZrO_2 der Korngröße 37 nm als auch der Korngröße 57 nm zeigt sich eine Abhängigkeit $\sigma(p_{\text{O}_2})$ von ca. $1/5$. Eine Proportionalität zu $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ in der Ladungsträger-Konzentration $[h^{\bullet}]$ konnte experimentell nicht nachgewiesen werden.

In dem molybdändotierten ZrO_2 tragen damit drei verschiedene Leitfähigkeitsmechanismen zu der gesamten elektrischen Leitfähigkeit σ bei, wie in Abbildung 5.19 schematisch verdeutlicht. Die Höhe der drei Beiträge zur elektrischen

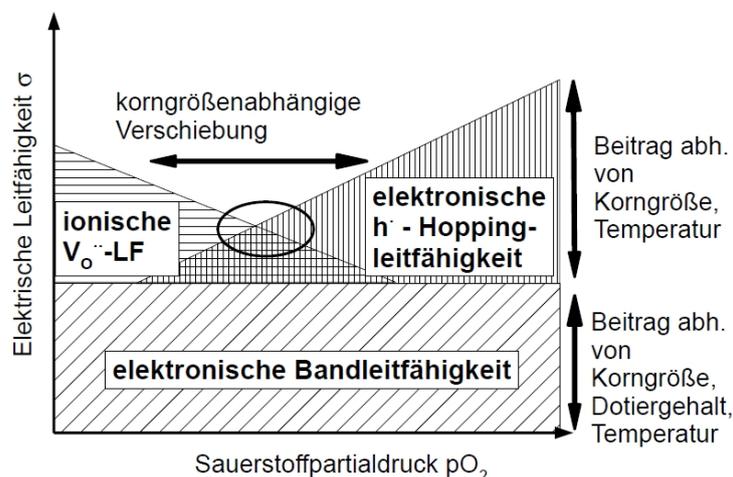


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung: Elektrische Leitfähigkeit in molybdändotiertem ZrO_2

Leitfähigkeit σ (elektronische Bandleitfähigkeit, ionische Leitfähigkeit durch V_O'' ; elektronische Hoppingleitfähigkeit durch h') variiert dabei mit den Parametern Korngröße, Dotiergehalt, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck.

Diese Annahmen liefern ebenfalls eine Erklärung für das Verschieben des minimalen Leitfähigkeitswertes mit steigender Korngröße zu oxidierenden Sauerstoffpartialdruckbereich (Abb. 5.19, horizontaler Doppelpfeil): Je größer die Körner, desto stärker tragen Sauerstofffehlstellen V_O'' zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Damit verschiebt sich der Wechsellpunkt zwischen elektronischer Hoppingleitfähigkeit und ionischer V_O'' -Leitfähigkeit abhängig von den korngößenabhängigen Beiträgen.

Die für das molybdändotierte ZrO_2 der kleinsten untersuchten Korngröße 37 nm gemessenen Aktivierungsenergien unterstützen diese Annahme: im oxidierenden Sauerstoffpartialdruckbereich tragen elektronische Bandleitfähigkeit und Hoppingleitfähigkeit durch elektronischen Löcher h' zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit σ bei. Bei reduzierenden Bedingungen nimmt der Einfluss der Hoppingleitfähigkeit ab - eine Leitfähigkeit durch Sauerstofffehlstellen V_O'' wird jedoch durch den hohen Korngrenzenanteil verhindert. Die reduzierte Mobilität der Ladungsträger führt zu einer ansteigenden Aktivierungsenergie E_A , wie in Abb. 5.11(b) dargestellt.

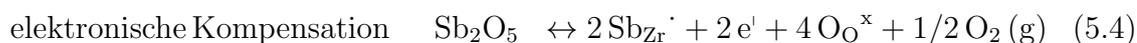
Dass die elektrische Leitfähigkeit σ der größten untersuchten Korngröße (63 nm) unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ ist (Abbildung 5.9(b)), kann einerseits auf einen fehlenden Einfluss partialdruckabhängiger Ladungsträger wie Sauerstofffehlstellen V_O'' und elektronischer Löcher h' durch eine Hoppingleitfähigkeit zurückzuführen sein. In diesem Fall würden die Ladungsträger der elektronischen Bandleitfähigkeit den dominierenden

Beitrag zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit liefern. Diese Hypothese ist im Einklang mit im Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck konstanten Aktivierungsenergie E_A (Abb. 5.11(b)). Der im Vergleich zu der kleinsten untersuchten Korngröße von 37 nm für molybdändotiertes ZrO_2 um 0,2 eV erhöhte Wert der Aktivierungsenergie E_A von 0,8 eV (Vergleich bei oxidierenden Bedingungen) spricht jedoch gegen eine dominierende elektronische Bandleitfähigkeit. In diesem Fall ist ein geringerer Einfluss der Temperatur und damit eine vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergie zu erwarten. Eine elektronische Bandleitfähigkeit ist gemäß der DFT-Rechnungen dann zu erwarten, wenn das Molybdän in der Korngrenze eingebaut wird (Abschnitt 5.2). Aufgrund des geringeren Gesamtanteils an Korngrenzen bei einer Korngröße von 63 nm im Vergleich zu 37 nm erscheint ein dominierender Einfluss einer elektronischen Bandleitfähigkeit nicht plausibel.

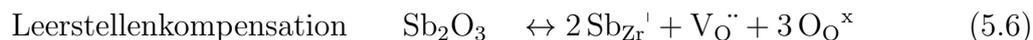
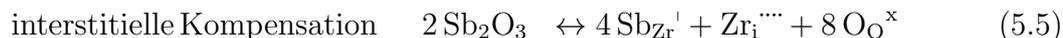
Gemäß Abbildung 5.16 ist für den untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich zu erwarten, dass mit steigender Korngröße ein kritischer Partialdruck existiert, ab dem die elektrische Leitfähigkeit σ im oxidierenden Sauerstoffpartialdruckbereich keine Abhängigkeit mehr von diesem Parameter zeigt (steigende elektrische Leitfähigkeit σ mit zunehmendem pO_2). In diesem Fall wäre eine leichte oder wie im Fall der Korngröße von 63 nm konstante Abhängigkeit $\sigma(pO_2)$ plausibel. Der experimentell bestimmte deutliche Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit bei Korngrößen von 63 nm gegenüber Korngrößen von 57 nm ist jedoch nicht ersichtlich.

5.4.4 Elektrische Leitfähigkeit in antimondotiertem ZrO_2 zwischen 400 °C und 700 °C

Bei der Dotierung mit Antimon kann der Dotierstoff sowohl als Donator Sb_2O_5 oder als Akzeptor Sb_2O_3 wirken. Für den Fall einer Donatordotierung gilt analog zu dem Einbau von Nb_2O_5 in TiO_2 [15, 26]:



Für den Fall der Akzeptordotierung von ZrO_2 mit Sb_2O_3 gilt analog dem Einbau von Al_2O_3 in TiO_2 [15, 26]:



Damit stehen als extrinsische Ladungsträger im Fall einer Donatordotierung Sb_{Zr}^{\cdot} , $V_{Zr}^{''''}$ und e^{\cdot} zur Verfügung. Bei einer Akzeptordotierung können Sb_{Zr}^{\cdot} , $Zr_i^{''''}$ sowie $V_O^{\cdot\cdot}$ zur elektrischen Leitung beitragen. Jedoch ist der Einfluss der extrinsischen Ladungsträger aufgrund der niedrigen Dotierkonzentration (relativer Dotiergehalt von $0,5 \cdot 10^{-7}$, Abschnitt 4.1.3) sowie der geringen Mobilität im untersuchten Temperaturbereich vernachlässigbar.

Wegen der niedrigen Dotierstoffkonzentration können Ladungs-kompensierende Defekte wie Sauerstofffehlstellen ebenfalls nicht signifikant zur elektrischen Leitung beitragen ($[Sb_{Zr}^+] = 2 [V_O^{\bullet\bullet}]$, Abschnitt 2.2.1). Damit ist ein dominierender Einfluss sowohl intrinsischer als auch extrinsischer ionischer Ladungsträger auszuschließen.

Gemäß der DFT-Rechnungen ist für antimondotiertes ZrO_2 keine elektronische Bandleitfähigkeit zu erwarten (Abschnitt 4.2.2). Der Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit σ zwischen antimondotiertem ZrO_2 (Korngröße 30 nm) und molybdändotiertem ZrO_2 (Korngröße 37 nm) sowie Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 (Korngröße 27 nm) ist daher womöglich auf den in antimondotiertem ZrO_2 fehlenden Beitrag der elektronischen Bandleitfähigkeit zurückzuführen (elektrische Leitfähigkeiten von antimondotiertem ZrO_2 : Abbildung 5.9(c), Vergleich zu molybdändotiertem ZrO_2 sowie Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 : Abbildung 5.9(b) und 5.9(d)).

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks $\sigma(pO_2)$ für das antimondotierte ZrO_2 ist für alle drei untersuchten Korngrößen vergleichbar (Abb. 5.9(c)). Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem pO_2 im oxidierenden Partialdruckbereich wird einer zunehmenden Konzentration elektronischer Löcher h^{\bullet} aufgrund des Einbaus von atmosphärischem Sauerstoff in das ZrO_2 -Gitter und die Ladungskompensation bestehender Sauerstofffehlstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ durch Defekte (in diesem Fall elektronische Löcher) zugeordnet. Die im Vergleich zu molybdändotiertem ZrO_2 der Korngröße 37 nm erhöhte Aktivierungsenergie von 0,9 eV bis 1,1 eV bei einem pO_2 von 1 atm in antimondotiertem ZrO_2 spricht für einen stärker temperaturabhängigen Prozess.

Für niedrige Sauerstoffpartialdrücke pO_2 ergibt sich gemäß Gleichung 2.3 eine erhöhte Konzentration an Sauerstofffehlstellen $[V_O^{\bullet\bullet}]$ sowie aufgrund des Ladungsausgleiches auch an kompensierenden Elektronen. Es ist zu erwarten, dass mit zunehmender Korngröße mehr Sauerstofffehlstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ zur elektrischen Leitung beitragen. Bei kleinen Korngrößen besitzen die Sauerstofffehlstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ aufgrund der hohen Anzahl an Korngrenzen eine geringe Mobilität. Eine höhere elektrische Leitfähigkeit bei kleinen Korngrößen im Vergleich zu größeren Korngrößen (Abb. 4.25(a), Abb. 5.12(a) bis 5.12(c)) könnte demnach durch kompensierende Elektronen entstehen (elektronische Hoppingleitfähigkeit). Eine dunkle Verfärbung des antimondotierten ZrO_2 nach der Charakterisierung in reduzierender Atmosphäre stützt die Annahme des $V_O^{\bullet\bullet}$ -Einflusses.

Diese Annahmen zur elektrischen Leitfähigkeit in antimondotiertem ZrO_2 liefern keine Erklärung für den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des pO_2 bei reduzierenden Sauerstoffpartialdrücken (pO_2 : 10^{-6} atm bis 10^{-3} atm, Abbildung 5.9(c)). Bei einer pO_2 -Abhängigkeit der Defektkonzentration ist auch eine pO_2 -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten.

Ebenfalls liefern die Annahmen keine Erklärung über den Zusammenhang zwischen Korngröße d und elektrischer Leitfähigkeit σ in dem antimondotierten ZrO_2 (Abb. 5.12(a) bis 5.12(c)).

Für mittlere Korngrößen ist die Aktivierungsenergie als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks $E_A(pO_2)$ konstant, während kleine und große Korngrößen zueinander gegenläufige

Tendenzen zeigen (Abb. 5.11(c)). Die Annahmen einer ionischen Sauerstofffehlstellenleitfähigkeit im reduzierenden Sauerstoffpartialdruckbereich sowie einer elektronischen Löcherleitfähigkeit durch einen Hoppingmechanismus im oxidierenden Bereich können dieses Ergebnis nicht erklären.

Die Aktivierungsenergien für das antimondotierte ZrO_2 der Korngrößen 55 nm und 77 nm liegen zwischen 1,0 eV und 1,2 eV (Abb. 5.11(c)). Gemäß Tabelle 2.2 erscheint somit für die Proben der Korngrößen 55 nm und 77 nm eine $\text{V}_\text{O}^\bullet$ -Leitfähigkeit plausibel. Der Vergleich der Aktivierungsenergien ionischer Leitfähigkeiten (Tab. 2.2) mit den Aktivierungsenergien elektronischer Leitfähigkeiten (Tab. 2.3) zeigt jedoch, dass alleine aufgrund des absoluten Wertes der Aktivierungsenergien keine eindeutige Zuordnung zu einer ionischen bzw. einer elektronischen Leitfähigkeit möglich ist.

Die im reduzierenden Partialdruckbereich abnehmende Aktivierungsenergie von antimondotiertem ZrO_2 der Korngröße 30 nm ($p\text{O}_2 = 10^{-6}$ atm: $E_A: 0,7$ eV, Abb. 5.11(c)) ist mit den bisherigen Erkenntnissen nicht erklärbar: Die verminderte Aktivierungsenergie kann entweder durch eine erhöhte Anzahl an Ladungsträgern oder durch erhöhte Mobilität entstehen. Ersteres ist im Bereich des reduzierenden Partialdruckbereichs nur für eine zunehmende Zahl Sauerstofffehlstellen gegeben. Diese würde jedoch auch eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit σ erwarten lassen. Nach Abbildung 5.9(c) ist dies jedoch nicht der Fall. Eine erhöhte Mobilität ionischer Ladungsträger ist aufgrund der Korngröße von 30 nm ebenfalls nicht zu erwarten.

5.4.5 Elektrische Leitfähigkeit in Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 zwischen 400 °C und 700 °C

Aufgrund der DFT-Rechnungen wird für die Codotierung mit Antimon und Molybdän eine elektronische Bandleitfähigkeit erwartet (Abschnitt 4.2.2). Ähnlich wie bei der Dotierung alleine mit Molybdän ergibt sich insbesondere dann eine elektronische Bandleitfähigkeit, wenn die Dotierstoffe Antimon und Molybdän an die Korngrenze segregieren. Damit ist zu erwarten, dass sich eine erhöhte elektronische Bandleitfähigkeit in einem Gefüge mit kleinen Körnern und einem hohen Anteil an Korngrenzen ergibt.

Die erwartete elektronische Bandleitfähigkeit plausibilisiert die im Vergleich zu dem rein antimon- oder rein molybdändotierten ZrO_2 hohe elektrische Leitfähigkeit σ bei einer Korngröße von 27 nm (im Vergleich zu einer Korngröße von 30 nm bei Antimon- bzw. 37 nm bei Molybdändotierung). Die Aussage der DFT-Rechnung, dass mit zunehmendem Korngrenzenanteil (d.h. mit abnehmender Korngröße) die elektronische Bandleitfähigkeit zunimmt, korreliert mit den experimentellen Ergebnissen.

Die elektronische Bandleitfähigkeit wird wie im Fall der Molybdändotierung überlagert von weiteren $p\text{O}_2$ - und temperaturabhängigen Leitfähigkeiten. Wie auch bei dem molybdändotierten ZrO_2 wird der Anstieg der Leitfähigkeit im oxidierenden Bereich ($p\text{O}_2$

10^{-3} atm bzw. 10^{-2} atm bis 1 atm) einer Hoppingleitfähigkeit elektronischer Löcher aufgrund der Ladungserhaltung gemäß Gleichung 2.4 zugeordnet.

Die elektrische Leitfähigkeit σ bei reduzierenden Sauerstoffpartialdrücken kann auf die erhöhte Anzahl an Sauerstofffehlstellen $V_{O^{\bullet}}$ und die zur Ladungskompensation notwendige Anzahl an Defektelektronen zurückgeführt werden (Gl. 2.3). Damit handelt es sich im reduzierenden Sauerstoffpartialdruckbereich um eine ionische $V_{O^{\bullet}}$ -Leitfähigkeit bzw. um eine Hoppingleitfähigkeit durch Defektelektronen. Wie bei dem rein molybdändotierten ZrO_2 sowie dem antimondotierten ZrO_2 spricht auch im Fall der Codotierung die dunkle Verfärbung der Proben nach der Charakterisierung in der reduzierenden Atmosphäre für einen Einfluss der Sauerstofffehlstellen $V_{O^{\bullet}}$.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $\sigma(pO_2)$ bei 700 °C in dem Antimon und Molybdän codotierten ZrO_2 ähnelt der des rein molybdändotierten ZrO_2 : mit abnehmender Korngröße verschiebt sich der Sauerstoffpartialdruck pO_2 , ab dem die elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks pO_2 steigt, in den reduzierenden Sauerstoffpartialdruckbereich (27 nm: pO_2 von 10^{-3} atm, 43 nm: pO_2 von 10^{-2} atm).

Bei einer Temperatur von 400 °C und Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 der kleinsten untersuchten Korngröße von 27 nm ist dieser Effekt so stark ausgeprägt, dass die Leitfähigkeit als Funktion des Partialdrucks $\sigma(pO_2)$ stetig steigt (Abbildung 5.10). Dies deutet darauf hin, dass der Leitfähigkeitsmechanismus im oxidierenden Sauerstoffpartialdruckbereich (pO_2 zwischen 10^{-3} atm und 1 atm) bei 700 °C dem Leitfähigkeitsmechanismus bei 400 °C über den gesamten untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich entspricht. Da die Bildung von Sauerstofffehlstellen $V_{O^{\bullet}}$ mit abnehmender Temperatur unterdrückt wird, ist dies wiederum ein Anzeichen für eine elektronische Leitfähigkeit im oxidierenden Sauerstoffpartialdruckbereich.

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergien von der Korngröße $E_A(d)$ korreliert für die Codotierung mit Antimon und Molybdän mit der Korngrößenabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma(d)$: Je kleiner die Korngröße d , desto höher die Leitfähigkeit σ und desto niedriger die Aktivierungsenergie E_A (Abb. 4.26(a), 4.27(c)). Unter der Annahme, dass die Bildung intrinsischer Ladungsträger unabhängig von der Korngröße ist, wird folglich der Transport von Ladungsträgern durch abnehmende Korngröße bzw. zunehmenden Raumladungszonenanteil begünstigt. Dies korreliert mit einer elektronischen Leitfähigkeit in der Raumladungszone, da diese an Sauerstofffehlstellen $V_{O^{\bullet}}$ verarmt ist. Dementsprechend wird eine elektronische Leitfähigkeit insbesondere bei kleinen Korngrößen erzielt.

5.4.6 Fazit: Elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C

Die elektrische Leitfähigkeit σ in nanoskaligem ZrO_2 mit Korngrößen zwischen 25 nm und 103 nm wird durch die Dotierung mit Antimon, Molybdän und Codotierung

erhöht. Dabei zeigen sowohl die Leitfähigkeit σ als auch die Aktivierungsenergie E_A Abhängigkeiten von dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} , der Korngröße d sowie der Temperatur T . Dies lässt auf eine Mischleitung aus elektronischen Ladungsträgern und ionischen Ladungsträgern (im vorliegenden Fall den Sauerstofffehlstellen) schließen. Weiterhin liefert für molybdändotiertes Material (reine Dotierung und Codotierung mit Antimon) die elektronische Bandleitfähigkeit einen Beitrag zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit. Abbildung 5.20 zeigt schematisch den Einfluss der Parameter auf den Leitfähigkeitsmechanismus.

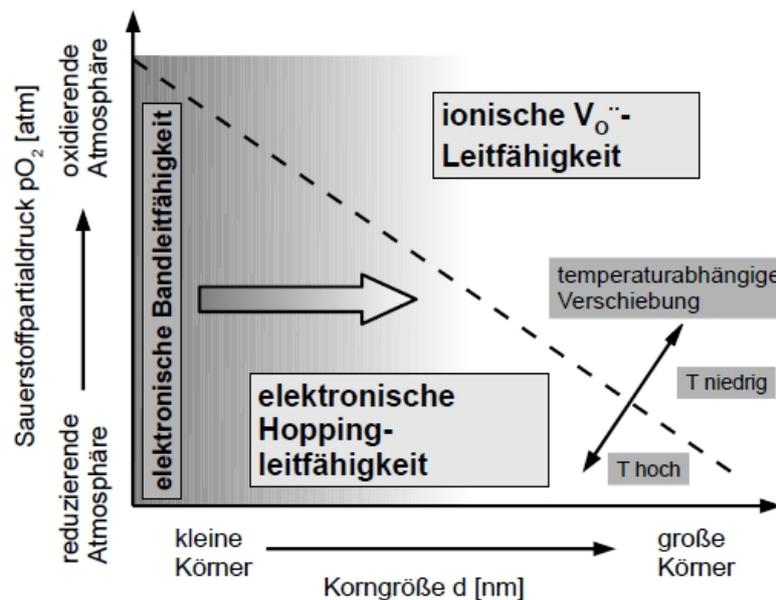


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung: Leitfähigkeitsmechanismus in nanoskaligem ZrO_2 in Abhängigkeit von Korngröße d , Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und Temperatur T

Die von der Dotierung abhängige elektronische Bandleitfähigkeit wird bei kleinen Korngrößen unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} einen Beitrag zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit σ liefern, der mit zunehmender Korngröße abnimmt (Abb. 5.20, grau eingefärbter Bereich). Diese elektronische Bandleitfähigkeit wird überlagert von temperatur- und kerngrößenabhängigen Leitfähigkeiten: Während bei kleiner Korngröße bei oxidierendem Sauerstoffpartialdruck ein elektronischer Hoppingmechanismus vorherrscht, ist für große Korngrößen in reduzierender Atmosphäre eine ionische $V_{O^{\cdot\cdot}}$ -Leitfähigkeit zu erwarten. Der Übergang zwischen diesen beiden Leitfähigkeitsbereichen (gestrichelte Linie in Abb. 5.20) wird wiederum durch die Temperatur T beeinflusst. Je höher die Temperatur, desto größer der Einfluss der ionischen $V_{O^{\cdot\cdot}}$ -Leitfähigkeit.

Der Einfluss der Korngröße in dem dotierten nanoskaligen ZrO_2 zeigt sich im untersuchten Korngrößenbereich zwischen 27 nm und 103 nm durch folgende Effekte:

1. Die elektrische Leitfähigkeit σ nimmt mit zunehmender Korngröße ab.

2. Mit zunehmender Korngröße wird der pO_2 , ab dem elektronische Löcher als dominanter Ladungsträger auftreten, zu oxidierenden Sauerstoffpartialdrücken verschoben.
3. Je kleiner die Korngröße, desto stärker ist der Einfluss der elektronischen Bandleitfähigkeit.

Die DFT-Rechnungen unterstützen die Interpretation des hohen Einflusses elektronischer Ladungsträger bei tiefen Temperaturen (400 °C). Das Ergebnis der DFT Rechnungen, dass die Dotierung mit Antimon und Molybdän insbesondere dann zu einer hohen elektronischen Löcherleitfähigkeit führt, wenn der Dotierstoff an die Korngrenzen segregiert, kann mit der hohen gesamten elektrischen Leitfähigkeit in codotiertem ZrO_2 bei einem hohen Korngrenzenanteil bei kleinen Korngrößen (27 nm) korreliert werden.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit in nanoskaligem Zirkoniumdioxid durch eine Dotierung mit aliovalenten Elementen erhöht werden kann. Untersucht wurden hauptsächlich die Dotierungen mit Molybdän und Antimon sowie eine Codotierung dieser beiden Elemente. Dazu wurde dotiertes nanokristallines ZrO_2 mit Korngrößen zwischen 25 nm und 103 nm hergestellt.

Die zwischen Raumtemperatur und 120 °C in Raumatmosphäre auftretende elektrische Leitfähigkeit in dotiertem ZrO_2 wurde dem Einfluss von Protonen aus der Luftfeuchtigkeit zugeordnet. Im Rahmen dieser Arbeit war nur eine vorläufige Aussage zur Ursache der protonischen Leitfähigkeit möglich: eine Erhöhung der protonischen Leitfähigkeit sowohl durch die Porosität des Gefüges als auch die geringe Korngröße erscheint plausibel.

Auch bei Temperaturen zwischen 700 °C und 400 °C zeigte sich eine durch die Dotierung erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ sowie der Aktivierungsenergie E_A vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} lieferte zusammen mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen folgende Interpretation:

1. Für molybdändotiertes sowie mit Antimon und Molybdän codotiertes ZrO_2 ergaben sich aufgrund der Dotierung Störstellenniveaus oberhalb des Valenzbandes, deren Besetzung zu einer elektronischen Bandleitfähigkeit führte. Diese elektronische Bandleitfähigkeit ist unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck.
2. In oxidierender Atmosphäre zeigte sich eine elektronische Löcherleitfähigkeit aufgrund eines Hoppingmechanismus mit zunehmender Temperatur. Die elektronischen Löcher entstanden aufgrund der Ladungskompensation der Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ durch den atmosphärischen Sauerstoff.
3. Die elektrische Leitfähigkeit in reduzierender Atmosphäre wurde der ionischen Leitfähigkeit durch die Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ zugeordnet.
4. Mit steigender Korngröße wurden die elektronischen Anteile der Leitfähigkeit (elektronische Bandleitfähigkeit, Löcherleitfähigkeit durch den temperaturinduzierten Hoppingmechanismus) zunehmend durch die ionische Leitfähigkeit der Sauerstofffehlstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ überlagert.

Dabei zeigte sich ein Effekt der Nanoskaligkeit: Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Aktivierungsenergien vom Sauerstoffpartialdruck skalierte nicht mit der Korngröße. Unterhalb einer Korngröße von etwa 60 nm zeigten sich Effekte, die der Nanoskaligkeit des Gefüges zugeordnet wurden.

In molybdändotiertem sowie Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 zeigte sich bei Parametern, die die Bildung von Sauerstofffehlstellen $\text{V}_\text{O}^\bullet$ unterdrückten (niedrige Temperatur, oxidierende Atmosphäre) eine stärkere Korngrößenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als bei Parametern, die die Bildung von Sauerstofffehlstellen $\text{V}_\text{O}^\bullet$ begünstigten (hohe Temperatur, reduzierende Atmosphäre). Daraus wurde geschlossen, dass die von den Defekten unabhängige elektronische Bandleitfähigkeit durch weitere Leitfähigkeiten überlagert wurde, die keine derartige starke Korngrößenabhängigkeit aufweisen. Dies war in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen der DFT-Rechnungen, die eine elektronische Bandleitfähigkeit insbesondere an der Korngrenze und damit für einen hohen Grenzflächenanteil im Gefüge vorhersagen.

Die durch die Dotierung und die reduzierte Korngröße erzielte elektrische Leitfähigkeit war im Vergleich zu metallischen Leitern gering. Eine höhere elektronische Leitfähigkeit kann möglicherweise durch eine Steigerung der Dotierkonzentration erreicht werden. Dem steht jedoch die für die elektronische Leitfähigkeit günstige räumliche Ausdehnung des Raumladungszonenpotenzials entgegen, die mit steigendem Dotiergehalt aufgrund der Segregation von Dotierungen an die Korngrenze abnimmt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Beiträge der Raumladungszone und des Korninneren zur elektrischen Leitfähigkeit nicht getrennt erörtert werden. Der Einfluss der Raumladungszone auf die elektrische Leitfähigkeit wurde nur implizit aufgrund der Korngrößenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit sichtbar.

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, dass ein Material durch eine Nanoskaligkeit unterhalb von 60 nm in seiner Eigenschaft als elektronischer Isolator grundlegend verändert werden kann. Da die Kombination aus Korngröße und geeigneter Dotierung dominant ist gegenüber den ursprünglichen Materialeigenschaften, kann dieses Ergebnis auch auf andere Oxidkeramiken übertragen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] CHEN, Roco Mihail C. Hsinchun ; LI, Xin ; LIN, Yiling: Trends in nanotechnology patents. In: *nature nanotechnology* 3 (2008), März 2008, S. 123 – 125
- [2] MULVANEY, Paul: Not all that's gold does glitter. In: *MRS Bulletin* 26 (...), 2001, S. 1009 – 1014
- [3] MULVANEY, Paul: Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. In: *Langmuir* 12 (...), 1996, S. 788 – 800
- [4] HAHN, Horst: Unique Features and Properties of Nanostructured Materials. In: *Advanced Engineering Materials* 5 (2003), Nr. 5, S. 277 – 284. ISBN 3-527-30659-5
- [5] GLEITER, H.: Nanostructured Materials: Basic concepts and microstructure. In: *Acta Materialia* (2000), 1 June 1999, Nr. 48, S. 1 – 29
- [6] GLEITER, H.: Tuning the electronic structure of solids by means of nanometer-sized microstructures. In: *Scripta Materialica* 44 (2001), Nr. 2001, S. 1161 – 1168
- [7] GLEITER, H. ; WEISMÜLLER, J. ; WOLLERSHEIM, O. ; WÜRSCHUM, R.: Nanocrystalline Materials: A way to solids with tunable electronic structures and properties? In: *Acta materialica* 49 (2001), Nr. 2001, S. 737 – 745
- [8] MANNHART, Jochen ; SCHLOM, Darrell G.: Oxide - Tausendsassas für die Elektronik - Oxide bieten eine spektakuläre Vielfalt an funktionalen Eigenschaften. In: *Physik Journal* 4(2005) (2005), Nr. 6, S. 45 – 51
- [9] KROL, R. van d. ; TULLER, H.L.: Electroceramics - the role of interfaces. In: *Solid State Ionics* 150 (2002), S. 167–179
- [10] ROEMPP: *Chemie-Lexikon, A-Z - CD ROM*. 10. Stuttgart : Thieme Verlag, ...
- [11] RYSHKEWITCH, Eugene: *Oxide Ceramics - Physical Chemistry and Technology*. New York : Acad. Press Inc., 1960
- [12] STOECKER, Horst: *Taschenbuch der Physik*. 4. Thun und Frankfurt am Main : Verlag Harri Deutsch, 2000
- [13] GUO, Xin ; WASER, Rainer: Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor doped zirconia and ceria. In: *Progress in Materials Science* 51 (2006), S. 151–210
- [14] CASSELTON, R.E.W.: Electrical Conductivity of Ceria-Stabilized Zirconia. In: *Phys. Stat. Sol. (a)* 1 (1970), S. 787 – 794

- [15] SMYTH, Donald M.: *The defect chemistry of metal oxides*. Oxford University Press Inc., 2000
- [16] BURGHARDT, Andreas: *Herstellung und Eigenschaften von Keramik aus nano-ZrO₂ unter besonderer Berücksichtigung der Wirkungsweise eines Dispergators*, Diss., ...
- [17] SURESH, Arun ; MAYO, Merrilea J. ; PORTER, Wallace D.: Thermodynamics of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in fine and nanocrystalline yttria stabilized zirconia powder. In: *Journal of Materials Research* 18 (2003), Nr. 12, S. 2912 – 2921
- [18] DJURADO, E. ; BOUVIER, P. ; LUCAZEAU, G.: Crystallite Size Effect on the Tetragonal-Monoclinic Transition of Undoped Nanocrystalline Zirconia Studied by XRD and Raman Spectrometry. In: *Journal of Solid State Chemistry* 149 (1999), S. 399 – 407
- [19] STICHERT, Wolfram ; SCHUETH, Ferdi: Influence of Crystallite Size on the Properties of Zirconia. In: *Chem. Mater.* 10 (1998), S. 200–2026
- [20] PIECK, C.L. ; BANARES, M.A. ; VICENTE, M.A. ; FIERRO, J.L.G.: Chemical Structures of ZrO₂-Supported V-Sb Oxides. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), S. 1174 – 1180
- [21] GULINO, Antonino ; EGDELL, Russell G. ; FRAGALA, Ignazio: Low-temperature stabilisation of tetragonal zirconia by antimony. In: *J. Mater. Chem.* 6 (1996), Nr. 11, S. 1805 – 1809
- [22] GULINO, Antonino ; EGDELL, Russell G. ; BARATTA, Giuseppe A. ; COMPAGNINI, Giuseppe ; FRAGALA, Ignazio: Surface segregation and effect of mechanical stress on Sb-stabilised tetragonal zirconia. In: *J. Mater. Chem.* 7 (1997), Nr. 6, S. 1023 – 1027
- [23] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, David N.: *Solid State Physics*. London : Thomson Learning, Inc., 1976. – ISBN 0-03-083993-9
- [24] HENCH, L.L. ; WEST, J.K.: *Principles of Electronic Ceramics*. John Wiley & Sons, 1990
- [25] CHIANG, Yet-Ming ; BIRNIE, Dunbar P. ; KINGERY, David W.: *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., 1997. – 522 S. – ISBN 0-471-59873-9
- [26] IKEDA, Jeri Ann S. ; CHIANG, Yet-Ming: Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: I - Relationship between Lattice Defect Chemistry and Space Charge Potential. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 10, S. 2437 – 2446
- [27] MOULSON, A.J. ; HERBERT, J.M.: *Electroceramics - Materials, Properties, Applications*. 2. Auflage. West Sussex, England : John Wiley and Sons, 2003
- [28] KLEIN, A. ; SÄUBERLICH, F. ; SPÄTH, B. ; SCHULMEYER, T. ; KRAFT, D.: Non-stoichiometry and electronic properties of interfaces. In: *J Mater Sci* 42 (2007), S.

1890 – 1900

- [29] KLEIN, Andreas: *Halbleitergrenzflächen (Skript zur Vorlesung) - Technische Universität Darmstadt, FB 11 Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung*. 2006
- [30] TIEFENBACH, Andy ; WAGNER, Susanne ; OBERACKER, Rainer ; HOFFMANN, Bernd: Measurement of the t-m and m-t transformation in Ce-TZP by dilatometry and impedance spectroscopy. In: *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2001), S. 337 – 345
- [31] ANSELMI-TAMBURINI, U. ; GARAY, J.E. ; MUNIR, Z.A. ; TACCA, A. ; MAGLIA, F. ; CHIODELLI, G. ; SPINOLO, G.: Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia - Part II: Characterization studies. In: *Journal of Material Research* 19 (2004), Nr. 11, S. 3263 – 3269
- [32] KINGERY, W.D. ; BOWEN, H.K. ; UHLMANN, D.R.: *Introduction to Ceramics*. 2. John Wiley & Sons, 1976
- [33] HAN, P. ; WORRELL, W.L.: Mixed (Oxygen Ion and p-Type) Conductivity in Yttria-Stabilized Zirconia Containing Terbia. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995), Nr. 12, S. 4235 – 4246
- [34] IRVINE, John T. ; CORCORAN, Derek J. ; LASHTABEG, Anna ; WALTON, John C.: Incorporation of molecular species into the vacancies of perovskite oxides. In: *Solid State Ionics* 154 - 155 (2002), S. 447 – 453
- [35] UCHIDA, H. ; YOSHIKAWA, H. ; IWAHRA, H.: Dissolution of water vapor (or hydrogen) and proton conduction in SrCeO₃-based oxides at high temperature. In: *Solid State Ionics* 35 (1989), S. 229 – 234
- [36] ANSELMI-TAMBURINI, Umberto ; MAGLIA, Filippo ; CHIODELLI, Gaetano ; RIELLO, Pietro ; BUCCELLA, Stefania ; MUNIR, A. Zuhair: Enhanced low-temperature protonic conductivity in fully dense nanometric cubic zirconia. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 163116, S. 163116-1 – 163116-3
- [37] CHIODELLI, Gaetano ; MAGLIA, Filippo ; ANSELMI-TAMBURINI, Umberto ; MUNIR, Zuhair A.: Characterization of low temperature protonic conductivity in bulk nanocrystalline fully stabilized zirconia. In: *Solid State Ionics* 180 (2009), S. 297 – 301
- [38] CHEVALIER, Jerome ; GREMILLARD, Laurent ; VIRKAR, Anil V. ; CLARKE, David R.: The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), Nr. 9, S. 1901 – 1920
- [39] GUO, Xin: Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by low temperature Defect Reactions with Water molecules. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), Nr. 21, S. 3988 – 3994

- [40] UCHIDA, H. ; MAEDA, N. ; IWAHARA, H.: Relation between Proton and Hole Conduction in SrCeO₃-based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures. In: *Solid State Ionics* 11 (1983), S. 117 – 124
- [41] KREUER, K.D. ; ADAMS, St. ; MUNCH, W. ; FUCHS, A. ; KLOCK, U. ; MAIER, J.: Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. In: *Solid State Ionics* 145 (2001), S. 295–306
- [42] BRD, Patentamt d.: *Niedertemperatur-Protonenleitung für wasserstoffbezogene Energieanwendungen unter Einsatz von nanostrukturierten funktionalen Oxiden - Inhaber: Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen; The Regents of the University of California.* 2008
- [43] RAZ, S. ; SASAKI, K. ; MAIER, J. ; RIESS, I.: Characterization of adsorbed water layers on Y₂O₃-doped ZrO₂. In: *Solid State Ionics* 143 (2001), S. 181–204
- [44] AVILA-PAREDES, Hugo J. ; ZHAO, Jinfeng ; WANG, Shizhong ; PIOTROWSKI, Martha ; DE SOUZA, Roger A. ; REINHOLDT, Alexander ; MUNIR, Zuhair A. ; MARTIN, Manfred ; KIM, Sangtae: Protonic conductivity of nano-structured yttria-stabilized zirconia: dependence on grain size. In: *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010), S. 990–994
- [45] KIM, Sangtae ; AVILA-PAREDES, Hugo J. ; WANG, Shizhong ; CHEN, Chien-Ting ; DE SOUZA, Roger A. ; MARTIN, Manfred ; MUNIR, Zuhair A.: On the conduction pathway for protons in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009), S. 3035 – 3038
- [46] FOELL, Prof. Dr. H.: *Einführung in die Materialwissenschaft II - Skript zur Vorlesungsreihe. ...*
- [47] AOKI, Makoto ; CHIANG, Yet-Ming ; KOSACKI, Igor ; LEE, L. Jong-Ren ; TULLER, Harry ; LIU, Yaping: Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-Purity Stabilized Zirconia. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), Nr. 5, S. 1169 – 1180
- [48] GUO, Xin ; SIGLE, Wilfried ; MAIER, Joachim: Blocking Grain Boundaries in Yttria-Doped and Undoped Ceria Ceramics of High Purity. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), Nr. 1, S. 77–87
- [49] KIM, Sangtae ; FLEIG, Jürgen ; MAIER, Joachim: Space charge conduction: Simple analytical solution for ionic mixed conductors and application to nanocrystalline ceria. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2003), Nr. 5, S. 2268 – 2273
- [50] KIM, Sangtae ; MAIER, Joachim: On the Conductivity Mechanism of Nanocrystalline Ceria. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), Nr. 10, S. J73–J83
- [51] GUO, X. ; MAIER, J.: Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia - A Schottky Barrier Analysis. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 3, S. E121–E126

- [52] KLIEWER, J.S. K.-L.: K. K.-L.: Koehler: Space Charge in Ionic Crystals - I. General Approach with Applications to NaCl. In: *Physical Review* 140 (1965), Nr. 4A, S. A1226 – A-1240
- [53] GUO, Xin ; VASCO, Enrique ; MI, Shaobo ; SZOT, Kristof ; WACHSMANN, Eric ; WASER, Rainer: Ionic conduction in zirconia films of nanometer thickness. In: *Acta Materialia* 53 (2005), Nr. 19, S. 5161 – 5166
- [54] WEISSMUELLER, J. ; VISWANATH, R.N. ; KRAMER, D. ; ZIMMER, P. ; WÜRSCHUM, R. ; H., Gleiter: Charge-Induced Reversible Strain in a Metal. In: *Science* 300 (2003), S. 312 – 315
- [55] CHIANG, Y.-M. ; BAVIK, E.B. ; KOSACKI, I. ; TULLER, H.L. ; YING, J.Y.: Defect and transport properties of nanocrystalline CeO_{2-x}. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 2, S. 185 – 187
- [56] GUO, Xin ; ZHANG, Zaoli: Grain size dependent grain boundary defect structure - case of doped zirconia. In: *Acta Materialia* (2003), Nr. 51, S. 2539–2547
- [57] SATA, N. ; EBERMAN, K. ; MAIER, J.: Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures. In: *Nature letters to nature* (2000), Nr. 408, S. 946 – 949
- [58] BALAYA, P. ; JAMNIK, J. ; FLEIG, J. ; MAIER, J.: Mesoscopic electrical conduction in nanocrystalline SrTiO₃. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 062109
- [59] MAIER, Joachim: Defect Chemistry and Conductivity Effects in Heterogeneous Solid Electrolytes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987), Nr. 6, S. 1524–1535
- [60] KNOLL, Stefan C.: *Elektrophoretische Formgebung von nanoskaligem Zirkoniumdioxid - Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 20.01.2003 2001. – 218 S.
- [61] TASSEL, Jonathan J. V.: *Electrophoretic Deposition - Fundamentals, Mechanisms and Examples with an in depth Examination of the Ion Depletion Effect*. Pennsylvania, Pennsylvania State University, Diss., May 2004 2004. – 279 S.
- [62] BOZZA, Francesco ; POLINI, Riccardo ; TRAVERSA, Enrico: Electrophoretic Deposition of Dense LaSrGaMgCoO Electrolyte Films from Single-Phase Powders for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), Nr. 9, S. 1999 – 2004
- [63] SCHEYING, Gerd: *Herstellung und Entbinderung nanstrukturierter keramischer Grünkörper aus monoklinem Zirkoniumdioxid - Vom Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Diss., 16. Dezember 1998 1998. – 162 S

- [64] KILIAN, Ulrich ; WEBER, Christine: *Lexikon der Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 2003
- [65] MROVEC, Matous ; ELSÄSSER, Christian: Elektronentheoretische Berechnungen von Fermi-Niveaus in V-, Nb- und Ta-dotierten ZrO₂ Kristallen - Ab-initio-Dichtefunktionaltheorie. Freiburg, 2006. – Forschungsbericht. – 26 S.
- [66] MROVEC, Matous ; ALBINA, Jan-Christian ; ELSÄSSER, Christian: Theoretical investigation of impurity levels at V-, Nb-, and Ta-doped Sigma 3 (111)[110] and Sigma 3 (112)[110] grain boundaries in ZrO₂ - final report. 2008. – Forschungsbericht
- [67] MROVEC, Matous ; ELSÄSSER, Christian: Bericht: Elektronentheoretische Berechnungen von Fermi-Niveaus in V-, Nb und Ta dotierten ZrO₂ Kristallen - Ab-initio Dichtefunktionaltheorie. 2006. – Forschungsbericht
- [68] ALBINA, Jan-Michael ; ELSÄSSER, Christian: Theoretical Investigations of impurity levels at Mo-, and Sb-doped ZrO₂ - final report. 2008. – Forschungsbericht
- [69] LAI, Wei ; HAILE, Sossina M.: Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors - A Case Study of Ceria. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), Nr. 11, S. 2979 – 2997
- [70] MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy - Emphasizing solid materials and systems*. John Wiley and Sons, 1987
- [71] RUIZ-MORALES, Juan C. ; MARRERO-LOPEZ, David ; CANALES-VAZQUES, Jesus ; NUNEZ, Pedro ; IRVINE, John T.: Application of an alternative representation to identify models to fit impedance spectra. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), S. 2011 – 2022
- [72] BUFFAT, Ph. ; BOREL, J.-P.: Size effect on the melting temperature of gold particles. In: *Physical Review A* 13 (1976), Nr. 6, S. 2887 – 2298
- [73] SHAFFIR, E. ; RIESS, I. ; KAPLAN, W.: The mechanisms of initial de-wetting and detachment of thin Au-films on YSZ. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 248 – 256
- [74] KIDNER, Neil J. ; PERRY, Nicola H. ; MASON, Thomas O.: The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model. In: *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008), Nr. 6, S. 1733 – 1746
- [75] GABRIELLI, Claude: *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*. 1998
- [76] RUIZ-MORALES, Juan C. ; MARRERO-LOPEZ, David ; IRVINE, John T. ; NUNEZ, Pedro: A new alternative representation of impedance data using the derivative of the tangent of the phase angle - Application to the YSZ system and composites. In: *Materials Research Bulletin* 39 (2004), S. 1299 – 1318
- [77] SHOAR ABOUZARI, M.R. ; BERKEMEIER, F. ; SCHMITZ, G. ; WILMER, D.: On the physical interpretation of constant phase elements. In: *Solid State Ionics* 180 (2009), S. 922 – 927

- [78] KIDNER, N.J. ; INGRAM, B.J. ; HOMRIGHAUS, Z.J. ; MASON, T.O. ; GARBOCZI, E.J.: Impedance / Dielectric Spectroscopy of Electroceramics in the Nanograin Regime. In: *Solid-State Ionics 2002 Material Research Society 2002 Fall Meeting* Bd. 756. Boston, MA, 2003, S. EE4.6.1–12
- [79] SALMANG, Hermann ; SCHOLZE, Horst: *Keramik*. 7. Aufl. s.l. : Springer-Verlag, 2007. – Online Ressource (23541 KB, 1165 S.). – ISBN 3540632735
- [80] MUELLER, Christiane ; KOEHLER, Thomas ; TENHAGEN, Stefan: CR/ARA Analysen-Bericht Analysen-Nr. 2009-0204 - XRD und ICP verschieden dotierter nano-Zirkonoxide. 2009. – Forschungsbericht. – 11 S.
- [81] MONDAL, P. ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, Hahn H. W.: Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline Y2O3 - stabilized zirconia. In: *Solid State Ionics* (1999), Nr. 118, S. 331 – 339
- [82] SCHEYING, Gerd ; WÜHRL, Ingrid ; EISELE, Ulrich ; RIEDEL, Ralf: Monoclinic Zirconia Bodies by Thermoplastic Ceramic Extrusion. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), Nr. 3, S. 358 – 364
- [83] CHIANG, Y.-M. ; LAVIK, E.B. ; KOSACKI, I. ; TULLER, H.L. ; YING, J.Y.: Defect and transport properties of nanocrystalline CeO_{2-x}. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 2, S. 185 – 187
- [84] LEE, Jong S. ; ANSELMITAMBURINI, Umberto ; MUNIR, Zuhair A. ; KIM, Sangtae: Direct Evidence of Electron Accumulation in the Grain Boundary of Yttria-Doped Nanocrystalline Zirconia Ceramics. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006), Nr. 8, S. J34–J36
- [85] DESOUSA, Roger A. ; PIOTROWSKI, Martha J. ; ANSELMITAMBURINI, Umberto ; KIM, Sangtae ; MUNIR, Zuhair A. ; MANFRED, Martin: Oxygen diffusion in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia: the effect of grain boundaries. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* (2008), Nr. 10, S. 2067 – 2072

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Schematisches Brouwer-Diagramm für undotiertes ZrO_2 | 7 |
| 2.2 | Bänderschema für die Bildung ungeladener und geladener Defekte bei einer Donatordotierung | 9 |
| 2.3 | Verlauf der elektronischen Bänder an einer Grenzfläche | 15 |
| 2.4 | Verlauf der Defektkonzentration an einer Korngrenze | 16 |
| 2.5 | Schematische Darstellung: Raumladungszonenpotenzial in Abhängigkeit der Temperatur | 18 |
| 2.6 | Überlappung von Raumladungszonen mit abnehmender Korngröße | 19 |
| 3.1 | Elektrophoretisch abgeschiedene Probe | 23 |
| 3.2 | Prüfstand 1 zur Impedanzspektroskopie | 33 |
| 3.3 | Prüfstand 2 zur Impedanzspektroskopie | 34 |
| 3.4 | Schematische Darstellung eines Impedanzspektrums mit dem zugehörigen Ersatzschaltbild | 36 |
| 3.5 | Impedanzspektren von molybdädotiertem ZrO_2 | 38 |
| 3.6 | Schematische Darstellung: Auswertung der Impedanzspektren | 39 |
| 4.1 | Lichtmikroskopische Aufnahme einer undotierten Probe | 41 |
| 4.2 | Chemische Zusammensetzung des verwendeten ZrO_2 -Pulvers | 42 |
| 4.3 | Dotierstoffkonzentration in molybdän- und antimondotiertem ZrO_2 | 43 |
| 4.4 | REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 zur Untersuchung der Probenhomogenität | 44 |
| 4.5 | REM Aufnahme von undotiertem ZrO_2 | 45 |
| 4.6 | Phasengehalt von undotiertem ZrO_2 | 46 |
| 4.7 | REM Aufnahmen von molybdädotiertem ZrO_2 | 48 |
| 4.8 | Phasengehalt von molybdädotiertem ZrO_2 | 49 |
| 4.9 | REM Aufnahmen von antimondotiertem ZrO_2 | 50 |
| 4.10 | Phasengehalt von antimondotiertem ZrO_2 | 51 |
| 4.11 | REM Aufnahmen von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 | 52 |
| 4.12 | Phasengehalt von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 | 54 |
| 4.13 | Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von antimondotiertem ZrO_2 | 55 |
| 4.14 | Elektronische Zustandsdichte an einer Korngrenze in undotiertem ZrO_2 sowie bei Vanadium- und Niobdotierung | 56 |
| 4.15 | Zustandsdichte von molybdädotiertem, kubischem ZrO_2 im Korninneren | 57 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.16 | Zustandsdichte von molybdändotiertem ZrO_2 an Korngrenze | 57 |
| 4.17 | Zustandsdichte von antimondotiertem, kubischem ZrO_2 im Korninneren . . | 57 |
| 4.18 | Zustandsdichte von antimondotiertem ZrO_2 | 58 |
| 4.19 | Zustandsdichte von Molybdän und Antimon codotiertem ZrO_2 an Korngrenze | 58 |
| 4.20 | Gleichstrommessungen an undotiertem und niobdotiertem ZrO_2 | 59 |
| 4.21 | Elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und Raumatmosphäre für verschieden dotierte Zirkonoxide | 60 |
| 4.22 | Elektrische Leitfähigkeit von undotiertem und antimondotiertem ZrO_2 . . . | 61 |
| 4.23 | Elektrische Leitfähigkeit von undotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit des Sauer- stoffpartialdrucks | 62 |
| 4.24 | Elektrische Leitfähigkeit von molybdändotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks | 63 |
| 4.25 | Elektrische Leitfähigkeit von antimondotiertem ZrO_2 | 64 |
| 4.26 | Elektrische Leitfähigkeit von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks | 66 |
| 4.27 | Aktivierungsenergien von dotiertem ZrO_2 im Vergleich zu undotiertem ZrO_2 | 67 |
| 5.1 | Korngrößen und Kristallitgrößen für undotiertes und dotiertes ZrO_2 im direkten Vergleich | 71 |
| 5.2 | Korngröße in Abhängigkeit der Sinterdauer | 72 |
| 5.3 | Direkter Vergleich der durch die beiden Verfahren ermittelten Phasengehalte | 73 |
| 5.4 | Schematische Darstellung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit von antimondotiertem ZrO_2 im Vergleich zu undotier- tem ZrO_2 | 76 |
| 5.5 | Elektrische Leitfähigkeit von molybdändotiertem ZrO_2 in feuchter Atmo- sphäre als Funktion der Zeit | 78 |
| 5.6 | Elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur in Raumatmosphäre für un- dotiertes und dotiertes ZrO_2 in Abhängigkeit der Korngröße | 79 |
| 5.7 | Elektrischer Gleichstromwiderstand von niobdotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Zeit: Kapazitives und Ohmsches Verhalten | 80 |
| 5.8 | Schematische Darstellung: Ladungskompensation freier Elektronen bei Do- nator-dotierung durch protonische Defekte in der Korngrenze | 82 |
| 5.9 | Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei einer Temperatur von $700^\circ C$ | 85 |
| 5.10 | Elektrische Leitfähigkeit von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei $700^\circ C$ und $400^\circ C$ | 86 |
| 5.11 | Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks | 87 |
| 5.12 | Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Korngröße | 89 |
| 5.13 | Einfluss von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck auf die Korn- größenabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit | 90 |
| 5.14 | Verhältnis von elektrischer Leitfähigkeit zur Korngröße in Abhängigkeit der Temperatur | 91 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.15 | Schematische Darstellung: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Korngröße | 92 |
| 5.16 | Schematische Darstellung: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei veränderter Korngröße | 92 |
| 5.17 | Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Korngröße | 93 |
| 5.18 | Schematische Darstellung: Vergleich der Korngrößenabhängigkeit der Aktivierungsenergie für oxidierende und reduzierende Atmosphäre | 94 |
| 5.19 | Schematische Darstellung: Elektrische Leitfähigkeit in molybdändotiertem ZrO_2 | 97 |
| 5.20 | Schematische Darstellung: Leitfähigkeitsmechanismus in nanoskaligem ZrO_2 | 102 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Verwendete Dotierstoffe und mögliche Oxide | 4 |
| 2.2 | Aktivierungsenergien ionischer Leitfähigkeit verschieden dotierter Zirkonoxide | 11 |
| 2.3 | Aktivierungsenergien elektronischer Leitfähigkeit verschieden dotierter Zirkonoxide | 13 |
| 2.4 | Protonische Leitfähigkeit für nanoskaliges yttriumdotiertes ZrO_2 | 15 |
| 2.5 | Kritische Korngrößen für Effekte der Raumladungszonenausdehnung | 20 |
| 3.1 | Zur Elektrophoretischen Abscheidung verwendete Parameter | 22 |
| 3.2 | Entbinderungsprofil | 23 |
| 3.3 | Experimentell verwendete Dotierlösungen | 24 |
| 3.4 | Eigenschaften von Zirkonium, Molybdän und Antimon | 24 |
| 3.5 | Sinterparameter bei Standardsinterung | 25 |
| 3.6 | Verwendete Konfigurationen bei der DFT-Berechnung von Störstellenniveaus | 26 |
| 4.1 | Dichte von undotiertem und dotiertem ZrO_2 | 42 |
| 4.2 | Korngröße von undotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Sinterparameter | 46 |
| 4.3 | Korngrößen von molybdändotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Sinterparameter | 47 |
| 4.4 | Korngrößen von antimondotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Sinterparameter | 49 |
| 4.5 | Korngrößen von Antimon und Molybdän codotiertem ZrO_2 in Abhängigkeit der Sinterparameter | 53 |
| 4.6 | Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient für molybdändotiertes ZrO_2 | 69 |