

Fabian Lemke

UNTERSUCHUNG DES  
SINTERVERHALTENS VON  $\text{SrTiO}_3$   
UNTER BERÜCKSICHTIGUNG  
DER DEFEKTCHEMIE

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS  
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 61



Scientific  
Publishing



Fabian Lemke

**Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO<sub>3</sub>  
unter Berücksichtigung der Defektchemie**

**Schriftenreihe  
des Instituts für Angewandte Materialien  
*Band 61***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände  
finden Sie am Ende des Buches.

# **Untersuchung des Sinterverhaltens von $\text{SrTiO}_3$ unter Berücksichtigung der Defektchemie**

von  
Fabian Lemke

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Fakultät für Maschinenbau  
Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 2015

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe  
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed  
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2016

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-0510-5

DOI 10.5445/KSP/1000054013







# **Untersuchung des Sinterverhaltens von $\text{SrTiO}_3$ unter Berücksichtigung der Defektchemie**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau

**Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**

genehmigte Dissertation

von

*Dipl.-Ing. Fabian Lemke*

Institut für Angewandte Materialien -  
Keramische Werkstoffe und Technologien

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

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

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2015



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des kooperativen Promotionskollegs "Gefügestrukturanalyse und Prozessbewertung". Für die damit verbundene Finanzierung meiner Dissertation im Rahmen eines Promotionsstipendiums danke ich dem Karlsruher House of Young Scientists (KHYS) und der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg. Dabei gilt mein Dank auch allen Stipendiaten für die fruchtbaren Diskussionsrunden während der monatlichen Treffen und besonders Johannes Hötzer, als dualem Partner in diesem Projekt. Besonders danken möchte ich Prof. Dr. Michael Hoffmann und Dr. Michael Bäurer, welche mir die Durchführung dieser Arbeit am IAM-KWT ermöglichten und stets umfassende Unterstützung in allen Fragestellungen leisteten. Für die Übernahme des Korreferats möchte ich Prof. Dr. Peter Gumbsch danken. Großer Dank gilt zudem Dr. Wolfgang Rheinheimer für viele hilfreiche Ideen und die vielen Anregungen bei der Korrektur dieser Arbeit.

Meinen Kollegen des IAM-KWT danke ich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft. Für zahlreiche, fruchtbare Diskussionen bedanke ich mich besonders bei Dr. C. Bucharsky, Dr. G. Schell und Dr. R. Oberacker. Besonderer Dank geht zudem an Herr Dominic Creek und Dr. Günter Schell für die Unterstützung bei der Planung und der technischen Modifikation des Dilatometers, welcher maßgeblich für die Qualität der Messungen in dieser Arbeit notwendig war. Dominic Creek und Rainer Müller danke ich weiterhin für Unterstützung bei allen technischen Fragestellungen. Weiterer Dank gebührt allen studentischen Mitarbeitern, welche die vorliegende Studie in ihrer Tätigkeit als Hilfswissenschaftler oder durch das Anfertigen einer Abschlussarbeit unterstützt haben. Hierbei möchte ich besonders Tobias Werner, Yizhou Li und Anna-Larina Mehler danken

Bei meiner Familie und ganz besonders bei meinen Eltern möchte ich mich ganz besonders für den Rückhalt und die Unterstützung auf dem Weg durch das Studium und die Promotion bedanke. Schließlich möchte ich mich besonders herzlich bei meiner Freundin Jennifer für den uneingeschränkten Rückhalt während meiner gesamten Promotion und für das ausführliche Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Motivation.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Stand der Technik .....</b>	<b>5</b>
2.1 Sintern und Kornwachstum .....	5
2.1.1 Phänomenologie des Sinterns.....	5
2.1.2 Einflussparameter auf den Sinterprozess .....	13
2.1.3 Kornwachstum und Gefügeentwicklung während des Sinterprozesses.....	18
2.1.4 Analytische Erfassung des Verdichtungsprozesses.....	22
2.1.5 Aktivierungsenergie des Sinterprozesses .....	28
2.2 Modellsystem SrTiO <sub>3</sub> .....	30
2.2.1 Aktivierungsenergie aus Diffusions- und Tracerdaten in SrTiO <sub>3</sub>	32
2.2.2 Hochtemperaturdefektchemie im ungestörten Korn .....	34
2.2.3 Defektchemie an Korngrenzen und Raumladungskonzept .....	39
<b>3. Experimentelle Methoden.....</b>	<b>49</b>
3.1 Herstellung und Charakterisierung der Ausgangspulver .....	49
3.2 Herstellung der Proben.....	55
3.3 Aufbau eines probengeregelten Dilatometers .....	56
3.4 Dilatometermessungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie .....	58
3.5 Charakterisierung und Auswertung des Sinterprozesses .....	59
3.6 Auswertung der Aktivierungsenergien.....	64
3.7 Probenpräparation und Elektronenmikroskopie .....	66
3.8 Auswertung der Korngröße.....	68
3.9 Herstellungsmethode zur Untersuchung der Diffusionswege .....	69
<b>4. Defektchemische Berechnung und Simulation zur Beschreibung des Schrumpfungsstadiums .....</b>	<b>75</b>
4.1 Berechnung der Bulkdefektchemie .....	75

4.2	Simulation der Defektverteilung in der Raumladungszone .....	79
4.3	Parameter der Simulation .....	86
4.3.1	Verifizierung der Raumladungszone mit TEM-Messungen .....	90
4.4	Überführung in einen Diffusionskoeffizienten für das analytische Sintermodell .....	91
4.5	Modifikation des analytischen Sintermodells um den Einfluss der Korngrenze.....	95
4.6	Aktivierungsenergie der simulierten Daten.....	103
4.7	Diskussion über Abschätzungen und Vereinfachungen der Simulation.....	106
<b>5.</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse .....</b>	<b>115</b>
5.1	Sinterexperimente an undotiertem $\text{SrTiO}_3$ an Luft .....	115
5.2	Sinterexperimente an undotiertem $\text{SrTiO}_3$ in reduzierender Atmosphäre .....	119
5.3	Sinterexperimente an eisendotiertem $\text{SrTiO}_3$ an Luft.....	122
5.4	Vergleich der Daten im einheitlichen Zeitbereich.....	127
5.5	Bestimmung der Aktivierungsenergie .....	133
5.5.1	Isotherme Bestimmung der Aktivierungsenergie .....	133
5.5.2	Nicht-isotherme Bestimmung der Aktivierungsenergie .....	138
5.5.3	Kornwachstum in den Aktivierungsenergieversuchen .....	143
5.6	Versuche Diffusionspaare .....	148
5.6.1	Diffusionspaar mit feinkörnigem $\text{SrTiO}_3$ .....	149
5.6.2	Diffusionspaar mit grobkörnigem $\text{SrTiO}_3$ .....	150
5.6.3	EDX-Messungen im Vergleich.....	153
5.7	Diskussion der experimentellen Ergebnisse .....	156
5.7.1	Verdichtungskinetik und Korngrößenentwicklung.....	156
5.7.2	Aktivierungsenergie und Kornwachstum.....	164
5.7.2.1	Vergleich der Mess- und Auswertemethoden .....	164

5.7.2.2	Analytische Betrachtung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie .....	171
5.7.3	Verdichtungsrate und Diffusionskoeffizienten .....	174
5.7.3.1	Einordnung und Vergleich der Verdichtungsraten...	174
5.7.3.2	Berechnung der Diffusionskonstanten und Einordnung.....	177
5.7.4	Allgemeine Fehlerbetrachtung.....	182
5.7.4.1	Probenherstellung und Durchführung der Dilatometerexperimente.....	182
5.7.4.2	Fehlerbetrachtung der Anpassung zur Verdichtungsrate.....	187
5.7.4.3	Fehlerbetrachtung der Korngrößenauswertung. ....	188
<b>6.</b>	<b>Verifizierung des Sintermodells und Diskussion .....</b>	<b>191</b>
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>199</b>
<b>8.</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>203</b>





# 1. Einleitung und Motivation

Anorganische, nichtmetallische Werkstoffe werden unter dem Sammelbegriff der Keramiken zusammengefasst. Innerhalb dieser Werkstoffgruppe kommt es zu einer weiteren Einteilung in Strukturkeramiken und Funktionskeramiken. Unter Strukturkeramiken versteht man Materialien mit besonderen mechanischen und thermischen Eigenschaften wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Den Funktionskeramiken werden Keramiken mit speziell eingestellten elektrischen oder magnetischen Eigenschaften zugeordnet. Im Bereich der Funktionskeramiken haben Materialien aus der Klasse der Perowskite heute eine herausragende, technologische Stellung eingenommen. Diese Materialien kristallisieren nach der Summenformel  $\text{ABO}_3$ , wobei A und B für mindestens zwei unterschiedliche Kationen mit einer summierten Wertigkeit von sechs stehen. Das breite Anwendungsgebiet dieser Werkstoffe erstreckt sich von Feststoffelektrolyten für Lithium- ( $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ) und Sauerstofftransport ( $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ), über Piezoelemente ( $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ) für Aktor- und Sensoranwendungen, bis hin zu Kondensatoren ( $\text{BaTiO}_3$ ) und elektrischen Thermistoren (PTC-Elemente) [1-3]. Für die mechanischen Eigenschaften eines strukturkeramischen Bauteils ist die Ausbildung der Mikrostruktur, charakterisiert durch die Dichte und die Korngröße, ausschlaggebend. Besonders wichtig aber wird die Ausbildung des Gefüges und der Korngrenzen für Funktionskeramiken. Deren Eigenschaften sind, beispielsweise bei den Kondensatoren und den Thermistoren, ausschließlich von der Ausbildung und den Eigenschaften der Korngrenze abhängig. Auch die Leitfähigkeit der Feststoffelektrolyte wird maßgeblich durch die Korngrenze und deren Defektchemie vorgegeben.

Die Herstellung polykristalliner, keramischer Bauteile erfolgt über eine pulvermetallurgische Prozessroute. Der Ablauf einer typischen Herstellungsrouten ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Sintern und Kornwachstum sind die zwei prägenden Prozesse für die Entwicklung der Mikrostruktur eines pulvermetallurgisch hergestellten Materials. Als Ausgangspulver stehen entweder natürliche Rohstoffe (z.B. Ton, Kalk) oder synthetisch erzeugte Pulver ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) zur

Verfügung, die im Anschluss in die gewünschte Form gebracht werden. Der Grünkörper kann trocken, beispielsweise über einen Pressprozess, erzeugt werden. Alternativ dazu bietet das nasschemische Prozessieren eine große Vielfalt an Möglichkeiten, wie zum Beispiel Foliengießen, Extrudieren, Schlickerguss oder Spritzgießen.



**Abbildung 1.1:** Schema eines einfachen pulvermetallurgischen Prozesses.

Der Grünling wird im Anschluss typischerweise bei hohen Temperaturen im Bereich 0,6–0,7 der Schmelztemperatur gebrannt beziehungsweise gesintert. Ziel des Sinterprozesses bei den meisten keramischen Anwendungen ist es, die vorhandene Porosität im Grünkörper möglichst vollständig zu beseitigen. Dies geschieht grundsätzlich in den drei Phasen des Anfangsstadiums, mit der Kontaktausbildung im Partikelsystem, dem mittleren Sinterstadium in dem der Hauptteil der Verdichtung abläuft und dem Endstadium in dem die Restporosität beseitigt wird und Kornwachstum eintritt.

Bis heute ist es nicht gelungen, den Sinterprozess umfassend, analytisch zu erfassen. Die meisten Sintermodelle beschränken sich auf eine theoretische Betrachtung einzelner Sinterstadien. Diese basieren auf vereinfachten, geometrischen Annahmen für die Mikrostrukturentwicklung. Auch komplexere Modelle mit numerischen Lösungsansätzen gelten oftmals nur für eingeschränkte Anwendungen und Teilprozesse. Die meisten experimentellen Daten zu Sinterprozessen findet man an einfachen Materialsystemen, wie Kupfer, Eisen, ZnO, SiO<sub>2</sub>, sowie an Strukturkeramiken (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>). Für diese, umfassend charakterisierten Materialien, gibt es in der Regel nur wenige Untersuchungen zur Defektchemie, da diese Informationen für Strukturkeramiken und Metalle in der Regel keine Relevanz besitzen. Für komplexe Materialsysteme wie perowskitische Funktionskeramiken hingegen, ist der Sinterprozess oft-

mals kompliziert und von Unregelmäßigkeiten im Kornwachstum oder der Verdichtung begleitet [4-10]. Es existieren kaum umfassende Untersuchungen über den Sinterprozesses und die gesamte Mikrostrukturentwicklung für diese Materialien. Im Gegensatz dazu sind viele der eingesetzten Materialsysteme für Funktionskeramiken sehr gut hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Daher liegen für diese umfassende Daten über die Defektchemie, Leitfähigkeit und Diffusion vor.

Im Spannungsfeld aus Mikrostrukturentwicklung während des Sinterprozesses und der Defektchemie an der Korngrenze, leitet sich die Zielsetzung dieser Arbeit ab.

### **Zielsetzung:**

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Arbeitshypothese aufgestellt, dass die Diffusion beim Sinterprozess eng mit der Defektchemie des Materials verknüpft ist und hauptsächlich nahe der Korngrenze, in dem von der Raumladungszone dominierten Volumen abläuft. Um die Hypothese zu belegen soll eine computer-gestützte Berechnung der Defektchemie und der Raumladungszone erfolgen. Diese werden über die Diffusionskonstante mit einem analytischen Sintermodell verknüpft. Die berechneten Daten aus dem modifizierten Modell, sollen mit experimentellen Untersuchungen zum Sinterverhalten bei unterschiedlichen defektchemischen Zuständen des Materials verglichen werden. Als Modellsystem wird  $\text{SrTiO}_3$  ausgewählt, für das eine Vielzahl von Daten zum Sinterverhalten und Kornwachstum vorliegen. Zudem existieren umfassende Untersuchungen bezüglich der Defektchemie und deren Berechnung im Korninneren und an der Korngrenze. Ziel ist es eine möglichst isolierte Betrachtung des Einflusses der Defektchemie und der Raumladungszone auf den Sinterprozess im Vergleich zu den übrigen Parametern des Prozesses zu erhalten. Diese Betrachtung erfolgt sowohl auf Basis der Sinterrate, sowie durch die Betrachtung der dominierenden Sintermechanismen, indem das Verhältnis zwischen der Breite der Raumladungszone und Partikelgröße variiert wird. Die Defektchemie wird über eine Variation der Dotierung und des Sauerstoffpartialdruckes beeinflusst.



## **2. Grundlagen und Stand der Technik**

Dieses Kapitel stellt die notwendigen Grundlagen zur Verknüpfung des Sinterprozesses mit der Defektchemie eines Materials dar. Im Speziellen wird dabei auf das für diese Arbeit relevante Modellsystem Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ ) eingegangen. Grundlegende Phänomene der Mikrostrukturentwicklung bei keramischen Werkstoffen werden ebenso betrachtet, wie die notwendigen Grundbegriffe der defektchemischen Berechnung einer oxidischen Keramik.

### **2.1 Sintern und Kornwachstum**

Grundsätzlich lässt sich der Sinterprozess als die Gesamtheit der physikalischen und chemischen Vorgänge beschreiben, die während der Wärmebehandlung eines lose gebundenen Pulverhaufwerkes zur Verdichtung und Ausbildung der Mikrostruktur führen. Hierbei kommt es durch das Auffüllen des Porenraumes zu einer Schwindung des Grünkörpers, wobei die äußere Form erhalten bleibt. Auch Partikelvergrößerung und Kornwachstum sind eng mit dem Sinterprozess verbunden und tragen entscheidend zur Ausbildung der Mikrostruktur bei. Eine klare und einheitliche Definition des Sinterprozesses kann in der Literatur aufgrund der Komplexität dieses wissenschaftlichen Gebietes nicht gefunden werden. Bei der hier verwendeten Definition handelt es sich deshalb um eine Zusammenfassung einiger Betrachtungsweisen [2, 11].

#### **2.1.1 Phänomenologie des Sinterns**

Der Sinterprozess wird unterteilt in Festphasensintern und Flüssigphasensintern. Dabei kann das Festphasensintern sowohl einphasig wie auch mehrphasig sein. Für Sinterprozesse mit flüssiger Phase sind zwingend mindestens zwei Phasen notwendig, von denen eine Phase aufschmelzen muss. Bei mehrphasigen Sinterprozessen wird zudem noch in Sinterprozesse mit und ohne chemische Reaktion unterschieden. Im Rahmen dieser Arbeit wird hauptsächlich das

einphasige Festphasensintern behandelt. Deshalb werden hier nur die Grundlagen dieses Prozesses beschrieben. Ablauf und Theorie der mehrphasigen Sinterprozesse sind umfassend in der Literatur zu finden [2, 11-13].

Eine weitere Unterteilung ergibt sich aus dem aufgeprägten Temperaturprofil zu nicht-isothermen Sintervorgängen mit  $T(t) \neq \textit{konstant}$  und isothermen Sintervorgängen bei konstanter Temperatur mit  $T(t) = \textit{konstant}$ . Dabei beinhaltet ein isothermer Sintervorgang auch immer eine nicht-isotherme Aufheiz- und Abkühlphase (Abbildung 2.1 a). Viele Erkenntnisse über den Sinterprozess sind an einphasigen Materialien wie Oxidkeramiken ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), Gläsern ( $\text{SiO}_2$ ) und Metallen (Kupfer, Wolfram, Silber) entstanden. Im Fokus dieser Arbeit stehen die keramischen Werkstoffe, Aspekte wie viskoses Fließen oder plastische Verformung, die vor allem bei Gläsern und Metallen auftreten, werden deshalb nicht betrachtet.

Eine typische Darstellung des Sinterablaufes ist die zeitliche Zunahme der Dichte des Sinterkörpers in Kombination mit dem aufgeprägten Temperaturprofil (siehe Abbildung 2.1 a). Das einphasige Festphasensintern wird in drei Sinterstadien eingeteilt, die schon in den ersten grundlegenden Studien über das Sinterverhalten festgelegt wurden und bis heute Bestand haben [11, 12, 14, 15]. Nach Abbildung 2.1 a) wird das Anfangsstadium gekennzeichnet durch die Kontaktbildung und -abflachung, gefolgt von dem mittleren Stadium der intensiven Schrumpfung, sowie dem Endstadium mit Abschluss der Porosität und einsetzendem Kornwachstum. Grundlegende Triebkraft für alle drei Bereiche ist es, die anfänglich sehr große, freie Oberfläche des Pulvers zu verringern. Die theoretischen Möglichkeiten zur Minimierung der Grenzflächenenergie des Pulvers sind in Abbildung 2.1 b) nach Kang [13] abgebildet. Dabei kann sowohl die Verkleinerung der Partikeloberfläche ( $A$ ) durch Wachstum der Körner als auch eine Verringerung der Grenzflächenenergie ( $\gamma$ ) durch Bildung von Korngrenzen diese Minimierung herbeiführen. Diese prinzipiellen Phänomene treten sowohl für Heizraten wie auch für konstante Temperaturprofile auf, Unterschiede gibt es dabei allerdings in der Kinetik der jeweiligen Prozesse. Die Sinterstadien werden nachfolgend hinsichtlich der charakteristischen Mikrostrukturentwicklung und des Materialtransportes beschrieben. Hierbei wird der Schwerpunkt auf das Schwindungsstadium gelegt.

### *Anfangsstadium des Sinterns (Kontaktbildung)*

Das Anfangsstadium ist für den Bereich definiert, für den die Punktkontakte der oftmals als „harte Kugeln“ idealisierten Partikel, durch Diffusionsvorgänge zu Kontaktflächen anwachsen (Abbildung 2.1 a). Die Kontaktausbildung beginnt bereits in der Aufheizphase, bei einer für die notwendige Diffusion ausreichenden Temperatur. Dabei werden die starken Krümmungen an den Sinterhalsen durch Wachstum und Abrundung des Kontaktbereiches verringert. Es erfolgt eine erste Annäherung der Partikelzentren durch eine beginnende Verdichtung. Der Materialtransport kann entweder über die Gasphase und die Partikeloberfläche, oder über das Partikelvolumen erfolgen. Dabei dient die Partikeloberfläche als Quelle und der Sinterhals als Senke für die Atome. Für die Verdichtung erfolgt der Materialtransport entlang der gebildeten Kontaktfläche oder über das Partikelvolumen. Auch hier ist der Sinterhals die Senke für die Atome und das Zentrum der Kontaktfläche dient als Quelle. Abbildung 2.3 fasst die Materialtransportmechanismen an Ausschnitten der idealisierten Gefügegeometrien zusammen.

Übergangskriterien zum nachfolgenden Stadium werden meist an der relativen Dichte, dem Verhältnis der Durchmesser von Partikelgröße zu Sinterhals, oder der Ausbildung einer bestimmten Porengeometrie festgemacht [11, 12, 14, 15].

### *Mittleres Stadium des Sinterns (Schrumpfung)*

Im mittleren Stadium des Sintervorganges erfolgt der größte Anteil der Verdichtung des Prozesses. Mikrostrukturell hat sich ein offenes, kontinuierliches Porennetzwerk gebildet und die einzelnen Körner beginnen durch die Verdichtung und das einsetzende Kornwachstum ihre ursprüngliche Form zu verändern. Die Poren verlaufen entlang der freien Oberflächen der Körner und nehmen in diesem Sinterabschnitt den Gleichgewichtszustand für ein offenes Netzwerk an. Diese Gleichgewichtsform der Poren wird meist als Zylinder oder bei komplexeren Betrachtungen durch ein schlauchförmiges Netzwerk mit kreisförmigem Querschnitt idealisiert. Die Verdichtung erfolgt in diesem Stadium als Änderung des Porenvolumens, also als Abnahme des Radius der zylindrischen Pore. An den ausgebildeten Kontaktflächen kommt es durch Volumen-

und Korngrenzdiffusion zum Materialtransport in das Porennetzwerk, infolgedessen sich die Partikelzentren annähern und das Porenvolumen abnimmt (Abbildung 2.3 b). Durch die Häufung und das Wachstum der Korngrenzen, nehmen auch die Körner eine Gleichgewichtsform ein. Diese kann geometrisch am besten durch einen Polyeder beschrieben werden, wobei der Oktaederstumpf als Idealisierung der Korngeometrie eines Realgefüges am nächsten kommt. Je nach Material, beziehungsweise der Oberflächen- und Korngrenzenergien, ändern sich die Kontaktwinkel des Systems [12, 13] und damit die auftretenden Gleichgewichtsformen, die zur Idealisierung herangezogen werden [16]. Wenn das Realgefüge von der idealisierten Form stark abweicht erschwert dieser Umstand die analytische Erfassung des Sinterprozesses.

Das Ende dieses Stadiums ist eindeutig durch den Übergang von offener zu geschlossener Porosität definiert. Dies bedeutet, dass das Porennetzwerk sich abschnürt und isolierte Poren im Gefüge, meist an den Tripelpunkten, vorliegen. Dieser Übergang liegt im Bereich von 90% bis 95% der relativen Dichte [11, 12, 14, 15].

### *Endstadium des Sinterns (Porenabschluss und Kornwachstum)*

Das Endstadium des Sinterprozesses ist gekennzeichnet durch eine sehr langsame Abnahme der geschlossenen Restporosität und ein in der Regel ausgeprägtes Kornwachstum. Das Kornwachstum wird im nächsten Kapitel genauer beschrieben, deshalb wird in diesem Abschnitt nur qualitativ auf die Mikrostrukturentwicklung eingegangen. Durch das Abschnüren der Poren im mittleren Stadium liegen im Endstadium abgeschlossene Poren an den Tripelpunkten vor. Diese Poren sind bestrebt, auch in der abgeschlossenen Form einen Gleichgewichtszustand anzunehmen, der vor allem von dem Verhältnis der Grenzflächenenergien und damit dem Kontaktwinkel abhängt [12, 13]. Das Gefüge wird zur analytischen Betrachtung auf Körner in Polyederform mit isolierten Poren an den Ecken reduziert, deren einfachste Näherung einer Kugel form entspricht. Im Endstadium kann grob in zwei Fälle unterschieden werden. Zum einen das Schrumpfen der Pore, wobei die Triebkraft durch die Krümmung der Oberfläche und eine entsprechende Oberflächenenergie bereitgestellt wird. Der zweite Fall ist die Stabilisierung der Pore. Beispiele dafür sind der Gleichgewichtszustand unter Einfluss des Poreninnendruckes durch im Git-



ter unlösliche Gase, oder das Überwachsen einer Pore durch rasches Kornwachstum und damit verbunden lange Diffusionswege für das Gas durch das Korn [15, 18-20]. Je nach vorliegendem Fall kann eine vollständige Verdichtung mit nahezu 100 % relativer Dichte erfolgen, oder es müssen weitere Triebkräfte, beispielsweise durch isostatischen Aussendruck, bereitgestellt werden, um die stabilisierte Restporosität zu eliminieren [12, 21].

### *Triebkräfte des Sinterprozesses*

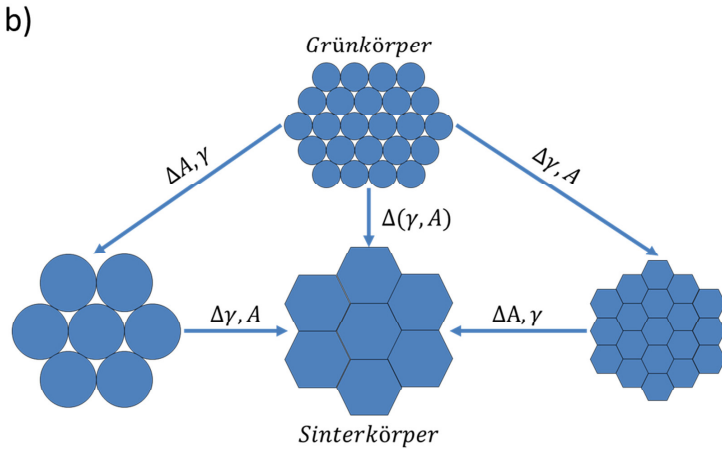
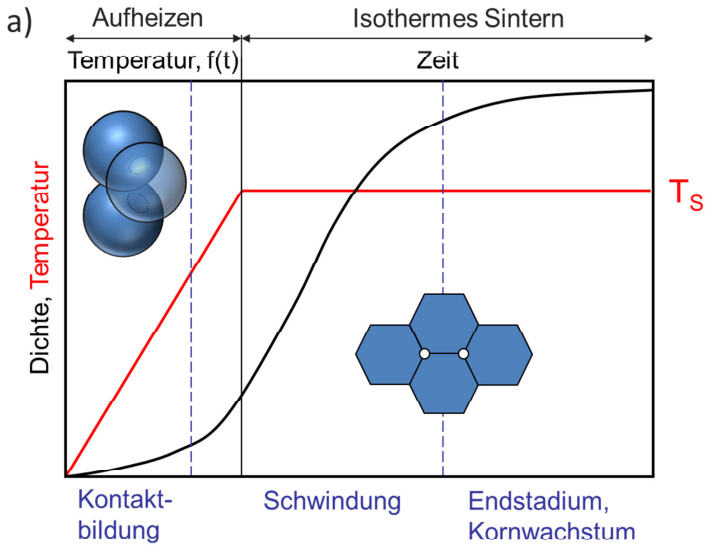
Nach Abbildung 2.1 b) kann man die Triebkräfte für den gesamten Sinterprozess wie folgt unterscheiden:

- Verringerung der Grenzflächenenergie  $\gamma$  durch Ausbildung von niederenergetischen Grenzflächen. In der Regel ist die Energie von freien Oberflächen  $\gamma_{SV}$  höher als die der Korngrenze  $\gamma_{SS}$  [12, 22, 23]. Aufgrund der Verdichtung des Materials kommt es zu einer Minimierung der freien, inneren Energie des Pulvers.
- Verringerung der Grenzflächen  $A$  des Systems durch die Verringerung kleiner Radien. Dies erfolgt über die Verdichtung des Materials an den Sinterhälsen und in Poren oder über Partikel- und Kornwachstum.

Im einfachsten Fall kann dieser Zusammenhang mit der Young-Laplace-Gleichung [12, 13, 24] am Zweiteilchenmodell erfasst werden (Abbildung 2.3).

$$\Delta p = 2\gamma \cdot (1/r) \quad (2.1)$$

Mit dieser Gleichung wird der Druckunterschied  $\Delta p$  zwischen einer gekrümmten und einer ebenen Fläche, als Funktion der Grenzflächenenergie  $\gamma$  und des Krümmungsradius  $r$  beschrieben. Der Gleichung folgend kommt es durch den Druckunterschied zwischen den konvexen Materialoberflächen ( $r > 0$ ) und den konkaven Sinterhälsen ( $r < 0$ ) zu einem gerichteten Materialtransport. Auch die Triebkraft für den Materialtransport aus der ebenen Korngrenze ( $r = 0$ ) zu den gekrümmten Poren ( $r < 0$ ) ist grundlegend mit dieser Gleichung zu erklären (Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.1:** a) Schematischer Dichte und Temperaturverlauf eines isothermen Sinterprozesses. Eingezeichnet sind das Zweiteilchenmodells nach Frenkel [17] und die idealisierten Gefügegeometrie nach Coble [14] für den jeweiligen Sinterabschnitt. b) Möglichkeiten zur Reduzierung der freien Oberflächenenergie in einem Grünkörper durch Kornwachstum und Verdichtung nach Kang [13].

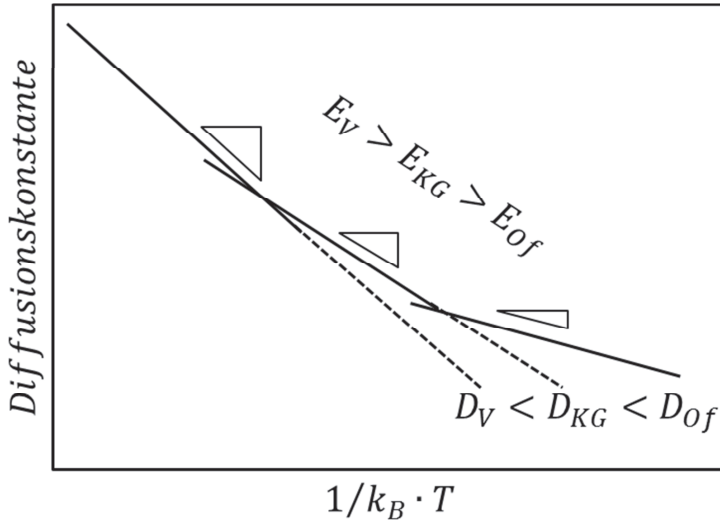
### *Materialtransportmechanismen während des Sinterprozesses*

Die Diffusionspfade für den Materialtransport sind schematisch in Abbildung 2.3 a) für das Anfangsstadium am Zweiteilchenmodell, sowie in Abbildung 2.3 b) für das mittlere Stadium und das Endstadium zwischen zwei zylindrischen Poren, dargestellt. Grundsätzlich können die Atome über die Gasphase ( $i = VK$ ), entlang von äußeren (Oberfläche,  $i = Of$ ) und inneren (Korngrenzen,  $i = KG$ ) Grenzflächen oder über das Kristallgitter ( $i = V$ ) diffundieren. Je nach Atomsorte und Material ergeben sich verschiedene Diffusionskoeffizienten  $D_i$  nach Gleichung ( 2.2 ) entlang der Pfade  $i$ .

$$D_i = D_{0,i} \cdot e^{\left(-\frac{E_i}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.2)$$

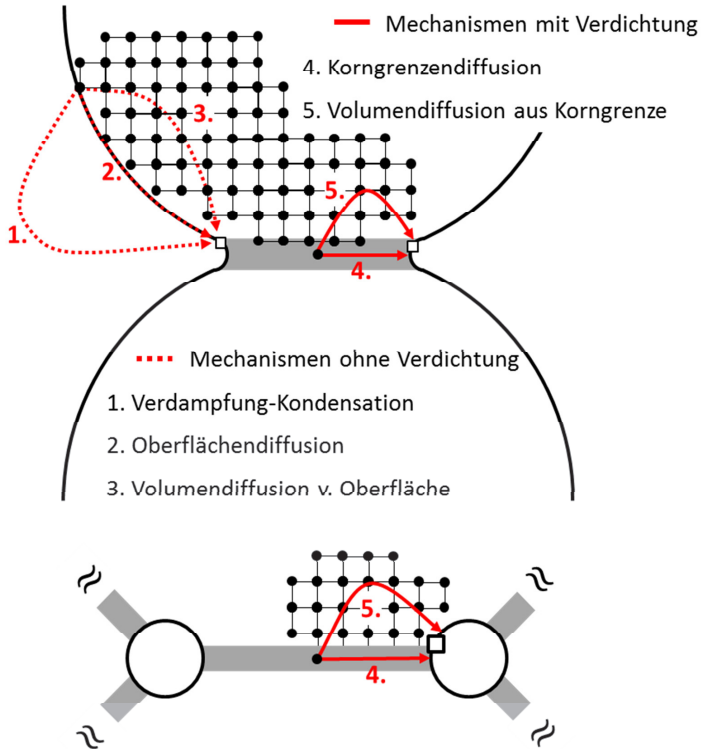
Durch die Unterschiede in den materialspezifischen Konstanten der Aktivierungsenergie  $E_i$  und dem Vorfaktor  $D_{0,i}$ , haben diese Mechanismen verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten bei gleicher Temperatur für eine diffundierende Spezies (Abbildung 2.2). Abhängig von diesen Parametern ändert sich mit steigender Temperatur der dominierende Transportmechanismus, aufgrund der höheren Aktivierungsenergie der Volumendiffusion gegenüber einer Grenzflächendiffusion. Bei der experimentellen Bestimmung der Diffusionskonstanten ergibt sich in der Regel die Summe aller aktiven Diffusionsmechanismen, beispielsweise in den Übergangsbereichen zwischen zwei Diffusionspfaden oder durch die Diffusion unterschiedlicher Spezies. Dies macht eine isolierte Bestimmung einzelner Koeffizienten sehr schwierig. In der Literatur werden die Grenzflächendifusionen nach Abbildung 2.2 im Allgemeinen schneller als die Volumendiffusion eingeschätzt [12, 25].

Neben der Temperatur, die nach Gleichung ( 2.2 ) benötigt wird um die Atombewegung zu ermöglichen, muss im Falle einer gerichteten Diffusion auch eine Triebkraft für die Richtung der Diffusion vorhanden sein. Diese Triebkraft wird durch die Unterschiede in der Krümmung zwischen Partikeloberfläche und dem Sinterhals beziehungsweise einem Gradienten der Leerstellenkonzentration entlang der Korngrenze in Richtung des Sinterhals bereitgestellt. Der Sinterhals dient also als Leerstellenquelle und die Partikeloberfläche sowie das Zentrum der Kontaktfläche als Leerstellensenke [14, 26].



**Abbildung 2.2:** Schematische Vergleich der Diffusionskonstanten für Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion und deren Aktivierungsenergien entsprechend einer Einordnung nach Rahaman [12] und Chiang et al. [25].

In der Fachliteratur [2, 12, 13, 25] werden die beschriebenen Diffusionswege im Falle des Festphasensinterns in Mechanismen eingeteilt, welche nicht zur Verdichtung beitragen (1, 2, 3) und solche, die zu einer Verdichtung (4, 5) führen. Die Diffusion von der Oberfläche zum Sinterhals tritt hauptsächlich im Anfangsstadium auf, um die großen Unterschiede in der Krümmung auszugleichen. Durch die von der Partikeloberfläche ausgehenden Diffusionsprozesse kommt es allerdings nicht zu einer Annäherung der Partikelzentren und somit auch nicht zu einer Verdichtung. Diese Effekte sind primär für die Änderung der Morphologie des Systems verantwortlich, wodurch aber auch die Triebkraft zur Verdichtung verringert wird. Die für die Verdichtung verantwortlichen Diffusionspfade gehen vom Zentrum der Kontaktfläche aus und transportieren Material zum Sinterhals. Durch den Materialfluss nähern sich die Partikelzentren an und der Sinterkörper schrumpft. In der Betrachtung des mittleren und des Endstadiums treten nur die zur Verdichtung beitragenden Diffusionspfade der Korngrenzen- und Volumendiffusion auf.



**Abbildung 2.3:** a) Materialtransport über die wirksamen Diffusionsmechanismen im Sinterprozess am Zweiteilchenmodell. b) Diffusionsbeiträge zur Verdichtung im mittleren Sinterstadium zwischen zwei zylindrischen Porenkanälen.

## 2.1.2 Einflussparameter auf den Sinterprozess

Die Komplexität des realen Sinterprozesses wird in diesem Kapitel anhand einer Zusammenfassung seiner wichtigsten Parameter und deren qualitativen Einfluss aufgezeigt. In Tabelle 2.1 sind die für diese Arbeit wichtigen Prozess- und Materialparameter aufgeführt. Anschließend wird ein Überblick anhand ausgewählter Untersuchungen gegeben. Dabei werden nur oxidische, einphasige Materialien betrachtet, die einem Festphasensintern unterliegen und bei

denen eine möglichst isolierte Betrachtung der jeweiligen Parameter realisiert werden konnte.

Die Reduzierung der Grenzfläche als Triebkraft korreliert direkt mit der freien Oberfläche des Pulvers und dem Volumenanteil an Korngrenzen. Damit ergibt sich eine direkte Abhängigkeit der Triebkraft von der Partikel- und Korngröße des Grünkörpers und der Mikrostruktur. Wenn man diese Parameter isoliert betrachtet, führen kleinere Korngrößen, aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche, zu einem verbesserten Verdichtungsverhalten und höheren Enddichten.

**Übersicht wichtiger Prozess- und Materialparameter**

<b>Prozessparameter</b>	Korngröße $G_0$ Korngrößenverteilung $\sigma_G$ Gründichte $\rho_0$ Temperatur $T$ Heizrate $\dot{T}$ Atmosphäre $atm$
<b>Materialparameter</b>	Dotierung $[D]$

**Tabelle 2.1:** Übersicht ausgewählter Prozess- und Materialparameter des Sinterprozesses. Die Auswahl ist auf die Parameter eingeschränkt, denen im Rahmen dieser Arbeit ein Einfluss zugeschrieben wird.

Dieser Zusammenhang wurde ausführlich von Coble und Gupta an  $Al_2O_3$  [18], ZnO [27] und MgO [28] in isothermen Abbruchversuchen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Aus der Korrelation zwischen der Dichteentwicklung und der Korngröße wurde ein analytisches Sintermodell entwickelt, welches ausführlich in Kapitel 2.1.4 beschrieben wird. Auch in Heizratenexperimenten konnte ein starker Effekt der Korngröße auf die Verdichtungskinetik festgestellt werden. Isolierte Betrachtungen wurden von Zhou und Rahaman an  $CeO_2$  [29], mit Ausgangskorngrößen zwischen 10 nm bis 1  $\mu m$ , sowie von Young und Cutler an  $Al_2O_3$  [30], mit Korngrößen von 1-2  $\mu m$  und 5-8  $\mu m$ , vorgelegt. Beide Untersuchungen zeigen höhere Verdichtungsgeschwindigkeiten bei kleineren Korngrößen.

Vereinfacht lässt sich dies als antiproportionalem Zusammenhang zwischen der Verdichtungsgeschwindigkeit  $d\rho/dt$  und der Korngröße  $G$  darstellen [12-14, 31].

$$\frac{d\rho}{dt} \sim \frac{1}{G^n} \quad (2.3)$$

Der Exponent  $n$  ist dabei abhängig von dem dominierenden Mechanismus für den Materialtransport.

Nicht nur die mittlere Korngröße, sondern auch die Verteilungsbreite, beispielsweise resultierend aus der Pulveraufbereitung, hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf den Sinterprozess. Eine breitere Korngrößenverteilung erhöht zu Beginn des Prozesses die Verdichtungsgeschwindigkeit, durch den Anstieg der Gründichte und eine Häufung der Partikelkontakte [12]. Aufgrund des im Laufe des mittleren und Endstadium einsetzenden Kornwachstums passen sich die verschiedenen Verteilungsbreiten einander an und die Enddichte ist davon unbeeinflusst. Dies konnte experimentell von Yeh und Sacks an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [32] nachgewiesen werden. O'Hara und Cutler [33] ermittelten an Mischungen von zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern mit etwa einer Größenordnung Unterschied in der Partikelgrößen, dass schon ab einem Anteil von 50 % kleiner Partikel die Verdichtungsrate nur noch von der feinkörnigen Fraktion dominiert wird. Theoretische Analysen der Verdichtung von Coble [34] und Yan et al. [35] unterstützen diese Ergebnisse und stellen den Einfluss der Partikelgrößenverteilung im Anfangsstadium in den Vordergrund. Aus Monte Carlo Simulationen von kugelförmigen Partikeln mit variierender Verteilungsbreite leiten Björk et al. [36] dahingegen eine Verschlechterung der Sinterfähigkeit ab. Hier zeigt sich, dass die Enddichte und die Verdichtungsrate mit steigender Anzahl kleiner Partikel im System abnehmen, da Materialtransportmechanismen die nicht zur Verdichtung beitragen dominant werden. Neben dem Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Gründichte, besteht auch ein komplexer Zusammenhang der Sinterfähigkeit eines Grünkörpers mit dessen herstellungsbedingter Packungsdichte, der Partikelmorphologie sowie der Porenverteilung und -morphologie während des Sinterprozesses [12, 15]. So beobachtet Woolfrey in Heizratenexperimenten an  $\text{UO}_2$  [37] einen Anstieg der Verdichtungsrate mit steigender Gründichte.

In den isothermen Sinterversuchen von Coble an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [18] zeigen sich steigende Enddichten mit zunehmender Grünkörperdichte. In beiden Fällen wurden Korngröße und Sinterparameter konstant gehalten, wodurch eine isolierte Betrachtung der Grünkörperdichte als Parameter erfolgt.

Da die Diffusion nach Gleichung ( 2.2 ) ein temperaturgetriebener Prozess ist, führt eine steigende Temperatur zu einer schnelleren Verdichtung und höheren Enddichte. Aus den grundlegenden Untersuchungen zu isothermen [14, 27, 28, 38-42] und nicht-isothermen [30, 43, 44] Sinterversuchen wurden eine Vielzahl von analytischen Sintermodellen entwickelt, von denen einige in den folgenden Kapiteln betrachtet werden. Dabei ist allerdings nicht nur die absolute, isotherme Sintertemperatur relevant. Das gesamte Temperaturprofil muss betrachtet werden, speziell die Aufheizrate.

Auch die Sinteratmosphäre hat auf viele Materialien einen wichtigen Einfluss. Eine Änderung des Sauerstoffpartialdruckes, kann bei oxidischen Keramiken den Sinterverlauf durch eine Änderung der Defektchemie, der Änderung von Oxidationsstufen und der Gaslöslichkeit beeinflussen [7]. Der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Enddichte und eine Verbindung mit der Leerstellenkonzentration wurde von Yan an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [45] ermittelt. In Abhängigkeit von der Atmosphäre wird der Diffusionsprozess und damit der Materialtransport für die Verdichtung durch die sich einstellende Defektkonzentration erhöht oder eingeschränkt. Neben der Defektchemie ändert sich, in Abhängigkeit vom verwendeten Gasgemisch auch die relative Oberflächenenergie zwischen der Sinteratmosphäre und dem Material. Dies kann sich sowohl positiv als auch negativ auf die Triebkraft des Sinterprozess auswirken. Choi und Kang sowie Lee et al. [6, 46] konnten zeigen, dass eine Änderung der Grenzflächenenergie in  $\text{BaTiO}_3$  mit dem Sauerstoffpartialdruck korreliert und in Abhängigkeit von der Atmosphäre die Verdichtung und das Kornwachstum beeinflusst werden. Ergebnisse zu dem Einfluss von unterschiedlichen Gasatmosphären auf die Enddichte in isothermen Sinterexperimenten an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegen von Coble [19] und Peak et al. [47] vor.



Da hier nur der einphasige Prozess des Festphasensinterns betrachtet wird, spielt neben der Sinterfähigkeit des eingesetzten Pulvers, die Dotierung oder Substitution durch Fremdatome eine wichtige Rolle. Dabei werden eine oder mehrere Atomsorten des Materials in kleinen Mengen durch Fremdatome anderer Ladung, Größe oder chemischen Potentials ersetzt. Dadurch lässt sich, abhängig von der Dotierung, beispielsweise die Defektchemie und die Gitterverzerrung ändern, was die Sinterfähigkeit sowohl in positiver wie auch negativer Weise beeinflussen kann. So kommt es beispielsweise in  $\text{SrTiO}_3$ , bei isothermer Sinterung, durch eine Dotierung mit Niob zu einer Verringerung [48] und durch eine Magnesiumdotierung zu einer Erhöhung der Enddichte [49]. An Blei-Zirkonat-Titanat wurde von Hammer und Hoffmann [4] ein Sintermodell unter Einbezug der Leerstellenkonzentration an den Korngrenzen entwickelt, um die Veränderung der Verdichtungskinetik durch die Dotierung mit Lanthan zu erklären. In allen Fällen hat die Dotierung allerdings auch einen großen Einfluss auf die Korngrößenentwicklung, sodass keine klare Zuordnung zu der Defektchemie des Systems erfolgen kann.

Weitere Effekte einer Dotierung auf den Sinterprozess sind Segregationen an der Korngrenze, Änderungen der Grenzflächenenergien, Beeinflussungen der Diffusionskoeffizienten, sowie die bereits erwähnte Änderung des Kornwachstums. Die Beeinflussung der Mikrostrukturentwicklung ist für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{MgO}$  als Dotierung besonders ausführlich untersucht [18, 20, 50-53]. Dabei kommt es durch die Dotierung zu einer Unterdrückung des Kornwachstums, sowie höheren Verdichtungsraten und Enddichten. In  $\text{SrTiO}_3$  hingegen wird mit steigender Dotierung durch Eisen sowohl die Verdichtung, wie auch das Kornwachstum unterdrückt [54].

Auch eine geringe Abweichung von der Stöchiometrie kann ähnliche Auswirkungen auf die Gefügeentwicklung haben wie es bei einer Dotierung der Fall ist. Bäurer et al. [9] und Amaral et al. [55] konnten bei  $\text{SrTiO}_3$  eine Änderung des Kornwachstums und der Verdichtung, abhängig von dem  $\text{Sr}/\text{Ti}$ -Verhältnis nachweisen. Diese Beobachtung konnte direkt mit dem Einfluss der Konzentration von Strontiumleerstellen verknüpft werden. In beiden Fällen kommt es zu einer Verringerung der Verdichtungsrate und der Enddichte für Zusammensetzungen mit geringem Überschuss an Titan.

In allen Fällen ist es schwer die einzelnen Parameter des Sinterprozesses isoliert voneinander zu betrachten, da diese sowohl die Verdichtung, wie auch das Kornwachstum verändern, welche sich wiederum gegenseitig stark beeinflussen. Während Verdichtung und Kornwachstum nahezu immer parallel ablaufen, kann das Kornwachstum bei dichten Proben isoliert untersucht werden. Dies ist Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

### 2.1.3 Kornwachstum und Gefügeentwicklung während des Sinterprozesses

#### *Allgemeines zu Kornwachstum*

Unter Kornwachstum versteht man das Wachstum von Körnern und das Partikelwachstum im porösen Körper durch die bereits vorgestellten Diffusionsmechanismen. Triebkraft des Prozesses ist das Bestreben eines polykristallinen Körpers, seine innere Energie durch den Abbau von Grenzflächen zu minimieren. Nach Gleichung ( 2.1 ) haben die kleinsten Körner des Systems, durch ihre höhere Krümmung  $r$ , die höchste Triebkraft. Dadurch sind die großen Körner auf Kosten der kleinen Körner bestrebt zu wachsen.

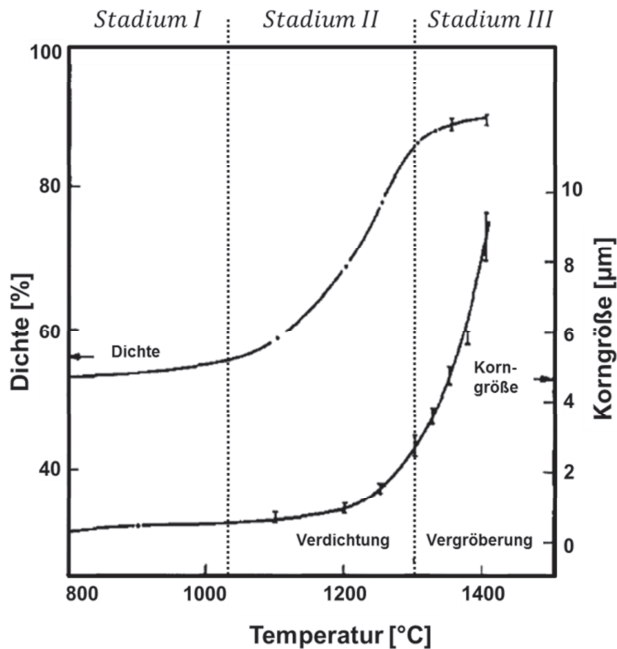
Dieser Prozess wurde von Burke und Turnbull [56] zu einem Kornwachstumsmodell für einen polykristallinen, dichten Körper, entwickelt. Dabei wird die Verringerung der Krümmung der Korngrenze als Triebkraft für den Wachstumsprozess angenommen.

$$G^m - G_0^m = k \cdot t \quad ( 2.4 )$$

Diese Gleichung beschreibt das zeitliche Wachstum der Korngröße  $G$ , ausgehend von der Anfangskorngröße  $G_0$ . Als Parameter beinhaltet die Gleichung den Wachstumsexponent  $m$ , welcher im ursprünglichen Modell zu zwei gesetzt wurde, sowie den Wachstumskoeffizient  $k = 2 \cdot \alpha \cdot \gamma_{SV} \cdot M$ . Der Wachstumskoeffizient beinhaltet hauptsächlich die Grenzflächenenergie  $\gamma_{SV}$  und die Mobilität  $M$  der Grenzfläche, die proportional zur Diffusion ist. Das hier beschriebene Kornwachstumsverhalten lässt sich nur für nahezu dichte Körper anwenden. Der spezielle Fall der Vergrößerung des Gefüges in porösen Materialien wird im Folgenden behandelt.

Abhängig von Material, Gefüge sowie den Sinterbedingungen kann der Exponent  $m$  auch Werte zwischen zwei und vier annehmen, wie experimentell Untersuchungen zeigen [18, 27, 28, 57]. Abweichungen vom parabolischen Wachstumsgesetz können durch der Triebkraft entgegenwirkenden Kräfte auftreten. Beispiele dafür sind Segregationen von Fremdatomen an den Korngrenzen oder eine erhöhte Porosität [12, 13]. Für poröse Sinterkörper zeigt in der Regel das Wachstumsgesetz mit einem Exponenten von  $m = 3$  die beste Übereinstimmung mit den Messdaten (Tabelle 2.2).

In Abbildung 2.4 ist ein typisches Verhalten des Kornwachstums während des Verdichtungsprozesses nach Yan [7] für  $\text{TiO}_2$  abgebildet. Es wird deutlich, dass schon im Verdichtungsstadium erhebliches Kornwachstum auftreten kann. Zudem kommt es, sobald sich die Verdichtungsgeschwindigkeit verringert zu einer starken Beschleunigung des Kornwachstums.



**Abbildung 2.4:** Darstellung der Gefügeentwicklung (rel. Dichte und Korngröße) von  $\text{TiO}_2$ , über der Temperatur eines nicht-isothermen Sinterprozesses nach Yan [7].

Neben der Wachstumsgeschwindigkeit lässt sich das Kornwachstumsverhalten auch sehr gut über den Wachstumsexponenten charakterisieren. Die Abweichung von der ursprünglichen Gleichung mit  $m = 2$  in einer dichten Mikrostruktur, wird besonders deutlich bei Kornwachstumsexponenten während des Sinterns (Tabelle 2.2).

Messmethodik und Material für Kornwachstumsmessung	Exponent	Quelle
Temperaturabhängige Messung an <u>dichtem</u> <b>W</b>	$m = 2,5 - 4,5$	Kothari [58]
Messung aus isothermen Sinterversuchen an <u>porösem</u> :		
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$m = 2,6 - 3,2$	Coble [18]
<b>ZnO</b>	$m = 3 - 4$	Gupta [27]
<b>MgO</b>	$m = 2$	Gupta [28]
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	$m = 2 - 3$	Yan [45]

**Tabelle 2.2:** Kornwachstumsexponenten an porösen und dichten oxidischen Materialien

*Zusammenhang zwischen Kornwachstum und Dichte*

Das Kornwachstum zeigt eine starke Korrelation mit der Dichte des Materials. Diesen Zusammenhang hat German [59] als Übersicht zur mikrostrukturellen Entwicklung zusammengefasst. Dabei wird zum einen ein linearer Zusammenhang vorgeschlagen, der vor allem im Schrumpfungsstadium des Sinterns gilt und sich beispielsweise aus Abbildung 2.4 ableiten lässt.

$$G = C_L \cdot \rho + G_{\rho=0} \tag{2.5}$$

Sowohl die Steigung  $C_L$  der linearen Gleichung, wie auch die extrapolierte „Startkorngröße  $G_{\rho=0}$ “ bei verschwindender Dichte, lassen sich nur experimentell bestimmen und nicht analytisch erfassen. Dieser lineare Zusammenhang ist also empirischer Natur, wurde aber an einer Vielzahl an Systemen für nicht-isothermes und isothermes Sintern in verschiedenen Temperaturbereichen nachgewiesen. So zeigte Samant [60] dies für Silberpulver, Gupta [61] findet sehr ähnliche Zusammenhänge für Sinterexperimente an Cu, ZnO, BeO und

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Auch in neueren Untersuchungen von Kim [62] sowie Mazaheri et al. [63] an nanokristallinem, heißgepresstem  $\text{TiO}_2$  lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Dichte und Korngröße ermitteln. Die lineare Gleichung verliert aber ihre Gültigkeit, sobald die Dichte des Grünkörpers Werte zwischen 85-90 % relativer Dichte erreicht (Abbildung 2.4).

Eine genauere Gleichung zur Beschreibung des Zusammenhangs von Dichte und Korngröße liefert eine inverse Wurzelfunktion [59] mit der Ausgangskorngröße  $G_0$  und einer Konstanten  $C_W \sim 0,6$ .

$$G = G_0 \cdot \frac{C_W}{\rho^{0,5}} \quad (2.6)$$

Auch Gleichung (2.6) basiert auf experimentellen Ergebnissen und deckt im Gegensatz zu Gleichung (2.5) den Bereich bis zur vollständigen Verdichtung ab (entspricht *Bereich III* in Abbildung 2.4). Auch für diese Gleichung gibt es eine Vielzahl an experimentellen Daten, beispielsweise für kommerzielles  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [64]; auch die Daten von Gupta [61] zeigen vergleichbare Verläufe ab 85 % relativer Dichte.

### *Einflüsse auf das Kornwachstum*

Neben der Porosität zeigen auch die Dotierung und die Sinteratmosphäre einen Einfluss auf das Kornwachstumsverhalten. Da es sich sowohl beim eigentlichen Sinterprozess wie auch beim Kornwachstum um einen diffusionsgetriebenen Materialtransport handelt, sind die Einflüsse vergleichbar mit denen auf das Sinterverhalten.

Beispielsweise berichtet Coble [18] über den Einfluss einer MgO-Dotierung zur Unterdrückung von abnormalem Kornwachstum und damit auch zur besseren Verdichtung. Neben MgO gilt auch CaO in geringen Mengen als Dotierung zur Kontrolle der Mikrostruktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20, 47, 51, 53]. Eine Vielzahl an Untersuchungen [9, 48, 49, 54, 65-67] zeigen den Einfluss von Dotierungen und der Stöchiometrie auf die Mikrostruktur von  $\text{SrTiO}_3$ , und berichten von defektchemisch induzierten Effekten auf die Gefügeentwicklung. Yan gibt in einem Übersichtartikel den Einfluss von Dotierungen und der Atmosphäre auf die Mikro-

strukturentwicklung von Elektrokeramiken [7] wieder. Dabei werden Dotierungen zusammengefasst, die auf das Kornwachstum in  $\text{BaTiO}_3$  hemmend wirken, was durch die Gitterverzerrung durch die Dotierungsatome erklärt wird. Der Einfluss der Atmosphäre kann bei Oxidkeramiken auf den Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes und dessen Zusammenhang mit der Defektchemie zurückgeführt werden. Gupta und Coble [27] korrelieren den Materialtransport in ZnO mit dem Partialdruck, auch Yan [45] findet einen direkten Zusammenhang der Korngrenzmobilität mit den Sauerstoffpartialdruck in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Laut Chung et al. [65] korreliert die Kornmorphologie und die Korngrenzstruktur mit der Defektchemie des Materials, beeinflusst durch Dotierung und den Sauerstoffpartialdruck. Dieser Zusammenhang konnte in Studien von Rheinheimer [68] bestätigt werden. In beiden Fällen wird zudem das Kornwachstum in reduzierender Atmosphäre beschleunigt.

### 2.1.4 Analytische Erfassung des Verdichtungsprozesses

Erste Ansätze zur Erfassung einer Gefügeänderung wurden von Herring [31] als Skalierungsgesetze formuliert. Dabei werden geometrisch gleiche Strukturen, zum Beispiel Kugelpackungen, betrachtet, die sich um einen Skalierungsfaktor  $\lambda$  in ihren Abmaßen  $A_i$  (Länge, Radius, Fläche usw.) unterscheiden.

$$\lambda = \frac{\text{Abmaß } A_2}{\text{Abmaß } A_1} \quad \text{mit } A_1 < A_2 \quad (2.7)$$

Das Skalierungsgesetz beschreibt dabei die Zeit  $\Delta t$  die benötigt wird, um die Geometrieänderung in Abhängigkeit des jeweiligen Abmaßes durchzuführen.

$$\Delta t_2 = \lambda^n \cdot \Delta t_1 \quad (2.8)$$

Herring leitet folgende Exponenten zur Identifikation des jeweils dominierenden Materialtransportes ab:

- $n = 1$  für den Fall des viskosen Fließens
- $n = 2$  für den Fall der Verdampfung und Kondensation
- $n = 3$  für den Fall einer Volumendiffusion
- $n = 4$  für den Fall der Diffusion entlang von Grenzflächen

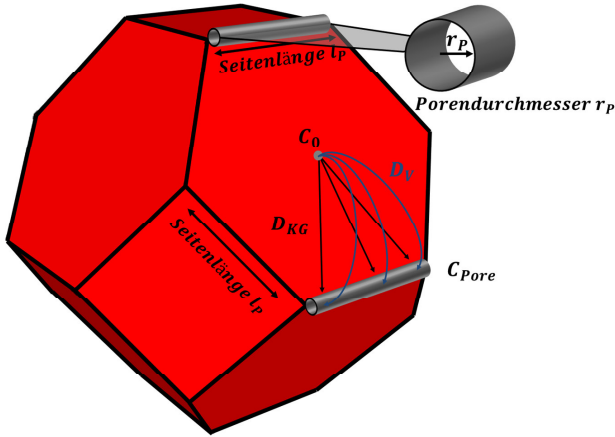
Die Herleitung erfolgt nach Gleichung ( 2.1 ) unter der Voraussetzung, dass nur die Krümmung, aufgrund des Unterschiedes in den Abmaßen, als Triebkraft vorhanden ist. Es werden keine material- und prozessspezifischen Einflüsse, wie eine Temperaturänderung, die Diffusion oder eine Änderung der Grenzflächenenergie berücksichtigt. In den nachfolgend beschriebenen, geometrisch abgeleiteten Sintermodell, wurde versucht möglichst viele dieser Parameter einzubeziehen. So lassen sich aus den idealisierten Geometrien für die Mikrostruktur während des Sinterprozesses, analytische Gleichungen für die einzelnen Sinterstadien ableiten. Grundlegende Arbeiten für das Anfangsstadium wurden unter anderem von Frenkel [17], Kuczynski [69], Kingery und Berg [26], Coble [70] und Johnson [40] gelegt und basieren größtenteils auf dem Zweiteilchenmodell. Hier soll allerdings nur auf das mittlere Sinterstadium und die zur Verdichtung beitragenden Transportmechanismen der Volumen- und Korngrenzdiffusion eingegangen werden.

Das von Coble entwickelte Modell für das mittlere Sinterstadium stellt bis heute die am häufigsten verwendeten Gleichungen zur Analyse des Schrumpfungsverhalten von Sinterkörper bereit [14]. Die Herleitung erfolgt anhand eines idealisierten Gefüges aus Körnern in Form eines Tetrakaidekaeders, mit zylindrischen Porenkanälen entlang der Kanten (Abbildung 2.5).

Die Porosität  $P$  und damit die Dichte  $\rho$  des idealisierten Gefüges, ergibt sich aus dem Volumenverhältnis der beiden Geometrien.

$$P = (1 - \rho) = \frac{V_P}{V_K} = \frac{\frac{1}{3} \cdot (36 \cdot \pi \cdot l_p \cdot r_p^2)}{8 \cdot \sqrt{2} \cdot l_p^3} \approx 1,06 \cdot \pi \cdot \frac{r_p^2}{l_p^2} \quad (2.9)$$

Die Kantenlänge des Körpers entspricht dabei der Länge einer zylindrischen Pore  $l_p$ , mit dem Durchmesser  $r_p$ . Aus diesen Abmaßen lässt sich das Kornvolumen  $V_K$  und Porenvolumen  $V_P$  entlang der 36 Kanten berechnen. Weil die Poren an einer Tripellinie zwischen drei Körnern liegen, werden die Poren nur jeweils zu einem Drittel berücksichtigt.



**Abbildung 2.5:** Geometrische, idealisierte Darstellung eines Kornes und der zylindrischen Poren, sowie der Diffusionspfade, die im mittleren Stadium zur Verdichtung beitragen nach Coble [14].

Eine Änderung der Dichte wird als Volumenänderung der Poren angenommen. Dabei wird der Materialtransport durch den Konzentrationsunterschied  $\Delta C$  zwischen der ebenen Mitte der Polyederflächen (Leerstellensinke  $C_0$ ) und der gekrümmten Oberfläche der zylindrischen Poren (Leerstellenquelle  $C_{Pore}$ ) bestimmt [69].

$$\Delta C = C_{Pore} - C_0 = \frac{C_0 \cdot \gamma_{SV} \cdot a_0^3}{k_B \cdot T} \cdot \left( \frac{1}{r_p} \right) \quad (2.10)$$

Die Herleitung von Gleichung (2.10) erfolgt nach der Kelvin-Thomson-Gleichung für den Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen [12, 71] mit der Oberflächenenergie zwischen dem Feststoff und dem Umgebungsgas  $\gamma_{SV}$ , sowie der Gitterkonstante des Materials  $a_0$ .

Der zeitlichen Volumenänderung der Poren wird der normierte Materialfluss des Polyeders  $J_{Polyeder}$  gleichgesetzt, wobei für die komplette Herleitung des Materialflusses auf die Originalliteratur verwiesen wird [12-14]

$$\frac{dV_P}{dt} = J_{Polyeder} = 112 \cdot \pi \cdot D_{V,Leer.} \cdot \Delta C \cdot r_p \quad (2.11)$$



Die zeitliche Änderung des Porenvolumens  $V_p$  ergibt sich demnach aus der Porengeometrie, der Diffusionskonstanten der Leerstellen  $D_{V,Leer.}$  und dem Unterschied in der Leerstellenkonzentration zwischen Pore und Korngrenze  $\Delta C$ .

Ersetzt man in der Gleichung für den Materialfluss das Porenvolumen  $V_p$  durch Gleichung ( 2.9 ) und die Differenz der Leerstellenkonzentration  $\Delta C$  durch Gleichung ( 2.10 ), lässt sich Gleichung ( 2.11 ) wie folgt integrieren.

$$\left. \frac{36}{3} \pi r^2 l_p \right]_{r_p}^{r_{Ende=0}} = \frac{112 \cdot \pi \cdot D_{V,Leer.} \cdot C_0 \cdot \gamma_{SV} \cdot a_0^3}{k_B \cdot T} \Bigg]_t^{t_{Ende}} \quad (2.12)$$

Die Integrationsgrenzen sind dabei die Radien der zylindrischen Poren zu Beginn und Ende des Schwindungsstadiums, und die dazugehörigen Zeiten. Dies entspricht dem mittleren Sinterstadium in dem das schlauchförmige Netzwerk offener Poren auftritt, beziehungsweise dem Endstadium, in dem die Poren abgeschlossen vorliegen, also die offene Porosität verschwindet.

Durch Umstellen der Gleichung und Einsetzen des Zusammenhanges der Leerstellendiffusion mit der Atomdiffusion  $D_V = D_{V,Leer.} \cdot C_0$  [12, 14, 25], lässt sich die zeitliche Abhängigkeit des Porenradius berechnen:

$$-r_p^2 = \frac{112 \cdot D_V \cdot \gamma_{SV} \cdot a_0^3}{12 \cdot k_B \cdot T \cdot l_p} \cdot (t_{Ende} - t) \quad (2.13)$$

Durch die Erweiterung mit der Kantenlänge des Polyeders wird die Gleichung mit der relativen Dichte verknüpft (Gleichung ( 2.9 )). Die Kantenlänge kann außerdem nach Coble [38] durch die gemessene, mittlere Korngröße ermittelt werden  $l_p \triangleq 0,0463 \cdot G_{mess}$ . Daraus folgt die Gleichung für die Dichtezunahme in einem Zeitraum  $\Delta t$

$$(1 - \rho) = \frac{1,06 \cdot \pi \cdot r_p^2}{l_p^2} = - \frac{1,06 \cdot 112 \cdot \pi \cdot D_V \cdot \gamma_{SV} \cdot a_0^3}{12 \cdot k_B \cdot T \cdot 0,0463 \cdot G_{mess}^3} \cdot \Delta t \quad (2.14)$$

Die zeitliche Ableitung dieser Gleichung ergibt die endgültige, analytische Gleichung zur Bestimmung der Verdichtungsrate beziehungsweise eine Gleichung zur Ermittlung von Diffusionskonstanten aus Sinterversuchen [38].

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \frac{720 \cdot D_V \cdot \gamma_{SV} \cdot a_0^3}{k_B \cdot T \cdot G_{mess}^3} \quad (2.15)$$

Die Herleitung der analytischen Gleichung für Sinterprozesse, die durch Korngrenzdiffusion dominiert werden, erfolgt analog zu dem bisherigen Ablauf. Der Unterschied liegt in der verwendeten Gleichung für den Materialfluss, da für diesen nur die Dicke der Korngrenze  $\delta_{KG}$  zur Verfügung steht:

$$\frac{dV_P}{dt} = J_{Polyeder,KG} = 4 \cdot \pi \cdot D_{KG,Leer.} \cdot \delta_{KG} \cdot \Delta C \cdot r_P \quad (2.16)$$

Nach Durchführen der bereits dargestellten mathematischen Operationen ergibt sich die Verdichtungsrate im Falle der Korngrenzdiffusion:

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \frac{119 \cdot \delta_{KG} \cdot D_{KG} \cdot \gamma_{SV} \cdot a_0^3}{(1 - \rho)^{\frac{1}{2}} \cdot k_B \cdot T \cdot G_{mess}^4} \quad (2.17)$$

Mit den Exponenten der Korngröße als geometrisches Maß des Gefüges ergeben sich die bereits von Herring [31] vorhergesagten Werten von  $n = 3$  für Volumendiffusion (Gleichung (2.15)) und  $n = 4$  für Grenzflächendiffusion (Gleichung (2.17)).

In erster Linie wurden diese Gleichungen ohne die Berücksichtigung von Kornwachstumseffekten ( $G \neq f(t)$ ) abgeleitet, was die Integration stark vereinfacht. Da in den meisten Fällen das Kornwachstum bereits im Schrumpfungsstadium nicht mehr vernachlässigt werden kann, schlägt Coble [18] die Integration unter Einbeziehung eines kubischen Kornwachstumsgesetzes vor. Ein kubisches Wachstumsgesetz ( $m = 3$ ) beschreibt nach Tabelle 2.2 das Kornwachstum in porösen Strukturen des mittleren Sinterstadiums am besten. Durch Einsetzen von Gleichung (2.4) mit  $m = 3$  in die Gleichung für Volumendiffusion (Gleichung (2.15)) erhält man:

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \frac{720 \cdot D_V \cdot \gamma_{SV} \cdot a_0^3}{k_B \cdot T \cdot (k \cdot t + G_0^3)} \quad (2.18)$$

Eine Integration dieser Gleichung ergibt eine logarithmisch von der Zeit abhängige Zunahme der Dichte, was sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt [18, 27, 28].

Den theoretischen Überlegungen von Coble folgend sind in der Zwischenzeit eine Vielzahl von geometrisch abgeleiteten, analytischen [42, 44, 72] oder numerischen [73-75] Lösungen der Sinterproblematik entstanden. Neben der getrennten Betrachtung der einzelnen Diffusionsmechanismen, schlägt Johnson eine einheitliche Betrachtung der Volumen- und Korngrenzdifffusion vor [40, 41]. Diese Modellbetrachtung wurde von Hansen et al. [39] zu einem einheitlichen Sintermodell für alle Sinterstadien ausgeweitet. Für den Schwindungsprozess im mittleren Sinterstadium wird der Materialfluss wie folgt ausgedrückt:

$$J = -\frac{8 \cdot \gamma_{SV} \cdot H}{k_B \cdot T \cdot x} \cdot (A_V \cdot D_V + A_{KG} \cdot D_{KG}) \quad (2.19)$$

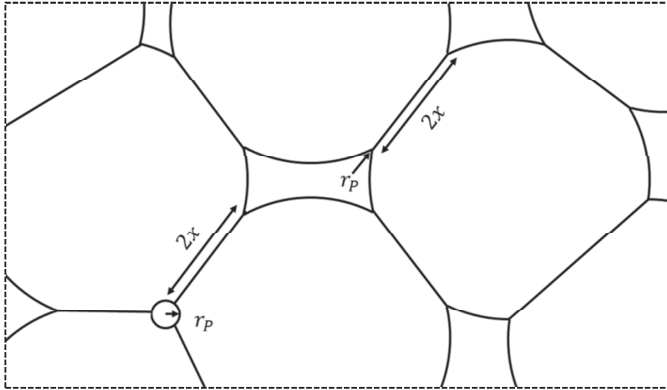
Als Grundlage dienen die in Abbildung 2.6 dargestellten Geometrien direkt am Korn-Poren-Kontakt. Dabei ist  $H = f(r_p)$  eine treibende Kraft aufgrund der Krümmung. Der Durchmesser der Korngrenze  $x$  entspricht der Diffusionslänge des Systems, unter der Voraussetzung einer konstanten Geometrie. Die Parameter  $A_V$  und  $A_{KG}$  stehen für die jeweiligen Flächen die für den Volumen- oder Korngrenzdifffusionsprozess bereit stehen.

In einem realen Gefüge unterliegen diese Größen einer statistischen Verteilung. Somit werden die Parameter durch messbare, mittlere Effektivwerte ersetzt.

$$\frac{\bar{x}}{\bar{H}L_V} \cdot \frac{dV}{Vdt} = -\frac{8 \cdot \gamma_{SV} \cdot a_0^3}{k_B \cdot T} \cdot (D_V \cdot \frac{S_V}{L_V} + b_{KG} \cdot D_{KG}) \quad (2.20)$$

Die Effektivwerte  $\bar{x}$ ,  $\bar{H}$ ,  $L_V$  und  $S_V$  können anhand einer quantitativen Gefügeanalyse nach [41] bestimmt werden.

Vorteile dieser Methode sind zum einen die Berücksichtigung beider Materialtransportmechanismen und die Möglichkeit, Abweichungen von einer idealisierten Mikrostruktur zu berücksichtigen, indem nur die für die Verdichtung „aktiven“ Bereiche analysiert werden.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der relevanten Gefügeparameter des kombinierten Sintermodells für alle drei Stadien nach Johnson [41]. Betrachtet werden nur Porenradien die für den Sinterprozess aktiv sind.

### 2.1.5 Aktivierungsenergie des Sinterprozesses

Bei den beschriebenen Teilprozessen des Sinterns handelt es sich um diffusionsgetriebene Prozesse. Entsprechend Gleichung ( 2.2 ) haben all diese Abläufe eine Aktivierungsenergie  $E_i$ , die zur Charakterisierung des Prozesses herangezogen werden kann. Neben der direkten Messung der Diffusionskonstanten über Tracerexperimente und simulative Methoden haben sich Methoden bewährt, die die Aktivierungsenergien direkt aus Sinterversuchen ableiten.

#### *Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Sinterversuchen*

Grundlage der Auswertung ist in der Regel eine der hier vorgestellten, analytisch abgeleiteten Gleichungen für die Verdichtung. Es wird zwischen isothermen und nicht-isothermen Methoden unterschieden. Bei der isothermen Methode erhält man die Aktivierungsenergie direkt durch eine Arrheniusauftragung des genutzten Sintermodells (zum Beispiel Gleichung ( 2.15 ) oder Gleichung ( 2.20 )) bei verschiedenen Temperaturen. Voraussetzung dafür ist die Gleichheit des Gefüges bei den ausgewählten Sintertemperaturen. Dies wird in der Regel durch die Auswahl von Messpunkten bei gleicher Dichte realisiert, unter der Annahme, dass die Mikrostruktur bei gleicher Dichte selbstständig

ist. Falls kein Kornwachstum auftritt, erhält man direkt die Aktivierungsenergie der Diffusion, die zur Verdichtung führt.

Die nicht-isotherme Methode (Constant-Heating-Rate, CHR) wurde erstmals von Young und Cutler [30] an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entwickelt. Die Anwendbarkeit konnte in weiteren Untersuchungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Mischkeramiken [76, 77] oder  $\text{SrTiO}_3$  [55] gezeigt werden.

Für die Analyse kommen analytische Sintermodelle zum Einsatz und die konstante Temperatur wird durch eine zeitabhängige Temperatur mit der Heizrate als Parameter ersetzt ( $T(t) = \dot{T} \cdot t = dT/dt \cdot t$ ).

$$\frac{d\rho}{dt} = C \cdot \frac{e^{\left(\frac{-E_i}{k_B \cdot T}\right)}}{T(t)} \cdot \frac{f(\rho)}{G^n} \quad (2.21)$$

Bei Gleichung (2.21) handelt es sich um eine Verallgemeinerung von Gleichung (2.15) die um eine rein von der Dichte abhängige Funktion  $f(\rho)$  erweitert wurde. Durch Logarithmieren und Erweiterung mit  $\dot{T}$  ergibt sich

$$\ln\left(T \cdot \dot{T} \cdot \frac{d\rho}{dT}\right) = -\frac{E_i}{k_B \cdot T} - n \cdot \ln(G) + \ln(f(\rho)) + \ln(C) \quad (2.22)$$

Mit der entwickelten Gleichung lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_i$  des Sintervorganges aus der Arrheniusauftragung bestimmen. In dieser Darstellung wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie für den Sinterprozess nur zu ermitteln ist, wenn die Korngröße konstant bleibt. Falls Kornwachstum auftritt, entspricht die Aktivierungsenergie einer Summe aus Verdichtung und Kornwachstum. Der Exponent  $n$  bietet zudem die Möglichkeit den dominierenden Diffusionsmechanismus zu identifizieren [30, 55], mit  $n = 2$  für Volumen- und  $n = 3$  für Korngrenzdiffusion. Auch bei der nicht-isothermen Versuchsführung wird die Auswertung bei konstanter Dichte durchgeführt, sodass die von  $f(\rho)$  nicht von der Zeit und der Temperatur abhängt.

Eine weitere Möglichkeit die Aktivierungsenergie zu bestimmen, bietet der von Su und Johnson [43] publizierte Ansatz der Master-Sintering-Curve (MSC) für isotherme wie nicht-isotherme Versuche. Die Anwendbarkeit konnte unter anderem an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [43, 78, 79],  $\text{TiO}_2$  [80] und  $\text{BaTiO}_3$  [81] nachgewiesen werden. Dabei bildet das von Hansen et al. entwickelte Sintermodell (Gleichung

(2.20)) die Grundlage. Die Sintergleichung wird in dichteabhängige ( $\Phi(\rho)$ ) und temperaturabhängige beziehungsweise zeitabhängige Anteile  $\Theta(t, T(t))$  des Prozesses getrennt.

$$\int_0^t \frac{1}{T} \cdot e^{\left(-\frac{E_i}{k_B \cdot T}\right)} dt = \Theta(t, T(t)) = \Phi(\rho) = \frac{k_B}{\gamma_{SV} \cdot a_0^3 \cdot D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{G(\rho)^m}{3\rho \cdot f(\rho)} d\rho \quad (2.23)$$

Die Anwendung ist ausführlich in den angegebenen Quellen und in Kapitel 3 beschrieben und erfordert eine iterative Anpassung der Aktivierungsenergie  $E_i$  zur Bestimmung der Werte von  $\Theta(t, T(t))$ . Die Aktivierungsenergie ergibt sich bei der geringste Abweichung zwischen den Messdaten und den berechneten Kurven der Temperatur-Zeit-Funktion.

## 2.2 Modellsystem SrTiO<sub>3</sub>

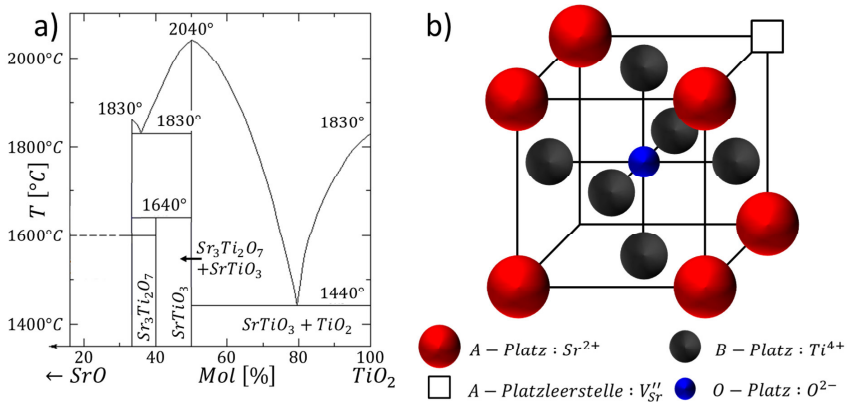
Das Materialsystem SrTiO<sub>3</sub> dient in vielerlei Hinsicht als Modellwerkstoff. Dabei repräsentiert SrTiO<sub>3</sub> zum einen die Materialklasse der Perowskite (BaTiO<sub>3</sub>, PZT, KNN), aber auch die physikalischen Eigenschaften von Elektrokeramiken, lassen sich stellvertretend für viele andere Materialsysteme untersuchen. Dabei werden seit langem die defektchemischen Eigenschaften und die Mikrostruktur von SrTiO<sub>3</sub> analysiert. Arbeiten der Forschungsgruppe um Härdtl [82-86], auf dem Gebiet der Defektchemie, der Arbeitsgruppe von Waser [87-93], im Bereich der elektrischen Bulk- und Korngrenzeigenschaften, sowie Veröffentlichungen von De Souza et al. [1, 94-97] zur Untersuchung der Sauerstoffleitung, zeigen die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten als Modellsystem. Weiterhin wurden Diffusionsvorgänge, wie Kornwachstum [5, 10, 65, 66, 68, 98, 99] oder Segregation [54, 100-102] in einer Vielzahl von Arbeiten stellvertretend für viele Perowskite untersucht. Praktische Anwendung findet SrTiO<sub>3</sub> vor allem als Sauerstoffsensor, Varistor oder als Photoelektrode [1].

### *Atomare Struktur von SrTiO<sub>3</sub>*

Strontiumtitanat kristallisiert unterhalb von 2040 °C in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ , was einer kubischen Elementarzelle mit  $Sr^{2+}$  auf den Ecken und einem  $Ti^{4+}$ -Ion im Zentrum der Elementarzelle entspricht. Die Sauerstoffionen  $O^{2-}$  besetzen die Seitenflächen der Elementarzelle (siehe Abbildung 2.7 b). Im

Vergleich zu einigen anderen Perowskiten zeigt SrTiO<sub>3</sub> erst bei sehr niedrigen Temperaturen ( $T = -168\text{ °C}$ ) eine tetragonale Verzerrung des Gitters [103], was einen weiteren Vorteil für ein Modellsystem darstellt. Die Gitterkonstante bei Raumtemperatur beträgt  $a_0 = 3,905\text{ Å}$  [104], die theoretische Dichte beträgt  $\rho = 5,13\text{ g/cm}^3$ .

Eine Substitution durch Fremdatome kann sowohl auf dem A-Platz wie auch auf dem B-Platz der Elementarzelle (Abbildung 2.7) durchgeführt werden. Wird ein höherwertiges Atom eingesetzt, spricht man von einer Donatordotierung, beispielsweise  $Nb^{5+}$  auf dem  $Ti^{4+}$ -Platz. Das Einsetzen von niederwertigeren Atomen, z.B.  $Fe^{3+}$  auf dem  $Ti^{4+}$ -Platz, wird als Akzeptordotierung bezeichnet.



**Abbildung 2.7:** a) Phasendiagramm SrO-TiO<sub>2</sub> mit Stabilitätsbereich für die Ruddlesden-Popper-Phase. b) Perowskitische ABO<sub>3</sub>-Elementarzelle mit A-Platzleerstelle für SrTiO<sub>3</sub>.

Das Verhältnis von Strontium zu Titan ist im Phasendiagramm (Abbildung 2.7 a) auf eine absolute Stöchiometrie von 1:1 festgelegt. Es existiert allerdings ein Stabilitätsbereich von  $\text{Sr}/\text{Ti} = 0,997 - 1,003$  in dem keine Fremdphasen nachweisbar sind [9, 67, 105]. In den Bereichen kleiner 0,997 konnte Bäurer et al. [9] die Bildung von TiO<sub>2</sub> nachweisen und in Bereichen größer 1,002 kommt es zu der Bildung von SrO [105]. Das überschüssige Titan liegt hierbei oftmals als isolierte Zweitphase vor und beeinflusst die Mikrostrukturbildung [9, 66, 67]. Überschüssiges SrO tritt nicht als isolierte Fremdphase auf, sondern als

Stapelfehler in der Struktur, welche als Ruddlesden-Popper-Phase bezeichnet wird [106]. Die Phase zieht zwar nach Balachandran und Eror [105] keine Änderung der Defektchemie nach sich, doch auch hier konnten Einflüsse auf die Mikrostruktur nachgewiesen werden [9, 98].

### 2.2.1 Aktivierungsenergie aus Diffusions- und Tracerdaten in SrTiO<sub>3</sub>

Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften als Sauerstoffleiter gibt es eine Vielzahl an Untersuchungen zur oxidischen Diffusion und Leitfähigkeit an SrTiO<sub>3</sub>. Paladino et al. [107] bestimmt durch <sup>18</sup>O-Tracer-Diffusion die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich  $800\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$  zu  $E_{Do} = 0,67\text{-}1,27\text{ eV}$  an undotierten Einkristallen. Eine Variation des Sauerstoffpartialdruckes zeigt keinen Einfluss, allerdings wird ein Zusammenhang mit der Versetzungsdichte des Materials vermutet. Diese Messwerte konnten mit der gleichen Methode von Yamaji [108] bestätigt werden. Hier wird von Aktivierungsenergien von  $E_{Do} = 0,99\text{-}1,06\text{ eV}$  für Einkristalle und  $E_{Do} = 0,69\text{-}2,69\text{ eV}$  für polykristalline Proben im Temperaturbereich  $1000\text{ °C} \leq T \leq 1300\text{ °C}$  berichtet. Der Wertebereich ergibt sich aus der Erhöhung der Aktivierungsenergie bei zunehmender Dotierung mit Gadolinium (Einkristall) und Dysprosium (Polykristall). Eine weitere Möglichkeit die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion zu bestimmen, bieten Leitfähigkeitsmessungen bei hoher Temperatur. Walters und Grace [109] ermitteln mit dieser Methode an Einkristallen  $E_{Do} = 1,5\text{ eV}$  bei  $900\text{ °C} \leq T \leq 1300\text{ °C}$  und Chan et al. [110] an Polykristallen Werte zwischen  $E_{Do} = 0,7 - 1,2\text{ eV}$  bei  $800\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$ . Beide Ergebnisse zeigen keine Änderung durch die Variation des Sauerstoffpartialdruckes, aber Chan et al. beschreiben eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Stöchiometrie ( $Sr/Ti$ ). Die Werte der Sauerstoffdiffusion konnten in Simulationen von Akhtar et al. [111] mit  $E_{Do} = 0,75\text{ eV}$  bestätigt werden.

Die Bestimmung der Kationendiffusion ist erst bei wesentlich höheren Temperaturen möglich und erfolgt entweder durch Tracermethoden oder die Analyse der Mikrostruktur, beispielsweise nach Gleichung (2.4) oder Gleichung (2.21)-(2.22).



So messen Rhodes und Kingery [112] eine Aktivierungsenergie von  $E_{D_{Sr}/D_{Ti}} = 6,1 \text{ eV}$  für die Diffusion entlang von Versetzungen von  $^{90}\text{Sr}$ - bzw.  $^{44}\text{Ti}$ -Traceratomen bei  $T = 1875 \text{ }^\circ\text{C}$ , sowohl für einkristallines wie auch polykristallines Material. Auch hier wird von einer starken Abhängigkeit der Diffusion von der Versetzungsdichte berichtet. Eine umfassende Untersuchung der Diffusion von Titan- ( $^{49}\text{Ti}$ ,  $^{50}\text{Ti}$ ) und Strontium- ( $^{86}\text{Sr}$ ) Traceratomen in SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen führten Gömann et al. [113, 114] durch. Im Temperaturbereich zwischen  $1300 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt die Aktivierungsenergie  $E_{D_{Ti}} = 3,33 \text{ eV}$  für die Titandiffusion und  $E_{D_{Sr}} = 3,86\text{-}4,03 \text{ eV}$  für die Strontiumdiffusion. Mithilfe von Vergleichen verschiedener La-Dotierungen und einer theoretischen Abschätzung der Defektchemie kann die Diffusion der Ti-Atome als Leerstellendiffusion über Strontiumleerstellen  $V''_{Sr}$  nachgewiesen werden [113]. Diese Ergebnisse werden durch die Aktivierungsenergien für die Sr-Diffusion  $E_{D_{Sr}} = 2,52 \text{ eV}$  und die Ti-Diffusion  $E_{D_{Ti}} = 11,59 \text{ eV}$  aus den Simulationen von Akhtar et al. [111] gestützt. Die von Gömann et al. ermittelten Werte für die Titandiffusion, die nahe der simulierten und experimentellen Aktivierungsenergie  $E_{D_{Sr}}$  liegen, zeigen nicht die hohe Aktivierungsenergie einer Titanselbstdiffusion über Titanleerstellen.

Die aus Sinterstudien von Amaral et al. [55] ermittelten Aktivierungsenergien, für Heizraten zwischen  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  und  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , zeigen bei verschiedener Stöchiometrie  $Sr/Ti = 0,997\text{-}1,002$  Werte zwischen  $E_{D_{Sr}} = 5,60\text{-}6,99 \text{ eV}$ . Auch diese Werte weisen auf einen dominierenden Materialtransport über Strontiumleerstellen und eine Abhängigkeit der Diffusion von der Stöchiometrie hin. Die etwas höheren Werte im Vergleich zur Tracerdiffusion, sind vermutlich auf die Verwendung der theoretischen Sintergleichung, ohne Berücksichtigung des auftretenden Kornwachstums zurückzuführen. Im Gegensatz dazu konnte Bährer [66] aus Kornwachstumsexperimenten an dichten SrTiO<sub>3</sub>-Proben mit Stöchiometrien zwischen  $Sr/Ti = 0,996\text{-}1,005$  sehr hohe Werte der Aktivierungsenergie von  $E_{D_{Sr}} = 9\text{-}15 \text{ eV}$  im Temperaturbereich  $1200 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1460 \text{ }^\circ\text{C}$  ableiten. Diese Werte liegen eher im Bereich der theoretischen Aktivierungsenergie einer Ti-Diffusion.

Im Falle einer Leerstellendiffusion besteht zwischen der Atomdiffusion  $D^A$  einer Spezies  $A$  und der Diffusion  $D^{V_A}$  der Leerstellen  $V_A$  folgender Zusammenhang [12, 25]

$$D^A = \frac{[V_A]}{[A_A]} D^{V_A} \quad (2.24)$$

In der Literatur lassen sich zur Leerstellendiffusion im System  $\text{SrTiO}_3$  nur zwei Werte finden. Meyer et al. [93, 115] bestimmt über die Verknüpfung eines defektchemischen Berechnungsmodells mit  $^{18}\text{O}$ -Tracermessungen die Leerstellendiffusion von Strontium zu

$$D_{V_{\text{Sr}}} = 10^{-3} e^{\left(\frac{-3,5eV}{k_B \cdot T}\right)} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (2.25)$$

im Temperaturbereich  $1050^\circ\text{C} \leq T \leq 1300^\circ\text{C}$ .

Aus der Messung des Wachstums einer Oxidationsschicht an der Korngrenzen im Mischsystem  $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$  mittels Impedanzspektroskopie, ermitteln Poignant und Juda [116] die Leerstellendiffusion von Strontium als:

$$D_{V_{\text{Sr}}} = 5 \cdot 10^{-5} e^{\left(\frac{-2,8eV}{k_B \cdot T}\right)} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (2.26)$$

Dabei wurde die Temperatur zwischen  $1030^\circ\text{C} \leq T \leq 1169^\circ\text{C}$  variiert.

## 2.2.2 Hochtemperaturdefektchemie im ungestörten Korn

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für die defektchemischen Berechnungen im System  $\text{SrTiO}_3$  bei hohen Temperaturen diskutiert werden. Zur Darstellung der jeweiligen Defektkonzentrationen wird die Kröger-Vink Notation [117] verwendet. Große Buchstaben stehen dabei für die jeweilige Atomsorte z.B.  $\text{Sr}$  oder Leerstellen  $V$ . Tiefgestellte Indices geben die Gitterposition an, hochgestellte Indices die Ladung des Defektes. Die Schreibweise in eckigen Klammern zeigt an, dass von der Konzentration der jeweiligen Defekte, meist in  $[1/\text{cm}^3]$ , gesprochen wird.

Aus den jeweils ablaufenden Defektreaktionen



werden defektchemischen Gleichungen mithilfe des Massewirkungsgesetzes abgeleitet.

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K(T) = K_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{Reakt}}}{k_B T}} \quad (2.28)$$

Dabei stehen  $a, b, c, d$  für die Anteile der Edukte ( $A, B$ ) und der Produkte ( $C, D$ ) an der Reaktion,  $K(T)$  ist die temperaturabhängige Bildungskonstante der Reaktion. Diese lässt sich in einen temperaturunabhängigen Anteil  $K_0$  und einen exponentiellen Anteil zerlegen. Der Exponentialterm enthält dabei im einfachsten Falle eine Aktivierungs- bzw. Bildungsenergie, im Falle einer Reaktion, die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{\text{Reakt}}$ . Falls die Edukte ( $A, B$ ) im Vergleich zu den Produkten ( $C, D$ ) eine konstant große Menge annehmen, wird deren Anteil vernachlässigt.

Da in der vorliegenden Arbeit die Verknüpfung der Defektchemie mit dem Sintervorgang behandelt wird, ist die Betrachtung von Hochtemperaturprozessen ( $1100 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) notwendig. Für die Defektchemie in diesem Temperaturbereich ergeben sich einige Vereinfachungen. So können zum einen komplexe Defektverbindungen (z.B.  $V_{\text{O}}^{\ddot{}} - V_{\text{Ti}}^{\text{'''}}$  -  $V_{\text{O}}^{\ddot{}}$ ) vernachlässigt werden, da diese mit steigender Temperatur instabil werden [118]. Zudem können bei hohen Temperaturen die auftretenden Defekte  $[V_{\text{Sr}}^{\text{''}}]$ ,  $[V_{\text{Ti}}^{\text{'''}}]$  und  $[V_{\text{O}}^{\ddot{}}]$  als voll ionisiert angesehen werden, da die niederwertigeren Ionisationsstufen erst bei tieferen Temperaturen ( $< 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und extremen Sauerstoffpartialdrücken relevant werden [82]. Ebenso liegen Dotierungen in einwertiger, ionisierter Form vor, beispielsweise Eisen als Akzeptor mit  $[Fe_{\text{Ti}}^{\text{'}}] = [A']$  oder Donatoren als  $[D']$ . Dies konnte für eisendotiertes SrTiO<sub>3</sub> durch Untersuchungen mittels TEM [54] und EPR [119] nachgewiesen werden. In einer sehr dicht mit Atomen besetzten Elementarzelle wie dem kubischen Perowskit, sind Zwischengitterdefekte nach Frenkel energetisch höchst unwahrscheinlich, da es kaum unbesetzte Gitterlücken für die Atome gibt. Grundlage dieses Unterkapitels bilden die Arbeiten von Moos und Härdtl [82, 84], in der die Gleichgewichtskonstanten zu den nachfolgenden Defektreaktionen bestimmt wurden.

Die grundlegenden Gleichungen zu der Defektchemie in  $ABO_3$ -Systemen werden zudem ausführlich in den entsprechenden Fachliteratur behandelt [25, 118, 120].

Mit steigender Temperatur wird der Sauerstoff mobil genug, um seine Gitterplätze zu verlassen. Daraus folgend, kann sich ein Gleichgewicht zwischen der Sauerstoffkonzentration im Gitter des Materials und dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre einstellen.



Bei den betrachteten Temperaturen  $>600^\circ\text{C}$  liegen die entstehenden Sauerstoffleerstellen zweifach ionisiert vor und es entstehen zwei freie Elektronen. Die resultierende Massenwirkungsgleichung (MWG) ergibt sich zu

$$[V_O^{\cdot\cdot}] \cdot n^2 \cdot \sqrt{P_{O_2}} = K_{0,Red} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_{Red}}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.30)$$

Der exponentielle Anteil beinhaltet in diesem Falle die Reduktionsenthalpie  $\Delta H_{Red}$  und einen konstanten Vorfaktor  $K_{0,Red}$ .

Die Bildung eines Elektronen-Loch-Paares kann über das Generations-Rekombinations-Gleichgewicht beschrieben werden. Das Elektron ( $e'$ ) verlässt seinen Platz im Valenzband und geht in das Leitungsband über, dabei hinterlässt das Elektron ein Defektelektron oder Loch ( $h'$ ).



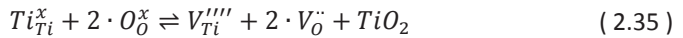
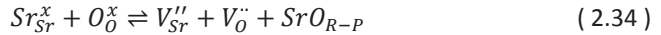
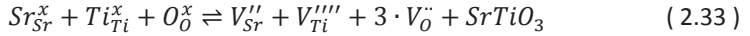
Damit lässt sich die zugehörige MWG wie folgt beschreiben

$$n \cdot p = K_{0,i}(T) \cdot e^{\left(\frac{E_g(T)}{k_B \cdot T}\right)} = N_V(T) \cdot N_L(T) \cdot e^{\left(\frac{E_g(T=0K) - \beta_g \cdot T}{k_B \cdot T}\right)} \quad (2.32)$$

Der Vorfaktor  $K_{0,i}(T)$  ist temperaturabhängig und beschreibt die effektive Zustandsdichte im Valenz- ( $N_V$ ) bzw. Leitungsband ( $N_L$ ) [82]. Für die „Aktivierungsenergie“ dieser Reaktion, die der Bandlücke  $E_g(T)$  zwischen Valenz- und Leitungsband entspricht, lässt sich eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur mit der Steigung  $\beta_g$  finden.

Die dritte und letzte Reaktionsgleichung beschreibt den Zusammenhang der Bildung von Leerstellen im Kationen- und Anionengitter. Die Bildungsreaktion

kann im Allgemeinen nach Frenkel und Schottky erfolgen. Wie bereits erklärt, wird die Bildung von Frenkel-Defekten im Perowskitsystem nicht favorisiert, was durch Simulationen an BaTiO<sub>3</sub> [121] und SrTiO<sub>3</sub> [111] belegt werden kann. Für die Schottky-Reaktion kommen die vollständige Reaktion ( 2.33 ) und die Schottky-Teilreaktionen ( 2.34 ) und ( 2.35 ) in Frage.



Energetisch wird im Modellsystem SrTiO<sub>3</sub> die Bildungsreaktion nach Gleichung ( 2.34 ) mit der Kompensation durch Ruddlesden-Popper-Phasen ( $SrO_{R-P}$ ) bevorzugt. Dies konnte sowohl experimentell [84] wie auch simulativ [111] nachgewiesen werden. Die zugehörige MWG ist in Gleichung ( 2.36 ) dargestellt.

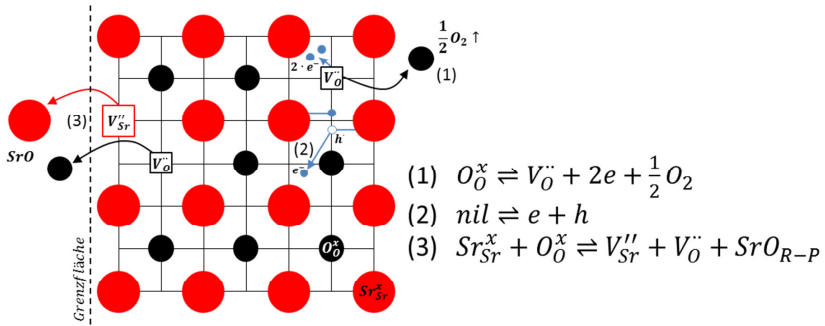
Die Schottkykonstante  $K_S$  ist temperaturunabhängig,  $E_S$  ist die Bildungsenergie der Schottky-Teilreaktion. Verschiedene experimentelle und simulative Ergebnisse zu den einzelnen Konstanten und Vorfaktoren sind in der Literatur beschrieben. In dieser Arbeit wird allerdings nur auf die Arbeit von Moos und Härdtl [82, 84] eingegangen, da hier innerhalb einer Untersuchungsreihe alle Konstanten ermittelt und diskutiert wurden. In Tabelle 2.3 werden die gemessenen Konstanten und die zur Ermittlung verwendeten experimentellen Methoden angegeben. Alternative Quellen für die jeweilige Bildungsenthalpie sind vergleichend aufgeführt. Alle auftretenden Defektreaktionen sind zudem schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt und mit den Reaktionsgleichungen zusammengefasst.

$$[V_{Sr}''] \cdot [V_O^{\cdot\cdot}] = K_S \cdot e^{\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right)} \quad (2.36)$$

Die defektchemischen Gleichungen lassen sich über die Elektroneutralitätsbedingung (ENB) verknüpfen, um mithilfe der experimentellen Daten aus Tabelle 2.3 ein vollständiges Berechnungsmodell zu erstellen.

Parameter	Messmethodik
$K_{0,Red} = 5 \cdot 10^{71} \left[ \frac{\sqrt{\text{bar}}}{\text{cm}^9} \right]$ $\Delta H_{Red} = 6,1 \text{ [eV]}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Berechnung aus Leitfähigkeitsdaten an undotierten Ein- und Polykristallen</li> <li>• Variation des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur</li> <li>• Vergleichswerte                         <ul style="list-style-type: none"> <li>○ <math>\Delta H_{Red} = 5,0 \text{ [eV]}</math> [122]</li> </ul> </li> </ul>
$N_V(T) = 4,1 \cdot 10^{16} \cdot T^{1,5} \left[ \frac{K^{1,5}}{\text{cm}^3} \right]$ $N_L(T) = 3,5 \cdot 10^{16} \cdot T^{1,5} \left[ \frac{K^{1,5}}{\text{cm}^3} \right]$ $E_g(T = 0K) = 3,17 \text{ [eV]}$ $\beta_g = 5,66 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{eV}}{K} \right]$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>N_L(T)</math> bestimmt aus Thermokraftmessungen [123]</li> <li>• <math>N_V(T)</math> bestimmt aus Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen [124]</li> <li>• Messung der Bandlücke aus dem intrinsischen Minimum der elektrischen Leitfähigkeit</li> <li>• Temperaturabhängige Messungen an Ein- und Polykristallen</li> <li>• Vergleichswerte                         <ul style="list-style-type: none"> <li>○ <math>E_g(T = 0K) = 3,3 \text{ [eV]}</math> [125]</li> <li>○ <math>\beta_g = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ [eV/K]}</math> [125]</li> </ul> </li> </ul>
$K_S = 3 \cdot 10^{44} \left[ \frac{1}{\text{cm}^6} \right]$ $E_S = 2,5 \text{ [eV]}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Berechnung aus Leitfähigkeitsdaten an polykristallinem SrTiO<sub>3</sub> bei hohem Sauerstoffpartialdruck</li> <li>• Variation der Temperatur und Dotierung (Lanthan).</li> <li>• Vergleichswerte                         <ul style="list-style-type: none"> <li>○ <math>E_S = 1,53 \text{ [eV]}</math> [111]</li> </ul> </li> </ul>

**Tabelle 2.3:** Zusammenfassung der Reaktionskonstanten und deren Messmethodik nach Moos und Hårdtl [82, 84], sowie Vergleichswerte aus der Literatur.



**Abbildung 2.8:** Vereinfachte Darstellung der defektchemischen Reaktionen im Gitter von SrTiO<sub>3</sub>.

Die ENB hat dabei für einen nach außen neutralen Kristall die Bedingung  $\rho = 0$ . Dies bedeutet, dass sich positive wie negative Gitterdefekte ausgleichen müssen:

$$\rho = e_0 \cdot (n + 2 \cdot [V_{Sr}'' ] + [A'] - p - 2 \cdot [V_O'] - [D']) = 0 \quad (2.37)$$

Dabei ist  $\rho$  die Ladungsträgerdichte und  $e_0$  die Elementarladung. Die Umsetzung des Berechnungsmodells für die Kristalldefektchemie wird in Kapitel 4 genauer beschrieben. Das folgende Teilkapitel behandelt den Fall  $\rho \neq 0$ , durch ein Korngrenzpotential, sowie das dazugehörige Raumladungskonzept in SrTiO<sub>3</sub>.

### 2.2.3 Defektchemie an Korngrenzen und Raumladungskonzept

Das in Kapitel 2.2.2 vorgestellte Berechnungsmodell gilt für den ungestörten Kristall, auch wenn Parameter teilweise an Bulkkeramiken ermittelt wurden. Unregelmäßigkeiten im Kristall wie zum Beispiel Korngrenzen und deren Effekte, werden allerdings nicht berücksichtigt. Wenn man Mikrostrukturuntersuchungen oder elektrische Messungen durchführt, zeigen diese allerdings ein anderes Bild.

Der gestörte Bereich einer Korngrenze kann grob in drei Typen eingeteilt werden [126]:

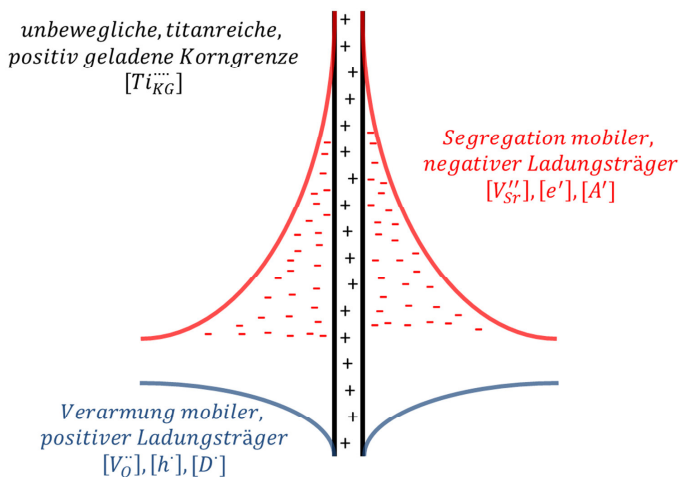
- *Typ I* ist gekennzeichnet durch einen gestörten Bereich mit einer Ausdehnung von wenigen Atomlagen. In diesem Bereich werden Verunreinigungen und Dotierungen adsorbiert. Es kann zu Abweichungen von der regulären Stöchiometrie kommen.
- *Typ II* weist eine eigenständige Phase zwischen zwei Körnern auf, die strukturell und chemisch stark von dem Hauptmaterial abweicht. Dies resultiert beispielsweise aus eingebrachten Sinteradditiven oder großen Mengen an Verunreinigungen. Die Ausdehnung dieser Zweitphase beträgt mehrere Nanometer und liegt oftmals amorph vor.
- Bei *Typ III* handelt es sich um einen strukturellen Korngrentypus nach *I* oder *II*, dem ein ausgeprägter Segregationsbereich bis in das Korninnere angehängt ist.

Für  $\text{SrTiO}_3$  kann der strukturell gestörte Bereich anhand von TEM-Messungen auf eine Ausdehnung von wenigen Nanometer eingegrenzt werden ( $\sim 1,2\text{nm}$  [5],  $\sim 0,7\text{nm}$  [127],  $< 2\text{nm}$  [54, 66, 128]). Elektrische Messungen und gemessene Segregationsprofile zeigen hier jedoch Einflussbreiten von 10-100 nm, beidseitig des strukturell gestörten Bereiches [89, 100, 129, 130]. Bei  $\text{SrTiO}_3$  kann also in den meisten Fällen von Korngrenzen des *Typ III* ohne größere Mengen an Zweitphase ausgegangen werden. Diese Erkenntnisse führen zur Entwicklung des Raumladungskonzeptes an Grenzflächen im ungestörten Kristall. In diesem Kapitel wird das Konzept von Korngrenzen mit einer sich anschließenden Raumladungszone, sowie deren Einfluss auf die Defektchemie eines ionischen Materials aufgezeigt. Konkrete Beispiele werden dabei am Modellsystem  $\text{SrTiO}_3$  gegeben, da auch auf diesem Themengebiet eine Vielzahl an grundlegenden Untersuchungen stellvertretend für Titanate durchgeführt wurden.



### Raumladungskonzept in ionischen Festkörpern

Defekte wie die aus der Schottky-Reaktion können in einem ionischen Material nur in Kombination mit Grenzflächen, also an Oberflächen, Korngrenzen oder Versetzungen entstehen (Abbildung 2.8). Dieser „freie“ Platz im Material ist notwendig, um als Senke die Schottky-Atompaare aufzunehmen. Bei jeder Schottky-Reaktion kann die Bildungsenergie aufgeteilt werden in die Bildung der Anionen- und die der Kationenleerstellen, die sich je nach Materialsystem unterscheiden. Im Gleichgewicht bilden sich nahe der Grenzflächen die Leerstellen mit der kleinsten Bildungsenergie am häufigsten aus, dadurch ergibt sich ein Ungleichgewicht. Es entsteht ein Potential an der Grenzfläche, das durch eine angrenzende Raumladungszone mit gegenteilig geladenen Defekten ausgeglichen wird. Damit erscheint der Kristall nach außen hin wieder neutral [25, 118]. Im Falle von SrTiO<sub>3</sub> wird die in Abbildung 2.9 dargestellte Verteilung der Defekte als Modell aus TEM-Messungen abgeleitet [100]. In SrTiO<sub>3</sub> sind die Korngrenzen in allen bekannten Fällen positiv geladen [54, 66, 100, 130], was durch die Messung von titanreichen Lagen in der Korngrenze begründet werden kann.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der Defektverteilung innerhalb der Raumladungszone an einer titanreichen Korngrenze nach Chiang und Takagi [100].

Den Zusammenhang zwischen dem Korngrenzpotential und den vorhandenen Defekten schafft die Poisson-Gleichung [25, 100, 101] für das elektrische Feld im eindimensionalen Raum.

$$\frac{\delta\Phi(x)^2}{\delta^2x} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (2.38)$$

Diese verknüpft den Potentialverlauf  $\Phi(x)$  mit der Ladungsträgerdichte  $\rho(x)$  und der Permittivität  $\varepsilon$ . Die Lösung der Differentialgleichung 2. Ordnung wird in Kapitel 4 näher beschrieben. Der Einfluss dieses Potentials auf die planare Defektverteilung [91, 92, 120] ergibt:

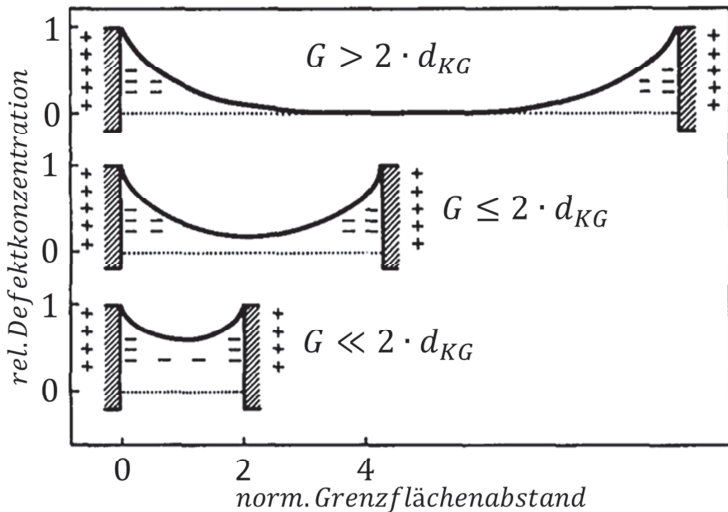
$$\frac{c_i(x)}{c_{i,Bulk}} = e^{\left(\frac{-z_i e_0 \Phi(x)}{k_B T}\right)} \quad (2.39)$$

Für ein positives Potential an der Korngrenze kommt es somit zu der in Abbildung 2.9 dargestellten Verteilung der positiven und negativen, mobilen Defekte. Durch die temperaturabhängige Defektmobilität, wird bei der Berechnung dieser Defektverteilungen zwischen einer Lösung mit Mott-Schottky- und Guy-Chapman-Approximation unterschieden. Für SrTiO<sub>3</sub> bei Temperaturen größer 1000 °C wird die analytische Lösung nach Guy-Chapman vorgeschlagen, da die extrinsische und intrinsische Dotierung als hinreichend beweglich angenommen werden kann [131]. In dieser Arbeit erfolgt allerdings eine numerische Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung (Kapitel 4). Deshalb wird nur auf die Grundannahme der Approximation zurückgegriffen, die besagt, dass alle relevanten Ladungsträger zur Kompensation des Potentials beitragen können.

### *Einfluss der defektchemischen Parameter auf die Raumladungszonen*

Das Potential  $\Phi(x)$  folgt dem Verlauf einer Poissonverteilung mit der Korngrenze als Mittelpunkt. Charakteristische Größen zur Bewertung der Raumladungszone sind dabei die Potentialhöhe  $\Phi(x = 0) = \Phi_0$  und die Breite des Profils  $\lambda$  beziehungsweise der „Korngrenze“  $d_{KG}$ . Die physikalischen Größen des gestörten Korngrenzbereichs wurden bereits angegeben. Im Folgenden soll vor allem auf die Abhängigkeit des Raumladungs- und Segregationsprofils von der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und der Dotierung eingegangen werden.

Umfassende Untersuchungen der Potentialbreite über Impedanzspektroskopie führten Vollmann und Waser [89] an Nb-Dotiertem SrTiO<sub>3</sub> durch. Die Breite der Raumladungszone zeigt keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Mit steigender Temperatur zwischen ca. 100-700 °C verringert sich die Breite etwa um Faktor Zwei. Auch mit steigender Dotierung von 0,1 At.-% bis 1 At.-% tritt etwa eine Verringerung um den Faktor Zwei auf. Insgesamt berichten Vollmann und Waser [89] von Breiten im Bereich 30-200 nm. Die Profilhöhe wurde von De Souza et al. [95] an SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen mit <sup>18</sup>O-Tracerexperimenten untersucht. Dabei wurde allerdings das Oberflächenpotential und nicht das Korngrenzpotential untersucht. Auch bei der Potentialhöhe wird keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck gemessen. Im Temperaturbereich 675 °C < T < 850 °C nimmt die Potentialhöhe  $\Phi_0$  minimal ab. Der Absolutwert wird mit  $\Phi_0 = 0,4 - 0,5 V$  angegeben. Auch impedanzspektroskopische Ergebnisse von De Souza [97] bestätigen diese Werte von  $\Phi_0 = 0,51 - 0,58 V$ .



**Abbildung 2.10:** Einfluss einer Raumladungszone auf die Defektkonzentration zwischen zwei Korngrenzen mit unterschiedlichen Abständen, beziehungsweise Korngröße nach Maier [132].

Die Segregationsmessungen von Chiang und Takagi [100] an abgeschrecktem  $\text{SrTiO}_3$  mittels TEM zeigen für die meisten verwendeten Dotierungen ( $Al'_{Ti}, Fe'_{Ti}, Y'_{Ti}, Ni''_{Ti}$ ) eine Überhöhung um einen Faktor 5-15 je nach Wertigkeit der Dotierung. Die Höhe des Segregationsprofils lässt sich aus Gleichung (2.39) zu etwa  $\Phi_0 = 0,3 V$  berechnen. Die gemessene Breite des Segregationsprofils beträgt ca. 20-40 nm. Ähnliche Werte wurden durch Messungen von Wilcox et al. [130] und Kraschewski [54] mit  $\Phi_0 = 0,5 - 0,7 V$  angegeben.

Der Größeneffekt des Materials (Korngröße, Filmdicke usw.) auf das Verhalten der Raumladungszone ist schematisch in Abbildung 2.10 nach Maier [132] dargestellt. Falls die Korngröße  $G$  kleiner ist als die Gesamtbreite der Raumladungszone  $2 \cdot d_{KG}$ , liegt das gesamte Korn in deren Einflussbereich. Dies bedeutet, dass die Defektkonzentration im Korn weit über dem „Normalniveau“ liegt. Diese theoretischen Überlegungen konnten an nanoskaligem  $\text{SrTiO}_3$  anhand von Leitfähigkeitsmessungen und Simulationen, zumindest in erster Näherung, bestätigt werden [131, 133, 134].

### *Einfluss von Raumladungen auf die Mikrostrukturentwicklung*

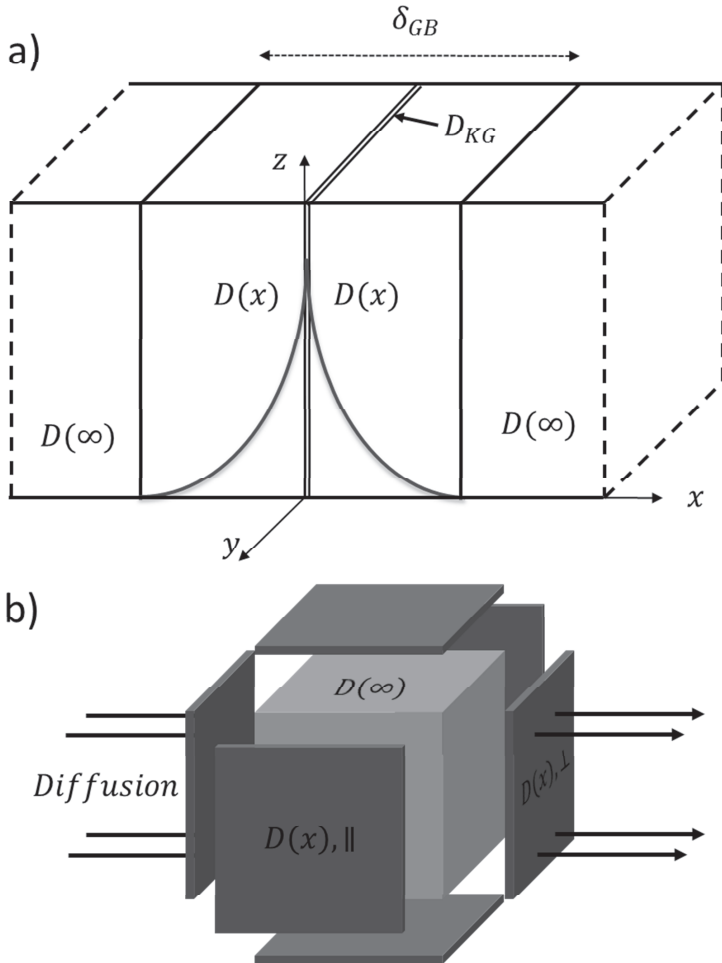
Der Einfluss der Raumladungszone auf die Mikrostrukturentwicklung und den Materialtransport ist nur bedingt untersucht, da eine klare Trennung der Einflussparameter schwer durchführbar ist. Speziell der Ladungstransport bei elektrischen und ionischen Leitfähigkeitseffekten ist so weit untersucht und modellhaft beschrieben, dass diese Modelle als Grundlage für die Untersuchung der Diffusion dienen können. Am Modellsystem  $\text{SrTiO}_3$  besteht an der positiv geladenen Korngrenzen für den elektronischen Ladungstransport über die Grenzfläche eine Potentialbarriere. Entlang der Korngrenzen kann es allerdings durch eine Überhöhung der elektronischen Ladungsträgerkonzentration [ $e'$ ] zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit kommen [135, 136]. Auch die Sauerstoffleitfähigkeit wird durch die Verarmung von Sauerstofflückenstellen nahe der Korngrenze beeinflusst. So berichtet Gou et al. [137] von einer stark verringerten ionischen Leitfähigkeit im Vergleich zum Korninneren. Dieses Verhalten kann durch ein Brick-Wall-Modell (siehe Abbildung 2.11 b) beschrieben werden. Dabei werden für das Korninnere und die Korngrenze unterschiedliche Werte für die Leitfähigkeit oder die Diffusion angenommen. Ab-

hängig von der Korngröße kann es durch den Einfluss der Raumladungszone sogar zu einem Wechsel der Leitfähigkeitsmechanismen kommen. So ist es möglich, die Verschiebung des elektronischen Leitfähigkeitsminimums über dem Sauerstoffpartialdruck, bei nanoskaligen Körnern experimentell und modellhaft über die Raumladungszone zu erklären [131, 133].

Bei dem Einfluss auf die Mikrostrukturentwicklung muss ein Hauptaugenmerk auf die Diffusion in der Raumladungszone gelegt werden. Ein schematisches Konzept (siehe Abbildung 2.11 a) schlagen Yan et al. [138] vor. Hierbei wird in die Diffusion im Korngrenzkern  $D_{KG}$ , der sich anschließenden Raumladungszone  $D(x)$  und dem Korninneren  $D(x = \infty) = D_V$  unterschieden. Wird ein einfacher Zusammenhang zwischen der Diffusion und der Defektkonzentration nach Gleichung ( 2.24 ) angenommen, hat der Einfluss der Raumladungszone auf die Defektkonzentration einen direkten Einfluss auf die Diffusion der jeweiligen Spezies nahe der Korngrenze. Nach Abbildung 2.9 wird der Transport von Strontiumatomen gegenüber dem Korninneren erhöht und der Transport von Sauerstoff entlang der Korngrenze unterdrückt. Diese Annahme entspricht zumindest für die Anionendiffusion den bereits beschriebenen Beobachtungen aus experimentellen Leitfähigkeitsmessungen. Zu der Kationendiffusion in Raumladungszonen gibt es nur sehr wenige experimentelle Untersuchungen, beispielsweise von Yan et al. [138] an Kaliumchlorid. Eine theoretische Berechnung der Erhöhung von Diffusionsraten in der Raumladungszone stellen Chung et al. [139] vor. Beide Autoren berichten von einer Überhöhung der Diffusionskoeffizienten. Da sowohl Kornwachstum wie auch die Verdichtung maßgeblich von der Diffusion abhängen, müssen diese beiden Mechanismen hinsichtlich des Einflusses von Raumladungszonen betrachtet werden. Für den Zusammenhang von Verdichtung und Raumladungszonen gibt es keine explizite Literatur. Einige Untersuchungen beschäftigen sich allerdings mit dem Einfluss auf das Kriechverhalten von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken [140, 141], welches dem Sintern sehr ähnlich ist. Hier wird auf den positiven Effekt, also einer Verbesserung der Kriechbeständigkeit, durch den Beitrag der Sauerstoffverarmung in korngrenzennahen Bereichen verwiesen. Auch das Kornwachstum kann durch die Raumladungszone beeinflusst werden. Dazu zählen Segregationseffekte, Veränderungen der Oberflächenenergie sowie Barrieren für die Diffusion über die Korn-

grenze. Die wichtigsten Effekte wurden bereits in Kapitel 2.1.2 für den Sinterprozess und in Kapitel 2.1.3 für das Kornwachstum beschrieben, wenn auch nicht in konkretem Zusammenhang mit der Raumladungszone. Analog zu einem Brick-Wall-Modell kann somit in Effekte senkrecht zur Raumladungszone und parallel dazu unterschieden werden (Abbildung 2.11 b). Kornwachstumseffekte entstehen dabei senkrecht zur Raumladungszone. Die Verdichtungsmechanismen, als Materialtransport aus der Korngrenze zu den Poren, verlaufen parallel zur Korngrenze. Eine systematische Untersuchung dieses Aspekts existiert in dieser Form nicht. Die Raumladungszone kann, in Zusammenhang mit der sich ergebenden Defektchemie des Systems, die Geschwindigkeit für Kornwachstum und Verdichtung jeweils erhöhen, verringern oder in beiden Fällen keinen Einfluss haben.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen entsprechende Zusammenhänge am Modellsystem  $\text{SrTiO}_3$  untersucht und evaluiert werden. Dazu werden defektchemische Rechnungen und Simulationen der Raumladungszone mit einem Sintermodell verknüpft. Die damit vorhersagbaren Effekte auf die mikrostrukturelle Entwicklung werden experimentell untersucht.



**Abbildung 2.11:** a) Schema des Zusammenhanges zwischen Diffusion und Raumladungszone an einer Korngrenze nach Yan et al. [138]. b) Brick-Wall-Modell für die Diffusion in einem einzelnen Korn.





## 3. Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel werden die angewandten Methoden zur Materialsynthese, Probenherstellung und –charakterisierung beschrieben. Dabei liegt ein Hauptaugenmerk auf der Analyse des Sinterprozesses mittels Dilatometrie sowie der anschließenden Auswertung der Ergebnisse der analytischen Sintergleichung.

### 3.1 Herstellung und Charakterisierung der Ausgangspulver

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung der untersuchten Materialien dienten  $\text{SrCO}_3$  (>99,9 % Reinheit, Sigma Aldrich, Batches: #MKBF9318V, #MKBH9324V),  $\text{TiO}_2$  (>99,9 % Reinheit, Sigma Aldrich, Batches: #MKBD7537V, #BCBF4537V) sowie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (>99 % Reinheit, Merck, Batch: A741624506) als Dotierstoff. Des Weiteren kam ein kommerziell zugekauftes  $\text{SrTiO}_3$ -Pulver (>99 % Reinheit, Sigma Aldrich, Batch: #MKBC9123V) mit einer Partikelgröße <5  $\mu\text{m}$  zum Einsatz. Die Materialsynthese erfolgt nach einer etablierten Mischoxidroute. Die Rohstoffe werden dazu in den gewünschten Stöchiometrien und Dotierungen auf 150 g Gesamtmasse eingewogen und anschließend für vier Stunden in einem Polyamidbecher (Füllvolumen ca. 700  $\text{mm}^3$ ) mit 1200 g  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln (2 mm, YSZ, Tosoh Corporation) und Isopropanol bei 1000 U/min attritiert. Die Suspension wird durch ein grobes und ein feines Sieb (Maschenweiten 63  $\mu\text{m}$  und 160  $\mu\text{m}$ , Fa. Retsch) von den Kugeln und eventuellem Polymerabrieb getrennt und anschließend in einem Rotationsverdampfer bei 55 °C getrocknet. Zur abschließenden Trocknung kommen die Kolben mit dem Pulver nochmals für mindestens zwölf Stunde bei 60 °C in einen Vakuumtrockenschrank. Die getrockneten Pulver werden durch ein weiteres grobes Sieb (Maschenweiten 160  $\mu\text{m}$ , Fa. Retsch) gerüttelt, um sie von Trocknungsagglomeraten zu befreien und schließlich bei 975 °C für sechs Stunden an Luft zu kalzinieren (Kammerofen HT04/17, Fa. Naber). Im Anschluss erfolgt ein 16 stündiger Mahlprozess, um die entstandenen Agglomerate aufzubrechen. In einer Planetenkugelmühle

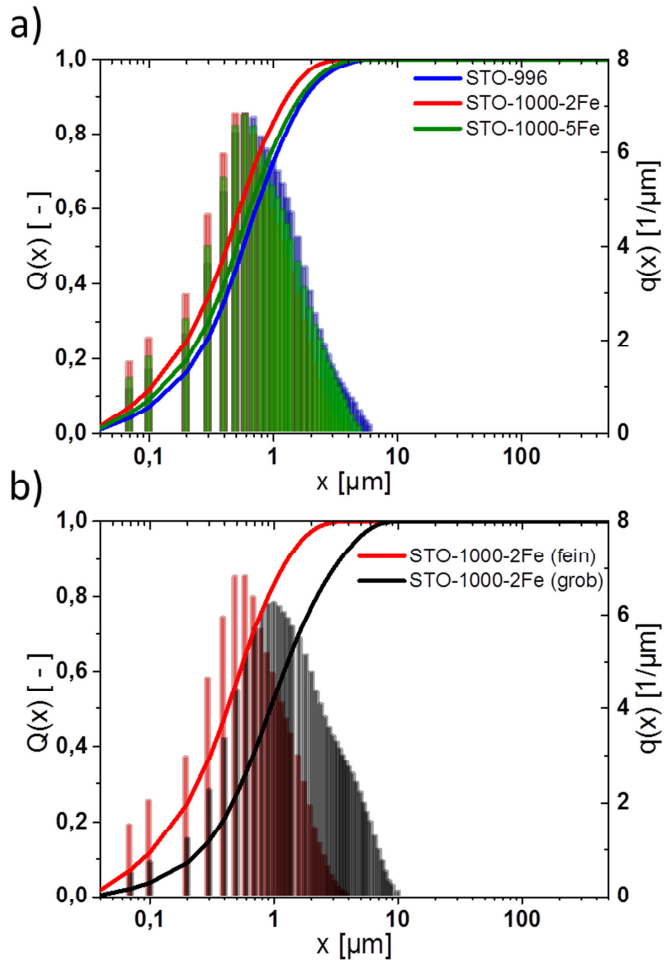
werden 40 g-80 g Pulver mit 200 g ZrO<sub>2</sub>-Kugeln (10 mm, YSZ, Tosoh Corporation) und Isopropanol in einen Polyamidbecher (Füllvolumen ca. 400 mm<sup>3</sup>) gegeben und bei 300 U/min gemahlen. Die entstandenen Pulversuspensionen werden wiederum im Rotationsverdampfer bei 55 °C getrocknet und danach für mindestens zwölf Stunden bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank gelagert, gefolgt von einem weiteren Siebdurchgang. Um grobkörnigere Pulver zu erhalten, erweist sich eine zweite Temperaturbehandlung nach dem Mahlprozess bei 1250 °C und zwölf Stunden Haltezeit (Kammerofen HT04/17, Fa. Naber) als zielführend. Auch danach wird ein Mahlprozess analog zum vorher beschriebenen Prozess angeschlossen, allerdings mit nur vier Stunden Dauer. Hierbei werden vor allem versinterte Partikelbereiche und Agglomerate aufgebrochen, doch es erfolgt keine starke, mechanische Zerkleinerung der Partikel wie bei dem 16 stündigen Mahlvorgang. Die für diese Arbeit relevanten Pulveransätze sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

<b>Pulveransatz</b>	<b>STO-996</b>	<b>STO-1000-2Fe</b>	<b>STO-1000-5Fe</b>
<b>feinkörnig</b>	0,57 µm	0,42 µm	0,51 µm
<b>grobkörnig</b>	0,93 µm	0,93 µm	-

**Tabelle 3.1:** Übersicht der hergestellten Pulveransätze. Die Bezeichnungen werden entsprechend der Stöchiometrie und Dotierung im Folgenden weiterverwendet.

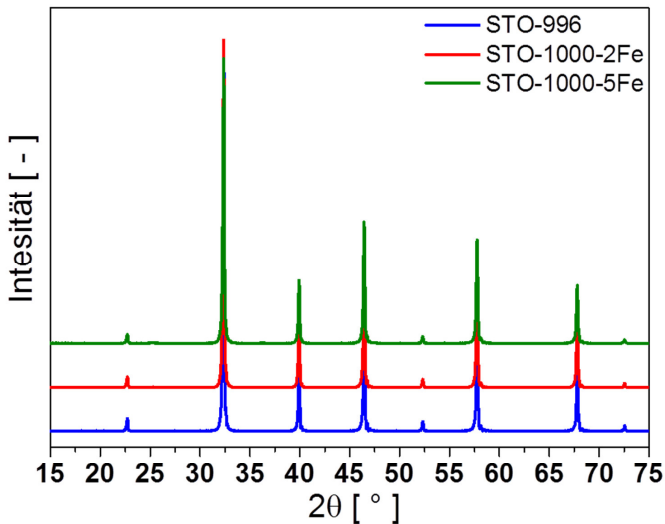
Dabei steht das Kürzel STO für SrTiO<sub>3</sub>, die nachfolgende Zahl für das Verhältnis Strontium zu Titan, ( $Sr/Ti = 0,996$  und  $Sr/Ti = 1,0$ ). Das letzte Kürzel verweist auf eine eventuelle Dotierung mit Eisen. Die Dotierung mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgt als Einwaage in Mol-%, bezogen auf den Titanplatz auf dem es sich als dreiwertiges Substitutionsatom einbaut und somit als Akzeptordotierung fungiert [54]. Die Einwaage für undotierte Materialien mit leichtem Titanüberschuss hat sich aufgrund der Verunreinigungen des SrCO<sub>3</sub> mit Ca und Ba, welches sich auf den Strontiumplätzen einbaut, als praktikabel erwiesen, um stöchiometrisches SrTiO<sub>3</sub> zu erhalten [66]. Da sich der ZrO<sub>2</sub>-Abrieb aus dem Mahlprozess auf dem Titanplatz einbaut und damit die Stöchiometrie auf die titanreiche Seite ver-

schiebt [9, 66], wurde bei den eisendotierten Proben keine Korrektur des Verhältnisses vorgenommen, um die Einwaage der Dotierung zu erleichtern. Alle Pulver wurden in einem Partikelgrößenmessgerät (Particle Size Analyzer 1064, Cilas) mittels Laserbeugung vermessen.



**Abbildung 3.1:** Mahlergebnis nach dem Kalzinieren bei 975 °C für alle Ausgangspulver (a) und der exemplarische Vergleich eines Ausgangspulvers mit der grob geglähten Variante (b).

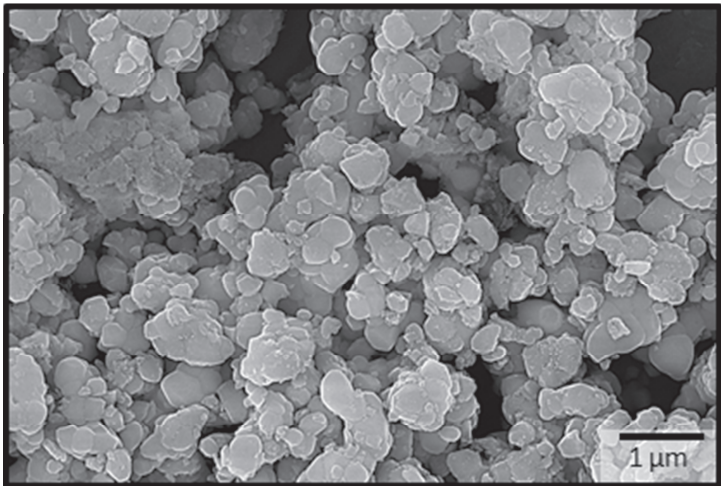
Bei den feinkörnigen Pulvern aller Ansätze (Abbildung 3.1 a) ist nur eine geringe Abweichung der mittleren Partikelgröße bei der Variante mit 2 % Eisen zu erkennen. Die mittleren Partikelgrößen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Durch das Glühen der Pulver konnte eine Verdoppelung der Partikelgröße erreicht werden (Abbildung 3.1 b). Die Herstellungsrouten erwies sich als sehr gut reproduzierbar und scheint nicht von der Dotierung beeinflusst zu werden. Alle Pulver wurden nach dem Kalzinieren hinsichtlich Phasenreinheit an einem Röntgengerät (D500, Siemens) im Winkelbereich  $2\theta = 12^\circ - 75^\circ$  untersucht. Sowohl bei den undotierten als auch bei den eisendotierten Pulvern zeigt sich die voll ausgebildete Perowskitstruktur ohne messbare Fremdphasen (Abbildung 3.2).



**Abbildung 3.2:** Röntgenspektren für die verwendeten Ausgangspulver nach dem kalzinieren.

Alle Pulvervarianten wurden zusätzlich mit einem Rasterelektronenmikroskop (NanoSEM, Fa. FEI) untersucht. Dargestellt sind die eingesetzten Pulvervarianten STO-996 (Abbildung 3.3), STO-1000-2Fe (feinkörnig: Abbildung 3.4 a), grobkörnig: Abbildung 3.4 b) und STO-1000-5Fe (Abbildung 3.5).

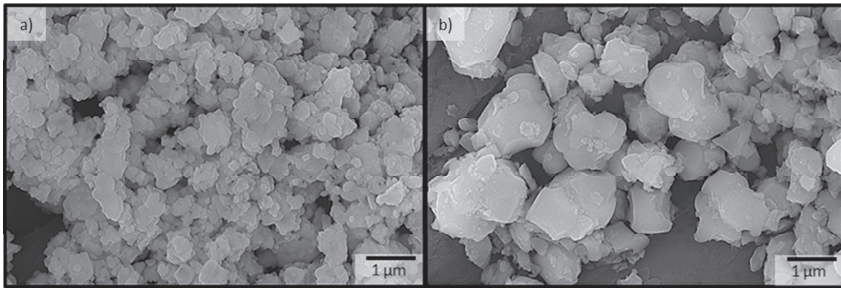
Vor allem bei den feinkörnigen Varianten ist sehr gut die breite Verteilung um die mittlere Korngröße von etwa 500 nm zu erkennen. Ein Großteil der Partikel scheint unter 200 nm zu liegen. Dieses Ergebnis wird durch die Partikelgrößenmessung nicht eindeutig belegt, allerdings ist ein starkes Agglomerationsverhalten der kleinen Partikel festzustellen, welche die Messgenauigkeit einschränkt. Zudem treten bei den feinkörnigen Varianten, neben der ersichtlichen Agglomeration, auch immer stark versinterte Bereiche auf. Diese konnten trotz der langen Mahldauer nicht aufgebrochen werden.



**Abbildung 3.3:** REM-Aufnahme der STO-996 Pulvervariante.

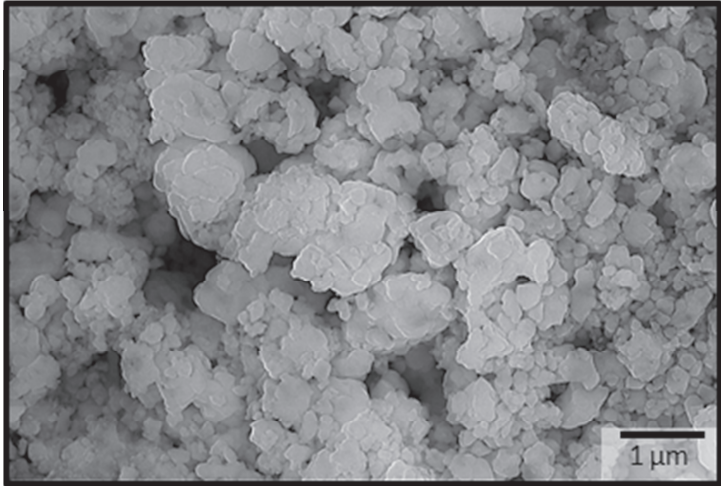
Die bei 1250 °C vergrößerte Variante des mit 2 % Eisen dotierten Pulvers (Abbildung 3.4 b) zeigt sowohl im REM als auch in der Partikelgrößenmessung wesentlich größere Partikel. Die Partikelgröße scheint hier, auch aufgrund der geringeren Anzahl von Agglomeraten, besser übereinzustimmen. Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen lässt sich die Partikelgröße zu etwa 1 µm abschätzen. Zudem kann man erkennen, dass die großen Partikel im Gegensatz zu der feinkörnigen Variante kaum versinterte Bereiche aufweisen. Im Gegensatz zu den großen Partikeln im ungeglühten Zustand sind hier also keine Korngrenzen vorhanden.

Die beiden dotierten, feinkörnigen Pulver zeigen trotz der gleichen Mahlbedingungen auf den REM-Bildern eine höhere Anzahl kleinster Partikel. Als mögliche Ursache könnte die Dotierung mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dienen, allerdings wurde dies im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht und es sind auch in der Literatur keine Ergebnisse dazu bekannt. Außerdem zeigen beide eisendotierte Pulver eine große Menge an gesinterten Bereichen dieser kleinen Partikel, welche nicht durch den Mahlprozess aufgebrochen werden konnten.



**Abbildung 3.4:** REM-Aufnahme der STO-1000-2Fe Pulvervariante a) feinkörnig, b) grobkörnig.

Bei der undotierten und der grobgeglühten, eisendotierten Pulvervariante ist die Morphologie der Partikel annähernd als rund anzusehen. Die beiden dotierten, feinkörnigen Varianten lassen sich eher als Plättchen idealisieren. Auch die zersplitterte Form der Partikel lässt, im Gegensatz zu den Messergebnissen, auf eine feinkörnigere Partikelgröße schließen, da es zu einer wesentlich stärkeren Zertrümmerung durch den Mahlprozess kam als bei dem undotierten Pulver.



**Abbildung 3.5:** REM-Aufnahme der STO-1000-5Fe Pulvervariante.

## 3.2 Herstellung der Proben

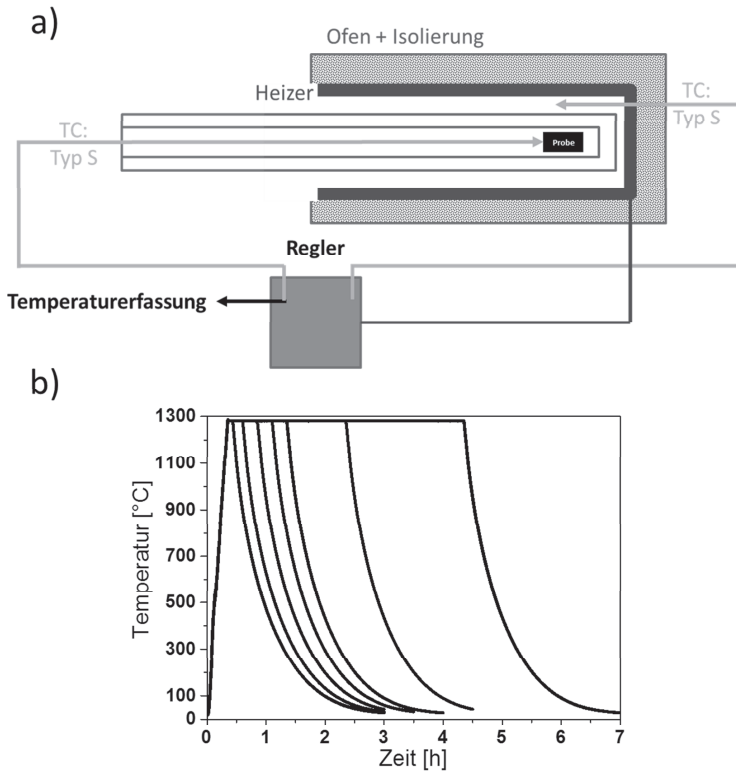
Die Proben für die Dilatometerversuche wurden uniaxial mit freischwebender Matrize bei 20 MPa vorgepresst (hydraulische Handpresse, Weber). Zur Anwendung kamen zwei zylindrische Matrizen mit 8 mm und 10 mm Durchmesser. Diese Proben wurden mit mindestens 10 mm Höhe hergestellt. Außerdem wurden zur Überprüfungen des Einflusses der Probengeometrie einige Proben mit einer rechteckigen Matrize und den Abmaßen 5x8x12 mm hergestellt. Nach dem Vorpresen wurden die Proben bei 400 MPa für 15 Sekunden kaltsostatisch nachverdichtet, um Dichtegradienten zu beseitigen. Anschließend erfolgt ein vorsichtiges Abschleifen der Probenoberfläche, um den Matrizenabrieb an der Probenoberfläche zu entfernen und eine ungewollte Verunreinigung der Randbereiche zu vermeiden. Vor dem Sinterprozess wurden alle Proben vermessen, mindestens für zwölf Stunden bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und im Anschluss in einem Exsikkator gelagert, um eventuelle Feuchtigkeit durch die Herstellung und Handhabung zu beseitigen.

### 3.3 Aufbau eines proben- geregelten Dilatometers

Die Charakterisierung des Sinterprozesses erfolgte an einem Schubstangendilatometer (402 E, Fa. Netzsch). Da der bisher vorhandene Aufbau eine unzureichende Mess- und Regelungstechnik hinsichtlich Genauigkeit der Temperaturführung und Reproduzierbarkeit aufwies, wurde der Dilatometeraufbau modifiziert. Die Erfassung des durch den Wegaufnehmer induzierten Spulenstroms erfolgt nun direkt über einen Datenlogger (34972A, Fa. Agilent). Die Temperaturregelung erfolgt über eine neu integrierte Kaskadenregelung (2-Kanal-Regler DICON touch, Fa. Jumo, Schema siehe Abbildung 3.6 a). Zur Temperaturerfassung wurde das Signal des Proben-thermoelements mit dem Datenlogger aufgezeichnet. Die Temperaturmessung in Abbildung 3.6 b) zeigt die sehr exakte Regelung und Messung des genutzten Temperaturprogrammes für verschiedene Haltezeiten. Da Versuche sowohl unter Luft als auch in reduzierender Atmosphäre durchgeführt wurden, mussten zur Einhaltung der Temperaturgenauigkeit die PID-Parameter des Reglers jeweils angepasst werden. Dies begründet sich vor allem in den unterschiedlichen Eigenschaften der Wärmeübertragung durch Luft beziehungsweise dem verwendeten Gasgemisch. Zur Anwendung kamen dabei die bereitgestellte Hausdruckluft sowie eine Gas Mischung bestehend aus 80 % Argon und 20 % Wasserstoff (Varigon®H20, Linde). Die Versuche wurden alle bei konstantem Gasdurchfluss von ca. 15 l/h durchgeführt.

Da für die Defektchemie des Modellsystems der Sauerstoffpartialdruck wichtig ist, wurde dieser mittels einer Lambdasonde gemessen. Die verwendete Gas Mischung (Varigon®H20, Linde) erzeugte einen Sauerstoffpartialdruck von  $7,6 \cdot 10^{-13} \text{ bar}$ . Dieser Wert wurde bis 1350 °C in einem Rohrofen (HTRH70-600/17, Fa. Gero) mit einer  $\lambda$ -Sonde (XS20B-800, Fa. Zirox GmbH) und einem Sauerstoffmessgerät (SGM5T-3, Fa. Zirox GmbH, Deutschland) bestimmt. Vergleichende Messungen waren aufgrund der Platzbeschränkung des Probenraumes am Dilatometer leider nicht möglich. Literaturwerte geben allerdings ähnliche Werte für etwas geringere Wasserstoffgehalte an [65, 83].





**Abbildung 3.6:** a) Schemazeichnung des verwendeten Dilatometerofens mit Kaskadenregelung. b) Vollständige Darstellung des an der Probe gemessenen Temperaturverlaufes einer Abbruchversuchsreihe bei konstanter Temperatur von 1280 °C.

Zur Korrektur der Wärmedehnung des Dilatometeraufbaus wurden vor jeder Messserie drei Aufnahmen mit einem Saphir bekannter Länge und Wärmedehnung durchgeführt (Haltezeiten 10 min, 60 min und 120 min oder 240 min). Die gemessene Wegänderung wird anschließend um die Saphirmessung und um die aus der Abkühlkurve ermittelte Wärmedehnung der Probe korrigiert. Aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung im Probenraum während der Aufheizphase bis ca. 900 °C, lässt sich mit dieser Korrektur vor allem der Bereich der Haltezeit und Abkühlphase einer Messung korrigieren.

Alle Messungen erfolgten nach den in Abbildung 3.6 b) gezeigten Temperaturprofilen. Um möglichst schnell den isothermen Bereich zu erreichen, wird mit 60 °C/min auf 1280 °C aufgeheizt. Zur Bestimmung der Korngröße über der Sinterdauer wurden Abbruchversuche nach Haltezeiten zwischen 5-240 Minuten durchgeführt. Dies entspricht etwa 2 % Dichtezunahme zwischen den verschiedenen Zeiten; die maximalen Haltezeiten wurden auf eine relative Enddichte <95 % ausgelegt. Nach der Haltezeit wurde der Ofen abgeschaltet, um weitere Änderungen des Gefüges nach der isothermen Phase zu umgehen. Die Abkühlkurve folgt einem exponentiellen Verlauf (Abbildung 3.6).

### **3.4 Dilatometermessungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie**

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie kamen die drei bereits beschriebenen Methoden (isotherm, CHR, MSC) zum Einsatz, die hinsichtlich der sich ergebenden Aktivierungsenergie miteinander verglichen werden sollten. Das eisendotierte und das undotierte, an Luft gesinterte Material wurde als Zylinder mit 8 mm Durchmesser verpresst (siehe oben). Das in reduzierender Atmosphäre gesinterte Material wurde als rechteckige Probe gepresst. Anschließend erfolgte die Durchführung der isothermen Experimente und der Experimente mit Heizrate am modifizierten Schubstangendilatometer (402 E, Fa. Netzsch). Die isothermen Versuche wurden mit hohen Heizraten von 60 °C/min auf 1250 °C-1350 °C gefahren und dort für mindestens 120 Minuten gehalten. Die Heizratenexperimente wurden mit Temperaturrampen zwischen 5 °C/min – 60 °C/min auf 1450 °C gefahren. Im Anschluss an das jeweilige Programm wurde der Ofen direkt ausgeschaltet und kühlte innerhalb von 2 Stunden auf unter 50 °C ab. Zum Einsatz kamen das feinkörnige Material STO-996 an Luft und in reduzierender Atmosphäre, sowie das Material STO-1000-5Fe an Luft. In folgender Tabelle (Tabelle 3.2) sind alle durchgeführten Versuche zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und die jeweiligen Auswertemethoden aufgeführt. Neben dem Vergleich bezüglich des Einflusses der Defektchemie sollten somit auch die Auswertemethoden miteinander verglichen werden. Zudem hat man durch den Vergleich des undotierten und des mit 5 % Eisen dotierten Materials die Möglichkeit, den Einfluss des Kornwachstums während der Ver-

dichtung heraus zu arbeiten. Bei dem hochdotierten Material ist bekannt, dass während der Verdichtung kein messbares Kornwachstum auftritt [54]. Im Gegensatz zum undotierten Pulver sollten für dieses Material folglich die geforderten Einschränkungen aus Kapitel 2.1.5 zu der Ähnlichkeit der Mikrostruktur bei gleicher Dichte gelten.

STO-996 (Luft)		STO-996 (80 % Ar + 20 % H <sub>2</sub> )		STO-1000-5Fe (Luft)	
Isotherm	Heizraten	Isotherm	Heizraten	Isotherm	Heizraten
1250 °C/6h	2 °C/min 5 °C/min	1250 °C/2h	5 °C/min 10 °C/min	1250 °C/6h	5 °C/min 10 °C/min
1280 °C/2h	10 °C/min	1280 °C/2h	20 °C/min	1280 °C/2h	20 °C/min
1300 °C/2h	20 °C/min	1300 °C/2h	35 °C/min	1300 °C/2h	35 °C/min
1330 °C/2h	30 °C/min	1330 °C/2h	50 °C/min	1330 °C/2h	50 °C/min
1350 °C/2h	40 °C/min 50 °C/min	1350 °C/2h	60 °C/min	1350 °C/2h	60 °C/min
Isotherm, MSC	CHR, MSC	Isotherm, MSC	CHR, MSC	Isotherm, MSC	CHR, MSC

**Tabelle 3.2:** Übersicht der isothermen Haltetemperaturen und der Heizraten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

### 3.5 Charakterisierung und Auswertung des Sinterprozesses

Als Ergebnis aus einem Dilatometerexperiment erhält man die zeitabhängige Wegänderung  $\Delta l_{gesamt}$  der Probe

$$\Delta l_{gesamt}(t) = (l_{Probe}(t) - l_0) - \Delta l_{Gestänge}(t) \quad (3.1)$$

mit  $l_0$  als Ausgangslänge. Diese wird um die Wärmeausdehnung des Gestänges  $\Delta l_{Gestänge}$  und der Probe  $\Delta l_{therm}$  korrigiert und durch die Ausgangslänge geteilt, um die relative Wegänderung der Probe zu berechnen.

$$\frac{\Delta l_{Probe}(t)}{l_0} = \frac{\Delta l_{gesamt}(t) + \Delta l_{Gestänge}(t)}{l_0} - \frac{\Delta l_{therm}(t)}{l_0} \quad (3.2)$$

Unter der Annahme einer isotropen Schwindung wird die relative Längenänderung der Probe in eine Dichte  $\rho$  als Funktion der Zeit umgerechnet.

$$\rho(t) = \left( \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta l_{Probe}(t)}{l_0}\right)^3} \right) \quad (3.3)$$

Da die Anfangsdichte  $\rho_0$  nur geometrisch bestimmt und daher sehr fehlerbehaftet ist, wird diese angepasst. Dazu wird  $\rho_0$  variiert, bis die Dichte zum jeweiligen Ende des Versuches  $\rho(t_{Ende})$  der gemessenen Archimedesdichte entspricht. Bei der Messung der Dichte nach dem Auftriebsprinzip von Archimedes wurden die Proben, aufgrund der teilweise hohen Porosität, vor der Messung mindestens 30 Minuten in einem Wasserbad unter Vakuum infiltriert. Als Ergebnis der Messung erhält man die absolute und relative Dichte der Proben, sowie die offene und geschlossene Porosität.

Exponential-Anpassung		Coble-Anpassung	
$y(x) = y_0 + A_1 \cdot e^{\left(\frac{-x}{t_1}\right)} + A_2 \cdot e^{\left(\frac{-x}{t_2}\right)}$ <p>( 3.4 )</p>		$\rho(t) = \rho_0 + C \cdot D/k \cdot \ln(1 + k \cdot t/G_0^3)$ <p>( 3.5 )</p>	
Zuordnung und Erklärung der Parameter			
$y(x) \triangleq \rho(t)$	Dichte	$\rho(t)$	Dichte
$y_0 \triangleq \rho_0$	Anfangsdichte	$\rho_0, G_0$	Anfangsdichte, -korngröße (Vorgabe)
$x \triangleq t$	Zeit	$t$	Zeit
$A_1, A_2, t_1, t_2$	Anpassungsparameter	$k$	Kornwachstumsfaktor (Parameter)
		$D$	Diffusionskonstante (Parameter)
		$C$	Konstanten

**Tabelle 3.3:** Zusammenfassung der Anpassungsfunktionen in Origin zur Anpassung der Dichtekurven.

Zur Analyse des Verdichtungsverhaltens wird die Verdichtungsrate als Ableitung der Dichte nach der Zeit  $\dot{\rho} = d\rho(t)/dt$ , über der mittleren Korngröße (siehe folgender Abschnitt) aufgetragen. Die Messung der Korngröße wird nachfolgend in einem gesonderten Abschnitt behandelt. Dazu werden die Verläufe der Dichtekurven auf den rein isothermen Zeitbereich zugeschnitten, mit einem Analyseprogramm (Origin 9.1G, OriginLab) angepasst und anschließend abgeleitet. Zum Einsatz kamen dabei eine in Origin integrierte Exponentialfunktion sowie die analytische Gleichung des Coble-Modells. Hierzu wurde nach Gleichung (2.18) und (3.5) ein kubisches Wachstumsgesetz für die Korngrößenentwicklung zugrunde gelegt. In Tabelle 3.3 sind beide Funktionen mit den jeweiligen Parametern für die Anpassung und den Konstanten aufgeführt und erklärt. Die Anpassungsparameter  $A_1, A_2, t_1$  und  $t_2$  entsprechen Vorfaktoren und Abklingkonstanten. Die exponentielle Gleichung wurde aus den bereitgestellten Anpassungsfunktionen des Analyseprogramms ausgewählt und zeigt von allen getesteten Funktionen die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dies kann durch die zwei exponentiellen Anteile erklärt werden, welche den exponentiellen Zusammenhang der Diffusion mit der Verdichtung und dem Kornwachstum gut abbilden (Abbildung 3.7). Auch die implementierte Coble-Funktion (3.5) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Die Anpassung mit einem Polynom sechsten Grades ist von der Qualität der Anpassung ebenfalls geeignet, scheidet aber aufgrund des großen Fehlers in der Ableitung aus, der mathematisch durch die große Anzahl an Extremwerten der Funktion entsteht.

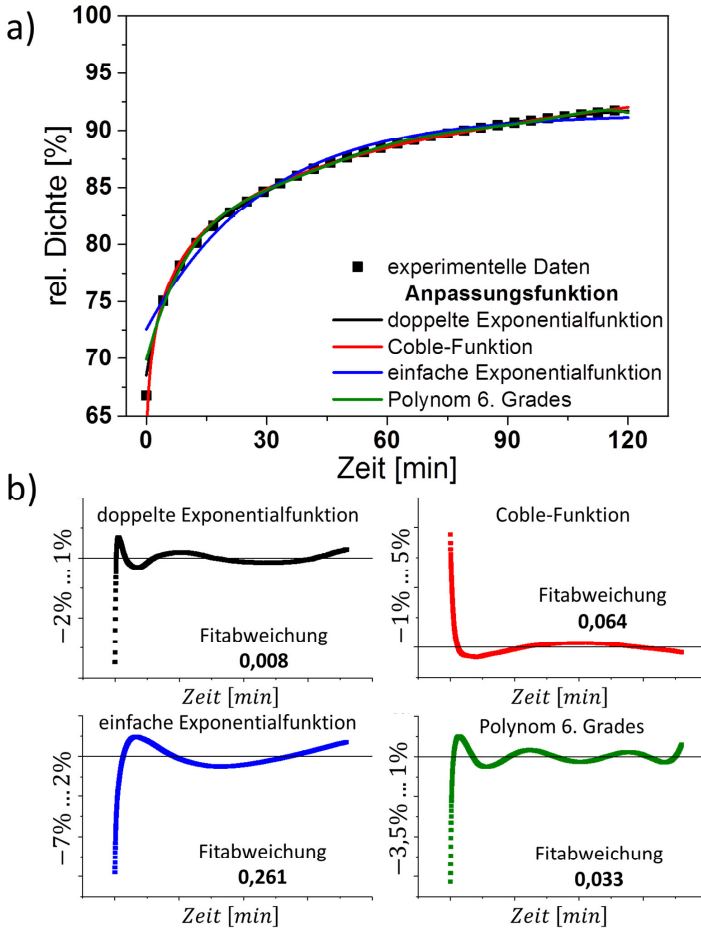
Den Vorgabewerten für die analytische Gleichung wurden die gemessene Anfangsdichte sowie die gemessene mittlere Partikelgröße zugrunde gelegt. Die Konstante  $C$  des Coble-Modells wird wie folgt berechnet:

$$C = 720 \cdot \frac{\gamma_{SV} \cdot a_0^3}{k_B \cdot T} = 2,0695 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad \text{mit}$$

$$\gamma_{SV} = 1 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}, a_0^3 = (0,395 \cdot 10^{-9} \text{ m})^3, \quad (3.6)$$

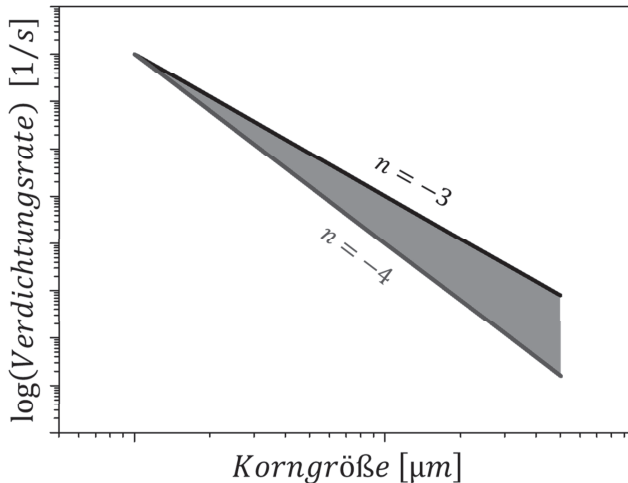
$$k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}, T = 1553 \text{ K}$$

Dabei ist  $\gamma_{SV}$  die Oberflächenenergie,  $a_0^3$  das Volumen der Elementarzelle für  $\text{SrTiO}_3$  und  $k_B$  die Boltzmannkonstante. Die Temperatur wird entsprechend der Versuchsführung zu 1280 °C gewählt.



**Abbildung 3.7:** a) Anpassung des Dichteverlaufs aus den Dilatometermessungen mit ausgewählten Funktionen. b) Abweichung zwischen Messdaten und der Anpassungsfunktion; die besten Ergebnisse wurden mit der doppelten Exponentialfunktion erzielt.

Nach dem Anpassen des Dichteverlaufes konnten die erhaltenen Kurven direkt mit Origin abgeleitet werden. Für den Messwert der Verdichtungsrate wurden die letzten fünf Werte am Ende der jeweiligen Haltezeit gemittelt. Dies entspricht einem Zeitraum von fünf Sekunden, über den die Verdichtungsrate als konstant angesehen werden kann. Zur Verbesserung der Statistik wurden zudem bei allen Messkurven mit längeren Haltezeiten, im gleichen Zeitraum Werte entnommen. Die Verdichtungsrate wird also aus den Messwerten mehrerer Dilatometerkurven im Zeitraum des Sinterabbruchs gemittelt. Die erhaltenen Verdichtungsraten wurden anschließend doppellogarithmisch als Funktion der Korngröße aufgetragen.



**Abbildung 3.8:** Schema des Coble-Diagramms zur Bestimmung des Diffusionsmechanismus, als Auftragung der Verdichtungsrate über der Korngröße, die der Triebkraft entspricht.

Aus den sich ergebenden Geradensteigungen kann der Exponent der Korngröße in der Coble-Gleichung bestimmt werden, welcher im Idealfall die Werte  $n = 3$  oder  $n = 4$  annimmt (siehe Abbildung 3.8). Gleichzeitig erhält man durch die Anpassung mit der analytischen Gleichung ( 3.5 ) sowohl den Diffusionskoeffizienten des Sinterprozesses als auch den Kornwachstumsfaktor.

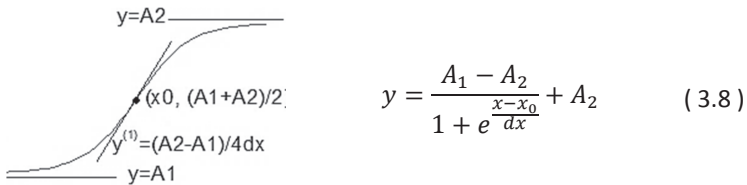
Die Steigungen  $n$  der ermittelten Geraden im doppellogarithmischen Diagramm ergeben sich durch die Anpassung mit einer Potenzfunktion in Origin:

$$y = a \cdot x^n \quad (3.7)$$

Die Anpassung erfolgt dabei unter Einbeziehung des ermittelten Fehlers aus der Auswertung der Messdaten.

## 3.6 Auswertung der Aktivierungsenergien

Die Auswertung der isothermen Sinteranalysen erfolgte wie in vorherigem Kapitel dargelegt. Die Heizratenexperimente wurden im Temperaturbereich von ca. 1150 °C-1450 °C ausgewertet. Die Anpassung erfolgte bei den nicht-isothermen Experimenten mit einer in Origin implementierten Sigmoidfunktion:

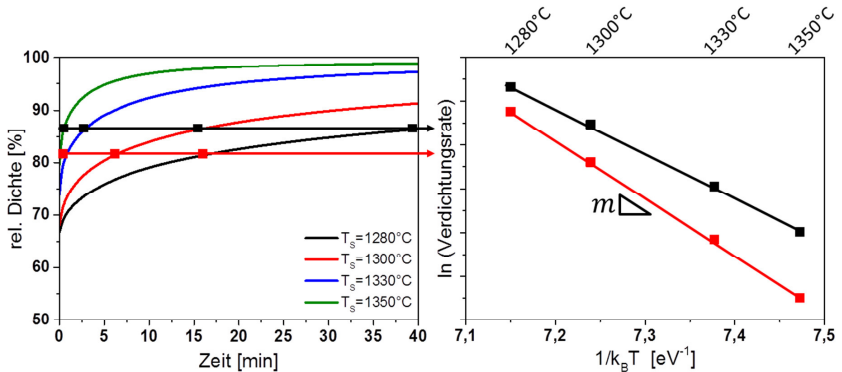


Dabei steht  $x_0$  für den zentralen Wendepunkt,  $A_1, A_2$  stehen für die Anfangs- und Endplateaus der Funktion und  $dx$  ist eine Zeitkonstante, die der „Steigung“ der Funktion am Wendepunkt entspricht. Um die Verdichtungsrate zu erhalten, erfolgte die Ableitung der Kurven wiederum direkt mit der in Origin implementierten mathematischen Funktion.

Bei der Auswertung der Aktivierungsenergien wird in der Regel nicht die Korngröße, sondern die Dichte als Kriterium der Mikrostrukturentwicklung herangezogen. Daher sind keine Abbruchversuche zur Bestimmung der Korngröße notwendig. Unter der Annahme, dass bei gleicher Dichte die Mikrostruktur gleich ist, werden Bereiche gleicher Dichte zur Auswertung verwendet. Sowohl bei den isothermen Experimenten wie auch bei den Heizratenexperimenten nach der CHR-Methode bedeutet dies, dass die Aufstellung der Arrheniusgraphen für jeweils einen festen Wert der Dichte bei veränderter Temperatur beziehungsweise Heizrate erfolgt (schematische Darstellung in Abbildung 3.9).



Die Messwerte wurden im Bereich der relativen Dichte zwischen 70-92 %, in Schritten von 2 % ausgewertet.



**Abbildung 3.9:** Auswerteprinzip zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bei zwei verschiedenen Isodichten, für die isotherme Methode. Die Aktivierungsenergie entspricht in der Arrheniusauftragung der Steigung  $m$ .

Bei den isothermen Experimenten wird der natürliche Logarithmus der Verdichtungsrate über  $1/k_B \cdot T$  aufgetragen, bei der CHR Methode erfolgt die Auftragung entsprechend Gleichung ( 2.22 ) in der bekannten Arrheniusauftragung. Die Aktivierungsenergien der jeweils ablaufenden Prozesse in Elektrovolt ergeben sich aus den Steigungen  $m$  im Arrhenius-Diagramm, entsprechend einer Anpassung mit einer linearen Gleichung ( $y = m \cdot x + b$ ) in Origin.

Bei der MSC-Auswertung erfolgt der Auftrag der relativen Dichte aller Heizraten über der von Su und Johnson [43] vorgeschlagenen Funktion  $\Theta(t, T(t))$  mit der Aktivierungsenergie als variablem Parameter. Die Werte der Funktion konnten sowohl für die isothermen Messungen als auch für die Heizratenexperimente, direkt aus dem gemessenen Temperatur-Zeit-Verlauf nach folgender Funktion ermittelt werden:

$$\Theta(t, T(t)) = \int_0^{t_i} \left( \frac{e^{\left(\frac{Q}{R \cdot T(t)}\right)}}{T(t)} \right) dt = \frac{1}{T_{t_i}} \cdot e^{\left(\frac{Q}{R \cdot T_{t_i}}\right)} \cdot t_i \quad (3.9)$$

Im isothermen Fall ist die Temperatur unabhängig von der Zeit ( $T(t) = T_{konst.}$ ). Im Falle der nicht-isothermen Experimente ist die Zeitabhängigkeit der Temperatur  $T(t) = \dot{T} * t$  mit  $\dot{T}$  als Heizrate in den gemessenen Temperaturdaten implizit schon enthalten. Dadurch vereinfacht sich in beiden Fällen die Integration zu der dargestellten Form, mit diskreten Messwerten für die Zeit ( $t_i$ ) und die Temperatur ( $T_{t_i}$ ). In das entstandene Diagramm wurde die bereits vorgestellte Sigmoidfunktion mit Origin angepasst. Die Aktivierungsenergie erhält man durch eine iterative Annäherung von  $Q$  bis ein Minimum der Abweichung aller Messpunkte von der Anpassungsfunktion erreicht ist. Die berechneten Aktivierungsenergien ( $Q [kJ/mol]$ ) werden im Anschluss über die Boltzmannkonstante in Elektronenvolt umgerechnet.

## 3.7 Probenpräparation und Elektronenmikroskopie

Alle gesinterten Proben aus den Dilatometerversuchen wurden nach Bestimmung der Dichte quer zur Messrichtung in zwei Hälften gesägt (Präzisionsäge Accutom-5, Fa. Struers). Nachdem die Schnittflächen von eventuellen Graten befreit wurden, erfolgte das Einbetten der Proben. Da der Hauptteil der Proben porös beziehungsweise offenporig war, kam ein flüssiges Einbettmittel bestehend aus Einbettharz und Härter (EpoThin2, Fa. Bühler) zum Einsatz. Um neben den Proben auch die Poren mit der Einbettmasse zu füllen, wurde das Harz unter Vakuum abgegossen. Nach etwa zwölf Stunden war das Harz ausgehärtet und die Proben konnten ausgebettet werden. Anschließend erfolgte die Politur an einer automatischen Poliermaschine. Die in Tabelle 3.4 aufgeführten Schleif- und Poliermedien kamen bei allen Proben zu Anwendung. Der erste Polierschritt diente primär der Beseitigung von Einbettmittel. Alle folgenden Schritte wurden nach der angegebenen Zeit an einem Lichtmikroskop auf eventuell noch vorhandene Kratzer überprüft. Bei deutlich sichtbaren Defekten durch die Präparation wurden die entsprechenden Polierschritte mit gleicher Dauer wiederholt.

Polierscheibe	Diamantkörnung	Zeit
metallgebunden (Diamant)	20 $\mu\text{m}$	5-10 min
kunsthartzgebunden (Diamant)	30 $\mu\text{m}$	20 min
kunsthartzgebunden (Diamant)	10 $\mu\text{m}$	20 min
kunsthartzgebunden (Diamant)	2 $\mu\text{m}$	20 min
Zeta-Poliertuch	1 $\mu\text{m}$ Diamantsuspension (MetaDi Supreme, Fa. Bühler)	30 min
Zeta-Poliertuch	0,25 $\mu\text{m}$ Diamantsuspension (MetaDi Supreme, Fa. Bühler)	30 min

**Tabelle 3.4:** Zusammenfassung der Präparationsparameter zur Mikrostrukturauswertung.

Nach der Politur wurden die Proben auf einer Heizplatte bei ca. 120 °C vorsichtig aus dem Einbettmittel entfernt. Da chemisches Ätzen für  $\text{SrTiO}_3$  nicht möglich ist, erfolgte anschließend ein thermisches Ätzen, um die Korngrenzen sichtbar zu machen. Die Proben weisen in der Regel aufgrund der verschiedenen Haltezeiten eine große Bandbreite an Korngrößen auf und sind teilweise stark bimodal. Zumal die Ausprägung des thermischen Ätzens unter anderem von der Korngröße abhängt, musste eine optimale Temperatur und Haltezeit ermittelt werden, bei der die Korngrenzen der großen Körner gerade noch angeätzt und die kleinen Körner nicht zu stark überätzt sind. Das thermische Ätzen erfolgte bei 1075 °C für 2 Stunden an Luft (Kammerofen HT04/17, Fa. Naber). Im Anschluss an die Präparation erfolgte die Mikrostrukturuntersuchung der Proben an einem Rasterelektronenmikroskop (NanoSEM, Fa. FEI). Dazu wurden die einzelnen Scheiben mit einem Graphitklebestreifen auf einen Probenträger aufgeklebt und mithilfe eines Kupferbandes und Leitsilber kontaktiert.

Ein Besputtern der Proben mit Gold war nicht notwendig. Für alle Bilder kam der CBS-Detektor (Concentric-Back-Scattered) zur Anwendung, ein Ringdetektor speziell für relativ niedrige Anregespannungen und hohen Kontrast. Bei den gewählten REM-Parametern tritt neben der angeätzten Topographie zusätzlich ein Orientierungskontrast auf, der eine sehr gute Unterscheidung der einzel-

nen Körner ermöglicht. Von jeder Probe wurden mindestens vier zufällige Gefügeaufnahmen gemacht. Die Vergrößerung wurde so gewählt, dass bei vier Aufnahmen mindestens 500 Körner erfasst werden konnten.

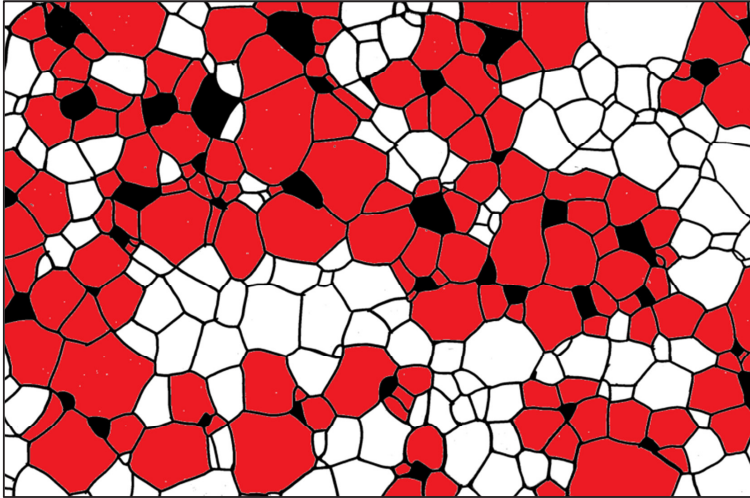
### 3.8 Auswertung der Korngröße

Zwei Verfahren wurden zur Ermittlung der Korngröße eingesetzt. Die mittlere Korngröße wurde durch das Linienschnittverfahren nach DIN EN 623-3 ausgewertet:

$$g_{mil}[\mu m] = \frac{[L(t) - L(p)] \cdot 10^3}{N(i) \cdot m} \quad (3.10)$$

Die mittlere Schnittlinienlänge der Körner  $g_{mil}$  ergibt sich aus der Anzahl der Schnittpunkten  $N(i)$ , der Vergrößerung  $m$  und der um die Porosität korrigierten Linienlänge  $(L(t) - L(p))$ .

Um eine Korngrößenverteilung und weitere Auswertemöglichkeiten zu erhalten, wurden die Bilder zusätzlich mithilfe einer automatischen Analysesoftware (AnalySiS, Fa. Olympus) ausgewertet. Dazu mussten die Korngrenzen und Poren der Gefügebilder auf eine Folie übertragen werden. Diese wurden daraufhin digitalisiert und binarisiert. Bei der automatischen Gefügeanalyse erhält man die Daten für den mittleren Durchmesser der einzelnen Körner, welche weiter ausgewertet wurden, um die Korngrößenverteilung zu erhalten. Die Summenverteilung einer Auswertung erhält man durch die Auftragung der Anzahl Körnern kleiner eines bestimmten Durchmessers über dem mittleren Korndurchmesser. Um den Einfluss der Korngröße auf den Sinterprozess bei porösen Strukturen auszuwerten, wurden zusätzlich zu der standardmäßigen Auswertung alle Körner ohne direkten Porenkontakt entfernt. Diese Methodik verringert zwar die statistische Genauigkeit, gibt jedoch unter Umständen eine qualitative Aussage über die für die Verdichtung „aktiven“ Korngrößen. Ein Beispiel für diese Auswertemethodik ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Gesamtauswertung ergibt sich aus roten und weißen Bereichen, wobei für die Auswertung an den Poren nur die rot markierten Körner berücksichtigt werden.



**Abbildung 3.10:** Beispiel einer automatischen Gefügeanalyse und Korngrößenbewertung. Poren sind schwarz eingefärbt, rot eingefärbte Körner haben direkten Porenkontakt.

### 3.9 Herstellungsmethode zur Untersuchung der Diffusionswege

Da Tracerexperimente zur Bestimmung der Diffusionskonstanten im Rahmen dieser Arbeit als zu aufwendig angesehen wurden, wird im Folgenden ein einfacheres Modellexperiment beschrieben, um qualitative Aussagen über die Diffusion in  $\text{SrTiO}_3$  treffen zu können. Die grundsätzliche Überlegung bestand darin, ein eisendotiertes  $\text{SrTiO}_3$  mit einem undotierten  $\text{SrTiO}_3$  durch Diffusionsfügen zu verbinden. Bei hohen Temperaturen führt der chemische Gradient zwischen den beiden Hälften zu einer Diffusion des Eisens in den undotierten Bereich. Dazu wurden die Materialpaare anschließend bei hohen Temperaturen und langen Haltezeiten ausgelagert. Damit man den Einfluss von Korngrenzen beziehungsweise der Korngröße abschätzen konnte, wurden zwei Diffusionspaare hergestellt, bei denen die undotierte Seite einen Unterschied in der Korngröße aufwies.

Die Ausgangsmaterialien und Herstellungsbedingungen sind in Tabelle 3.5 gezeigt. Neben den weiter oben aufgeführten Materialien kam für das grobkörnige, undotierte Gefüge ein kommerzielles SrTiO<sub>3</sub> (>99 % Reinheit, Partikelgröße >1 µm, Fa. Sigma Aldrich) mit größerer Ausgangspartikelgröße zum Einsatz, um einen möglichst großen Unterschied in der Korngröße des dichten Gefüges zu erreichen. Die Proben wurden als Zylinder bei gleichen Bedingungen wie die Dilatometerproben gepresst. Anschließend wurden die Proben in reinem Sauerstoff zu möglichst hoher Dichte gesintert (Rohröfen F 70-500/13, Fa. Gero). Die in Tabelle 3.5 angegebenen Temperaturen und das Sintern in Sauerstoff führt in der Regel zu einem dichten und gleichzeitig feinkörnigen Gefüge [68]. Die kommerzielle Variante wurde anschließend für zwei Stunden bei 1600 °C ausgelagert (Kammeröfen HT04/17, Fa. Naber), sodass eine starke Vergrößerung des Gefüges eintrat. Bei der mit 5 % Eisen dotierten Variante mussten höhere Temperaturen gewählt werden, da das Pulver ein sehr schlechtes Verdichtungsverhalten zeigte.

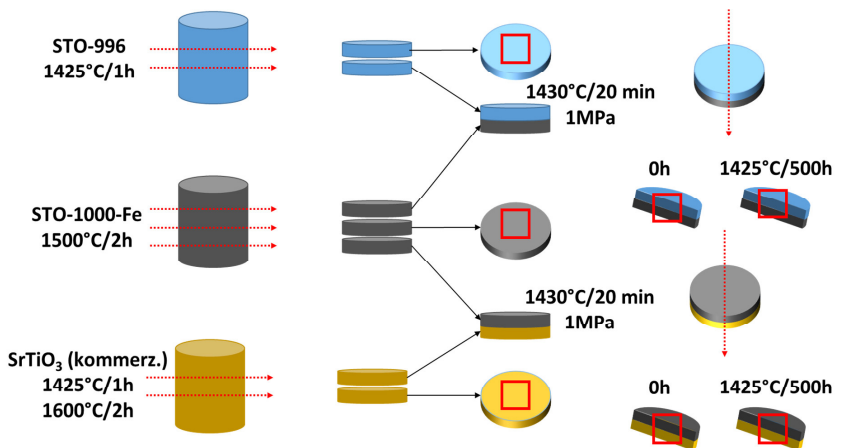
<b>undotiert, feinkörnig</b>	<b>undotiert, grobkörnig</b>	<b>5 %-eisendotiert, feinkörnig</b>
STO-996	Kommerzielles SrTiO <sub>3</sub>	STO-1000-5Fe
1425 °C / 1h, O <sub>2</sub> , abgeschreckt	1425 °C / 1h, O <sub>2</sub> , abgeschreckt 1600 °C 2h, ausgelagert	1500 °C / 2h, O <sub>2</sub> , abgeschreckt

**Tabelle 3.5:** Zusammenfassung der Herstellungsparameter für die einzelnen Proben der Diffusionspaare.

Nach der Verdichtung wurde die Enddichte bestimmt und aus der Probenmitte jeweils ca. 1 mm dicke Scheiben gesägt. Die Probenpräparation erfolgte analog zu der REM-Präparation. Da das Diffusionsfügen eine hohe Oberflächengüte erfordert, wurden die Proben zusätzlich 10 Minuten mit einer basischen, siliziumbasierten Suspension (MasterMet, Fa. Bühler) endpoliert. Gefügt wurden jeweils die polierten Flächen einer eisendotierten Probe mit der des undotierten, feinkörnigen Materials und der des kommerziellen, grobkörnigen Materials. Die vollständige Durchführung des Verfahrens zum Diffusionsfügen wurde

in einer vorangegangenen Doktorarbeit beschrieben und entwickelt [68]. Zusammenfassend wurden beide Verbunde bei 1430 °C für 20 Minuten und einem Pressdruck von 1 MPa gefügt. Im Anschluss wurden beide Verbunde senkrecht zur Fügezone an der Präzisionssäge halbiert. Jeweils eine der Hälften wurde zur Präparation zurückgehalten, die andere Hälfte wurde in einem Rohröfen (HTRH70-600/17, Fa. Gero) für 500 Stunden bei 1425 °C an Luft ausgelagert. Nach Versuchsende wurden die vier Proben nach dem bereits bekannten Programm eingebettet und präpariert.

Zum Vergleich der verschiedenen Temperaturbehandlungen wurden sowohl die Ausgangsgefüge nach dem Sintern sowie die beiden Hälften des Verbundes vor und nach dem Auslagern mikroskopiert. In Abbildung 3.11 ist der Versuch zusammengefasst und die präparierten und mikroskopierten Schnitte schematisch (rote Kästen) dargestellt. Da keine Veränderung durch eine weitere Temperaturbehandlung erfolgen sollte, wurden die Proben erneut mit der Siliziumsuspension endpoliert. Die anschließenden REM-Bilder zur Bestimmung der Korngrößen wurden somit unter Ausnutzung des bereits erwähnten Orientierungskontrastes des CBS-Detektors aufgenommen.



**Abbildung 3.11:** Ablauf der Herstellung und Untersuchung zur Bestimmung der Eisendiffusion in ein undotiertes Gefüge.

Wie in Abbildung 3.11 zu erkennen, werden nach dem Sintern, nach dem Fügen und nach der Auslagerung Gefügeaufnahmen angefertigt. Die Korngrößenbestimmung erfolgt entsprechend dem bereits beschriebenen Linienschnittverfahren (Kapitel 3.8). Neben der Entwicklung der Korngröße über die einzelnen Schritte sollte die Morphologie und Güte der gefügten Grenzfläche beurteilt werden. Hierbei wurde ein besonderes Augenmerk auf die Verschiebung beziehungsweise ein Wachstum der Grenzfläche in Richtung eines der beiden Gefüge durch die Auslagerung gelegt.

Um eine Veränderung des Eisengehaltes zwischen den beiden Probenhälften zu messen, kam die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, Quantax, Fa. Bruker) zum Einsatz. Bei gleicher Vergrößerung wurden Aufnahmen von der gefügten Grenzfläche angefertigt und senkrecht zur Fügefläche mit einem Linienprofil vermessen. Die Proben wurden davor mit Kohlenstoff bedampft (SEM Coating Unit-PS3, Fa. Agar Aids), um Aufladungen zu vermeiden und die notwendigen hohen Probenströme zu realisieren. Alle Linienprofile wurden mit einem Punktabstand von nominell  $0,05 \mu\text{m}$  (ca. 250 Punkte / Linie) und einer Messzeit von insgesamt 30 Minuten aufgenommen. Anschließend erfolgte eine Quantifizierung der Messung entsprechend der Einwaage auf dem Titanplatz nach den beiden Elementen Titan und Eisen. Bei dem grobkörnigen Verbund konnten zudem Messungen innerhalb eines Kornes und entlang einer Korngrenze im undotierten Material durchgeführt werden. Dabei sollte ein eventuell vorhandener Unterschied zwischen der Diffusion des Eisens über ein ungestörtes Gitter und entlang der Korngrenzen überprüft werden.

Die Auswertung des gemessenen Profils erfolgte mit der Software Origin. Dabei wurden für jeden Messpunkt das Verhältnis  $Fe/Ti$  bestimmt und über dem Abstand zur Korngrenze aufgetragen. Die Bewertung der Messung erfolgte anhand einer Anpassung mit der bereits beschriebenen Sigmoidfunktion (Gleichung (3.8)). Zur Bestimmung des Abstandes von Anfang- und Endpunkt des Linienprofils zur Grenzfläche, wurde die Position der Grenzfläche auf den REM-Bildern vermessen und mit den Messdaten korreliert. Damit konnten alle Parameter der Sigmoidfunktion zur Beurteilung der Veränderung des Profils herangezogen werden. Die Plateauwerte ( $A_1, A_2$ ) entsprechen dabei der Eisen-



konzentration auf den jeweiligen Seiten, fernab der Grenzfläche,  $x_0$  kann als Verschiebung des Gesamtprofils relativ zur Grenzfläche interpretiert werden. Da eine konkrete Verschiebung eines Diffusionsprofils eher bei klassischen Tracerexperimenten mit „unendlicher“ Quelle an Tracer zu erwarten ist, wurde hauptsächlich die Steigung  $dx$  als Verbreiterung des Profils als Kriterium zur Charakterisierung betrachtet.



# 4. Defektchemische Simulation zur Beschreibung des Schrumpfungsstadiums

Dieses Kapitel gibt Einblick in die angewandte Simulations- und Berechnungsmethodik anhand exemplarisch vorgestellter Resultate. Dabei sollen vor allem grundlegende Abhängigkeiten in der Defektchemie von  $\text{SrTiO}_3$  anhand von Parametervariationen im Modell aufgezeigt werden. Das Kapitel ist chronologisch nach der Entwicklung des Simulationsmodells aufgebaut, angefangen mit der Berechnung der Defektchemie ohne Korngrenzen, über die Implementierung des Raumladungskonzeptes. Abgeschlossen wird das Kapitel mit der Überführung der berechneten Defektchemie in Diffusionskonstanten und der Kombination mit der analytischen Sintergleichung. Die meisten Berechnungen wurden, soweit nicht analytisch lösbar, mit der kommerziellen Software MATLAB (Fa. The MathWorks) schrittweise numerisch in einzelnen Skripten gelöst. An komplexeren Stellen wurde der Programmcode mit der Algebrasoftware Maple 17 (Fa. Waterloo Maple Inc.) kontrolliert und gegengerechnet. Nachstehend wird nicht explizit auf den Programmcode, sondern auf die Funktionsweise und den Zusammenhang zwischen den einzelnen Skripten eingegangen.

## 4.1 Berechnung der Bulkdefektchemie

Im Grundlagenkapitel 2.2.3 wurden bereits die von Moos und Härdtl [82] ermittelten Ergebnisse und Gleichungen zur Beschreibung der Hochtemperaturdefektchemie in  $\text{SrTiO}_3$  vorgestellt. Um Defektkonzentrationen wie beispielsweise in Abbildung 4.1 zu berechnen, muss ein Gleichungssystem mit den entsprechenden Defekten gelöst werden. Im Folgenden werden ausschließlich Prozesse bei hohen Temperaturen betrachtet. Entsprechend werden nur Sauerstoffleerstellen  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ , Strontiumleerstellen  $[V_{\text{Sr}}^{\prime\prime}]$ , Elektronen  $n$ , Löcher  $p$ , sowie einwertige Akzeptoren  $[A^{\prime}]$  und Donatoren  $[D^{\prime}]$  zur Betrachtung herangezogen. Die Bildung von Titanleerstellen  $[V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime\prime}]$  ist mit einer sehr hohen Akti-

vierungsenergie verbunden [111] und der betrachtete Temperaturbereich wird von Strontiumleerstellen dominiert [82]. Deswegen ist die Messung der entsprechenden Bildungsenergie und -konstanten nicht zugänglich. Der Titanplatz wird somit in der defektchemischen Betrachtung von  $\text{SrTiO}_3$  meist vernachlässigt und trägt nicht zu den Defektgleichungen bei. Es ist also nach der in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Defektchemie ein Gleichungssystem mit den Gleichungen (4.1)-(4.3) und den Unbekannten  $[V_{\text{Sr}}'']$ ,  $[V_{\text{O}}'']$ ,  $n$ , und  $p$  zu lösen:

$$[V_{\text{O}}''] = \left( K_{\text{Red}} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H_{\text{Red}}}{k_B T}\right)} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}} \cdot \frac{1}{n^2} = A(T) \cdot \frac{1}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (4.1)$$

$$[V_{\text{Sr}}''] = \frac{K_S \cdot e^{\left(\frac{-E_S}{k_B T}\right)}}{[V_{\text{O}}'']} = \left( \frac{K_S \cdot e^{\left(\frac{-E_S}{k_B T}\right)}}{K_{\text{Red}} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H_{\text{Red}}}{k_B T}\right)}} \right) \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}} \cdot n^2 = B(T) \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}} \cdot n^2 \quad (4.2)$$

$$p = \left( N_C(T) \cdot N_V(T) \cdot e^{\left(\frac{-E_g(0K) - \beta_g \cdot T}{k_B T}\right)} \right) \cdot \frac{1}{n} = C(T) \cdot \frac{1}{n} \quad (4.3)$$

Alle drei Gleichungen werden nach der Elektronenkonzentration  $n$  umgestellt und in die Elektroneutralitätsgleichung (2.37) mit der Randbedingung  $\rho_{\text{Bulk}} = 0$  eingesetzt.

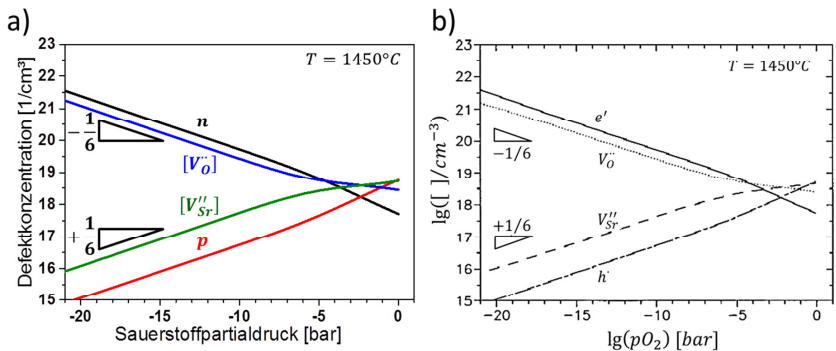
$$\rho_{\text{Bulk}} = 0 = n + 2B(T) \sqrt{P_{\text{O}_2}} n^2 - C(T) \frac{1}{n} - 2A(T) \frac{1}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}} \frac{1}{n^2} + ([A'] - [D']) \quad (4.4)$$

Durch Erweitern der Gleichung (4.4) mit  $\sqrt{P_{\text{O}_2}} \cdot n^2$ , ergibt sich ein Polynom vierten Grades, in das die Bildungsenergien und –konstanten aus der Literatur [82] (Tabelle 2.3) eingesetzt werden:

$$0 = 2B(T)P_{\text{O}_2}n^4 + \sqrt{P_{\text{O}_2}}n^3 + ([A'] - [D']) \sqrt{P_{\text{O}_2}}n^2 - C(T) \sqrt{P_{\text{O}_2}}n - 2A(T) \quad (4.5)$$

Die Temperatur  $T$ , der Sauerstoffpartialdruck  $P_{\text{O}_2}$  und die Dotierung  $([A'] - [D'])$  bleiben als frei wählbare Parameter erhalten. Für einen vorgegebenen Parametersatz liefert die Lösung der Gleichung die Nullstellen des Polynoms und somit das Ergebnis für die Elektronenkonzentration in  $1/\text{cm}^3$ .

Bei der mathematischen Lösung mit einem MATLAB-Skript ergeben sich vier Nullstellen, zwei komplexe Lösungen sowie eine negative und eine positive reale Lösung. Die positive, reale Nullstelle wurde als Lösung und entsprechend als Elektronenkonzentration gewählt, da aus physikalischer Sicht weder die negative noch die beiden komplexen Lösungen Sinn ergeben. Alle weiteren Defektkonzentrationen lassen sich aus den Gleichungen (4.1)-(4.3) zurückrechnen. Um das Rechenmodell auf Fehler zu überprüfen, wurde das Defektdiagramm aus der Arbeit von Moos und Hårdtl [82] für undotiertes  $\text{SrTiO}_3$  bei  $1450^\circ\text{C}$  nachgerechnet (Abbildung 4.1).

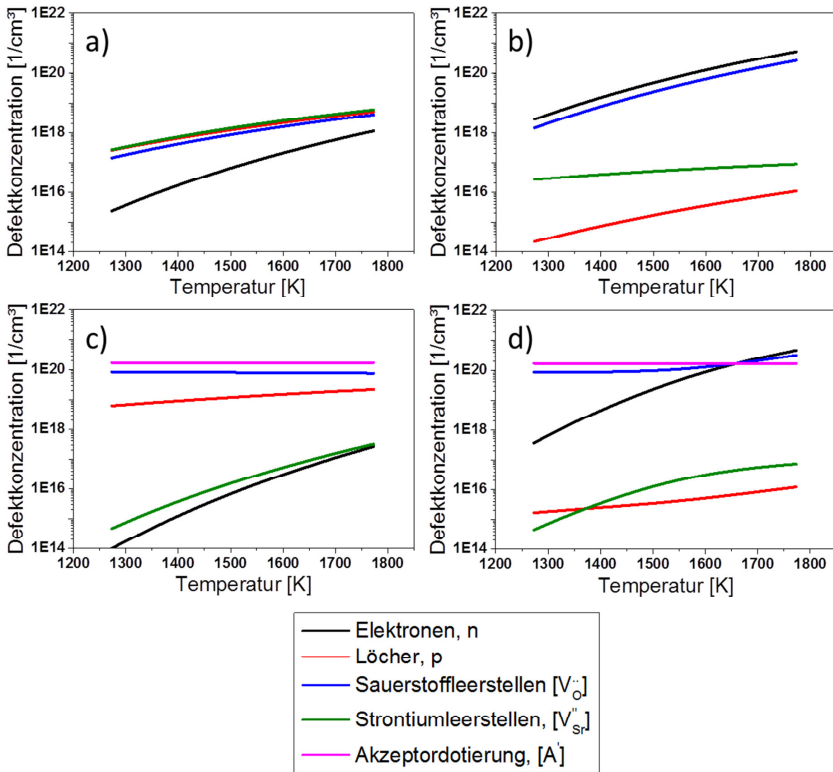


**Abbildung 4.1:** Vergleich der simulierten Defektchemie (a) mit den Daten nach Moos und Hårdtl [82] in der Brouwer-Darstellung (b).

Die berechneten Defektkonzentrationen sind über dem Sauerstoffpartialdruck doppellogarithmisch aufgetragen. Mit dem Rechenmodell nach Gleichung (4.1)-(4.5) lassen sich die in der Literatur vorgegebenen Diagramme exakt abbilden, wobei eine vollständige Lösung der Gleichungen ohne Vereinfachungen implementiert wurde. Mit dieser Validierung kann von der Richtigkeit des Programms ausgegangen werden.

In Abbildung 4.2 sind vier Diagramme mit ausgewählten Kombinationen der variablen Parameter für  $\text{SrTiO}_3$  dargestellt. Es sind jeweils die Defektkonzentrationen logarithmisch über der Temperatur im Bereich  $1000^\circ\text{C}$  bis  $1500^\circ\text{C}$  aufgetragen. Verglichen wird der Einfluss einer reduzierenden Atmosphäre b), mit

einer 1 prozentigen Akzeptordotierung auf einem Anionenplatz c), sowie einer Kombination aus beiden Parametern d) im Vergleich zu undotiertem  $\text{SrTiO}_3$  a) an Luft. In allen Darstellungen ist eine Zunahme aller Defektkonzentrationen mit steigender Temperatur zu erkennen. Da für die weitere Betrachtung hauptsächlich die Strontiumleerstellen von Bedeutung sind, soll kurz auf deren Entwicklung eingegangen werden.

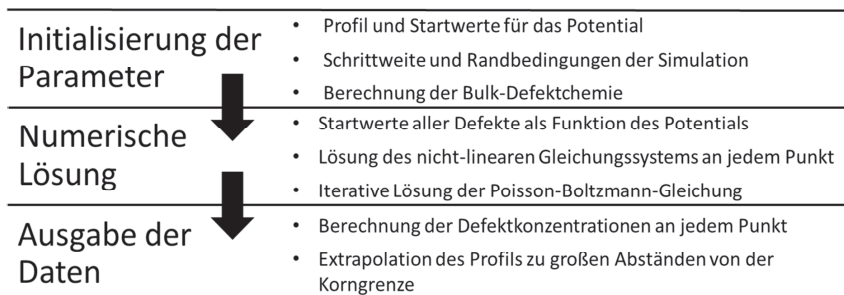


**Abbildung 4.2:** Darstellung der berechneten Defektkonzentration über der Temperatur für: a)  $P_{\text{O}_2}=0,2$  bar,  $[A^{\bullet}]=0\%$ , b)  $P_{\text{O}_2}=10^{-15}$  bar,  $[A^{\bullet}]=0\%$ , c)  $P_{\text{O}_2}=0,2$  bar,  $[A^{\bullet}]=1\%$ , d)  $P_{\text{O}_2}=10^{-15}$  bar,  $[A^{\bullet}]=1\%$

Eine Verringerung des Sauerstoffpartialdruckes um 15 Größenordnungen führt zu einer Reduzierung der Strontiumleerstellenkonzentration um mehr als eine Größenordnung. Die Akzeptordotierung wird hauptsächlich durch Sauerstoffleerstellen kompensiert; im Vergleich zur reduzierenden Atmosphäre bilden sich noch wesentlich weniger Strontiumvakancen. Die Kombination beider Parameter verstärkt den aufgezeigten Effekt und es bilden sich etwa 2-3 Größenordnungen weniger Strontiumleerstellen.

## 4.2 Simulation der Defektverteilung in der Raumladungszone

Der Einfluss und das Verhalten der Korngrenze auf den Sinterprozess soll im Rahmen dieser Arbeit durch das Raumladungskonzept erfasst und beschrieben werden. Der theoretische Hintergrund wurde bereits beschrieben (Kapitel 2.2.2). Die Umsetzung erfolgte aufbauend auf den in MATLAB realisierten Skripten für die Berechnung der Volumen-Defektchemie und orientiert sich an dem von Hagenbeck et al. entwickelten Simulationsmodell [92]. In Abbildung 4.3 sind die wichtigsten Punkte eines Simulationsdurchganges dargestellt.

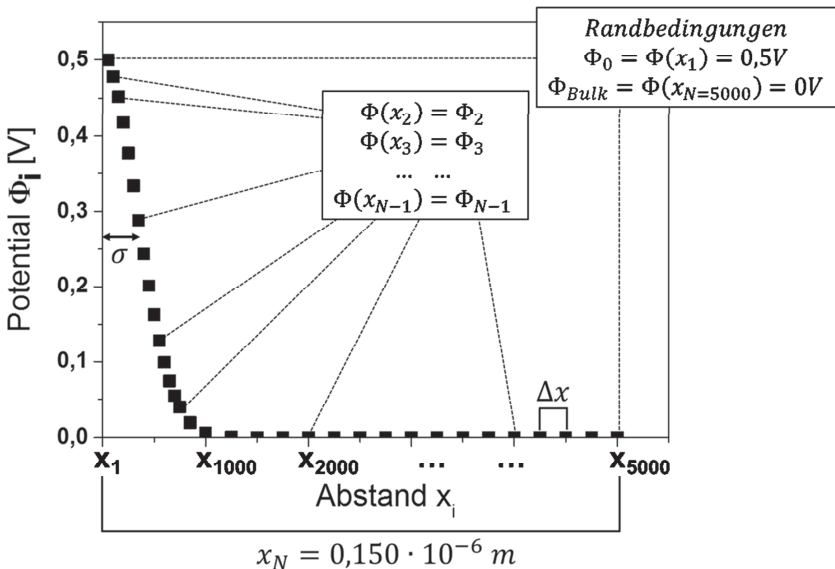


**Abbildung 4.3:** Schematischer Ablauf der Simulation.

Die Berechnung des Profils für das Korngrenzpotential kann sich aus Symmetriegründen auf eine Seite der Korngrenze beschränkt werden. In einem ersten Schritt wird das Potential der Korngrenze mit einem diskreten Werteverlauf

entsprechend einer gaußförmigen Kurve als Ausgangsprofil versehen. Randbedingungen sind dabei das Potential an der Korngrenze  $\Phi(x_1) = \Phi_0$  und fernab der Korngrenze  $\Phi(x_N) = \Phi_{Bulk} = 0 V$ . Weitere Parameter sind die Anfangsbreite der Gaußkurve ( $\sigma = 0,01 \cdot 10^{-6} m$ ), die Anzahl der diskreten Punkte ( $N = 5000$ ), sowie der Maximalabstand von der Korngrenze ( $x_N = 0,150 \cdot 10^{-6} m$ ). Diese Startparameter wurden empirisch für die Simulation mit MATLAB entwickelt, um eine möglichst gute Punktauflösung ( $\Delta x = x_N/N$ ) bei geringer Rechenzeit zu erreichen. Dabei zeigt sich für die Defektberechnung ein Abstand von 150 nm als ausreichend, damit das Potential den Grenzwert der Randbedingung erreicht ( $\lim_{x \rightarrow 150nm} (\Phi(x)) \rightarrow \Phi_{Bulk}$ ). Nach folgender Gleichung wurde das Anfangsprofil des Korngrenzpotentials in Abbildung 4.4 berechnet:

$$\Phi(x_i) = \Phi_0 \cdot e^{\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x_i}{\sigma}\right)^2\right)} \quad \text{mit } i = 1 \dots N \text{ und } x_i = 0 \dots 150 \text{ nm} \quad (4.6)$$



**Abbildung 4.4:** Randbedingungen und Diskretisierung des Startprofils für das Korngrenzpotential.



Der nächste Schritt berechnet die Defektkonzentrationen fernab der Korngrenze (Volumen), entsprechend Abschnitt 4.1. Dies ist verbunden mit einer Abfrage der zu verwendenden Größen für Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Dotierung und das Potential an der Korngrenze  $\Phi_0$ :

$$n_{Bulk}, p_{Bulk}, [V_{O}^{\cdot\cdot}]_{Bulk}, [V_{Sr}^{\prime\prime}]_{Bulk} = f(T, P_{O_2}, [A^{\cdot}]_{Bulk}, [D^{\cdot}]_{Bulk}) \quad (4.7)$$

Mit den Anfangswerten des Potentials kann nun die Defektverteilung an jedem Punkt eines von der Raumladungszone beeinflussten Bereiches berechnet werden:

$$c_i(x_i) = c_{i,Bulk} \cdot e^{\left(\frac{z_i \cdot e_0 \cdot \Phi(x_i)}{k_B \cdot T}\right)} \quad (4.8)$$

Hierbei ist  $c_i(x_i)$  die Konzentration der Spezies  $i$ ,  $c_{i,Bulk}$  die dazugehörige Bulkkonzentration und  $z_i$  die effektive Ladung des Defektes. Die Größen  $k_B$ ,  $e_0$  haben die bekannte Bedeutung. Aus diesen Berechnungen ergeben sich die Startprofile für jede Defektkonzentration:

$$n(x_i), p(x_i), [V_{O}^{\cdot\cdot}](x_i), [V_{Sr}^{\prime\prime}](x_i), [A^{\cdot}](x_i), [D^{\cdot}](x_i) \quad \text{mit } i = 1..N \quad (4.9)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Potential und der Ladungsdichte wird durch die eindimensionale Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben.

$$\frac{\delta\Phi(x)^2}{\delta^2x} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad \text{mit } \varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r \text{ und } \varepsilon_r = 9,19 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.10)$$

Von Vollmann und Waser [89] konnte die Temperaturabhängigkeit von  $\varepsilon_r$  für niobdotiertes  $\text{SrTiO}_3$  ermittelt werden. Außerdem wurde bei einer Variation der Korngröße über drei Größenordnungen keine Änderung der Permittivität festgestellt, weshalb diese als statisch über den Abstand von der Korngrenze angenommen werden kann.

Die linke Seite der Gleichung muss aufgrund der diskreten Parameter ebenso diskretisiert werden. Dies geschieht mithilfe des zentralen Differenzenquotienten zweiter Ordnung:

$$\frac{\delta\Phi(x)^2}{\delta^2x} = \frac{(\Phi(x_{i-1}) - 2\Phi(x_i) + \Phi(x_{i+1})))}{\Delta x^2} \quad (4.11)$$

Weil die Anfangswerte nicht die Lösung dieser Gleichung wiedergeben, wird der von Hagenbeck [91] vorgeschlagene iterative Lösungsweg mit einem Newton-Algorithmus in MATLAB implementiert. MATLAB bietet dabei den großen Vorteil, direkt Rechenoperationen mit Vektoren und Matrizen ausführen zu können. Wegen der Rechenvorteile mit MATLAB und der wesentlich verbesserten Rechnerleistung seit der Arbeit von Hagenbeck kann auf viele komplizierte Umformungen verzichtet werden. Die Umsetzung der Grundidee einer Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung mit dem Newton-Algorithmus bleibt allerdings bestehen und wird im Folgenden ausgeführt.

Das Newtonsche Näherungsverfahren beschreibt einen iterativen Lösungsweg, zur Bestimmung von Nullstellen einer Funktion  $f(x)$  in  $n$  Schritten [142] wie folgt:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (4.12)$$

Für unseren speziellen Fall bedeutet dies:

$$\Phi_{n+1}(x_i) = \Phi_n(x_i) - \frac{f(\Phi_n(x_i))}{f'(\Phi_n(x_i))} \quad (4.13)$$

Da die Poisson-Boltzmann-Gleichung an jedem Punkt der Koordinate  $x_i$  mit Ausnahme der Randpunkte gelöst werden soll, stellt sich die zu lösende Gleichung an diesem Punkt folgendermaßen dar:

$$f_i(\Phi_n(x_i)) = \frac{(\Phi_n(x_{i-1}) - 2\Phi_n(x_i) + \Phi_n(x_{i+1})))}{\Delta x_i^2} + \frac{\rho(x_i)}{\varepsilon} := 0 \quad (4.14)$$

mit  $i = 2 \dots N - 1$

Die Elektroneutralitätsbedingung  $\rho(x_i)$  kann im Gegensatz zur Defektchemie im Volumen auch Werte ungleich Null annehmen. Daraus ergibt sich für die Ladungsdichte an jedem Punkt  $x_i$  aus den Konzentrationsprofilen nach Gleichung (4.9):

$$\rho(x_i) = e_0(p(x_i) + 2[V_{O^{\cdot\cdot}}](x_i) + [D^{\cdot\cdot}](x_i) - n(x_i) - 2[V_{Sr}^{\prime\prime}](x_i) - [A^{\prime}](x_i)) \quad (4.15)$$

In vektorieller Schreibweise ergibt sich das zu lösende Gleichungssystem für jeden Iterationsschritt mit  $N - 2$  Gleichungen:

$$\vec{f} = \begin{pmatrix} f_2 \\ f_3 \\ \vdots \\ f_{N-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_2(\Phi(x_2)) \\ f_3(\Phi(x_3)) \\ \vdots \\ f_{N-1}(\Phi(x_{N-1})) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{(\Phi(x_1) - 2\Phi(x_2) + \Phi(x_3))}{\Delta x^2} + \frac{\rho(x_2)}{\varepsilon} \\ \frac{(\Phi(x_2) - 2\Phi(x_3) + \Phi(x_4))}{\Delta x^2} + \frac{\rho(x_3)}{\varepsilon} \\ \vdots \\ \frac{(\Phi(x_{N-2}) - 2\Phi(x_{N-1}) + \Phi(x_N))}{\Delta x^2} + \frac{\rho(x_{N-1})}{\varepsilon} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Die Ableitung eines Funktionsvektors ( 4.16 ) ergibt die Jacobi-Matrix:

$$\vec{f}' = \vec{J}_{\vec{f}} = \begin{pmatrix} \frac{\delta f_2}{\delta \Phi(x_2)} & \frac{\delta f_2}{\delta \Phi(x_3)} & \dots & \frac{\delta f_2}{\delta \Phi(x_{N-1})} \\ \frac{\delta f_3}{\delta \Phi(x_2)} & \frac{\delta f_3}{\delta \Phi(x_3)} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\delta f_{N-1}}{\delta \Phi(x_2)} & \dots & \dots & \frac{\delta f_{N-1}}{\delta \Phi(x_{N-1})} \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

Dazu wird die Ladungsdichte ( 4.15 ) an jedem Punkt nach dem Potential  $\Phi(x_i)$  abgeleitet.

$$\frac{\delta \rho(x_i)}{\delta \Phi(x_i)} = -\frac{e_0^2}{k_B T} (p(x_i) + 4[V_{\bar{O}}](x_i) + [D^-](x_i) + n(x_i) + 4[V_{Sr}''](x_i) + [A'](x_i)) \quad (4.18)$$

Aus dem Auflösen des Gleichungssystems nach Gleichung (4.13) ergibt sich der Lösungsvektor für das Potential nach dem Iterationsschritt  $n + 1$ :

$$\vec{\Delta\Phi} = \begin{pmatrix} \Delta\Phi_1 \\ \Delta\Phi_2 \\ \vdots \\ \Delta\Phi_{N-2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi^{n+1}(x_2) - \Phi^n(x_2) \\ \Phi^{n+1}(x_3) - \Phi^n(x_3) \\ \vdots \\ \Phi^{n+1}(x_{N-1}) - \Phi^n(x_{N-1}) \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Im Anschluss wird die Jacobi-Matrix wie folgt berechnet:

$$\vec{J}_{\vec{f}} = \begin{pmatrix} -\frac{2}{\Delta x^2} & \frac{1}{\Delta x^2} & 0 & \dots & 0 \\ +\frac{\delta\rho(x_2)}{\delta\Phi(x_2)} & & & & \\ \hline \frac{1}{\Delta x^2} & -\frac{2}{\Delta x^2} & 0 & \dots & \dots \\ +\frac{\delta\rho(x_3)}{\delta\Phi(x_3)} & & & & \\ 0 & \frac{1}{\Delta x^2} & & & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & & \frac{1}{\Delta x^2} \\ \hline 0 & \dots & 0 & \frac{1}{\Delta x^2} & -\frac{2}{\Delta x^2} \\ & & & & +\frac{\delta\rho(x_{N-1})}{\delta\Phi(x_{N-1})} \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Die Lösung eines Gleichungssystems der Form  $Ax = b$  in MATLAB erfolgt mit dem integrierten Befehl „mldivide“ durch Operation  $x = A \setminus b$ :

$$\vec{\Delta\Phi} = \vec{J}_{\vec{f}} \setminus (-\vec{f}) \quad (4.21)$$

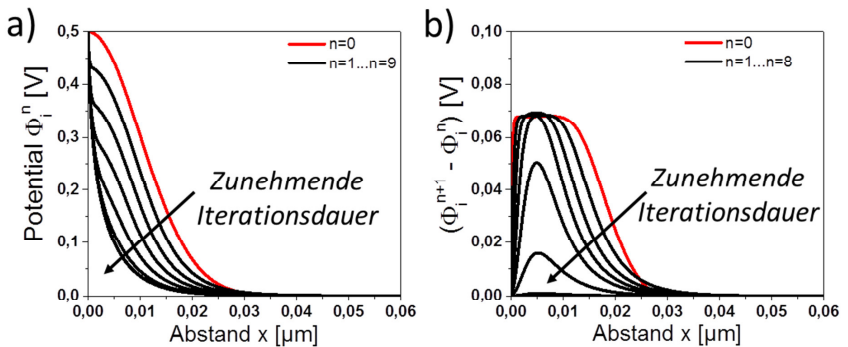
Das Potential nach einem Iterationsschritt an jedem Punkt ergibt sich zu:

$$\Phi_{n+1}(x_i) = \Phi_n(x_i) + \Delta\Phi(x_i) \quad \text{mit } i = 2 \dots (N - 1) \quad (4.22)$$

Die Iteration erfolgt nach diesem Schema, bis eine der folgenden Abbruchbedingungen erreicht ist: Entweder die maximale Abweichung zwischen den Ergebnissen zweier Iterationsschritte an allen Punkten erweist sich als genügend klein (siehe Abbildung 4.5 b)

$$\max|\overrightarrow{\Delta\Phi}| \leq 1 \cdot 10^{-9} \quad (4.23)$$

oder es wurden mehr als 100 Iterationsschritte durchgeführt.



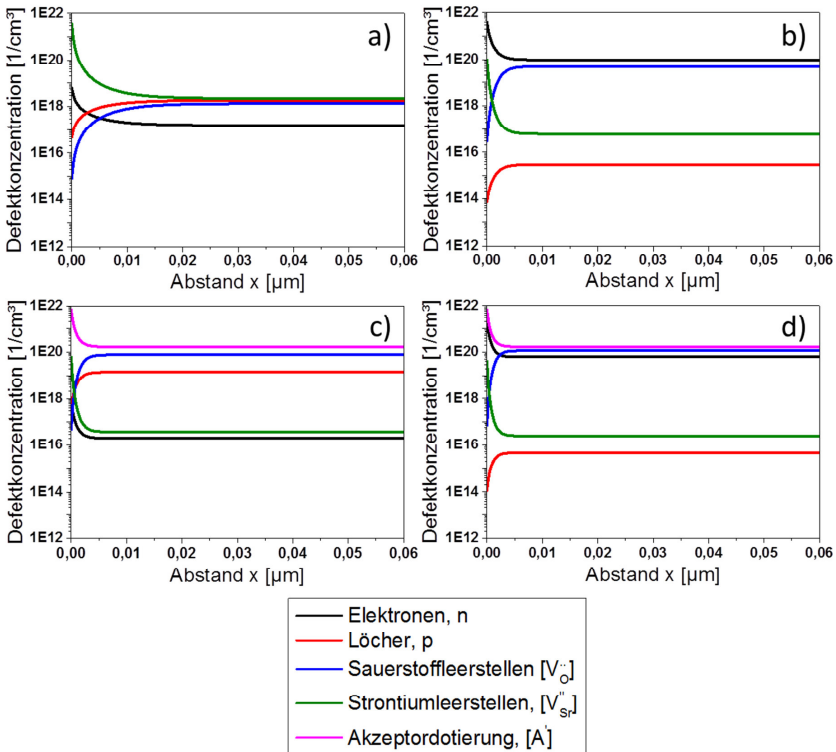
**Abbildung 4.5:** a) Veränderung des Potentialprofils über einem Iterationsablauf mit neun Schritten. b) Minimierung der Differenz zwischen den Iterationsschritten nach Gleichung (4.23).

Im ersten Fall wird das Ergebnis als ausreichend genau bewertet, im zweiten Fall konvergiert das Newton-Verfahren nicht und die Startparameter müssen besser geschätzt werden. In Abbildung 4.5 ist exemplarisch ein Verlauf des Potentials a) und des Lösungsvektors b) während der Iteration zu sehen.

Man kann deutlich den Übergang von der anfänglichen Gaußform zu der charakteristischen Form eines Raumladungspotentials erkennen (vergleiche Abbildung 2.9). Die Veränderung des Lösungsvektors  $\overrightarrow{\Delta\Phi}$  zeigt deutlich die Konvergenz des Newton-Verfahrens, da die Unterschiede zwischen den Lösungen des Gleichungssystems ab dem siebten Iterationsschritt bereits sehr gering sind.

### 4.3 Parameter der Simulation

Abbildung 4.6 zeigt vier Diagramme mit den gleichen Kombinationen der variablen Parameter, wie sie in Abbildung 4.2 für das Korninnere durchgeführt wurden. Durch die Einbindung des Raumladungskonzeptes soll vor allem der Einfluss einer Änderung der Defektchemie auf die Ladungsträger nahe der Korngrenze aufgezeigt werden. Es sind jeweils die Defektkonzentrationen logarithmisch über dem Abstand von der Korngrenze aufgetragen, die Temperatur beträgt bei allen Diagrammen 1300 °C und das Korngrenzpotential  $\Phi_0 = 0,5 \text{ V}$ .



**Abbildung 4.6:** Darstellung der simulierten Defektprofile mit dem Volumenmodell über dem Abstand von der Korngrenze für: a)  $P_{\text{O}_2}=0,2 \text{ bar}$ ,  $[A']=0 \%$ , b)  $P_{\text{O}_2}=10^{-15} \text{ bar}$ ,  $[A']=0 \%$ , c)  $P_{\text{O}_2}=0,2 \text{ bar}$ ,  $[A']=1 \%$ , d)  $P_{\text{O}_2}=10^{-15} \text{ bar}$ ,  $[A']=1 \%$

Gegenübergestellt sind undotiertes SrTiO<sub>3</sub> an Luft a), eine Variation des Sauerstoffpartialdruckes ( $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-15}$  bar, b)), die 1 %-ige Akzeptor-dotierung c), sowie eine Kombination aus beiden Parametern d).

Die Zustände fernab der Korngrenze ab etwa 50 nm sind direkt mit der Defektkonzentration bei 1573 K in Abbildung 4.2 vergleichbar und ändern sich auch bis zum maximalen Simulationsabstand von 150 nm nicht mehr. Aus der Debye-Hückel-Theorie über die Wechselwirkung von Ionen in Elektrolytlösungen kann hier der Begriff der Abschirmlänge übernommen werden. Dieser Begriff wird nicht definitionsgemäß eingesetzt oder direkt berechnet, sondern soll im Folgenden den Abstand von der Korngrenze beschreiben, bei dem die Defektkonzentration der jeweiligen Spezies auf  $c_i(x_i)/c_{i,Bulk} = 1,1$  abgesunken beziehungsweise auf  $c_i(x_i)/c_{i,Bulk} = 0,9$  angestiegen ist. Im hier simulierten Falle eines positiven Potentials an der Korngrenze kommt es zu einer Verarmung der positive Ladungsträger ( $p, [V_O^{\bullet}]$ ), sowie einer Erhöhung der negativen Ladungsträgerkonzentration ( $n, [V_{Sr}^{\prime\prime}], [A']$ ) an der Korngrenze. Die jeweiligen Abschirmmängen sind in Tabelle 4.1 als Mittelwerte für einwertige und zweiwertige Defekte zusammengefasst.

	1300 °C, <i>undotiert,</i> 0,2 bar	1300 °C, <i>undotiert,</i> 10 <sup>-15</sup> bar	1300 °C, 1 % Akzeptor, 0,2 bar	1300 °C, 1 % Akzeptor, 10 <sup>-15</sup> bar
<b>Abschirmlänge für  z=1 </b>	15,08 nm	4,50 nm	3,46 nm	2,95 nm
<b>Abschirmlänge für  z=2 </b>	18,83 nm	5,37 nm	4,13 nm	3,48 nm

**Tabelle 4.1:** Abschirmlänge für ein- und zweiwertige Ladungsträgerprofile nach Abbildung 4.6.

In den Diagrammen lässt sich die Abschirmung durch die Änderung der defektchemischen Parameter sehr gut erkennen. Die Breite der Raumladungszone verringert sich in reduzierender Atmosphäre und in Anwesenheit von Akzeptoren um das Drei- bis Fünffache im Vergleich zu undotiertem Material an

Luft. Dabei zeigt sich eine steigende Tendenz dieses Effektes von reduzierender Atmosphäre zu einer Dotierung und der Kombination aus beiden Parametern. Das positive Potential an der Korngrenze schlägt sich in einem Unterschied der Defektkonzentrationen zwischen Korngrenze und Korninneren nach der Formel ( 4.8 ) nieder. Da dieser Effekt nur von der Ladung des Ions, dem Potential und der Temperatur abhängig ist, ist die Anreicherung oder Verarmung der Korngrenze für die einzelnen Ladungsträger unabhängig von den variierten Parametern (Tabelle 4.2).

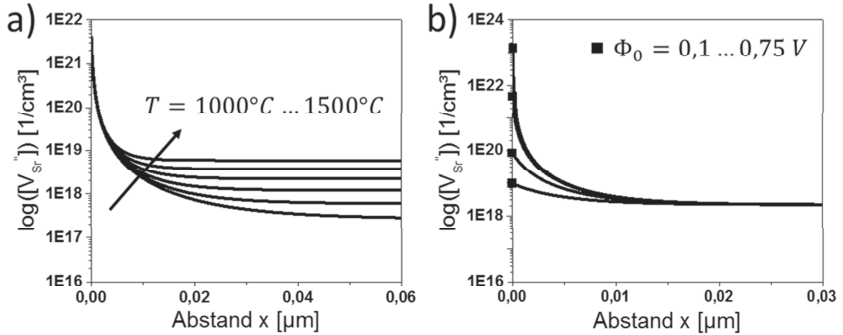
$\frac{n_{KG}}{n_{Bulk}}$	$\frac{p_{KG}}{p_{Bulk}}$	$\frac{[V_{O}^{\cdot\cdot}]_{KG}}{[V_{O}^{\cdot\cdot}]_{Bulk}}$	$\frac{[V_{Sr}^{\prime\prime}]_{KG}}{[V_{Sr}^{\prime\prime}]_{Bulk}}$	$\frac{[A']_{KG}}{[A']_{Bulk}}$
40	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^3$	40

**Tabelle 4.2:** Überhöhung oder Verarmung der Ladungsträger zwischen Korngrenze und Korninnerem aus Abbildung 4.6.

Vor allem die zweiwertigen Ladungsträger zeigen dabei eine Änderung über mehrere Größenordnungen. Die für diese Arbeit wichtige Konzentration der Strontiumleerstellen erfährt eine sehr starke Überhöhung in der Korngrenze von über drei Größenordnungen bei 1300 °C und einem Potential von  $\Phi_0 = 0,5 V$ . Um den Einfluss der Temperatur und des Potentials zwischen Korngrenze und Korninneren auf die Defektverteilung detaillierter zu betrachten, wurden beide Parameter variiert.

Das sich ergebende Profil für ein undotiertes SrTiO<sub>3</sub> bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$  ist in Abbildung 4.7 a) für den Temperaturbereich  $T = 1000 \dots 1500^\circ C$  und in Abbildung 4.7 b) für  $\Phi_0 = 0,10 \dots 0,75 V$  simuliert worden. Mit steigender Temperatur zeigt sich eine Erhöhung der Defektkonzentration im Korn und an der Korngrenze, wobei in Tabelle 4.3 abzulesen ist, dass der Gesamtunterschied  $[V_{Sr}^{\prime\prime}]_{KG}/[V_{Sr}^{\prime\prime}]_{Bulk}$  um mehr als eine Größenordnung abnimmt. Im Diagramm ist deutlich zu sehen wie stark die Reichweite der Raumladungszone abnimmt. Die aufgeführten Werte verdeutlichen, dass für den simulierten Temperaturbereich die Breite der Raumladungszone mit steigender Temperatur von über 50 nm auf unter 20 nm abnimmt.





**Abbildung 4.7:** Entwicklung des Leerstellenprofils für Strontiumleerstellen in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und des Korngrenzpotentials (b).

Für eine Variation des Korngrenzpotentials zeigt sich, dass die Breite wesentlich weniger stark beeinflusst wird. Eine Erhöhung des Potentials von  $\Phi_0 = 0,10 V$  auf  $\Phi_0 = 0,75 V$  verbreitert die Raumladungszone nur um 5 nm. Dafür schlägt sich ein höheres Potential, entsprechend Gleichung (4.8), in einer wesentlich stärkeren Überhöhung der Strontiumleerstellen um bis zu vier Größenordnungen an der Korngrenze nieder. Die Variation des Raumladungspotentials bis  $\Phi_0 = 0,75 V$  entspricht dabei nur einer theoretische Überlegung und dient nur der Verdeutlichung des Effektes. Ein so hohes Potential führt an der Korngrenze zu einer Defektkonzentration von über  $10^{23} cm^{-3}$  und liegt damit weit über der verfügbaren Anzahl an Gitterplätzen.

Temp.	Abstand für $[V_{Sr}']$	$\frac{[V_{Sr}']_{KG}}{[V_{Sr}']_{Bulk}}$	Potential	Abstand für $[V_{Sr}']$	$\frac{[V_{Sr}']_{KG}}{[V_{Sr}']_{Bulk}}$
1000 °C	55,51 nm	$9,10 \cdot 10^3$	$\Phi_0 = 0,10 V$	13,98 nm	$4,37 \cdot 10^0$
1100 °C	36,94 nm	$4,68 \cdot 10^3$	$\Phi_0 = 0,25 V$	17,64 nm	$4,00 \cdot 10^1$
1200 °C	25,93 nm	$2,64 \cdot 10^3$	$\Phi_0 = 0,50 V$	18,99 nm	$1,60 \cdot 10^3$
1300 °C	18,99 nm	$1,60 \cdot 10^3$	$\Phi_0 = 0,75 V$	19,20 nm	$6,40 \cdot 10^4$
1400 °C	14,40 nm	$1,03 \cdot 10^3$			
1500 °C	11,25 nm	$6,96 \cdot 10^2$			

**Tabelle 4.3:** Zusammenfassung der Abklingweiten und der Überhöhung der Strontiumleerstellen nach Abbildung 4.7.

### 4.3.1 Verifizierung der Raumladungszone mit TEM-Messungen

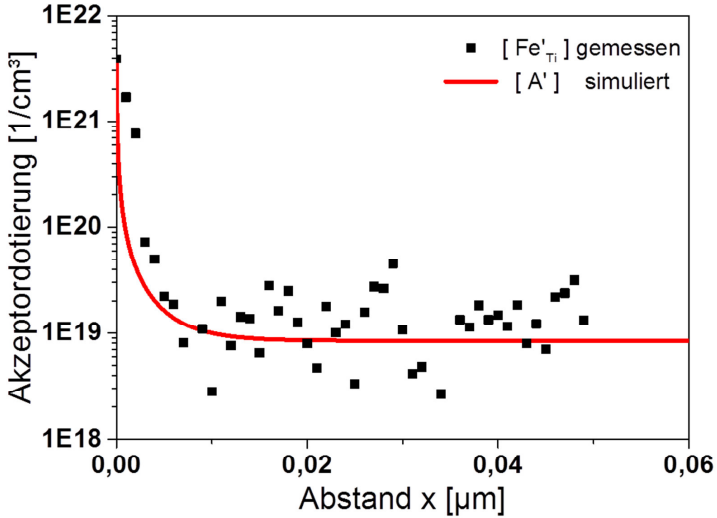
An dem hier verwendeten Material wurden TEM-Messungen der Raumladungszone an den Korngrenzen von S. Kraschewski [54] durchgeführt. Die entsprechenden Mess- und Auswertemethoden können dort nachgelesen werden und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erläutert. Ein gemessenes Konzentrationsprofil einer STO-1000-5Fe Probe wurde für diese Arbeit bereitgestellt und ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Aus dem Realprofil wurden mit einer exponentiellen Anpassung das gemittelte Dotierungsniveau fernab der Korngrenze zu  $[Fe'_{Ti,Bulk}] = 8,42 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt. Durch Umstellung von Gleichung ( 4.8 ) wurde das Potential  $\Phi_0 = 0,85 \text{ V}$  berechnet.

$$\Phi_0 = - \frac{k_B \cdot T \cdot \ln \left( \frac{[Fe'_{Ti,KG}]}{[Fe'_{Ti,Bulk}]} \right)}{z_{Fe} \cdot e_0} \quad ( 4.24 )$$

Die Proben wurden bei 1350 °C in Sauerstoff gesintert und anschließend abgeschreckt um das Hochtemperaturprofil zu konservieren. Diese Temperatur, sowie die bereits bekannten Werte für die Konstanten  $z_{Fe}$ ,  $k_B$  sowie  $e_0$ , wurden in Gleichung ( 4.24 ) eingesetzt. Die Konzentration direkt an der Korngrenze ließ sich aus den Messwerten mit  $[Fe'_{Ti,KG}] = 3,90 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ablesen.

Die Simulation des Akzeptorprofils erfolgte mit dem vorgestellten Programm in MATLAB, die Initialisierung mit den berechneten und gegebenen Parametern aus dem Experiment. Überprüft werden sollte die richtige Einstellung der Raumladungszone hinsichtlich des Profilverlaufes. Da die Potentialhöhe schon als Eingangsparameter gegeben ist, kann man aus diesem Vergleich nur deren Breite und Form bewerten. Die Breite der Raumladungszone wird wieder bei  $[A']/[A']_{Bulk} = 1,1$  ermittelt und beträgt in der Simulation etwa 11 nm.

Im Experiment ist die Bestimmung aufgrund der starken Schwankungen der Messung im Bereich des Korninneren nicht genau möglich, kann aber mithilfe einer Anpassung auf etwa 10 nm abgeschätzt werden. Die Form zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten, wurde jedoch nur qualitativ bewertet. Auch wenn dies ein eher qualitativer Vergleich ist, kann das Modell hinsichtlich der Simulation des korngrenznahen Bereiches als valide angesehen werden.



**Abbildung 4.8:** Vergleich der TEM-Messung einer Eisensegregation in 5 %-Dotiertem SrTiO<sub>3</sub> mit dem simulierten Akzeptorprofil.

## 4.4 Überführung in einen Diffusionskoeffizienten für das analytische Sintermodell

Im Folgenden sollen der Transfer und die Anwendung des entwickelten Simulationsmodells auf den Sinterprozess erfolgen. Es wird zuerst der Fall der reinen Volumen-Defektchemie betrachtet. Dazu wird als einfache Annahme die Coble-Gleichung für den Fall der Volumendiffusion herangezogen:

$$\dot{\rho} = 720 \frac{\gamma \cdot a_0^3 D_V}{k_B \cdot T G^3} \quad \text{mit}$$

$$\gamma = 1 \frac{J}{m^2}, \quad (4.25)$$

$$a_0^3 = (0,395 \cdot 10^{-9} m)^3,$$

$$k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Der limitierende Faktor für die Diffusion  $D_V$  bei jedem Sintervorgang ist die am langsamsten diffundierende Atomsorte [12, 13, 25]. Da SrTiO<sub>3</sub> als Sauerstoffleiter bekannt ist [1, 95], kommen nur die besetzten A- und B-Plätze als langsamste Spezies in Frage. Wie bereits erläutert, ist der relevante Temperaturbereich stark dominiert von der Bildung der Strontiumleerstellen. Des Weiteren wurde von Gömann et al. [113, 114] gezeigt, dass die Diffusion von Strontium und Titan etwa gleichschnell ist und bevorzugt über die vorhandenen Leerstellen auf dem A-Platz abläuft. Dieser Argumentation folgend wird für die Betrachtung des Sinterprozesses vereinfachend die Selbstdiffusion von Strontium als limitierender Faktor angenommen.

Da der Materialtransport über einen Leerstellenmechanismus erfolgt, kann die Diffusionskonstante direkt aus der berechneten Defektkonzentration  $[V_{Sr}^{''}]/[Sr_{Sr}^x]$  und der Leerstellendiffusion  $D_{Leer.}^{V_{Sr}}$  errechnet werden [12, 25].

$$D_V = D_V^{Sr} = \frac{[V_{Sr}^{''}]}{[Sr_{Sr}^x]} D_{Leer.}^{V_{Sr}} \quad \text{mit } [Sr_{Sr}^x] = 1,684 \cdot 10^{22} \left[ \frac{1}{\text{cm}^3} \right] \quad (4.26)$$

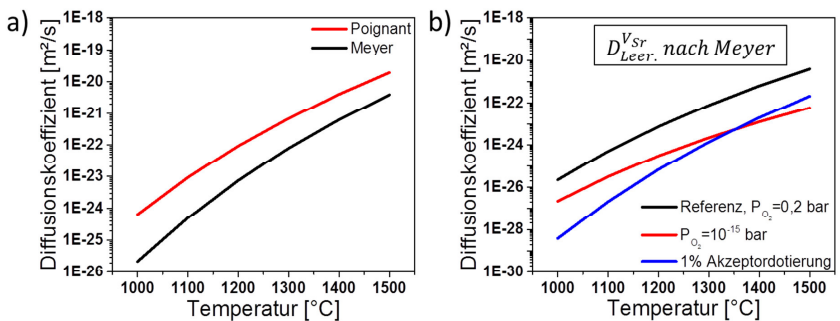
Dieser Zusammenhang wurde mit den verfügbaren Literaturwerten für die Leerstellendiffusion in SrTiO<sub>3</sub> bereits in Kapitel 2.2.2 vorgestellt.

Die verwendeten Koeffizienten der Leerstellendiffusion sind in Tabelle 4.4 mit den jeweiligen experimentellen Methoden zur Ermittlung zusammengefasst:

Poignant und Juda [116]	$D_{Leer.}^{V_{Sr}} = 5 \cdot 10^{-5} e^{\left(-\frac{2,8eV}{k_B T}\right)} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	Impedanzmessung an polykristallinem ((Sr,Ca)(Ti,Nb)O <sub>3</sub> )
Meyer et al. [115]	$D_{Leer.}^{V_{Sr}} = 10^{-3} e^{\left(-\frac{3,5eV}{k_B T}\right)} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	Tracerdiffusionsmessungen und Simulation (Sr(Ti,Nb)O <sub>3</sub> -Einkristall)
Akhtar et al. [111]	$E_{Diff}^{V_{Sr}} = 2,52eV,$ $E_{Diff}^{V_{Ti}} = 11,59eV$	Simulationsmethode (SrTiO <sub>3</sub> )

**Tabelle 4.4:** Zusammenfassung der verfügbaren Literaturdaten zur Leerstellendiffusion in SrTiO<sub>3</sub>.

In Abbildung 4.9 a) sind die mit dem Bulk-Modell berechneten Diffusionskonstanten für ein undotiertes  $\text{SrTiO}_3$  an Luft bei  $1300\text{ °C}$  dargestellt. Vergleichend wurde die gemessene Leerstellendiffusion von Poignant und Juda sowie der von Meyer et al. bestimmte Wert zugrunde gelegt. Die höhere Aktivierungsenergie der am Einkristall bestimmten Werte drückt sich dabei in einem stärkeren Anstieg mit steigender Temperatur und einer insgesamt niedrigeren Diffusionskonstanten im Vergleich zum Polykristall aus. Der Unterschied zwischen den beiden berechneten Konstanten beträgt in Abhängigkeit von der Temperatur etwa eine Größenordnung. Da in diesem Abschnitt zuerst die Diffusion im Korninneren analysiert wird, wurde für die Variation der defektchemischen Parameter nur die von Meyer et al. ermittelte Leerstellenbeweglichkeit im Einkristall betrachtet (Abbildung 4.9 b). Als Referenz wurde die nach Meyer et al. berechnete Kurve aus Abbildung 4.9 a) bei  $P_{\text{O}_2} = 0,2\text{ bar}$  genutzt. Bei einer Änderung des Sauerstoffpartialdruckes oder der Dotierung, ergeben sich, bei gleicher Temperatur, jeweils niedrigere Diffusionskoeffizienten im Vergleich zur Referenz. Es zeigt sich, dass auch die Steigung beziehungsweise die Temperaturabhängigkeit eine Änderung erfährt. Dies begründet sich vor allem durch die Änderung der Bildungsenergie der Strontiumleerstellen bei den gewählten Bedingungen.



**Abbildung 4.9:** Berechnete Diffusionskonstanten einer A-Platz-Diffusion ohne Raumladungszone im Vergleich der beiden Leerstellendiffusionskoeffizienten (a) und für die Variation der defektchemischen Parameter (b).

Die berechneten Diffusionskonstanten werden entsprechend Gleichung ( 4.25 ) in eine Verdichtungsrate umgerechnet. Hierbei wurden, wie im folgenden Diagramm (Abbildung 4.10) dargestellt, der Sauerstoffpartialdruck, die Temperatur und die Dotierung variiert. Als Referenz dient das undotierte  $\text{SrTiO}_3$  bei

$T = 1300^{\circ}\text{C}$  und  $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ . Die Verdichtungsrate wird im Coble-Diagramm doppellogarithmisch über der Korngröße aufgetragen. Dabei werden für die Korngröße  $G$  Werte zwischen 10 nm und 10  $\mu\text{m}$  eingesetzt.

Da nur die Sintergleichung für die Volumendiffusion verwendet wurde, beträgt die Steigung bei allen Kurven  $m = -3$ . Sowohl für die Akzeptordotierung als auch für den Einfluss reduzierender Atmosphäre wird eine um etwa eine Größenordnung geringere Verdichtungsrate vorhergesagt. Neben der Dotierung sollte auch der geringere Sauerstoffpartialdruck aufgrund einer Verarmung von Strontiumleerstellen im Material (vergleiche Abbildung 4.2) zu einer langsameren Verdichtung führen. Dahingegen ist die durch steigende Temperatur erhöhte Sinterrate ein trivialer Effekt, welcher nur der Vollständigkeit halber eingezeichnet ist.

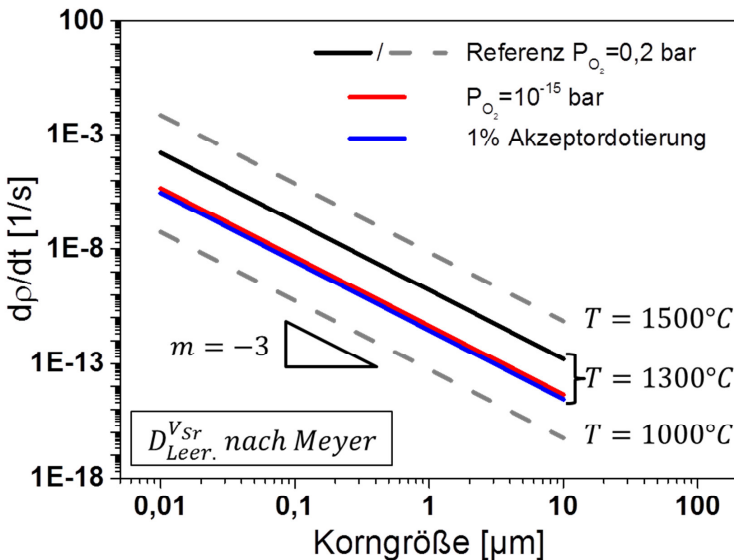


Abbildung 4.10: Verdichtungsraten aus den ermittelten Diffusionskonstanten nach Abbildung 4.9.

## 4.5 Modifikation des analytischen Sintermodells um den Einfluss der Korngrenze

Um den Einfluss der Korngrenze aufzuzeigen, waren einige Modifikationen im Vergleich zur Berechnung der Sinterrate mit dem Bulk-Modell notwendig:

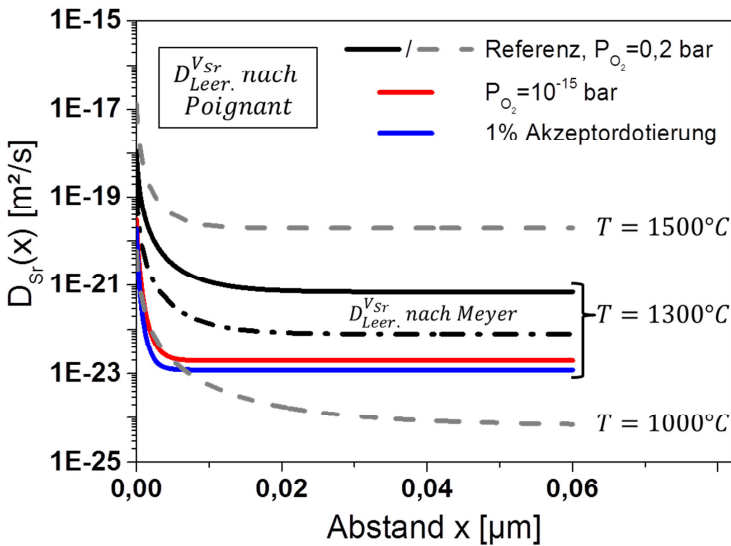
1. Berechnung des Diffusionskoeffizienten als  $D = f(x)$
2. Erweiterung des simulierten Bereiches für  $x > 150nm$ , um in der analytischen Sintergleichung Korngrößen bis  $10 \mu m$  abzudecken.
3. Berechnung einer Diffusionskonstanten für das Coble-Modell aus  $D(x)$

Die Berechnung des abstandsabhängigen Diffusionskoeffizienten erfolgt durch Gleichung ( 4.26 ) an jedem Punkt  $x_i$ :

$$D^{Sr}(x_i) = \frac{[V_{Sr}''](x_i)}{[Sr_{Sr}^x]} D_{Leer}^{V_{Sr}} \quad \text{mit } [Sr_{Sr}^x] = 1,684 \cdot 10^{22} \left[ \frac{1}{cm^3} \right] \quad (4.27)$$

Dabei können für die Leerstellendiffusion  $D_{Leer}^{V_{Sr}}$  die bereits vorgestellten Werte aus Tabelle 4.4 eingesetzt werden. Da die Werte der Leerstellendiffusion von Poignant und Juda für ein polykristallines Material, also mit Korngrenzen, bestimmt wurden [116], wird in diesem Abschnitt nur mit diesen Werten gerechnet. In Abbildung 4.11 sind die Diffusionskoeffizienten  $D^{Sr}(x)$  für eine Variation der Parameter Sauerstoffpartialdruck, Dotierung und Temperatur abgebildet. Die Referenz wurde mit  $T = 1300^\circ C$  und  $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$  für ein undotiertes  $SrTiO_3$  berechnet. Zusätzlich wurde für diese Referenz, zum Vergleich mit dem vorherigen Kapitel, die Diffusion nach den Literaturwerten von Meyer et al. eingefügt. Da die Diffusionskoeffizienten an jedem Punkt  $x_i$  direkt aus dem Verlauf der  $[V_{Sr}''](x_i)$ -Werte nach Gleichung ( 4.27 ) ermittelt werden, sind die Werte für die Abklingweiten und der Unterschied zwischen Korngrenze und Volumen identisch mit den in Tabelle 4.3 dargestellten Ergebnissen. Wie für die Referenzparameter dargestellt, unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten um etwa eine Größenordnung, je nachdem welche Leerstellendiffusion zugrunde gelegt wird. Dies liegt an der Wahl des verwendeten Literaturwertes und lässt sich genauso auch aus Abbildung 4.9 a) bei  $1300^\circ C$  ablesen. Auf die Abklingweite und den Unterschied von „Korngrenzdiffusion“ zu den Werten im Volumen hat diese Wahl allerdings keinen Einfluss. Entspre-

chend den bereits gezeigten Ergebnissen führen sowohl eine Akzeptordotierung als auch der niedrige Sauerstoffpartialdruck zu geringeren Diffusionswerten für Strontium, sowie einem starken Einschnüren der Raumladungszone. Ebenso deckt sich der Einfluss steigender Temperatur auf den Verlauf der Diffusionskoeffizienten mit den bisher gezeigten Ergebnissen (vergleiche Abbildung 4.6 und 4.9). In Abbildung 4.11 ist zudem deutlich zu erkennen, dass für das Erreichen einer konstanten Volumendiffusion der maximale Abstand von der Korngrenze mit  $x_N = 150 \text{ nm}$  für die Simulation vollkommen ausreichend ist.



**Abbildung 4.11:** Simulierte Diffusionskonstanten einer A-Platz-Diffusion als Funktion des Abstandes von der Korngrenze im Vergleich der beiden Leerstellendiffusionskoeffizienten und für die Variation der defektchemischen Parameter Temperatur, Dotierung und Sauerstoffpartialdruck.

Zur weiteren Nutzung der Daten im Coble-Modell muss der Simulationsbereich, genauer gesagt der Bereich mit konstanter Volumendiffusion, erweitert werden. Dies begründet sich in der Verwendung von Korngrößen, die größer als die doppelte Simulationsbreite von  $300 \text{ nm}$  sind. Ein Korn setzt sich im 2-

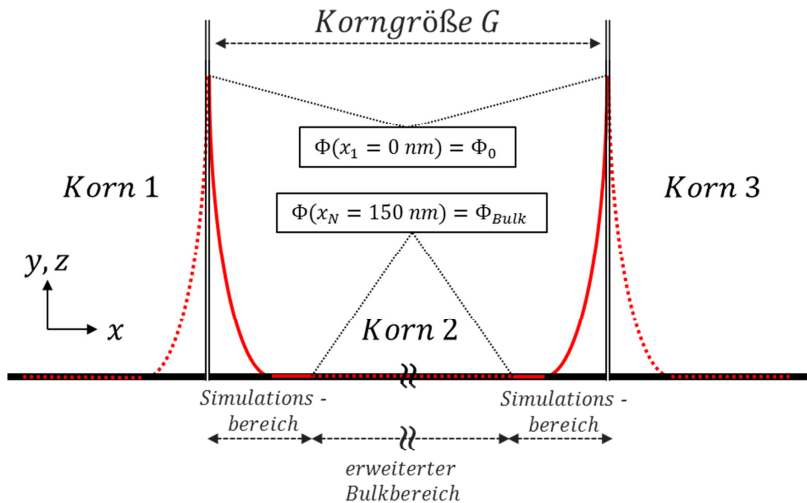


dimensionalen Schnitt aus zwei symmetrischen Simulationsbereichen mit je  $150 \text{ nm}$  und einem sich anschließenden, „unendlich“ breiten Bereich mit  $\Phi_{\text{Bulk}} = 0 \text{ V}$  zusammen (siehe Abbildung 4.12). Auch hier kann man sich aus Symmetriegründen für die weiteren Berechnungen auf eine Kornhälfte, mit einer maximalen Korngröße von  $0,5 \cdot G = 100 \text{ }\mu\text{m}$  beschränken.

Der Bereich für  $150 \text{ nm} < x < 100 \text{ }\mu\text{m}$  wird also in den gleichen Abständen  $\Delta x$  wie der Simulationsbereich mit den konstanten Werten für die Volumendiffusion  $D_{\text{Bulk}}^{\text{Sr}}$  aufgefüllt. Zusammengefasst ergibt sich folgendes diskretes Diffusionsprofil:

$$D^{\text{Sr}}(x) \text{ mit } x \text{ im Bereich } 0 \text{ nm} < x < 100 \text{ }\mu\text{m} \quad (4.28)$$

Die Anwendung des Coble-Modells sieht in der ursprünglichen Variante nur eine Diffusionskonstante als Parameter vor und kein kontinuierliches Diffusionsprofil. Zur Berechnung der Verdichtungsrate wurde infolgedessen die grundsätzliche Idee entwickelt, einen von der Korngröße abhängigen Mittelwert der Diffusion abzuleiten.



**Abbildung 4.12:** Simulationsbereich (rote, durchgezogene Linien) und erweiterter Bereich zwischen zwei Korngrenzen, durch die Erweiterung des Bulkbereiches bis  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

Für das Coble-Diagramm sollte ein Bereich mit diskreten Werten der Korngröße  $G$  zwischen 10 nm und 10  $\mu\text{m}$  abgedeckt werden. Daraus ergibt sich für jede Korngröße  $G_l$  eine mittlere Diffusionskonstante  $\overline{D_{V_l}} = f(G_l)$ , wobei der Index  $l$  die Anzahl verwendeter Korngrößen für das Coble-Diagramm wiedergibt. Es ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung ( 4.25 ) die folgende Notation:

$$\dot{\rho} = 720 \frac{\gamma \cdot a_0^3}{k_B \cdot T} \cdot \frac{\overline{D_{V_l}}(G_l)}{G_l^3} \quad (4.29)$$

Die Berechnung der mittleren Diffusion kann man sich als Integration vorstellen, wobei die Integrationsgrenzen von der Korngröße abhängen. Ein Beispiel für den Ablauf ist in Abbildung 4.13 für zwei unterschiedliche Korngrößen gegeben.

Unter der Annahme eines symmetrischen Kornes reicht es aus, den Mittelwert der Diffusion über der Hälfte des Korndurchmessers zu bilden. Das Coble-Modell geht von einer konstanten Diffusion im Korn beziehungsweise in der Korngrenze aus (Gleichungen ( 2.15 ) und ( 2.17 )). Geometrisch wird dies durch ein Boxprofil mit der Höhe der jeweiligen Diffusionskonstanten und der Breite des Kornes beziehungsweise der Korngrenze beschrieben. Die Konsequenz für das entwickelte Modell ist, dass das kontinuierliche Diffusionsprofil in ein Boxprofil umgerechnet werden muss. Aus geometrischer Sicht bedeutet das, dass die Fläche  $A$  unter dem Diffusionsprofil für eine bestimmte Korngröße  $G/2$  gleich der Fläche  $B$  unter dem Boxprofil sein muss. Die geometrischen Gegebenheiten sind in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt. Die Fläche des Boxprofils für eine gegebene Korngröße lässt sich also wie folgt berechnen:

$$B = \overline{D_{V_l}} \cdot \frac{G_l}{2} \quad (4.30)$$

Für das kontinuierliche Diffusionsprofil ergibt sich die Fläche durch eine Integration, die aufgrund der Verwendung von diskreten Werten in unserem Modell durch eine Summe einzelner „Boxprofile“ angenähert werden kann (vergleiche Abbildung 4.13 c):

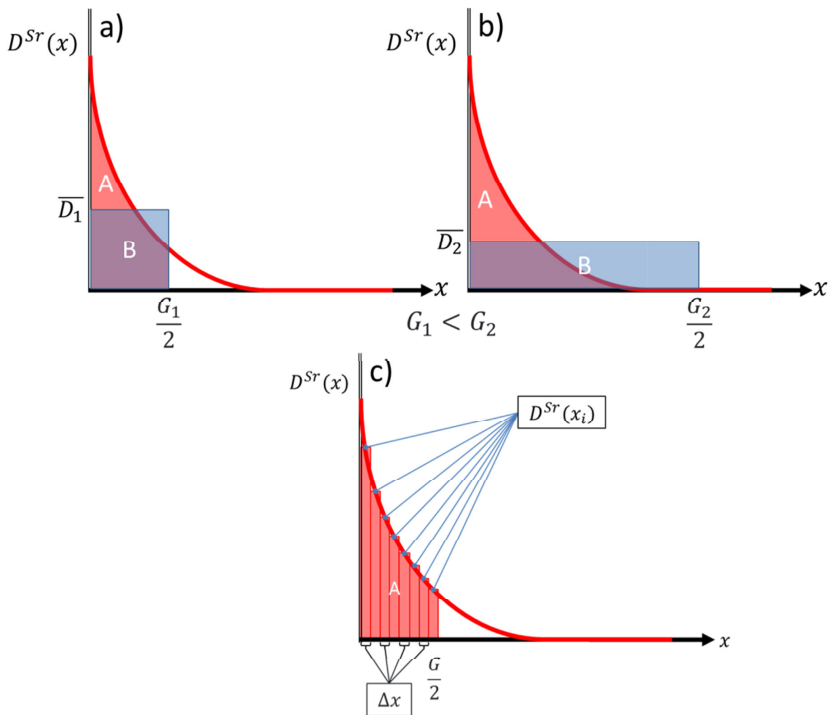
$$A = \int_{x=0}^{x=\frac{G_l}{2}} D^{Sr}(x) dx \approx \sum_{x_1=0}^{x_i=\frac{G_l}{2}} D^{Sr}(x_i) \cdot (\Delta x) \quad (4.31)$$

Die Schrittweite  $\Delta x = (x_{i+1} - x_i)$  wurde in der Simulation und der anschließenden Erweiterung des Simulationsbereiches konstant gehalten. Daraus ergibt sich für die jeweilige Korngröße:

$$\frac{G_i}{2} = x_i = \Delta x \cdot i \quad \text{mit } i = 1 \dots N_{\text{erweitert}} \quad (4.32)$$

Fügt man die beiden Gleichungen zusammen, ergibt sich für die Berechnung der mittleren Diffusion:

$$\overline{D}_{V_i} = \frac{\left( \sum_{x_1=0}^{x_i=\frac{G_i}{2}} D^{Sr}(x_i) \cdot \Delta x \right)}{\Delta x \cdot i} = \frac{1}{i} \cdot \sum_{x_1=0}^{x_i=\frac{G_i}{2}} D^{Sr}(x_i) \quad (4.33)$$



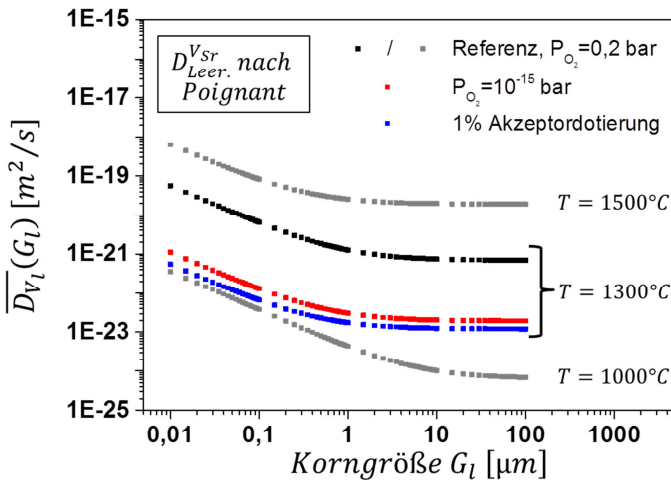
**Abbildung 4.13:** Schema der mittleren Diffusion für zwei verschiedene Korngrößen (a,b) und Berechnung der mittleren Diffusion  $\overline{D}_V$  als Funktion der Korngröße (c).

Aus Abbildung 4.13 kann man erkennen, dass mit steigender Korngröße die mittlere Diffusion immer kleiner wird. In anderen Worten heißt das, der Einfluss der Raumladungszone an der Korngrenze verliert im Vergleich zum Korninneren an Bedeutung. Dies lässt sich wie folgt zusammenfassen:

$$\overline{D_{Vl}} \sim \frac{1}{G_l} \tag{4.34}$$

Diese Abhängigkeit wird durch die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.14 verdeutlicht. Als Referenz dient das bereits bekannte undotierte SrTiO<sub>3</sub> bei  $T = 1300^\circ\text{C}$  und  $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$ . Variiert wurden die Temperatur, der Sauerstoffpartialdruck und die Dotierung. Die Berechnung der mittleren Diffusion erfolgt nach Gleichung (4.33), mit diskreten Werten der Korngröße für den Bereich  $10 \text{ nm} < 0,5 \cdot G_l < 100 \mu\text{m}$ . Aufgrund der doppellogarithmischen Skalierung des Diagramms wurde keine konstante Differenz zwischen zwei Korngrößen verwendet, sondern feste Schrittweiten für jeden Größenordnungsbereich vorgegeben:

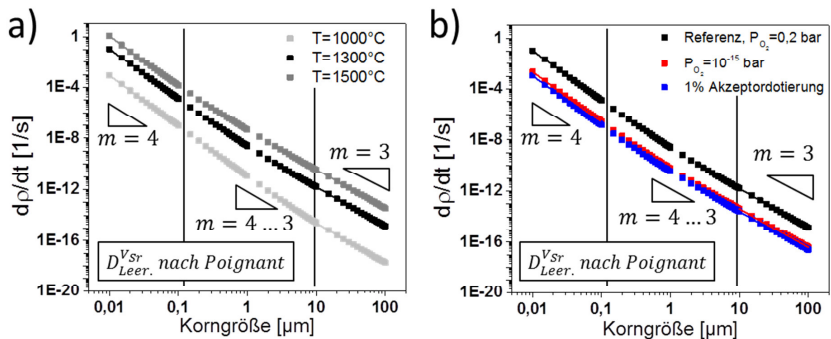
$$\Delta G_l = 0,5 \cdot 10^n \mu\text{m} \text{ mit } n = -2, -1, 0, 1 \tag{4.35}$$



**Abbildung 4.14:** Gemittelte Diffusionskonstanten als Funktion der Korngröße für die bekannte Variation der defektchemischen Parameter der Simulation. Als Leerstellendiffusion wurden die Werte von Poignant und Juda [116] verwendet.

Anhand der Kurven kann man etwa abschätzen, ab welcher Korngröße der Einfluss der Raumladungszone auf die Diffusion keinen beziehungsweise nur noch sehr geringen Einfluss hat. Für niedrige Temperaturen hat die Raumladungszone Einfluss auf Korngrößen bis circa 10  $\mu\text{m}$ , in den übrigen Fällen nur auf Körner bis etwa 1  $\mu\text{m}$ . Der Einflussbereich korreliert also mit der Breite der Raumladungszone (vergleiche Tabelle 4.1 und Tabelle 4.3).

Durch Einsetzen der berechneten mittleren Diffusion erhält man nach Gleichung ( 2.15 ) für jede Korngröße eine Verdichtungsrate. Im Coble-Diagramm werden die Verdichtungsraten doppeltlogarithmisch über der Korngröße dargestellt (Abbildung 4.15). Unter Verwendung der mittleren Diffusionskonstanten aus Abbildung 4.14 ergibt sich für jede Korngröße  $G_l$  eine Verdichtungsrate abhängig von der Temperatur (Abbildung 4.15 a), dem Sauerstoffpartialdruck und der Dotierung (Abbildung 4.15 b). Als Referenz dient ein undotiertes SrTiO<sub>3</sub> bei  $T = 1300^\circ\text{C}$  an Luft.



**Abbildung 4.15:** Verdichtungsraten, basierende auf den Diffusionskonstanten aus Abbildung 4.14 für die Variation der Temperatur (a), Dotierung und Sauerstoffpartialdruck (b). Es existieren drei Bereiche der Steigung zwischen mit  $m=4$ ,  $m=3$  und einem Übergangsbereich.

In den Diagrammen wird deutlich, dass sich keine konstante Steigung mehr einstellt. Es lässt sich eine Abflachung aller Kurven hin zu größeren Korngrößen erkennen. Die Kurven wurden in den dargestellten Randbereichen mit einer Potenzfunktion  $y = A \cdot x^b$  (vergleiche Gleichung ( 3.7 )) angepasst.

Die Tabelle mit den Steigungen für die jeweiligen Bereiche der Kurven ist nachfolgend aufgeführt (Tabelle 4.5):

	<b>Bereich &lt; 0,1 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Bereich &gt; 10 <math>\mu\text{m}</math></b>
$T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$	$m = -3,95$	$m = -3,30$
$T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$	$m = -3,94$	$m = -3,06$
$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-15}\text{ bar}$	$m = -3,97$	$m = -3,04$
1 % Akzeptor	$m = -3,96$	$m = -3,03$
$T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$	$m = -3,93$	$m = -3,02$

**Tabelle 4.5:** Steigung der angepassten Daten in den simulierten Coble-Diagrammen (Abbildung 4.15).

Es zeigt sich, dass im ersten Bereich alle Kurven eine Steigung von  $m \approx -4$  aufweisen. Die Steigung verändert sich mit ansteigender Korngröße bis zu  $m \approx -3$ . Einzige Ausnahme ist die Simulation bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , bei der die Steigung mit  $m \approx -3,30$  größer ist. Die Übergangsbereiche ergeben sich aus den Einflussbereichen der Raumladungszone auf die mittlere Diffusion (Abbildung 4.14). Durch die Modifikationen der Gleichung für Volumendiffusion (2.15) mit einer korngrößenabhängigen Diffusionskonstanten ergeben sich also beide, für die Verdichtung relevanten, Materialtransportmechanismen. Die Steigung  $m \approx -4$  ergibt sich, wenn der Einfluss der Raumladungszone einen großen Anteil des Korns dominiert. Dieser Fall lässt sich mit der Korngrenzdifffusion in Verbindung bringen, für den die Steigung  $m = -4$  gilt. Falls der Einfluss der Raumladungszone auf die jeweilige Korngröße verschwindet und  $\overline{D_{V_l}}$  gegen den Bulkwert  $D_V^{Sr}$  strebt, ergibt sich die ursprüngliche Steigung der Ausgangsgleichung  $m \approx -3$ . Abschließend soll der Unterschied zwischen den Verdichtungsraten aufgezeigt werden, wenn das Berechnungsmodell für die Bulkdefektchemie mit dem Simulationsmodell unter Einbeziehung der Korngrenze verglichen wird (Abbildung 4.16). Zur Übersicht werden hier stellvertretend drei unterschiedliche Temperaturen für ein undotiertes  $\text{SrTiO}_3$  verglichen ( $P_{O_2} = 0,2\text{ bar}$ ). Die Kurven für das Korngrenz- und das Volumenmodell, gehen für große Korngrößen, je nach Temperatur im Bereich  $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ , ineinander über. Besonders deutlich wird der Einfluss der Raumladungszone für kleine Korngröße  $<100\text{ nm}$ , bei denen der Unterschied zwischen den beiden verwendeten Modellen etwa 2-3 Größenordnungen in der Verdichtungsrate ausmacht.

Auch hier wird der Übergang von der charakteristischen Steigung  $m \approx -4$  für Korngrenzendiffusion zu der Steigung  $m \approx -3$  im Volumenbereich gut abgebildet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde für alle Kurven die Leerstellendiffusion von Poignant und Juda [116] zugrunde gelegt. Basieren die Messwerte für das Volumenmodell auf den Daten von Meyer et al., werden die Differenzen zwischen den Bulkwerten der beiden Berechnungsmethoden noch stärker betont und die Kurven gehen nicht ineinander über.

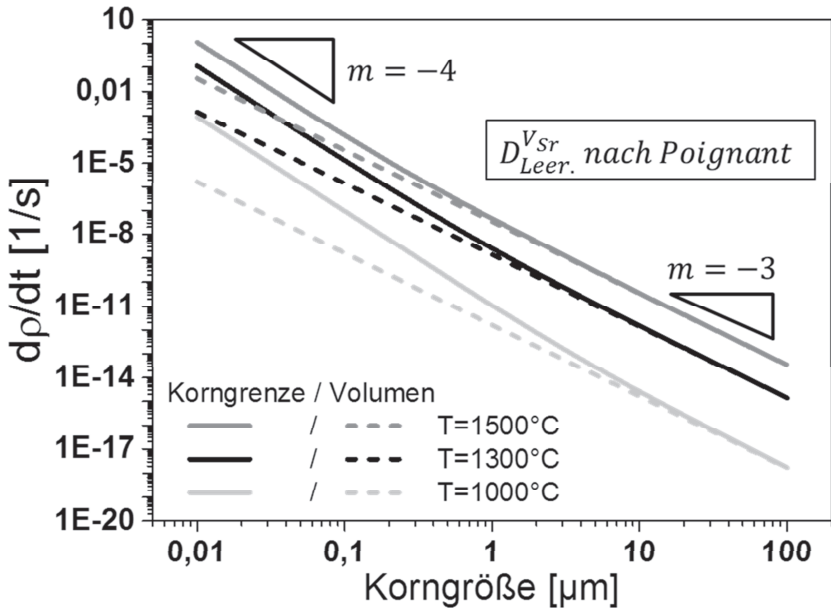


Abbildung 4.16: Vergleich der Verdichtungsraten für die Simulation mit (durchgezogen) und ohne Raumladungszone (gestrichelt) für drei Temperaturen.

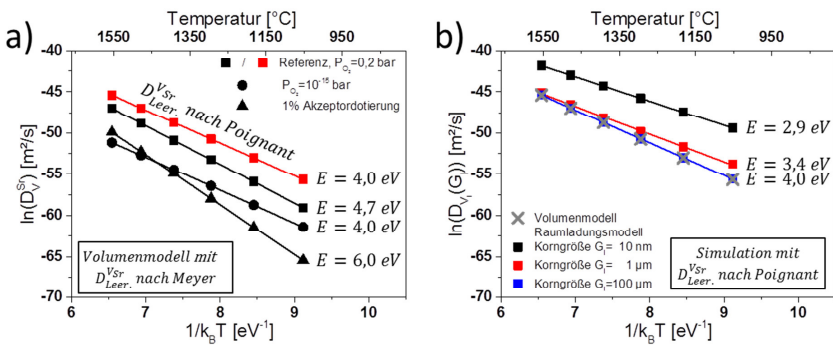
## 4.6 Aktivierungsenergie der simulierten Daten

Die Aktivierungsenergien aus den Simulationen ergeben sich größtenteils aus den verwendeten Literaturwerten, also den Werten für die Defektbildung und -bewegung (Tabelle 2.3, Tabelle 4.4). Da durch den Einfluss der Raumladungs-

zone allerdings eine weitere Triebkraft auftritt, soll zur besseren Vergleichbarkeit mit den experimentellen Ergebnissen auch dieser Aspekt beleuchtet werden. Im Gegensatz zur experimentellen Auswertung der Verdichtungsraten wird durch die Verwendung der Coble-Gleichung in der Simulation kein weiterer Einfluss auf die Aktivierungsenergie, beispielsweise durch Kornwachstum, hinzugefügt. Deshalb kann die defektchemisch berechnete Volumendiffusion mit den simulierten mittleren Diffusionskonstanten aus dem modifizierten Modell direkt verglichen werden.

$$D_V^{Sr} = D_0 \cdot e\left(\frac{-E}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{und} \quad \overline{D_{V_I}}(G_I) = D_0 \cdot e\left(\frac{-E}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.36)$$

In Abbildung 4.17 a) sind die berechneten Aktivierungsenergien des Bulkmodells über den Temperaturbereich 1000 °C bis 1500 °C dargestellt. Dabei dient wieder das undotierte SrTiO<sub>3</sub> bei  $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$  als Referenz. Die Berechnung der Aktivierungsenergie für reduzierende Atmosphäre und eine Akzeptordotierung erfolgte mit der von Meyer et al. gemessenen Leerstellendiffusion. Zusätzlich ist die Referenz mit den von Poignant und Juda [116] ermittelten Daten dargestellt. Die über drei verschiedenen Korngrößen gemittelten Diffusionskonstanten  $\overline{D_{V_I}}(G_I)$  sind in Abbildung 4.17 b) eingezeichnet.



**Abbildung 4.17:** Aktivierungsenergien aus der defektchemischen Rechnung ohne Raumladungszone (a). Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Korngröße für ein undotiertes SrTiO<sub>3</sub> aus der Simulation mit Raumladungszone (b).



Die Aktivierungsenergie wurde auch hier über dem Temperaturbereich 1000 °C bis 1500 °C simuliert. Die von Poignant und Juda [116] angegebene Leerstellendiffusion diente als Grundlage zur Berechnung der Diffusionskonstanten und wurde als Referenzwert für die Bulkdiffusion aus Diagramm a) übernommen.

Aus den angegebenen Aktivierungsenergien kann man nach Logarithmieren der Gleichung (4.26) die beiden Anteile der Aktivierungsenergie für die Defektbildung und deren Bewegung unterscheiden:

$$\ln(D^{\text{Sr}}) = \ln\left(\frac{[V_{\text{Sr}}'']}{[S_{\text{r}}^{\text{x}}]}\right) + \ln(D_{\text{Leer.}}^{V_{\text{Sr}}}) = E_{\text{Bildung}} + E_{\text{Bewegung}} \quad (4.37)$$

$$\text{mit } E_{\text{Bildung}} = E_{[V_{\text{Sr}}'']} \quad \text{und} \quad E_{\text{Bewegung}} = E_{\text{Meyer/Poignant}}$$

Nach Tabelle 4.4 ist die Aktivierungsenergie für die Bewegung der Strontium-leerstellen im Einkristall  $E_{\text{Meyer}} = 3,5 \text{ eV}$  und im polykristallinen Material  $E_{\text{Poignant}} = 2,8 \text{ eV}$ . Der Unterschied der beiden Referenzen in Abbildung 4.17 a) liegt bei 0,7 eV und ist auf die Differenz in der Leerstellenmobilität der beiden Literaturwerte zurückzuführen. Die Aktivierungsenergie von 4,7 eV beziehungsweise 4,0 eV ergibt sich durch Addition der Aktivierungsenergie zur Defektbildung der Strontiumleerstellen  $E_{[V_{\text{Sr}}'']}$ . Diese errechnet sich für die drei Fälle der reinen Volumendefektchemie zu  $E_{[V_{\text{Sr}}'']} = 1,2 \text{ eV}$  bei der Referenz, zu  $E_{[V_{\text{Sr}}'']} = 0,5 \text{ eV}$  für reduzierende Atmosphäre und zu  $E_{[V_{\text{Sr}}'']} = 2,5 \text{ eV}$  bei einer Akzeptordotierung. Diese Veränderung der Defektbildungsenergie mit der Temperatur zeigt sich genauso auch in den Diagrammen in Abbildung 4.2 a)-c). An den Resultaten der Simulation mit Raumladungszone erkennt man den Einfluss der steigenden Korngröße auf die Aktivierungsenergie der gemittelten Diffusionskonstanten. Die Veränderung der Aktivierungsenergie von 2,9 eV auf 4,0 eV deutet darauf hin, dass die Bildungsenergie im Bereich der Raumladungszone ( $G_l = 10 \text{ nm}$ ) keine Rolle mehr spielt, da deren Anteil nur noch 0,1 eV beträgt. Bei sehr großen Körnern ( $G_l = 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) sind die Aktivierungsenergien des Simulationsmodells und des defektchemischen Rechenmodells identisch.

## 4.7 Diskussion über Abschätzungen und Vereinfachungen der Simulation

Die Implementierung der defektchemischen Gleichungen und die Realisierung der Simulation an der Korngrenze wurde zwar im Rahmen dieser Arbeit in Matlab umgesetzt, ist aber bereits in der Literatur beschrieben und konnten dementsprechend verifiziert werden (Abbildung 4.1). Auch die simulierte Breite und Form der Raumladungszone konnte mit TEM-Messungen an dem simulierten Material abgeglichen und bestätigt werden (Kapitel 4.3.1).

Im Folgenden sollen also nur die Umsetzung dieser Rechnungen in Diffusionskonstanten und die Verknüpfung mit dem analytischen Sintermodell diskutiert werden. Dabei wird ein Fokus auf die getroffenen Annahmen und Vereinfachungen gelegt. Ein direkter Vergleich der simulierten Daten mit den experimentellen Ergebnissen und die Diskussion des gefundenen Zusammenhanges werden in einem abschließenden Kapitel diskutiert.

Im Parameterraum ( $T = 1000^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-15} - 1 \text{ bar}$ ,  $[A'] = 0 - 5 \%$ ) wurden die folgenden Annahmen und Vereinfachungen getroffen:

### *Defektchemische Berechnungen*

- Bei der Berechnung der Defektchemie im Korn und an der Korngrenze werden mögliche Komplexbildungen sowie Veränderungen in der Ionisationsstufe ignoriert.
- Die Bildung von Titanleerstellen als Kompensationsmechanismus wird ausgeschlossen.  
Ti-Leerstellen sind nur geringfügig vorhanden und treten somit nicht in der Elektroneutralitätsbedingung auf.

### *Simulation der Raumladungszone und Diffusionskonstante*

- Die Simulation der Raumladungszone erfolgt einseitig für eine Korngrenze und wird als spiegelsymmetrisch betrachtet.

- Für die Simulation der Raumladungszone wird die für die jeweiligen Parametersätze berechnete Defektkonzentration im Volumen als konstant und unendlich vorausgesetzt.
- Mögliche Änderungen der Bildungsenergie und der Gitterparameter durch eine Segregation werden nicht berücksichtigt.
- Der Maximalwert der Defektkonzentration an der Korngrenze wird festgehalten. Ein ausgedehntes Plateau dieses Maximums, beispielsweise aufgrund einer Löslichkeitsgrenze, wird nicht berücksichtigt. Die Löslichkeitsgrenze, beziehungsweise eine Instabilität der Perowskitstruktur an der Korngrenze, wird für die Potentiale unterhalb  $\Phi_0 = 0,5 V$  ignoriert.
- Bei der Überlappung der Raumladungszonen werden keine Interaktionseffekte, wie zum Beispiel Summation der Potentiale, beachtet. Entsprechend werden die Raumladungszonen bei  $G/2$  abgeschnitten.
- Das Potential an der Korngrenze gilt in erster Näherung als konstant, über alle veränderlichen Parameter (Temperatur, Dotierung, Sauerstoffpartialdruck und Korngröße).

#### *Anwendung in einem analytischen Sintermodell*

- Die Verwendung des Coble-Modells als analytisches Sintermodell schränkt die Anwendung auf einphasige Sinterprozesse ohne Flüssigphase im mittleren Sinterstadium ein.
- Die Mikrostruktur wird geometrisch zu Körnern in Form gleichgroßer Polyeder vereinfacht.
- Die Berechnung von Diffusionskonstanten erfolgt auf Basis der A-Platzatome, die Ti-Diffusion wird der Sr-Diffusion gleichgesetzt.
- Die materialspezifischen Konstanten im analytischen Modell  $\gamma$  und  $\alpha_0$  werden zur Vereinfachung als konstant über den Parameterraum betrachtet.

Einige dieser Annahmen können mit experimentellen und simulativen Ergebnissen aus der vorhandenen Literatur zu SrTiO<sub>3</sub> bestätigt werden oder wurden aus diesen Erkenntnissen abgeleitet. Für Strontiumtitanat wird der Einflussbereich von niedrigen Ionisationsstufen der Sauerstoff- und Strontiumionen auf unter 600 °C eingeschränkt [82, 84]. Auch konnte an den im Rahmen dieser

Arbeit hergestellten Materialien durch TEM-Untersuchungen nur die erwarteten Oxidationszustände  $Sr^{+2}$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $O^{-2}$  und  $Fe^{+3}$  festgestellt werden [54]. Diese Proben wurden sehr schnell aus dem Hochtemperaturbereich auf unter  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, um den Hochtemperaturzustand des Ionengitters einzufrieren. Damit sind diese Ergebnisse repräsentativ für die durchgeführten Untersuchung und Simulationen. Die Bildung von Komplexen sowie Ionisationsstufen kann also ausgeschlossen werden. Aus der mangelnden Verfügbarkeit von experimentellen Diffusionsdaten und Aktivierungsenergien hinsichtlich der Bewegung und Bildung von Titanleerstellen im System  $SrTiO_3$ , leitet sich schon ein erster Hinweis auf die geringe Relevanz und die Schwierigkeiten bei der Ermittlung dieser Daten ab. Auch aus Simulationen ergibt sich ein ähnliches Bild, da sowohl für die Bildungsenergie wie auch die Diffusion sehr hohe Aktivierungsenergien berechnet werden [111]. Die Erhöhung der interstitiellen Titanatome in der Korngrenze trägt zwar maßgeblich zu der Ausbildung der Raumladungszone bei (Abbildung 2.9), die Relevanz der B-Platzdefekte zur Ausbildung des defektchemischen Gleichgewichts und der Beitrag zur Kompensation der Raumladungszone gilt in der Literatur aber einheitlich als vernachlässigbar [82, 84, 100]. Die ersten beiden Punkte der Liste können somit zweifelsfrei belegt werden und schränken das Modell in seiner Anwendbarkeit und Genauigkeit nicht ein.

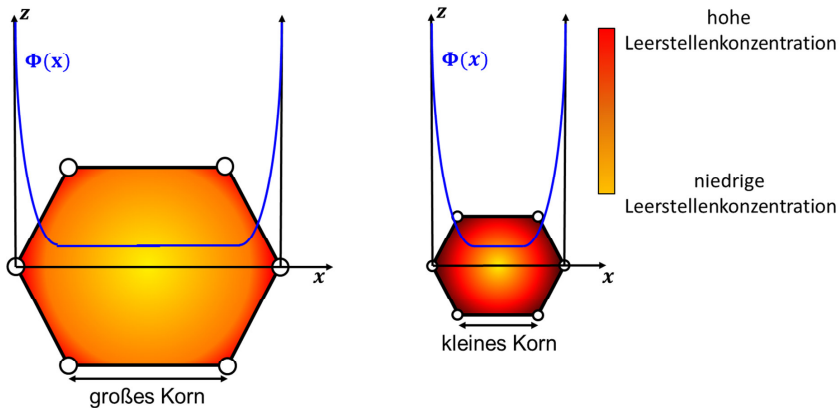
Die Simulation der Raumladungszone erfolgt ausgehend von einer Korngrenze im 2-dimensionalen Raum. Diese Vereinfachung reduziert die Rechenzeit und ist für den Korn-Korn-Kontakt eines einphasigen Materials vollkommen ausreichend, da die Raumladungszone über die Korngrenze hinweg spiegelsymmetrisch ist. Für ein isotropes Material lässt sich diese Berechnung auch auf den 3-dimensionalen Fall übertragen. Diese Annahme macht erst dann Probleme, falls die Raumladungszone eine Abhängigkeit von den Eigenschaften der Grenzfläche zeigt. Allgemeine Zusammenhänge zwischen der Ausprägung der Raumladungszone und der Grenzflächenenergie oder deren Orientierung sind jedoch nicht bekannt. Auch der Unterschied zwischen Raumladungszonen an Oberflächen Korn-Gas- und Korn-Korn-Kontakten ist nicht genauer untersucht. Messungen an Einkristalloberflächen [95] und Korngrenzen [94] in  $SrTiO_3$  führen aber zu vergleichbaren Ergebnissen bezüglich der Ausprägung der Potenti-

alhöhe ( $\Phi_0 \approx 0,5 V$ ). Die Raumladungszone wird einseitig 2-dimensional berechnet und für ein isoliert betrachtetes Korn als symmetrisch über alle Grenzflächen angesehen. Alle Einflüsse und Effekte lassen sich, ausgehend von der berechneten Raumladungszone, geometrisch auf das Volumen des Kornes umrechnen. Das Simulationsmodell ist also prinzipiell auf ein isotropes, homogenes, einphasiges Material anwendbar.

Zur Simulation der Raumladungszone müssen die Randbedingungen aus Abbildung 4.4 erfüllt sein. Das Potential in der Korngrenze wird zu  $\Phi_0$  festgehalten, im Volumen gilt die Elektroneutralitätsbedingung mit  $\Phi = 0 V$ . Daraus resultiert für die betrachtete Defektkonzentration eine Erhöhung der positiven, beziehungsweise eine Abnahme der negativen Ladungsträger hin zur Korngrenze. Formal betrachtet führt die Raumladungszone zu einer Segregation der Defekte und nicht zu einer zusätzlichen Bildung. Grundvoraussetzung für eine einfache numerische Lösung dieses Problems ist ein konstantes Niveau der Defekte fernab der Korngrenze als „Quelle“. Diese Einschränkung führt dazu, dass den im Volumen berechneten Defekten, die eigentlich der Gesamtkonzentration für ein normiertes Materialvolumen entsprechen, zusätzliche Defekte hinzugefügt werden. Für hinreichend große Körner ist diese Annahme durchaus korrekt, allerdings entsteht ein Fehler, sobald das Volumen der Raumladungszone im Vergleich zum Kornvolumen groß ist und die Konzentration der Gesamtdefekte dadurch ansteigt. Ein wesentlich komplexerer, iterativer Lösungsansatz, der die Randbedingungen des Potentials und der Defektkonzentrationen unter einer konstanten Gesamtkonzentration für ein Korn anpasst, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt. Hierbei sollte bei gleichbleibendem Potential, durch die Segregation der Defekte an die Korngrenze die Defektkonzentration im Korninneren verringert werden. Systematische Untersuchungen dazu liegen nicht vor, aber an der mit 5 % Eisen dotierten Probe, kommt es zu einer starken Abnahme der Eisenkonzentration im Volumen auf ungefähr 0,5 % Eisen durch die Segregation an die Korngrenze [54]. Zusätzlich ist nicht auszuschließen, dass dadurch eine Veränderung des Potentialunterschiedes zwischen Korngrenze und Korninnerem auftritt. Trotz der hohen Segregation konnte an dem verwendeten Material keine Änderung der Korngrenzstruktur beispielsweise in Form von Monolagen oder einer Ent-

mischung des  $\text{SrTiO}_3$  in  $\text{TiO}_2$  beziehungsweise  $\text{SrO}$  gefunden werden [54, 66]. Es ist davon auszugehen, dass durch die Segregation und mögliche Verzerrung durch die Eisenatome keine für die Simulation relevanten Änderungen im Gitter eingebracht werden. Das Verhältnis der Strontium- zu Sauerstoffleerstellen in Abbildung 4.6 könnte bei festgehaltener Titankonzentration nahe der Korngrenze auch als einzelne Lage  $\text{TiO}_2$  interpretiert werden. Da aber in den angesprochenen Untersuchungen keine Änderung der Perowskitstruktur über der Korngrenze festzustellen ist, lässt sich daraus schließen, dass die Kristallstruktur auch extreme Abweichungen von der Stöchiometrie kompensieren kann und dabei erhalten bleibt.

Durch die Randbedingung eines konstanten Niveaus der Defektkonzentration im Korninneren, wird also auch für kleine Körner keine Korrektur vorgenommen. Der simulierte Bereich wird bei  $G/2$  abgeschnitten und symmetrisch auf das Korn übertragen (Abbildung 4.18). Dieses Vorgehen ist physikalisch nicht korrekt, konnte jedoch durch Leitfähigkeitsmessungen (siehe Abbildung 2.10) in erster Näherung bestätigt werden [131, 133] und sollte somit auch für Diffusionsabläufe eine hinreichend genaue Annäherung darstellen.



**Abbildung 4.18:** Schematische Darstellung des Einflusses der Raumladungszone auf die Defektverteilung innerhalb eines idealisierten Kornes während dem Sinterprozess.

Eine Veränderung der Potentialhöhe in Abhängigkeit von der Korngröße ist nicht bekannt. Theoretisch sollte diese auch nicht auftreten, da die Ursache für die Ausbildung der Raumladungszone in der Struktur und Zusammensetzung der Korngrenze liegt, im Fall  $\text{SrTiO}_3$  in der Anreicherung mit Titanatomen. Die Ausbildung der Korngrenze sollte keine Abhängigkeit von der Korngröße aufweisen. Anders sieht es für den Potentialunterschied  $\Delta\Phi$  aus, welcher beispielsweise aufgrund der Absenkung der Defektkonzentration im Kornvolumen durchaus veränderlich ist. Eine direkte Korrelation mit der Korngröße ist aber auch hier nicht bekannt. Die Raumladungszone kann also im Rahmen einer analytischen Betrachtung nur als unabhängig von der Korngröße behandelt werden.

Die Abhängigkeit der Raumladungszone von den Parametern der Simulation wurde bereits im Theorieteil (Kapitel 2.2.3) dargelegt. Dementsprechend kann die Höhe der Potentialbarriere mit  $\Phi_0 = 0,5 \text{ V}$  für  $\text{SrTiO}_3$  als konstant über den Parameterraum ( $T, P_{\text{O}_2}$  und Dotierung) angesehen werden [94, 95]. Da dieser Wert als experimentell belegt angesehen werden kann, wird er für die Auswertung der Diffusionskonstante und die Sintergleichung beibehalten. Für die Variation der Potentialhöhe in Abbildung 4.7 zeigt sich außerdem, dass die Leerstellenkonzentration  $[V_{\text{Sr}}'']$  bis  $\Phi_0 = 0,5 \text{ V}$  etwa bei der Hälfte der verfügbaren Strontiumplätze von  $[\text{Sr}_{\text{Sr}}^x] = 1,684 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Somit erreicht man bei Verwendung dieser Potentialhöhe für die Defektkonzentration nie einen Grenzwert, für den die Raumladungszone einen in das Korn ausgeweiteten Plateaubereich ausbilden würde oder für den eine Instabilität der Struktur auftritt. Diese Erkenntnis lässt sich ebenfalls mit dem Vergleich der simulierten und gemessenen Konzentrationsprofile belegen (Abbildung 4.8). Aus den exemplarischen Parametervariationen der Simulationen in Kapitel 4.3 ergeben sich folgende Tendenzen für die Profilform der Raumladungszone:

1. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu der Verringerung der Einflusszone.
2. Bei konstanter Temperatur nimmt die Breite der Raumladungszone mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck und mit zunehmender Dotierung ab. Die Dotierung zeigt dabei den größeren Einfluss.
3. Je höher die Wertigkeit des Defektes, desto größer ist die resultierende Reichweite des Konzentrationsprofils.

4. Der Volumenwert der einzelnen Defektkonzentrationen ist stark abhängig von der Defektchemie. Die Überhöhung oder Abnahme der Defektkonzentration gegenüber dem Korninneren ist nur von der Potentialhöhe und der Wertigkeit des Defektes abhängig.

Diese Tendenzen belegt Vollmann [89, 90] in einer umfassenden Arbeit zur Korngrenzendefektchemie in  $\text{SrTiO}_3$  auch experimentell. Die starke Beeinflussung der Raumladungszone durch die zweiwertigen, ionischen Ladungsträger  $[V_{\text{Sr}}'']$  und  $[V_{\text{O}}\cdot]$  gibt hier schon einen ersten Beleg für den möglichen Einfluss der Raumladungszone auf die Diffusion und die Mikrostrukturentwicklung in  $\text{SrTiO}_3$ . Die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den angegebenen Literaturdaten von Vollmann [89, 90], Moos und Härdtl [82, 84], Lupetin et al. [131, 133] und Kraschewski [54] zeigen, dass die getroffenen Annahmen die defektchemischen Rechnungen und Simulationen nicht maßgeblich verfälschen oder einschränken.

Den Zusammenhang zwischen der Defektchemie und der Gefügeentwicklung wird über die Diffusion nach Gleichung ( 4.27 ) und der Coble-Gleichung ( 4.29 ) als analytisches Sintermodell hergestellt. Die Auswirkung der Annahmen und Vereinfachungen des analytischen Modells, sowie die für die Anwendung der Sintergleichung getroffenen Annahmen, werden in einem späteren Kapitel im direkten Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert.

Aus den Simulationen ergeben sich folgende Vorhersagen für den Sinterprozess bei gleicher Korngröße (siehe Abbildung 4.15 und 4.17), die im nachfolgenden Kapitel experimentell überprüft werden sollen:

1. Eine steigende Temperatur führt zu höheren Sinterraten.
2. Die Erhöhung der Akzeptordotierung und Verringerung des Sauerstoffpartialdruckes führen zu niedrigeren Verdichtungsgeschwindigkeiten.
3. Eine Akzeptordotierung führt zu höheren Aktivierungsenergien für die Diffusion, während die Aktivierungsenergie für reduzierende Atmosphäre geringer wird.
4. Eine vorhandene Raumladungszone erhöht die Verdichtungsrate mit abnehmender Korngröße, da größere Bereiche des Kornes von der Raumladungszone beherrscht werden.



5. Es entsteht ein Übergangsbereich von Korngrenzdiffusion zu Volumendiffusion als Materialtransportmechanismus von kleinen zu großen Körnern. Der Übergangsbereich verschiebt sich in Abhängigkeit von der Defektchemie und liegt dabei zwischen 0,3-3  $\mu\text{m}$ .
6. Die Aktivierungsenergie nimmt mit sinkender Korngröße ab, da innerhalb der Raumladungszone die Defektbildungsenergie keine Rolle mehr spielt.

Die Punkte 1,2 und 3 sind hauptsächlich dem Einfluss der Bulkdefektchemie zuzuschreiben, während die restlichen Punkte Effekte des direkten Einflusses einer Raumladungszone sind.



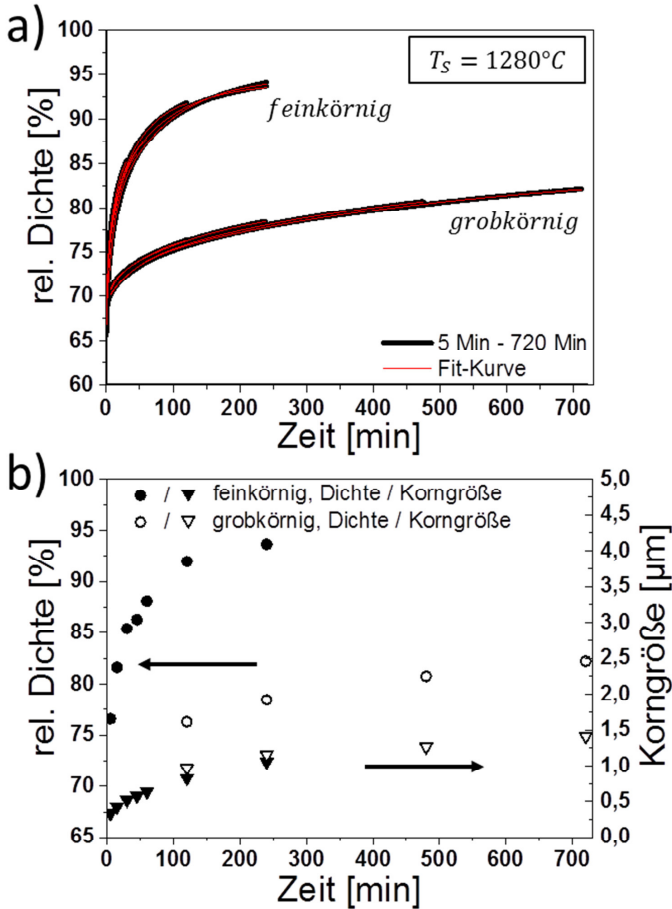
# 5. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zu den Verdichtungsexperimenten und der Bestimmung der Aktivierungsenergie aus den Dilatometeruntersuchungen vorgestellt. Abgeschlossen wird das Kapitel mit den Ergebnissen aus den Versuchen mit den Diffusionspaaren (Abbildung 3.11). Die Methoden zur Ermittlung der Ergebnisse und die Darstellungsarten der jeweiligen Diagramme sind ausführlich in Kapitel 3 erklärt.

## 5.1 Sinterexperimente an undotiertem $\text{SrTiO}_3$ an Luft

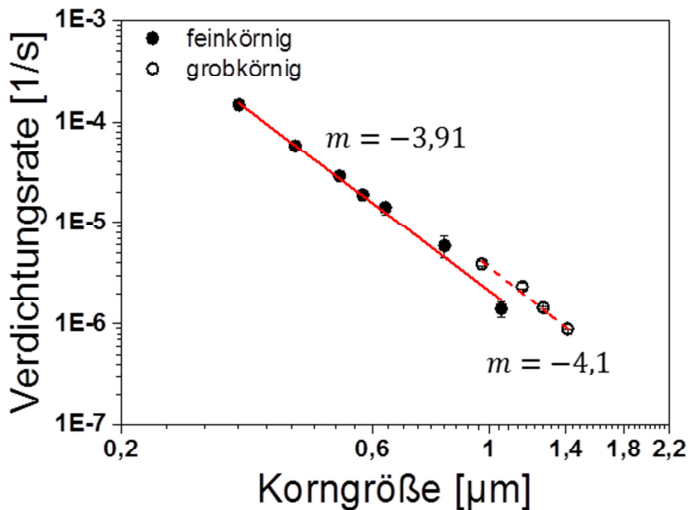
Abbruchversuche bei 1280 °C für die Zusammensetzung STO-996 wurden unter Umgebungsatmosphäre durchgeführt mit Haltezeiten zwischen 5-240 Minuten für das feinkörnige Material und 120-720 Minuten für die grobgeglühte Variante. Die kontinuierliche Dichtezunahme aus den Dilatometermessungen sind in Abbildung 5.1 a) zusammen mit den angepassten Kurven (rot) dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen der Anpassungsfunktion und der Experimentalkurve ist sehr gut. Aus den Abbruchversuchen lassen sich zu den jeweiligen Zeiten die Enddichten ( $\bullet$ ) und die Korngröße ( $\blacktriangledown$ ) bestimmen (Abbildung 5.1 b). Die Maße der Grünkörper beider Pulvervarianten waren vergleichbar, allerdings zeigten die grobkörnigen Pulver eine leicht höhere geometrische Gründichte mit circa 67 % im Vergleich zu 64 % mittlerer Ausgangsdichte der feinkörnigen Variante. Zu Beginn der isothermen Haltezeit haben alle Proben noch nahezu ihre Gründichte. Während des Aufheizprozesses kommt es somit nur zu einer sehr geringen Verdichtung von etwa 1-2 %. Innerhalb einer Versuchsreihe ergeben sich, trotz der exakten Temperaturführung an der Probe, leichte Schwankungen der Verdichtungskurven und der Enddichte. Der gemittelte Unterschied zwischen den Dichtekurven der feinkörnigen Variante bei gleicher Haltezeit beträgt etwa 0,4 %. Dies deckt sich mit den Schwankungen in der geometrisch bestimmten Anfangsdichte von  $\rho_0 = 64,2 \pm 0,5$  %. Die feinkörnige Variante zeigt eine Dichtezunahme von 76,6 % auf 93,6 % bei Korngrößen zwischen 0,33  $\mu\text{m}$  und 1,05  $\mu\text{m}$ . Das grobe  $\text{SrTiO}_3$  weist bei wesentlich länge-

ren Haltezeiten eine maximale Enddichte von 82,2 % und Korngrößen zwischen 0,97  $\mu\text{m}$  und 1,41  $\mu\text{m}$  auf und zeigt damit eine wesentlich niedrigere Verdichtung als die feinkörnigeren Pulverpresslinge. Für die feinkörnige Variante wurde die Korngrößenbestimmung sowohl mit dem Linienschnittverfahren als auch mit der automatischen Bildauswertung durchgeführt.



**Abbildung 5.1:** a) Kontinuierlicher Verlauf der Dichte aus den Dilatometer Daten, b) relative Dichte und Korngröße zu den jeweiligen Abbruchzeiten für das undotierte  $\text{SrTiO}_3$  (STO-996) an Luft bei  $1280^\circ\text{C}$ . Dargestellt sind die grobgeglühte und die feinkörnige Variante des Materials.

Die grobkörnige Variante wurde nur per Linienschnitt ausgewertet. Der Unterschied zwischen den beiden Verfahren innerhalb der feinkörnigen Variante wies nur eine geringe Abweichung auf, die innerhalb des Fehlers der jeweiligen Auswertemethode liegt. Die Ableitung der dargestellten Dichtekurven ergibt die Verdichtungsrate in  $s^{-1}$ , welche im Coble-Diagramm über der gemessenen Korngröße dargestellt ist (Abbildung 5.2). Mit zunehmender Haltezeit, beziehungsweise steigender Korngröße, verringert sich die Sinterrate um etwa zwei Größenordnungen von  $\dot{\rho} \sim 0,01 \text{ \%}/\text{min}$  auf  $\dot{\rho} \sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ \%}/\text{min}$ .

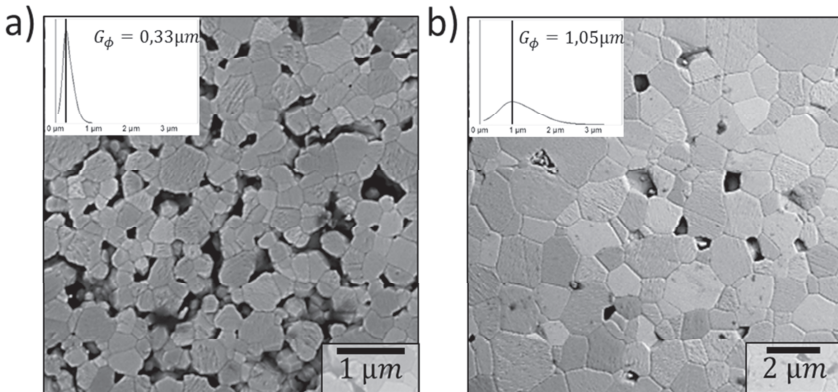


**Abbildung 5.2:** Verdichtungsrate über der Korngröße in der Coble-Darstellung für das undotierte SrTiO<sub>3</sub> (STO-996).

Die Steigungen, ermittelt durch die Anpassung nach Gleichung (3.7), ergeben sich sowohl für das feinkörnige wie auch das grobkörnige Material zu ungefähr  $m = 4$ , was auf eine Verdichtung über Korngrenzdiffusion schließen lässt. Die Kurven der feinkörnigen und der grobkörnigen Variante gehen nahezu ineinander über. Die Dichtekurven der beiden Varianten bei 120 und 240 Minuten zeigen zwar einen Unterschied von circa 15 % in der relativen Dichte, aber die Steigungen sind nahezu gleich. Die erhöhte Verdichtungsgeschwindigkeit der

grobkörnigen Variante hängt vermutlich mit der geringeren relativen Dichte bei gleicher Korngröße und damit der etwas höheren Triebkraft zusammen.

In Abbildung 5.3 sind zwei ausgewählte Gefügebilder der feinkörnigen Variante nach 5 Minuten a) und 240 Minuten b) Haltezeit dargestellt. Man kann deutlich das Kornwachstum um etwa einen Faktor drei erkennen. Auch der Übergang von einem offenen Porennetzwerk zu geringer, nahezu abgeschlossener Porosität lässt sich abbilden. Als schematische Diagramme sind die Veränderungen der Korngrößenverteilung eingefügt. Deutlich zu erkennen ist die Zunahme des mittleren Korndurchmessers und die Verbreiterung der Verteilungskurve. Die anfänglich sehr scharfe Verteilungsdichte nach 5 Minuten entspricht in etwa dem Ausgangszustand des Pulvers, wobei im Hinblick auf die gemessene Partikelgröße (Abbildung 3.3) auch hier schon Vergrößerungseffekte der kleinsten Partikel eingetreten sein müssen.

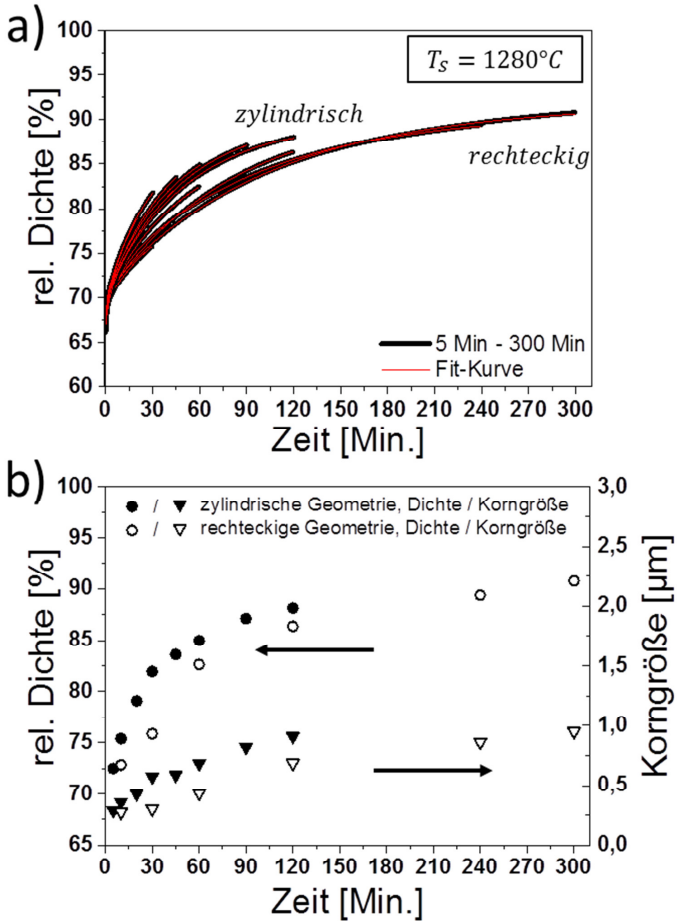


**Abbildung 5.3:** Gefügebilder des feinkörnigen, undotierten  $\text{SrTiO}_3$  (Luft) für 5 Minuten (a) und 240 Minuten (b) Haltezeit. Die Korngrößenverteilungen sind schematisch eingeblendet.

## 5.2 Sinterexperimente an undotiertem SrTiO<sub>3</sub> in reduzierender Atmosphäre

Auch in reduzierender Atmosphäre (80 % Ar + 20 % H<sub>2</sub>) wurden Abbruchversuche bei 1280 °C mit Haltezeiten zwischen 5-300 Minuten durchgeführt. Um den Einfluss der Probengeometrie im Vergleich zu einer Änderung des Sauerstoffpartialdruckes abzuschätzen, wurden hier die im Experimentaltteil beschriebenen zylindrischen und rechteckigen Probengeometrien verglichen. Aufgrund der gewählten Maße und der isostatischen Nachverdichtung, waren die verwendeten Probenvolumen und Gründichten mit etwa 62 % nahezu identisch. In den Dichtekurven in Abbildung 5.4 a) ist, unabhängig von der Probengeometrie, ein systematisches Abkippen mit längeren Haltezeiten zu erkennen. Auch hier ist die Temperaturführung während der Haltezeit, mit einer geringen Abweichung von  $T_S = 1280,6^\circ\text{C} \pm 0,82^\circ\text{C}$ , nicht als Begründung auszumachen. Eine mögliche Begründung basierend auf dem Einfluss der reduzierenden Atmosphäre wird in Kapitel 5.7.4 diskutiert. Nach 120 Minuten wird bei den zylindrischen Proben eine maximale Enddichte von 88,1 % erreicht. Die Korngrößen ( $\blacktriangledown$ ) dieser Proben liegen zwischen 0,29  $\mu\text{m}$  und 0,91  $\mu\text{m}$ . Bei gleicher Haltezeit fällt die Verdichtung der rechteckigen Proben um etwa 2 % geringer aus (Abbildung 5.4 a) und auch die Korngrößen ( $\nabla$ ) liegen mit 0,27  $\mu\text{m}$  – 0,68  $\mu\text{m}$  unter denen der zylindrischen Proben. Erst nach mehr als der doppelten Haltezeit erreichen die rechteckigen Proben vergleichbare Mikrostrukturen wie die zylindrischen Proben (Abbildung 5.4 b). Auch in dieser Versuchsreihe zeigen die Proben nur eine geringfügige Verdichtung während des Aufheizvorganges, auf etwa 65 % relativer Dichte.

Die Korngrößenauswertung bei den zylindrischen Proben erfolgte nach dem Linienschnittverfahren und mithilfe der automatischen Auswertesoftware. Auch die in reduzierender Atmosphäre gesinterten Proben zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen beiden Methoden (siehe Kapitel 5.7.4). Die Korngrößen der rechteckigen Proben wurden daher nur mit dem Linienschnittverfahren ausgewertet. Die Verdichtungsraten liegen für die zylindrischen Proben zwischen  $\dot{\rho} \sim 0,01 - 0,001 \text{ \%}/\text{min}$ , die der rechteckigen Geometrie etwa um einen Faktor fünf niedriger.

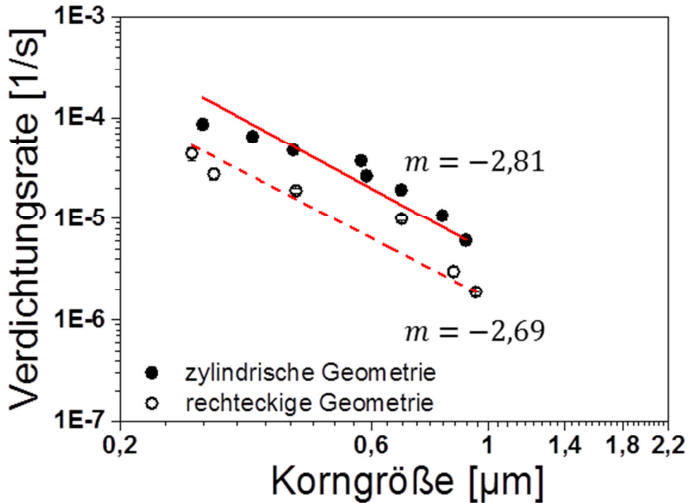


**Abbildung 5.4:** a) Kontinuierlicher Verlauf der Dichte aus den Dilatometerdaten bei  $1280^\circ\text{C}$ , b) relative Dichte und Korngröße zu den jeweiligen Abbruchzeiten für das undotierte  $\text{SrTiO}_3$  (STO-996) in Argon-Wasserstoff für die rechteckige und zylindrische Probengeometrie.

Die Anpassung mit der Potenzfunktion ergibt für beide Probengeometrien in reduzierender Atmosphäre eine Steigung nahe dem Wert  $m = 3$ . Dieser Wert lässt nach Coble [14, 18] auf eine Volumendiffusion als dominierenden Materialtransportmechanismus schließen.

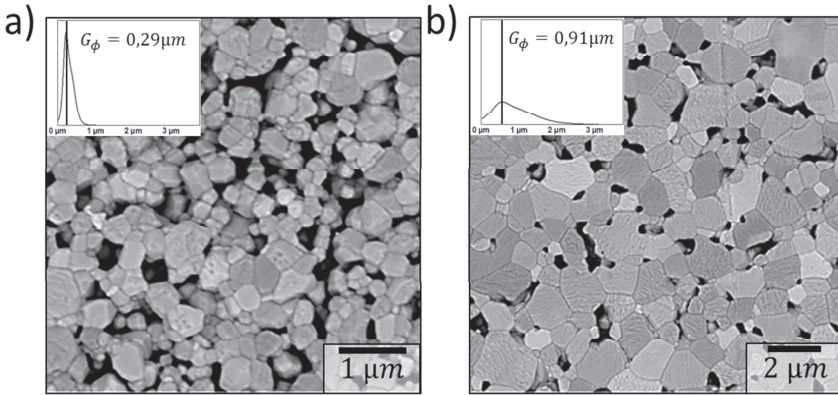


Bei gleicher Korngröße liegen die Verdichtungsrate der rechteckigen Proben aufgrund der geringeren Steigung der Dichteverläufe (Abbildung 5.4 a), unterhalb der zylindrischen Proben. Der Einfluss der Probengeometrie wird ebenfalls in Kapitel 5.7.4 diskutiert.



**Abbildung 5.5:** Verdichtungsrate über der Korngröße in der Coble-Darstellung für das undotierte, reduzierend gesinterte SrTiO<sub>3</sub> (STO-996) mit rechteckiger und zylindrischer Grünkörpergeometrie.

Die Mikrostrukturentwicklung der zylindrischen Proben für die Haltezeiten von 5 und 120 Minuten ist in Abbildung 5.6 abgebildet. Es zeigt sich, dass im Vergleich zu den an Luft gesinterten Proben bei gleicher Haltezeit sowohl die mittlere Korngröße als auch die Dichte geringer ausfällt. Die Verteilungskurven wie auch der qualitative Eindruck deuten auf eine geringfügig bimodale Korngrößenverteilung hin. Die mittlere Korngröße steigt mit der Haltezeit an und es kommt zu einer sehr starken Verbreiterung der Verteilungsdichte. Im REM-Bild nach 120 Minuten Haltezeit ist zu erkennen, dass Proben unterhalb von 90 % relativer Dichte noch ein ausgeprägtes, zusammenhängendes Porennetzwerk aufweisen. Die veränderte Kornmorphologie der porösen Probe ergibt sich zu gewissen Anteilen durch das thermische Ätzen.

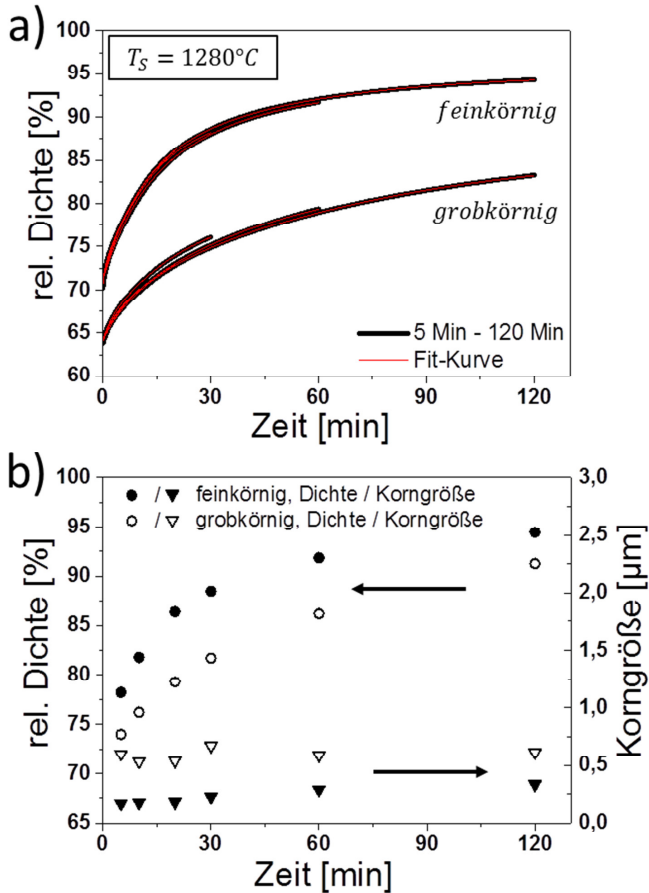


**Abbildung 5.6:** Gefügebilder des feinkörnigen, undotierten SrTiO<sub>3</sub> (Argon-Wasserstoff) für 5 Minuten (a) und 120 Minuten (b) Haltezeit. Die Korngrößenverteilungen sind schematisch eingeblendet.

### 5.3 Sinterexperimente an eisendotiertem SrTiO<sub>3</sub> an Luft

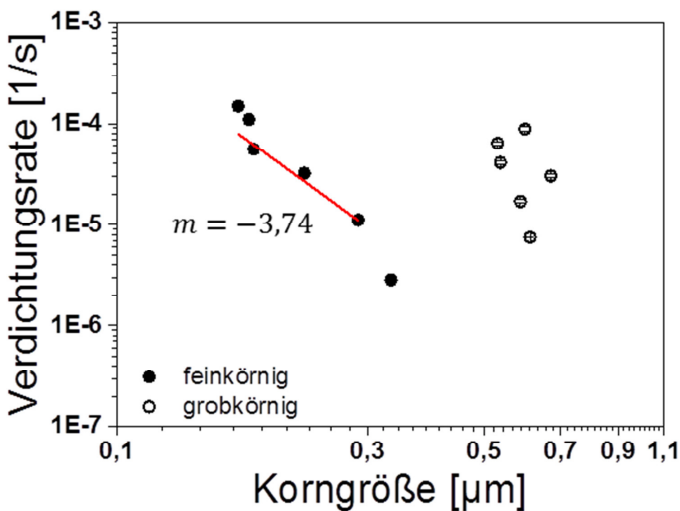
Die mit 2 % Eisen dotierten Proben wurden bei 1280 °C für verschiedene isotherme Haltezeiten (5 -120 Minuten) in Umgebungsatmosphäre gesintert. Zum Einsatz kamen ein feinkörniges Pulver und eine grobgeglühte Variante des gleichen Pulvers. Die Gründichten der feinkörnigen Variante liegen bei etwa 62 %, im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten kommt es allerdings schon vor der isothermen Haltezeit zu einer signifikanten Verdichtung von 7-8 %. Die Proben aus dem geglähten Pulver zeigen leicht höhere Anfangsdichten mit 65 %, welche auch zu Beginn der Haltezeit noch so vorzufinden sind (Abbildung 5.7 a). Die Dichtekurven zeigen bei diesem Experiment keine signifikanten Veränderungen mit steigender Haltezeit und stimmen, vor allem bei der feinkörnigen Variante, hervorragend überein. Die Enddichten (● / ○) nach dem Sinterabbruch liegen zwischen 78-95 % für die kleinere Partikelgröße und um 4-5 % niedriger bei der grobgeglühten Variante. Im Vergleich zu den Versuchen mit undotiertem Pulver, weist das mit 2 % Eisen dotierte Pulver ein stark gehemmtes Kornwachstum (▼ / ▽) auf.

Das feingemahlene Pulver zeigt während des Sinterns eine Verdopplung der Korngröße von 0,17  $\mu\text{m}$  auf 0,33  $\mu\text{m}$ . Die kleinere Anfangskorngröße, bei gleicher Aufbereitung aller Pulver, wurde schon im Experimenterteil dargestellt (Abbildung 3.4).



**Abbildung 5.7:** a) Kontinuierlicher Verlauf der Dichte aus den Dilatometerdaten, b) relative Dichte und Korngröße zu den jeweiligen Abbruchzeiten für das mit 2% eisendotierte SrTiO<sub>3</sub> (STO-1000-2Fe) bei 1280 °C an Luft, für die grob- und feinkörnige Ausgangspartikelgröße.

Die grobgeglühte Variante zeigt kein messbares Kornwachstum über den Zeitraum der kompletten thermischen Behandlung. Die mittlere Korngröße schwankt hier innerhalb des Messfehlers um die Ausgangskorngröße von etwa  $0,6\ \mu\text{m}$ . Die Dichteverläufe beider gemessenen Pulvervarianten über der Zeit unterscheiden sich erheblich (Abbildung 5.7 a). Die Steigung der feinkörnigen Proben verringert sich kontinuierlich und geht über 90 % relativer Dichte nahezu in ein Plateau über. Die Proben aus dem grobkörnigen Pulver starten mit einer wesentlich geringeren Verdichtungsgeschwindigkeit, weisen aber schon nach 30 Minuten eine annähernd lineare und konstante Sinterrate auf. Das lässt sich auch an der Ableitung der Dichteverläufe in Abbildung 5.8 erkennen. Die Verdichtungsraten der feinkörnigen Proben verringern sich im Coble-Diagramm mit zunehmender Haltezeit und zunehmender Korngröße.



**Abbildung 5.8:** Verdichtungsrate über der Korngröße in der Coble-Darstellung für das mit 2 % eisendotierte, an Luft gesinterte  $\text{SrTiO}_3$  (STO-1000-2Fe) mit feiner und grober Ausgangspartikelgröße.

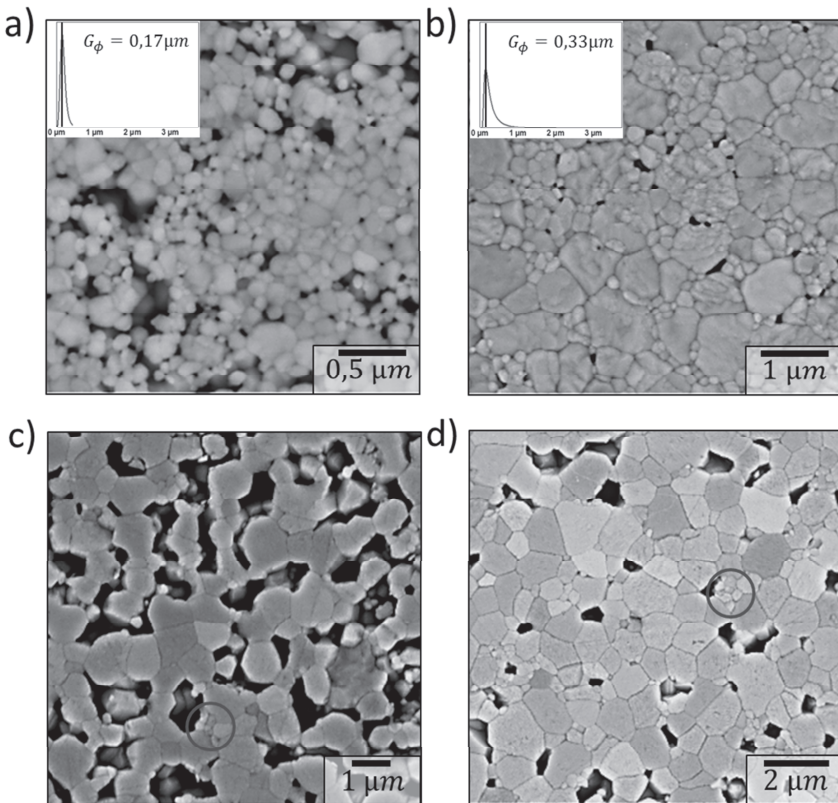
Als Steigung ergibt sich etwa  $m = 4$ , für eine dominierende Diffusion entlang der Korngrenzen. Da der letzte Datenpunkt nach 120 Minuten schon sehr nahe an der Dichte von 95 % liegt, können die Gleichungen für das mittlere Sinter-

stadium hier nicht angewandt werden, der Punkt wurde aus der Anpassung ausgeschlossen. Die grobkörnige Variante zeigt kein Kornwachstum und nur eine geringe Abnahme der Sinterrate über die Zeit, weshalb die Datenpunkte keinen messbaren Trend aufweisen. Hier lässt sich ein Sintergesetz nach Coble nicht anwenden. Die Absolutwerte der Sinterrate der eisendotierten Proben liegen zwischen  $\dot{\rho} \sim 0,01 - 0,001 \text{ \%}/\text{min}$  und damit in einem vergleichbaren Wertebereich wie die Rate der undotierten Proben (siehe Abschnitt 5.1 und 5.2).

Die Mikrostruktur der eisendotierten Proben weist einige nennenswerte Unterschiede zu den undotierten Proben auf. So sind die Körner mit einem Mittelwert von  $0,17 \mu\text{m}$  nach 5 Minuten Haltezeit im Vergleich zum Ausgangszustand des Pulvers nur geringfügig gewachsen (vergleiche Abbildung 3.4). Auch die Porenstruktur zeigt sich stark verändert. Nach fünf Minuten Haltezeit sind sehr große Bereiche erkennbar, die dicht gesintert sind. Hier sind die Poren sehr klein, abgeschlossen und liegen an den Tripelpunkten zwischen den Körnern. Im Vergleich zu der grobgeglühten Variante (Abbildung 5.9 a) zu c) und den undotierten Materialien gibt es kein ausgeprägtes Porennetzwerk. Die mittlere Korngröße weist bei der feinkörnigen Variante nur ein geringes Wachstum nach 120 Minuten Haltezeit auf. Sowohl in der Verteilungsdichte wie auch im direkten Vergleich der Mikrostrukturen zeigt sich ein stark bimodales Wachstum. Es entwickelt sich ein Netzwerk aus kleinen Körnern, die zur Clusterbildung neigen, in das eine geringere Anzahl großer Körner eingebettet sind. Es liegt etwa eine Größenordnung Unterschied zwischen den beiden Klassen der Korngröße. Aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl großer Körner, entsteht in der Verteilungsdichte nur eine geringe Verschiebung des Mittelwertes, jedoch eine ausgeprägte Verbreiterung der Kurve hin zu großen Korngrößen.

Im Vergleich der Korngrößen nach fünf Minuten Haltezeit in Abbildung 5.9 a) und c), kann man den deutlichen Anstieg der Korngröße durch den Glühprozess erkennen. Die mittlere Korngröße der geblühten Variante zeigt allerdings kein erfassbares Kornwachstum innerhalb der Haltezeiten. Zu geringen Anteilen sind ebenfalls Cluster aus kleineren Körnern zu erkennen, welche auch

nach 120 Minuten noch im Gefüge vorhanden sind, ohne Kornwachstum zu zeigen (markierte Bereiche in Abbildung 5.9 c) und d). Die grobkörnige Variante zeigt bei der Veränderung der Porenmorphologie ein vergleichbares Verhalten wie die undotierten Materialien. Das Porennetzwerk ist auch nach 120 Minuten noch nicht abgeschlossen. Neben der Korngröße sind außerdem die Porengrößen qualitativ betrachtet wesentlich größer als die der feinkörnigen Variante.

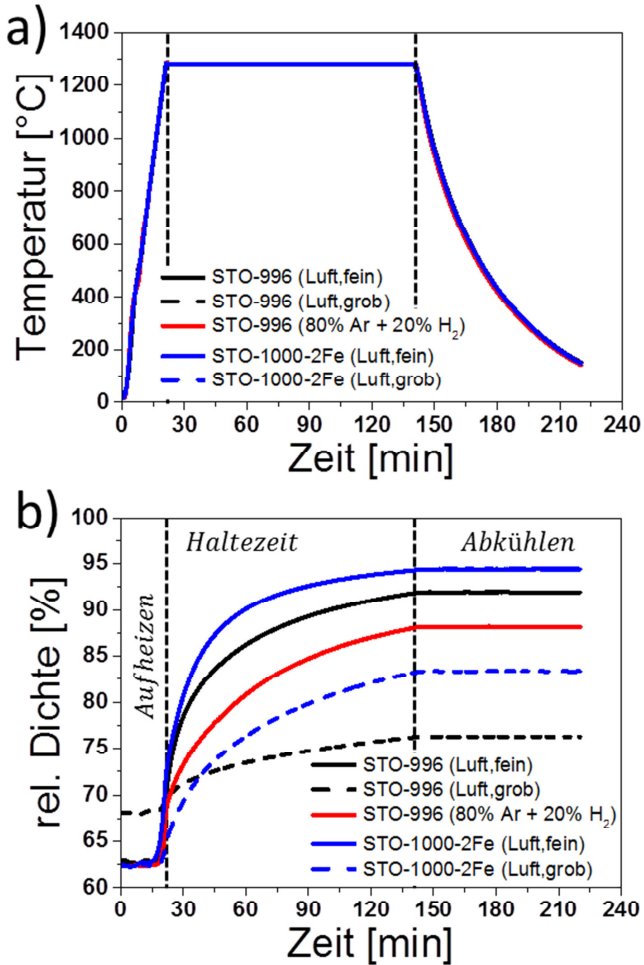


**Abbildung 5.9:** Gefügebilder des feinkörnigen (a,b) und des grobkörnigen (c,d) SrTiO<sub>3</sub> mit 2 %-tiger Eisendotierung für jeweils 5 Minuten (a,c) und 120 Minuten (b,d) Haltezeit. Die Korngrößenverteilungen des feinkörnigen Materials sind schematisch eingeblendet.

## 5.4 Vergleich der Daten im einheitlichen Zeitbereich

Abschließend werden in diesem Abschnitt ausgewählte Messergebnisse direkt verglichen. Dazu werden die Messdaten zur besseren Darstellung einheitlich über der Zeit aufgetragen. Ausgewählt wurden Messungen der Dichtezunahme aus den Dilatometerexperimenten bei 1280 °C mit Haltezeiten von 120 Minuten. In Abbildung 5.10 a) sind die Temperaturverläufe aus jeder Versuchsreihe abgebildet. Im Experimentalteil konnte bereits die hervorragende Reproduzierbarkeit der Temperaturführung durch die etablierte Kaskadenregelung gezeigt werden (Abbildung 3.6), welche auch bei einer Änderung der Sinteratmosphäre erhalten bleibt. Daraus lässt sich ableiten, dass alle nachstehend beschriebenen Unterschiede zwischen den Versuchsreihen nicht durch Unterschiede in der Sintertemperatur zu erklären sind.

Neben den Temperaturprofilen sind die dazugehörigen Dichtekurven im direkten Vergleich eingezeichnet. Bis auf die grobgeglühte, undotierte Materialvariante starten alle Dichtekurven bei der gleichen Gründichte. Die höchste Dichtezunahme ist bei eisendotiertem  $\text{SrTiO}_3$  zu verzeichnen, gefolgt von der undotierten Variante an Luft und dem in reduzierender Atmosphäre gesintertem Material. Die Dichtekurven der beiden grobgeglühten Pulver sind stark nach unten verschoben. Bemerkenswert ist die fast senkrecht nach oben verlaufende Dichtezunahme der feinkörnigen Variante in den ersten Minuten. Diesem schließt sich der Übergang in einen Verdichtungsbereich an, der qualitativ für alle Messungen identisch aussieht, aber je nach Materialvariante verschoben ist. Der Hauptunterschied in der relativen Dichte scheint ein Resultat der Verdichtungskinetik der ersten Minuten zu sein. Da der steile Anstieg in der Dichte bei beiden grobgeglühten Pulvervarianten nicht auftritt, liegt nahe, dass dieser Umstand eng mit der Anfangskorngröße verknüpft ist. Besonders deutlich wird dies bei den Versuchen mit grobkörnigem, eisendotiertem  $\text{SrTiO}_3$ . Hier beginnt die Verdichtung direkt mit dem zweiten, wurzelförmigen Verlauf. Die Kurve ist bis auf den steilen Anfangsbereich nahezu identisch mit dem Verlauf der feinkörnigen Messungen, allerdings um den Betrag der schnellen Dichtezunahme im Anfangsbereich nach unten verschoben.

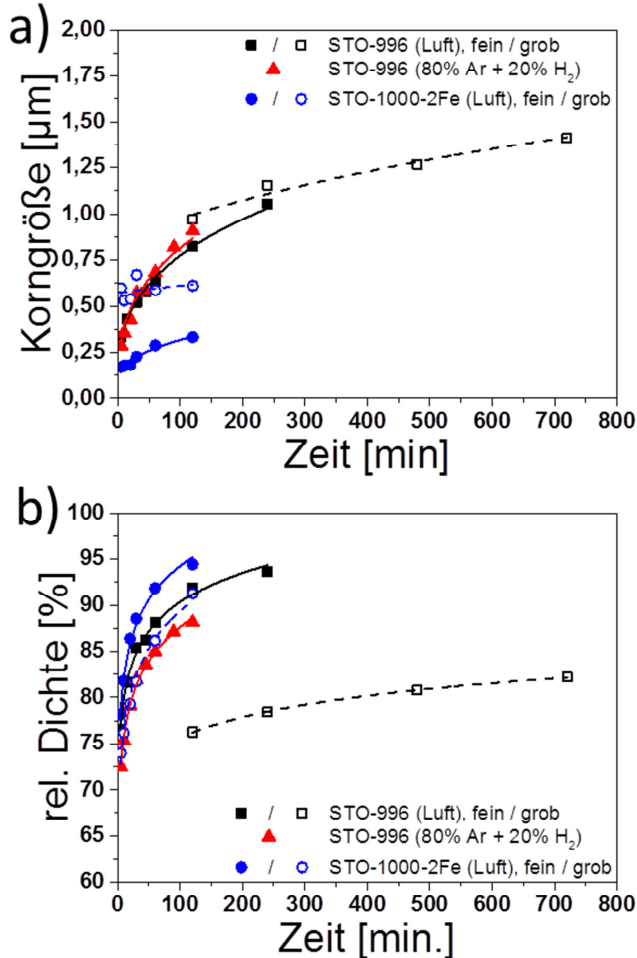


**Abbildung 5.10:** Darstellung des Temperaturverlaufs (a) und der relativen Dichte (b) über der Zeit für den gesamten Versuchsablauf der 120 minütigen Abbruchversuche.

Die Korngrößen und relativen Dichten aus den Abbruchversuchen (Abbildung 5.1, 5.4 und 5.7) sind in den nachfolgenden Diagrammen zusammengefasst. Die Gefügeentwicklung der Korngröße und Dichte wurden bereits ausreichend beschrieben, weshalb hier nur auf die Ermittlung der analytischen



Parameter durch das Anpassen der Messpunkte eingegangen wird. Die Ausgleichskurven wurden mit den analytischen Gleichungen für das Kornwachstum (2.4) und der angepassten Coble-Gleichung für die Dichte (3.5) berechnet (Abbildung 5.11).



**Abbildung 5.11:** Entwicklung und Anpassung der Korngröße (a) und der relativen Dichte (b) mit den jeweiligen analytischen Gleichungen.

Die ermittelten Parameter aus den jeweiligen Ausgleichsrechnungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Ausgangskorngröße  $G_0$  und der Wachstums­koeffizient  $k$  ergeben sich aus der Anpassung mit dem Kornwachstumsgesetz. Der Kornwachstumsexponent wurde zu  $m = 3$  gewählt, da sich eine etwas bessere Anpassung ergibt als bei einem Exponent von  $m = 2$ . Die Ausgleichskurven für die gemessenen Korngrößen sind in Abbildung 5.11 a) eingetragen. Wenn man den Exponenten  $m$  als Parameter in der Anpassung frei lässt, ergeben sich Werte zwischen 2,4 und 3. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den in Tabelle 2.2 angegebenen Literaturwerten für Kornwachstum in porösen Strukturen überein [18, 27, 28, 45].

Auch die ermittelte Anfangskorngröße ergibt für die einzelnen Materialien übereinstimmende Werte, unabhängig von der gewählten Ausgleichsfunktion. Die Werte decken sich in guter Näherung mit den gemessenen Daten aus der Partikelgrößenbestimmung.

	Anpassung mit Kornwachstumsgleichung ( $G^3 - G_0^3 = k \cdot t$ )		Coble-Anpassung $\left( \rho(t) = \rho_0 + C \cdot \frac{D}{k} \cdot \ln \left( 1 + k \cdot \frac{t}{G_0^3} \right) \right)$		
	$G_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	$k$ [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	$G_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	$k$ [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	$D_V$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
<b>STO-996 (Luft)</b>					
fein	0,22	$7,5 \cdot 10^{-23}$	0,22	$7,3 \cdot 10^{-25}$	$1,6 \cdot 10^{-20}$
grob	0,85	$5,1 \cdot 10^{-23}$	0,85	$8,5 \cdot 10^{-25}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
<b>STO-996 (80 % Ar + 20 % H<sub>2</sub>)</b>					
fein	0,18	$8,9 \cdot 10^{-23}$	0,18	$1,2 \cdot 10^{-25}$	$3,2 \cdot 10^{-21}$
<b>STO-1000-2Fe (Luft)</b>					
fein	0,14	$4,9 \cdot 10^{-24}$	0,14	$2,0 \cdot 10^{-25}$	$5,2 \cdot 10^{-21}$

**Tabelle 5.1:** Ergebnisse der Parameteranpassung für das Kornwachstum und die Dichte.

Anschließend wurden die ermittelten Parameter in der Anpassung der Daten für die relative Dichte mit der Coble-Gleichung (3.5) als Konstanten übernommen, um die Diffusionskonstante  $D_V$  zu berechnen. Da sich für die resultierenden Anpassungskurven keine ausreichende Übereinstimmung mit den Messdaten und zum Teil keine Konvergenz der Anpassungsfunktion ergab,

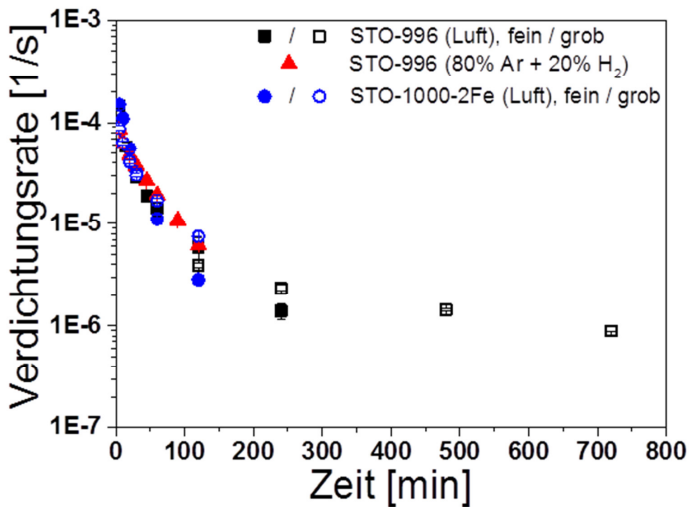
wurden die Daten erneut mit der Coble-Gleichung ( 3.5 ) angepasst. Die Vorgabewerte für die Anfangskorngröße  $G_0$  ergibt sich aus der Anpassung in Abbildung 5.11 a), die Anfangsdichte  $\rho_0$  wurde aus der geometrischen Vermessung der Proben gemittelt. Der Wachstumskoeffizient  $k$  und die Diffusionskonstante  $D$  wurden dabei entsprechend den Angaben in Tabelle 3.3 frei anpassbar gehalten. Die sich ergebenden Ausgleichskurven stimmen sehr gut mit den Messwerten überein (Abbildung 5.11 b).

Für den Wachstumsexponent  $k$  ergeben sich die höchsten Werte für den Fall der reduzierenden Atmosphäre, die geringsten Werte werden bei eisendotiertem  $\text{SrTiO}_3$  ermittelt. Zwischen den Messwerten liegt mehr als eine Größenordnung, dies lässt sich auch aus den Gefügebildern in den Kapiteln 5.1-5.3 erkennen. Für die grobkörnigen Varianten sind die angepassten Parameter vergleichbar zu den feinkörnigen Materialien. Die Anpassung des eisendotierten, grobkörnigen Materials, welcher kein messbares Kornwachstum zeigt, wurde nur der Vollständigkeit halber eingefügt. Prinzipiell ist dies mit der Coble-Gleichung physikalisch nicht sinnvoll, da sich eine zeitabhängige Abnahme der Diffusionskonstanten ergibt. Werden alle Datenpunkte der relativen Dichte mit der Coble-Gleichung angepasst, ergeben sich für den Kornwachstumsexponent sehr eng beieinander liegende Werte. Diese sind etwa um zwei Größenordnungen kleiner als die Messungen aus der direkten Anpassung der Korngrößen. Die errechnete Diffusionskonstante ist bei den an Luft gesinterten Proben am größten. Bei den in reduzierender Atmosphäre gesinterten sowie den eisendotierten Proben, ist die Diffusionskonstante um etwa eine Größenordnung niedriger. Die Werte der undotierten, an Luft gesinterten Varianten sind nahezu identisch und unabhängig von der eingesetzten Ausgangskorngröße. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus Abbildung 5.2, die Verdichtung und das Kornwachstum weisen einen direkten Übergang auf.

Bei der Anpassung der grobkörnigen, eisendotierten Variante mit der Coble-Gleichung ergeben sich Werte, die sich nicht in das experimentelle Bild einfügen. So lässt sich die Dichtekurve nur durch die Nutzung von hohen Wachstums- und Diffusionskoeffizienten anpassen, dies widerspricht den bisherigen experimentellen Erkenntnissen. Es ist also davon auszugehen, dass die Auswertung mit einer analytischen Gleichung für das Sintern und das Kornwachstum

bei dieser Materialvariante nicht durchführbar ist, weil die Korngröße keine Veränderung über den Prozess aufweist.

Abschließend sind die Verdichtungsraten aus den Diagrammen 5.2, 5.5 und 5.8 im direkten Vergleich über der Zeit aufgetragen (Abbildung 5.12). Trotz der erheblichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialvarianten, die in den beiden vorangegangenen Diagrammen zur Gefügeentwicklung aufgezeigt werden konnten, sind die Verdichtungsraten in ihrer zeitlichen Entwicklung nahezu identisch. Die Verdichtungsraten nehmen über der Zeit um etwa zwei Größenordnungen ab. Dieser Trend lässt sich qualitativ mit einer Zunahme der Dichte und in den meisten Fällen auch mit einer Vergrößerung des Gefüges erklären. Diskutiert werden muss hier die Erkenntnis, dass diese beiden Effekte sehr große Unterschiede zwischen den Versuchsreihen aufweisen, was jedoch in den Verdichtungsraten nicht erkennbar ist (Kapitel 5.7.3). Um die Gefügeentwicklung zu beschreiben, eignen sich die vorgestellten Coble-Diagramme wesentlich besser. Diese werden im nächsten Unterkapitel im direkten Vergleich genauer beleuchtet und mit den Simulationen aus Kapitel 4 korreliert.



**Abbildung 5.12:** Überblick zur zeitlichen Entwicklung der Verdichtungsrate aller Versuchsreihen.

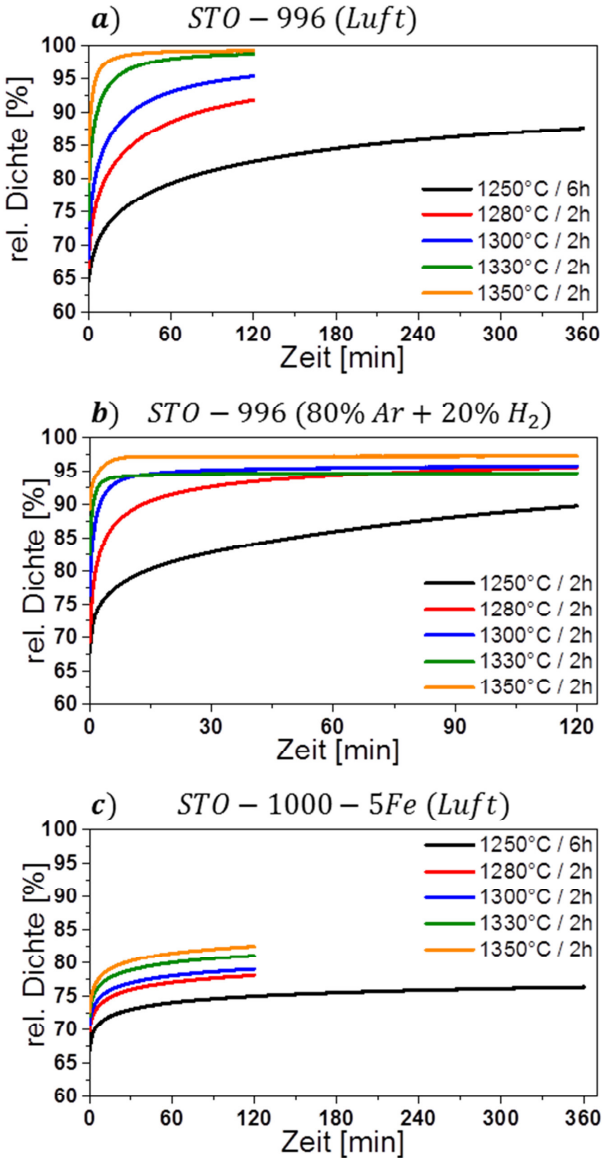
## 5.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Neben den isothermen Experimenten bei 1280 °C wurden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Sinterprozesses Haltezeiten bei isothermen Temperaturen zwischen 1250 °C und 1350 °C sowie Heizratenexperimente entsprechend Tabelle 3.2 durchgeführt. Zum Einsatz kamen die feinkörnigen, undotierten Pulvervarianten, gesintert an Luft und reduzierender Atmosphäre sowie ein mit 5 % Eisen dotiertes SrTiO<sub>3</sub>. Die Messergebnisse wurden entsprechend den im Experimentalteil vorgestellten Methoden (isotherm, CHR und MSC) ausgewertet.

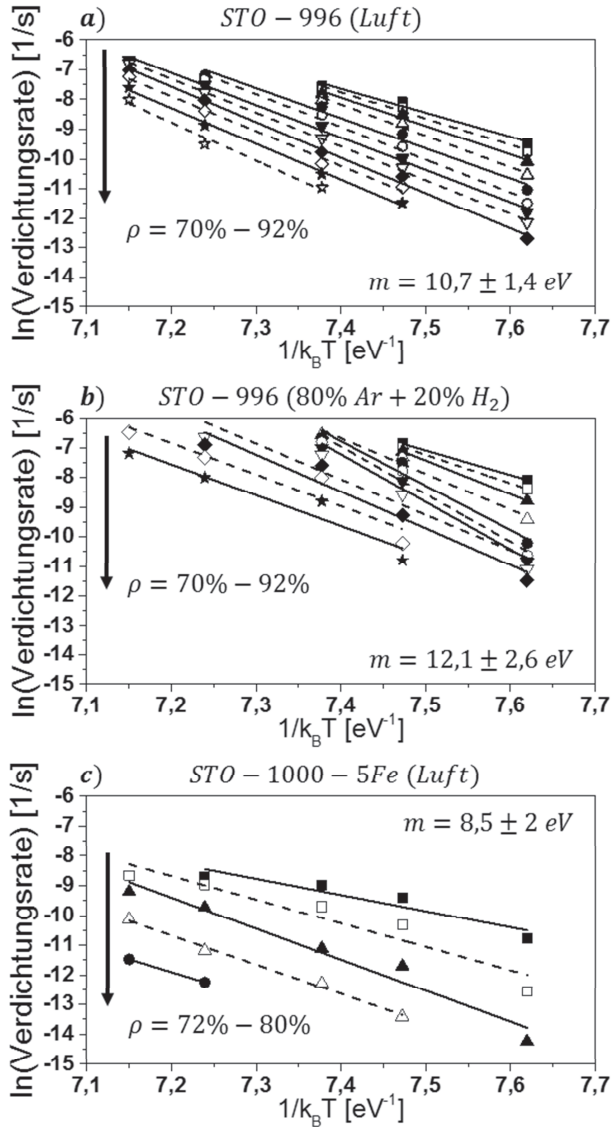
### 5.5.1 Isotherme Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Darstellungen in Abbildung 5.13 zeigen die kontinuierliche Dichtezunahme innerhalb der isothermen Haltezeit, bei Temperaturen zwischen 1250 °C und 1350 °C. Alle Experimente wurden mit hohen Heizraten von 50 °C/min durchgeführt. Trotzdem zeigt sich zu höheren Temperaturen bereits in der Aufheizphase eine teilweise hohe Zunahme der relativen Dichte. Die Dichtezunahme steigt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur. Nimmt die Dichte sehr schnell auf über 90 % zu, kommt es zu einer charakteristischen Veränderung des Dichteverlaufs. Anstelle der sich kontinuierlich verlangsamen Dichtezunahme existiert dann ein Plateau mit zeitlich konstanter Dichte. Bei 1330 °C in reduzierender Atmosphäre (b) kommt es durch dieses Verhalten sogar zu einer geringeren Enddichte im Vergleich zu den niedrigeren Temperaturen von 1280 °C und 1300 °C. In der Gegenüberstellung der Dichtekurven zeigt sich ein deutlicher Einfluss durch die Veränderung der Sinteratmosphäre (b) oder einer Dotierung (c) auf die Verdichtungscharakteristik, welche in Kapitel 5.7 diskutiert wird.

Dem in Kapitel 3 beschriebenen Vorgehen folgend (siehe Abbildung 3.9) wurden die Verdichtungsdaten aus den Dilatometermessungen abgeleitet. Für den jeweils erfassbaren Bereich der relativen Dichte wird der natürliche Logarithmus der Sinterrate in den folgenden Arrhenius-Diagrammen dargestellt. Für jede isotherme Temperatur ergeben sich Sinterraten bei konstanter Dichte, gekennzeichnet durch gleiche Symbole.



**Abbildung 5.13:** Dichteverlauf aus den isothermen Dilatometerexperimenten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Abgedeckt wurde der Temperaturbereich zwischen 1250 °C-1350 °C.



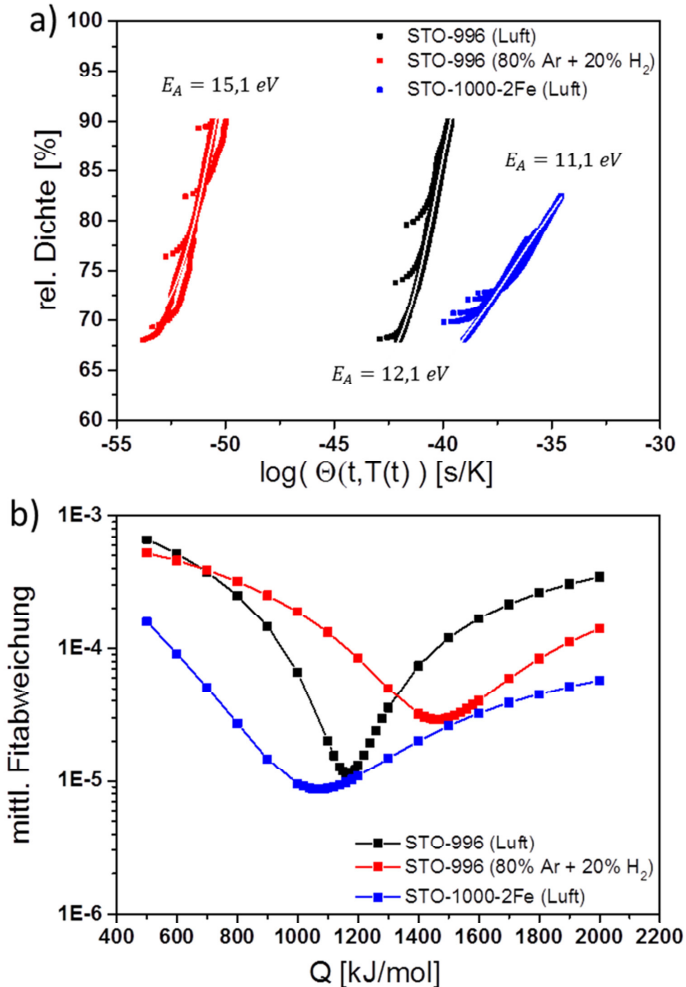
**Abbildung 5.14:** Arrhenius-Diagramm der Verdichtungsrate zur Bestimmung der mittleren Aktivierungsenergie, bei konstanter Dichte zwischen 70-92 %.

Die durch eine lineare Anpassung der Messwerte bestimmte Steigung ergibt die Aktivierungsenergie für eine konstante Dichte. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des gesamten Sinterprozesses werden die Steigungen gemittelt. Die Werte der Aktivierungsenergien sind in den Diagrammen dargestellt, wobei die undotierten Materialien mit einer gemittelten Aktivierungsenergie von 11-12 eV sehr nahe beieinander liegen. Die Aktivierungsenergie für das eisendotierte  $\text{SrTiO}_3$  liegt mit 8,5 eV signifikant niedriger. Für das an Luft gesinterte  $\text{SrTiO}_3$  (a) zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg der Aktivierungsenergie mit zunehmender Dichte von 8 auf 13 eV. In den Schaubildern der beiden anderen Materialvarianten lässt sich zuerst ein Anstieg und anschließend wieder eine Abnahme der Aktivierungsenergie erkennen. In reduzierender Atmosphäre (b) liegen die Werte zwischen 8-16 eV und für das dotierte  $\text{SrTiO}_3$  (c) zwischen 5-10 eV.

Zum besseren Vergleich mit Literaturwerten wurden die Messergebnisse zusätzlich mithilfe der Master-Sintering-Kurve ausgewertet. Dazu werden alle Messwerte der relativen Dichte zwischen 68 % und 90 % aus den Dilatometermessungen über der berechneten Temperatur-Zeit-Funktion nach Gleichung (3.9) aufgetragen. Die Aktivierungsenergie ergibt sich bei minimaler Abweichung der jeweiligen Sigmoidalfunktion (weiße Linien in Abbildung 5.15 a) von den Messwerten. Für eine Variation der Aktivierungsenergien zwischen 500 und 2000 kJ/mol lässt sich der korrekte Wert aus Abbildung 5.15 b) ablesen und in Elektronenvolt umrechnen. Die Werte für die mittlere Abweichung der Anpassung von den Messdaten ergibt sich direkt aus der Anpassung mit der Auswertesoftware Origin. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen alle etwas über den Werten der isothermen Methode. Da bei der MSC-Methode der gesamte Wertebereich der Dichteverläufe aus Abbildung 5.13 genutzt wird und nicht nur die Messwerte gleicher Dichte, wirkt sich die Veränderung der Verdichtungscharakteristik etwas stärker auf das Ergebnis aus. Die Aktivierungsenergien der Sinterexperimente in reduzierender Atmosphäre liegen mit 15 eV über den Werten des eisendotierten Materials mit 11,1 eV und der undotierten  $\text{SrTiO}_3$  mit 12,1 eV. In den drei Kurven ist zu Beginn des isothermen Temperaturbereichs ein Abknicken der Messwerte zu erkennen. Aufgrund eines kurzen Überschwingers bei der Temperaturregelung kommt es hier bei der Berechnung der Temperaturfunktion  $\Theta(t, T(t))$  zu einem Fehler, der die



Anpassung durch die Sigmoidfunktion erschwert. Da dieses Verhalten aber bei allen Messungen auftritt, kann die resultierende Aktivierungsenergie trotzdem als hinreichend genau angenommen werden.



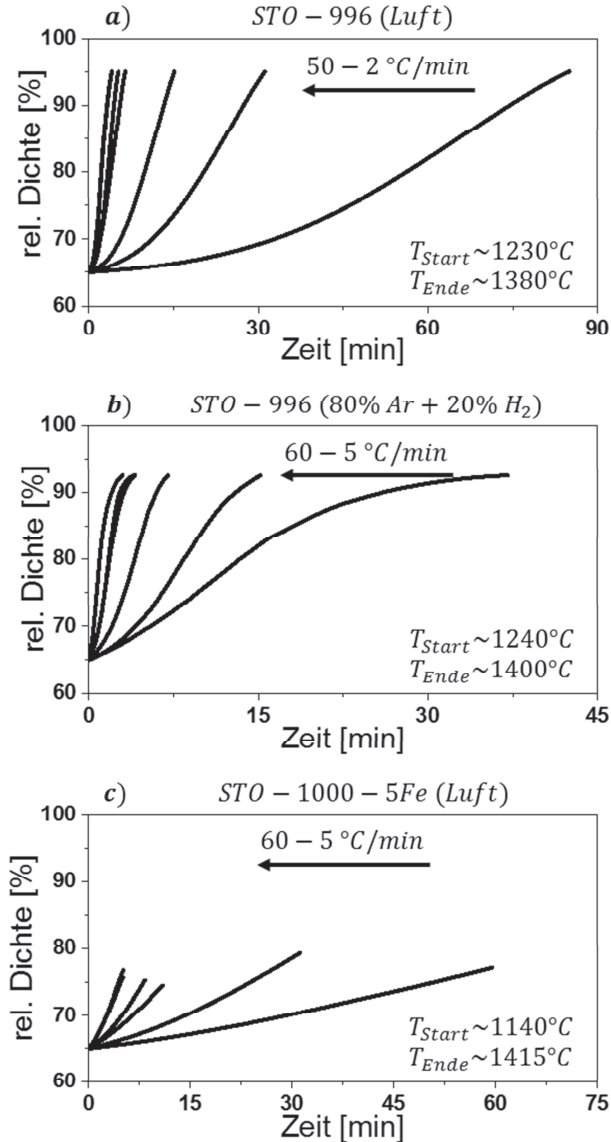
**Abbildung 5.15:** Anpassung der relativen Dichte mit der MSC-Gleichung (a) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der minimalsten, mittleren Abweichung (b) der Anpassung von den Experimentaldaten.

## 5.5.2 Nicht-isotherme Bestimmung der Aktivierungsenergie

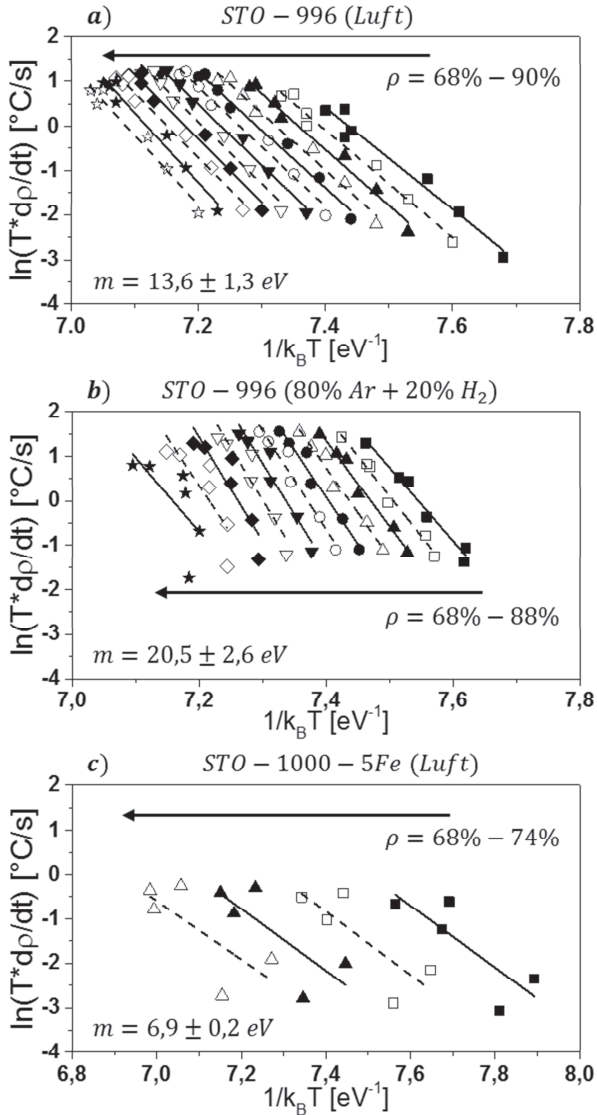
Die Dichtezunahme der Heizratenexperimente ist in Abbildung 5.16 für alle untersuchten Heizraten dargestellt. Da es sich um Heizratenexperimente handelt, wird der Bereich zur Auswertung anhand der Dichte der Proben eingegrenzt. Für den Startwert kann einheitlich eine relative Dichte von 65 % gewählt werden, der maximale Abschlusswert wird zu 95 % festgelegt.

Der in den isothermen Experimenten ersichtlich gewordene Unterschied in der Verdichtungskinetik wird auch in den Heizratenexperimenten deutlich. Die Versuche unter Umgebungsatmosphäre mit undotiertem  $\text{SrTiO}_3$  (a) zeigen eine kontinuierlich ansteigende Dichte und Verdichtungsrate über der Zeit. Die Verdichtung beginnt für alle Heizraten bei etwa 1230 °C, 95 % Dichte werden bei etwa 1380 °C erreicht. Dabei kann die Sinterrate ab etwa 75 % relativer Dichte als nahezu konstant angesehen werden. In reduzierender Atmosphäre (b) nimmt die Dichte ab etwa 1240 °C linear zu. Bei etwa 85 % relativer Dichte kommt es zu einer teilweise starken Verringerung der Sintergeschwindigkeit, wodurch bis 1400 °C bei allen Proben nur 92 % Verdichtung erreicht werden konnte. Überraschend ist, dass bei den eisendotierten Proben (c) zwar die Enddichte mit unter 80 % im Vergleich zu den undotierten Proben wesentlich niedriger liegt, die Verdichtung selbst aber schon bei 1140 °C und damit fast 100 °C niedriger einsetzt. Die maximalen Dichten werden mit etwa 80 % bei über 1400 °C erreicht. Die Verdichtungsrate kann man über der Zeit als annähernd konstant bezeichnen. Obwohl keine Unterschiede in der Grünkörperdichte innerhalb der eisendotierten Versuchsreihe erkennbar waren und trotz der exakten Temperaturführung der Versuche kommt es bei diesen Proben zu einer ungewöhnlichen Verteilung der Enddichte. So zeigen sich bei langsamen Aufheizraten (5-10 °C/min) zum Teil um 5 % höhere Dichten bei gleicher Temperatur gegenüber den mittleren Heizraten (20-35 °C/min). Dieser Unterschied wird zu sehr hohen Heizraten (50-60 °C/min) wieder geringer.

Diese Besonderheiten in der Verdichtungskinetik sind auch deutlich in der Ableitung der Kurven sichtbar (Abbildung 5.17). Messpunkte mit gleichen Symbolen, entsprechen Sinterraten ( $T \cdot d\rho/dt$ ) bei konstanter Dichte.



**Abbildung 5.16:** Dichteverlauf aus den Dilatometerexperimenten mit Heizraten zwischen  $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$  und  $60 \text{ }^\circ\text{C/min}$  zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Angegeben sind die Bereiche mit konstanter Heizrate ab 65 % rel. Dichte.

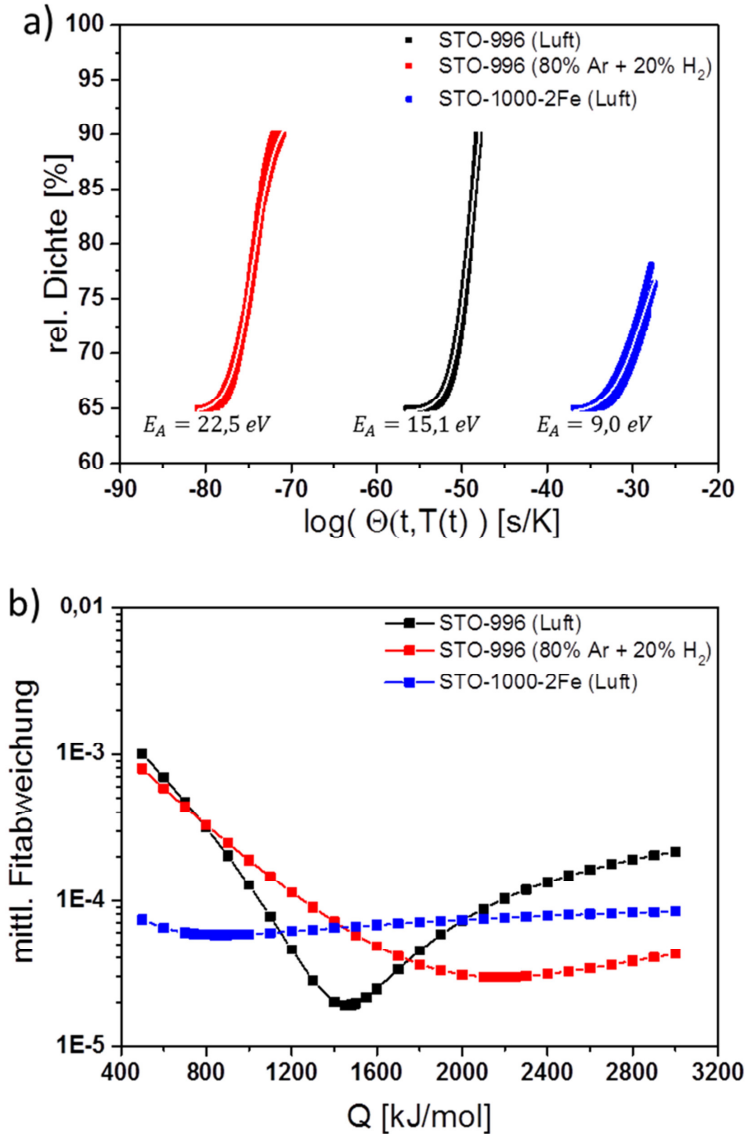


**Abbildung 5.17:** Arrhenius-Diagramm der Verdichtungsrate zur Bestimmung der mittleren Aktivierungsenergie bei konstanter Dichte zwischen 68-90 %.

Die gleiche Dichte wird bei höheren Heizraten erst bei höheren Temperaturen erreicht. Daher nehmen entlang einer isodichten Messlinie in den Diagrammen die Heizraten von rechts unten nach links oben zu. Bei niedrigen Heizraten kann man die bereits beschriebene Erhöhung der Verdichtungsrate mit zunehmender Dichte erkennen (a). Im Gegensatz dazu verringert sich die Sinterate durch einen Wechsel der Atmosphäre mit zunehmender Dichte (b). Für das dotierte  $\text{SrTiO}_3$  (c) ist die Verdichtungsgeschwindigkeit unabhängig von der relativen Dichte. Bei allen Messungen ergeben sich für höhere Heizraten, höhere Werte des Produktes aus Temperatur und Sinterrate.

Die lineare Anpassung der Messpunkte ergibt ebenso wie bei der isothermen Auswertung die gemittelte Aktivierungsenergie mit deren Standardabweichung. Die aus allen Steigungen gemittelten Aktivierungsenergien sind in den Diagrammen eingefügt. Tendenziell ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den isothermen Versuchen, wobei die Werte der undotierten Proben höher und die der eisendotierten Proben etwas niedriger ausfallen. Die Aktivierungsenergien in reduzierender Atmosphäre (b) liegen mit etwa 20 eV signifikant über den Werten von  $\text{SrTiO}_3$ , welches an Luft gesintert wurde (a) mit etwa 13 eV. Beide Auswertungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Anpassung. Für die eisendotierten Proben ergeben sich mit 7 eV wesentlich niedrigere Aktivierungsenergien (c). Die Messung dieser Probenreihe unterliegt innerhalb der linearen Anpassung wesentlich größeren Schwankungen, welche sich jedoch im Mittelwert und der Standardabweichung nicht bemerkbar machen.

Auch die Messergebnisse aus den Heizratenexperimenten wurden mit der MSC-Methode analysiert. Bei minimaler Abweichung der Sigmoidfunktion (weiße Kurve) von den Messdaten wird die Aktivierungsenergie bestimmt (Abbildung 5.18). Im Vergleich zu der isothermen Durchführung der Auswertung zeigen hier alle MSC-Kurven das in der Literatur beschriebene Verhalten. Die Aktivierungsenergien liegen für jede Variation etwa zwei Elektronenvolt über den Ergebnissen aus der CHR-Methode, sind aber bis auf diesen Umstand identisch. Die mittlere Abweichung der Anpassung ergibt im Gegensatz zu den isothermen Versuchen, nur bei  $\text{SrTiO}_3$  an Luft ein klar definiertes Minimum.



**Abbildung 5.18:** Anpassung der relativen Dichte mit der MSC-Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie (a) bei der minimalsten, mittleren Abweichung (b) der Anpassung von den Experimentaldaten.

Die Messungen der Aktivierungsenergien durch Heizratenexperimente resultiert im Vergleich zu der isothermen Methode in höheren Werten, teilweise kommt es zu einer Verdopplung der Werte. Ausnahme ist das dotierte Material, welches im Rahmen der Messgenauigkeit Werte der Aktivierungsenergie zwischen 7-11 eV ergibt. Dieser Aspekt wird in Kapitel 5.7.2 ausführlich diskutiert. Eine Besonderheit des dotierten Materials ist das veränderte Kornwachstum. Um diesen Einfluss zu klären, werden im Folgenden exemplarisch die Mikrostrukturen der niedrigsten und höchsten Sintertemperaturen verglichen. Analog dazu werden die Gefüge der kleinsten und größten Heizrate beleuchtet. Abbruchversuche zur Bestimmung der Gefügeentwicklung wurden in Anbetracht des Messaufwandes nicht durchgeführt.

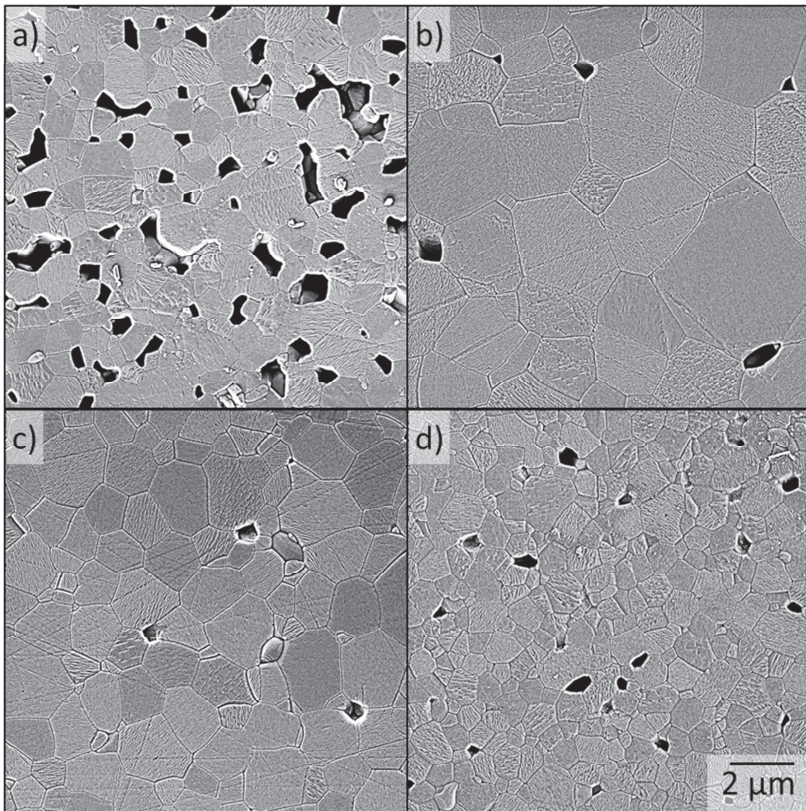
### 5.5.3 Kornwachstum in Aktivierungsenergieversuchen

Die Bedeutung der Korngröße und der Einfluss des Kornwachstums auf den Sinterprozess konnte bereits in den vorherigen Kapiteln dargelegt werden. Auch gelten die vorgestellten analytischen Gleichungen ( 2.21 )-( 2.23 ), streng genommen nur für eine minimale Vergrößerung des Gefüges, sodass die Anteile des Kornwachstums  $f(G)$  und  $\rho(G)$  konstant bleiben und nicht in die Bestimmung der Aktivierungsenergie einfließen. Um eine Abschätzung des Kornwachstums auf die Aktivierungsenergie zu untersuchen, wurden von den drei Versuchsreihen jeweils Mikroskopieaufnahmen von einer hohen und einer niedrigen isothermen Sintertemperatur (Abbildung 5.19-5.21 a und b), sowie von einer langsamen und einer schnellen Heizrate (Abbildung 5.19-5.21 c und d) aufgenommen und qualitativ ausgewertet.

Die in Abbildung 5.19 dargestellten Mikrostrukturen zeigen für das undotierte, an Luft gesinterte Material eine Zunahme der Dichte (vergleiche Diagramm Abbildung 5.13) und der Korngröße von 1250 °C zu 1350 °C Sintertemperatur. Bei niedrigen Sintertemperaturen ist noch das offene Porennetzwerk zu erkennen, bei dem die Poren in etwa der gleichen Größenordnung liegen wie die Korngrößen. Die hohe Sintertemperatur zeigt nur noch wenige, isolierte Poren an den Tripelpunkten, welche wesentlich kleiner als die Körner sind. Die mittlere Korngröße ist bei niedrigen Heizraten etwa doppelt so groß wie bei hohen Heizraten (Abbildung 5.9 c und d). Auch die Dichte ist bei niedrigen Heizraten

geringfügig höher, die Poren sind etwa gleich groß und an den Korngrenzen und den Tripelpunkten des Gefüges verteilt.

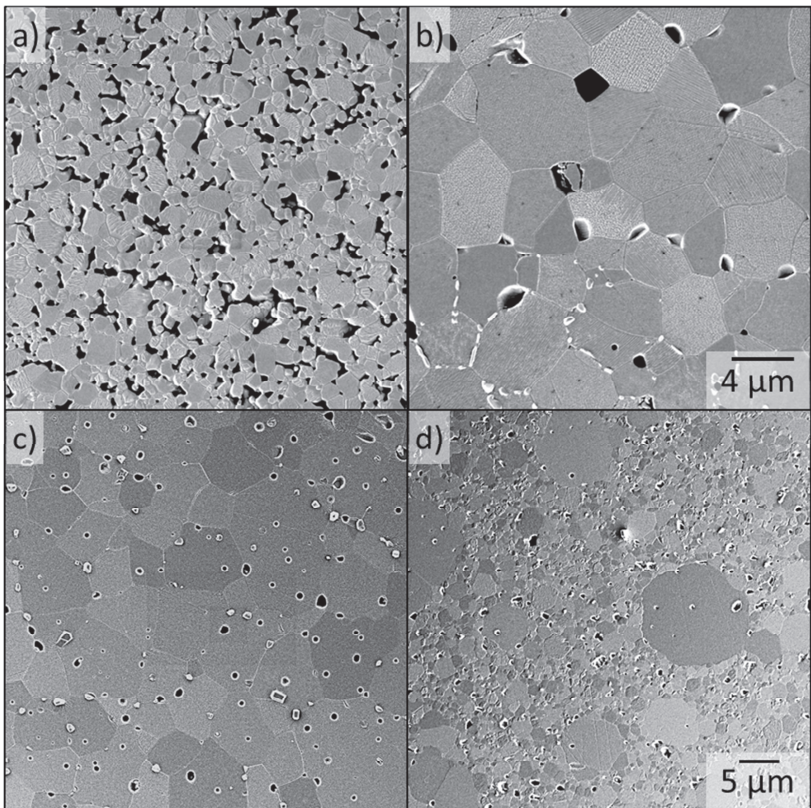
Die mittleren Korngrößen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Einzig für die hohe isotherme Sintertemperatur zeigt sich eine starke Standardabweichung der mittleren Korngröße, was auf eine große Breite der Korngrößenverteilung schließen lässt. Die Porengröße ist in allen Aufnahmen etwa vergleichbar mit der Tendenz zu kleineren Poren bei zunehmender Dichte.



**Abbildung 5.19:** Ausgewählte Gefügebilder des undotierten, an Luft gesinterten  $\text{SrTiO}_3$  aus den Versuchen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Dargestellt sind die Gefüge nach den isothermen Versuchen bei a)  $1250\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$  und b)  $1350\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ , sowie den Heizratenexperimenten mit c)  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  und d)  $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ .



Der Trend in der Gefügeentwicklung zwischen niedrigen und hohen isothermen Temperaturen ist in reduzierender Atmosphäre identisch zu den an Luft gesinterten Proben (Abbildung 5.20). Allerdings ist das Kornwachstum in Argon-Wasserstoff stärker und die Verdichtung etwas geringer ausgeprägt. Auch hier zeigt sich für die gleiche Haltezeit der erwartete Übergang von einem zusammenhängenden Porennetzwerk bei niedriger Temperatur zu einem abgeschlossenen Porennetzwerk an den Korngrenzen bei hoher Temperatur.



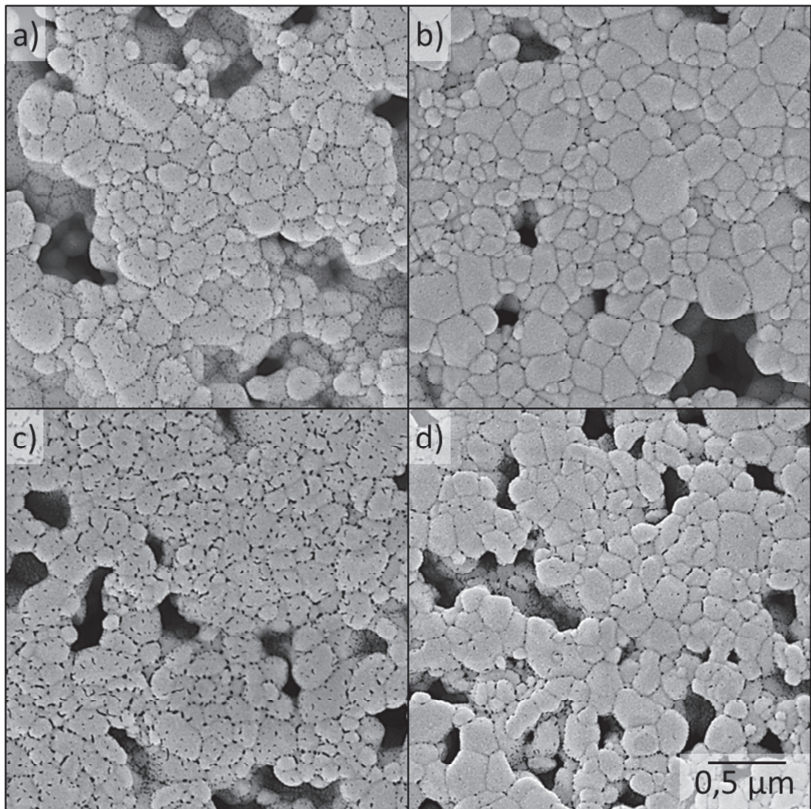
**Abbildung 5.20:** Ausgewählte Gefügebilder des undotierten, reduzierend gesinterten  $\text{SrTiO}_3$  aus den Versuchen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Dargestellt sind die Gefüge nach den isothermen Versuchen bei a) 1280 °C/2h und b) 1350 °C/2h, sowie den Heizratenexperimenten mit c) 5 °C/min und d) 50 °C/min auf 1450 °C.

Während bei niedriger Temperatur Poren und Körner im gleichen Größenbereich liegen, sind die Poren- und Korngrößen bei hohen Temperaturen stark unterschiedlich. Qualitativ entsteht der Eindruck, dass die Poren bei zunehmender Dichte wachsen und nicht abnehmen. Die Mikrostruktur aus den Heizratenexperimenten unterscheidet sich sehr stark von allen bisher gezeigten Gefügen. Bei niedrigen Heizraten bilden sich sehr große Körner, die Poren sind zu großen Teilen intergranular, wurden also von den Korngrenzen überwachsen und es liegen wenige Poren an den Korngrenzen vor. Für schnelle Heizraten ergibt sich ein stark bimodales Gefüge, bei dem die großen Körner mit dem Gefüge der langsamen Heizraten vergleichbar sind. Das Matrixgefüge zeigt um etwa eine Größenordnung geringere Korngrößen. Die abnormal gewachsenen Körner haben in der Regel intergranulare Poren, während in der feinkörnigen Matrix auch die Poren klein und an den Korngrenzen verteilt sind. Die Poren sind in beiden Gefügen sehr klein und fein verteilt, die Porenform der überwachsenen Poren zeigt in vielen Fällen eine abgerundete Gleichgewichtsform.

Der Korngrößenunterschied zwischen hohen und niedrigen Heizraten bzw. Temperaturen ist wesentlich stärker ausgeprägt als bei den an Luft gesinterten Proben (Tabelle 5.2). Mit Ausnahme der niedrigen, isothermen Sintertemperatur zeigen sich großen Abweichungen vom Mittelwert bei allen Korngrößen in Form eines bimodalen Gefüges. Im Temperaturbereich oberhalb 1280 °C muss es daher zu einer Änderung des Kornwachstums mit starkem Einfluss auf die Korngrößenverteilung kommen. Die ausgeprägte Bimodalität bei hohen Heizraten legt zudem eine kinetische Abhängigkeit nahe.

Die in Abbildung 5.21 dargestellten Mikrostrukturen für das mit 5 % Eisen dotierte  $\text{SrTiO}_3$  lassen sich einheitlich beschreiben, da bezüglich des Kornwachstums keine Änderungen über der Temperatur oder Heizrate erkennbar sind. Die Korngrößen liegen bei etwa 120 nm und damit wesentlich unter den ermittelten Korngrößen der beiden anderen Versuchsreihen. Die Standardabweichung von der mittleren Korngröße ist bei den Heizratenexperimenten und den isothermen Versuchen identisch und sehr gering. Die Dichte nimmt mit höheren Temperaturen und niedrigen Heizraten zu. Dies entspricht den in Abbildung 5.11 und 5.13 abgebildeten Verläufen der relativen Dichte. Außerdem ist die Porenform und -größe in allen REM-Aufnahmen gleich. Ein wichti-

ger Unterschied liegt bei diesem Material im Verhältnis Porengröße zu Korngröße. Die Poren sind wesentlich größer als die Körner und es bildet sich ein offenes Netzwerk aus. Invers dazu findet sich ein nahezu vollständig verdichtetes Materialnetzwerk aus kleinen Körnern, bei dem sich selbst bei hoher Auflösung keine Poren mehr aufzufinden sind. Die Materialmatrix ist von der Korngröße und der clusterförmigen Ausbildung her, der feinkörnigen Matrix des mit 2 % Eisen dotierten Materials sehr ähnlich (Abbildung 5.9 b).



**Abbildung 5.21:** Ausgewählte Gefügebilder des 5 % eisendotierten, an Luft gesinterten  $\text{SrTiO}_3$  aus den Versuchen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Dargestellt sind die Gefüge nach den isothermen Versuchen bei a) 1250 °C/6h und b) 1350 °C/2h, sowie den Heizratenexperimenten mit c) 5 °C/min und d) 60 °C/min auf 1450 °C.

Abschließend fasst die folgende Tabelle die gemessenen, mittleren Korngrößen und die Abweichungen von diesem Mittelwert für die drei Versuchsreihen zusammen. Sowohl an den Aufnahmen der Mikrostruktur wie auch an den ermittelten Korngrößen (Tabelle 5.2) erkennt man die hervorragende Eignung des eisendotierten Materials für die Ermittlung der Aktivierungsenergie, da eine Verdichtung ohne messbares Kornwachstum auftritt. Die undotierten Materialien zeigen zum Teil ausgeprägtes Kornwachstum, wobei für das  $\text{SrTiO}_3$  in reduzierender Atmosphäre zusätzlich eine ausgeprägte Bimodalität auftritt. Die Auswirkungen des parallel zur Verdichtung auftretenden Kornwachstums auf die Berechnung der Aktivierungsenergie wird abschließend in Kapitel 5.7.2 diskutiert.

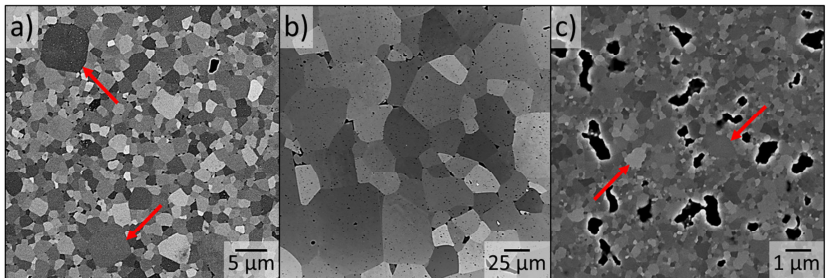
	<b>STO-996-Luft</b>	<b>STO-996-ArH2O</b>	<b>STO-1000-5FE</b>
<b>niedrig T, isotherm</b> (Abb. a)	$0,70 \pm 0,4 \mu\text{m}$ (1250 °C/6h)	$0,63 \pm 0,4 \mu\text{m}$ (1280 °C/6h)	$0,12 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (1250 °C/6h)
<b>Hohe T, isotherm</b> (Abb. b)	$1,81 \pm 1,1 \mu\text{m}$ (1350 °C/2h)	$3,00 \pm 1,4 \mu\text{m}$ (1350 °C/2h)	$0,12 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (1350 °C/2h)
<b>langsame Heizrate</b> (Abb. c)	$1,17 \pm 0,6 \mu\text{m}$ (5 °C/min)	$5,37 \pm 2,4 \mu\text{m}$ (5 °C/min)	$0,13 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (5 °C/min)
<b>schnelle Heizrate</b> (Abb. d)	$0,68 \pm 0,3 \mu\text{m}$ (50 °C/min)	$0,68 \pm 0,9 \mu\text{m}$ (50 °C/min)	$0,13 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (60 °C/min)

**Tabelle 5.2:** Mittlere Korngröße und Standardabweichung der in Abbildung 5.19-5.21 dargestellten Gefüge.

## 5.6 Versuche Diffusionspaare

In Kapitel 3 wurde die Herstellung und Untersuchung der Diffusionspaare beschrieben. Die Zielsetzung dieser Versuchsreihe war, die Entwicklung des Gefüges nahe der Fügezone zu untersuchen und einen qualitativen Eindruck der

Diffusion von einem hochdotierten, feinkörnigen Gefüge in ein feinkörniges und ein grobkörniges Gefüge zu erhalten. Die Ausgangsgefüge sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Die beiden undotierten Varianten erreichen nach den angegebenen Sinterprogrammen über 99 % der theoretischen Dichte. Die mittlere Korngröße im Ausgangszustand (a) liegt im Bereich 1-2  $\mu\text{m}$  und zeigt zum Teil abnormal gewachsene Körner, markiert durch rote Pfeile. Das kommerzielle, grobe  $\text{SrTiO}_3$  hat nach dem Auslagern bei 1600  $^\circ\text{C}$  wesentlich größere Körner mit einem mittleren Durchmesser um 50  $\mu\text{m}$  (b). Das eisendotierte Material weist eine wesentlich schlechtere Verdichtung auf und erreicht nur etwa 95 % relative Dichte (c). Die Korngröße dieser Materialvariante ist trotz der hohen Sintertemperaturen kaum gestiegen und liegt im Bereich um 200 nm. Allerdings scheint das Gefüge auch hier abnormal gewachsene Körner aufzuweisen (rote Pfeile). Damit unterscheiden sich die Korngrößen der drei Ausgangsgefüge um jeweils etwa eine Größenordnung.



**Abbildung 5.22:** Ausgangsgefüge zur Herstellung der Diffusionspaare, markiert sind im Vergleich zur Matrix abnormal gewachsene Körner. a) undotiertes  $\text{SrTiO}_3$  (STO-996) bei 1425  $^\circ\text{C}/1\text{h}$ , b) undotiertes  $\text{SrTiO}_3$  (kommerziell) bei 1425  $^\circ\text{C}/1\text{h}$  und 1600  $^\circ\text{C}/2\text{h}$ , c) 5 % eisendotiertes  $\text{SrTiO}_3$  (STO-1000-5Fe) bei 1500  $^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

### 5.6.1 Diffusionspaar mit feinkörnigem $\text{SrTiO}_3$

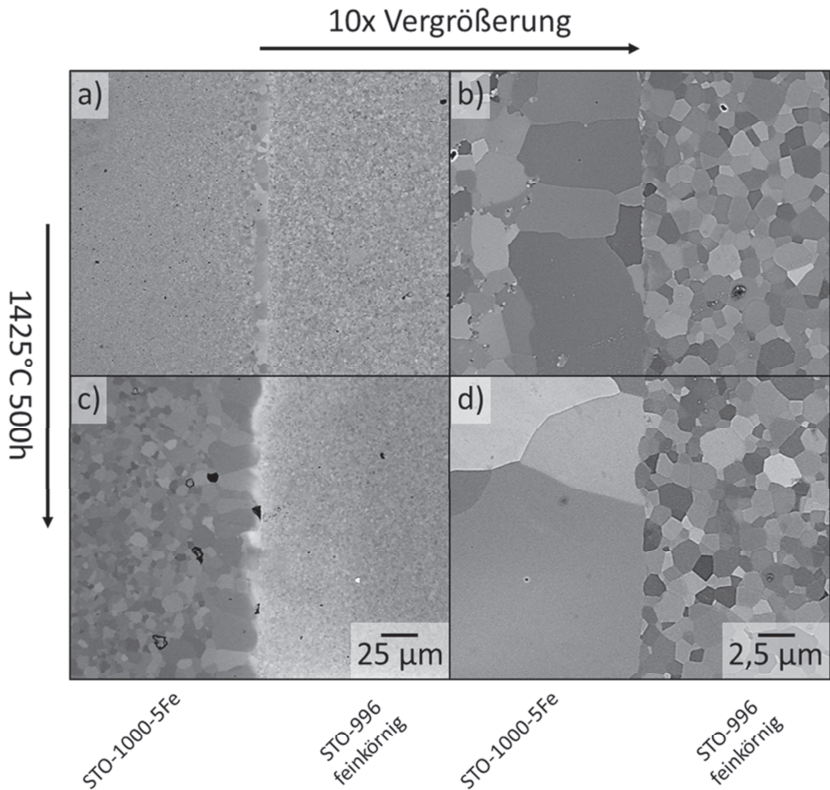
Das Ergebnis aus dem Fügeprozess der beiden feinkörnigen Proben (Abbildung 5.22 a und c) bei 1430  $^\circ\text{C}$  für 20 Minuten ist in den nachstehenden REM-Bildern abgebildet. Dabei sind die Gefüge direkt nach dem Fügen (Abbildung 5.23 a und b) und dem Auslagern bei 1425  $^\circ\text{C}$  für 500 Stunden

(Abbildung 5.23 c und d) in zwei Vergrößerungsstufen dargestellt. Die Fügezone ist deutlich in beiden Übersichtsaufnahmen (a, c) zu erkennen, ebenso die Veränderung des Gefüges durch die Wärmebehandlung. Auf der vergrößerten Aufnahme b) wird die sehr gut ausgeführte Fügung durch einen scharfen Übergang zwischen den beiden Gefügen deutlich. Auf der eisendotierten Seite bildet sich von der Grenzfläche ausgehend eine Lage stark gewachsener Körner entlang der Fügezone aus, gefolgt von einem kontinuierlichen Übergang zu den kleinen Körnern des Ausgangsgefüges. Diese Lage entsteht bereits im Fügeprozess und wächst durch die Wärmebehandlung von etwa 10  $\mu\text{m}$  auf 50  $\mu\text{m}$  an. Der Übergangsbereich hat eine Ausdehnung von mehr als 100  $\mu\text{m}$ , bevor wieder das Ausgangsgefüge vorliegt. Bemerkenswert ist das stängelförmige Wachstum der ersten Kornlage senkrecht zur Grenzfläche. Entgegen den bisher vorgestellten Ergebnissen zeigt die eisendotierte Seite eine erhebliche Zunahme der Korngröße durch die Wärmebehandlung um fast zwei Größenordnungen, begleitet von einer Abnahme der feinverteilten Poren. Das undotierte Gefüge dahingegen bleibt in der mittleren Korngröße nahezu konstant, sodass nach der Temperaturbehandlung die eisendotierte Seite eine wesentlich größere Korngröße aufweist (Abbildung 5.23 c). Eine Verschiebung oder ein Wachstum der Grenzfläche ist auf keiner der Aufnahmen festzustellen. Sie kann also für die EDX-Messungen als Trennstelle zwischen den beiden Materialvarianten angenommen werden.

### 5.6.2 Diffusionspaar mit grobkörnigem $\text{SrTiO}_3$

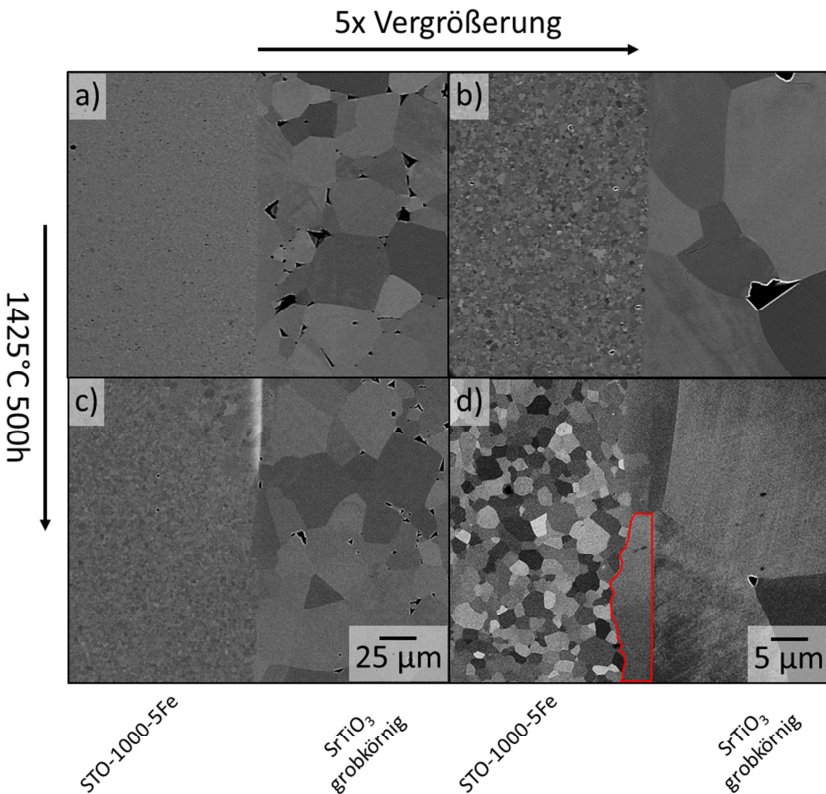
Die Grenzfläche nach dem Fügeprozess zwischen dem grobgeglühten  $\text{SrTiO}_3$  und dem eisendotierten Material ist identisch gut ausgebildet wie bei der feinkörnigen Materialkombination. Im Gegensatz dazu zeigt sich nach dem Fügeprozess keine ausgeprägte Anomalie des Kornwachstums in der Fügezone. Auch hier ist durch die Fügung eine Zunahme der Dichte nahe der Grenzfläche erkennbar, zudem scheint sich dieser Effekt auf die Häufigkeit der abnormal gewachsenen Körner auszuwirken. Die Auslagerung bei 1425  $^\circ\text{C}$  für 500 Stunden führt im dotierten Gefügebereich ebenfalls zu einer starken Vergrößerung, die aber um ungefähr eine Größenordnung geringer ausfällt als bei der Kombination der beiden feinkörnigen Varianten (vergleiche Abbildung 5.23 und

5.24 c). Die grobkörnige, undotierte Seite zeigt keine auffälligen Veränderungen durch den Fügevorgang oder die Temperaturbehandlung. Während nach dem Fügevorgang noch eine sehr scharfe Trennlinie ohne Anomalien zu erkennen ist (b), scheint sich die Grenzfläche durch Wachstum der großen, undotierten Körner in Richtung des eisendotierten Bereichs ausgedehnt zu haben (c). In der höheren Vergrößerung und unter Ausnutzung des Orientierungskontrastes kann man allerdings weiterhin eine scharfe Grenzfläche erkennen (d).



**Abbildung 5.23:** Grenzfläche der beidseitig feinkörnigen Diffusionspaare nach dem Fügen bei 1430 °C für 30 min (a,b) und dem anschließenden Auslagern bei 1425 °C für 500 Stunden (c,d).

Durch die Unterschiede in den Grauwerten der abgebildeten Körner kann erneut eine Kornlage mit einer Kornwachstumsanomalie sichtbar gemacht werden (rot umrandet), die aufgrund der klaren Abtrennung zu den großen Körnern dem eisendotierten Material zugeordnet werden muss. Auch diese Körner zeigen eine ausgeprägte Anisotropie in ihrer Wachstumsrichtung, welche jedoch parallel zur Grenzfläche verläuft und sich damit von der feinkörnigen Variante unterscheidet.



**Abbildung 5.24:** Grenzfläche der feinkörnig-grobkörnigen Diffusionspaare nach dem Fügen bei 1430 °C für 30 min (a,b) und dem anschließenden Auslagern bei 1425 °C für 500 Stunden (c,d).



Unabhängig von der Richtung der Anisotropie sind die Wachstumslängen der Körner entlang der gestreckten Achse, bei beiden Experimenten vergleichbar im Bereich 20-50  $\mu\text{m}$ . Die Ausdehnung der gestauchten Achse dieser Körner liegt in etwa im gleichen Größenbereich wie die mittleren Durchmesser des angrenzenden Gefüges, wie man in Abbildung 5.23 c) und 5.24 d) erkennen kann.

Zusammenfassend ergeben sich aus der Gefügebetrachtung unterschiedlich ausgeprägte Wachstumsanomalien entlang der Grenzfläche und Unterschiede im Kornwachstum des eisendotierten Materials durch die Temperaturbehandlung. Dabei lässt sich der Hauptunterschied zwischen den beiden Experimenten hauptsächlich auf die unterschiedlichen Ausgangsgefüge (Abbildung 5.22) zurückführen. Sowohl für das feinkörnige wie auch das grobkörnige undotierte  $\text{SrTiO}_3$  lässt sich keine nennenswerte Änderung des Gefüges durch die Fügung oder Auslagerung erkennen. Um Verbindungen mit Diffusionseffekten und möglichen Einflüssen der Korngrenzen und der Defektchemie herauszuarbeiten, werden im folgenden Abschnitt qualitative EDX-Messungen senkrecht zur Grenzfläche vorgestellt.

### 5.6.3 EDX-Messungen im Vergleich

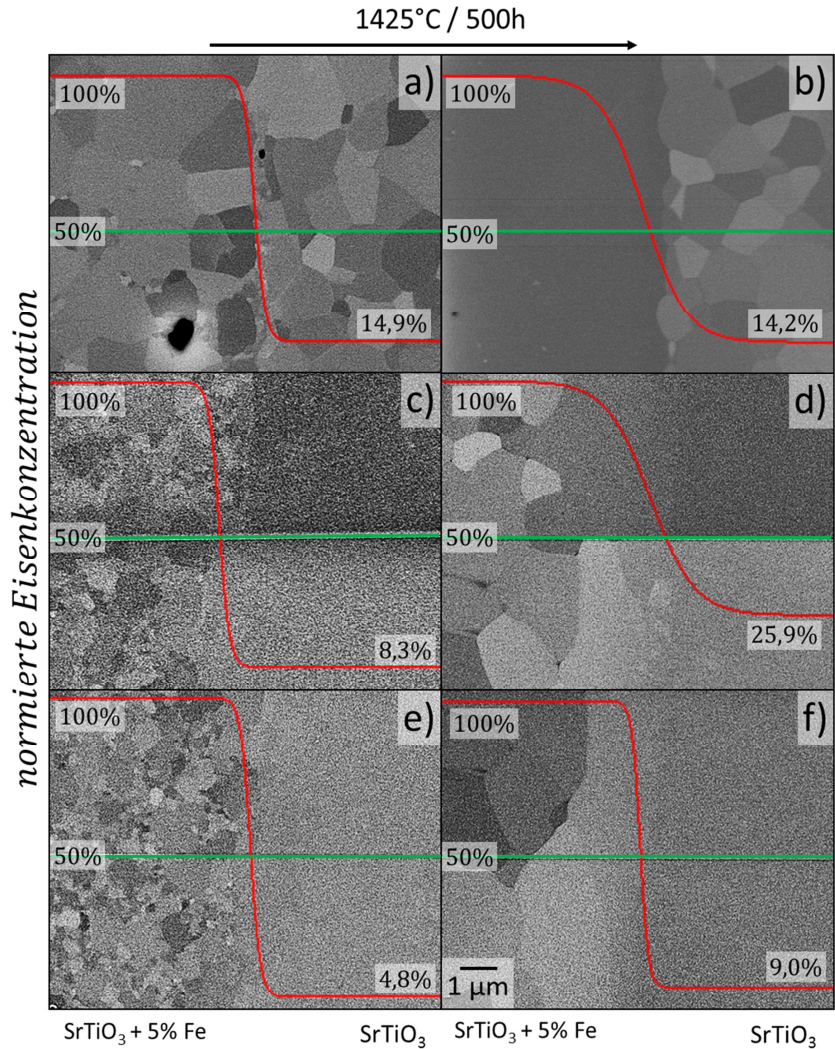
Die EDX-Messungen wurden alle bei gleichen Strahleinstellungen und 30 Minuten Messzeit durchgeführt. Aus dem gemessenen Verhältnis von Titan zu Eisen wurde die Eisenkonzentration berechnet und mit einer Sigmoid-Funktion angepasst. Um die qualitative Verteilung der Eisenatome (rote Kurven) über der grünen Messlinie besser vergleichen zu können, wird die Eisenkonzentration auf das Ausgangsniveau der eisendotierten Seite normiert und über den vermessenen Gefügebildern aufgetragen (Abbildung 5.25). Die Messung erfolgte stets von der eisendotierten Seite zur undotierten Seite. Die Messkurven wurden entsprechend der Länge der Linienmessung auf den REM-Bildern ausgerichtet.

Um die Kurven besser vergleichen zu können, schneiden die EDX-Messlinien die Diagramme einheitlich bei 50 % des normierten Wertes. Die linke Seite zeigt Messungen direkt nach dem Fügevorgang (a,c,e), die rechte Seite die

Messungen nach 500 Stunden Auslagerung bei 1425 °C (b,d,f). Die ersten beiden Bilder zeigen die Messungen an den feinkörnigen Diffusionspaaren. Nach der Temperaturbehandlung zeigt sich ein Übergang von einem sehr scharfen Konzentrationsprofil (a) zu einem diffusen Profil (b). Bezüglich der Messlinie sind beide Profile leicht nach oben verschoben, dies deutet auf ein erhöhtes Grundniveau der normierten Eisenkonzentration in beiden undotierten Gefügen hin, kann aber mit dieser „einfachen“ Messmethode nicht quantitativ belegt werden.

Die Bilder c) bis f) zeigen die EDX-Messungen von der eisendotierten Seite in das grobkörnige Gefüge, wobei auf der undotierten Hälfte einmal entlang einer Korngrenze zwischen zwei großen Körnern (c,d) und einmal mittig in ein großes Korn (e,f) gemessen wurde. Hierbei tritt ausschließlich bei der Messung entlang der Korngrenze nach der Temperaturbehandlung eine Verbreiterung des Diffusionsprofils auf (d). Sowohl nach der Fügung wie auch bei der Messung in das Volumen des großen Kornes ergeben sich sehr scharfe Profilkurven entlang der Grenzfläche. Die Detektion dieser Grenzfläche gestaltet sich bei den für die EDX-Messung notwendigen Mikroskopeinstellungen als schwierig, da der nötige Kontrast zur Unterscheidung der Körner nicht vorhanden ist (e). Wie sich bereits bei der Gefügeuntersuchung gezeigt hat, kommt es parallel zu der Fügezone zu einer Kornwachstumsanomalie. Auffällig ist zudem die starke Erhöhung der Konzentration von Eisenatomen entlang der Korngrenze, die weit über den Werten der übrigen Messungen liegt.

Trotz der hohen Ungenauigkeit der gezeigten Messung und der Problematik, die gemessenen Profile über der Grenzfläche anzuordnen (b und c), zeigen diese Ergebnisse einen eindeutigen Trend für die Diffusion. Wenn entlang einer Korngrenze (d) oder im Falle des feinkörnigen Gefüges im Mittel über mehrere Korngrenzen (b) gemessen wird, zeigt sich eine starke Veränderung des Konzentrationsprofils. Dies deutet auf eine erhöhte Diffusion entlang von Korngrenzen hin, da sich sowohl im Ausgangszustand wie auch bei der Messung in ein ungestörtes Gitter ein scharfer Übergang der Verteilung von Eisenatomen ergibt.



**Abbildung 5.25:** Grenzfläche aller untersuchten Diffusionspaare vor (a,c,e) und nach der Auslagerung (b,d,f). Entlang der grünen Linie wurden die in rot dargestellten Eisenverläufe gemessen. a,b) feinkörniges Diffusionspaar, c,d) Messung entlang einer Korngrenze im groben SrTiO<sub>3</sub>, e,f) Messung in ein undotiertes, grobes Korn.

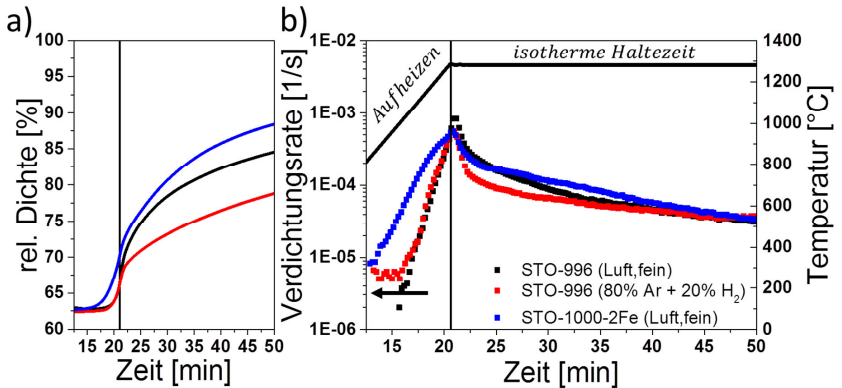
## 5.7 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Abschließend sollen in diesem Kapitel einige Erkenntnisse aus den Experimenten beleuchtet und diskutiert werden. Dabei werden die Ergebnisse aus den drei Versuchskomplexen miteinander verknüpft. Es ergeben sich drei Aspekte, anhand derer die vorgestellten Ergebnisse diskutiert werden. Die Verdichtungskinetik und die Entwicklung der Korngröße bilden dabei das Spannungsfeld für die Mikrostrukturentwicklung. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie wird hinsichtlich der angewandten Methoden verglichen und es wird versucht, die Ergebnisse hinsichtlich der konkurrierenden Prozesse zu trennen. Als letzter und wichtigster Aspekt werden die untersuchten Einflüsse auf Verdichtungsraten und die Diffusionskoeffizienten verglichen.

### 5.7.1 Verdichtungskinetik und Korngrößenentwicklung

Betrachten wir zunächst die Entwicklung der einzelnen Dichtekurven für die drei isothermen Versuchsreihen bei 1280 °C in Abbildung 5.10. Prinzipiell zeigen alle Kurven ein für den Sinterprozess normales Verhalten. Es kommt zur Zunahme der Dichte über der Zeit und die Verdichtungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Dichte ab, weil die freie Oberfläche als Triebkraft durch Kornwachstum und die Schrumpfung abnimmt. Die feinkörnigen Proben haben zu Beginn jeweils einen starken Anstieg, der zum Teil noch in die Aufheizphase fällt und unterschiedlich ausgeprägt ist (Abbildung 5.26 a).

Eine genauere Betrachtung der Steigung dieser Kurven zeigt, dass die eisendotierten Proben schon erheblich früher in der Aufheizphase mit der Verdichtung beginnen (Abbildung 5.26 b). Alle Proben erreichen die maximale Verdichtungsgeschwindigkeit zu Beginn der isothermen Haltezeit und zeigen danach einen exponentiellen Abfall über der Zeit. Diese Entwicklung lässt sich direkt mit der Änderung der Korngröße im Aufheizprozess und dem unterschiedlichen Kornwachstum der Versuchsreihen erklären.



**Abbildung 5.26:** Kontinuierliche Darstellung der Dichte (a) und der Verdichtungsrate (b) in der Aufheiz- und Haltephase des isothermen Sinterns bei 1280 °C, für die drei unterschiedlich gesinterten, feinkörnigen Materialien.

Die eisendotierten Proben sind in der Ausgangspartikelgröße etwas feiner als die undotierten Varianten und zeigen bei der ersten Abbruchzeit von fünf Minuten noch keine Anzeichen von Kornwachstum (Abbildung 5.3, 5.6, 5.9 a). Die beobachtete Unterdrückung des Kornwachstums im Sinterprozess ist daher schon im Kalzinationsprozess zu vermuten und verschiebt den Beginn des Sinterprozesses um 200 °C, von etwa 1100 °C auf 900 °C. Die höhere Dichte der eisendotierten Variante lässt sich hier sowohl beim Aufheizen wie auch im isothermen Bereich durch die höhere Triebkraft der kleinen Partikel eindeutig erklären. Dieses Argument wird durch die Bestimmung der Korngrenzdiffusion als dominierender Mechanismus für die beiden an Luft gesinterten Varianten unterstützt. Die kleineren Körner der eisendotierten Variante stellen dabei wesentlich mehr Korngrenzen für den Materialtransport bereit und daraus resultieren höhere relative Dichten.

Auch die Porenstruktur zeigt einen wichtigen Unterschied. Während die undotierten Varianten ein durchgehendes Porennetzwerk im Größenbereich der angrenzenden Körner aufweisen, sind die Poren der eisendotierten Variante zum Teil sehr klein und feinverteilt. Daher sind die Diffusionswege sowohl durch das Volumen, als auch entlang der Korngrenze, bei der eisendotierten Variante wesentlich kürzer. Der große Einfluss der Anfangspartikelgröße und

des Kornwachstums zeigt sich ebenfalls bei der Gegenüberstellung der feinkörnigen und der grobkörnigen Proben in Abbildung 5.10. Bei beiden grobkörnigen Varianten fehlt der starke Anstieg der Dichte zu Beginn des Sinterprozesses vollständig. Die dotierte Variante dient dabei als Beispiel für einen Verdichtungsprozess ohne Kornwachstum, die Veränderung der Verdichtungsgeschwindigkeit ist hier nur von der Zunahme der Dichte abhängig. Die undotierten Materialvarianten können von der Entwicklung der Mikrostruktur prinzipiell als selbstähnlich betrachtet werden (vergleiche Abbildung 5.3 und 5.6). Sowohl in der Aufheizphase wie auch in der isothermen Haltezeit zeigen die Dichtekurven und deren Ableitungen nahezu identische Verläufe. Der Unterschied in der relativen Dichte kann bei dieser Variante daher nicht wie bei der dotierten Variante direkt über die Korngrößenentwicklung erklärt werden. Grund für die verschiedenen Dichtezunahmen bei der Veränderung der Atmosphäre ist der Wechsel des Materialtransportmechanismus (Abbildung 5.2 und 5.5). Die Volumendiffusion in reduzierender Atmosphäre, als langsamere Diffusion, muss bei identischen Diffusionslängen in einer geringeren Dichte resultieren als die Korngrenzdifffusion der an Luft gesinterten Proben. Auch in den Ableitungen der Dichtekurven ist dies durch einen stärkeren Abfall im isothermen Bereich erkennbar. Gegen Ende der Verdichtung kann es zudem bei den bereits abgeschlossenen Poren zum Einschluss des Formiergases kommen, welches die Poren aufgrund der geringen Löslichkeit des Gases stabilisiert und der Verdichtung entgegenwirkt.

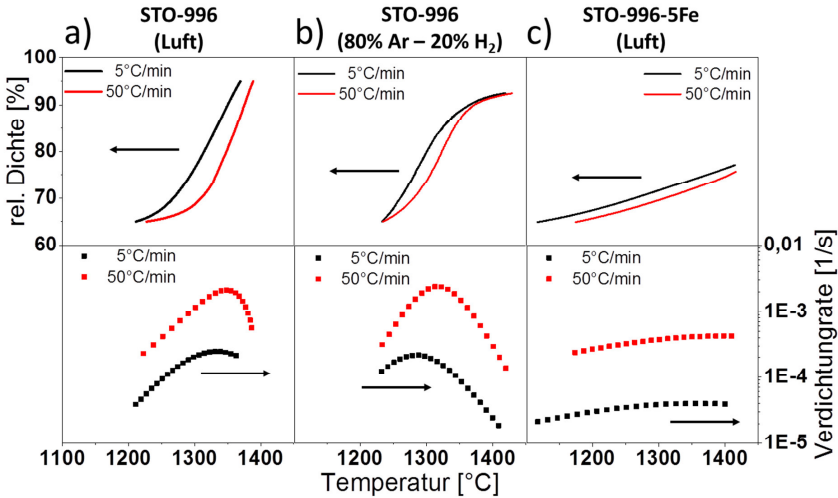
Betrachtet man die Dichtekurven bei den Versuchen zur isothermen Bestimmung der Aktivierungsenergie, bestätigen sich diese Argumente im Wesentlichen. Besonders die Argumentation, dass eingeschlossenes, unlösliches Gas zur einer Stabilisierung der Porosität führt, zeigt sich bei den reduzierend gesinterten Proben durch das Auftreten eines unveränderlichen Dichteplateaus bei hohen Temperaturen und hohen, relativen Dichte (Abbildung 5.13).

Die eisendotierte Variante mit einem höheren Dotierungsgehalt von fünf Prozent zeigt allerdings ein Verhalten, welches die Argumentation hinsichtlich des Einflusses der Korngröße erschwert. Bei diesen Proben bleibt die Ausgangskorngröße mit  $0,12\ \mu\text{m}$  unabhängig von der Haltezeit und Temperatur erhalten. Damit sind die Korngrößen bei der mit 2 % und 5 % Eisen dotierten Probe

gleich. Die Verdichtung ist allerdings grundsätzlich verschieden, da die höher dotierten Proben, selbst bei wesentlich höheren Temperaturen, geringere relative Dichten erreichen. Neben dem Einfluss der Korngröße muss also auch eine starke Verringerung des Diffusionskoeffizienten auftreten. Zudem wird klar, dass die Bimodalität des mit 2 % Eisen dotierten Materials für die Verdichtung wichtig ist. Die eisendotierten Proben sind innerhalb des Netzwerks der kleinen Körner bereits nach kurzer Zeit stark verdichtet, übrig bleibt ein Porennetzwerk, mit im Vergleich zur Korngröße, wesentlich größeren Poren (Abbildung 5.7 a) und Abbildung 5.21). Falls die Körner nun vereinzelt wachsen können, besteht die Möglichkeit, die Poren durch die Bimodalität zu überbrücken und weiter zu verdichten. Über diesen Effekt wird aus theoretischen Überlegungen und Experimenten in der Literatur berichtet, wobei hier sogar die Vergrößerung als limitierender Faktor für die Verdichtung ermittelt wurde, falls die Poren nicht sinterfähig sind [143-145]. Die höher dotierten Proben haben diese Möglichkeit nicht, weil hier das Gefüge homogen feinkörnig bleibt. Eine Erklärung für die Veränderung des Kornwachstums über ein bimodales Gefüge hin zu einer vollständigen Unterdrückung des Kornwachstums, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Als Hypothese kann die Zunahme der Segregation des zugegebenen Eisens in die Korngrenze und die damit verbundene Veränderung der Mobilität beispielsweise durch Solute-Drag oder die Korngrenzenergie  $\gamma_{SS}$  angeführt werden.

In den Heizratenexperimenten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie zeigen sich klare Unterschiede in der Dichtezunahme (Abbildung 5.27) und der Korngrößenentwicklung. Ausführliche Untersuchungen der Mikrostrukturentwicklung konnten wegen des extrem hohen Aufwandes von Abbruchversuchen innerhalb dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Die hier getroffenen Aussagen erschließen sich aus den vorgestellten Messkurven und Gefügeuntersuchungen. Die eindeutigste Erklärung findet sich für die eisendotierte Variante. Da kein Kornwachstum auftritt, ist die Verdichtung hauptsächlich von der Dichte als Triebkraft und der Temperatur abhängig. Dabei führt eine Erhöhung der Dichte zu einer Abnahme der Triebkraft, die mit der Heizrate steigende Temperatur zu einer Zunahme der Diffusion. Daraus resultiert der nahezu lineare Anstieg der Dichte über der Zeit. Aufgrund der wesentlich kleineren Korngröße

der eisendotierten Proben, startet auch bei diesen Versuchen die Verdichtung etwa 100 °C früher. Die Enddichten sind jedoch selbst bei langsamer Heizrate und Endtemperaturen über 1400 °C noch sehr gering, was wiederum auf eine starke Änderung der Diffusion hindeutet.



**Abbildung 5.27:** Darstellung der Dichteverläufe und deren Ableitung für langsame (5 °C/min) und schnelle Heizraten (50 °C/min) über der Temperatur aus den Heizratenexperimenten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die undotierten Varianten zeigen gegenläufige Tendenzen. Unterhalb 90 % relativer Dichte nimmt die Verdichtungsgeschwindigkeit der an Luft gesinteren Proben stetig mit der Temperatur zu. Erst ab höheren Dichten, etwa im Bereich von 1350 °C kommt es zu einer Abnahme der Verdichtungsgeschwindigkeit, da sich die Proben im Endstadium des Sinterns befinden. In diesem Bereich wird die Mikrostrukturentwicklung von stark einsetzendem Kornwachstum dominiert und es steht nur noch sehr wenig Triebkraft zur Verdichtung bereit.



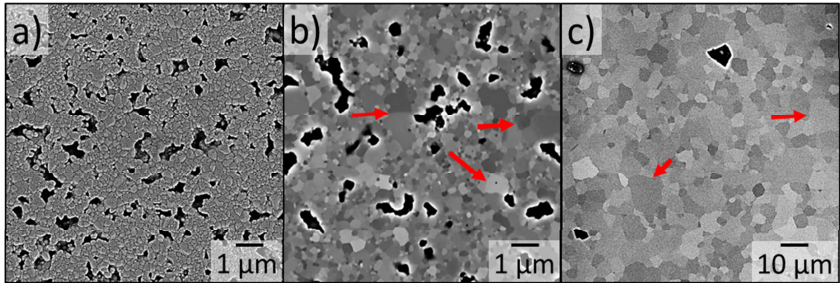
Die reduzierend gesinterten Proben zeigt über der Temperatur einen ausgeprägten S-förmigen Verlauf. Die Erklärung für den anfänglichen Anstieg ergibt sich aus der Zunahme der Diffusion mit steigender Temperatur. Ab etwa 1300 °C nimmt die Verdichtungsrate drastisch ab, was wiederum mit der Verringerung der Triebkraft durch Kornwachstum und Verdichtung erklärt werden kann. Eine wichtige Erkenntnis ergibt sich aus den Gefügebildern (Abbildung 5.19 und 5.20 c, d). Es zeigt sich eine starke Inhomogenität in der Korngrößenentwicklung, welche in ihrer Ausprägung von der Kinetik, also der Heizrate, abhängt. Für langsame Heizraten kommt es zu einem ausgeprägten, abnormalen Kornwachstum, welches bei einigen Körnern auch für schnelle Heizraten auftritt und in einem stark bimodalen Gefüge resultiert. Hier zeigt sich, dass die Korngrenzen der großen Körner schneller als die Poren migrieren, womit diese überwachsen und aus dem Verdichtungsprozess ausgeschlossen werden. Wegen der geringen Löslichkeit des Formiergases können sowohl die überwachsenen, wie auch die abgeschlossenen, stabilisierten Poren nicht weiter verdichten und es kommt zu den dargestellten Verläufen der relativen Dichte und der Verdichtungsrate.

Die Anomalität im Kornwachstum wurde sowohl für SrTiO<sub>3</sub> an Luft wie auch in reduzierender Atmosphäre eingehend untersucht [10, 66, 68]. Dabei wird von zwei Mobilitätsbereichen für das Kornwachstum berichtet, es liegt ein Übergangsbereich bei Temperaturen zwischen 1300 °C bis 1400 °C, von hoher zu niedriger Mobilität, vor. Für die isothermen Sinterversuche bei 1280 °C, sowie die stark eisendotierten Proben, ist die Veränderung der Korngrenzmobilität nicht von Relevanz. Für den Sinterprozess zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und für die Verdichtungskinetik bei Heizratenexperimenten ist, mit der Änderung der Mobilität, von einer Beeinflussung der Triebkraft bezüglich des Sinterprozesses auszugehen. Da die Proben wegen der langsamen Heizraten lange im Bereich der hohen Korngrenzmobilität verweilen, ist damit das Abknicken der Dichtekurven im Heizratenexperiment zu erklären, zumal der Effekt für diese Heizraten stärker ausgeprägt ist (Abbildung 5.27). Aus den Mikrostrukturen der an Luft gesinterten Proben lässt sich keine solche Aussage ableiten, da der Übergangsbereich des Kornwachstums mit einer hohen Enddichte zusammenfällt.

Schlussendlich würde neben dem Segregationseffekt genauso eine Mobilitätsänderung ähnlich der hier ausgeführten Art für die Bimodalität und die Beeinflussung der Sinterkinetik bei den mit 2 % Eisen dotierten Proben eine Erklärung liefern. Durch die Dotierung könnte beispielsweise eine Verschiebung des Übergangsbereichs zu niedrigeren Temperaturen auftreten, ähnlich wie dies für reduzierende Atmosphäre der Fall ist. Dies ist eine Hypothese, zu der es in der Literatur keine Daten gibt. In der nachfolgenden Diskussion der Diffusionspaare ergeben sich aber weitere Hinweise auf ein solches Verhalten.

Eine Besonderheit in der Gefügeentwicklung tritt bei den Diffusionspaaren für die mit 5 % Eisen dotierte Hälfte auf. Man kann im Vergleich der drei Gefügeaufnahmen bei höheren Temperaturen erkennen, dass es durchaus zu Kornwachstum kommt. Im Temperaturbereich der durch die Versuche zur Bestimmung der Aktivierungsenergie abgedeckt wurde, lässt sich in den isothermen Experimenten bis 1350 °C und den Heizratenexperimenten bis 1450 °C kein Kornwachstum ermitteln (Abbildung 5.28 a). Die Herstellung des Ausgangsmaterials für die Diffusionsversuche bei 1500 °C für zwei Stunden resultiert in einer Zunahme der Dichte und man kann deutlich die Änderung der Korngrößenverteilung hin zu einem bimodalen Gefüge erkennen (Markierung in Abbildung 5.28 b). Die Porenstruktur ist ähnlich und die höhere Verdichtung kann vermutlich durch eine Kombination aus der höheren Temperatur und das eintretende Kornwachstum erklärt werden. Wird diese Probe bei 1425 °C für 500 Stunden ausgelagert vergrößert das eisendotierte Gefüge wesentlich stärker als das undotierte Gefüge (vergleiche Abbildung 5.23 b zu d). In Anbetracht der hemmenden Wirkung der Eisendotierung auf das Kornwachstum, die in Sinterversuchen vorgefunden wurde, ist dies überraschend.

Die Daten lassen auch hier für die eisendotierten Proben auf eine starke Veränderung der Korngrenzmobilität schließen, ähnlich des beschriebenen Verhaltens für undotiertes SrTiO<sub>3</sub>. Allerdings scheint diese Änderung erst bei sehr hohen Temperaturen über 1400 °C aufzutreten. Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung, dass es in Abhängigkeit von der Dotierung zu einer Verschiebung des Übergangs zwischen den beiden Mobilitätsbereichen kommt.



**Abbildung 5.28:** Vergleich der Gefügeentwicklung bei den mit 5 %-Eisen dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Proben nach  $1350\text{ °C}/2\text{h}$  (a), nach  $1500\text{ °C}/2\text{h}$  (b) und ein Gefüge (b) nach weiteren  $1425\text{ °C}/500\text{h}$ .

Das Wachstum einer Reihe von großen Körnern in die eisenhaltige Seite des Diffusionspaares wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Aufgrund der Diffusionsprofile in Abbildung 5.25 kann auch für dieses Verhalten eine Hypothese zur weiteren Untersuchung aufgestellt werden. Entsprechend der Beobachtungen in Abbildung 5.23 und 5.24 c) zeigt sich eine starke Abhängigkeit dieses Effektes von der Korngröße des angrenzenden, undotierten Gefüges. Die Anomalie des Kornwachstums zeigt zumindest auf den REM-Bildern eine Korrelation mit der Häufigkeit an Korngrenzen des undotierten Gefüges, die auf die Grenzfläche treffen. Da sich in den Diffusionsprofilen zeigt, dass Eisen entlang dieser Transportwege in die undotierte Seite diffundiert, wird mit steigender Anzahl an Korngrenzen mehr Eisen aus der dotierten Seite abgezogen.

Eine Verringerung des Eisens im Korn und der Korngrenzen führt zu teilweise ausgeprägtem Kornwachstum, wie durch die TEM-Untersuchungen [54] und die vorgestellten Sinterversuche (Kapitel 5.3) belegt werden kann. Somit ändert sich die Mobilität der Korngrenze für die eisendotierten Körner entlang der Grenzflächen und diese beginnen zu wachsen. Durch den Größenvorteil der grenzflächennahen Schicht können die Körner während der Haltezeit weiter in die eisendotierte Seite wachsen, da sich aus energetischer Sicht hier ein Vorteil durch die Verringerung der Korngrenzenergie ergibt. Im Falle des wesentlich grobkörnigeren, undotierten Gefüges, tritt ein vergleichbarer Effekt nur in der Umgebung vorhandener Korngrenzen auf.

## 5.7.2 Aktivierungsenergie und Kornwachstum

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Aktivierungsenergie für den Sinterprozess in oxidierender und reduzierender Atmosphäre bestimmt. Zusätzlich wurde das mit 5 % Eisen dotierte  $\text{SrTiO}_3$  als Modellsystem für einen Sinterprozess ohne Kornwachstum herangezogen. Die einzelnen Ergebnisse der Aktivierungsenergie aus der isothermen und nichtisothermen Methode, mit der analytischen Gleichung des Coble-Modells ausgewertet, sowie die Auswertung nach der MSC-Methode sind in der nachfolgenden Tabelle für die jeweilige relative Dichte aufgeführt. Grundsätzlich ergeben sich zwei wesentliche Trends. Die Aktivierungsenergie nimmt für reduzierende Atmosphäre höhere und für den dotierten Fall niedrigere Werte im Vergleich zu dem undotierten Material an Luft an. Dies gilt unabhängig von der Mess- und Auswertemethodik. Zudem ergeben sich für die undotierten Materialien in den Heizratenexperimenten zum Teil stark erhöhte Werte im Vergleich zu den isothermen Versuchen. Für die eisendotierten Proben zeigt sich dieser Effekt in umgekehrter Reihenfolge. Auch dieses Verhalten tritt unabhängig von der Auswertemethode auf.

### 5.7.2.1 Vergleich der Mess- und Auswertemethoden

In der zusammenfassenden Tabelle 5.3 kann man erkennen, dass die Auswertemethode in den weiter oben beschriebenen Trends der Aktivierungsenergie keinen Unterschied aufweist. Es ergeben sich für die Auswertung mit der MSC-Methode immer Aktivierungsenergien, die etwa 1,5-3 eV über den mit der Coble-Gleichung bestimmten Werten liegen. Da sich dieser Effekt unabhängig von der Atmosphäre, der Korngröße, der Dotierung und der Verdichtungskinetik zeigt und zudem sowohl im isothermen wie auch im nicht isothermen Fall auftritt, liegt die Ursache vermutlich in der zugrunde gelegten analytischen Sintergleichung. Die Coble-Gleichung geht dabei von einem dominierenden Materialtransportmechanismus aus, die MSC berücksichtigt sowohl die Volumen- wie auch die Korngrenzendiffusion. Eine genauere Untersuchung dieses Faktors ist in der Literatur bisher nicht erfolgt. Allerdings ist für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bekannt, dass die Aktivierungsenergien aus der MSC-Methode durch einsetzende Oberflächendiffusion, beispielsweise für langsame Heizraten oder niedrige Tempe-

turen, im Vergleich zur Coble-Auswertung nach oben verschoben werden können [43]. Für  $\text{ZrO}_2$  wurden im Vergleich der beiden Auswertemethoden CHR und MSC, ebenso wie in dieser Arbeit, nur geringfügige Unterschiede festgestellt [146]. Diese Differenz muss daher nicht weiter diskutiert werden. Die Messergebnisse können unabhängig von der Messmethodik als hinreichend genau betrachtet werden.

rel. Dichte	STO-996 (Luft)		STO-996 (80 % Ar+ 20 % H <sub>2</sub> )		STO-1000-5Fe (Luft)	
	isotherm	Heizrate	isotherm	Heizrate	isotherm	Heizrate
68 %	-	11,4 eV	-	16,5 eV	-	7,0 eV
70 %	8,0 eV	12,1 eV	-	18,0 eV	-	7,2 eV
72 %	8,8 eV	12,5 eV	8,3 eV	19,2 eV	5,4 eV	7,0 eV
74 %	9,5 eV	12,8 eV	9,5 eV	20,2 eV	7,9 eV	6,6 eV
76 %	10,5 eV	12,9 eV	11,3 eV	21,2 eV	10,4 eV	5,1 eV
78 %	10,1 eV	13,4 eV	12,0 eV	22,1 eV	9,8 eV	-
80 %	11,0 eV	13,6 eV	15,0 eV	22,9 eV	8,6 eV	-
82 %	10,9 eV	14,0 eV	16,1 eV	23,5 eV	-	-
84 %	11,4 eV	14,3 eV	16,0 eV	23,3 eV	-	-
86 %	11,9 eV	14,5 eV	12,0 eV	21,5 eV	-	-
88 %	11,7 eV	15,6 eV	12,4 eV	16,7 eV	-	-
90 %	12,0 eV	15,6 eV	10,6 eV	-	-	-
Coble- Modell	10,7 eV	13,6 eV	12,1 eV	20,5 eV	8,4 eV	6,6 eV
MSC	12,1 eV	15,1 eV	15,1 eV	22,5 eV	11,1 eV	9,0 eV
Korn- wachstum	Ja (normal)	Ja (normal)	Ja (normal)	Ja (abnormal)	Nein	Nein

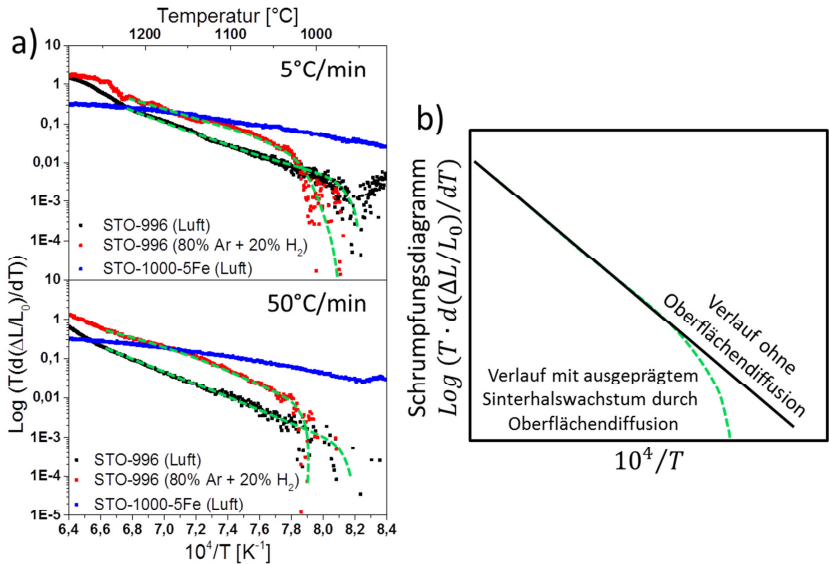
**Tabelle 5.3:** Übersicht der Aktivierungsenergien aus den verschiedenen Experimenten und Auswertemethoden und Zusammenfassung des Kornwachstumverhaltens.

Der Umstand, dass sich die Aktivierungsenergie mit der Messmethode ändert, ist etwas komplizierter zu erklären. In der Literatur finden sich dazu nur wenige systematische Untersuchungen. Vergleichende Untersuchungen von isother-

men und nicht-isothermen Messungen der Aktivierungsenergie sowohl an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  [143, 146] bestätigen die Entwicklung für die beiden undotierten Materialien mit höheren Aktivierungsenergien für die nicht-isothermen Versuche. In beiden Fällen wird argumentiert, dass der Übergang zwischen Volumen- und Korngrenzdiffusion als dominierendem Materialtransport, bei den nicht-isothermen Versuchen für den Unterschied verantwortlich ist. Dieses Argument ist umso gewichtiger, da in den isothermen Sinterversuchen schon gezeigt werden konnte, dass beispielsweise die Atmosphäre den Übergang zwischen den beiden Diffusionsarten bewirkt. Zudem ist der Übergang von der Temperatur sowie dem einsetzenden Kornwachstum und damit von der Zeit abhängig. Erstaunlich ist, dass die Unterschiede in den Aktivierungsenergien bei den Heizratenexperimenten in reduzierender Atmosphäre sehr stark ausfallen und bei den dotierten Proben sogar niedrigere Werte als in den isothermen Versuchen auftreten. Betrachtet man die stark unterschiedliche Gefügeentwicklung und deren Effekt auf die Verdichtungsrate, speziell für die Heizratenexperimente in Abbildung 5.27, liegt es nahe, eine Korrelation dieses Effektes mit der Korngrößenentwicklung zu suchen. Young und Cutler [30] betonen die Sensitivität der Heizratenexperimente bezüglich des Einflusses der Partikel- und Korngrößenverteilung und schlagen die CHR-Methode sogar als Messmethode für diese Verteilungen vor. Der Aspekt des Korngrößeneinflusses auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie wird später in einem gesonderten Abschnitt diskutiert. Zudem wird die Auftragung der linearen Schrumpfung über der inversen Temperatur vorgeschlagen, um bei niedrigeren Temperaturen den Einfluss der Oberflächendiffusion aufzuzeigen [30]. Die Trennung der Volumen- und Korngrenzdiffusion ist auch mit dieser Methode nicht möglich. Entsprechend der schematischen Darstellung in Abbildung 5.29 b) ergibt sich ein charakteristischer Verlauf, falls es zu einer ausgeprägten Oberflächendiffusion zu Beginn des Sinterprozesses kommt. Sowohl für langsame ( $5\text{ °C/min}$ ) wie auch für schnelle ( $50\text{ °C/min}$ ) Heizraten ergibt sich ein klarer Einfluss der Oberflächendiffusion für die reduzierend gesinterten Proben. An Luft ist dieser Einfluss weniger stark ausgeprägt und verschwindet im Falle der eisendotierten Proben vollständig. Der Temperaturbereich in dem sich die Oberflächendiffusion auswirkt, ist in reduzierender Atmosphäre mit  $900\text{--}1050\text{ °C}$  fast doppelt

so breit wie an Luft. Die anschließende Steigung ist geprägt durch die Anteile an Volumen- und Korngrenzdiffusion.

In Abbildung 5.29 zeigt sich, dass die undotierten Proben etwa gleiche Steigungen haben und die eisendotierte Probe sich dazu stark unterscheidet. Eine quantitative Zuordnung der Diffusionsanteile ist nicht möglich.



**Abbildung 5.29:** Einfluss der Oberflächendiffusion bei langsamen und schnellen Heizraten (a) im Vergleich zu einer schematischen Darstellung der wirksamen Diffusionsmechanismen (b) nach Young und Cutler [30].

Die Oberflächendiffusion führt zu einer Änderung der Poren- und Kornmorphologie zu Beginn des Sinterprozesses und in der Regel zu ausgeprägtem Wachstum des Sinterhalses, ohne zur Verdichtung beizutragen. Dadurch wird die Aktivierungsenergie des Sinterprozesses beeinflusst [143], da sich beispielsweise die Triebkraft durch die Krümmung am Sinterhals stark verringern kann. Eine quantitative Bestimmung des Einflusses für SrTiO<sub>3</sub> ist in Ermangelung entsprechender Daten leider nicht möglich. Als Ergebnis dieser Auswertung lässt sich festhalten, dass der Wechsel der Atmosphäre zu einer ausgeprägten

Oberflächendiffusion und dadurch zu erhöhten Werten der Aktivierungsenergie führt. Im Gegensatz dazu wird dieser Effekt von der Eisendotierung vollständig unterdrückt und der Diffusionsweg unterscheidet sich stark von den undotierten Proben. Da bei diesen Proben unabhängig von der Temperaturbehandlung die gleiche Mikrostruktur auftritt (Abbildung 5.21), kann man mit den Resultaten aus den isothermen Versuchen die Korngrenzdiffusion als dominierenden Mechanismus identifizieren.

Ein weiterer Unterschied liegt in der thermischen Behandlung der Proben. In den isothermen Experimenten und bei schnellen Heizraten kommt es anfänglich zu einer starken Überhitzung der Probenoberfläche, welche in einer inhomogenen Temperaturverteilung in den Proben resultiert. Die dadurch entstehenden Spannungen zwischen der Oberfläche der Proben und dem Probeninneren könnten sowohl den Sinterprozess wie auch die Aktivierungsenergie entsprechend beeinflussen. Dieser Einfluss würde die stark ausgeprägten Unterschiede der reduzierend gesinterten Proben erklären, da die rechteckigen Proben mehr Oberfläche im Verhältnis zum Probenvolumen aufweisen. Allerdings ist nicht bekannt, ob und wie die angesprochenen Spannungen sich auf die Aktivierungsenergie auswirken. Falls sie allerdings als zusätzliche Triebkraft wirken, sollten die Aktivierungsenergien im isothermen Fall und bei schnellen Heizraten niedriger ausfallen. Für die Messwerte der Aktivierungsenergie bei niedrigen Dichten trifft dies auch zu. Betrachtet man nur die schnellen Heizraten in Abbildung 5.17, knicken die Kurven etwa ab 30 °C/min hin zu geringeren Steigungen ab. Dieser Aspekt wird besonders bei den reduzierend gesinterten Proben deutlich.

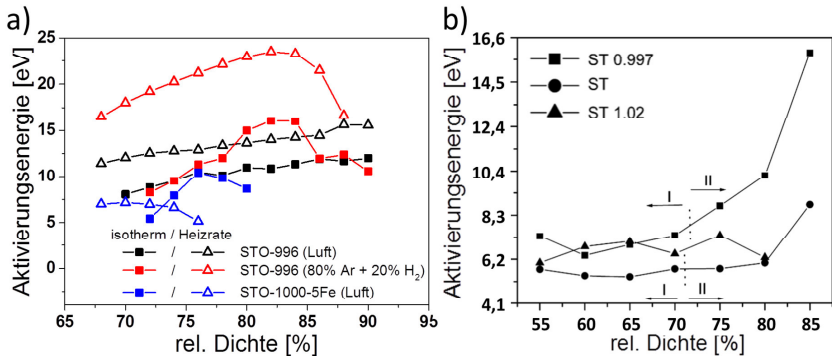
Es ergeben sich im Rahmen dieser Arbeit somit drei wesentliche Aspekte, die Einfluss auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie haben.

1. Einfluss der Diffusionspfade im Probenkörper (Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion)
2. Partikelgröße und -verteilung zu Beginn des Sinterprozesses, sowie Kornwachstum während des Prozesses.
3. Abhängigkeit der Verdichtungskinetik von der Temperaturführung und der Probengeometrie.



Eine genaue Unterscheidung dieses komplexen Zusammenhanges kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden, da die Daten auf eine Kombination all dieser Effekte hindeuten. Lediglich das eisendotierte  $\text{SrTiO}_3$  kann als Modellsystem für eine Gefügeentwicklung unabhängig von Kornwachstumseffekten dienen.

Abschließend werden die gemessenen Aktivierungsenergien mit Messwerten aus der Literatur verglichen. Die Datenbasis für  $\text{SrTiO}_3$ , besonders für dotierte Varianten oder Sintervorgänge in reduzierender Atmosphäre, ist sehr klein. In einer vergleichbaren Studie an undotiertem  $\text{SrTiO}_3$  mit unterschiedlichen  $\text{Sr}/\text{Ti}$ -Verhältnissen messen Amaral et al. in Heizratenexperimenten mittlere Aktivierungsenergien von  $E_A = 5,60 - 6,99 \text{ eV}$  [55]. Die Daten sind in Abbildung 5.30 b) den Messdaten aus dieser Arbeit (a) gegenübergestellt.



**Abbildung 5.30:** Entwicklung der Aktivierungsenergie mit steigender Dichte für alle untersuchten Experimente und Auswertemethoden (a) im direkten Vergleich mit den Ergebnissen aus Heizratenexperimenten nach Amaral et al. [55] (b).

Für die Anfangsbereiche, in denen kein Kornwachstum eintritt, sind die Literaturwerte gut mit den Messwerten der eisendotierten Variante vergleichbar. Ab 70 % relativer Dichte ergibt sich bei den undotierten Varianten mit leichtem Ti-Überschuss ( $\Delta$ ) ein mit den Literaturdaten identischer Anstieg in der Aktivierungsenergie von 7 eV auf 16 eV. Dieser Wertebereich ist zudem vergleichbar mit den für das Kornwachstum gemessenen Aktivierungsenergie von 9-15 eV

[66], was wiederum ein Hinweis darauf gibt, dass eine Betrachtung des Sinterprozesses nicht losgelöst vom Kornwachstum erfolgen kann. Damit legen die mit der relativen Dichte ansteigenden Messwerte der Aktivierungsenergie nahe, dass anfänglich der Beitrag zu Verdichtung betont wird und später der des Kornwachstums. Die Aktivierungsenergien der Diffusion aus Tracerexperimenten liegen in der Literatur mit etwa 2,5 bis 6 eV niedriger als in den Sinterexperimenten [111-114]. Die Diffusion über die B-Plätze wird mit circa 12 eV angegeben [111]. Damit könnte der Schluss naheliegen, dass die hohen Werte der Aktivierungsenergie der Titandiffusion als langsamste Spezies zuzuschreiben sind.

Die drei aufgezählten Einflüsse auf die Aktivierungsenergie werden innerhalb der Tracermessungen und der Simulationen nicht berücksichtigt. Damit ist ein direkter Vergleich mit Aktivierungsenergien aus Sinterexperimenten nicht möglich. Betrachtet man die eisendotierten Proben als Modellsystem zur Bestimmung der Aktivierungsenergie, sprechen diese Werte für eine Diffusion über die A-Plätze. Ohne klare Trennung der drei aufgezählten Effekte kann keine eindeutige Aussage über die Aktivierungsenergie getroffen werden, deshalb wird im folgenden Abschnitt versucht, die Aktivierungsenergien analytisch in Beiträge zum Sinter- und Kornwachstumsprozess zu trennen. Eine Abschätzung der Beiträge verschiedener Diffusionspfade wurde bereits in Abbildung 5.29 durchgeführt. Dabei kann nur für das eisendotierte  $\text{SrTiO}_3$  die Oberflächendiffusion zu Beginn des Prozesses vernachlässigt werden. Eine Unterscheidung zwischen Volumen- und Korngrenzdiffusion ist im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht möglich. Der Einfluss der Probengeometrie wird in Kapitel 5.7.4 diskutiert.

### 5.7.2.2 Analytische Betrachtung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

Will man das Kornwachstum in die Gleichungen des Coble-Modells integrieren, verwendet man im isothermen Fall Gleichung ( 2.15 ) und im nicht-isothermen Falle Gleichung ( 2.21 ). Für die Korngröße setzt man das Kornwachstumsgesetz für poröse Körper ( $G^3 - G_0^3 = k \cdot t$ ) ein. Durch Logarithmieren ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{isotherm} \quad \ln\left(\frac{d\rho}{dt}\right) &= \ln\left(\frac{C \cdot D_V}{G^3}\right) \approx \ln(C) + \frac{E_S}{k_B \cdot T} - \left(-\frac{E_K}{k_B \cdot T}\right) \\ \text{nicht-} & \\ \text{isotherm} \quad \ln\left(T \cdot \dot{T} \cdot \frac{d\rho}{dT}\right) &\approx \ln(f(\rho)) + \ln(C) - \frac{E_S}{k_B \cdot T} - \left(-\frac{E_K}{k_B \cdot T}\right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Wenn im Sinterprozess nun Verdichtung und Kornwachstum gleichzeitig auftreten, ist die gemessene Aktivierungsenergie  $E_{Mess}$  eine Differenz aus beiden Prozessen und lässt sich wie folgt zerlegen:

$$\frac{E_{Mess}}{k_B \cdot T} = \frac{E_K - E_S}{k_B \cdot T} \quad (5.2)$$

Amaral et al. ermittelt für den Sinterprozess ohne Kornwachstum (Bereich I in Abbildung 5.30) eine Aktivierungsenergie von etwa  $E_S = 6,5 \text{ eV}$  [55]. Setzt man diesen Wert in Gleichung (5.2) ein und legt die gemessenen Aktivierungsenergien für das undotierte  $\text{SrTiO}_3$  aus den Heizratenexperimenten an Luft aus Tabelle 5.3 zugrunde, lässt sich eine Aktivierungsenergie für das Kornwachstum von  $E_K = 18 - 22 \text{ eV}$  berechnen. Dieser Wert liegt etwas höher als vergleichbare Werte für Kornwachstum in dichtem  $\text{SrTiO}_3$  aus isothermen Experimenten mit  $E_K = 9 - 15 \text{ eV}$  [8, 66, 98]. Ein direkter Vergleich zwischen Daten aus isothermen Versuchen und Heizratenexperimenten ist wegen der bereits angesprochenen Kornwachstumsanomalie nur eingeschränkt möglich. Allerdings liegen sowohl der berechnete, wie auch der gemessene Wert nicht sehr weit auseinander und können als grobe Abschätzung verwendet werden.

Legt man in dieser einfachen Abschätzung die Messwerte der Aktivierungsenergie für Kornwachstum mit  $E_K = 15 \text{ eV}$  zugrunde, kann man die isothermen Messwerte aus Tabelle 5.3 ebenfalls umrechnen. Da die Aktivierungs-

energien für Kornwachstum nur für undotierte Proben bei isothermen Temperaturen gemessen wurden, bleibt die Umrechnung auf die isothermen Sinterversuche beschränkt. Speziell für die Heizraten und das Kornwachstum in reduzierender Atmosphäre fehlen entsprechende Untersuchungen zur Aktivierungsenergie vollständig.

Für eine korrekte Analyse des Korngrößeneinflusses müssten aus den Sintervorgängen bei verschiedenen isothermen Temperaturen und Heizraten die Kornwachstumsexponenten  $k$  ermittelt werden. Anschließend könnte eine Korrektur mit den analytischen Gleichungen erfolgen, die dazu benötigte Datenbasis ist aber unverhältnismäßig groß. Entsprechend den bisherigen Kenntnissen ist für das eisendotierte Material eine solche Korrektur nicht notwendig, da in keinem der Versuche Kornwachstum messbar war.

<b>Dichte [%]</b>	70	72	72	76	78	80	82	84	86	88	90
<b><math>E_S</math> [eV]</b>	7,0	6,2	5,5	4,5	4,9	4,0	4,1	3,6	3,1	3,3	3,0

**Tabelle 5.4:** Aktivierungsenergie der Verdichtung nach Korrektur um den Beitrag zum Kornwachstum für das undotierte, isotherm an Luft gesinterte SrTiO<sub>3</sub>.

Tabelle 5.4 zeigt die um die Aktivierungsenergie des Kornwachstums korrigierten Werte der Aktivierungsenergien nach Gleichung ( 5.2 ) für undotierte, isotherm gesinterte Proben. Aus dieser einfachen Abschätzung ergeben sich zwei wichtige Erkenntnisse. Zum einen sind die Aktivierungsenergien vergleichbar mit den Messungen an den eisendotierten Proben ohne Kornwachstum, was dafür spricht, dass sich die beiden Prozesse auf die vorgestellte Art trennen lassen. Damit sind die Werte auch gut mit den Messwerten aus der Tracerdiffusion vergleichbar und der Diffusionspfad über A-Plätze und lässt sich für undotiertes SrTiO<sub>3</sub> bestätigen. Zum anderen nehmen die Aktivierungsenergien nun mit steigender Dichte nicht mehr zu, sondern zeigen einen umgekehrten Trend. Eine Ursache dafür liegt in der Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie für das Kornwachstum, was in einer porösen Probe vermutlich falsch ist. Dies wird vor allem durch die gute Übereinstimmung der Aktivierungsenergien mit den Tracer- und Simulationswerten bei hohen Dichten bestätigt, da

hier die Poren für das Kornwachstum keine hemmende Kraft mehr ausüben. Speziell für höhere Dichten lässt sich diese Vereinfachung als hinreichend genau annehmen. Mit dem Resultat, dass sich Kornwachstum und Verdichtung bei der Messung der Aktivierungsenergie gegenseitig über eine Subtraktion beeinflussen, lassen sich auch die Verläufe der Aktivierungsenergie in Abbildung 5.30 phänomenologisch erklären. Mit steigender Dichte erfolgt ein Übergang von reiner Verdichtung, bei sehr geringen Dichten, zu reinem Kornwachstum, bei sehr hohen Dichten. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, in dem sich die Aktivierungsenergien beider Prozesse gegenseitig beeinflussen.

Schließlich lässt sich über die Diffusionsprozesse für Verdichtung und Kornwachstum aus den Aktivierungsenergien folgende Hypothese aufstellen.

Die hohen Aktivierungsenergien des Kornwachstums sprechen für eine Diffusion über den B-Platz als limitierenden Prozess. Die Korngrenze ist, entsprechend Abbildung 2.9, in der Regel titanreich, daher muss dieses Profil bei einer Bewegung nach dem Solute-Drag-Prinzip [12] mitgeschleppt werden. Es handelt sich nach Abbildung 2.11 um einen Prozess senkrecht zur Korngrenze und damit senkrecht zur Raumladungszone.

Die Verdichtung ist ein Prozess, der innerhalb des Raumladungsprofils und parallel zur Raumladungszone verläuft. Die Aktivierungsenergien sprechen hier für eine Diffusion über die A-Plätze, sowohl für die Strontium- wie auch die Titanatome, und damit für eine Abhängigkeit von der Konzentration der Strontiumleerstellen nach Gleichung ( 2.24 ).

Abschließend lassen sich die beiden, während des Sinterns auftretenden Prozesse aus den vorgestellten Ergebnissen anhand der Aktivierungsenergie wie folgt klassifizieren:

- Kornwachstum als B-Platz-Diffusion, bestimmt durch Titan als langsamste Spezies, senkrecht zur Korngrenze und zur Raumladungszone.
- Verdichtung als A-Platz-Diffusion, bestimmt durch die Leerstellenkonzentration, parallel zur Korngrenze und damit in der Raumladungszone

### 5.7.3 Verdichtungsrate und Diffusionskoeffizienten

In diesem Abschnitt sollen die gemessenen Verdichtungsraten und deren Interpretation mit dem Coble-Modell diskutiert werden. Aus den Sinterversuchen kann mithilfe der Gleichung (2.15) die Verdichtungscharakteristik, also der Zusammenhang der Verdichtungsrate mit der Korngröße, sowie der dominierende Materialtransportweg ermittelt werden. Diese Erkenntnisse werden mit den qualitativen Ergebnissen aus den Diffusionsversuchen abgeglichen. Der Zusammenhang der Verdichtungskinetik mit der Entwicklung der jeweiligen Mikrostruktur wurde bereits im ersten Abschnitt der Diskussion beschrieben. Das Hauptaugenmerk liegt im Folgenden auf dem Vergleich der Verdichtungsraten und der Diffusionskonstanten.

#### 5.7.3.1 Einordnung und Vergleich der Verdichtungsraten

Prinzipiell unterscheiden sich die Verdichtungsraten für die einzelnen Abbruchzeiten nicht, wenn man sie über der Zeit vergleicht (Abbildung 5.12). Die Einflüsse der Dotierung und der Atmosphäre werden in dieser Darstellung nicht ersichtlich, da kein Zusammenhang mit der Triebkraft abgebildet wird. Die Verdichtungsgeschwindigkeiten liegen mit  $\dot{\rho} = 10^{-4} - 10^{-6} [1/s]$  in der gleichen Größenordnung wie Daten aus der Literatur [9, 55] mit  $\dot{\rho} = 10^{-4} - 10^{-5} [1/s]$ , welche allerdings in Heizratenexperimenten bestimmt wurden und bei denen ebenfalls keine Information über die Triebkraft gegeben ist. Bei den Literaturdaten kann man für 1280 °C von einem vergleichbaren Gefüge und damit der gleichen Triebkraft wie in den ersten 10 Minuten der isothermen Versuchsreihen in dieser Arbeit ausgehen.

Um die Daten hinsichtlich des Einflusses der Korngröße, der Dotierung und der Atmosphäre zu vergleichen, wird die Coble-Darstellung gewählt (Abbildung 5.2, 5.5 und 5.8). Bei den undotierten Proben gibt es hinsichtlich der Verdichtungsraten durch Grobglühen des Ausgangspulvers keinen Einfluss. Die Methode zur Gefügevergrößerung eignet sich also um den Korngrößenbereich des Coble-Modells zu erweitern. Aus der Steigung in der Coble-Auftragung ergibt sich für das undotierte SrTiO<sub>3</sub> die Diffusion entlang der Korn-

grenze als dominierender Mechanismus. Auch dieser Aspekt wird in der Literaturdaten bestätigt [55].

Für die in reduzierender Atmosphäre gesinterten Proben ergeben sich nahezu identische Korngrößen und Sinterraten, allerdings ergibt sich aus der Coble-Anpassung eine Steigung von  $m = 3$ , welcher der Volumendiffusion zuzuordnen ist. Für dieses Verhalten lässt sich keine vergleichbare Untersuchung in der Literatur finden. Der niedrige Sauerstoffpartialdruck hat jedoch einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften der Korngrenze. Im abschließenden Vergleich des modifizierten Sintermodells mit den erarbeiteten Experimentaldaten wird in einem gesonderten Kapitel versucht, diesen Umstand der Defektchemie und der Raumladungszone zuzuordnen. Weitere mögliche Einflüsse, wie beispielsweise die Veränderung der Oberflächenenergie durch das reduzierende Gas [147] oder ein Facettieren der Korngrenze [65] und damit verbunden eine direkte Beeinflussung der Triebkraft, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Mögliche Effekte auf die Korngrenze und die Kornmorphologie waren im Gefüge durch den thermischen Ätzzvorgang nicht mehr nachweisbar.

Bezüglich der Steigung in der Coble-Darstellung, ergibt sich bei den reduzierend gesinterten Proben kein Einfluss der Grünkörpergeometrie. Allerdings sind die Sinterraten der rechteckigen Proben etwas niedriger als die der zylindrischen. Eine mögliche Erklärung ist der in der Diskussion zur Aktivierungsenergie angesprochenen Unterschiede im Oberflächen- zu Volumenverhältnis und daraus resultierende Inhomogenität in der Verdichtung zwischen Probenoberfläche und Probenkern. Auch die Wärmeübertragung des reduzierenden Gases an die Probenoberfläche könnte von der Probengeometrie abhängig sein und wird in Kapitel 5.7.4 diskutiert. Ein systematischer Fehler in der Korngrößenanalyse durch das Linienschnittverfahren könnte zu einer Verschiebung der Kurven über der X-Achse führen. Dieser Aspekt wird im abschließenden Kapitel zur Fehlerbetrachtung gesondert diskutiert. Es kann vorweggenommen werden, dass der Unterschied in der Verdichtungsrate zu groß für den Einfluss des Messverfahrens ist.

Deutliche Unterschiede ergeben sich im direkten Vergleich der eisendotierten Variante mit dem undotierten  $\text{SrTiO}_3$ . Die Steigung der beiden Kurven in der

Coble-Auftragung sind mit ( $m \approx 4$ ) gleich. Dem eisendotierten Material kann damit ebenfalls die Korngrenzdifffusion als dominierender Mechanismus zugeordnet werden. Die Absolutwerte der Sinterrate sind etwa gleich, allerdings ist die Kurve des dotierten Materials zu kleineren Korngrößen verschoben. Wenn bei theoretisch größerer Triebkraft wegen der kleineren Korngröße die Messpunkte der Raten gleich sind, muss nach Gleichung ( 2.15 ) entweder in der Oberflächenenergie  $\gamma_{SV}$ , in der Gitterkontante  $a_0$  oder in der Diffusionskonstante eine drastische Änderung erfolgt sein. Eine Verdoppelung der Triebkraft durch eine Halbierung der Korngröße führt nach Gleichung ( 2.15 ) zu einer Verachtfachung der Verdichtungsrate. Nach der Gleichung für Korngrenzdifffusion ( 2.17 ) sogar zu einer Erhöhung um den Faktor 16. Demnach muss dieser Unterschied durch eine niedrigere Diffusionskonstante, Oberflächenenergie oder Gitterkontante ausgeglichen werden. Eine Gitterverzerrung durch die Dotierung ist zwar möglich, die Änderung der Gitterkonstanten liegt jedoch meist im Bereich  $< \pm 1 \%$  und ist damit nicht geeignet, den Korngrößenunterschied zu kompensieren. Die Änderung der Oberflächenenergie durch die Dotierung ist speziell im Falle einer Segregation, höchst wahrscheinlich, allerdings gibt es dazu keine repräsentativen Daten in  $\text{SrTiO}_3$ . Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen Untersuchungen, dass sich bei einer Dotierung die relativen Grenzflächenenergien um wenige Prozent [148, 149] und bei konservativer Abschätzung um maximal einen Faktor von zwei [22] unterscheiden können. Damit können beide Parameter zwar einen Beitrag liefern, die einzige Möglichkeit einen Unterschied von etwa einer Größenordnung auszugleichen, ist aber eine Verringerung der Diffusionskonstante durch die Eisendotierung. Die Leerstellendifffusion ist nach Gleichung ( 2.24 ) eng mit der Konzentration an Strontiumleerstellen und damit der Defektchemie verknüpft. Eine detailliertere Diskussion einer Änderung der Defektchemie durch die Dotierung und dem Zusammenhang mit der Verdichtungsrate erfolgt in Kapitel 0.

Das Verhalten der grobgeglühten, eisendotierten Variante ist mit dieser Argumentation nicht erklärbar, da sich trotz gleicher Temperaturbehandlung wie bei der undotierten Variante zwar eine Verdichtung, aber kein Kornwachstums bemerkbar macht. In diesem Fall ist das Coble-Modell nicht anwendbar, was die Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der wirksamen Triebkräfte und Diffusionspfade erheblich einschränkt. Die Verringerung der Verdichtungsrate



mit längerer Haltezeit ist dann nur durch eine Zunahme der Dichte zu erklären. Offenbar kommt es schon durch die Vergrößerung der Partikel zu einer Veränderung des Pulvers, welches weiteres Kornwachstum unterbindet. Bei der hohen Kalzinationstemperatur von 1250 °C für 12 Stunden kommt es möglicherweise zu einer Veränderung der Eisenverteilung. Beispielsweise könnte eine ausgeprägte Segregationsschicht an der Partikeloberfläche die Verdichtung und das Kornwachstum ähnlich wie bei der 5 %-eisendotierten Variante beeinflussen. Ein starker Gradient der Dotierung würde demnach zu einer hochdotierten Randschicht und einem undotierten Korninneren führen. Dies konnte zum Teil durch TEM-Messungen an großen Körnern im Bereich 0,5 µm der mit 2 % Eisen dotierten Proben gezeigt werden [54]. Die grobgeglühte Variante hätte dann im Korninneren einen großen, undotierten Volumenanteil mit erhöhter Diffusion. Damit könnte die vergleichbare Sinterrate des undotierten und der grobgeglühten dotierten Variante bei etwa 0,5 µm Korngröße erklärt werden (vergleiche Abbildung 5.12). Nachweise für diese Hypothese konnten jedoch mit den in dieser Arbeit angewandten Methoden nicht erbracht werden.

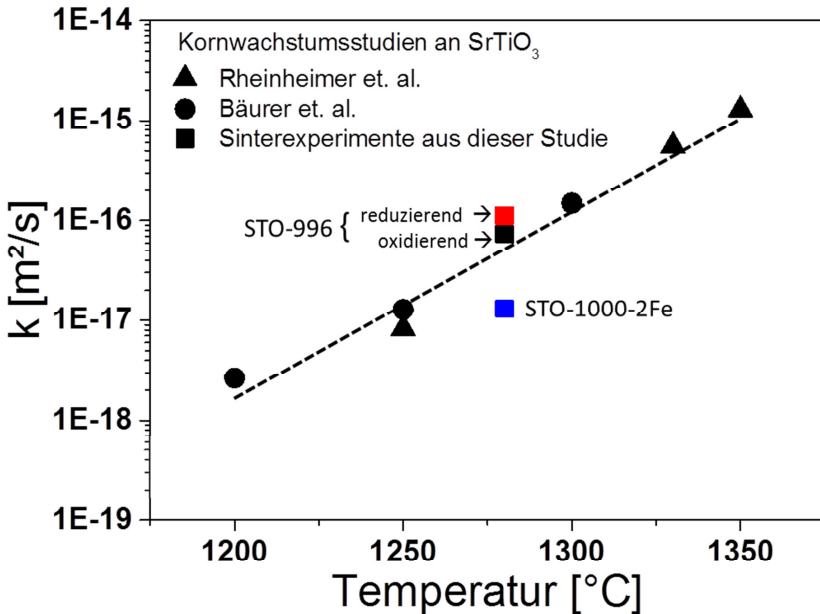
### 5.7.3.2 Berechnung der Diffusionskonstanten und Einordnung

In Tabelle 5.1 sind die Kornwachstumsexponenten und die aus den Abbruchversuchen angepassten Diffusionskonstanten aufgelistet. Zusätzlich können aus den experimentellen Verdichtungsdaten über die beiden Coble-Gleichungen

( 2.15 ) und ( 2.17 ) mit der zugehörigen Korngröße und Dichte die Diffusionskonstanten abgeschätzt werden. Für die Anpassung wurden Anfangswerte für  $k$ ,  $G_0$  und  $\rho_0$  benötigt. Die Kornwachstumsparameter aus dem kubischen Wachstumsgesetz sind zwar für den porösen Körper gut geeignet, lassen sich jedoch nicht mit der Literatur vergleichen, da hier meist quadratische Wachstumsgesetze angenommen werden.

Aus der quadratischen Anpassung der gemessenen Korngrößen (Abbildung 5.31), ergeben sich je nach Experiment Werte zwischen  $k = 10^{-17} - 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , wobei die höchsten Werte in reduzierender Atmo-

sphäre ermittelt werden. In Abbildung 5.31 zeigen diese Ergebnisse eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kornwachstumsexperimenten an undotiertem SrTiO<sub>3</sub> in Sauerstoff [66, 68]. Da die Qualität der Anpassung für die quadratische und die kubische Kornwachstumsfunktion vergleichbar gut sind, können die in Tabelle 5.1 berechneten Werte als hinreichend genau zur Bestimmung der Diffusionskonstante angenommen werden.



**Abbildung 5.31:** Darstellung der Kornwachstumsexponenten  $k$  aus den Sinterexperimenten dieser Studie bei 1280 °C. Zum Vergleich sind die Exponenten für dichtes SrTiO<sub>3</sub> aus Kornwachstumsexperimenten nach Bäurer et al. an Luft [66, 98] und Rheinheimer et al. an Luft [68, 147] über der Temperatur eingezeichnet.

In der nachstehenden Tabelle sind die gemittelten Werte der Diffusion aus den experimentellen Sinterraten nach Gleichung ( 2.15 ) für Volumendiffusion  $D_V$  und nach Gleichung ( 2.17 ) für die Korngrenzdifffusion  $D_{KG}$  dargestellt. Nach Gleichung ( 2.17 ) ergibt sich das Produkt aus Korngrenzdifffusion und Breite

der Diffusionszone  $D_{KG} \cdot \delta_{KG}$ . Die Oberflächenenergie und die Gitterkonstante wurden entsprechend Gleichung ( 4.25 ) als Konstanten eingesetzt.

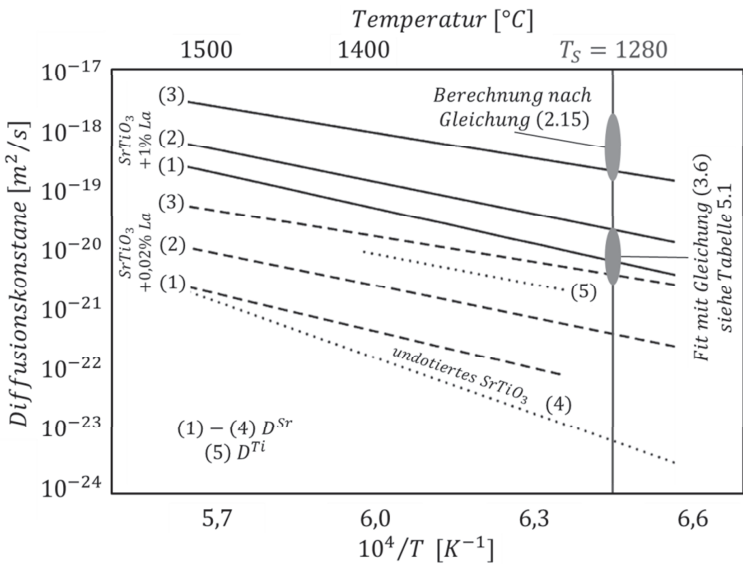
Zur Berechnung der Diffusionskonstante in der Korngrenze wurden zwei Breiten angenommen. Einmal  $\delta_{KG} = 1 \text{ nm}$  als Breite der strukturellen Störung des Gitters und einmal  $\delta_{KG} = 100 \text{ nm}$  als Einflussbereich durch eine Raumladungszone. Tendenziell liegen die analytisch ermittelten Werte um zwei Größenordnungen über den mit der Coble-Anpassung ( 3.5 ) ermittelten Werten aus Tabelle 5.1.

	$D_V \text{ [m}^2/\text{s]}$	$D_{KG} \text{ [m}^2/\text{s]}$ $\delta_{KG} = 1 \text{ nm}$	$D_{KG} \text{ [m}^2/\text{s]}$ $\delta_{KG} = 100 \text{ nm}$
<b>STO-996 (Luft)</b> feinkörnig	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-17}$
<b>STO-996 (80 % Ar + 20 % H<sub>2</sub>)</b> feinkörnig	$2,3 \cdot 10^{-18}$	$3,4 \cdot 10^{-15}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$
<b>STO-1000-2Fe (Luft)</b> feinkörnig	$2,0 \cdot 10^{-19}$	$9,2 \cdot 10^{-17}$	$9,2 \cdot 10^{-19}$

**Tabelle 5.5:** Diffusionskoeffizienten berechnet aus den gemessenen Verdichtungsdaten mit der analytischen Sintergleichung für Volumen- und Korngrenzdiffusion. Es werden zwei unterschiedliche Dicken der Korngrenze angenommen.

Aus der Anpassung (Tabelle 5.1) und der analytischen Berechnung (Tabelle 5.5) ergibt sich eine niedrigere Diffusionskonstante in reduzierender Atmosphäre und für dotiertes SrTiO<sub>3</sub>. Die Auswertung der Dichtedaten mit den angepassten Korngrößenparametern  $k$  und  $G_0$ , hat eine sehr schlechte Übereinstimmung mit den Datenpunkten. Für die Anpassung mit Gleichung ( 3.5 ) wurde deshalb der Kornwachstumsexponent  $k$  und die Diffusionskonstante  $D$  frei wählbar gehalten. Dies gibt schon ein Hinweis darauf, dass die Anpassung mit der integrierten Gleichung fehlerbehaftet ist, da die Werte für  $k$  in Tabelle 5.1 eigentlich identisch sein müssten. Im Gegensatz dazu verwendet die analytische Berechnung bei jeder Verdichtungsrate die dazugehörige Korngröße und Dichte was im Rahmen der Vereinfachungen dieser Gleichungen wesentlich klarer zu interpretieren ist als eine zweifache Anpassung.

In allen Fällen zeigen die Diffusionskonstanten des eisendotierten  $\text{SrTiO}_3$  wesentlich niedrigere Werte als die undotierten Varianten. Dies bestätigt die Erkenntnis, dass die Änderung in der Verdichtungsrate durch eine niedrigere Diffusionskonstante verursacht wird und ist damit eng mit den Änderungen in der Defektchemie des Systems verbunden. Um die Diffusionskonstanten einzuordnen, sind in Abbildung 5.32 Messungen zur Selbstdiffusion von Strontium und Titan nach Gömann et al. zusammengefasst [114]. Die Datenpunkte bei  $1280^\circ\text{C}$  Sintertemperatur entsprechen dem gemessenen Wertebereich aller Proben aus der jeweiligen Auswertemethode.



**Abbildung 5.32:** Einordnung der Diffusionskonstanten für die Volumendiffusion aus den Experimenten, in eine Übersicht zu Tracer-Diffusionsdaten nach Gömann et al. [114].

Trotz der Tracermessung und der Donatordotierung, die den Literaturwerten zugrunde liegt, lassen die Messwerte sich gut vergleichen. Messdaten aus Sinterversuchen haben dabei in der Regel höhere Werte als die entsprechende Selbstdiffusion aus Tracermessungen [18, 27, 28], was vielfältige Gründe hat, wie beispielsweise höhere wirksame Triebkräfte und die Polykristallinität des

Materials. Zudem lassen die Vereinfachungen der eingesetzten Messmethoden, sowohl für die Tracerdaten wie auch für die Sinterdaten, nur Genauigkeiten im Bereich von Größenordnungen zu [12, 18, 25]. Dem vorgeschlagenen Modell von Gömann et al. [113, 114] folgend, korrelieren Diffusionskonstanten in dieser Größenordnung mit einer A-Platz-Diffusion, sowohl für Strontium wie auch Titan. Die Titandiffusion über Titanleerstellen sollte wesentlich langsamer sein. Da im Sinterprozess die langsamste Spezies die Gesamtkinetik bestimmt, bestätigen die Sinterergebnisse das Modell eines von Strontiumleerstellen dominierten Prozesses. In Kombination mit den Ergebnissen aus der Bestimmung der Aktivierungsenergie, ist der Materialtransport im Sinterprozess eng mit der Leerstellenkonzentration auf den A-Gitterplätzen verbunden, welche im Hochtemperaturbereich mit der Defektchemie des Gitters und der Beeinflussung durch eine Raumladungszone an der Korngrenze verknüpft ist.

Prinzipiell ergibt sich aus der analytischen Gleichung für Korngrenzdifffusion (2.17) das Produkt aus der Korngrenzbreite und der Diffusionskonstante in der Korngrenze. Im ursprünglichen Ansatz ist mit der Korngrenzdicke  $\delta_{KG}$  die Breite des gestörten Gitterbereiches gemeint, für den die Werte in  $\text{SrTiO}_3$  etwa 1-2 nm betragen [5, 54, 66, 127, 128]. Demzufolge muss die berechnete Diffusion in der Korngrenze aufgrund des geringen Querschnittes für den Materialtransport, entsprechend hoch sein, um die gemessenen Sinterraten zu erreichen. Legt man der Korngrenzdifffusion nicht nur den gestörten Gitterbereich, sondern zusätzlich den sich anschließenden, defektchemisch „gestörten“ Bereich in der Raumladungszone mit einer Breite von etwa 100 nm zugrunde [89, 100, 129, 130], sind die sich ergebenden Diffusionskonstanten nur um etwa eine Größenordnung über den Werten für eine Volumendifffusion. Dieser Betrachtung wurden die Maximalwerte der Raumladungsbreite zugrunde gelegt. Realistisch sind bei Sintertemperatur Werte zwischen 10-50 nm wie das Simulationsmodell in Abbildung 4.11 zeigt. Grundsätzlich werden diese Erkenntnisse durch die EDX-Messungen der Eisendifffusion aus den Diffusionspaaren gestützt (Kapitel 5.6.3). Damit lässt sich belegen, dass der Materialtransport hauptsächlich entlang von Grenzflächen verläuft. Dies führt im Mittel zu einem Messsignal über das gesamte feinkörnige Gefüge, bei der Diffusion in das grobkörnige Gefüge ist nur entlang der Korngrenze ein Signal messbar.

Mit diesem Resultat ergibt sich ein neues Bild über den Materialtransport in und nahe der Grenzfläche. Man trennt die Diffusionsarten in diesem Fall nicht mehr klar ab, sondern nutzt eine einheitliche Diffusionskonstante, welche von der Defektchemie und der Raumladungszone beeinflusst wird. Damit ist die Diffusion nur noch vom eigentlichen Transportmechanismus (Leerstellen, Zwischengitter usw.) und der passenden Defektchemie des Materialsystems abhängig. Der Unterschied von mehreren Größenordnungen zwischen der Volumen- und Grenzflächendiffusion, der physikalisch nur schwer fassbar ist, ist in dieser Betrachtung implizit enthalten.

### 5.7.4 Allgemeine Fehlerbetrachtung

In diesem abschließenden Abschnitt sollen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Effekte auf Fehlerquellen diskutiert werden.

#### 5.7.4.1 Probenherstellung und Durchführung der Dilatometerexperimente

In Tabelle 5.6 sind die Grünkörperdichten für die Versuche mit feinkörnigem SrTiO<sub>3</sub> dargestellt.

	STO-996 (Luft) feinkörnig	STO-996 (80 % Ar + 20 % H <sub>2</sub> ) feinkörnig	STO-1000-2Fe (Luft) feinkörnig
geometrische Grünkörperdichte	64,2 ± 0,5 %	63,8 ± 1,1 % ( <i>zyl.</i> ) 62,4 ± 0,5 % ( <i>rechtl.</i> )	62,1 ± 0,7 %
gerechnete Grünkörperdichte	63,0 ± 0,4 %	62,8 ± 0,2 % ( <i>zyl.</i> ) 63,0 ± 0,4 % ( <i>rechtl.</i> )	63,0 ± 0,3 %

**Tabelle 5.6:** Geometrisch gemessene Grünkörperdichte nach der Probenherstellung und die Grünkörperdichte die nach aus den Dilatometerversuchen mit der gemessenen Archimedesdichte zurückgerechnet wurde.

Nach den Dilatometerversuchen wurde die Anfangsdichte  $\rho_0$  aus der gemessenen Archimedesdichte und der Längenänderung angepasst. Die geometrische Dichte unterliegt etwas größeren Schwankungen und ist der ungenaueren

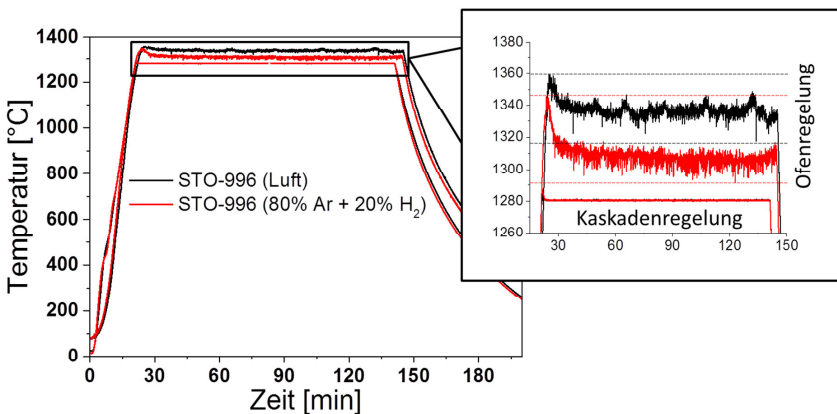
Messmethodik geschuldet. Auch zwischen den zylindrischen und den rechteckigen Grünkörpern tritt kein nennenswerter Unterschied auf. Alle Gründichten liegen eng beieinander, sodass die Probenherstellung der feinkörnigen Pulver als identisch angesehen werden kann. Durch die isostatische Nachverdichtung ist in den Proben von einer homogenen Dichteverteilung ohne Vorzugsrichtung auszugehen.

Die Unterschiede in der Verdichtungskinetik unter den verschiedenen Versuchsbedingungen, konnte durch die Änderungen in der Gefügeentwicklung und der Defektchemie erklärt werden. Die Herstellungsbedingungen und die Ausgangsdichte der Proben hat keinen Einfluss. In den Sinterversuchen in reduzierender Atmosphäre treten allerdings innerhalb der isothermen Versuchsreihe Unterschiede auf, die in der bisherigen Diskussion nicht geklärt werden konnten. So sind die Verdichtungsraten der rechteckigen Probengeometrien niedriger als die der zylindrischen Proben (Abbildung 5.5) und bei gleicher Korngrößenentwicklung kommt es zu einer systematischen Abnahme der Dichte bei gleicher Haltezeit, für Proben mit längerer Haltezeit (Abbildung 5.4 a). Das systematische Abknicken der Kurven kann nicht mit der Probenherstellung begründet werden. Alle Proben wurden in unbestimmter Reihenfolge gesintert. Damit ist ein Gerätefehler oder eine Veränderung des Messaufbaus mit steigender Haltezeit, wie beispielsweise die Degradation des Thermoelementes, als Fehlerquelle ausgeschlossen. Als mögliche Fehlerquellen bleibt eine Änderung der Temperaturführung durch das reduzierende Gas und ein systematischer Mess- oder Berechnungsfehler bei der Bestimmung der relativen Dichte der Proben.

In Abbildung 5.33 sind die Temperaturverläufe an der Probe bei 1280 °C eingestellter Reglertemperatur, für beide Regelarten und zwei verschiedene Sinteratmosphären abgebildet. Es wird deutlich, dass sowohl die Regelung wie auch die Messung im ursprünglichen Aufbau starken Schwankungen unterliegt und um 30 °C bis 60 °C zu hoch ausfällt. Zudem ist die Wärmeübertragung durch das Spülgas deutlich unterschiedlich, da nicht direkt nach dem Probenraum und damit im Gasstrom gemessen und geregelt wird (Abbildung 3.6 a). Die Kaskadenregelung beseitigt diese Probleme durch die präzise Regelung des Heizprozesses direkt an der Probe. Für die Versuche in reduzierender Atmosphäre wurde zusätzlich eine Anpassung der PID-Parameter durchgeführt, um

den Unterschied in der Wärmeübertragung auszugleichen. Anhand dieser Darstellung zeigt sich, dass der Umbau für die Präzision und Vergleichbarkeit der Messungen zwingend notwendig war und die Temperaturführung als Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann.

Als wichtige Erkenntnis ergibt sich eine Änderung der Wärmeübertragung zur Probe in Abhängigkeit von der Atmosphäre. Innerhalb des Probenraumes erfolgt der Wärmeübertrag durch Wärmestrahlung und die Wärmeleitung des Gases ausgehend vom Probenrohr zur Probe (vergleiche Abbildung 3.6). Die Wärmestrahlung ist unabhängig vom Spülgas aber die Wärmeleitfähigkeit von Luft ist ungefähr halb so groß wie die des Formiergases [150]. In dem verwendeten Ofenaufbau kann von der Wärmeleitfähigkeit des Experimentalgases als Hauptmechanismus zur Wärmeübertragung auf die Probe ausgegangen werden, da die Wärmestrahlung keinen Unterschied zwischen den beiden Thermoelementen hervorruft. Aufgrund der schnellen Heizraten erfolgt die Wärmeübertragung durch das Formiergas wesentlich schneller. Zudem besteht ein Zusammenhang mit der Probenoberfläche, da sich bei größerer spezifischer Oberfläche eine schnellere Erwärmung ergibt.



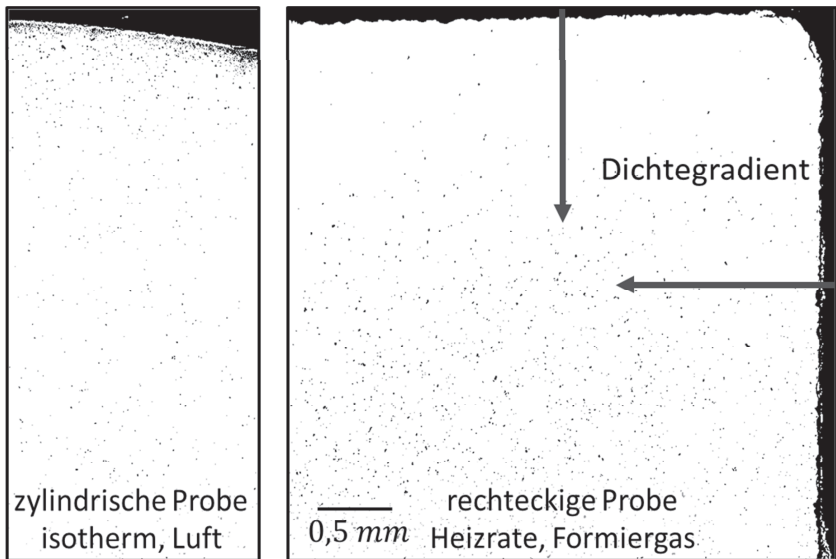
**Abbildung 5.33:** Temperaturverlauf des Dilatometeraufbaus bei Nutzung einer herkömmlichen Ofenregelung im Vergleich zu einer Kaskadenregelung. Abgebildet sind die Verläufe für zwei verschiedene Prozessgase bei auf 1280 °C eingestellter Regler Temperatur.



Dadurch ergeben sich auch bei der exakten Wärmeregung drei mögliche Fehlerquellen:

- Wärmeübertragung in Abhängigkeit des genutzten Spülgases
- Einstellung des thermischen Gleichgewichts abhängig von der Heizrate
- Abhängigkeit von der Probengeometrie

Diese Effekte wirken sich vor allem auf die Homogenität der Dichteverteilung beim Sintern aus. Eine Auswirkung auf die Korngrößenentwicklung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Die nachstehende Abbildung zeigt den Vergleich zweier Extreme unter dem Lichtmikroskop als binarisiertes Bild.



**Abbildung 5.34:** Mikroskopieaufnahmen des Porositätsverlaufes einer zylindrischen, isotherm an Luft gesinterten Probe und einer nicht-isotherm, reduzierend gesinterten, rechteckigen Probengeometrie.

Zum einen die zylindrische Probe, die isotherm an Luft gesintert wurde, zum anderen die rechteckige Probe, die mit hoher Heizrate in reduzierender Atmo-

sphäre gesintert wurde. Im direkten Vergleich wird besonders der Dichtegradient der rechteckigen Probe vom Probenrand zum Probeninneren deutlich, während die zylindrische Probe, abgesehen von Präparationsfehlern am Rand, homogen ist. Dieser Effekt führt bei den reduzierend gesinterten Proben zu einem Dichtegradienten, ausgehend von einem stärker verdichteten Randbereich zu einem poröseren Probenkern. Auch bei den isotherm in dem Argon-Wasserstoff-Gemisch gesinterten Proben tritt dieser Gradient auf, ist aber nicht ganz so stark ausgeprägt.

Die Berechnung des Dichteverlaufs aus den Dilatometermessungen, setzt eine homogene Dichte und eine isotrope lineare Schrumpfung nach Gleichung (3.3) voraus. Eine inhomogene Dichteverteilung führt zu einem Fehler bei der Berechnung des Dichteverlaufs aus der linearen Schrumpfung und der Archimedesdichte. Je dichter die gesamte Probe wird, desto geringer wird der Fehler durch den Einfluss des Randbereiches, da die Anisotropie verschwindet.

Für den Fall der anisotropen Schwindung müsste statt der linearen Schwindung die komplette Volumenschwindung verwendet werden.

$$\rho(t) = \left( \frac{\rho_0}{1 + \frac{\Delta V}{V_0}} \right) \quad (5.3)$$

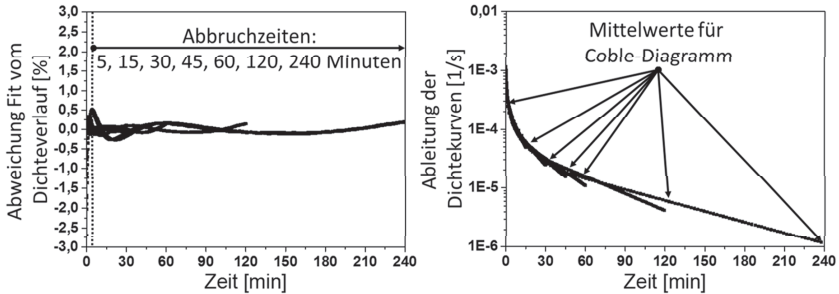
Dafür muss man für zylindrische Proben eine zweidimensionale Messung durchführen, für rechteckige Proben benötigt man sogar eine dreidimensionale Volumeninformation. Benutzt man die lineare, eindimensionale Messung für die gesamte Volumenschrumpfung, unterschätzt man die Änderung des Durchmessers. Berechnet man nun aus der Enddichte bei den verschiedenen Haltezeiten den Dichteverlauf, wird das Ergebnis mit kürzeren Haltezeiten einen größeren Fehler produzieren, da sich die Inhomogenität der Dichte stärker auswirkt. Der Fehler lässt sich mit den eindimensional gemessenen Daten aus einem Schubstangendilatometer nicht belegen. Die Abweichungen haben nur eine Verschiebung der relativen Dichte um zwei bis drei Prozent zur Folge. Es konnten innerhalb einer Messreihe keine Auswirkung auf die Steigung beziehungsweise die Verdichtungsrate festgestellt werden, weshalb auf eine aufwendige Auswertung über Mikrostrukturuntersuchungen verzichtet werden kann (Abbildung 5.5). Bei den rechteckigen Proben ergibt sich der gleiche Me-

chanismus für den Materialtransport und eine etwas geringere Verdichtungsrate. Diese Proben weisen vermutlich eine stärkere Inhomogenität in der Dichte auf.

Der S-förmige Verlauf der Dichtekurven aus den Heizratenexperimenten in Abbildung 5.27 b), wird durch einen abgeschlossenen Randbereich stärker betont. Durch die hohe Dichte am Rand der Proben kann bereits vor dem Porenabschluss das Gas nicht mehr vollständig aus dem Probeninneren entweichen. Eine genaue Untersuchung der Porosität, zur Unterscheidung in offene und geschlossene Porosität wurde in den Heizratenexperimenten wegen der Vielzahl an Abbruchversuchen nicht durchgeführt. Der Wendepunkt in der Ableitung der Kurven fällt jedoch sehr genau mit dem Temperaturbereich der Kornwachstumsanomalie zusammen. Durch das Überwachsen der Poren kommt es schon im mittleren Sinterstadium zu einem raschen Gaseinschluss, sodass die Dichteinhomogenität vermutlich eine untergeordnete Rolle spielt. Bis zu diesem Temperaturbereich bei etwa 1280-1300 °C, zeigen die isothermen Versuche noch mehrheitlich offene Porosität. Damit kann der Einfluss des Randbereiches auf die Verdichtungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden.

#### 5.7.4.2 Fehlerbetrachtung der Anpassung zur Verdichtungsrate

Um die Genauigkeit der Anpassung und der Ableitung der Dichteverläufe zu verdeutlichen, sind die vollständigen Daten exemplarisch für das undotierte, feinkörnige  $\text{SrTiO}_3$  (Abbildung 5.1) in den nachstehenden Diagrammen abgebildet. Die mittlere Abweichung der Exponentialfunktion von den Messwerten beträgt maximal  $\pm 0,5\%$  und ist damit ausreichend genau, um für die nachfolgende Ableitung der Kurven keine Fehlerkette aufzubauen. Zu Beginn der isothermen Haltezeit ist der Fehler mit  $\sim 3\%$  etwas größer, dieser Bereich liegt aber außerhalb der Abbruchzeiten und wird nicht zur Auswertung genutzt. Die Anpassung mit einem Polynom n-ten Grades ist etwas genauer, zeigt jedoch aufgrund der un stetigen Steigung eine sehr große Fehleranfälligkeit für die Ableitung.



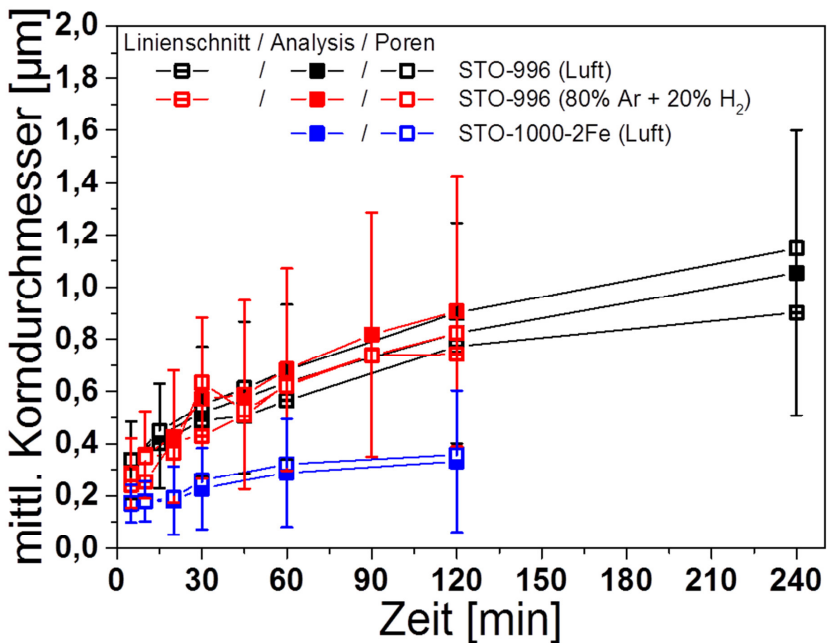
**Abbildung 5.35:** Mittlere Abweichung der Anpassung von den experimentellen Daten der relativen Dichte (STO-996) und Verlauf der Datenableitung durch die in Origin integrierte Funktionalität.

Die Ableitungen aller Kurven liegen sehr eng übereinander, die Mittelwerte der Sinterraten für die jeweilige Abbruchzeit zeigen eine sehr geringe Streuung. Dies kann man an den Fehlerbalken für die Sinterraten in Abbildung 5.2 erkennen. Lediglich in den letzten Minuten vor Abbruch des Sinterprozesses geht die Ableitung in einen linearen Bereich über und es kommt zu etwas größeren Abweichungen von etwa 10-15 %. Die restlichen Versuchsreihen zeigen ein vergleichbares Verhalten. Daher lassen sich aus der Erstellung der Coble-Diagramme keine Fehler erkennen, die das Ergebnis und die ermittelten Diffusionskonstanten signifikant verfälschen oder negativ beeinflussen könnten.

### 5.7.4.3 Fehlerbetrachtung der Korngrößenauswertung.

Neben der Durchführung der Sinterversuche und deren Auswertung, besteht eine weitere Fehlerquelle in der Bestimmung der Korngröße, die beispielsweise zur Auswertung mit dem Coble-Modell zwingend benötigt wird. Die Korngröße wurde mit einer automatischen Auswertesoftware und dem Linienschnittverfahren ausgewertet, wobei mit mehr als 500 Körnern pro Messpunkt für die Mittelwertbildung eine ausreichende Statistik erreicht wird. Die Messergebnisse aus den beiden Verfahren sind für die feinkörnigen Proben in Abbildung 5.36 dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse aus der automatischen Auswertung der an Poren grenzenden Körner abgebildet. Die Auswertemethode, mit der untersucht wird ob die für den Sinterprozess „aktiven“ Körner eine Änderung in der Verteilung bewirken, ist im Experimentalteil beschrieben. Der

abgebildete Fehlerbalken in den automatisch ausgewerteten Daten ergibt sich dabei aus der Standardabweichung der Daten vom angegebenen Mittelwert und gibt in etwa die halbe Breite der Korngrößenverteilung an. Unabhängig von der Auswertemethode sind die Verläufe der Korngrößen innerhalb einer Versuchsreihe identisch. Aus dem Linienschnittverfahren ergeben sich etwa 10 % niedrigere Werte, speziell im Bereich großer Körner. Falls man diese Korngrößen in der Coble-Darstellung verwendet, führt dies zu einer Verschiebung über der X-Achse und damit zu einem Fehler. Die Steigung in der Coble-Darstellung und die Sinterraten sind davon nicht beeinflusst. Im direkten Vergleich der zylindrischen und rechteckigen Proben in reduzierender Atmosphäre ist der Fehler so gering, dass die Unterschiede in der Verdichtungsrate (Abbildung 5.5) anders begründet werden müssen (siehe vorheriger Abschnitt).



**Abbildung 5.36:** Unterschiede in der Korngrößenauswertung nach dem Linienschnittverfahren im Vergleich zur automatischen Auswertung der gesamten Korngröße und der Körner in direktem Porenkontakt.

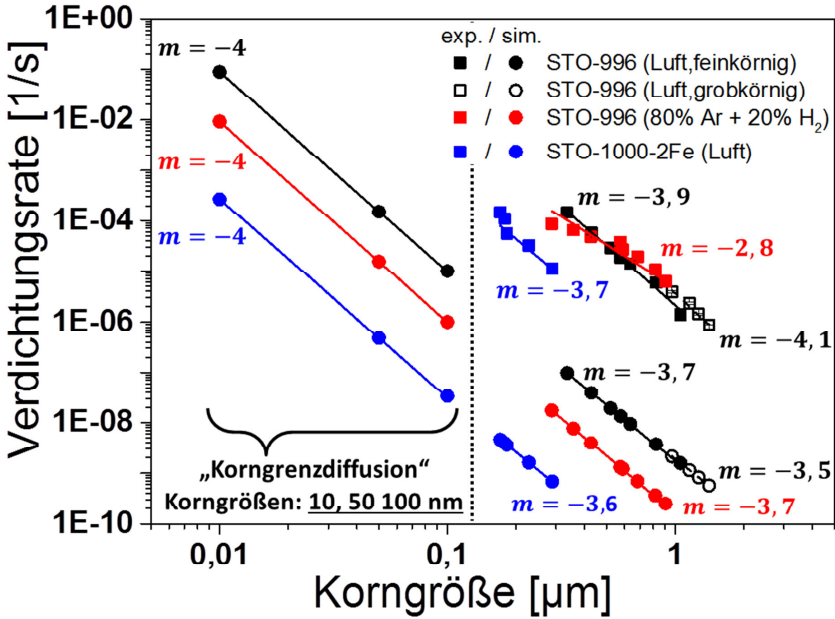
Schränkt man die Auswertung auf die Körner ein, die direkt an den Poren liegen, werden die Korngrößen leicht nach oben verschoben. Eine starke Veränderung der Mittelwerte oder der Verteilung ist jedoch nicht zu beobachten. Daher ist davon auszugehen, dass die Korngrößenauswertung mit der automatischen Auswertung oder dem Linienschnittverfahren ausreichend ist, um die Coble-Diagramme zu erstellen. Die Auswertung mithilfe des Äquivalenzdurchmessers kann anhand der vorgestellten Gefügebilder als hinreichend genau angenommen werden und verfälscht die Messung nur minimal für sehr dichte Gefüge, wenn viele Körner einen polyedrischen Gleichgewichtszustand annehmen. Unterhalb von 95 % relativer Dichte spielt dies in der Regel keine Rolle. Neben der Messmethodik ist das thermische Ätzen bei den porösen Proben eine weitere potentielle Fehlerquelle. Die Oberflächen der kleinen Körner werden stärker abgerundet (Abbildung 5.6 a) und können somit das Ergebnis verfälschen. Ein Vergleich ungeätzter und thermisch geätzter Proben bei den feinkörnigen, eisendotierten Gefügen in Abbildung 5.28 a) und b) zeigt allerdings keinen messbaren Unterschied. Bei der angegebenen Verteilungsbreite der Korngrößen sollte dieser Effekt den Mittelwert nur geringfügig beeinflussen.

## 6. Verifizierung des Sintermodells und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Simulationsergebnisse aus Kapitel 4 mit den experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 5 verknüpft. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der Verdichtungsrate in Abbildung 6.1 und der Aktivierungsenergie in Abbildung 6.2 verglichen. Da die grundsätzlichen Entwicklungen bereits in den jeweiligen Kapiteln diskutiert wurden, liegt hier der Fokus auf dem direkten Vergleich der Ergebnisse.

In der nachstehenden Abbildung 6.1 sind die Verdichtungsraten aus den drei Versuchsreihen, bei denen die Coble-Darstellung anwendbar ist, dargestellt (■). Abhängig von den Simulationsparametern (Atmosphäre, Dotierung, Korngröße) liegen die Simulationsdaten (●) etwa 3-4 Größenordnung unterhalb der experimentellen Daten. Als Eingangswerte für die Simulation wurden die experimentell bestimmten Werte für die Temperatur ( $T_S = 1280^\circ\text{C}$ ), die Atmosphäre ( $P_{O_2} = 7,6 \cdot 10^{-13} \text{ bar}$ ), die Dotierung (2 % Eisen) und die gemessene mittlere Korngröße aus den Versuchsreihen übernommen. Die Steigungen stimmen für einen Sauerstoffpartialdruck von  $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$  gut überein, hier zeigt sich im Experiment eine Korngrenzdiffusion, die Simulation liegt hier noch im Übergang zwischen den beiden Bereichen, ebenfalls nahe der Korngrenzdiffusion. Die Ergebnisse für reduzierende Atmosphäre zeigen in der Simulation ebenfalls den Übergangsbereich, während im Experiment bereits eine Volumendiffusion festgestellt wird. Die linke Seite des Diagramms stellt die simulierte Verdichtungsrate für sehr kleine Korngrößen von 10, 50 und 100 nm dar. Neben der mittleren Diffusion über das Volumen kleiner Körner, können diese Werte auch als mittlere Diffusion für das korngrenznahe Volumen angesehen werden. Prinzipiell geben diese Werte also auch eine Verdichtungsrate an, bei der nur eine Randschicht der Körner mit einer Ausdehnung von 10, 50 und 100 nm aktiv zum Sinterprozess beiträgt. Dies ist ähnlich zu

einer Korngrenzdifffusion nach dem Coble-Modell. Die beschriebenen Unterschiede werden im Folgenden versucht einzuordnen.



**Abbildung 6.1:** Vergleich der Simulationsdaten mit den experimentellen Daten der Sinterversuche. Für Korngrößen kleiner 0,1 µm sind die simulierten Daten von der Raumladungszone dominiert und dienen dem Vergleich mit den Sinterdaten über eine mögliche Korngrenzdifffusion.

In der Coble-Darstellung der experimentellen Daten werden die gemessenen Sinterdaten über der Korngröße aufgetragen. In der Diskussion des Experimentaltails wurde bereits geklärt, dass die Messung und die Auswertung nur geringe Fehler aufweisen. Auch die Annahmen zur Berechnung der Defektchemie können als hinreichend genau angenommen werden, um Fehler in der dargestellten Größenordnung auszuschließen. Allerdings zeigt sich in der Einordnung der berechneten Diffusionskonstanten in Abbildung 5.32, dass diese um einige Größenordnungen zu hoch ausfallen, der gleiche Abstand, der auch zwischen den experimentellen Daten und der Simulation auftritt. Dieser systematische



Unterschied kann nur zwei Gründe haben, entweder ein Fehler durch die Annahmen und Vereinfachungen des Coble-Modells oder die Berechnung der mittleren Diffusion im Rahmen der Simulation.

Grundsätzlich sind die Annahmen für die Parameter im Coble-Modell in der Simulation wie auch in der Berechnung der Diffusionskonstanten identisch. Die Werte für die Oberflächenenergie  $\gamma_{SV}$  und das Atomvolumen  $\Omega$  entsprechen den gängigen Annahmen und führen selbst bei moderaten Abweichungen von den eingesetzten Werten in der analytischen Gleichung, nicht zu einem Fehler von mehreren Größenordnungen.

Die Vereinfachung, die die Diffusionsquerschnitte und die Geometrie des Modells betreffen, führen in der Anwendung an Modellsystemen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [18],  $\text{MgO}$  [28] und  $\text{ZnO}$  [27] zu ein bis zwei Größenordnungen höheren Diffusionskonstanten aus Sinterexperimenten im Vergleich zu Tracerdaten. Dass dieser Unterschied in einem komplexeren System bezüglich Verdichtung und Kornwachstum wie  $\text{SrTiO}_3$  etwas größer ausfällt, ist durchaus denkbar aber nicht zu belegen. Die Unterschiede zwischen Simulation und Experiment in Abbildung 6.1 sind somit auf die Verwendung der Leerstellendiffusionskoeffizienten Tabelle 4.4 zurückzuführen.

Die vereinfachte Geometrie des analytischen Modells betrifft vor allem die Beschreibung einer einheitlichen Korngröße, welche mit dem mittleren Korndurchmesser des realen Gefüges gleichgesetzt wird. Falls die Korngröße wie in den hier aufgezeigten Fällen eine breite Verteilung aufweist, stellt sich die Frage, welche Korngröße für die Verdichtung relevant ist. Durch die Auswertung der porennahe Körner konnte gezeigt werden, dass sich die mittlere Korngröße und die Verteilung nicht grundsätzlich von der des gesamten Gefüges unterscheiden. Damit unterscheiden sich auch die Gefügeanteile die für den Verdichtungsprozess zur Verfügung stehen, nicht. Der Fehler bei der Verwendung des Mittelwertes einer breit verteilten Korngröße auf das Ergebnis der analytischen Sintergleichung ist allerdings nicht hinreichend untersucht. Lediglich an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte bisher experimentell eine Änderung der Verdichtungskinetik durch Änderung der Verteilungsbreite der Ausgangspartikelgröße qualitativ nachgewiesen werden [32].

Schlussendlich kommt noch der für den Sinterprozess relevante Diffusionsquerschnitt als Fehlerquelle in Frage. Die Berechnung der Diffusion im Simulationsmodell basiert auf der Korngröße und der Bildung des Mittelwertes über den gesamten Kornquerschnitt. Diese Annahme verringert die wirksame Diffusionskonstante vermutlich um mehr als eine Größenordnung, da das Kornvolumen in Relation zu den Raumladungszonen stark betont wird.

Aus den Sinterexperimenten und Diffusionsversuchen mit Eisen ergeben sich deutliche Hinweise, dass ein Großteil der Diffusion im korngrenznahen Bereich abläuft. Nutzt man kleine Korngrößen, stellvertretend für den Randbereich der Körner, der zur Verdichtung beiträgt, erreicht man auch in der Simulation hohe Sinterraten. In den Ergebnissen in Abbildung 6.1 entspricht dies einer Breite des Diffusionsbereiches von etwa 50 nm für das undotierte Material und etwa 10 nm für das dotierte Material. Diese Breite entspricht in etwa der Ausdehnung der Raumladungszonen im realen System und könnte ein Hinweis auf die Relevanz dieses Bereiches für den Sinterprozess sein. Die Vorhersage des dominanten Diffusionspfades aus dem Simulationsmodell (siehe Abbildung 4.15 b), trifft im Experiment für das undotierte und das dotierte Material zu, die in beiden Fällen einen von der Korngrenze dominierten Sinterprozess ergeben. Für reduzierende Atmosphäre sagt das Modell einen Wechsel zu einem von Volumendiffusion dominierten Prozess vorher, allerdings erst bei etwas größeren Körnern als im Sinterexperiment ermittelt wurde.

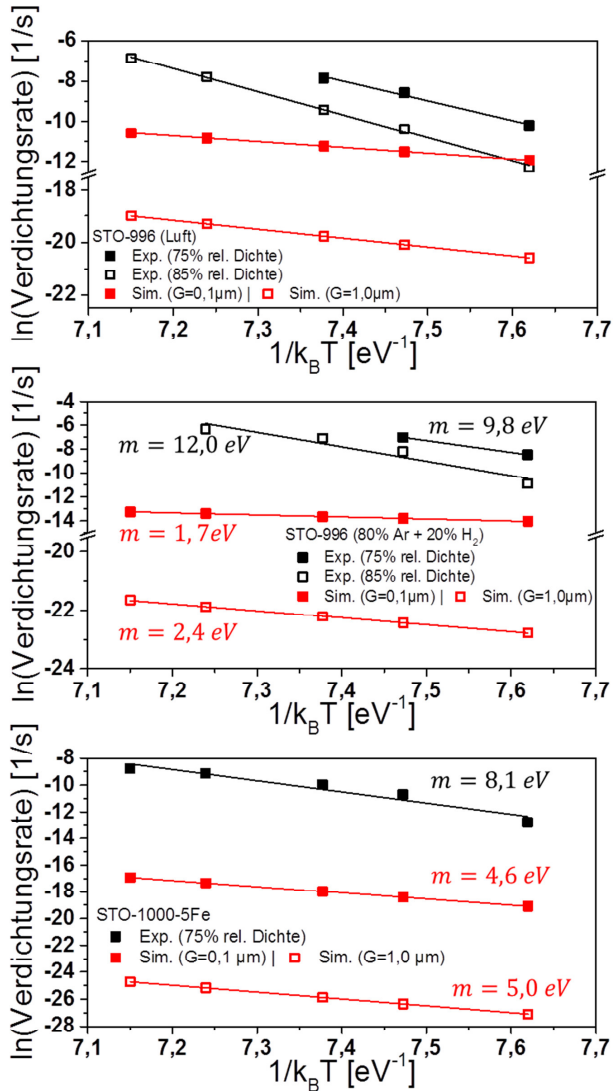
Obwohl die absoluten Sinterraten, durch eine Kombination der angesprochenen Fehlerquellen nur als Abschätzung dienen können, treffen die relativen Unterschiede, die das Modell für die Änderung der Sinterraten durch eine Akzeptordotierung vorhersagt, sehr genau zu. Für reduzierende Atmosphäre sind die relativen Unterschiede im Experiment nicht nachweisbar. Die Änderung des Diffusionsmechanismus entspricht aber näherungsweise der Vorhersage des Modells. Allerdings kann nicht abschließend geklärt werden, welchen Einfluss die Gefügeentwicklung neben der defektchemischen Änderung durch die reduzierende Atmosphäre und die Dotierung haben, da eine Trennung der Prozesse nicht vollständig möglich ist.

Um das Modell hinreichend auf Fehler und Übereinstimmungen mit dem realen Sinterprozess zu untersuchen, muss im Experiment der Korngrößenbereich zwischen 10 nm und 10  $\mu\text{m}$  abgedeckt werden. Dies ist im Sinterprozess leider nicht in einem einheitlichen Temperaturbereich möglich, da Nanopulver wesentlich niedrigere und grobe Pulver wesentlich höhere Sintertemperaturen benötigen. Zusätzlich konnte im Rahmen der Arbeit gezeigt werden, dass sich mit der Änderung der defektchemischen Parameter auch die Gefügeentwicklung drastisch ändert. In einem rein analytischen Modell wird diese Komplexität nicht hinreichend berücksichtigt. Für ein solch stark vereinfachtes Sintermodell sind die Vorhersagen und die absoluten Werte, trotz der angesprochenen Fehler, erstaunlich präzise.

Eine weitere Möglichkeit zur Verifizierung des entwickelten Sintermodells, ist der Vergleich von berechneten und gemessenen Aktivierungsenergien. Das Modell betrachtet dabei nur die Beiträge der Leerstellenbildung und -bewegung. Für die experimentellen Werte konnte eine starke Abhängigkeit von der Gefügeentwicklung aufgezeigt werden. Die Aktivierungsenergien aus den isothermen Experimenten sind für 75 % und 85 % relative Dichte in den nachfolgenden Diagrammen (Abbildung 6.2) dargestellt. Da in der Berechnung der Verdichtungsrate nach dem modifizierten Coble-Modell keine direkte Abhängigkeit von der Dichte berücksichtigt wird und die vollständigen experimentellen Daten für das Kornwachstum nicht zur Verfügung stehen, wird exemplarisch die Aktivierungsenergie für 100 nm und 1  $\mu\text{m}$  große Körner berechnet. Die prinzipiellen Trends der Kurven wurden bereits in den jeweiligen Kapiteln diskutiert, die Erhöhung der simulierten Aktivierungsenergie mit der Korngröße ist dem kleiner werdenden Einfluss der Raumladungszone zuzuschreiben. Man kann dies auch als Übergang zwischen einer Korngrenzen- zu einer Volumendiffusion interpretieren, was sehr gut zur der Erklärung des Anstiegs in den experimentellen Daten passt. Bei den Materialien mit ausgeprägtem Kornwachstum wird experimentell eine sehr hohe Aktivierungsenergie gemessen. Dies konnte durch die gegenseitige Beeinflussung und Überlagerung von Kornwachstum und Verdichtung erklärt werden (Kapitel 5.7.2). Vergleicht man die Simulationswerte für das undotierte Material an Luft mit den um das Kornwachstum korrigierten Aktivierungsenergien aus Tabelle 5.4, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit 3-4 eV. Mangels entsprechen-

der Daten kann eine solche Korrektur für den Fall der reduzierenden Atmosphäre nicht durchgeführt werden. Betrachtet man die Untersuchung des mit 5 % Eisen dotierten  $\text{SrTiO}_3$ , liegen die Aktivierungsenergien aus Experiment und Simulation relativ eng beieinander. Durch die Dotierung ergeben sich in der Simulation höhere Aktivierungsenergien, da die Leerstellenbildung erschwert wird. Vergleicht man die gemessenen Aktivierungsenergien für das eisendotierte Material, welches kein Kornwachstums aufweist, mit den bereinigten Werten für das undotierte Material, bestätigt sich auch dieser Trend. Tendenziell zeigt die Simulation für die reduzierende Atmosphäre noch niedrigere Werte, die sogar unterhalb der Aktivierungsenergie für die reine Leerstellendiffusion liegen. Dieser Trend lässt sich mit Abbildung 4.2 a) erklären, bei der man erkennen kann, dass in stark reduzierender Atmosphäre die Bildung von Strontiumleerstellen nahezu keine Temperaturabhängigkeit mehr zeigt, somit nur noch vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. In der Arrheniusauftragung führt ein solches Verhalten zu sehr geringen Werten für die Aktivierungsenergie.

Die absoluten Unterschiede entlang der Y-Achse lassen sich wie im vorherigen Abschnitt über die Vereinfachungen des Coble-Modells und der Verwendung der Tracerdaten für die Leerstellendiffusion erklären. Insbesondere für die Aktivierungsenergie bedeutet die Verwendung der analytischen Gleichung, ohne eine Änderung der Triebkraft durch die Verdichtung direkt zu berücksichtigen, dass die Aktivierungsenergien ausschließlich von der Korngröße und der Defektchemie abhängen. Betrachtet man den Verlauf der Aktivierungsenergie als Funktion der Dichte (Abbildung 5.30), wird klar, dass diese Vereinfachung zu einer Abweichung von 30-50 % führen kann. Für den Fall einer Dotierung können auch hier die richtigen Trends durch die Simulation vorhergesagt werden.



**Abbildung 6.2:** Vergleich der Aktivierungsenergien aus den drei Versuchsreihen, mit simulierten Aktivierungsenergien bei 0,1  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  Korngröße. Eine Dichteabhängigkeit wie bei den Experimentaldaten (75 %, 85 % rel. Dichte) wurde bei den Simulationen nicht berücksichtigt.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen des kooperativen Promotionskollegs "Gefügestrukturanalyse und Prozessbewertung" das Sinterverhalten von Strontiumtitanat untersucht. Zur analytischen Betrachtung wurde das Sintermodell nach Coble [14] mit einer Simulation der Defektchemie im Korninneren und nahe der Korngrenze verknüpft. In Kombination mit experimentellen Untersuchungen zur Entwicklung der Mikrostruktur, war es so möglich den Einfluss der defektchemischen Parameter, wie Dotierung, dem Sauerstoffpartialdruck und der Raumladungszonen auf den Sinterprozess abzuschätzen. Das modifizierte Modell bietet die Möglichkeit einen neuen Ansatz zu verfolgen, bei dem eine einheitliche Diffusionskonstante für den Materialtransport im Volumen und der Korngrenze verwendet wird. Damit wird ein neues Konzept bereitgestellt, die hohen Diffusionsgeschwindigkeiten entlang von Grenzflächen, durch den Einfluss von Raumladungszonen auf die Defektkonzentration und Diffusion des Materials zu erklären.

Das entwickelte Modell konnte mit den experimentellen Ergebnissen nicht vollständig verifiziert werden, sodass eine absolute Vorhersage von Verdichtungsraten nicht möglich war. Es zeigte aber bei der Bestimmung von Trends in der Entwicklung der Sinterrate vielversprechende Ansätze. Der experimentelle Beleg für den Einfluss der Raumladungszonen auf den Sinterprozess konnte nicht erbracht werden. Durch die Einbindung der Raumladungszone konnten aber die dominierenden Diffusionsmechanismen in Abhängigkeit der Defektchemie für die jeweiligen Korngrößenbereiche vorherbestimmt und experimentell nachgewiesen werden. Die Kombination der simulativen und experimentellen Ergebnisse aus den Sinter- und Diffusionsversuchen, unterstreicht wie wichtig Korngrenzen und damit Raumladungszonen für den Materialtransport sind. Um einen klaren Beweis für den Einfluss der Raumladungszonen zu finden, wird für zukünftige Untersuchungen vorgeschlagen den Korngrößenbereich im Experiment zu erweitern. Um den Übergangsbereich zwischen reiner

Volumen- und Korngrenzdiffusion besser erfassen zu können, müssen Korngrößen zwischen  $0,1\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$  experimentell abgedeckt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht im Wechsel des Materialsystems von  $\text{SrTiO}_3$  zu  $\text{TiO}_2$ . Hier ist die Datenbasis zur Adaption der defektchemischen Rechnungen gegeben und für das System  $\text{TiO}_2$  wird von einem isoelektrischen Punkt für das Korngrenzpotential im Bereich der Sintertemperatur berichtet [151, 152].

Ein Wechsel und Verschwinden der Raumladungszone, im für die Mikrostrukturentwicklung relevanten Temperaturbereich, bietet ideale Möglichkeiten, deren Einfluss auf die Verdichtung und das Kornwachstum herauszuarbeiten.

Aus den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit ergab sich eine enge Verknüpfung des Kornwachstums mit der Verdichtung. Dieser Zusammenhang wurde sowohl in den Experimenten zur Bestimmung der Verdichtungsgeschwindigkeit wie auch bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie deutlich. Anhand der Abbruchversuche konnten gezeigt werden, dass dieser Zusammenhang schon im frühen Stadium des Sinterns essentiell für die Entwicklung der Mikrostruktur ist und nicht vernachlässigt werden darf. Hier ergab sich ein elementares Problem der analytischen Betrachtung, da die Defektchemie in den experimentellen Untersuchungen nicht nur die Verdichtung, sondern vor allem auch das Kornwachstum sehr stark beeinflusste. Dieser Umstand konnte mit dem bisherigen analytischen Ansatz nicht berücksichtigt werden, bietet aber die Möglichkeit zur Weiterentwicklung. Dazu sollte zukünftig ein Fokus auf Implementierung eines Kornwachstumsmodells gelegt werden, da die Gefügeentwicklung an  $\text{SrTiO}_3$  ebenfalls eng mit der Defektchemie des Materials verbunden zu sein scheint. Grundsätzlich zeigte sich, dass Kornwachstumseffekte senkrecht zur Raumladungszone abliefen und mit der Titanselbstdiffusion verknüpft waren. Die Verdichtung lief innerhalb der Raumladungszone ab und wurde von der Diffusion über Strontiumleerstellen bestimmt. Zukünftig bietet sich an für das Kornwachstumsmodell einen defektchemischen Ansatz wie in dieser Arbeit zu verwenden. Die Anlehnung an ein Brick-Wall-Modell, könnte die Trennung des Sinterprozesses ermöglichen. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit einer isolierten Untersuchung von Verdichtung und Kornwachstum und bringt neue Erkenntnisse über deren Zusammenhang.



Die experimentellen Ergebnisse an undotiertem  $\text{SrTiO}_3$ , welches an Luft und in reduzierender Atmosphäre gesintert wurde, zeigte unterschiedliche Diffusionsmechanismen. Der Übergang von einer Volumendiffusion in reduzierender Atmosphäre zu einer Korngrenzdiffusion an Luft ließ sich über die Defektchemie erklären. Probleme machte bei der Charakterisierung dieser Proben vor allem das Kornwachstum und die Kornwachstumsanomalie, welche schon im Sinterprozess einen wichtigen Einfluss zu haben scheint. Dies wurde besonders bei der Auswertung der Aktivierungsenergie in reduzierender Atmosphäre deutlich. Hier ändert sich die Mikrostrukturentwicklung sowohl mit der isothermen Temperatur, als auch mit der Kinetik der Temperaturführung in den Heizratenexperimenten deutlich. Dieser Umstand machte eine eindeutige Charakterisierung der wirksamen Transportmechanismen sehr schwierig. Auch die isolierte Betrachtung des defektchemischen Einflusses wurde im Vergleich über den Sauerstoffpartialdruck erschwert, da sowohl die Verdichtung, wie auch das Kornwachstum von der Änderung im Material betroffen waren. Die Änderung des Verdichtungsverhaltens bei einer Akzeptordotierung gegenüber undotiertem  $\text{SrTiO}_3$ , konnte klar der Defektchemie zugeordnet werden. Das eisendotierte Material eignete sich zudem sehr gut um Effekte im Verdichtungsverhalten losgelöst von der Korngrößenentwicklung zu betrachten, da mit steigender Dotierung das Kornwachstum fast vollständig unterdrückt wird. Mit den vorgestellten Abbruchversuchen bei isothermer Haltezeit, für verschiedene Temperaturen und Dotierungen waren alle notwendigen Informationen über die Verdichtungsrate und die Aktivierungsenergie zugänglich, um die Mechanismen zur Mikrostrukturentwicklung zu charakterisieren. Mit dem eisendotierten Material wurde ein Modellsystem etabliert, anhand dessen sowohl die Defektchemie, wie auch der Einfluss von Raumladungszonen auf die Verdichtung im Sinterprozess erarbeitet werden konnte. Die Vorhersagen aus dem Simulationsmodell für eine Akzeptordotierung konnten bestätigt werden. Zusammenfassend konnten die Änderungen im Verdichtungsverhalten bei den dotierten Proben eindeutig einer Änderung der Diffusionskonstanten durch die Defektchemie zugeordnet werden. Bei hohen Temperaturen ergaben sich in den Diffusionsversuchen auch für eisendotiertes  $\text{SrTiO}_3$  Hinweise auf die Änderung des Kornwachstums. Es wird empfohlen in zukünftigen Versuchen den Fokus auf die Korngrößenentwicklung in eisendotierten Systeme

men zu legen. Möglicherweise ergibt sich auch für dotiertes  $\text{SrTiO}_3$  eine Kornwachstumsanomalie, die sich abhängig von der Defektchemie in einem anderen Temperaturbereich bemerkbar macht. Die Mikrostrukturentwicklung in reduzierender Atmosphäre konnte nicht eindeutig eingeordnet werden. Eine mögliche Änderung der Diffusionskonstante war nicht eindeutig von Änderungen der Oberflächenenergie, des Kornwachstum und den Einflüssen des Formergases zu trennen. Hier bieten sich Versuche mit eisendotiertem Material in reduzierender Atmosphäre an, um weitere Informationen unabhängig von Kornwachstumseffekten zu erhalten.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das modifizierte Sintermodell basierend auf der Defektchemie des Materialsystems geeignet ist, die Sinterkinetik qualitativ vorherzusagen. Die erzielten Ergebnisse zeigen für den Fall einer Akzeptordotierung gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten, für die Änderungen der Atmosphäre ist zumindest qualitativ die richtige Entwicklung zu erkennen. Ein Problem beim Vergleich der Daten bleibt die Beschränkung auf eine analytische Sintergleichung und die experimentelle Trennung der Einflussparameter auf den Verdichtungsprozess. Die Verdichtung, meist begleitet von Kornwachstum, ist zu komplex, um rein defektchemisch induzierte Veränderungen miteinander zu vergleichen. Die Diffusionskonstante beeinflusst nicht alleine die Verdichtung, sondern ebenso das Kornwachstum. Neben der rein auf der Defektchemie basierenden Berechnung von Diffusionskonstanten zeigt die Implementierung der Raumladungszone einen vielversprechenden Ansatz auf, um die Änderung des Materialtransportes von einer Volumen- zu einer Korngrenzdiffusion zu erklären. In der qualitativen Betrachtung zeigen die Simulationsergebnisse mit der phänomenologischen Betrachtung des Sinterprozesses eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

## 8. Literatur

- [1] DE SOUZA, R.A. FLEIG, J. MERKLE, R., MAIER, J.: *Srti0(3): A Model Electroceramic*, Zeitschrift Fur Metallkunde, 94 (3): 218, (2003).
- [2] SALMANG, H., SCHOLZE, H.: *Keramik*, Berlin, Heidelberg, (2007),
- [3] THANGADURAI, V., WEPPNER, W.: *Recent Progress in Solid Oxide and Lithium Ion Conducting Electrolytes Research*, Ionics, 12 (1): 81, (2006).
- [4] HAMMER, M., HOFFMANN, M.J.: *Sintering Model for Mixed-Oxide-Derived Lead Zirconate Titanate Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 81 (12): 3277, (1998).
- [5] CHUNG, S.Y. KANG, S.J.L., DRAVID, V.P.: *Effect of Sintering Atmosphere on Grain Boundary Segregation and Grain Growth in Niobium-Doped Srtio3*, Journal of the American Ceramic Society, 85 (11): 2805, (2002).
- [6] CHOI, S.Y., KANG, S.J.L.: *Sintering Kinetics by Structural Transition at Grain Boundaries in Barium Titanate*, Acta Materialia, 52 (10): 2937, (2004).
- [7] YAN, M.F.: *Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics*, Materials Science and Engineering, 48 (1): 53, (1981).
- [8] RHEINHEIMER, W., HOFFMANN, M.J.: *Non-Arrhenius Behavior of Grain Growth in Strontium Titanate: New Evidence for a Structural Transition of Grain Boundaries*, Scripta Materialia, 101 (0): 68, (2015).
- [9] BAURER, M. KUNGL, H., HOFFMANN, M.J.: *Influence of Sr/Ti Stoichiometry on the Densification Behavior of Strontium Titanate*, Journal of the American Ceramic Society, 92 (3): 601, (2009).
- [10] BAURER, M. WEYGAND, D. GUMBSCH, P., HOFFMANN, M.J.: *Grain Growth Anomaly in Strontium Titanate*, Scripta Materialia, 61 (6): 584, (2009).
- [11] SCHATT, W.: *Sintervorgänge : Grundlagen*, Düsseldorf, (1992),
- [12] RAHAMAN, M.N.: *Sintering of Ceramics*, Boca Raton, Fla. [u.a.], (2008),
- [13] KANG, S.-J.L.: *Sintering : Densification, Grain Growth, and Microstructure*, Amsterdam, (2005),
- [14] COBLE, R.L.: *Sintering Crystalline Solids .1. Intermediate and Final State Diffusion Models*, Journal of Applied Physics, 32 (5): 787, (1961).

- [15] THÜMLER, F., THOMMA, W.: *The Sintering Process*, Kernforschungszentrum Karlsruhe (615): S. 69 (1967).
- [16] KAKAR, A.K.: *Sintering Kinetics Based on Geometric Models*, Journal of the American Ceramic Society, 51 (4): 236, (1968).
- [17] FRENKEL, J.: *Viscous Flow of Crystalline Bodies*, Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki, 16 (1): 29, (1946).
- [18] COBLE, R.L.: *Sintering Crystalline Solids .2. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts*, Journal of Applied Physics, 32 (5): 793, (1961).
- [19] COBLE, R.L.: *Sintering Alumina - Effect of Atmospheres*, Journal of the American Ceramic Society, 45 (3): 123, (1962).
- [20] BERRY, K.A., HARMER, M.P.: *Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 69 (2): 143, (1986).
- [21] WEIß, S.: *Modellgestützte Gefügeoptimierung Von Aluminiumoxid-Basiswerkstoffen Im Kapsellosen Sinter-Hip-Prozeß*, Fortschrittberichte VDI : Reihe 5, Grund- und Werkstoffe, Kunststoffe ; 459, (1996).
- [22] HANDWERKER, C.A. DYNYS, J.M. CANNON, R.M., COBLE, R.L.: *Dihedral Angles in Magnesia and Alumina - Distributions from Surface Thermal Grooves*, Journal of the American Ceramic Society, 73 (5): 1371, (1990).
- [23] JIN, M.X. SHIMADA, E., IKUMA, Y.: *Grain Boundary Grooving by Surface Diffusion in SrTiO<sub>3</sub> Bicrystal*, Journal of Materials Research, 14 (6): 2548, (1999).
- [24] YOUNG, T.: *An Essay on the Cohesion of Fluids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 95 65, (1805).
- [25] CHIANG, Y.-M. BIRNIE, D.P., KINGERY, W.D.: *Physical Ceramics : Principles for Ceramic Science and Engineering*, New York [u.a.], (1997),
- [26] KINGERY, W.D., BERG, M.: *Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion*, Journal of Applied Physics, 26 (10): 1205, (1955).
- [27] GUPTA, T.K., COBLE, R.L.: *Sintering of ZnO .1. Densification and Grain Growth*, Journal of the American Ceramic Society, 51 (9): 521, (1968).

- [28] GUPTA, T.K.: *Sintering of MgO - Densification and Grain Growth*, Journal of Materials Science, 6 (1): 25, (1971).
- [29] ZHOU, Y.C., RAHAMAN, M.N.: *Hydrothermal Synthesis and Sintering of Ultrafine CeO<sub>2</sub> Powders*, Journal of Materials Research, 8 (7): 1680, (1993).
- [30] YOUNG, W.S., CUTLER, I.B.: *Initial Sintering with Constant Rates of Heating*, Journal of the American Ceramic Society, 53 (12): 659, (1970).
- [31] HERRING, C.: *Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena*, Journal of Applied Physics, 21 (4): 301, (1950).
- [32] YEH, T.S., SACKS, M.D.: *Effect of Particle-Size Distribution on the Sintering of Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 71 (12): C484, (1988).
- [33] OHARA, M.J., CUTLER, I.B.: *Sintering Kinetics of Binary Mixtures of Alumina Powders*, American Ceramic Society Bulletin, 47 (4): 360, (1968).
- [34] COBLE, R.L.: *Effects of Particle-Size Distribution in Initial-Stage Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 56 (9): 461, (1973).
- [35] YAN, M.F. CANNON, R.M. BOWEN, H.K., CHOWDHRY, U.: *Effect of Grain-Size Distribution on Sintered Density*, Materials Science and Engineering, 60 (3): 275, (1983).
- [36] BJORK, R. TIKARE, V. FRANDBSEN, H.L., PRYDS, N.: *The Effect of Particle Size Distributions on the Microstructural Evolution During Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 96 (1): 103, (2013).
- [37] WOOLFREY, J.L.: *Effect of Green Density on Initial-Stage Sintering Kinetics of UO<sub>2</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 55 (8): 383, (1972).
- [38] COBLE, R.L.: *Intermediate-Stage Sintering - Modification and Correction of a Lattice-Diffusion Model*, Journal of Applied Physics, 36 (7): 2327, (1965).
- [39] HANSEN, J.D. RUSIN, R.P. TENG, M.H., JOHNSON, D.L.: *Combined-Stage Sintering Model*, Journal of the American Ceramic Society, 75 (5): 1129, (1992).
- [40] JOHNSON, D.L.: *New Method of Obtaining Volume Grain-Boundary and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data*, Journal of Applied Physics, 40 (1): 192, (1969).
- [41] JOHNSON, D.L.: *A General Model for Intermediate Stage of Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 53 (10): 574, (1970).

- [42] JOHNSON, J.L., GERMAN, R.M.: *Theoretical Modeling of Densification During Activated Solid-State Sintering*, Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 27 (2): 441, (1996).
- [43] SU, H.H., JOHNSON, D.L.: *Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 79 (12): 3211, (1996).
- [44] CHU, M.Y. RAHAMAN, M.N. DEJONGHE, L.C., BROOK, R.J.: *Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening*, Journal of the American Ceramic Society, 74 (6): 1217, (1991).
- [45] YAN, M.F.: *Grain-Growth in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 63 (7-8): 443, (1980).
- [46] LEE, M.G. CHUNG, S.Y., KANG, S.J.L.: *Boundary Faceting-Dependent Densification in a Batio<sub>3</sub> Model System*, Acta Materialia, 59 (2): 692, (2011).
- [47] PAEK, Y.K. EUN, K.Y., KANG, S.J.L.: *Effect of Sintering Atmosphere on Densification of Mgo-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 71 (8): C380, (1988).
- [48] CHO, S.G., JOHNSON, P.F.: *Evolution of the Microstructure of Undoped and Nb-Doped Sr<sub>tio</sub>3*, Journal of Materials Science, 29 (18): 4866, (1994).
- [49] TKACH, A. VILARINHO, P.M., KHOLKIN, A.: *Effect of Mg Doping on the Structural and Dielectric Properties of Strontium Titanate Ceramics*, Applied Physics A, 79 (8): 2013, (2004).
- [50] BERNARD-GRANGER, G., GUIZARD, C.: *New Relationships between Relative Density and Grain Size During Solid-State Sintering of Ceramic Powders*, Acta Materialia, 56 (20): 6273, (2008).
- [51] CLARKE, D.R.: *Grain-Boundary Segregation in an Mgo-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 63 (5-6): 339, (1980).
- [52] MARCUS, H.L., FINE, M.E.: *Grain-Boundary Segregation in Mgo-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 55 (11): 568, (1972).
- [53] TAYLOR, R.I. COAD, J.P., HUGHES, A.E.: *Grain-Boundary Segregation in Mgo-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 59 (7-8): 374, (1976).
- [54] KRASCHEWSKI, S.: *Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Fe-Dotiertem Strontiumtitanat (Sr<sub>tio</sub>3)*, Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM), (2012).

- [55] AMARAL, L. SENOS, A.M.R., VILARINHO, P.M.: *Sintering Kinetic Studies in Nonstoichiometric Strontium Titanate Ceramics*, Materials Research Bulletin, 44 (2): 263, (2009).
- [56] BURKE, J.E., TURNBULL, D.: *Recrystallization and Grain Growth*, Progress in Metal Physics, 3 220, (1952).
- [57] KINGERY, W.D., FRANCOIS, B.: *Grain Growth in Porous Compacts*, Journal of the American Ceramic Society, 48 (10): 546, (1965).
- [58] KOTHARI, N.C.: *Grain Growth During Sintering of Tungsten*, Journal of Applied Physics, 38 (5): 2395, (1967).
- [59] GERMAN, R.M.: *Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 35 (4): 263, (2010).
- [60] SAMANTA, S.C., COBLE, R.L.: *Correlation of Grain-Size and Density During Intermediate-Stage Sintering of Ag*, Journal of the American Ceramic Society, 55 (11): 583, (1972).
- [61] GUPTA, T.K.: *Possible Correlation between Density and Grain-Size During Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 55 (5): 276, (1972).
- [62] KIM, H.G., KIM, K.T.: *Densification Behavior of Nanocrystalline Titania Powder Compact under High Temperature*, Acta Materialia, 47 (13): 3561, (1999).
- [63] MAZAHERI, M. ZAHEDI, A.M. HAGHIGHATZADEH, M., SADRNEZHAAD, S.K.: *Sintering of Titania Nanoceramic: Densification and Grain Growth*, Ceramics International, 35 (2): 685, (2009).
- [64] BERNARD-GRANGER, G. MONCHALIN, N., GUIZARD, C.: *Sintering of Ceramic Powders: Determination of the Densification and Grain Growth Mechanisms from the "Grain Size/Relative Density" Trajectory*, Scripta Materialia, 57 (2): 137, (2007).
- [65] CHUNG, S.Y. YOON, D.Y., KANG, S.J.L.: *Effects of Donor Concentration and Oxygen Partial Pressure on Interface Morphology and Grain Growth Behavior in SrTiO<sub>3</sub>*, Acta Materialia, 50 (13): 3361, (2002).
- [66] BÄURER, M.: *Kornwachstum in Strontiumtitanat*, Schriftenreihe des Instituts für Keramik im Maschinenbau ; 51, (2009).

- [67] TKACH, A. VILARINHO, P.M. SENOS, A.M.R., KHOLKIN, A.L.: *Effect of Nonstoichiometry on the Microstructure and Dielectric Properties of Strontium Titanate Ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 25 (12): 2769, (2005).
- [68] RHEINHEIMER, W.: *Zur Grenzflächenanisotropie Von SrTiO<sub>3</sub>*, Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien ; 25, (2013).
- [69] KUCZYNSKI, G.C.: *Measurement of Self-Diffusion of Silver without Radioactive Tracers*, Journal of Applied Physics, 21 (7): 632, (1950).
- [70] COBLE, R.L.: *Initial Sintering of Alumina and Hematite*, Journal of the American Ceramic Society, 41 (2): 55, (1958).
- [71] THOMSON, W.: *Lx. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid*, Philosophical Magazine Series 4, 42 (282): 448, (1871).
- [72] SHI, J.L.: *Solid State Sintering of Ceramics: Pore Microstructure Models, Densification Equations and Applications*, Journal of Materials Science, 34 (15): 3801, (1999).
- [73] WANG, Y.U.: *Computer Modeling and Simulation of Solid-State Sintering: A Phase Field Approach*, Acta Materialia, 54 (4): 953, (2006).
- [74] WAKAI, F.: *Modeling and Simulation of Elementary Processes in Ideal Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 89 (5): 1471, (2006).
- [75] BJORK, R. TIKARE, V. FRANDBSEN, H.L., PRYDS, N.: *The Sintering Behavior of Close-Packed Spheres*, Scripta Materialia, 67 (1): 81, (2012).
- [76] WANG, J.D., RAJ, R.: *Estimate of the Activation-Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania*, Journal of the American Ceramic Society, 73 (5): 1172, (1990).
- [77] WANG, J.D., RAJ, R.: *Activation-Energy for the Sintering of 2-Phase Alumina Zirconia Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 74 (8): 1959, (1991).
- [78] GUILLON, O., LANGER, J.: *Master Sintering Curve Applied to the Field-Assisted Sintering Technique*, Journal of Materials Science, 45 (19): 5191, (2010).
- [79] SONG, X.C. LU, J. ZHANG, T.S., MA, J.: *Two-Stage Master Sintering Curve Approach to Sintering Kinetics of Undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped 8 Mol% Ytria-*



- Stabilized Cubic Zirconia*, Journal of the American Ceramic Society, 94 (4): 1053, (2011).
- [80] LI, D. CHEN, S. SHAO, W.Q. GE, X.H. ZHANG, Y.H., ZHANG, S.S.: *Densification Evolution of Tio<sub>2</sub> Ceramics During Sintering Based on the Master Sintering Curve Theory*, Materials Letters, 62 (6-7): 849, (2008).
- [81] NIKOLIC, M.V. PAVLOVIC, V.P. PAVLOVIC, V.B. LABUS, N., STOJANOVIC, B.: *Application of the Master Sintering Curve Theory to Non-Isothermal Sintering of Batio<sub>3</sub> Ceramics*, Current Research in Advanced Materials and Processes, 494 417, (2005).
- [82] MOOS, R., HARDTL, K.H.: *Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000 Degrees and 1400 Degrees C*, Journal of the American Ceramic Society, 80 (10): 2549, (1997).
- [83] MOOS, R., HARDTL, K.H.: *Dependence of the Intrinsic Conductivity Minimum of Sr<sub>tio</sub><sub>3</sub> Ceramics on the Sintering Atmosphere*, Journal of the American Ceramic Society, 78 (9): 2569, (1995).
- [84] MOOS, R.: *Donator-dotierungen Im Strontiumtitanat : Elektrische Eigenschaften Und Modellhafte Beschreibung*, Fortschrittberichte VDI : Reihe 5, Grund- und Werkstoffe, Kunststoffe ; 362, (1994).
- [85] HAGEMANN, H.-J.: *Akzeptorionen in Batio<sub>3</sub> Und Sr<sub>tio</sub><sub>3</sub> Und Ihre Auswirkung Auf Die Eigenschaften Von Titanatkeramiken*, (1980).
- [86] MENESKLOU, W. SCHREINER, H.J. HARDTL, K.H., IVERS-TIFFEE, E.: *High Temperature Oxygen Sensors Based on Doped Sr<sub>tio</sub><sub>3</sub>*, Sensors and Actuators B-Chemical, 59 (2-3): 184, (1999).
- [87] WASER, R.: *Bulk Conductivity and Defect Chemistry of Acceptor-Doped Strontium-Titanate in the Quenched State*, Journal of the American Ceramic Society, 74 (8): 1934, (1991).
- [88] WASER, R.: *Electronic-Properties of Grain-Boundaries in Sr<sub>tio</sub><sub>3</sub> and Batio<sub>3</sub> Ceramics*, Solid State Ionics, 75 89, (1995).
- [89] VOLLMAN, M., WASER, R.: *Grain-Boundary Defect Chemistry of Acceptor-Doped Titanates - Space-Charge Layer Width*, Journal of the American Ceramic Society, 77 (1): 235, (1994).

- [90] VOLLMANN, M.: *Elektronische Korngrenzeigenschaften Akzeptordotierter Sr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Dielektrika*, Fortschrittberichte VDI : Reihe 9, Elektronik, Mikro- und Nanotechnik ; 246, (1997).
- [91] HAGENBECK, R.: *Simulation Der Elektrischen Korngrenzeigenschaften Akzeptordotierter Sr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken*, Fortschrittberichte VDI : Reihe 9, Elektronik, Mikro- und Nanotechnik ; 284, (1998).
- [92] HAGENBECK, R. SCHNEIDERSTORMANN, L. VOLLMANN, M., WASER, R.: *Numerical Simulation of the Defect Chemistry and Electrostatics at Grain Boundaries in Titanate Ceramics*, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 39 (3): 179, (1996).
- [93] MEYER, R.: *Modellierung Transienter Vorgänge in Donatordotiertem Strontiumtitanat*, Fortschritt-Berichte VDI : Reihe 21, Elektrotechnik ; 328, (2002).
- [94] DE SOUZA, R.A. FLEIG, J. MAIER, J. KIENZLE, O. ZHANG, Z.L. SIGLE, W., RUHLE, M.: *Electrical and Structural Characterization of a Low-Angle Tilt Grain Boundary in Iron-Doped Strontium Titanate*, Journal of the American Ceramic Society, 86 (6): 922, (2003).
- [95] DE SOUZA, R.A. METLENKO, V. PARK, D., WEIRICH, T.E.: *Behavior of Oxygen Vacancies in Single-Crystal Sr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>: Equilibrium Distribution and Diffusion Kinetics*, Physical Review B, 85 (17): (2012).
- [96] DE SOUZA, R.A., MARTIN, M.: *Using O-18/O-16 Exchange to Probe an Equilibrium Space-Charge Layer at the Surface of a Crystalline Oxide: Method and Application*, Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (17): 2356, (2008).
- [97] DE SOUZA, R.A.: *The Formation of Equilibrium Space-Charge Zones at Grain Boundaries in the Perovskite Oxide Sr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>*, Physical Chemistry Chemical Physics, 11 (43): 9939, (2009).
- [98] BAURER, M. SHIH, S.J. BISHOP, C. HARMER, M.P. COCKAYNE, D., HOFFMANN, M.J.: *Abnormal Grain Growth in Undoped Strontium and Barium Titanate*, Acta Materialia, 58 (1): 290, (2010).
- [99] BAURER, M. STORMER, H. GERTHSEN, D., HOFFMANN, M.J.: *Linking Grain Boundaries and Grain Growth in Ceramics*, Advanced Engineering Materials, 12 (12): 1230, (2010).

- [100] CHIANG, Y.M., TAKAGI, T.: *Grain-Boundary Chemistry of Barium-Titanate and Strontium-Titanate .1. High-Temperature Equilibrium Space-Charge*, Journal of the American Ceramic Society, 73 (11): 3278, (1990).
- [101] CHIANG, Y.M., TAKAGI, T.: *Grain-Boundary Chemistry of Barium-Titanate and Strontium-Titanate .2. Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature-Coefficient Thermistors*, Journal of the American Ceramic Society, 73 (11): 3286, (1990).
- [102] PENG, C.J., CHIANG, Y.M.: *Grain-Growth in Donor-Doped SrTiO<sub>3</sub>*, Journal of Materials Research, 5 (6): 1237, (1990).
- [103] SATO, M. SOEJIMA, Y. OHAMA, N. OKAZAKI, A. SCHEEL, H.J., MÜLLER, K.A.: *The Lattice Constant Vs. Temperature Relation around the 105 K Transition of a Flux-Grown SrTiO<sub>3</sub> Crystal*, Phase Transitions, 5 (3): 207, (1985).
- [104] HEIDEMANN, A., WETTENGEL, H.: *Die Messung Der Gitterparameteränderung Von SrTiO<sub>3</sub>*, Zeitschrift für Physik, 258 (5): 429, (1973).
- [105] BALACHANDRAN, U., EROR, N.G.: *On the Defect Structure of Strontium-Titanate with Excess Sro*, Journal of Materials Science, 17 (7): 2133, (1982).
- [106] RUDDLESDEN, S.N., POPPER, P.: *The Compound Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Its Structure*, Acta Crystallographica, 11 (1): 54, (1958).
- [107] PALADINO, A.E. RUBIN, L.G., WAUGH, J.S.: *Oxygen Ion Diffusion in Single Crystal SrTiO<sub>3</sub>*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 26 (2): 391, (1965).
- [108] YAMAJI, A.: *Oxygen-Ion Diffusion in Single-Crystal and Polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 58 (3-4): 152, (1975).
- [109] WALTERS, L.C., GRACE, R.E.: *Diffusion of Point Defects in Strontium Titanate*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 28 (2): 245, (1967).
- [110] CHAN, N.H. SHARMA, R.K., SMYTH, D.M.: *Non-Stoichiometry in SrTiO<sub>3</sub>*, Journal of the Electrochemical Society, 128 (8): 1762, (1981).
- [111] AKHTAR, M.J. AKHTAR, Z.U.N. JACKSON, R.A., CATLOW, C.R.A.: *Computer-Simulation Studies of Strontium-Titanate*, Journal of the American Ceramic Society, 78 (2): 421, (1995).

- [112] RHODES, W.H., KINGERY, W.D.: *Dislocation Dependence of Cationic Diffusion in SrTiO<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, 49 (10): 521, (1966).
- [113] GOMANN, K. BORCHARDT, G. GUNHOLD, A. MAUS-FRIEDRICHS, W., BAUMANN, H.: *Ti Diffusion in La-Doped SrTiO<sub>3</sub> Single Crystals*, Physical Chemistry Chemical Physics, 6 (13): 3639, (2004).
- [114] GOMANN, K. BORCHARDT, G. SCHULZ, M. GOMANN, A. MAUS-FRIEDRICHS, W. LESAGE, B. KAITASOV, O. HOFFMAN-EIFERT, S., SCHNELLER, T.: *Sr Diffusion in Undoped and La-Doped SrTiO<sub>3</sub> Single Crystals under Oxidizing Conditions*, Physical Chemistry Chemical Physics, 7 (9): 2053, (2005).
- [115] MEYER, R. WASER, R. HELMBOLD, J., BORCHARDT, G.: *Observation of Vacancy Defect Migration in the Cation Sublattice of Complex Oxides by O-18 Tracer Experiments*, Physical Review Letters, 90 (10): (2003).
- [116] POIGNANT, F., JUDA, J.: *The Formation of Grain Boundary Potential Barriers in Semiconducting (Sr,Ca)(Ti,Nb)O<sub>3</sub> Ceramics*, Key Engineering Materials, 132-136 1337, (1997).
- [117] KROGER, F.A., VINK, H.J.: *Relations between the Concentrations of Imperfections in Solids*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 5 (3): 208, (1958).
- [118] SMYTH, D.M.: *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, New York [u.a.], (2000),
- [119] DRAHUS, M.D. JAKES, P. ERDEM, E., EICHEL, R.A.: *Defect Structure of the Mixed Ionic-Electronic Conducting Sr[Ti,Fe]O-X Solid-Solution System - Change in Iron Oxidation States and Defect Complexation*, Solid State Ionics, 184 (1): 47, (2011).
- [120] MAIER, J.: *Physical Chemistry of Ionic Materials : Ions and Electrons in Solids*, Chichester, England, (2004),
- [121] LEWIS, G.V., CATLOW, C.R.A.: *Defect Studies of Doped and Undoped Barium-Titanate Using Computer-Simulation Techniques*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 47 (1): 89, (1986).

- [122] EROR, N.G., BALACHANDRAN, U.: *Electrical-Conductivity in Strontium-Titanate with Nonideal Cationic Ratio*, Journal of Solid State Chemistry, 42 (3): 227, (1982).
- [123] MOOS, R. GNUDI, A., HARDTL, K.H.: *Thermopower of Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics*, Journal of Applied Physics, 78 (8): 5042, (1995).
- [124] CHOI, G.M. TULLER, H.L., GOLDSCHMIDT, D.: *Electronic-Transport Behavior in Single-Crystalline Ba<sub>0.03</sub>Sr<sub>0.97</sub>TiO<sub>3</sub>*, Physical Review B, 34 (10): 6972, (1986).
- [125] BIEGER, T. MAIER, J., WASER, R.: *Optical Investigation of Oxygen Incorporation in SrTiO<sub>3</sub>*, Solid State Ionics, 53 578, (1992).
- [126] GREUTER, F., BLATTER, G.: *Electrical-Properties of Grain-Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors*, Semiconductor Science and Technology, 5 (2): 111, (1990).
- [127] PAN, X. GU, H. STEMMER, S., RUHLE, M.: *Grain Boundary Structure and Composition in Strontium Titanate*, Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Pt 1, 207- 421, (1996).
- [128] FUJIMOTO, M. CHIANG, Y.M. ROSHKO, A., KINGERY, W.D.: *Microstructure and Electrical-Properties of Sodium-Diffused and Potassium-Diffused SrTiO<sub>3</sub> Barrier-Layer Capacitors Exhibiting Varistor Behavior*, Journal of the American Ceramic Society, 68 (11): C300, (1985).
- [129] HAGENBECK, R., WASER, R.: *Detailed Temperature Dependence of the Space Charge Layer Width at Grain Boundaries in Acceptor-Doped SrTiO<sub>3</sub>-Ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 19 (6-7): 683, (1999).
- [130] WILCOX, N. RAVIKUMAR, V. RODRIGUES, R.P. DRAVID, V.P. VOLLMANN, M. WASER, R. SONI, K.K., ADRIAENS, A.G.: *Investigation of Grain-Boundary Segregation in Acceptor and Donor-Doped Strontium-Titanate*, Solid State Ionics, 75 127, (1995).
- [131] LUPETIN, P.: *Charge Carrier Defect Chemistry of Nanoscopic SrTiO<sub>3</sub>*, (2012).
- [132] MAIER, J.: *Ionic-Conduction in-Space Charge Regions*, Progress in Solid State Chemistry, 23 (3): 171, (1995).

- [133] LUPETIN, P. GREGORI, G., MAIER, J.: *Mesoscopic Charge Carriers Chemistry in Nanocrystalline SrTiO<sub>3</sub>*, Angewandte Chemie-International Edition, 49 (52): 10123, (2010).
- [134] BALAYA, P. JAMNIK, J. FLEIG, J., MAIER, J.: *Mesoscopic Electrical Conduction in Nanocrystalline SrTiO<sub>3</sub>*, Applied Physics Letters, 88 (6): (2006).
- [135] HAGENBECK, R., WASER, R.: *Simulation of Electrical Properties of Grain Boundaries in Titanate Ceramics*, Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 101 (9): 1238, (1997).
- [136] HAGENBECK, R.: *Electrical Properties of Grain Boundaries in Titanate Ceramics*, Polycrystalline Semiconductors Iv Materials, Technologies and Large Area Electronics, 80-81 21, (2001).
- [137] GUO, X. FLEIG, J., MAIER, J.: *Separation of Electronic and Ionic Contributions to the Grain Boundary Conductivity in Acceptor-Doped SrTiO<sub>3</sub>*, Journal of the Electrochemical Society, 148 (9): J50, (2001).
- [138] YAN, M.F. CANNON, R.M. BOWEN, H.K., COBLE, R.L.: *Space-Charge Contribution to Grain-Boundary Diffusion*, Journal of the American Ceramic Society, 60 (3-4): 120, (1977).
- [139] CHUNG, Y.-C. KIM, C.K., WUENSCH, B.J.: *Calculation of the Contribution to Grain Boundary Diffusion in Ionic Systems That Arises from Enhanced Defect Concentrations Adjacent to the Boundary*, Journal of Applied Physics, 87 (6): 2747, (2000).
- [140] BATAILLE, A. ADDAD, A. COURTOIS, C. DUHOO, T., CRAMPON, J.: *Solute and Defect Segregation at the Space Charge Layers of Fe-Doped Fine-Grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect on the Creep Rate*, Journal of the European Ceramic Society, 28 (6): 1129, (2008).
- [141] JAMNIK, J., RAJ, R.: *Space-Charge-Controlled Diffusional Creep: Volume Diffusion Case*, Journal of the American Ceramic Society, 79 (1): 193, (1996).
- [142] MERZIGER, G., WIRTH, T.: *Repetitorium Höhere Mathematik : [Mehrere Veränderliche, Differentialrechnung, Komplexe Zahlen, Integralrechnung, Vektoranalysis, Taylorreihen, Reelle Zahlen ... ; Mehr Als 1000 Durchgerechnete Beispiele] = Repetitio Est Mater Studiorum*, Barsinghausen,
- [143] FANG, T.T. SHIUE, J.T., SHIAU, F.S.: *On the Evaluation of the Activation Energy of Sintering*, Materials Chemistry and Physics, 80 (1): 108, (2003).

- [144] KELLETT, B.J., LANGE, F.F.: *Thermodynamics of Densification .1. Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium-Configurations, Pore Stability, and Shrinkage*, Journal of the American Ceramic Society, 72 (5): 725, (1989).
- [145] LANGE, F.F., KELLETT, B.J.: *Thermodynamics of Densification .2. Grain-Growth in Porous Compacts and Relation to Densification*, Journal of the American Ceramic Society, 72 (5): 735, (1989).
- [146] THRIDANDAPANI, R.R. FOLZ, D.C., CLARK, D.E.: *Estimation of Activation Energies for Sintering 8 Mol % Yttria-Zirconia Using Conventional and Microwave Heating*, International Journal of Applied Ceramic Technology, n/a, (2013).
- [147] RHEINHEIMER, W. BAURER, M. CHIEN, H. ROHRER, G.S. HANDWERKER, C.A. BLENDALL, J.E., HOFFMANN, M.J.: *The Equilibrium Crystal Shape of Strontium Titanate and Its Relationship to the Grain Boundary Plane Distribution*, Acta Materialia, 82 32, (2015).
- [148] KITAYAMA, M., GLAESER, A.M.: *The Wulff Shape of Alumina: Iv. Ti4+-Doped Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 88 (12): 3492, (2005).
- [149] KITAYAMA, M., GLAESER, A.M.: *The Wulff Shape of Alumina: Iii, Undoped Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 85 (3): 611, (2002).
- [150] *Crc Handbook of Chemistry and Physics : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, Boca Raton, (1999),
- [151] IKEDA, J.A.S., CHIANG, Y.M.: *Space-Charge Segregation at Grain-Boundaries in Titanium-Dioxide .1. Relationship between Lattice Defect Chemistry and Space-Charge Potential*, Journal of the American Ceramic Society, 76 (10): 2437, (1993).
- [152] IKEDA, J.A.S. CHIANG, Y.M. GARRATTREED, A.J., VANDERSANDE, J.B.: *Space-Charge Segregation at Grain-Boundaries in Titanium-Dioxide .2. Model Experiments*, Journal of the American Ceramic Society, 76 (10): 2447, (1993).





# Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

---

ISSN 2192-9963

Die Bände sind unter [www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu) als PDF frei verfügbar  
oder als Druckausgabe bestellbar.

- Band 1 Prachai Norajitra  
**Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.** 2011  
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop  
**Entwicklung von Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung  
von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation.** 2011  
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett  
**New contributions to R-curves and bridging stresses –  
Applications of weight functions.** 2012  
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker  
**Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung  
auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikro-  
struktur von bleifreier Piezokeramik ( $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ ).** 2012  
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab  
**Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter  
Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.** 2012  
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff  
**Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth  
in Neutron Irradiated RAFM Steels.** 2012  
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser  
**Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und  
Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.** 2012  
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr  
**Experimental Investigations of Deformation Pathways  
in Nanowires.** 2012  
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk  
**Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.** 2012  
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk  
**Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.** 2012  
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch  
**Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstranggepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.** 2012  
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers  
**Wärmebehandlung und Recken von verbundstranggepressten Luftfahrtprofilen.** 2013  
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller  
**Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.** 2013  
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg  
**Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.** 2013  
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen  
**Modelling the plastic deformation of iron.** 2013  
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel  
**Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niedruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid.** 2013  
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber  
**Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/ EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.** 2013  
ISBN 978-3-86644-993-0
- Band 18 Melanie Senn  
**Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0004-9

- Band 19 Christian Mennerich  
**Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres  
**On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury  
**Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich  
**Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).** 2013  
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger  
**High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch  
**Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer  
**Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO<sub>3</sub>.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen  
**Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0049-0
- Band 27 Sascha Haller  
**Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Stefan Dietrich  
**Mechanisches Verhalten von GFK-PUR-Sandwichstrukturen unter quasistatischer und dynamischer Beanspruchung.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0074-2

- Band 29 Gunnar Picht  
**Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Materialien.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held  
**Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He  
**On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann  
**Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel  
**Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil  
**Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).** 2014  
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Magalie Huttin  
**Phase-field modeling of the influence of mechanical stresses on charging and discharging processes in lithium ion batteries.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0213-5
- Band 36 Christoph Hage  
**Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński  
**Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0221-0
- Band 38 Tim Feser  
**Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0224-1

- Band 39 Jörg Ettrich  
**Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha  
**Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas  
**Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer  
**Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter  
**Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous  
**Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht  
**Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.** 2014  
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46 Christopher Scherr  
**Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0296-8
- Band 47 Konstantin Frölich  
**Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48 Benedikt Haspel  
**Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0337-8

- Band 49 Marco Berghoff  
**Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode.** 2015  
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50 Michael Selzer  
**Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler  
**Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert  
**Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth  
**Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54 Markus Klinsmann  
**The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0455-9
- Band 55 Thomas Straub  
**Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56 Maren Lepple  
**Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0482-5

- Band 57 Stefan Andreas Slaby  
**Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauanteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit  
**Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang  
**Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Jens Bauer  
**Mechanische Metamaterialien – Hohe Festigkeit und niedrige Dichte durch Mikroarchitektur und Materialdesign.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0506-8
- Band 61 Fabian Lemke  
**Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO<sub>3</sub> unter Berücksichtigung der Defektchemie.** 2016  
ISBN 978-3-7315-0510-5

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)  
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Im Bereich der Funktionskeramiken haben Perowskite heute eine herausragende, technologische Stellung eingenommen. Deren breites Anwendungsgebiet erstreckt sich von Feststoffelektrolyten für Ionentransport, über Piezoelemente für Aktorik und Sensorik, bis hin zu Kondensatoren. Die speziellen Eigenschaften von Funktionskeramiken sind stark von der Ausbildung und den Eigenschaften des Gefüges abhängig. Dabei werden den Korngrenzen und deren Defektchemie große Bedeutung beigemessen.

Diese Arbeit verknüpft ein analytisches Sintermodell mit einer defektchemischen Simulation und experimentellen Untersuchungen an  $\text{SrTiO}_3$ . Anhand der Entwicklung der Mikrostruktur, ist es so möglich den Einfluss der Sinterparameter, wie Dotierung, dem Sauerstoffpartialdruck und der Raumladungszonen abzuschätzen. Durch dieses Konzept ist der Einfluss von Raumladungszonen auf die Defektkonzentration und die Diffusion im Sinterprozess des Materials darstellbar.

ISSN 2192-9963  
ISBN 978-3-7315-0510-5

