

Mikrostrukturelle Entwicklung in perowskitischen Systemen
*Eine Betrachtung des Kornwachstums unter besonderer Berücksichtigung
defektchemischer Einflüsse*

von Fabian J. Altermann

Mikrostrukturelle Entwicklung in perowskitischen Systemen

**unter besonderer Berücksichtigung
defektchemischer Einflüsse**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
Dipl.-Chem. Fabian J. Altermann
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2022
Referent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann
Korreferentin: Prof. Dr. Britta Nestler

Diese Dissertation entstand im Zeitraum vom Oktober 2015 bis Januar 2020 am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien des Karlsruher Instituts für Technologie.

*Der Fortschritt der Wissenschaft besteht darin, dass immer klügeren Kindern
immer überzeugendere Lügen erzählt werden.*

— Sir TERRY PRATCHETT

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xvii
Kurzfassung	xix
Abstract	xxi
1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Kenntnisstand	3
2.1. Die Materialklasse der Perowskite	3
2.2. Defektchemie der Perowskite	5
2.2.1. Defektchemische Grundlagen im ungestörten System	6
2.2.2. Defektchemie an Korngrenzen und <i>space-charge-layer</i>	11
2.2.3. Defektchemie in SrTiO_3	15
2.2.4. Defektchemie in BaTiO_3	18
2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten	20
2.3.1. Normales Kornwachstum	21
2.3.2. Abnormales Kornwachstum	23
2.3.3. <i>solute-drag</i> Theorie	24
2.3.4. Stagnation und weitere Einflussfaktoren	27
2.3.5. Kornwachstumsverhalten in SrTiO_3	28
2.3.6. Kornwachstumsverhalten in BaTiO_3	31

vii

Inhaltsverzeichnis

3. Synthese und Charakterisierung der Ausgangspulver	35
3.1. Pulversynthese	35
3.2. Grünkörper- und Probenherstellung	37
3.3. Dilatometrieversuche	37
3.4. Pulverdiffraktometrie	38
3.5. Laserbeugung	39
3.6. Abschreckversuche	39
3.7. Rasterelektronenmikroskopie	39
3.8. Auswertungsverfahren	41
4. Ergebnisse	43
4.1. BaTiO ₃	43
4.1.1. Pulversynthese	44
4.1.2. Verdichtung und Kornwachstum	46
4.2. SrTiO ₃	60
4.2.1. Ausgangsmaterial und -mikrostruktur	60
4.2.2. Einfluss der Stöchiometrie auf Kornwachstum und Korngrößenverteilung	63
4.2.3. Atmosphärenwechsel	67
4.3. (Ba,Sr)TiO ₃	73
4.3.1. Pulversynthese	73
4.3.2. Dilatometrie	76
4.3.3. Kornwachstum	78
4.4. Kornwachstum in BaTiO ₃ :La	84
4.4.1. Pulversynthese	86
4.4.2. Kornwachstum	88
4.5. Kornwachstum an SrTiO ₃ :Nb	97
4.5.1. Pulversynthese und Ausgangsmikrostrukturen	98
4.5.2. Kornwachstum	102
5. Diskussion	107
5.1. Beurteilung der »Aktivierungsenergie«	107

Inhaltsverzeichnis

5.2.	Entwicklung eines intrinsic-drag-Modells	108
5.3.	Vorhandene Literatur	112
5.4.	BaTiO_3	116
5.4.1.	Pulversynthese und Ausgangsmikrostrukturen . .	116
5.4.2.	Kornwachstum	118
5.5.	SrTiO_3	120
5.6.	$(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$	125
5.6.1.	Pulversynthese	125
5.6.2.	Kornwachstum	129
5.7.	$\text{BaTiO}_3:\text{La}$	132
5.8.	$\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$	135
6.	Zusammenfassung und Ausblick	139
A.	Appendix	143
A.1.	Numerische Behandlung der Defektchemie	143
A.2.	Numerische Behandlung der Defektverteilung	145
Literatur		149
Danksagung		165

Abbildungsverzeichnis

1.	Elementarzelle eines ABO_3 -Perowskits	4
2.	schematische Darstellung der Defektkonzentrationen innerhalb einer Raumladungszone an einer Korngrenze	13
3.	Brouwer-Diagramm von undotiertem SrTiO_3 bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$	16
4.	Wert des Diffusionskoeffizient $D_{\text{V}_{\text{Sr}}''}$ in SrTiO_3	18
5.	Schematische Darstellung eines <i>solute</i> -Konzentrationsprofils während der Korngrenzbewegung	26
6.	Arrhenius-Diagramm von SrTiO_3	29
7.	Arrhenius-Diagramm von BaTiO_3	32
8.	Temperaturverlauf während eines typischen Auf- und Abschreckversuchs mit Zieltemperatur $1400\text{ }^\circ\text{C}$	40
9.	REM-Aufnahmen eines nach dem beschriebenen Mischoxid-Verfahren hergestellten BaTiO_3 -Ausgangspulvers ($A/B = 0,995$)	44
10.	Rietveld-Verfeinerung anhand von Synchrotrondaten der $A/B = 1,005$ BaTiO_3 Stöchiometrie ($\lambda = 0,207\text{ }13\text{ \AA}$) . .	45
11.	Dilatometerversuche der verschiedenen BaTiO_3 -Stöchiometrien	47
12.	Übersichtsbild einer dichten Ausgangsmikrostruktur von $\text{BTO}^{1,005}$ nach Sinterung bei $1250\text{ }^\circ\text{C}$ für 10 h	48
13.	Vergleich der A/B-Stöchiometrien $\text{BTO}^{0,995}$ und $\text{BTO}^{1,000}$ nach 10 h und $1250\text{ }^\circ\text{C}$ (Sinterbedingungen wie in Abbildung 12 für $\text{BTO}^{1,005}$)	48

Abbildungsverzeichnis

14.	Weitere Sinterversuche der Stöchiometrie $\text{BTO}^{0,995}$ bei 1270 °C bzw. 1285 °C	49
15.	Arrhenius-Auftragung der Kornwachstumskonstanten der verschiedenen BaTiO_3 -Stöchiometrien getrennt nach normal und abnormal gewachsenen Kornfraktionen	50
16.	Vergleich des Fits für $\text{BTO}^{1,005v}$ für 1375 °C mit und ohne Berücksichtigung der Stagnation zwischen 0,2 h bis 0,5 h	51
17.	Mikrostruktureller Vergleich aller Stöchiometrie des Ba-TiO_3 bei 1375 °C nach 0,5 h Haltezeit	52
18.	Arrhenius-Auftragung der Kornwachstumskonstante im abnormal gewachsenen Bereich des BTO	53
19.	bimodale Mikrostrukturen von $\text{BTO}^{0,995}$ und $\text{BTO}^{1,000}$ nach 1 h bei 1300 °C	54
20.	Mikrostruktureller Vergleich der nicht vorgesinterten (links) und vorgesinterten (rechts) $A/B = 0,995$ Stöchiometrie des BaTiO_3 bei 1250 °C für verschiedene Haltezeiten	56
21.	Vergleich der zeitabhängigen Korngrößen der Zusammensetzungen mit $A/B = 1,005$ bei 1250 °C	57
22.	Vergleich der zeitabhängigen Korngrößen der Zusammensetzungen mit $A/B = 1,005$ bei 1300 °C für normale und abnormale Körner	58
23.	Mikrostruktureller Vergleich der nicht vorgesinterten (links) und vorgesinterten (rechts) 1,005 Stöchiometrie des BaTiO_3 bei 1300 °C für 5 h Haltezeit	58
24.	Mikrostruktureller Vergleich der nicht vorgesinterten (links) und vorgesinterten (rechts) 1,005 Stöchiometrie des BaTiO_3 bei 1325 °C für 0,25 h Haltezeit	59
25.	Rietveld-Verfeinerung von SrTiO_3 ($A/B = 0,996$)	61
26.	EBSD-Aufnahme einer Ausgangsmikrostruktur für Sr-TiO_3 ($A/B = 0,996$) bei 1425 °C und 1 h Auslagerung mit Histogramm und angepasster <i>log-normal</i> Verteilung	61

Abbildungsverzeichnis

27.	Experimentelle Hochtemperaturleitfähigkeit von in der vorliegenden Arbeit hergestelltem SrTiO_3 ($A/B = 0,996$) sowie die dazu mit 0 ppm und 3,5 ppm Akzeptordotierung simulierten Leitfähigkeiten	62
28.	Vergleich der A/B Stöchiometrien $\text{STO}^{1,002}$ und $\text{STO}^{1,005}$ bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$	64
29.	Mikrostrukturen der $\text{STO}^{1,002}$ und $\text{STO}^{1,005}$ Stöchiometrien bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$ nach 5 h als Übersichtsbilder	65
30.	<i>Boxplot</i> zum Vergleich der Korngrößenverteilung der A/B -Stöchiometrien $\text{STO}^{1,002}$ und $\text{STO}^{1,005}$ nach Auslagerung bei $1425\text{ }^\circ\text{C}$ und 50 h	66
31.	Zu Abbildung 30 gehörige Mikrostrukturen	67
32.	Arrhenius-Diagramm für die beiden Stöchiometrien $\text{STO}^{1,002}$ und $\text{STO}^{1,005}$ mit dem Grundsystem $\text{STO}^{0,996}$	68
33.	Kornwachstum von SrTiO_3 ($A/B = 0,996$) in oxidierender und reduzierender Atmosphäre bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$	69
34.	Atmosphärenwechselversuch für SrTiO_3 ($A/B = 0,996$) bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$	71
35.	Zu Abbildung 34 gehörige Mikrostrukturen	72
36.	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ nach (a) erster und (b) zweiter Kalzination mit Reflexlagen der einzelnen Phasen	75
37.	Temperaturabhängige P-XRD Messung des {200}-Reflexes in BST 25 von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1160\text{ }^\circ\text{C}$	76
38.	Lineare Schwindung verschiedener BST-Stöchiometrien im Dilatometerexperiment	77
39.	Zeitabhängige, mittlere Korngrößen von BST 75 im Abbruchversuch bei $1390\text{ }^\circ\text{C}$ mit korrespondierenden Mikrostrukturen	79
40.	Vergleich der Stöchiometrien bei $1425\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 h Haltezeit	80
41.	Vergrößerung eines Ausschnitts von BST 75 $1425\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h mit überwachsenen, intragranularen Poren	80

Abbildungsverzeichnis

42.	EBSD-Aufnahme (eingefärbt nach Kristallorientierung IPF-X) von BTO und BST 75	81
43.	Orientierungsbeziehungen der in Abbildung 42 gezeigten Zwillingsbereiche über die jeweiligen Zwillingskorgrenzen	82
44.	Arrhenius-Diagramm aller betrachteten BST-Stöchiometrien mit Randphasen	83
45.	Wachstumskonstanten aller BST-Stöchiometrien und der Randphasen	85
46.	Beispielhafte Rietveld-Verfeinerung von $\text{BaTiO}_3:0,2 \text{ mol-}\%$ La	87
47.	Vergleich der mittleren Korngrößen nach einer Haltezeit von 5 h für die verschiedenen $\text{BaTiO}_3:\text{La}$ -Stöchiometrien	89
48.	Vergleich der mittleren Korngrößen bei 1450 °C für die verschiedenen $\text{BaTiO}_3:\text{La}$ Stöchiometrien	90
49.	Vergleich der Stöchiometrien bei 1450 °C und 10 h Haltezeit	91
50.	Arrhenius-Diagramm von $\text{BaTiO}_3:\text{La}$	92
51.	BTO ^{1,005} bei 1325 °C nach einer Sinterdauer von 1 h	93
52.	Mikrostrukturen der bei 1350 °C gesinterten Vergleichsmikrostrukturen von BTO: 0,2 mol-%Nb [•] _{Ti}	93
53.	$\text{BaTiO}_3:1 \text{ mol-}\%$ La Probe (10 h bei 1450 °C in O ₂ aus Abbildung 49c) oder zusätzlich 1 h in O ₂ (53a) und N ₂ /H ₂ (53b)	94
54.	Hellfeld- und HAADF-Abbildung einer $\text{BaTiO}_3:1 \text{ mol-}\%$ La Probe nach Abschrecken von 1450 °C und 1 h Haltezeit	94
55.	Vergleich der Ti-L _{2,3} -Kante sowie der O-K-Kante jeweils im Korn und innerhalb der Korngrenze anhand der <i>electron loss near edge structure</i> (ELNES) an der Probe aus Abbildung 54	95

Abbildungsverzeichnis

56.	Quantifizierung eines STEM/EELS <i>Linescans</i> an der Probe aus Abbildung 54 im Bereich zweier Körner und der dazwischenliegenden Korngrenzregion (vgl. <i>Inset-TEM-Abbildung</i>)	96
57.	STEM/EDX- <i>Linescan</i> an der Probe Abbildung 54 im Bereich zweier Körner und der dazwischenliegenden Korngrenzregion (vgl. TEM-Abbildung mit <i>Linescan</i> -Verlauf)	98
58.	Rietveld-Verfeinerung von $\text{SrTiO}_3:0,5\text{Nb}$	99
59.	Ausgangsmikrostrukturen der einzelnen $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ -Stöchiometrien	100
60.	Dilatometrie Kurven der verschiedenen $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ -Stöchiometrien	101
61.	Restporosität der Proben aus Abbildung 59	101
62.	Arrhenius-Diagramm von $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ mit Literaturwerten	103
63.	Vergleich der mittleren Korngröße von $\text{SrTiO}_3:0,5\text{Nb}$ und $\text{SrTiO}_3:2,0\text{Nb}$ bei $1550\text{ }^\circ\text{C}$ mit den jeweiligen Burke-Turnbull Fits	104
64.	Mikrostrukturen von $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ bei $1550\text{ }^\circ\text{C}$, $0,1\text{ h}$ Haltezeit	105
65.	Kornwachstum für $\text{SrTiO}_3:0,5\text{Nb}$	106
66.	Brouwer-Diagramm für den Vergleich von undotiertem und 3,5 ppm Akzeptordotierung in SrTiO_3 , berechnet nach den Methoden in Anhang A für $T = 1350\text{ }^\circ\text{C}$	109
67.	Skizze eines Mobilitätsdiagramms zur Darstellung des <i>solute-drag</i> -Effekts mit modifizierten Übergangsbereichen nach Cahn ^[20]	111
68.	Vergleich des <i>space-charge</i> Potentials einer Korngrenze bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$	124
69.	Rückstreuelektronenbild einer in der vorliegenden Arbeit nicht zum Kornwachstum genutzten BST Variante mit <i>core-shell</i> -Struktur	127

Abbildungsverzeichnis

70.	verschieden BaCO ₃ Ausgangspulver für die Synthese von (Ba,Sr)TiO ₃ (unterschiedlicher Maßstab für beide Bilder!)	128
71.	Isothermer Schnitt bei Raumtemperatur im quaternären Phasendiagramm TiO ₂ -BaO-SrO-La ₂ O ₃ bei 28 % La ₂ O ₃ nach Wang et al. ^[140]	129
72.	Vergleich der Metall-Platz Leerstellen in undotiertem SrTiO ₃ und BaTiO ₃ bei 1200 °C im Vergleich zur jeweils mit 0,05 mol-% [A' _M] dotierten Variante berechnet nach der Methode im Appendix auf Seite 143	130
73.	Donoranomalie für La-dotiertes BaTiO ₃	137

Tabellenverzeichnis

1.	Verwendete Rohstoffe zur Pulverherstellung	36
2.	Hergestellte BaTiO ₃ und SrTiO ₃ Pulver in der vorliegende Arbeit	36
3.	Hergestellte (Ba,Sr)TiO ₃ Pulver in der vorliegende Arbeit	36
4.	Ergebnisse der in Abbildung 10 gezeigten Verfeinerungen	46
5.	Ergebnisse der in Abbildung 36 gezeigten Verfeinerungen	74
6.	Auslagerungerungstemperatur und -dauer für die Kornwachstumsversuche in BaTiO ₃ :La	86
7.	Auslagerungerungstemperatur und -dauer für die Kornwachstumsversuche in SrTiO ₃ :Nb	99
8.	Gitterparameter der SrTiO ₃ :Nb Stöchiometrien	100

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt den Zusammenhang zwischen der Defektchemie der Perowskite und deren Verdichtungs- und Kornwachstumsverhalten am Beispiel des technisch relevanten, pseudoternären Systems $\text{BaO}\text{-}\text{SrO}\text{-}\text{TiO}_2$. Durch gezielte Variation von Zusammensetzung und Prozessparametern kann während der Synthese der Ausgangspulver, aber auch bei der Herstellung der gesinterten Mikrostrukturen die Auswirkung dieser Variation auf die Defektchemie der Probe und deren Zusammenhang mit dem Kornwachstum beobachtet werden.

Zunächst wird anhand mehrerer Charakterisierungsmethoden (u. a. röntgenographisch und durch Messung des elektrischen Hochtemperaturwiderstands) die hohe Qualität der Pulver gezeigt. Erst dadurch wird die Beobachtung der defektchemischen Einflüsse auf die Material- bzw. Wachstumseigenschaften möglich. An verschiedenen Systemen (SrTiO_3 , $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$, BaTiO_3 , $\text{BaTiO}_3\text{:La}$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$) werden die defektchemischen Parameter geändert und die aus Sinterabbruchexperimenten resultierende Mikrostrukturen und deren Wachstumsverhalten charakterisiert. Durch verschiedene statistische Methoden kann dabei Einfluss und Folge wie Stagnation oder abnormales Kornwachstum beschrieben werden.

Durch Adaption des für Metalle hinlänglich bekannten, defektchemischen *solute-drag* Effekts und dessen Erweiterung auf intrinsische Defekte (v. a. Kationen-Leerstellen) wird ein mikroskopischer Mechanismus vorgeschlagen, der diese defektchemischen Einflüsse und deren Folgen für Material und Mikrostruktur verbindet. Dieser Mechanismus wird im Licht der vorhandenen Literatur, die dadurch erweitert inter-

Kurzfassung

pretiert werden kann, sowie anhand der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse abschließend diskutiert und zusammengefasst.

Abstract

In the present work a correlation between defect chemistry of perovskite materials and their densification along with grain growth behaviour is investigated and exemplified by the material system BaO-SrO-TiO₂ relevant on an industrial scale. By variation of stoichiometry and processing parameters during the synthesis of the starting material as well as during the fabrication of sintered microstructures an effect of said variation on the defect chemistry and moreover its influence on grain growth can be observed.

First the high quality of the starting powders is shown by means of e.g. powder X-ray diffraction and high-temperature electrical resistance measurements. Only thus it is possible to observe the true defect chemical influence on the material's properties and its grain growth characteristics. Using several different materials (SrTiO₃, SrTiO₃:Nb, BaTiO₃, BaTiO₃:La, Ba_xSr_(1-x)TiO₃) the defect-chemical parameters are varied and characterised by means microstructures and grain sizes from discontinuous sintering experiments. By application of different statistical methods the influence and consequences of size stagnation or abnormal grain growth can be described.

Adaptation of the defect chemical *solute-drag* effect adequately familiar for metallic materials and its extension to intrinsic defects (particular cation vacancies) leads to a microscopic effect that unifies defect chemistry and its macroscopic influence on material and microstructure. In the light of this proposed effect the contemporary literature can be reinterpreted and the results of the present work can be conclusively discussed and summarised.

1. Einleitung

»Beginne am Anfang« sagte der König ernst, »und fahre fort, bis du ans Ende kommst: dann höre auf.«

— LEWIS CARROLL, *Alice im Wunderland*

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Kornwachstumsprozesse in perowskitischen Funktionskeramiken. Diese Keramiken stellen eine große und immer weiterwachsende Materialklasse im Bereich der Hochleistungswerkstoffe (z. B. für Li-Ionen-Batterien, Kondensatoren, Solarzellen, PTCR-Materialien oder Ferroelektrika) dar. Das lückenlos zum Perowskit mischbare System $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ hat eine sehr bedeutende Anwendung als keramische Vielschichtkondensatoren (engl. *multi-layer ceramic capacitor* oder MLCC).^[67,78] So besitzt ein einzelnes modernes *iPhone X* ca. 1000 MLCC, ein *Tesla Model 3* etwa 10 000 MLCC.^[142] Dies unterstreicht die Bedeutung der Funktionskeramiken und speziell der Perowskite in der modernen Industrie.

Insbesondere sind die für diese Anwendung gewünschten Materialeigenschaften stark abhängig von der Mikrostruktur des Materials und damit von den Kornwachstumsvorgängen während des Sinterprozesses bei hoher Temperatur.^[56,67,80,96] Die bisherige Forschung im Bereich der Mikrostrukturentwicklung dieser Systeme zeigt starke Abweichungen vom angenommenen, idealen Wachstumsverhalten.^[13,114] Speziell im pseudoternären $\text{BaO}\text{--SrO}\text{--TiO}_2$, das sowohl als Modellsystem für die Klasse der Perowskite als auch als Anwendungsbeispiel z. B. für MLCC oder Hochfrequenzwerkstoffe dienen kann, zeigen beide Randphasen in Sinterexperimenten eine temperaturabhängige Wachstumsanomalie.

1. Einleitung

Diese konnte in Vorarbeiten näher bestimmt und nach der *mean-field*-Theorie quantifiziert werden.^[11,12,114] Die zugrundeliegende, mikroskopische Ursache dieser makroskopischen Anomalie bleibt jedoch nach wie vor ungeklärt und ist für die gezielte Kontrolle der Materialeigenschaften durch die Mikrostruktur bedeutend.

Um sich dieser Frage zu nähern, wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Variation der Prozessparameter (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck sowie Stöchiometrie und Dotierung) die Defektchemie der Systeme BaTiO₃ sowie SrTiO₃ gezielt verändert und der Einfluss auf die Mikrostrukturentwicklung gezeigt. Dabei konnte eine Abhängigkeit der Wachstumsanomalie und des Kornwachstumsverhaltens von den varierten Parametern während Sinter-Abbruch-Experimenten beobachtet werden. Die Variation dieser einzelnen Parameter zeigt auch isoliert einen Einfluss auf die Defektchemie des Systems. Daher wird diese und die damit verbundenen Effekte auf die Korngrenzen des Systems als Ursache der Kornwachstumsanomalien vorgeschlagen. Diese Beobachtungen stehen auch im Einklang mit in Kooperation durchgeführten Phasenfeldsimulationen.^[117]

Die Abhängigkeit der Anomalien und des Wachstumsverhaltens lassen sich im Rahmen der *space-charge*-Theorie als *intrinsic-drag*-Effekt der vorhandenen Defekte (v. a. Kationenleerstellen) an den Korngrenzen des Materials interpretieren. Damit wird die *solute-drag*-Theorie für Reinsysteme erweitert. Es wird so ermöglicht bei bekannten, defekt-chemischen Parametern eine Vorhersage des Wachstumsverhaltens der Perowskite zu treffen.

2. Grundlagen und Kenntnisstand

Manche Fragen sollten nicht gestellt werden. Doch sie waren praktisch unausweichlich. »Wie funktioniert es?«

— Sir TERRY PRATCHETT, *Die Gelehrten der Scheibenwelt*

In diesem Kapitel sollen die notwendigen Grundlagen zum Verständnis des Kornwachstums im Allgemeinen und in perowskitischen Materialien im Besonderen erläutert werden. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Defektchemie im Materialsystem BaO–SrO–TiO₂, an dem in der vorliegenden Arbeit die Verknüpfung zwischen phänomenologischem Kornwachstum und der Defektchemie gezeigt werden soll.

2.1. Die Materialklasse der Perowskite

Die Materialklasse der Perowskite stellt in der Unterkategorie *Funktionskeramiken* die wahrscheinlich größte Gruppe dar. Der Einsatzbereich ihrer Vertreter mit (+II/+IV) Perowskitstruktur erstreckt sich über Piezokeramiken wie z. B. Pb(Zr,Ti)O₃, Dielektrika wie BaTiO₃ oder (Ba,Sr)TiO₃ bis hin zu (Li,La)TiO₃ als Festkörperelektrolyt oder der Defektperowskit YBa₂Cu₃O_{7-x} als Supraleiter.¹

Eine mögliche Aufstellung der kubischen Einheitszelle einer Perowskitstruktur mit der Formel ABO₃ zeigt Abbildung 1. Einzig die Modellkeramik SrTiO₃ kristallisiert bei Raumtemperatur in dieser kubischen

1 Die (+III/+III)-Perowskite wie z. B. LaAlO₃ sind in großtechnischen Anwendungen weniger gebräuchlich, wissenschaftlich jedoch nicht weniger interessant, aber nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

2. Grundlagen und Kenntnisstand

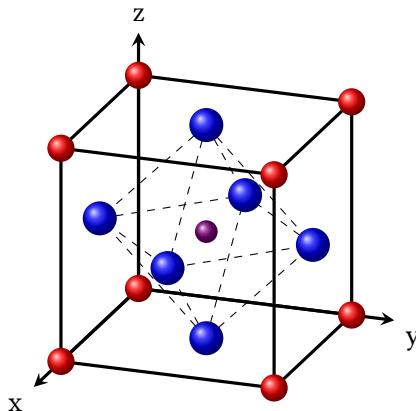


Abbildung 1.: Elementarzelle eines ABO_3 -Perowskites (eingefärbtes A-, B- und O-Partialgitter) mit angedeuteter oktaedrischer Koordination des zentralen B-Atoms

4

Struktur.² Der homologe Erdalkaliperowskit BaTiO_3 zeigt bei Raumtemperatur eine geringe, tetragonale Verzerrung entlang der kristallografischen z-Achse, die aus der Verschiebung des zentralen Ti-Atoms und der koordinierenden Sauerstoffatome des Oktaeders resultiert.^[1] Mit der Auslenkung des Zentralatoms aus der Mittellage ist eine Polarisation entlang der z-Achse verbunden. Aus dieser resultiert letztendlich das ferroelektrische Verhalten bzw. die Domänenbildung der Mikrostruktur des BaTiO_3 .

Goldschmidt fand 1926 ein Stabilitätskriterium für die Perowskitstruktur anhand der Größenverhältnisse der beteiligten Ionen.^[54] Die tetragonale Verzerrung und die Stabilität der Struktur kann durch Einsetzen der Ionenradien r_A , r_B und r_O in den Goldschmidt'schen To-

2 Selbst das namensgebende Mineral *Perowskit* (CaTiO_3) zeigt eine orthorhomatische Verzerrung der Elementarzelle, einen Hochtemperaturphasenübergang in eine tetragonale Struktur und erst bei ca. 1630 K ein kubisches Gitter.^[4]

2.2. Defektchemie der Perowskite

Ieranzfaktor t nach Gleichung (1) abgeschätzt werden.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (1)$$

SrTiO₃ zeigt mit $t = 1,00$ die unverzerrte (kubische) Perowskitstruktur. Der Stabilitätsbereich für diese liegt bei $0,89 \leq t \leq 1,02$. Für $t < 0,89$ wird eine Ilmenit- oder Korundstruktur,^[58] für $t > 1,02$ bevorzugt Calcit- oder Aragonitstruktur ausgebildet.^[130]

2.2. Defektchemie der Perowskite

Im Weiteren sollen die bekannten, defektchemischen Grundlagen der Perowskite bei hohen Temperaturen und der Einfluss von Dotierung und Stöchiometrie dargelegt werden. Dazu wird in der vorliegenden Arbeit die Kroger-Vink-Notation verwendet.^[81] Abweichend von dem häufig gebrauchten Symbol für eine z. B. einfach geladene Leerstelle auf dem Platz eines X-Atoms V_X', kommt in der vorliegende Arbeit das Symbol v_X' zum Einsatz, um diese Leerstelle von einem substituierenden Vanadiumatom zu unterscheiden. Dieser Abschnitt kann naturgemäss nur eine kurze Zusammenfassung der perowskitischen Defektchemie bieten. Für die tiefergehende Beschäftigung mit den allgemeinen Grundlagen der Defektchemie sei daher auf die Literatur verwiesen.^[39,102,125,128]

Für jede Defektreaktion des Typs



gilt das (temperaturabhängige) Gleichgewicht in der Form von Gleichung (2)

$$K(T) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_R G^*}{k_B \cdot T}\right) \quad (2)$$

2. Grundlagen und Kenntnisstand

bzw.

$$K(T) = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad (3)$$

mit	$K(T)$:	Gleichgewichtskonstante
	K_0	:	präexponentieller Gleichgewichtsfaktor
	$\Delta_R G^*$:	Gibbs Energie ($= \Delta_R H^* - T \cdot \Delta_R S^*$) (eV)
	k_B	:	Boltzmann-Konstante (eVK ⁻¹)
	$[X]$:	Konzentration der Defektspezies X (cm ⁻³)

Vernachlässigt man für die Gibbs-Energie $\Delta_R G^*$ die Entropieänderung $\Delta_R S^*$, die als klein gegenüber dem Enthalpieanteil $\Delta_R H^*$ angenommen werden kann, so gibt die Enthalpie $\Delta_R H^*$ eine Bildungstendenz an: Je kleiner die Bildungsenthalpie, desto mehr Defekte werden bei gegebener Temperatur gebildet. Ist die Defektbildungsenthalpie hingegen sehr groß, kann die entsprechende Defektkonzentration im Gleichgewicht vernachlässigt werden.^[90] Die thermodynamische Größe $K(T)$ steht durch Gleichung (3) auch im Zusammenhang mit der defektchemischen Konfiguration bzw. den Konzentrationen der einzelnen Defektspezies aus Reaktion (R 1) $[X]$. So lässt sich aus Gleichung (3) über die thermodynamischen Konstanten die temperaturabhängige Gleichgewichtskonzentration jeder Defektspezies ausdrücken bzw. zurückrechnen (vgl. Anhang A).

2.2.1. Defektchemische Grundlagen im ungestörten System

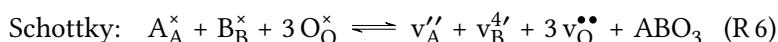
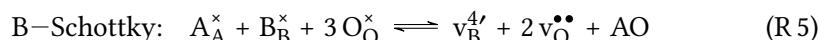
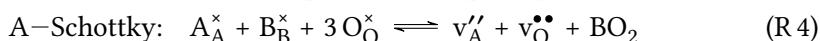
Reale Festkörper unterscheiden sich von idealen Systemen durch das Vorhandensein von Fehlern oder Defekten im Gitter.³ Hier wird unterschieden zwischen nulldimensionalen (Punktdefekte), eindimensionalen

³ Einzig die Leerstellen stellen einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand dar; bei $T > 0$ K existiert auch im idealen Kristall eine gewisse Leerstellenpopulation.

2.2. Defektchemie der Perowskite

(Versetzungen), zweidimensionalen (Korngrenzen) bis hin zu dreidimensionalen (Lunker, Poren) Defekten, die in realen Systemen auftreten können.^[24] Diese Defekte sind nicht in allen Fällen unerwünscht, zeichnen sie sich doch verantwortlich für viele Eigenschaften der Funktionskeramiken. Dazu gehören z. B. die elektronische und ionische Leitfähigkeit, Polarisations- und Schaltverhalten der Ferroelektrika oder die Supraleitfähigkeit.^[2,94,135,139]

Die Erzeugung dieser Fehlstellen unterliegt wie zu Beginn von Abschnitt 2.2 gezeigt den Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen bzw. der chemischen Thermodynamik.^[128] Für das (theoretische) System $A^{+II}B^{+IV}O_3$ sind viele verschiedene Defektreaktionen materialeigener (*intrinsicher*) sowie materialfremder bzw. eingebrachter (*extrinsischer*) Natur denkbar. Die wichtigsten intrinsischen Reaktionen sind im Folgenden in Kröger-Vink-Notation aufgelistet:

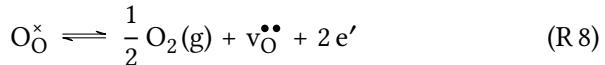


Die mit der Besetzung von Zwischengitterplätzen einhergehenden Reaktionen (R 2) und (R 3) sind aufgrund der hohen Raumerfüllung des perowskitischen Gitters und der damit verbundenen sehr geringen Größe der Zwischengitterplätze nahezu auszuschließen und werden im Weiteren nicht betrachtet.^[39] Eine große Rolle hingegen spielen die intrinsischen (partiellen) Schottky-Reaktionen (R 4) bis (R 6) für das Auftreten von Kationen- und Sauerstoffleerstellen v_A'' , $v_B^{4'}$ und $v_O^{\bullet\bullet}$. Reaktion (R 7) entspricht der Bildung eines Exzitonenpaares im Valenz- und Leitungsband, deren Indices im Weiteren nicht mehr geschrieben

2. Grundlagen und Kenntnisstand

werden.

Auch extrinsisch (etwa durch Prozessparameter wie Temperatur oder Gasatmosphäre) kann die Defektchemie der Perowskite verändert werden. Die wichtigste Möglichkeit hierbei stellt das dynamische Gleichgewicht des Sauerstoffpartialgitters mit der umgebenden Atmosphäre bzw. dem Sauerstoff der Umgebung dar, das in Reaktion (R 8) angegeben ist.



Formuliert man hieraus gem. Gleichung (3) eine Gleichgewichtskonstante K_{Red} , ergibt sich für diese:

$$K_{\text{Red}} = n^2 \cdot [\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

und damit

$$[\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{\text{Red}}}{n^2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \quad (5)$$

mit K_{Red} : Gleichgewichtskonstante $(\text{cm}^3 \sqrt{\text{bar}})$
 n : Konzentration der Elektronen e' (cm^{-3})
 p_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck der Probenumgebung (bar)

Somit folgt aus Gleichung (5) eine Abhängigkeit der Sauerstoffleerstellenkonzentration $[\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} in der Probenumgebung. Analog der Gleichgewichtskonstante K_{Red} kann auch für Reaktionen (R 4) bis (R 7) verfahren werden.

$$K_i = n \cdot p \quad (6)$$

sowie

$$K_{S,A} = [\text{v}_A''] \cdot [\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \quad (7)$$

$$K_{S,B} = [\text{v}_B^{4'}] \cdot [\text{v}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^2 \quad (8)$$

2.2. Defektchemie der Perowskite

und damit

$$K_S = K_{S,A} \cdot K_{S,B} = [v'_A] \cdot [v'_B] \cdot [v_O^{\bullet\bullet}]^3 \quad (9)$$

Als weite, defektchemische Gleichung kommt im Bulk des Materials die Elektroneutralitätsbedingung nach Gleichung (11) hinzu, da ein Festkörper auf makroskopischer Ebene ungeladen erscheinen muss. Die Summe der Konzentrationen der negativ geladenen Defekte $X_i^{a\bullet}$ und der positiv geladenen Defekte $X_j^{z\prime}$ müssen daher gleich sein.

$$\sum a_i \cdot [X_i^{a\bullet}] = \sum z_j \cdot [X_j^{z\prime}] \quad (10)$$

Damit gilt für die Defektchemie des generischen Perowskits

$$n + 2 \cdot [v'_A] + 4 \cdot [v'_B] + [A'] = p + 2 \cdot [v_O^{\bullet\bullet}] + [D^\bullet] \quad (11)$$

mit den Akzeptor- bzw. Donorkonzentrationen $[A']$ bzw. $[D^\bullet]$.

Gleichung (11) berücksichtigt dabei jede einzelne Defektspezies ausschließlich in ihrer höchsten Oxidationsstufe. Diese Annahme ist unter Sinterbedingungen bei $T > 1200$ °C realistisch, jedoch muss bei intermedien Temperaturen ein Gleichgewicht mit anderen Oxidationsstufen (v'_A , $v_O^{\bullet\bullet}$ und ggf. nach Reaktion (R 16) ein *valence-change* der Akzeptordotierung) in Betracht gezogen werden.^[125] Redox-Gleichgewichte der Ionen in den beiden später betrachteten Grundsystemen SrTiO_3 und BaTiO_3 beziehen sich ausschließlich auf Ti^{4+} :



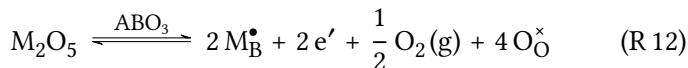
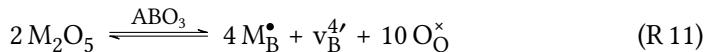
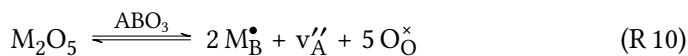
Sowohl $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ als auch O^{2-} sind redox-inaktiv, während Ti^{4+} unter entsprechenden Bedingungen zu Ti^{3+} reduziert werden kann.^[125]

Sind alle temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten der beteiligten defektchemischen Gleichungen bekannt, können im relevanten Temperaturregime des Sinters bzw. Kornwachstums alle Defektkonzentrationen berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür

2. Grundlagen und Kenntnisstand

ein von Hagenbeck et al. entwickelter und in Vorarbeiten von Lemke modifizierter Algorithmus weiter angepasst und für die Berechnungen eingesetzt.^[62,88] Darüber hinaus wurde der Algorithmus erweitert, um auch die Bulkdefektchemie von BaTiO₃ korrekt beschreiben und berechnen zu können. Das mathematische Vorgehen hierbei ist in Anhang A dargestellt, Beispiele für die daraus resultierenden Ergebnisse sind in den Grundlagen in Abbildung 3 sowie der Diskussion in Abbildung 72 zu sehen.

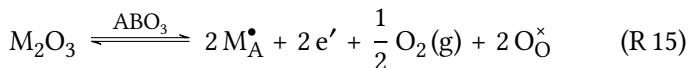
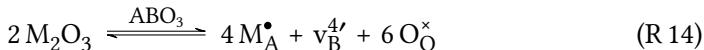
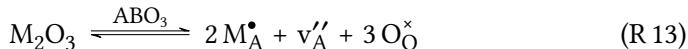
Große industrielle Bedeutung hat eine weitere extrinsische Methode der Defektkontrolle, das sog. *Dotieren*. Dabei werden Fremdatome meist schon während der Perowskitsynthese in das Gitter eingebracht. Die Substituenten mit gleicher (*isovalent*) oder unterschiedlicher (*allovalent*) Wertigkeit werden dabei auf die regulären Gitterplätze der Kationen eingebaut. Wie auch bei den intrinsischen Defekten spielen Zwischen-gitterplätze bzw. Einlagerungsdotierungen für alle Metallionen keine Rolle, sondern es werden ausschließlich Substitutionsmischkristalle gebildet.^[125,128] Dotiert man einen ABO₃-Perowskit mit einem aliovalenten M⁵⁺-Kation auf dem B⁴⁺-Platz, hat dies Einfluss auf die defektko-chemische (und die elektronische) Struktur des Werkstoffs. Dabei sind unterschiedliche Möglichkeiten denkbar, die positive Defektladung des sog. *Donors* auszugleichen. Reaktion (R 10) zeigt den Ausgleich über Leerstellen im A-Teilgitter, Reaktion (R 11) über das B-Teilgitter und Reaktion (R 12) über freie Elektronen.



Analoge Reaktionen sind auch für den Einbau eines aliovalenten M³⁺-Kations auf dem A-Platz des Perowskiten in Reaktionen (R 13) bis (R 15)

2.2. Defektchemie der Perowskite

dargestellt.



Eine Substitution erfolgt immer für ein im Ionenradius passendes Atom des Wirtsgitters; so substituiert ein Sb⁵⁺-Kation ($r_{\text{Sb}^{5+}} = 0,61 \text{ \AA}$) das fast gleichgroße Ti⁴⁺ ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$) auf dem B-Platz eines SrTiO₃ Perowskites. Das La³⁺-Kation ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,36 \text{ \AA}$) ersetzt jedoch das größere Ba²⁺ ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$) auf dem A-Platz im BaTiO₃.⁴ Liegt der Ionenradius des substituierendem Kations zwischen A- und B-Platz, kann es zu einer Substitution auf beiden Gitterplätzen kommen.^[125]

Für Akzeptordotierung gelten zu Reaktionen (R 10) bis (R 15) analoge Defektreaktionen. Diese sind für sehr viele substituierende Metallionen bekannt und in der Literatur gut beschrieben.^[125] Zusätzlich muss bei einer Akzeptordotierung A eine Valenzänderung in Betracht gezogen werden.



Diese bindet z. B. nach Reaktion (R 16) Löcher und verändert so zusätzlich die Defektchemie und -konzentrationen zumindest bei tiefen und intermediären Temperaturen.^[125]

11

2.2.2. Defektchemie an Korngrenzen und *space-charge-layer*

Die im Abschnitt 2.2.1 beschriebene Punktdefektchemie ist nur gültig für den unendlich ausgedehnten Festkörper ohne zweidimensionale Fehler,

⁴ Alle Ionenradien sind, soweit nicht anderweitig gekennzeichnet, der Arbeit von Shannon entnommen.^[123]

2. Grundlagen und Kenntnisstand

insbesondere ohne Korngrenzen. Durch Interaktion der oben beschriebenen Punktdefekte mit den mehrdimensionalen Defekten kommt es in Perowskiten, verglichen mit dem Bulkmaterial, zu einer Abweichung der Punktdefektkonzentration in der Umgebung dieser mehrdimensionale Defekte.^[38] Dies kann entweder zur Segregation oder Verarmung der relativ zum Gitter geladenen Punktdefekte führen. Durch diese Diffusionsprozesse kommt zu einer makroskopischen Potentialdifferenz, der sog. Raumladungszone (engl. *space-charge* oder *space-charge-layer*), zwischen Korngrenze und Bulkmaterial.^[31]

Die zu Beginn der Neunzigerjahre des 20. Jahrhunderts von Frenkel theoretisch aufgebrachte^[52] und von Kliewer und Koehler aufgegriffene^[79] Theorie wurde für perowskitische Systeme mittels Segregationsmessungen experimentell untersucht und erweitert.^[31,32,40–43] Die Entstehung und Konsequenz dieser Raumladungszonen an Korngrenzen soll im Folgenden kurz betrachtet werden: Unterschiede in der freien Gibbs-Energie bzw. Bildungsenthalpie im Volumen g_0,Bulk und in der Korngrenze g_0,GB führen zu einer Umverteilung der Punktdefekte im Hinblick auf das ungestörte System.^[37] Diese Unterschiede können z. B. aus strukturellen und energetischen Änderungen zwischen Korngrenze und Volumenmaterial folgen.^[38] Nulldimensionale Defekte bewegen sich in den Bereich, in dem ihre Gibbs-Energie am geringsten ist.^[37] Sind diese Punktdefekte relativ zu ihrem Gitterplatz geladen, wird die lokale Ladungsneutralität nach Gleichung (11) in diesem Bereich aufgehoben und durch Ladungstrennung entsteht ein elektrisches Feld.^[38] Die Korngrenze selbst und der umgebende Bereich (*space-charge*) erhalten so entgegengesetzte Ladungen, wobei die jeweils entgegengesetzt geladenen Defekte in den entsprechenden Regionen angereichert werden, die gleich geladenen jedoch verarmen.^[31] Eine schematische Darstellung der Segregation und Verarmung der relevanten Ladungsträger im perowskitischen System und dem entstehenden *space-charge-layer* δ ist in Abbildung 2 gezeigt. Die Umverteilung der extrinsischen

2.2. Defektchemie der Perowskite

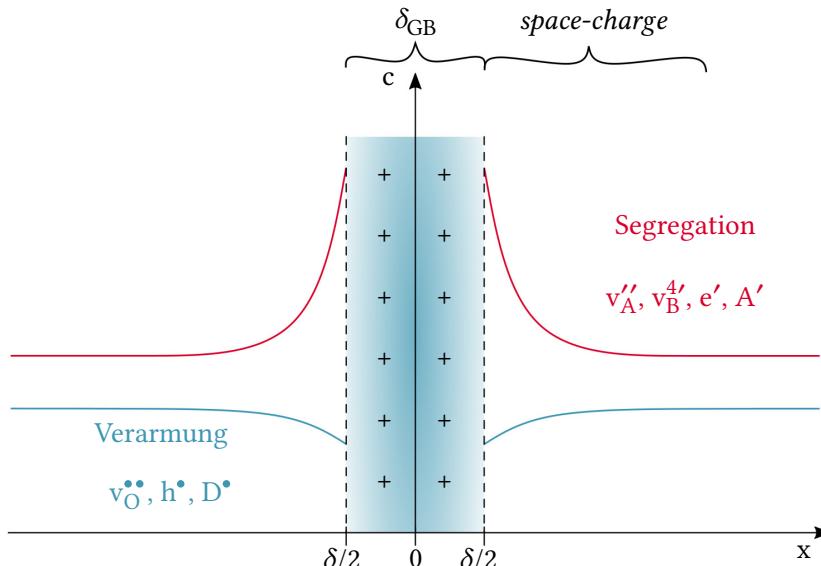


Abbildung 2.: schematische Darstellung der Defektkonzentrationen innerhalb einer Raumladungszone mit Breite δ bei $x = 0$ an einer Korngrenze nach Chiang und Takagi^[31]

13

Ladungsträger (wie z. B. der zugegebenen Dotierung) folgt aus der Wirkung des elektrischen Potentials aus der Segregation der Leerstellen. Diese Umverteilungs- bzw. Segregationsvorgänge finden so lange statt, bis das elektrochemische Potential aller (geladenen) Defektspezies im Festkörper gleich ist.^[37]

Den mathematischen Zusammenhang zwischen Korngrenzpotential $\Phi(x)$ und der räumlichen Ladungsträgerdichte $\rho(x)$ stellt die eindimensionale Poisson-Gleichung (12) her.

$$\frac{\partial^2 \Phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (12)$$

2. Grundlagen und Kenntnisstand

Daraus lässt sich mathematisch die Abhängigkeit des Konzentrationsprofils vom Potential der Korngrenze und der Bulk-Konzentration der Spezies formulieren (Poisson-Boltzmann-Gleichung).

$$c_i(x) = c_{\text{Bulk}} \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot e_0 \cdot \Phi(x)}{k_B \cdot T}\right) \quad (13)$$

bzw.

$$\Phi(x) = -\ln\left(\frac{c_i(x)}{c_{\text{Bulk}}}\right) \cdot \frac{k_B \cdot T}{z_i \cdot e_0} \quad (14)$$

mit	$c_i(x)$: ortsabhängige Konzentration der Spezies i	(cm $^{-3}$)
	c_{Bulk}	: Konzentration der Spezies im <i>Bulk</i>	(cm $^{-3}$)
	z_i	: Ladung der Defektspezies	(-)
	e_0	: Elementarladung des Elektrons	(C)
	$\Phi(x)$: ortsabhängiger Potentialverlauf	(V)
	k_B	: Boltzmann Konstante	(eV K $^{-1}$)
	T	: Temperatur	(K)

14

Je größer das absolute Potential Φ ist, desto höher sind die Konzentrationsunterschiede zwischen Korngrenze und *Bulk*. Zusätzlich skalieren Defektkonzentration und Konzentrationsverlauf in der Raumladungszone direkt mit der Konzentration der Defektspezies im *Bulk* sowie mit der Ladung des Defekts.

Der experimentelle Nachweis einer Raumladungszone für Perowskite gelang Chiang und Takagi bzw. Desu und Payne im selben Jahr.^[31,32,40-43] Hier konnte jeweils durch Segregationsmessungen negativ geladener Punktdefekte auf die Existenz einer Raumladungszone sowie einer positiv geladenen Korngrenze geschlossen werden. Vollman und Waser bestimmten die Breite des *space-charge-layer* mittels Impedanzspektroskopie an akzeptordotiertem SrTiO₃ und BaTiO₃, die durch Segregationsmessungen von Wilcox et al. an donor- und akzeptordotiertem SrTiO₃

2.2. Defektchemie der Perowskite

verifiziert werden konnten.^[138,141] Gunkel et al. betrachten den interessanten und durchaus relevanten Fall von immobilen Defekten im *space-charge* und deren Auswirkungen auf Bildung der Raumladungszone und Kompensationsmechanismus im Strontiumtitanat.^[60]

Neuere Studien zeigen darüber hinaus eine Abhängigkeit des Potentials bzw. der Defektkonzentrationen von der kristallographischen (Mis-) Orientierung der beteiligten Korngrenzen.^[136] Lund et al. zeigen eine thermodynamisch konsistente Herleitung der Raumladungszonen im Kontext der freien Energie und die Auswirkung der Raumladungszonen auf Simulationen der Mikrostruktur unter Variation der Prozessparameter wie Temperatur, Dotierung oder andere Stimuli.^[93]

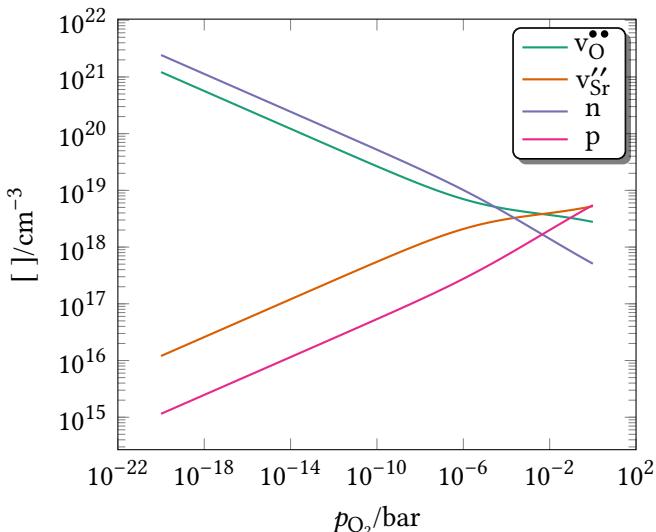
2.2.3. Defektchemie in SrTiO₃

SrTiO₃ hat zwar technologisch eine weitaus geringere Bedeutung als BaTiO₃, ist aber als kubischer Perowskit bei Raumtemperatur ein gut geeignetes Modellsystem für die Defektchemie dieser Materialklasse. Da fast alle technologischen Anwendungsmöglichkeiten der Perowskite auf ihren elektrischen Eigenschaften beruhen und daher eng mit der Defektchemie verknüpft sind, ist diese schon vergleichsweise lange Forschungsgegenstand und sowohl theoretisch als auch experimentell gut untersucht.^[3,9,15,100,125]

Aufbauend auf der allgemeinen Defektchemie der Perowskite in Abschnitt 2.2 zeigt das System SrO–TiO₂ einige Besonderheiten. Kennzeichnend für SrTiO₃ ist das Auftreten von Stapelfehlern als sog. *Ruddlesden-Popper-Phasen* (RP-Phasen).^[122] Diese können als eingeschobene SrO-Ebenen SrO_{RP} zwischen den Perowskitelementarzellen beschrieben werden.^[53] Das Auftreten dieser RP-Phasen erlaubt es, überschüssiges SrO energetisch günstig unterzubringen und begünstigt so die Schottky-ähnliche Defektreaktion (R 4) in Form von Reaktion (R 17).^[3]



2. Grundlagen und Kenntnisstand



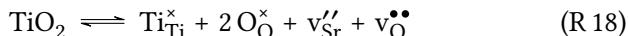
16

Abbildung 3.: Brouwer-Diagramm von undotiertem SrTiO_3 bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ berechnet nach den Daten von Moos und Härdtl^[100]

Da für SrTiO_3 alle in Abschnitt 2.2.1 gezeigten Defektbildungskonstanten bekannt sind, kann nach den in Anhang A.1 dargestellten Methoden ein sog. Brouwer-Diagramm berechnet werden. Hierbei werden alle relevanten Defektkonzentrationen über den Sauerstoffpartialdruck für eine bestimmte Temperatur aufgetragen. Ein beispielhaft nach diesem Verfahren berechnetes Brouwer-Diagramm für SrTiO_3 im Bereich von $1 \cdot 10^{-20}\text{ mbar}$ bis 1000 mbar bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 3 zu sehen. Neuere Simulationen bestätigen v''_{Sr} aufgrund der geringeren Bildungsenthalpie ΔH^* als Defektspezies in SrTiO_3 , bei Sr-reichen Zusammensetzungen allerdings kann auch ein signifikanter Anteil an $v_{\text{Ti}}^{4'}$ gebildet werden.^[10] Der Einbau von (überschüssigem) TiO_2 konnte von Chan et al. bzw. Liu et al. theoretisch durch DFT-Rechnungen und durch

2.2. Defektchemie der Perowskite

Leitfähigkeitsmessungen an Nb dotiertem SrTiO₃ gezeigt werden.^[26,91]



Dabei werden gem. Reaktion (R 18) v''_{Sr} Leerstellen als kationische Defektspezies gebildet. Für undotiertes SrTiO₃ konnte anhand von DFT-Rechnungen von Baker et al. und theoretischen Überlegungen von Shomrat et al. gezeigt werden, dass das Sr/Ti-Verhältnis einen deutlichen Einfluss auf die Bildung und Konzentration von Leerstellen hat.^[9,126]

Für donordotiertes SrTiO₃ konnten Moos et al. die Bildung von v^{4'}_{Ti} bei hohen Donordotierungen [D[•]] zeigen.^[99] Wang et al. fanden im System Sr_{1-x}Ba_xTiO₃:La einphasiges Material für den Ausgleich durch v'_A nach Reaktion (R 13) für SrTiO₃:La, sowie durch v'_B nach Reaktion (R 14) für BaTiO₃:La. Für 0 < x < 1 können beide Mechanismen nebeneinander auftreten, wohingegen an den Randphasen für x = 0 bzw. x = 1 nur für v''_A bzw. v''_B einphasige Materialien erhalten werden können.^[140]

Bowes et al. zeigen den Einfluss von Verunreinigungen auf die Hochtemperaturleitfähigkeit von SrTiO₃.^[15] Dadurch kann eine Verknüpfung der Defektchemie mit dem Kornwachstums- und Sinterverhalten über den Diffusionskoeffizient und die temperaturabhängige Konzentration der Leerstellen v''_{Sr} hergestellt werden.^[88] Für diese Verknüpfung ist der Leerstellendiffusionskoeffizient für D_{v''_{Sr}} beispielhaft in Abbildung 4 dargestellt. Er zeigt eine Änderung über mehrere Größenordnungen in dem für Kornwachstum relevanten Temperaturbereich.⁵ Mit der Abschätzung

$$\tau = \frac{\langle x \rangle^2}{2 \cdot D_{v''_{\text{Sr}}}}$$

folgt daraus für die Bewegung einer Strontiumleerstelle um x = 1 µm eine charakteristische Zeit τ von ca. 5,7 d bei 1200 °C, 23,8 min bei 1400 °C

⁵ Soweit nichts anderes angegeben, werden innerhalb der vorliegenden Arbeit die Werte von Meyer et al. für die Diffusionskoeffizienten zugrunde gelegt.^[97]

2. Grundlagen und Kenntnisstand

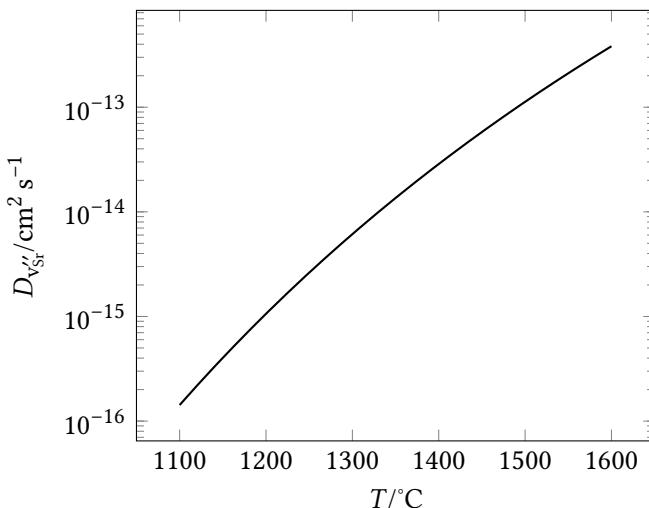


Abbildung 4.: Wert des Diffusionskoeffizienten $D_{v''_{\text{Sr}}}$ in SrTiO_3 nach Meyer et al.^[97]

18

und 142 s bei 1600 $^{\circ}\text{C}$. Die Beweglichkeit dieser Leerstellen ist also auch im Hochtemperaturbereich noch stark temperaturabhängig sowie im Vergleich zur Korngrenzbewegung extrem langsam. Weitergehende Erläuterungen zum Kornwachstum speziell in perowskitischen Systemen finden sich in Abschnitt 2.3.

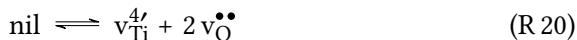
2.2.4. Defektchemie in BaTiO_3

Die Defektchemie des BaTiO_3 basiert wie die des SrTiO_3 auf den Grundlagen für die allg. Perowskitstruktur in Abschnitt 2.2.1. Daher sollen hier nur kurz die Unterschiede zum vorhergehend vorgestellten SrTiO_3 und die Besonderheiten des BaTiO_3 beschrieben werden; im Weiteren wird auf einschlägige Literatur verwiesen.^[9,27,90,102,125]

Im Gegensatz zum SrTiO_3 sind im BaTiO_3 keine *RP*-Phasen bekannt.

2.2. Defektchemie der Perowskite

Somit ist als dominierende Defektreaktion die volle Schottky-Reaktion gem. Reaktion (R 6) bzw. die partielle Schottky-Reaktion gem. Reaktion (R 5) in den Formen



zu erwarten.^[90,125] Aktuelle Ergebnisse zeigen eher die Tendenz zur Bildung von $v'^{4'}_{\text{Ti}}$.^[125]

Der defektchemische Einbau von überschüssigem TiO_2 folgt analogen Überlegungen wie im SrTiO_3 und kann äquivalent formuliert werden.^[49]



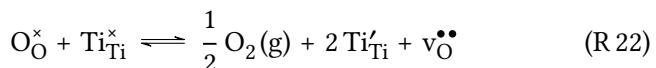
Preis und Sitte geben für die Diffusion der Ti-Leerstellen bei 1250 °C einen Wert von $5,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ mit $\Delta H^* = (3,9 \pm 0,7) \text{ eV}$ an, Yoo und Lee mit $1,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 1200 °C.^[106,144] Daher sind Titanleerstellen $v'^{4'}_{\text{Ti}}$ bei allen Temperaturen von experimentellem Interesse ebenso unbeweglich wie die v''_{Sr} -Leerstellen im SrTiO_3 , im Vergleich zu den mobileren Defekten wie $v^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ oder e' .^[90] Die Sauerstoffleerstellen sind bei hohen Temperaturen mit $D_{v^{\bullet\bullet}_{\text{O}}}(1200 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sehr beweglich, genauso wie Defektelektronen e' , sodass diese Spezies für einen Ladungsausgleich schneller diffundieren können.^[144] Für die Aktivierungsenergie für Ba-Diffusion im BaTiO_3 wurde von Lewis und Catlow die Werte $\Delta H^* = 3,54 \text{ eV}$ berechnet bzw. experimentell von Eror und Smyth $\Delta H^* = 2,76 \text{ eV}$ bestimmt.^[49,90]

Für verschiedene Dotierungsmöglichkeiten zeigen Buscaglia et al. den Einfluss der Dotierung und des Kompensationsmechanismus auf die Elementarzelle.^[19] Allgemein gelten für BaTiO_3 die in Abschnitt 2.2.1 dargestellten Gleichungen. Experimentell wurden verschiedene Dornorkonzentrationen und auch der Einfluss der Sinteratmosphäre (vgl. Reaktion (R 8)), sowie deren Einfluss auf die Strukturen der Korngrenzen untersucht. So zeigen An und Kang den Einfluss der Atmosphäre

2. Grundlagen und Kenntnisstand

bei $\text{Nd}^{\bullet}_{\text{Ba}}$ dotiertem BaTiO_3 : Dabei lässt sich bei gleichbleibender Atmosphäre eine Abhängigkeit der Korngrenzstruktur von facettiert (atomar geordnet) für niedrige zu rauh (atomar ungeordnet) für höhere Neodymkonzentrationen beobachten.^[5] Für reduziernd gesinterte Proben werden dabei ebenfalls fast ausschließlich rauhe Korngrenzbereiche gefunden. Durch die Verknüpfung von Donor- und Defektkonzentration mit der Korngrenzbeschaffenheit wird hier der Einfluss der Defektkemie auf die Korngrenzbewegung sehr deutlich, da der Aufbau der Korngrenzen ihre Bewegung maßgeblich beeinflusst.^[105]

Für donordotiertes $\text{BaTiO}_3:\text{La}$ erwarten Freeman et al. jedoch nach Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) keine elektronische Kompensation gem. Reaktion (R 15), sondern einen Ausgleich über $\text{v}_{\text{Ti}}^{4'}$ nach Reaktion (R 14).^[51] Die entstehende Leitfähigkeit wird demnach durch den Verlust von Sauerstoff und der Bildung von Ti'_{Ti} gewonnen.



Für die amphotere Dotierung Y^{3+} zeigen Jeong et al. den Einfluss der Stöchiometrie bzw. Synthese auf Einbau und Ausgleichsmechanismen und diskutieren den Einfluss des Ytriums auf das Kornwachstum (vgl. Abschnitt 2.3).^[72]

2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten

Sintern und Kornwachstum als finales Stadium im Sinterprozess sind thermisch aktivierte Vorgänge, die im Material zur Verdichtung einerseits und Vergrößerung andererseits führen. Kornwachstum generell beschreibt das Bestreben einer gegebenen Mikrostruktur, die Grenzflächenenergie γ zu minimieren. Dieser diffusionsgesteuerte Effekt hat nur bei hohen Temperaturen in polykristallinen Materialien eine Auswirkung. Durch Diffusion steigt die mittlere Korngröße des Materials an,

2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten

die Grenzflächendichte in der Mikrostruktur und damit die Grenzflächenenergie werden geringer. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit genutzten theoretischen Modelle des Kornwachstums in polykristallinen Keramiken gegeben werden. Für ein tieferes Verständnis der Kornwachstumsmodelle muss auf die Literatur verwiesen werden.^[107]

2.3.1. Normales Kornwachstum

Die Stabilität einer Mikrostruktur hängt vom Verhältnis der Größe, Orientierung und Mobilität eines betrachteten Korns relativ zu den mittleren Eigenschaften der Mikrostruktur ab (*mean-field-Theorie*).^[68]

Die grundlegende Gleichung nach Hillert für die relative Größenänderung dG eines Korns mit Durchmesser G in einer dreidimensionalen Matrix aus Körnern der mittleren Korngröße \bar{G} mit äquivalenten Grenzflächenenergien γ im Zeitschritt dt lautet:^[65]

$$V_b = \frac{dG}{dt} = M_b \cdot P = M_b \cdot 2 \cdot \gamma \cdot \left(\frac{1}{\bar{G}} - \frac{1}{G} \right) \quad (15)$$

wobei $\frac{dG}{dt}$ die Korngrenzgeschwindigkeit V_b darstellt. Für die Korngrenzmobilität M_b leitete Turnbull ab:^[105,133]

$$M_b = \frac{V_b}{P} = \frac{f \cdot D \cdot \Omega}{\delta \cdot k_B \cdot T} \quad (16)$$

mit V_b : Korngrenzgeschwindigkeit

P : Triebkraft

f : Besetzungs faktor

D_b : Selbstdiffusionskoeffizient der langsamsten Spezies

Ω : molares Volumen der langsamsten Spezies

δ : Korngrenzbreite

2. Grundlagen und Kenntnisstand

Die Mobilität einer Korngrenze respektive einer (*mean-field*)-Mikrostruktur ist temperaturabhängig und gehorcht den Arrhenius-Gesetzmäßigkeiten gem. Gleichung (17).

$$M_b(T) = M_{b,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (17)$$

Weicht die Mobilität von diesem Verhalten ab, so ist eine Änderung im zugrundeliegenden Wachstumsmechanismus anzunehmen.^[23,115] Die Integration von Gleichung (15) führt zum Kornwachstumsmodell nach Burke und Turnbull, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.^[17]

$$G(t)^n - G_0^n = k \cdot (t - t_0) \quad (18)$$

$$G(t) = \sqrt[n]{G_0^n + k \cdot (t - t_0)} \quad (19)$$

22

Soll dabei statt der Wachstumskonstanten k der allgemeinere Parameter *Mobilität* M_b angegeben werden, muss Gleichung (19) folgendermaßen geschrieben werden:

$$M_b = \frac{k}{n \cdot \gamma \cdot G(t)^{n-2}} \quad (20)$$

mit	$G(t)$: mittlerer Durchmesser zum Zeitpunkt t	(m)
	G_0	: mittlerer Durchmesser zum Zeitpunkt t_0	(m)
	t	: Zeit	(s)
	n	: Kornwachstumsexponent	
	k	: Kornwachstumskonstante	($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
	γ	: Korngrenzenergie	(J m^{-2})

Die in Gleichung (17) dargestellte Abhängigkeit gilt damit nicht nur für die Mobilität, sondern auch für die Wachstumskonstante k . Der Exponent n liegt laut Literatur im Bereich von 2 bis 4.^[107] Basierend

2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten

auf bestehenden Vorarbeiten und der Vergleichbarkeit der Datensätze untereinander wurde in der vorliegenden Arbeit ein Kornwachstums-exponent von $n = 2$ verwendet. In dieser Form ist das verwendete Wachstumsgesetz nach Burke und Turnbull in Gleichung (21) dargestellt.

$$G(t) = \sqrt{G_0^2 + k \cdot t} \quad (21)$$

Für das normale Kornwachstum gilt im Rahmen der gezeigten Gleichungen und Mechanismen ein selbstähnliches Wachstum der Mikrostruktur. Dies bedeutet für längere Auslagerungszeiten t einen absolut größeren Wert für den mittleren Durchmesser $G(t)$. Die der Mikrostruktur zugrundeliegende normierte Verteilungsfunktion der Korngrößen bleibt jedoch grundsätzlich erhalten. Über Form und analytische Darstellung dieser Verteilungsfunktion, sowie deren Ursprung herrscht Uneinigkeit. Da die Verteilungsfunktion in der vorliegenden Arbeit lediglich zur Charakterisierung einzelner Mikrostrukturen und deren Parameter genutzt wird, wird als analytische Form die *log-normal*-Verteilung gewählt (vgl. Kapitel 3). Für diese konnte in der Vergangenheit eine gute empirische Übereinstimmung mit experimentellen sowie simulativ gewonnenen Daten gezeigt werden.^[7] Daneben sind als alternative Ansätze die von Hillert aus dem Vergleich des Kornwachstums mit der Ostwald-Reifung gewonnenen Verteilungsfunktion,^[65] sowie die Verteilung nach Louat^[92] zu nennen. Die in der vorliegenden Arbeit genutzten Verteilungsfunktionen sind alle aufgrund der guten experimentellen Übereinstimmung in der Literatur und der mathematischen Einfachheit von einer in Gleichung (24) gezeigten, allgemeinen *log-normal*-Verteilung abgeleitet.

23

2.3.2. Abnormales Kornwachstum

Neben dem in Abschnitt 2.3.1 genannten, normalen Kornwachstum mit einer selbstähnlichen bzw. zeitinvarianten, normierten Größenverteilung existiert auch der gegenteilige Fall. Beim Auftreten von sog.

2. Grundlagen und Kenntnisstand

*abnormalen*⁶ Kornwachstum bleibt die normierte Verteilungsfunktion nicht mehr selbstähnlich. Einzelne Körner wachsen dabei übermäßig schnell im Vergleich zur umgebenden Matrix, die sie dabei überwachsen. Dies führt zu einer bimodalen Größenverteilungsfunktion bzw. zunächst zu einer bimodalen Mikrostruktur. Diese bleibt für einen definierten Zeitraum bimodal, bis die abnormal wachsenden Körner die gesamte Matrix konsumiert haben und die Mikrostruktur wieder unimodal i. S. e. normalen Kornwachstums erscheint.

Über die vermuteten Ursachen des abnormalen Kornwachstums in den Systemen SrTiO_3 und BaTiO_3 sei auf die entsprechenden Grundlagenabschnitte 2.3.5 und 2.3.6 verwiesen. Allgemein lässt die vorhandene Literatur den Schluss zu, dass für abnormales Kornwachstum anisotrope Eigenschaften der Ausgangsmikrostruktur vorhanden sein müssen. Diese können vielfältiger Natur sein, wie z. B. inhärent anisotrope Korngrenzenergien,^[121] unterschiedliche Korngrenzzustände innerhalb einer Mikrostruktur (»complexions«)^[23] oder einer Nukleationsbarriere für das Wachstum durch facettierte Korngrenzen^[74,111] oder Zwillingskorngrenzen.^[87] Für die vorliegende Arbeit liegt der Fokus auf der *solute-drag*-Theorie des folgenden Kapitels.

2.3.3. *solute-drag* Theorie

Die *solute-drag* oder *impurity-drag*-Theorie wurde schon 1962 von Cahn aufgebracht. Ausführlich beleuchtet wurde sie in der Literatur z. B. von Powers und Glaeser und soll hier kurz wiedergegeben werden.^[20,105]

Liegt zwischen Korngrenzen und beweglichen Ladungsträgern im Material ein Interaktionspotential gleich welcher Form vor, kommt es zur Ausbildung eines Konzentrationsprofils, das die (chemischen) Potentiale der Spezies im Bulk und an der Korngrenze ausgleicht (vgl.

⁶ Aus Konsistenzgründen mit der deutsch- und englischsprachigen Literatur wird hier der genannte Ausdruck statt des eigentlich korrekten, deutschen Begriffs »*anormales Kornwachstum*« gebraucht.

2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten

Abschnitt 2.2.2).^[105] Daraus folgt ein Einfluss der Spezies bzw. der Diffusion dieser Spezies in Normalenrichtung der Korngrenze auf das Kornwachstum und im Speziellen auf die Korngrenzgeschwindigkeit. Bei kleinen Korngrenzgeschwindigkeiten bildet sich ein Gleichgewichtszustand mit einem symmetrischen *solute*-Profil (vgl. Abbildung 5 für v_0). Die Mobilität einer Korngrenze in diesem *steady-state* liegt durch die Behinderung in Form einer *drag-force* unterhalb der intrinsischen Mobilität.^[105] Cahn gibt mit Gleichung (22) eine Näherungslösung für die *drag-force* F_{drag} im *steady-state*.^[20]

$$F_{\text{drag}} = \frac{\alpha \cdot C_\infty \cdot V_b}{1 + \beta^2 \cdot V_b^2} \quad (22)$$

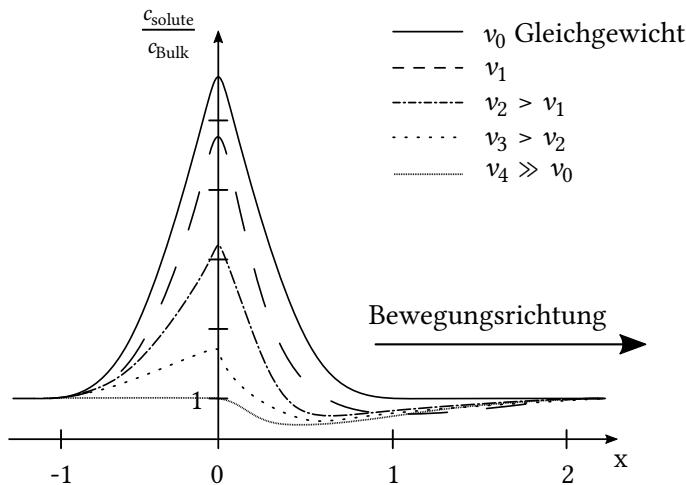
mit α : normierender *drag* Koeffizient
 C_∞ : *solute* Konzentration im Bulk
 β^{-1} : Geschwindigkeit der *solute* Diffusion
 V_b : Korngrenzgeschwindigkeit

25

Daraus folgt eine starke Abhängigkeit der Mobilität vom Konzentrationsverhältnis zwischen Korngrenze und *bulk*, hier ausgedrückt durch das Produkt mit der *Bulk*-Konzentration $\alpha \cdot C_\infty$ und der Geschwindigkeit der *solute*-Diffusion β . Da α einer Variation von mehreren Größenordnungen unterliegen kann, können auch Spezies, die nur im ppm-Bereich vorliegen, einen entscheidenden Einfluss entsprechend ihres Diffusionskoeffizienten auf die Mobilität M_b haben.^[105] Hutchinson und Bréchet zeigen, dass für eine im Vergleich zum stationären Zustand⁷ sehr viel höhere Bewegungsgeschwindigkeit kein wesentlich erhöhtes Konzentrationsprofil mehr ausbildet und damit auch eine retardierende Kraft durch den *solute-drag* gem. Gleichung (22) wegfällt. Dieses Verhalten ist

⁷ Bei einer Korngrenze im stationären Zustand liegt ein symmetrisches Konzentrationsprofil vor, da die Bewegungsgeschwindigkeit so gering ist, dass das *solute*-Profil ungestört nachdiffundieren und so ein symmetrisches Konzentrationsprofil entstehen kann.

2. Grundlagen und Kenntnisstand



26

Abbildung 5.: Schematische Darstellung eines *solute*-Konzentrationsprofils während der Korngrenzbewegung nach Hutchinson und Bréchet^[69]

schematisch in Abbildung 5 für v_4 dargestellt. Die nach dieser Theorie erwartbaren Mikrostrukturen wurden auch in entsprechend konzipierten *phase-field*-Simulationen beobachtet und als Ursache für abnormales Kornwachstum diskutiert.^[77,109]

Rahaman und Manalert zeigen einen retardierenden Zusammenhang der Dotierung und der Mobilität in dotiertem BaTiO₃, der jedoch bei Nb[•]_{Ti}/Co''_{Ti} Co-Dotierung in äquivalenten Mengen, bei der sich die effektiven Defektladungen gerade ausgleichen, nicht mehr nachweisbar ist.^[95,108] Experimentell konnten Chiang und Kingery für die Magnesiumumspinellkeramik MgO · Al₂O₃ eine Abhängigkeit der Mobilitäten von der Kationen-Stöchiometrie der Korngrenze zeigen. Dieser wird begründet mit der *drag*-Wirkung ausgleichender, intrinsischer Defekte, die

2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten

durch die Nicht-Stöchiometrie der Korngrenzen entstehen.^[29,30]

Gong et al. zeigen eine Reduktion der Korngrenzmobilität durch Mg_{Ti}^{''}-Dotierung im BaTiO₃, die mit der klassischen *solute-drag*-Theorie erklärbar ist.^[57] Dabei diffundieren die negativ geladenen Mg_{Ti}^{''}-Defekte in die Raumladungszone und bauen ein Konzentrationsprofil aus unbeweglichen Ladungsträgern auf, die das Kornwachstum behindern. Für eine Nd_{Ba} Dotierung zeigen An und Kang einen Zusammenhang zwischen der Facettierung der Korngrenzen und dem Auftreten von {111}-Zwillingen sowie einem von den Autoren auf die Zwillingsbildung zurückgeführten abnormalem Kornwachstum.^[5,75] Anhand von Einkristall/Polykristall Wachstumsexperimenten wurde von An et al. auch ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Kornwachstumstriebkraft und Wachstumsgeschwindigkeit im BaTiO₃ gezeigt und auf die Akkumulation von *solute* bezogen. Zusätzlich lässt sich hier eine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung der Körner erkennen.^[6]

27

2.3.4. Stagnation und weitere Einflussfaktoren

Unter bestimmten Bedingungen kann es statt zum Kornwachstum zur Stagnation der mittleren Korngröße in einer Mikrostruktur kommen. Auch dieses Phänomen ist für viele Materialsysteme in unterschiedlichen Temperaturregimen schon lange bekannt und experimentell sowie simulativ untersucht.^[66] Der mikroskopische Ursprung der Stagnation liegt in der Behinderung der Korngrenzen in ihrer Bewegung bis hin zum (nahezu vollständigen) Stillstand. Dies kann durch verschiedene weitere Einflussfaktoren bedingt sein. Dazu gehört z. B. der *Zener-pinning*-Effekt durch Fremdpartikel innerhalb der Mikrostruktur.^[127] Sind diese feinverteilt, wird die Korngrenze beim Überwachsen der Partikel festgehalten und es kommt zu einem verlangsamten Kornwachstum und einer limitierten Korngröße abhängig von der Größe und Verteilung der Fremdphase.^[107] Ähnliche Phänomene mit grundsätzlich gleichem Me-

2. Grundlagen und Kenntnisstand

chanismus stellen *pore-drag* durch Poren, die die Korngrenzen während des Wachstums behindern, thermisches Ätzen oder Filmdickeneffekte dar.^[66,105] Aber auch die in Abschnitt 2.3.3 beschriebene Segregation von Fremdatomen an den Korngrenzen (*solute-drag*) und ein möglicherweise damit einhergehender Wechsel des Migrationsmechanismus werden als Ursache für die Stagnation einer Mikrostruktur diskutiert.^[44] Dannenberg et al. sowie Michels et al. zeigen hierbei, dass Gleichung (15) durch einen großenabhängigen Term, der die hindernde Kraft des *solute*s auf die Korngrenzbewegung darstellt, modifiziert werden muss, um eine konsistente Beschreibung einer stagnierenden Korngröße zu erhalten.^[36,98] Gleichung (15) lässt sich daher allgemein als

$$\frac{dG}{dt} = \frac{M_b}{P} - f_{\text{drag}}(\bar{G}) = M_b \cdot \frac{1}{\bar{G}} - f_{\text{drag}}(\bar{G}) \quad (23)$$

ausdrücken. Der Koeffizient f_{drag} ist hierbei abhängig von der Korngröße und lässt sich mathematisch unterschiedlich beschreiben. Dannenberg et al. schlagen hier z. B. die empirische Form

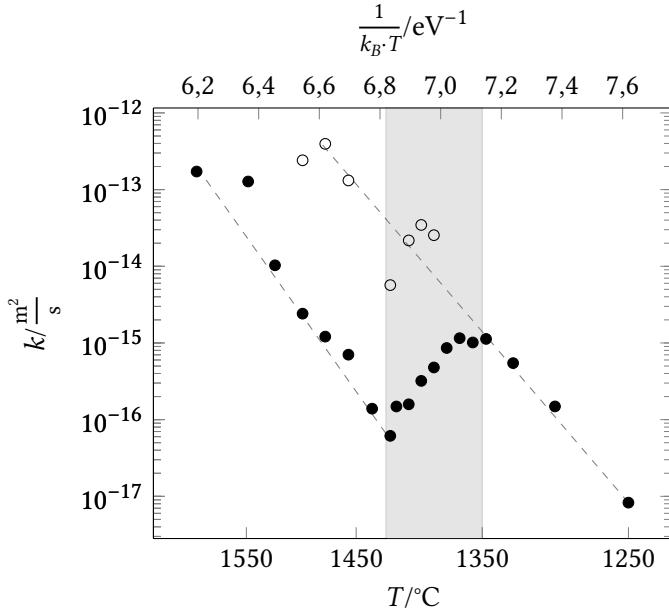
$$f_{\text{drag}}(G) = 1 - \exp \left(- \left(\frac{A \cdot T}{G} \right)^Y \right)$$

mit den Parametern A und Y vor.^[36]

2.3.5. Kornwachstumsverhalten in SrTiO₃

Strontiumtitanat findet als Modellsystem für die Materialklasse der Perowskite breites Interesse im Hinblick auf seine Sinter- und Kornwachstumseigenschaften. Systematisch untersucht wurde das temperaturabhängige Kornwachstum in grundlegenden Arbeiten von Bäuerer.^[11,12] Diese wurden in nachfolgenden Veröffentlichungen auch in Richtung Anisotropie der Oberflächenenergie weitergeführt und ergänzt.^[111–114] In SrTiO₃ lässt sich eine Kornwachstumsanomalie in

2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten



29

Abbildung 6.: Arrhenius-Diagramm von SrTiO_3 modifiziert nach Rheinheimer et al.^[114]

Form eines *non-Arrhenius* bzw. genauer eines *anti-Arrhenius*-Verhaltens beobachten.^[11,114] Für eine *non-Arrhenius*-Anomalie gehorcht das Wachstum grundsätzlich nicht dem Arrhenius-Formalismus aus Gleichung (17). Für die *anti-Arrhenius*-Anomalie, wie beim SrTiO_3 zeigt das Kornwachstum zusätzlich in einem bestimmten Bereich eine sinkende Kornwachstumskonstante bzw. Mobilität mit steigender Temperatur.

Das Arrhenius-Diagramm für SrTiO_3 ist in Abbildung 6 dargestellt und der Bereich dieser Anomalie grau unterlegt.⁸ Zwischen 1350°C und

⁸ Das Diagramm wurde dabei im Vergleich zur Literaturstelle mittels weiterer in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten vervollständigt.

2. Grundlagen und Kenntnisstand

1425 °C zeigt das System eine Abweichung vom idealen Verhalten, wobei die Kornwachstumskonstante mit steigender Temperatur sinkt. Dies steht im Widerspruch zu Gleichung (17), die mit steigender Temperatur auch schnelleres Kornwachstum voraussagt, und entspricht nominell einer negativen Aktivierungsenergie, was der physikalischen Definition zuwider läuft (vgl. auch Abschnitt 5.1).^[14] Zusätzlich zu dieser Anomalie sind die resultierenden Mikrostrukturen in diesem Temperaturbereich bimodal.^[11] Für das undotierte System kann auch der Einfluss eines elektrischen Feldes während des Wachstums auf dessen Kinetik bzw. die Defektverteilung in Bulk und Korngrenznähe (vgl. Abschnitt 2.2.2) gezeigt werden.^[116]

Ebenfalls untersucht ist der phänomenologische Einfluss von Dotierung auf das Kornwachstum von SrTiO₃. So bestimmten zum Beispiel Peng und Chiang für zwei Temperaturen in SrTiO₃:Nb folgende Korngrenzmobilitäten:

30

$$M_b(1200 \text{ } ^\circ\text{C}) = 8,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^4 \text{ erg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$M_b(1490 \text{ } ^\circ\text{C}) = 4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^4 \text{ erg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Diese entsprechen für $n = 2$ und $\gamma = 1 \text{ J m}^{-2}$ in Gleichung (20) den folgenden Kornwachstumskonstanten:

$$k_{1200 \text{ } ^\circ\text{C}} = 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1490 \text{ } ^\circ\text{C}} = 3,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Durch STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) Messungen konnte keine Segregation des Donors, sondern ausschließlich eine Änderung des Ti/Sr-Verhältnisses zu Ti-Überschuss an den Korngrenzen gefunden werden.^[31] Diese selbst zeigen allerdings einen benetzenden Film aus unbekannter Silikatphase. Bae et al. sowie Chung et al. untersuchten ebenfalls das Kornwachstum in donordotiertem SrTiO₃:Nb.^[8,35] Dabei konnte sowohl eine Abhängigkeit des Kornwachstums von dem

2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten

Donorgehalt als auch von der Sr/Ti-Stöchiometrie festgestellt werden. Ianculescu et al. beobachteten beim Dotieren von SrTiO_3 mit Sb^{5+} mit zunehmendem Gehalt an $\text{Sb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ einen Übergang von normalem Kornwachstum für das undotierte Material über bimodale Gefüge bis zu sehr feinen, unimodalen Gefügen bei hohen Dotierkonzentrationen.^[70] Ähnliche Beobachtungen eines solchen Übergangs machten Cho und Johnson für Nb-dotiertes Material in Abhängigkeit der A/B-Stöchiometrie.^[33]

Auch für die Dotierung mit Akzeptorionen und deren Einfluss auf das Kornwachstum können in der Literatur Beispiele gefunden werden. So konnten Tkach et al. bei Dotierung mit $\text{Mg}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet}$ mit zunehmendem Mg-Gehalt eine starke Verlangsamung des Kornwachstums bei gleichbleibenden Bedingungen feststellen.^[131]

2.3.6. Kornwachstumsverhalten in BaTiO_3

Bariumtitanat ist aufgrund seiner bedeutenden Verwendung in elektronischen Bauteilen^[78] und der Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Mikrostruktur^[56,80,110] ein sehr oft untersuchtes System hinsichtlich der Kornwachstumseigenschaften.^[11,13,28,118,129]

Grundlegende Arbeiten zur Wachstumsanomalie des BaTiO_3 wurden von Bäurer et al. geleistet. Hierbei konnte analog zum im Abschnitt 2.3.5 gezeigten Kornwachstumsverhalten des SrTiO_3 eine Anomalie des temperaturabhängigen Wachstums festgestellt werden.^[13] Den Verlauf des Arrhenius-Diagramms für BaTiO_3 von Bäurer et al. zeigt Abbildung 7. Anders als im verwandten SrTiO_3 kommt es hier nicht zu einem *anti-Arrhenius*-Verhalten mit sinkender Kornwachstumskonstante bei steigender Temperatur, sondern zu einem nicht-linearen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur (*non-Arrhenius* Verhalten).^[22] Dieses anormale Verhalten wird von Bäurer et al. mit der Existenz zweier Fraktionen von Körnern mit unterschiedlicher Mobilität erklärt, die auch zu dem beobachteten abnormalen Kornwachstum

2. Grundlagen und Kenntnisstand

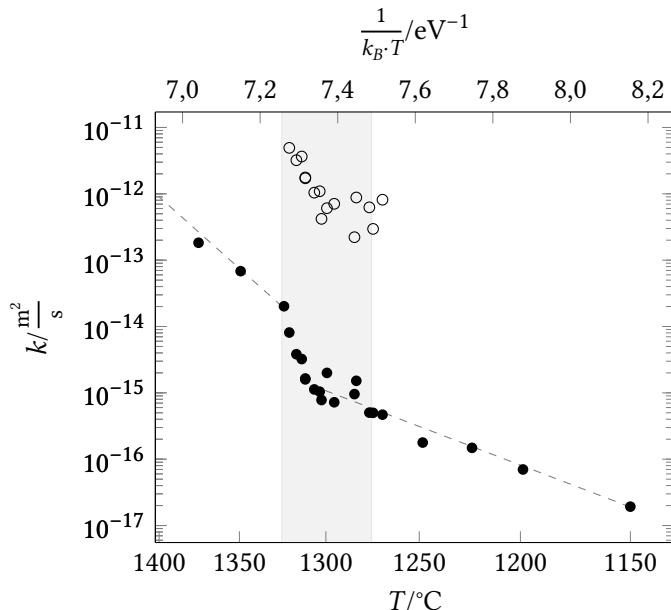


Abbildung 7.: Arrhenius-Diagramm von BaTiO_3 nach Bäurer et al.^[13]

führen können.^[13]

Ebenfalls im Unterschied zum SrTiO_3 zeigt BaTiO_3 eine deutliche Tendenz zur Zwillingsbildung. Diese wird in Kornwachstumsstudien (auch für Ba-reiches $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$) oft mit dem abnormalen Kornwachstum in Verbindung gebracht bzw. als dessen Grundlage diskutiert.^[34,48,84] Das Auftreten von $\{111\}$ Zwillungen ist dabei immer in Verbindung mit facettierten Korngrenzen zu beobachten, die ihrerseits in einem direkten Zusammenhang mit der Defektchemie bzw. den Defektkonzentrationen an den Korngrenzen und der daraus resultierenden Korngrenzmorphologie stehen.^[34,83] Dabei spielt auch, wie in Reaktion (R 8) gezeigt, die Sinteratmosphäre mit ihrem Einfluss auf die Sauerstoffleerstellen

2.3. Sintern und Kornwachstumsverhalten

eine bedeutende Rolle, sodass sich hier ein komplexes Wachselspiel aus allen in Abschnitt 2.2.1 gezeigten Einflussfaktoren ergibt, die das Auftreten von abnormalem Kornwachstum auf atomarer (Korngrenz-)Ebene bestimmen.^[83,84]

Auch für dotiertes BaTiO₃ existieren (zumindest phänomenologische) Studien zum Kornwachstumsverhalten, meist im Zusammenhang mit der Änderung der dielektrischen Eigenschaften. So zeigt Burn eine starke Inhibition des Kornwachstums in BaTiO₃:Mn.^[18] Chan et al. zeigen, dass bei einer definierten Konzentration Nb[•]_{Ti} im BaTiO₃ sowohl ein Wechsel des Kompensationsmechanismus von e' zu v^{4'}_{Ti} als auch eine starke Behinderung des Kornwachstums vorliegen und schließen daraus auf den Einfluss des kationischen Defekts.^[25]

3. Synthese und Charakterisierung der Ausgangspulver

Ich dachte nicht, sondern ich untersuchte.

— WILHELM CONRAD RÖNTGEN

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die verwendeten Rohstoffe und deren Reinheit, die Tabellen 2 und 3 geben eine Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Pulver und deren Zusammensetzung.

3.1. Pulversynthese

Die Pulver verschiedener Stöchiometrie wurden über das Mischoxidverfahren hergestellt. Dazu wurden SrCO_3 , BaCO_3 und TiO_2 in stöchiometrischem Verhältnis in einem Polyamidbecher eingewogen und mit Isopropanol suspendiert. Etwaige Dotierungselemente wurden ebenfalls direkt nach dem jeweils zugrunde gelegten Ausgleichsmechanismus (vgl. Abschnitt 2.2.1) und Anteil mit eingewogen. Im Fall des Bariumtitanats wurde durch vorhergehende, massenspektrometrische Messungen an einem gleichartigen Pulveransatz der Abrieb der ZrO_2 -Mahlkörper mit Zr als Zr_{Ti}^x bestimmt und die Einwaage des BaCO_3 um den entsprechenden Anteil korrigiert, um ein korrektes A:B-Verhältnis im hergestellten Pulver sicherzustellen.

Die Suspension wurde mit einem Polyamidrührer bei 1000 min^{-1} für 4 h mit 2 mm ZrO_2 Mahlkugeln attritiert. Nach dem Abtrennen der Mahlkugeln von der Suspension mittels eines grobmaschigen Siebs

3. Synthese und Charakterisierung der Ausgangspulver

Tabelle 1.: Verwendete Rohstoffe zur Pulverherstellung

Material	Hersteller	Reinheit
SrCO_3	Sigma Aldrich	>99,9 %
BaCO_3	ChemPUR	99,998 %
TiO_2	Sigma Aldrich	>99,99 %
La_2O_3	Merck	>99,5 %
Nb_2O_5	Alfa-Aesar	99,9985 %

Tabelle 2.: Hergestellte BaTiO_3 und SrTiO_3 Pulver in der vorliegende Arbeit

System	Dotierung	Anteil/mol-%	A/B Verhältnis
SrTiO_3	–	–	0,996/1,000/1,002/1,005
	Nb	0,5/1,0/2,0	0,996
BaTiO_3	–	–	0,995/1,000/1,005
	La	0,2/0,5/1,0	1,005
	Nb	0,05/0,2/0,5	1,005

36

wurde das Isopropanol im Vakuum bei 50 °C abdestilliert und das Pulver für mindestens 24 h im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Das agglomerierte Pulver wurde nach der Tocknung durch ein Sieb mit 63 µm Maschenweite gesiebt und anschließend bei 975 °C in Luftatmosphäre kalziniert. Für Pulver aus dem Mischsystem BaTiO_3 – SrTiO_3

Tabelle 3.: Hergestellte $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ Pulver in der vorliegende Arbeit

System	$x_{\text{Ba}} / \text{mol}-\%$	A/B Verhältnis
$(\text{Ba}_x,\text{Sr}_{(1-x)})\text{TiO}_3$	25	1,000,1005
	50	0,996/1,000/1,004/1005
	75	1,000/1005

3.2. Grünkörper- und Probenherstellung

wurde eine zweite Mahlung im Attritor analog zur ersten durchgeführt, das Isopropanol abdestilliert und das Pulver nach 24-stündigem Trocknen nochmals durch ein Sieb mit Maschenweite 63 µm gesiebt. Anschließend wurde ein zweiter Kalzinationsschritt bei 1100 °C für 1 h durchgeführt.

Die durch die Wärmebehandlung entstandenen Agglomerate wurden durch erneute Mahlung des Pulvers in einer Planetenkugelmühle mit 10 mm ZrO₂-Mahlkugeln in Isopropanol bei 300 min⁻¹ in 16 h aufgebrochen, die Mahlkugeln mittels grobmaschigem Sieb abgetrennt und abermals durch ein Sieb mit Maschenweite 63 µm gesiebt und im Vakuum getrocknet.

3.2. Grünkörper- und Probenherstellung

Zur Herstellung der Grünkörper für Sinter- bzw. Auslagerungsexperimente wurde das so hergestellte Pulver in einer Stahlmatritze mit einem Druck von 20 MPa bis 30 MPa an einer hydraulischen Handpresse (P.-O. Weber, Remshalden) uniaxial vorgepresst und mit 400 MPa kaltisostatisch nachverdichtet. Für Dilatometerversuche wurden zylindrische Pressmatrizen mit einem Durchmesser von 10 mm, für Auslagerungsexperimente ein etwas größerer Durchmesser von 12 mm verwendet.

37

3.3. Dilatometrieversuche

Dilatometrieversuche wurden an einem optischen Dilatometer (TOMMI Plus, Fraunhofer Institut für Silikatforschung (ISC), Würzburg) durchgeführt. Dazu wurden die hergestellten Grünkörper einem definierten Temperaturverlauf (incl. isothermer Haltezeit) unterworfen und aus dem Schattenwurf der Proben in parallelem Licht auf einen CCD-Sensor deren temperaturabhängige Schrumpfung verfolgt. Die Auswertung der Schrumpfung erfolgte bildanalytisch durch die Gerätesoftware mittels

3. Synthese und Charakterisierung der Ausgangspulver

geeigneter Messfenster an den Proben. Für die Auswertung wurden der Zylinderradius bei halber Probenhöhe unter Annahme einer isotropen Schrumpfung bzw. Verdichtung genutzt. Die gezeigten Verdichtungskurven wurden dabei standardmäßig um die intrinsisch Wärmedehnung des Materials korrigiert. Dafür wurde im Bereich zwischen 200 °C und 600 °C eine lineare Wärmeausdehnung mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten α durch Fit an die Kurve bestimmt und die daraus berechnete Wärmedehnung $l_0 \cdot \Delta T \cdot \alpha$ von der Gesamtdehnung abgezogen.

3.4. Pulverdiffraktometrie

Zur Analyse der Phasenzusammensetzung der Pulver und der Sinterkörper wurden Pulverdiffraktogramme an einem D 8 Pulverdiffraktometer (Bruker AXS, Karlsruhe) in Bragg-Brentano-Geometrie angefertigt. Dabei wurde $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet. Durch einen energiediskriminierenden Detektor konnte auf zusätzliche Monochromatisierung verzichtet werden. Die Schrittweite der Standardmessung betrug 0,2° mit einer Messdauer zwischen 0,2 s und 2 s im Winkelbereich 15° bis 95°. Hochtemperatur XRD-Aufnahmen wurden am selben Diffraktometer in einer Hochtemperaturkammer HTK12000 (Anton Paar, Graz, Österreich) angefertigt.

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Rietveld-Verfeinerungen wurden mit der Software *Fullprof* durchgeführt.^[119] Als Standard für die instrumentelle Verbreiterung wurde ein SRM 660c LaB₆ Pulverstandard (*National Institute of Standards and Technology* (NIST), Gaithersberg, USA) gemessen und verfeinert.

Die gezeigten Synchrotrondaten wurden am DESY (*Deutsches Elektronen-Synchrotron*, Hamburg) an der *beamline* P02.1 aufgenommen. Diese Art der Aufnahme ermöglicht Beugungsexperimente mit sehr großem Photonenfluss und sehr hohen Energien. Für die Experimente wurde der o.g LaB₆ Pulverstandard mitvermessen und aus den bekann-

ten Gitterparametern die Wellenlänge der Röntgenstrahlung mittels *Fullprof* verfeinert.

3.5. Laserbeugung

Die hydrodynamischen Durchmesser der Pulver wurden in einem Partikelgrößenmessgerät (*Particle Size Analyzer 1064*, Cilas) mittels Laserbeugung vermessen. Dafür wurde eine durch Zugabe des zu messenden Pulvers und einiger Tropen *Dolapix CE 64* (Tschimmoer & Schwarz, Lahnstein) in deionisiertes Wasser eine Dispersion definierter Trübung hergestellt.

3.6. Abschreckversuche

Für die Hochtemperatur-Abschreckversuch wurde ein in Vorarbeiten konzipierter Ofen verwendet.^[12] Während eines in Abbildung 8 dargestellten Auf- bzw. Abschreckversuchs konnte eine maximale Heizrate von ca. 320 K min^{-1} bzw. $20\,000 \text{ K h}^{-1}$ innerhalb der ersten 3,5 min, sowie eine maximale Abkühlrate während der ersten 4 min von ca. 230 K min^{-1} bzw. $13\,680 \text{ K h}^{-1}$ erreicht werden.

39

3.7. Rasterelektronenmikroskopie

Zur Auswertung der Mikrostruktur wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an einem Nova NanoSEM 450 (FEI/Thermo Fischer, Eindhoven, Niederlande) durchgeführt. Dazu wurden die Keramikproben nach dem Sintern in ca. 1 mm dicke Scheiben getrennt (Accutom 5, Struers, Willich) und in 2K-Epoxydharzsystem (*Epothin*, Buehler, Leinfelden-Echterdingen) kalt eingebettet. Anschließend wurden die Proben mit kunststoffgebundenen Diamantscheiben und Diamantsuspension auf synthetischen Poliertüchern bis zu einer Körnung

3. Synthese und Charakterisierung der Ausgangspulver

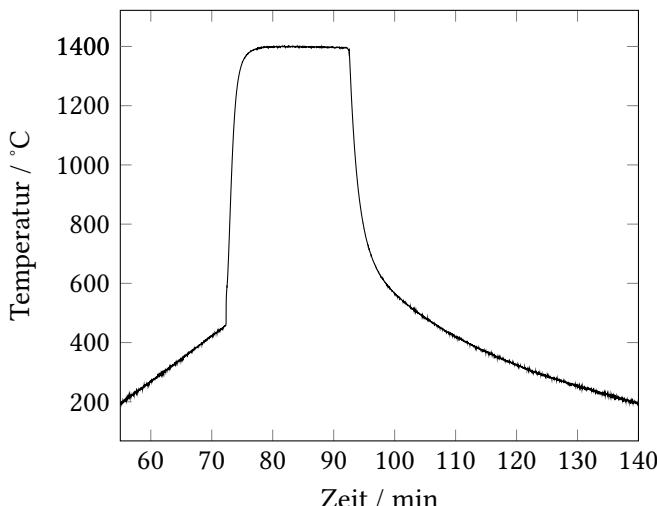


Abbildung 8.: Temperaturverlauf während eines typischen Auf- und Abschreckversuchs mit Zieltemperatur 1400 °C

40

von 0,25 µm auf automatischen Poliermaschinen (Saphir 550/Rubin 450, ATM GmbH, Mammelzen) poliert. Auf thermisches oder chemisches Ätzen der Proben wurde verzichtet, um die Probenoberfläche nicht zu beschädigen. Der bei den polierten Mikrostrukturen auftretende *channeling-contrast* zeigte sich als ausreichend für die Bestimmung der Korngrößen bzw. Beurteilung der Mikrostrukturen. Die Aufnahmen wurden zum größten Teil im LoVac Modus des Mikroskops mit 0,30 mbar Wasserdampf oder N₂ gemacht, um auch auf einen Sputterprozess verzichten zu können.

EBSD-Aufnahmen (*Electron Backscatter Diffraction*, Elektronenrückstreubeugung) wurden mit einem *e-Flash^{HR}* Detektor (Bruker Nano, Berlin) angefertigt. Für die Messung von EDX-Spektren stand ein *xFlash 6* Detektor (Bruker Nano, Berlin) zur Verfügung.

3.8. Auswertungsverfahren

Die Korngröße der erhaltenen Mikrostrukturen bzw. Aufnahmen wurde halbautomatisch nach Norm ausgewertet.^[46,47] Zur Bestimmung des mittleren Durchmessers wurden mindestens drei REM-Bilder statistisch verteilt auf den Proben aufgenommen und nach Norm mittels Linienschnittverfahren ausgewertet. Dabei wurden mindestens 300 Körner gezählt, um eine statistische Aussage machen zu können und die Mikrostrukturen um vorhandene Porosität bereinigt. Für frühe bimodale Strukturen, die nur vereinzelt abnormal gewachsene Körner aufwiesen, wurde die mittlere Korngröße \bar{G} auf mehreren Aufnahmen bei entsprechender Vergrößerung abgeschätzt.^[12,45] Gezeigte Fehlerbalken geben dabei die Standardabweichung vom Mittelwert der ausgewerteten Korndurchmesser an, sofern nichts anderes angegeben.

Teilweise wurde eine automatisierte Auswertung der Korngrößen genutzt: Dazu wurden EBSD-Aufnahmen der Mikrostrukturen angefertigt und die Korngrößenverteilung durch die Flächenverteilung bzw. den daraus berechneten äquivalenten Kreisdurchmesser gewonnen. Durch die sehr viel größere Anzahl an Körnern ($\mathcal{O}(10^4)$) sind die statistischen Aussagen über die Verteilungsfunktion der Korngröße hier wesentlich genauer. Zur statistischen Auswertung wurden einerseits Histogramme angefertigt. Dabei wurde die Klassenanzahl nach Freedman und Diaconis bestimmt.^[50] Korrespondierend zu diesen Histogrammen wurde eine logarithmische Normalverteilung aus Gleichung (24) an die aus den EBSD-Aufnahmen gewonnenen Daten angepasst. Dazu wurde aus den absoluten Flächen A_i jedes gemessenen Korns ein Flächenäquivalenzdurchmesser

$$G_i = 2 \cdot \sqrt{\frac{A_i}{\pi}}$$

berechnet. An das Histogramm dieser Durchmesser G_i wird im Folgenden über eine Levenberg-Marquardt-Anpassung die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion einer *log-normal* Verteilung mit den Parametern \bar{G}

3. Synthese und Charakterisierung der Ausgangspulver

sowie σ

$$P(G, \bar{G}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{\ln(G - \bar{G})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (24)$$

mittels *scipy* angepasst.^[137] Ein Beispiel für den Fit einer solchen Verteilungsfunktion zeigt Abbildung 26. Aus dieser Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion wurden alle deskriptiven Parameter wie Mittelwert, Median oder Interquartilsabstand (*IQR*) bestimmt. Dieses Verfahren bietet zudem die Möglichkeit ein Kriterium für die Mindestgröße der abnormal gewachsenen Körner festzulegen und getrennt auszuwerten. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu als Bezugswerte Median und *IQR* gewählt.

Für die Bestimmung der Kornwachstumskonstanten k wurden die bestimmten mittleren Korngrößen \bar{G} über die Zeit aufgetragen und Gleichung (21) mittels *Levenberg-Marquardt*-Algorithmus angepasst. Gezeigte Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der angepassten Parameter. Waren für einzelne Auslagerungsversuchsreihen keine Ausgangskorngrößen vorhanden (z. B. aufgrund der Auslagerung eines nicht vorgesinterten Grünkörpers) wurden soweit notwendig Ausgangskorngrößen angenommen. Dabei wurde bei noch bimodalen Mikrostrukturen die Korngröße der nicht abnormal gewachsenen Körner als Ausgangskorngröße verwendet.

4. Ergebnisse

An der Schwelle jeder wissenschaftlichen Betrachtung der Welt – so haben bereits die alten griechischen Philosophen gelehrt – steht die »Verwunderung«.

— WILHELM RÖPKE

Im folgenden Kapitel sollen die erzielten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nach Materialsystemen gegliedert vorgestellt werden. Die in Tabelle 2 bezeichneten Pulver wurden nach der in Kapitel 3 vorgestellten Methode hergestellt und die Eigenschaften der Pulver nachfolgend hinsichtlich ihrer Sinter- und Kornwachstumseigenschaften grundlegend charakterisiert. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf den Einfluss der A/B-Stöchiometrie und der Ofenatmosphäre auf das Kornwachstum und die Mikrostruktur gelegt, auch um eine Basis für die nachfolgenden Dotierungsversuche zu schaffen.

Im Weiteren werden normal gewachsene Körner bzw. Kornfraktionen mit einem gefüllten Symbol (z. B. ●) und abnormal gewachsene Körner bzw. Kornfraktionen mit einem offenen Symbol (z. B. ○) dargestellt.

4.1. BaTiO₃

Für die Untersuchungen am BaTiO₃ (BTO) lag der Fokus vor allem auf dem Etablieren einer geeigneten Synthese- und Herstellungsroute für feine, unimodale Mikrostrukturen. Diese dienen sowohl als Ausgangspunkt für Kornwachstumsversuche, besitzen jedoch auch im Hinblick auf die industrielle Anwendung gute elektromechanische Eigenschaften.

4. Ergebnisse

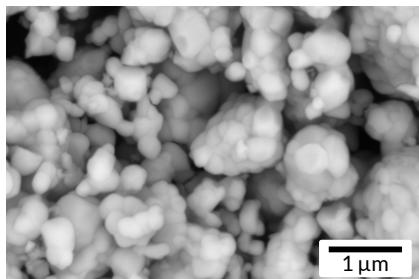


Abbildung 9.: REM-Aufnahmen eines nach dem beschriebenen Mischoxid-Verfahren hergestellten BaTiO_3 -Ausgangspulvers ($A/B = 0,995$)

44

ten. Hierbei wurde zunächst der Einfluss der A/B-Stöchiometrie auf die Mikrostruktur während des Kornwachstums untersucht und in einem weiteren Schritt die Ergebnisse aus dem Reinsystem auf ein mit Lanthan dotiertes Pulver übertragen (vgl. Abschnitt 4.4). Dabei ist die A/B-Stöchiometrie als hochgestellte Zahl für die einzelnen Pulvervarianten dargestellt. $\text{BTO}^{1,005}$ ist ein BaTiO_3 -Pulver mit einer eingewogenen A/B-Stöchiometrie von 1,005.

4.1.1. Pulversynthese

Abbildung 9 zeigt stellvertretend eine REM-Abbildung der nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren hergestellten Ausgangspulver für die Kornwachstumsversuche an Bariumtitanat. Dabei sind noch vereinzelte Agglomerate aus Primärpartikeln in der Größenordnung von ca. 1 μm zu sehen. Der Durchmesser der Primärpartikel selbst liegt dabei jedoch deutlich unterhalb von 1 μm im Bereich von 300 nm bis 500 nm. Der mittels Laserbeugung gemessenen hydrodynamische Mediandurchmesser d_{50} ergibt sich für dieses Pulver zu 1,24 μm.

Die Pulver wurden außerdem mit Synchtrontron-Röntgengestrahlung untersucht und die Messdaten mittels der Rietveld-Methode verfeinert.

4.1. BaTiO₃

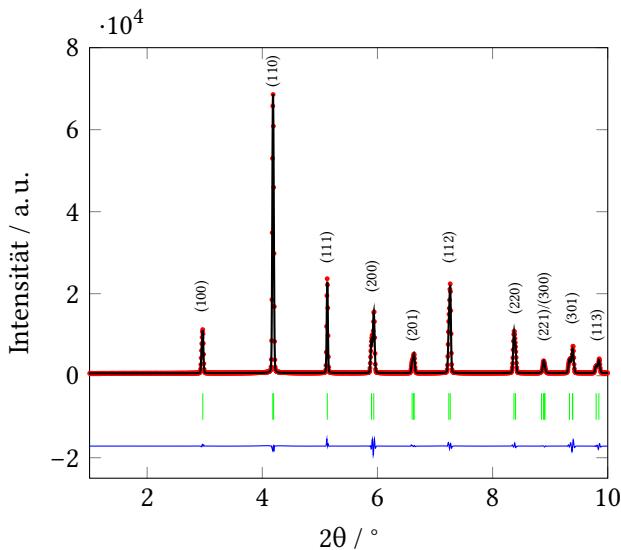


Abbildung 10.: Rietveld-Verfeinerung anhand von Synchrotrondaten der $A/B = 1,005$ BaTiO₃ Stöchiometrie ($\lambda = 0,207\text{ }13\text{ \AA}$)

45

Abbildung 10 zeigt eine Verfeinerung der Ba-reichen Stöchiometrie BaTiO_{1,005}⁹. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 4 zu sehen.⁹ Für die verfeinerten Gitterparameter der tetragonalen Raumgruppe ergibt sich ein c/a -Verhältnis von 1,0067, also eine tetragonale Gitterverzerrung von 0,67 %. Dies kommt auch in der Verschiebung der z-Koordinaten des zentralen Ti-Atoms von 0,50 auf 0,488 22 zum Ausdruck. Der (200)-Reflex zeigt mit einer nicht idealen Anpassung der Reflexform die größte Abweichung zwischen dem berechneten Diffraktogramm und den Messdaten. Bei einer Verfeinerung eines *stress-strain*-Modells^[120] zeigt die Reflexgruppe (n00) auch die größten *strain*-Werte. Die Verfeinerung zeigt mit

⁹ Der gezeigte Ausschnitt entspricht für Cu- K_{α} Strahlung in etwa einem Winkelbereich von $7,4^\circ$ bis $80,8^\circ$ 2θ .

4. Ergebnisse

Tabelle 4.: Ergebnisse der in Abbildung 10 gezeigten Verfeinerungen

Raumgruppe	$P4mm$ (Nr. 99 ITC)
a	4,0006 Å
b	4,0006 Å
c	4,0272 Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
z_{Ti}	0,488 22
R_F	1,553
χ^2	5,82

einem R_F von 1,553 eine sehr hohe Güte und ist frei von Fremdreflexen im gesamten Winkelbereich. Für die beiden weiteren Stöchiometrien ergaben Labordiffraktometriemessungen gleichartige Diffraktogramme. Diese zeigen ebenfalls einphasiges, tetragonales BaTiO₃.

46

4.1.2. Verdichtung und Kornwachstum

Für die nachfolgenden Kornwachstumsversuche sollten zunächst dichte, unimodale Proben mit kleiner Korngröße hergestellt werden. Dazu wurden für alle Stöchiometrien Dilatometerversuche durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Abbildung 11 gezeigt. Dabei ist für die BTO^{1,005}-Stöchiometrie ein zweistufiger Sinterverlauf zu erkennen, während die BTO^{0,995}-Probe einen einstufigen Verlauf zeigen. Für die stöchiometrische Variante ist zwar kein ausgeprägter zweistufiger Verlauf erkennbar, jedoch zeigt sich bei ca. 1245 °C der Beginn einer kleinen Schulter im Verdichtungsverlauf. Das Maximum der Verdichtung dL/dT liegt für die 0,995-Stöchiometrie mit ca. 1285 °C am höchsten, sinkt für BTO^{1,000} auf 1240 °C und für die beiden Verdichtungsstufen der BTO^{1,005}-Stöchiometrie auf ca. 1045 °C bzw. 1255 °C.

Abbildung 12 zeigt eine Mikrostruktur der Ba-reichen Zusammenset-

4.1. BaTiO₃

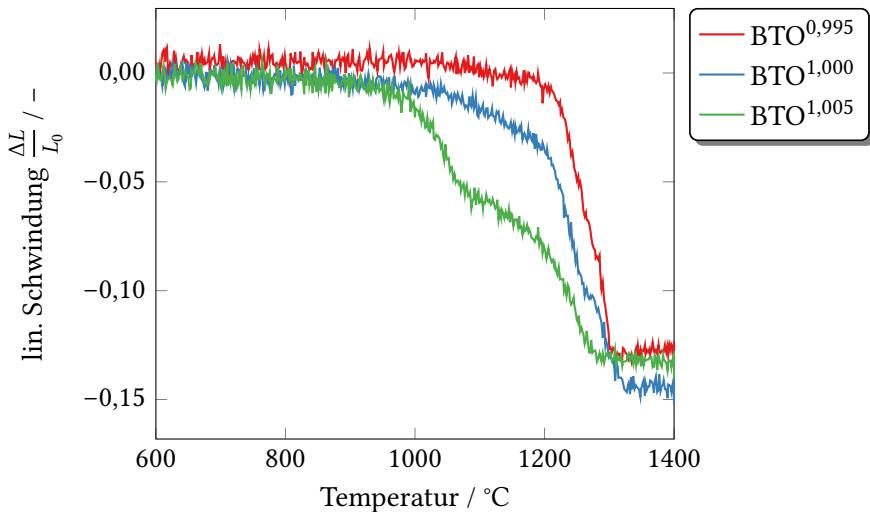


Abbildung 11.: Dilatometerversuche der verschiedenen BaTiO₃-Stöchiometrien

47

zung BTO^{1,005} nach Sinterung für 10 h in Luftatmosphäre. Hier wurden alle o. g. Voraussetzungen erfüllt: Die relative Dichte der Probe liegt bei ca. 99 % mit einer mittleren Korngröße von $(1,09 \pm 0,54)$ µm. Exemplarisch sind in Abbildung 13 die Mikrostrukturen von BTO^{0,995} und BTO^{1,000} zu sehen. Die Sinterversuche dieser beiden Stöchiometrien weisen in allen Fällen entweder Dichten unterhalb 95 % auf oder zeigen schon initial abnormal gewachsene Körner in der Matrix. Die hier exemplarisch dargestellten Mikrostrukturen stellen die besten Versuche dar, eine kleine und unimodale Ausgangsmikrostruktur herzustellen. Bei 1250 °C nach 10 h Haltezeit ist die Mikrostruktur sowohl für BTO^{0,995} als auch für BTO^{1,000} aus wesentlich größeren Körnern aufgebaut und zeigt

4. Ergebnisse

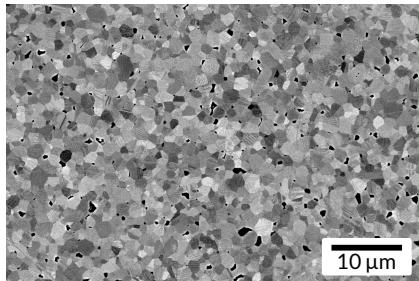
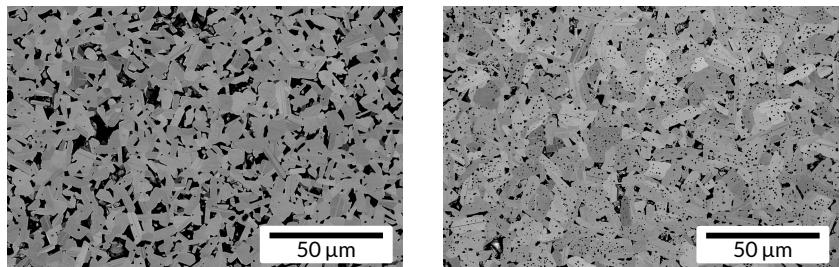


Abbildung 12.: Übersichtsbild einer dichten Ausgangsmikrostruktur von $\text{BTO}^{1,005}$ nach Sinterung bei $1250\text{ }^\circ\text{C}$ für 10 h



(a) $\text{BTO}^{0,995}$

(b) $\text{BTO}^{1,000}$

Abbildung 13.: Vergleich der A/B-Stöchiometrien $\text{BTO}^{0,995}$ und $\text{BTO}^{1,000}$ nach 10 h und $1250\text{ }^\circ\text{C}$ (Sinterbedingungen wie in Abbildung 12 für $\text{BTO}^{1,005}$)

mehr Porosität als diejenige für $\text{BTO}^{1,005}$. Die Körner der $\text{BTO}^{0,995}$ -Stöchiometrie zeigen dabei ein anisotropes Wachstumsverhalten in Form einer Streckung begleitet von BTO-charakteristischen Doppelzwillingen (Abbildung 13a), während die $\text{BTO}^{1,000}$ -Mikrostruktur (Abbildung 13b) einen großen Anteil intragranularer neben der intergranularen Porosität aufweist.

4.1. BaTiO₃

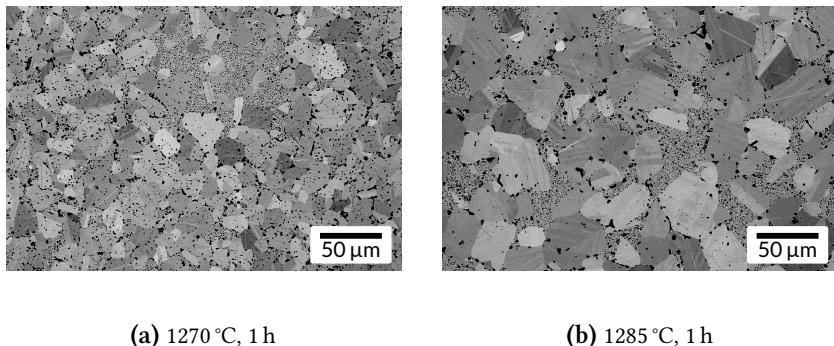


Abbildung 14.: Weitere Sinterversuche der Stöchiometrie BTO^{0,995} bei 1270 °C bzw. 1285 °C

49

Höhere Temperaturen führen zwar zu einer geringfügig höheren Dichte, jedoch zu nochmals deutlich größeren Körnern. Da die Stöchiometrie BTO^{0,995} für 1250 °C nur intergranulare Porosität aufweist, wurden zwei weitere, höhere Sintertemperaturen gewählt. Abbildung 14 zeigt die resultierenden Mikrostrukturen bei 1270 °C und 1285 °C. Beide weisen schon initial abnormales Kornwachstum, sowie intragranulare Porosität auf.

Abbildung 15 zeigt zunächst das Arrhenius-Diagramm vergleichend für die so hergestellten Stöchiometrievariationen im BaTiO₃, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Dabei wurden im Fall der 1,005-Stöchiometrie immer zwei Proben für die Wachstumsversuche verwendet, von denen eine vor den Auslagerungsversuchen bei 1250 °C für 10 h dicht gesintert wurde und die andere als anfänglicher Grünkörper ausgelagert wurde. Die vorgesinterten Proben werden im Folgenden als BTO^{1,005v} bezeichnet. Zusätzlich sind zum Vergleich die Werte der Kornwachstumskonstanten von Bäurer et al. eingetragen.^[13] In diesem Arrhenius-Diagramm (und in allen weiteren Diagrammen der vorliegenden Arbeit, die sich mit Kornwachstum oder Korngrößen beschäftigen)

4. Ergebnisse

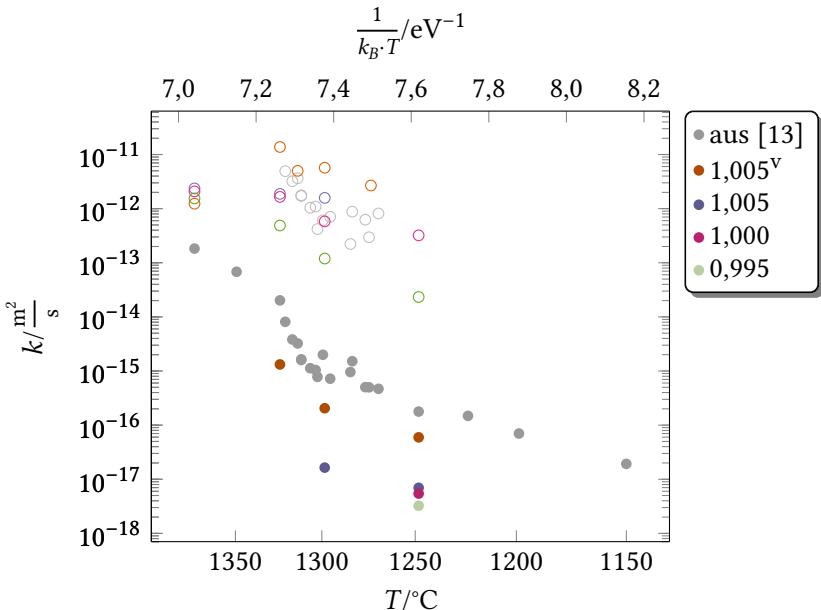


Abbildung 15.: Arrhenius-Auftragung der Kornwachstumskonstanten der verschiedenen BaTiO_3 -Stöchiometrien getrennt nach normal und abnormal gewachsenen Kornfraktionen

kennzeichnen geschlossene Symbole (●) die normal gewachsene Kornfraktion und offene Symbole (○) die durch abnormales Kornwachstum entstandene Kornfraktion. Für 1375 °C liegen die Werte aller Proben in einem sehr ähnlichen Bereich, jedoch etwa eine Größenordnung höher als die von Bäurer et al. Abbildung 16 zeigt die Korngrößen für $\text{BTO}^{1,005\text{v}}$ für 1375 °C in Abhängigkeit der Auslagerungszeit. Dabei sieht man sehr großes Wachstum zwischen 0 h und 0,1 h jedoch von 0,2 h bis 0,5 h keine Änderung der mittleren Korngrößen mehr. Daher wurde der Fit für die

4.1. BaTiO₃

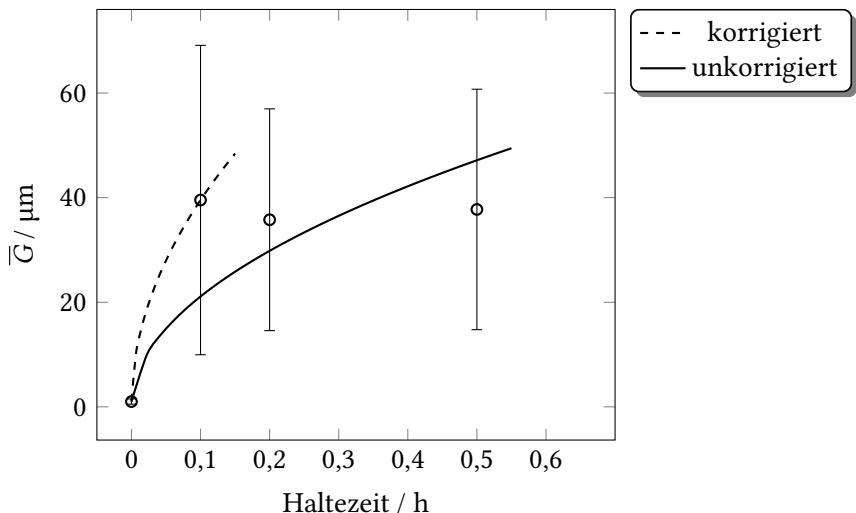


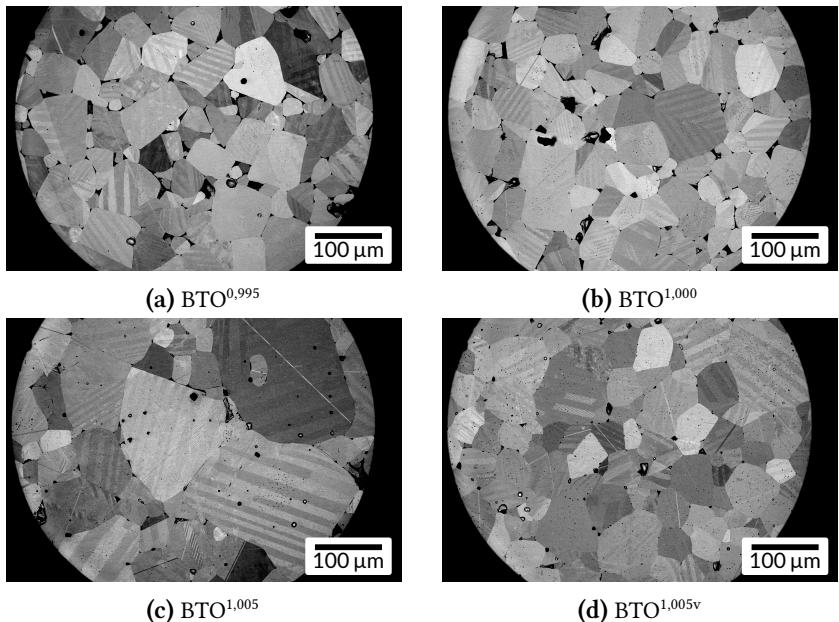
Abbildung 16.: Vergleich des Fits für BTO^{1,005v} für 1375 °C mit und ohne Berücksichtigung der Stagnation zwischen 0,2 h bis 0,5 h

51

Bestimmung des Wachstumsfaktors k entsprechend angepasst, sodass diese Bereiche ohne Kornwachstum den Fit nicht beeinflussen. Beide möglichen Fitvarianten (mit und ohne Berücksichtigung des Stagnationsbereiches) sind in Abbildung 16 ebenfalls dargestellt und zeigen einen deutlichen Unterschied in den Kornwachstumskonstanten von $k_{\text{korr.}} = 4,39 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gegenüber $k_{\text{unkorr.}} = 1,24 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Jedoch liegt auch der unkorrigierte Fit noch deutlich über dem Wert von Bäurer et al. mit $1,83 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Auch die durch das Kornwachstum entstandenen Mikrostrukturen in diesem Bereich, die in Abbildung 17 gezeigt sind, unterscheiden sich nicht mehr.

Der Wert der Kornwachstumskonstante bei 1375 °C stellt auch den

4. Ergebnisse

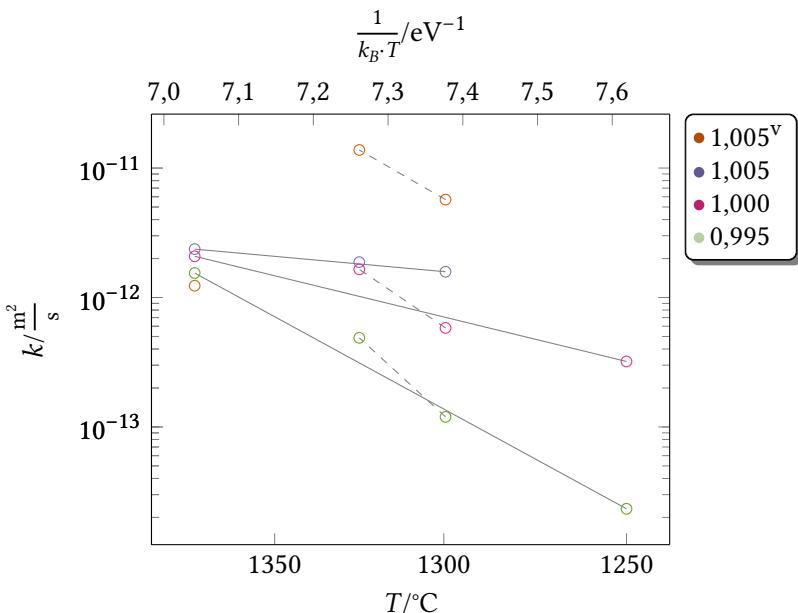


52

Abbildung 17.: Mikrostruktureller Vergleich aller Stöchiometrie des BaTiO₃ bei 1375 °C nach 0,5 h Haltezeit

(gedachten) Schnittpunkt der linearen Fits aller abnormal gewachsenen Körner der einzelnen Stöchiometrien (ungeföllte Symbole) dar. Diese Fits sind in Abbildung 18 als durchgezogene Linien dargestellt. Innerhalb des Bereichs zwischen 1300 °C bis 1325 °C zeigen die Stöchiometrien BTO^{0,995}, BTO^{1,000} sowie BTO^{1,005} eine abweichende, jedoch für alle drei Stöchiometrien ähnliche Steigung, die als gestrichelte Linie dargestellt ist. Für die von Bäurer et al. angegebenen Wachstumsbedingungen von 1150 °C konnte in der vorliegenden Arbeit das Kornwachstum nicht verifiziert werden. Hier war auch nach Auslagerungszeiten von > 100 h kein Kornwachstum erkennbar. Jedoch konnten im Gegensatz zu Bäurer

4.1. BaTiO₃



53

Abbildung 18.: Arrhenius-Auftragung der Kornwachstumskonstante im ab-normal gewachsenen Bereich des BTO

et al. auch für die Temperatur 1250 °C abnormales Kornwachstum für die Stöchiometrie BTO^{0,995} und BTO^{1,000} beobachtet werden, nicht erst ab Temperaturen von 1270 °C wie in der Literatur angegeben.^[13]

Die titanreiche Zusammensetzung BTO^{0,995} zeigt für alle Temperaturen die niedrigsten Werte für die Kornwachstumskonstante, gefolgt von BTO^{1,000} und der bariumreichen Stöchiometrie BTO^{1,005}. Die Werte der vorgesinterten Proben BTO^{1,005^v liegen sowohl für das normale als auch für das abnormale Kornwachstum am höchsten. Eine Ausnahme stellt}

4. Ergebnisse

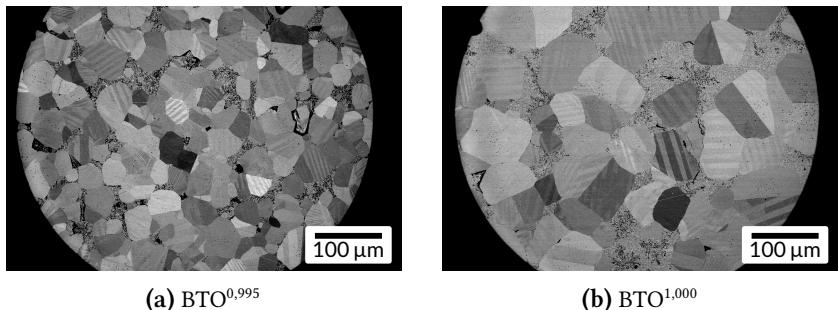


Abbildung 19.: bimodale Mikrostrukturen von $\text{BTO}^{0,995}$ und $\text{BTO}^{1,000}$ nach 1 h bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

54

die Temperatur $1375\text{ }^{\circ}\text{C}$ außerhalb des (vermuteten) Anomaliebereichs dar. Hier sind die Kornwachstumskonstanten für alle Stöchiometrien im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich. Auch am kälteren Ende des Anomaliebereichs für die niedrigste der betrachteten Temperaturen von $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind die Kornwachstumskonstanten der nicht-vorgesinterten Stöchiometrien für das normale Kornwachstum gleich. Hier liegt jedoch die Kornwachstumskonstante der vorgesinterten $\text{BTO}^{1,005v}$ -Variante deutlich höher.

Bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind für die Stöchiometrien $\text{BTO}^{0,995}$ und $\text{BTO}^{1,000}$ keine Kornwachstumskonstanten angegeben, obwohl die in Abbildung 19 gezeigten, bimodalen Mikrostrukturen auftreten. Da diese jedoch nur für eine Haltezeit zu beobachten waren, ist keine sinnvolle Abschätzung einer Kornwachstumskonstanten möglich, sodass diese Punkte im Arrhenius-Diagramm in Abbildung 15 fehlen.

4.1.2.1. Einfluss des Vorsinterns

Um einen Eindruck des Einflusses des in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Vorsinterns bei $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 10 h auf die Mikrostrukturentwicklung

während der Kornwachstumsversuche zu erhalten, wurden bei einigen Temperaturen vorgesinterte Proben mit Grünkörpern bei identischem Temperaturprogramm verglichen. In Abbildung 20 sind die korrespondierenden, repräsentativen Mikrostrukturen im Vergleich für die Haltezeiten 1 h, 2 h und 5 h gezeigt. Die dazugehörigen zeitabhängigen Korngrößen sind neben den beiden anderen Stöchiometrien bei 1250 °C in Abbildung 21 dargestellt. Hierbei ist für die (porenbereinigte) Korngröße im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied festzustellen. Lediglich für die absolute Porenanzahl bezogen auf die Fläche lassen sich in der vorgesinterten Probe für allen Haltezeiten weniger Poren finden. Beide Zusammensetzungen weisen eine unimodale Verteilung mit einer geringen Korngröße von <1,5 µm auf. Für die längste der betrachteten Haltezeiten von 5 h ist für die Porenanzahl in Gegensatz zur ersten Haltezeit von 1 h kein Unterschied mehr zu erkennen.

Für 1300 °C sind beide Proben im betrachteten Zeitintervall vollständig bimodal, zeigen jedoch im Durchmesser der abnormal gewachsenen Körner Größenunterschiede auf. Während die abnormalen Körner der nicht vorgesinterten Probe noch eine vergleichsweise geringe Korngröße von <100 µm besitzen, sind die der vorgesinterten Probe mit 153 µm bis 200 µm deutlich größer (vgl. Abbildung 22 und 23).

Für 1325 °C hingegen ergeben sich zwischen vorgesinterter und nicht vorgesinterter Probe deutliche Unterschiede in den Mikrostrukturen und den Wachstumseigenschaften. Während die nicht vorgesinterte Probe für alle drei Haltezeiten unimodal bleibt, weist die vorgesinterte Probe abnormales Kornwachstum bzw. bimodale Mikrostrukturen auf (vgl. Abbildung 24). Die Mikrostrukturen für 1375 °C nach 0,5 h sind bereits in Abbildung 17 gezeigt. Hier unterscheiden sich vorgesinterte und als Grünkörper ausgelagerte Proben sowohl geringfügig in der Korngröße, wobei die vorgesinterte Probe eine homogener und deutlich feinkörnigere Mikrostruktur zeigt, als durch die intragranular vorhandene Porosität. Während die nicht vorgesinterte Proben Poren nur im inneren Bereich der Körner sowie einen porenfreien Rand aufweisen,

4. Ergebnisse

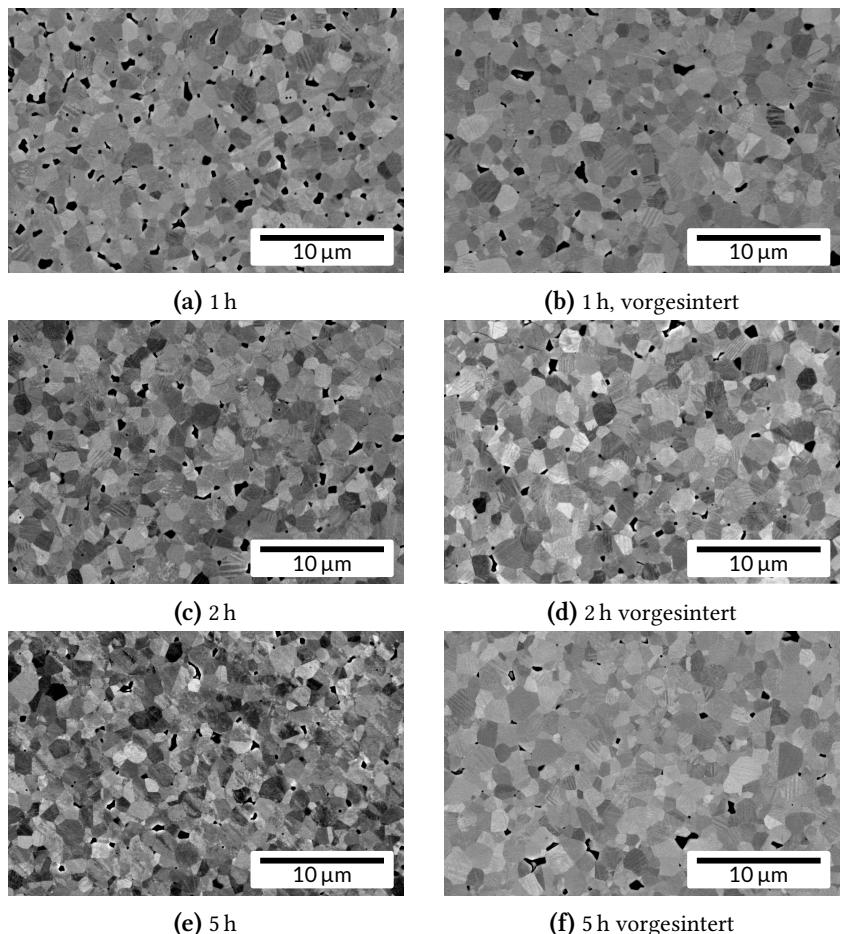


Abbildung 20.: Mikrostruktureller Vergleich der nicht vorgesinterten (links) und vorgesinterten (rechts) $A/B = 0,995$ Stöchiometrie des Ba-TiO₃ bei 1250 °C für verschiedene Haltezeiten

4.1. BaTiO₃

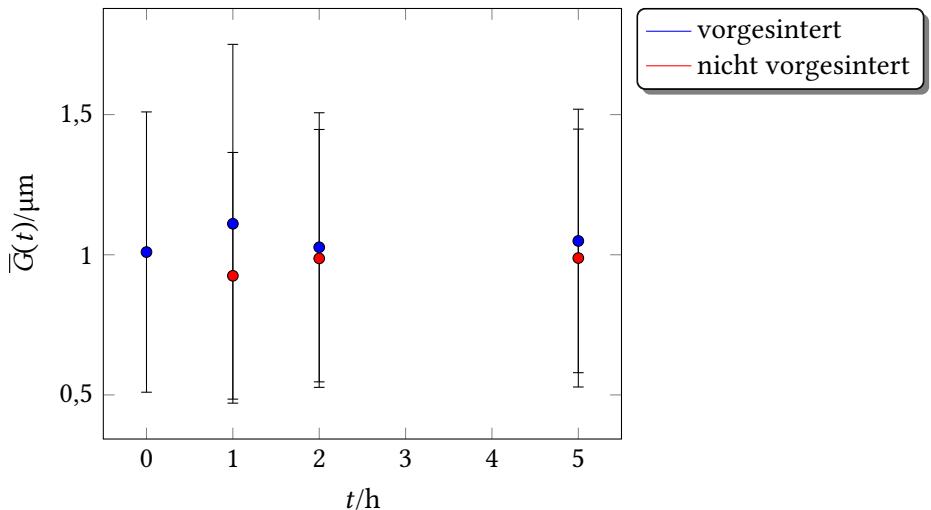


Abbildung 21.: Vergleich der zeitabhängigen Korngrößen der Zusammensetzungen mit $A/B = 1,005$ bei 1250°C

57

zeigt die vorgesinterte Probe eine gleichmäßige Verteilung der Porosität über die gesamte Kornfläche.

Zusammenfassend zeigt das Vorsintern der Proben gegenüber dem Wachstum aus einem Grünkörper durchaus Unterschiede. Außer bei der höchsten betrachteten Temperatur von 1375°C , bei der alle Kornwachstumskonstanten im Rahmen der Messgenauigkeit zusammenfallen, zeigt die vorgesinterte Stöchiometrie $\text{BTO}^{1,005\text{v}}$ immer ein höheres k als die nicht vorgesinterte Variante. Daneben zeigen die nicht vorgesinterten Proben auch tendenziell mehr (intra- sowie intergranulare) Porosität. Auch in der Ausprägung von bimodalen Mikrostrukturen lassen sich Unterschiede finden: Während bei 1250°C beide Varianten ausschließlich unimodale und bei 1300°C ausschließlich bimodale Mikrostrukturen

4. Ergebnisse

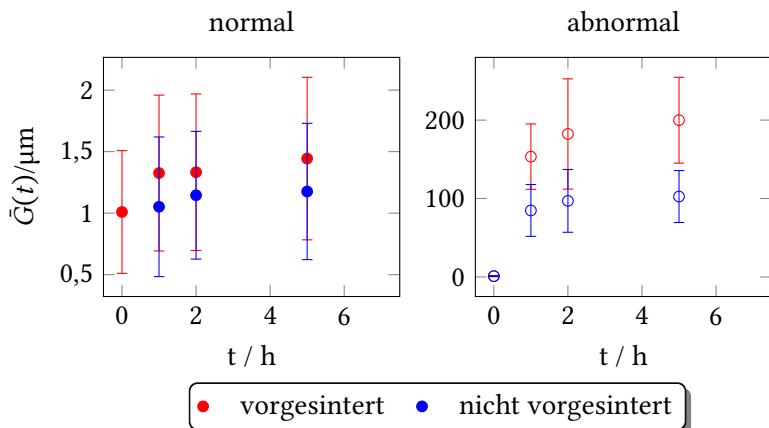


Abbildung 22.: Vergleich der zeitabhängigen Korngrößen der Zusammensetzungen mit $A/B = 1,005$ bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ für normale und abnormale Körner

58

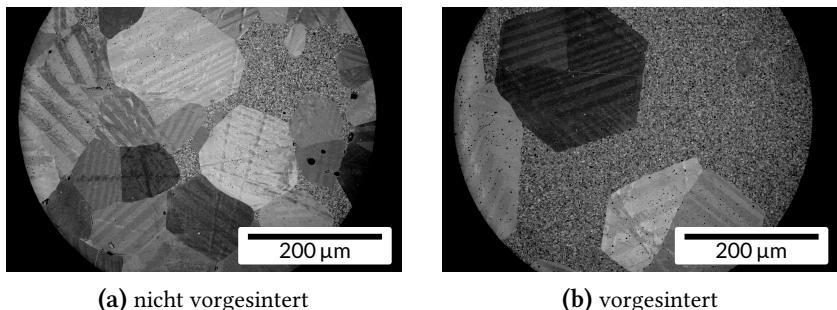


Abbildung 23.: Mikrostruktureller Vergleich der nicht vorgesinterten (links) und vorgesinterten (rechts) 1,005 Stöchiometrie des BaTiO₃ bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 h Haltezeit

4.1. BaTiO₃

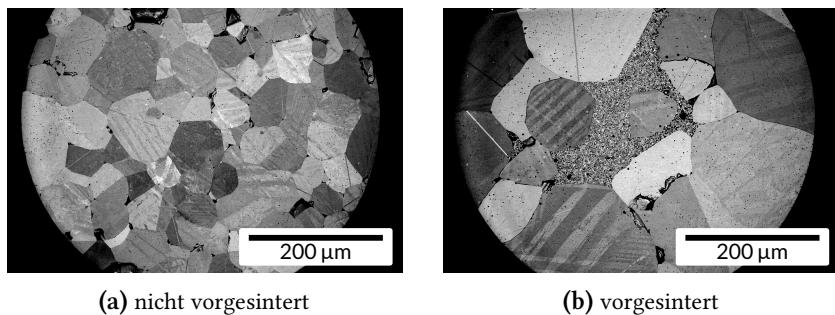


Abbildung 24.: Mikrostruktureller Vergleich der nicht vorgesinterten (links) und vorgesinterten (rechts) 1,005 Stöchiometrie des BaTiO₃ bei 1325 °C für 0,25 h Haltezeit

zeigen, findet man bei 1325 °C für die nicht vorgesinterte Variante normales Kornwachstum mit moderaten Korngrößen, für die vorgesinterte Variante allerdings stark bimodale Mikrostrukturen mit extrem großen abnormalen Körnern.

4. Ergebnisse

4.2. SrTiO₃

Für SrTiO₃ ist die Synthese- und Herstellungsroute für feine, unimodale Mikrostrukturen zwar schon bekannt, jedoch wurde für die Pulversynthese bzw. Herstellung der Sinterkörper noch der Einfluss der Ausgangsmaterialien und des Herstellungsprozesses auf die Defektchemie gezeigt. Auch beim SrTiO₃ liegt der Fokus der Ergebnisse im undotierten System auf dem Einfluss der A/B-Stöchiometrie und dessen Auswirkungen auf Kornwachstum und -verteilung sowie dem Einfluss der Sinteratmosphäre auf Stagnation und Kornwachstum.

4.2.1. Ausgangsmaterial und -mikrostruktur

Die Synthese des Ausgangspulvers wurde schon in vorhergehenden Arbeiten sehr ausgiebig charakterisiert, daher wurde in der vorliegenden Arbeit auf eine breite Charakterisierung der Ausgangspulver verzichtet.^[12,88] Abbildung 25 zeigt ein beispielhaftes Pulverdiffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung eines SrTiO₃ Ausgangspulvers. Die Verfeinerung zeigt (wie aus den Vorarbeiten zu erwarten) einphasiges, kubisches Strontiumtitanat.

Für die Kornwachstumsversuche in SrTiO₃ wurden Ausgangsproben verwendet, deren Sinterparameter schon in vorhergehenden Arbeiten für ein entsprechendes Ausgangsgefüge optimiert wurden.^[114] Diese wurden bei 1425 °C für 1 h in O₂-Atmosphäre dicht gesintert. Eine solche Ausgangsmikrostruktur ist in Abbildung 26 links abgebildet. Sie zeigt auch bei niedriger Vergrößerung eine unimodale und porenfreie Mikrostruktur. Für die statistische Bestimmung des mittleren Korndurchmessers wurde für den gezeigten Bildausschnitt eine relative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion P einer *log-normal* Verteilung an die Verteilung der äquivalenten Kreisdurchmesser von 8145 Körnern angepasst. Der Mittelwert dieser Anpassung liegt bei $(1,59 \pm 0,75) \mu\text{m}$ und ist in Abbildung 26 rechts mit einem korrespondierenden Histogramm

4.2. SrTiO₃

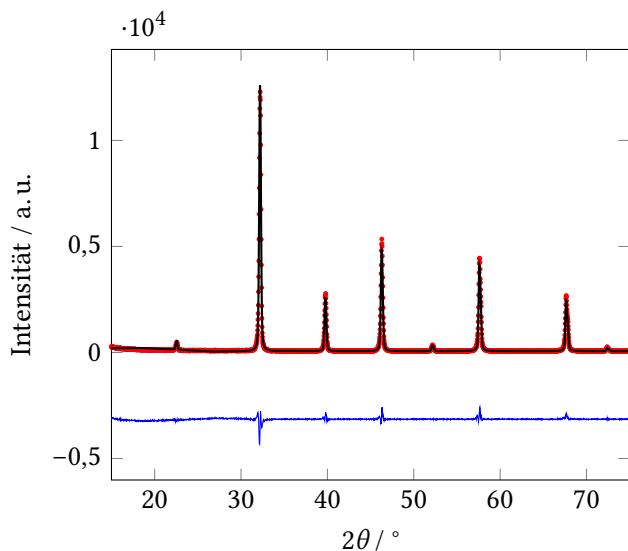


Abbildung 25.: Rietveld-Verfeinerung von SrTiO₃ ($A/B = 0,996$)

61

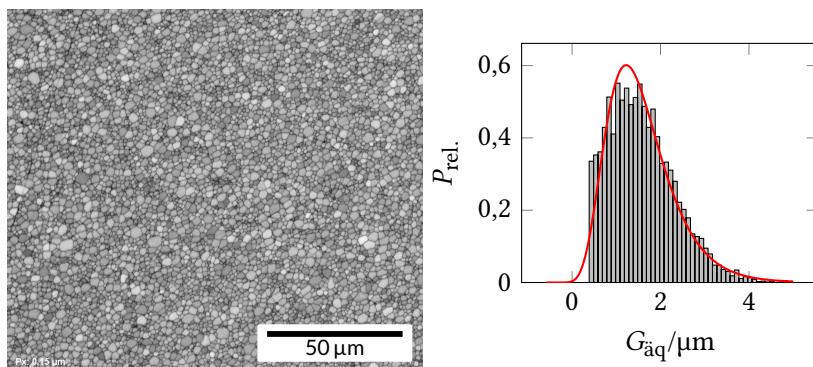
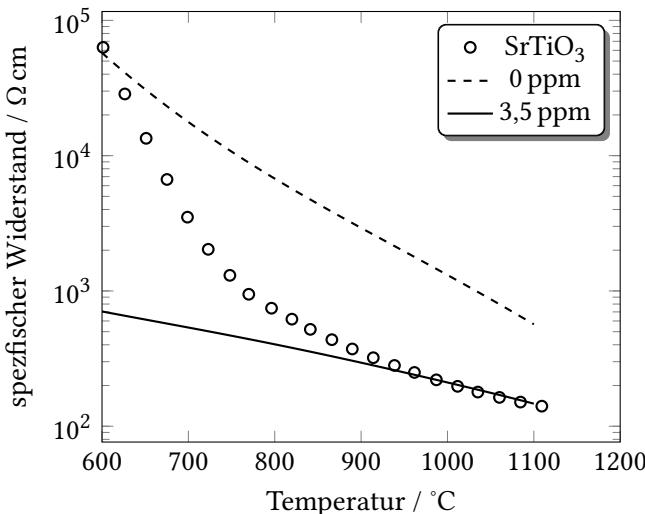


Abbildung 26.: EBSD-Aufnahme einer Ausgangsmikrostruktur für SrTiO₃ ($A/B = 0,996$) bei 1425 °C und 1 h Auslagerung mit Histogramm und angepasster *log-normal* Verteilung

4. Ergebnisse



62

Abbildung 27.: Experimentelle Hochtemperaturleitfähigkeit von in der vorliegenden Arbeit hergestelltem SrTiO_3 ($A/B = 0,996$) sowie die dazu mit 0 ppm und 3,5 ppm Akzeptordotierung simulierten Leitfähigkeiten

und der relativen Häufigkeitsdichte P gezeigt. Sowohl die Verteilung der mittleren Korngröße als auch deren Anpassung und die korrespondierende Mikrostruktur zeigen ein unimodales Gefüge mit enger, und kleiner Korngrößenverteilung ohne initial abnormale Körner.

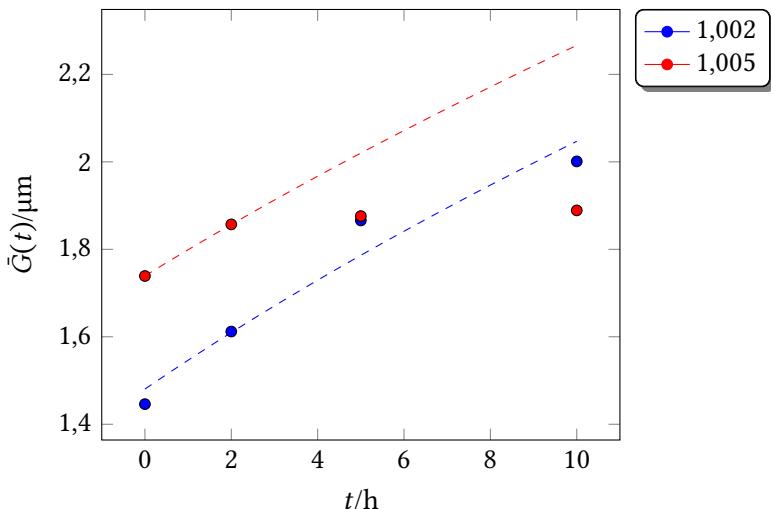
Weiterhin wurde zum Abschätzen der Syntheseverunreinigung (v. a. durch ungewollte Akzeptordotierung wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben) die Hochtemperaturleitfähigkeit des Materials experimentell bestimmt und mit dem in Anhang A beschriebenen Verfahren eine Akzeptorverunreinigung A' angepasst. Die entsprechenden Messdaten sowie zwei verschiedene Anpassungen sind in Abbildung 27 gezeigt. Die dabei am

besten angepasste Akzeptorkonzentration entspricht $[A'] = 3,5 \text{ ppm}$. Für diese trifft die simulierte Kurve bei etwa 975°C die gemessenen Leitfähigkeiten und verläuft mit ähnlicher Steigung in den Hochtemperaturbereich. Bei niedrigerer Temperatur liegen die simulierten Datenpunkte für $3,5 \text{ ppm}$ unterhalb der Messwerte und weisen eine andere Steigung als die gemessene Kurve auf. Die Datenpunkte für mit 0 ppm Akzeptordotierung undotiertes STO treffen zum Vergleich in keinem Bereich die experimentellen Messwerte und weisen im Hochtemperaturbereich zudem eine andere Steigung auf.

4.2.2. Einfluss der Stöchiometrie auf Kornwachstum und Korngrößenverteilung

Da die Stöchiometrie bzw. das A/B-Verhältnis wie in Abschnitt 2.2.3 gezeigt einen generellen Einfluss auf die Defektchemie und auf die Konzentration der v''_{Sr} im Speziellen hat, wurden Kornwachstumsexperimente für verschiedene Temperaturen in der Nähe des Übergangsbereichs der Wachstumsanomalie (vgl. Abbildung 6) durchgeführt und mittels EBSD-Aufnahmen verglichen. Dafür wurden Pulver mit dem A/B-Verhältnis $1,002$ und $1,005$ verwendet und sequentiell ausgelagert wie in Kapitel 3 beschrieben. Abbildung 28 zeigt die Korngrößenentwicklung der beiden Stöchiometrien für eine Temperatur von 1350°C . Die angedeuteten Verläufe der Anpassungen nach Burke und Turnbull gem. Gleichung (21) sind dabei parallel, während die Kurven durch leicht unterschiedliche Ausgangskorngrößen versetzt verlaufen. Dabei wurden für die Anpassung der $\text{STO}^{1,002}$ -Stöchiometrie nur die Datenpunkte bei 0 h und 2 h verwendet, da das Kornwachstum für längere Zeiten stagniert. Die Anpassung für $\text{STO}^{1,005}$ trifft die Datenpunkte für alle betrachteten Auslagerungszeiten im Rahmen der Messgenauigkeit, es ist keine Stagnation zu erkennen. Der parallele Verlauf zeigt, dass im frühen Stadium des Kornwachstums die effektive Korngrenzmobilität k gleich ist. Für diesen Fall ergibt sie sich zu $k = 5,55 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und

4. Ergebnisse



64

Abbildung 28.: Vergleich der A/B Stöchiometrien $\text{STO}^{1,002}$ und $\text{STO}^{1,005}$ bei 1350°C

$$5,86 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ für } \text{STO}^{1,002} \text{ bzw. } \text{STO}^{1,005}.$$

Vergleicht man die mittlere Korngröße \bar{G} bei $t = 5 \text{ h}$, stellt man keinen Unterschied fest. Die beiden Mikrostrukturen weisen ein \bar{G} von $1,88 \mu\text{m}$ und $1,86 \mu\text{m}$ auf. Die statistische Korngrößenverteilung ist dagegen sehr unterschiedlich: Die korrespondierenden Mikrostrukturen sind in Abbildung 29 gegenübergestellt. Während $\text{STO}^{1,002}$ schon ein bimodales Gefüge aufweist, in dem die abnormalen Körner (größer als Median + $3 \cdot \text{IQR}$) einen Flächenanteil von 22 % einnehmen und eine mittlere Korngröße von $\bar{G}_{\text{abn.}}$ von $7,71 \mu\text{m}$ haben, sind für $\text{STO}^{1,005}$ nur ca. 4 % der Gesamtfläche von abnormal gewachsenen Körnern mit einem mittleren Durchmesser $\bar{G}_{\text{abn.}} = 7,04 \mu\text{m}$ bedeckt. Im Vergleich dazu zeigt die Ausgangsmikrostruktur in Abbildung 26 einen so ermittelten abnormalen Flächenanteil von nominell 0,7 %. Das entspricht 7/8145

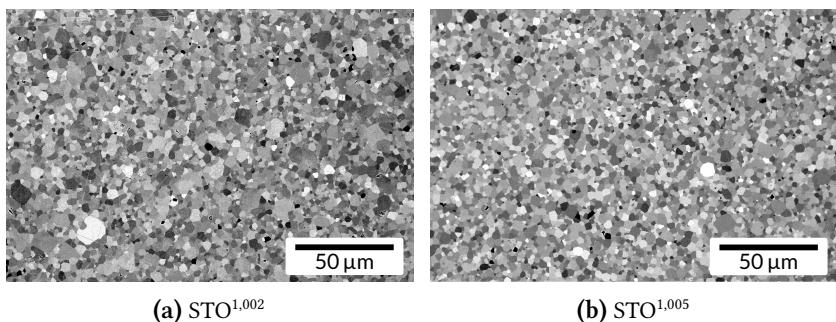


Abbildung 29.: Mikrostrukturen der $\text{STO}^{1,002}$ und $\text{STO}^{1,005}$ Stöchiometrien bei 1350 °C nach 5 h als Übersichtsbilder

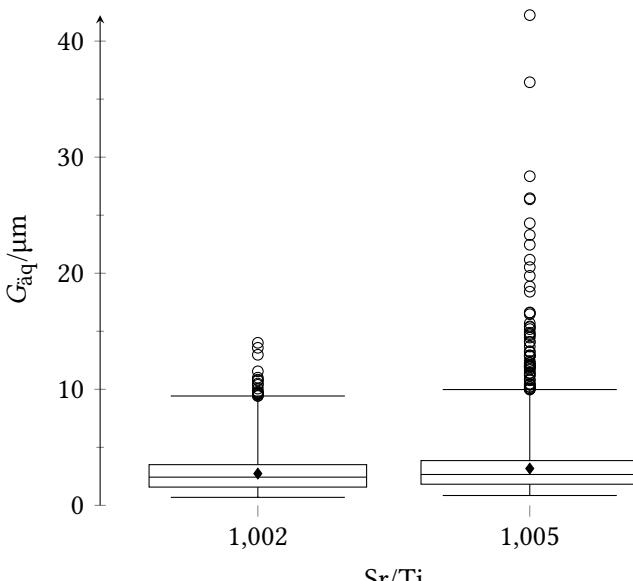
Körnern mit entsprechendem Durchmesser.

Betrachtet man eine Mikrostruktur aus vorangegangenen Arbeiten von Rheinheimer et al., die ein Sr/Ti-Verhältnis von 0,996 (STO^{0,996}) verwendeten und nutzt die gleiche deskriptive Statistik, zeigt sich für 1350 °C und 5 h Haltezeit ein mittlerer Durchmesser \bar{G} von 2,74 µm und ein Flächenanteil der abnormalen Körner von 10,5 %.

Abbildung 30 zeigt einen Boxplot¹⁰ der erhaltenen Korngrößenverteilung für eine Auslagerung bei 1425 °C für 50 h. Hier wird trotz der ähnlichen Kornwachstumskonstante k ein Unterschied zwischen den Stöchiometrien deutlich. Zwar liegen Median und Mittelwert ähnlich für beide Verteilungen, jedoch ist der Abstand zwischen beiden für die 1,005-Stöchiometrie größer. Das deutet auf eine schieferere Verteilung bzw. eine weitere Streuung der Korngrößen hin. Dieses Phänomen wird noch deutlicher, wenn man die Ausreißer für beide Stöchiometrien betrachtet. Während diese für die STO^{1,002} zwar vorhanden sind, aber unter 15 µm liegen, zeigt die STO^{1,005}-Variante deutlich größere Körner bis über 40 µm, wobei der Großteil noch unter 30 µm, aber

10 Die Whiskerlänge entspricht dabei Median + 3 · IQR und ist im Vergleich zur üblichen Darstellung sehr großzügig gewählt. Alle gezeigten Punkte sind demnach Ausreißer.

4. Ergebnisse



66

Abbildung 30.: Boxplot zum Vergleich der Korngrößenverteilung der A/B-Stöchiometrien $\text{STO}^{1,002}$ und $\text{STO}^{1,005}$ nach Auslagerung bei 1425°C und 50 h

über 15 μm liegt. Abbildung 31 zeigt die zu den Verteilungen in Abbildung 30 gehörenden, repräsentative Mikrostrukturen. Auch hier wird der Unterschied der beiden Fraktionen der bimodalen Größenverteilung deutlich; während $\text{STO}^{1,002}$ nur wenige abnormal gewachsene Körner zeigt, wird im $\text{STO}^{1,005}$ Gefüge ein größerer Anteil von den abnormalen Körnern eingenommen. In Abbildung 32 ist das Arrhenius-Diagramm des $\text{STO}^{0,996}$ -Grundsystems im Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Wachstumskonstanten der Stöchiometrien $\text{STO}^{1,002}$ sowie $\text{STO}^{1,005}$ zu sehen. Dabei unterscheiden sich die Wachstumskonstanten bei 1300°C und 1350°C am deutlichsten: Für

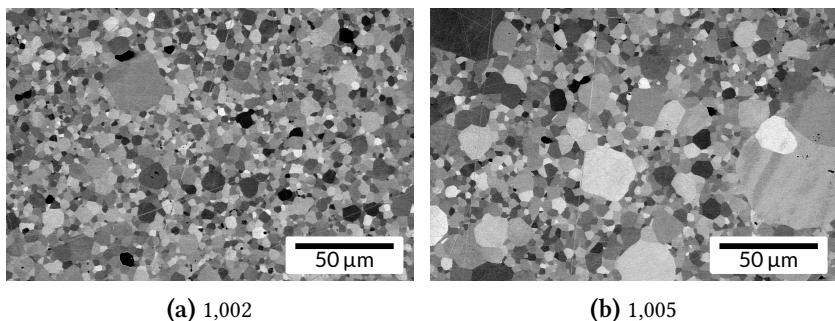


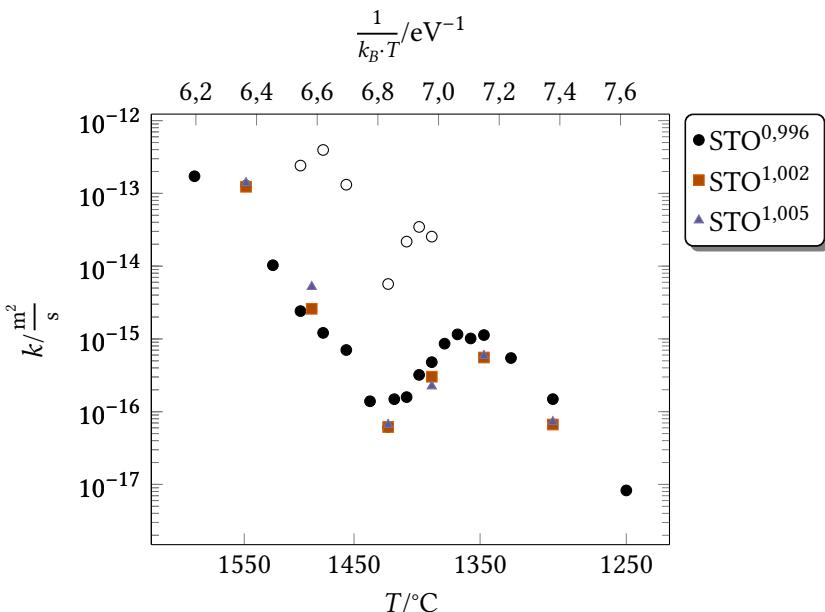
Abbildung 31.: Zu Abbildung 30 gehörige Mikrostrukturen

die Sr-reichste Stöchiometrie $\text{STO}^{1,005}$ liegt die Wachstumskonstante k mit $4,63 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ wesentlich tiefer als für die Ti-reiche Stöchiometrie $\text{STO}^{0,996}$ mit $k = 1,13 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, die bei dieser Temperatur am schnellsten wächst. Auch für 1390°C liegen die Wachstumskonstanten der Sr-reichen Stöchiometrien noch leicht unterhalb des Ti-reichen Systems. Bei 1425°C hingegen existiert kein Unterschied mehr zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit der $\text{STO}^{0,996}$ Stöchiometrie und den beiden Sr-reichen Stöchiometrien $\text{STO}^{1,002}$ bzw. $\text{STO}^{1,005}$, hier fallen alle Punkte im Diagramm aufeinander. Für die oberhalb der Wachstumsanomalie liegende Temperatur 1490°C zeigen die Sr-reichen Stöchiometrien ein deutlich schnelleres Wachstum als das Ti-reiche Grundsystem, während bei 1550°C wieder alle Wachstumskonstanten in einem Punkt zusammenfallen.

4.2.3. Atmosphärenwechsel

Um den Einfluss der Prozessparameter und im Speziellen der Auslagerungsatmosphäre zu untersuchen, wurde eine dichte SrTiO₃-Probe für unterschiedliche Haltezeiten in oxidierender (O₂) und in reduzierender (95:5 N₂/H₂) Atmosphäre ausgelagert. Dazu wurde zunächst

4. Ergebnisse



68

Abbildung 32.: Arrhenius-Diagramm für die beiden Stöchiometrien STO^{1,002} und STO^{1,005} mit dem Grundsystem STO^{0,996} modifiziert nach Rheinheimer et al. (nota bene: für 1425 °C und 1550 °C fallen alle Punkte zusammen)^[114]

isoliert das Kornwachstumsverhalten in den verschiedenen Atmosphären verglichen. Abbildung 33 zeigt die Korngrößenentwicklung mit zugehörigen Anpassungen des Kornwachstums nach Gleichung (21) der beiden Versuche nebeneinander. Während die oxidierend ausgelagerte Probe zwischen 15 h und 50 h keine Änderung der Korngröße und auch bis 100 h kein weiteres Wachstum mehr zeigt, wächst die reduzierend gesinterte Probe gemäß Gleichung (21) weiter und zeigt keine Stagnati-

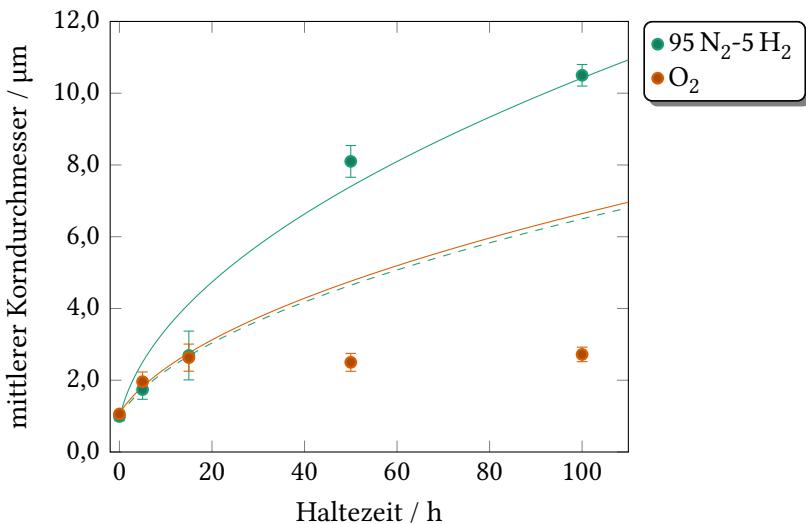


Abbildung 33.: Kornwachstum von SrTiO₃ ($A/B = 0,996$) in oxidierender und reduzierender Atmosphäre bei 1350 °C

69

on im Kornwachstum. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass sich innerhalb der ersten 20 h der Auslagerung die mittleren Korngrößen im Rahmen des Messfehlers nicht unterscheiden. Dies ist angedeutet durch die zusätzliche, gestrichelte Anpassung für die reduzierend gesinterte Probe, die nahezu deckungsgleich zu der der oxidierend gesinterten Probe innerhalb der ersten 20 h verläuft. Berücksichtigt man diesen Zeitraum für eine Anpassung nach Gleichung (21), um die Kornwachstumskonstante zu bestimmen, erhält man für die oxidierend gesinterte Probe $k_{\text{ox.}} = (1,21 \pm 0,20) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und für die reduzierend gesinterte Probe $k_{\text{red.}} = (1,15 \pm 0,01) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Berücksichtigt man jedoch für die reduzierend gesinterte Probe den vollen Zeitbereich, ergibt sich durch die im Mittel größeren Mikrostrukturen bei längerer Auslagerung, wel-

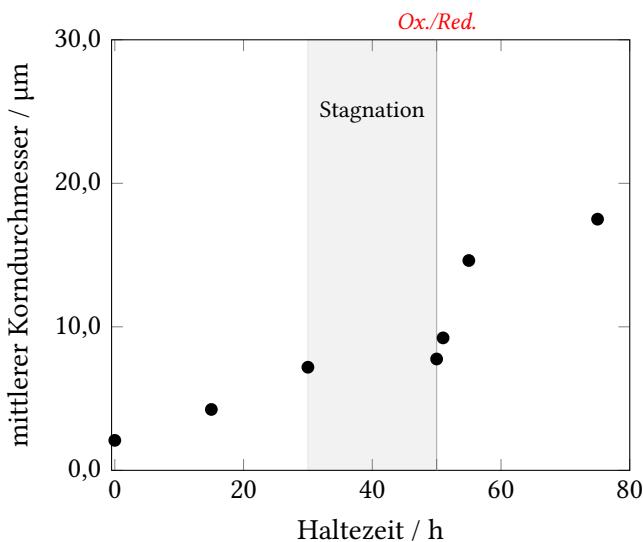
4. Ergebnisse

che die Anpassung stark beeinflussen, eine Wachstumskonstante von $k_{\text{red.}} = (2,99 \pm 0,34) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Abbildung 34 zeigt eine Entwicklung der mittleren Korngröße bei 1350 °C über die Auslagerungszeiten, Abbildung 35 die dazugehörigen Mikrostrukturen einer STO^{0,996}-Probe. Diese Probe wurde zunächst für 0 h, 15 h, 30 h und 50 h oxidierend und danach zusätzlich für 1 h, 5 h und 25 h reduzierend ausgelagert, um den kombinierten Einfluss der Sinterparameter zu untersuchen. Beginnend bei einer feinen, unimodalen Mikrostruktur stellt sich schon innerhalb der ersten Stunden ein deutlich bimodales Gefüge ein. Zwischen 30 h und 50 h in Abbildungen 35a und 35b zeigt sich eine Stagnation der mittleren Korngröße bei erhaltener Bimodalität des Gefüges.

Nach dem Wechsel der Auslagerungsatmosphäre findet man in der Mikrostruktur ein deutliches Wachstum der abnormalen Körner, bis nach 75 h ein großes, unimodales Gefüge zu sehen ist. Die mittleren Korngrößen folgen einem Wachstumsgesetz, das sich in guter Näherung gem. Gleichung (21) beschreiben lässt. Für die einzelnen Bereiche (ox./red.) ergeben sich dabei $k_{\text{ox.}}$ zu $2,47 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{red.}}$ zu $8,45 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

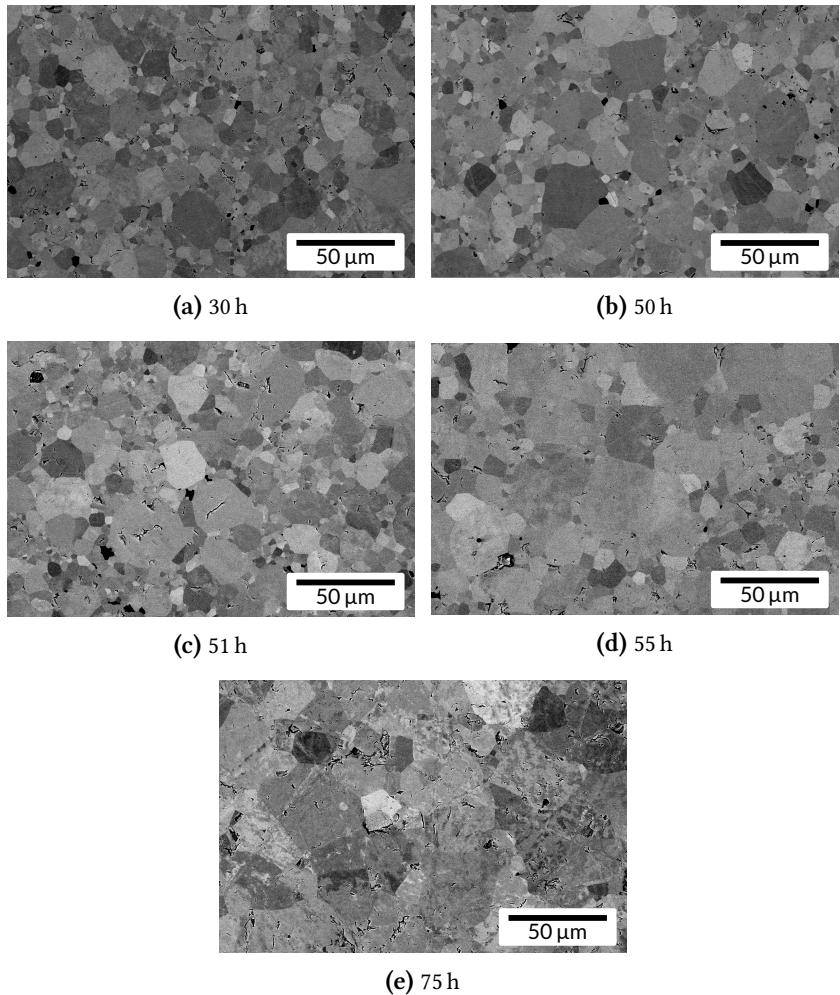
4.2. SrTiO₃



71

Abbildung 34.: Atmosphärenwechselversuch für SrTiO₃ ($A/B = 0,996$) bei 1350 °C

4. Ergebnisse



72

Abbildung 35.: Zu Abbildung 34 gehörige Mikrostrukturen

4.3. (Ba,Sr)TiO₃

Da für das Materialsystem (Ba,Sr)TiO₃ keine systematischen Kornwachstumsversuche oder Ergebnisse bekannt sind, liegt der Fokus in der vorliegenden Arbeit auf einer initialen Charakterisierung des Systems hinsichtlich einer vollständigen Pulversynthese und anschließenden Herstellung von Mikrostrukturen, um den Einfluss des Ba/Sr-Verhältnisses auf das Kornwachstum beobachten zu können. Im Folgenden bezeichnet BST x ein Pulver mit der Zusammensetzung Ba _{x} Sr_{1-x}TiO₃, also z. B. BST 25 eine Pulvermischung mit 25 mol-% Ba (Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO₃). Alle Stöchiometrien wurden mit einem A/B Verhältnis von 1,000 eingewogen.

4.3.1. Pulversynthese

Im Vergleich zur etablierten Pulversynthese von SrTiO₃ und BaTiO₃ mit einem einfachen Kalzinatinonsschritt bei 975 °C bzw. 925 °C musste für die einphasige Synthese des Mischsystems (Ba,Sr)TiO₃ die Pulverprozessierung angepasst werden.

Abbildung 36 (a) zeigt die Rietveld-Verfeinerungen des konventionellen Kalzinatinonsschritts bei 975 °C für eine (Ba_{0,5}Sr_{0,5})TiO₃-Pulvermischung. Es sind zwei verschiedene Perowskitphasen zu erkennen, die sich in Gitterparameter und damit Reflexlagen unterscheiden. Im Winkelbereich 28° bis 30° treten zwei Reflexe auf, die keiner Perowskitphase zugeordnet werden können, jedoch zu den Hauptreflexen des Barium-orthotitanat Ba₂TiO₄ passen.^[61] Diese Reflexe sind von sehr geringer Intensität und vergrößert im *Inset* der Abbildung 36 gezeigt.

Für die beiden Phasen der Kalzination bei 975 °C ergibt die Verfeinerung (näherungsweise) ein 70:30-Verhältnis. Die pseudo-tetragonale Phase mit geringerem Ba-Anteil und damit kleinerem Gitterparameter zeigt dabei für das nach Vegard berechnete Ba/Sr Verhältnis eine Abweichung von 10 % von den Verfeinerungswerten.

4. Ergebnisse

Tabelle 5.: Ergebnisse der in Abbildung 36 gezeigten Verfeinerungen

	975 °C		1100 °C
	Phase I	Phase II	-
Symmetrie	kub.	kub./tetr.	kub.
a / Å	3,9745	3,9243	3,9574
Ba/Sr (Rietveld) / %	71,3/28,7	28,7/71,3	50,1/49,9
Ba/Sr (Vegard) / %	68,8/31,3	19,1/80,2	51,8/48,2

74

Gemäß der Vegard'schen Regel kann damit näherungsweise der Anteil der Komponenten Ba und Sr im Perowskit berechnet werden;^[134] zusätzlich wurde das Besetzungsverhältnis $\text{Ba}_A^x/\text{Sr}_A^x$ während der Rietveld-Verfeinerung freigegeben. Die Ergebnisse dieser Rechnung sowie der Verfeinerung sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Abbildung 36 (b) zeigt die Rietveld-Verfeinerungen nach dem nach einer zweiten Mahlung angeschlossenen Kalzinatinonsschritt bei 1100 °C. Der ehemals zweiphasige Perowskit ist nach der Wärmebehandlung einphasig und die Rietveld-Verfeinerung zeigt ein Ba/Sr-Verhältnis von 50/50, was sowohl die Vegard'sche Regel als auch die Besetzung des A-Platzes aus der Rietveld-Verfeinerung zeigen.

Für die Bestimmung der optimalen Temperatur im zweiten Kalzinatinonsschritt wurde ein temperaturabhängiges Pulverdiffraktogramm des {200}-Reflexes eines ein Mal bei 975 °C kalzinierten Pulvers aufgenommen. Der {200}-Reflex wurde ausgewählt, da dieser auch in einer tetragonalen Modifikation kein *splitting* durch den potentiellen Symmetrieverlust zeigt. Dabei wurde von 1000 °C bis 1160 °C in 20 K Schritten gemessen. Während einer Haltezeit von 1 h wurden kontinuierlich 35 Diffraktogramme von 44° bis 48° aufgenommen und diese 35 Messungen für die jeweilige Temperatur gemittelt. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 37 beispielhaft für ein BST 25 Pulver dargestellt. Es sind bei 1000 °C noch die schon in Abbildung 36 dargestellten Doppelreflexe für

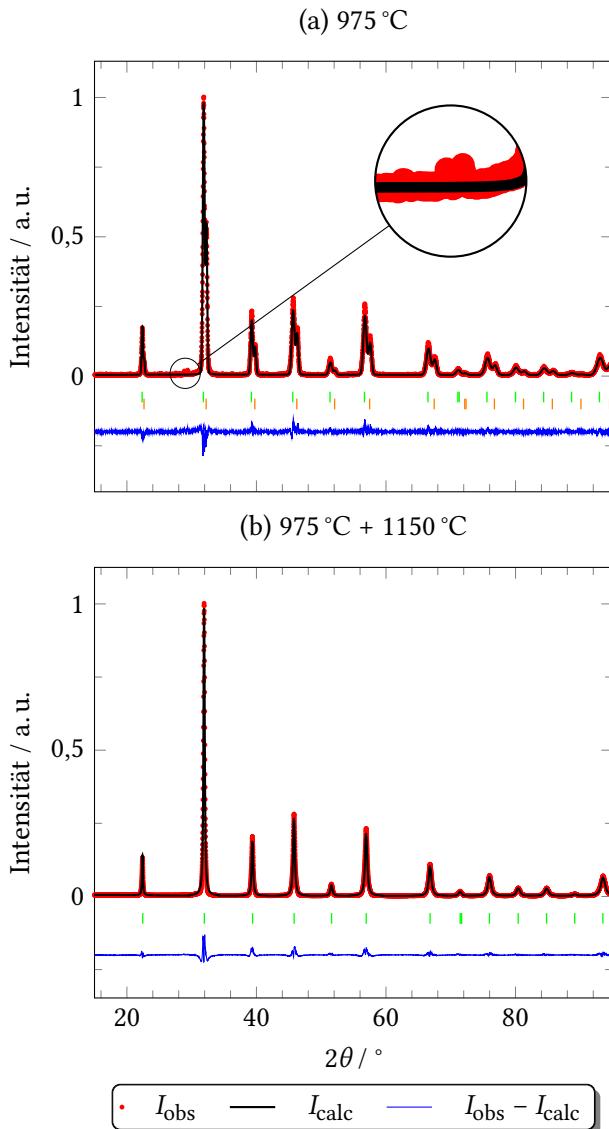


Abbildung 36.: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ nach (a) erster und (b) zweiter Kalzination mit Reflexlagen der einzelnen Phasen

4. Ergebnisse

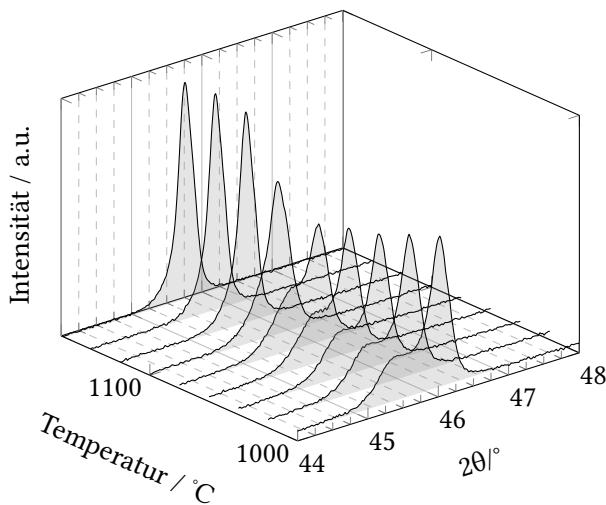


Abbildung 37.: Temperaturabhängige P-XRD Messung des {200}-Reflexes in BST 25 von 1000 °C bis 1160 °C

76

die beiden BST-Phasen zu erkennen. Bei Temperaturerhöhung nimmt das Intensitätsmaximum der Schulter bei größeren 2θ -Werten ab, die bei kleineren zu. Beim Schritt von 1080 °C auf 1100 °C verschwindet der Doppelreflex und ein breiter Reflex mit gleicher integraler Intensität wie die Doppelreflexe taucht zwischen den beiden vorherigen Intensitätsmaxima auf. Dieser wird bei weiterer Temperaturerhöhung schmäler, liegt jedoch weiter beim Beugungswinkel $2\theta = 45,6^\circ$.

4.3.2. Dilatometrie

In Abbildung 38 ist das lineare Schwindungsverhalten der verschiedenen, nach dem modifizierten Verfahren mit doppeltem Kalzinierungsschritt hergestellten Stöchiometrien in einem Dilatometerexperiment gezeigt. Ausgehend von einer ähnlichen relativen Gründichte

4.3. (Ba,Sr)TiO₃

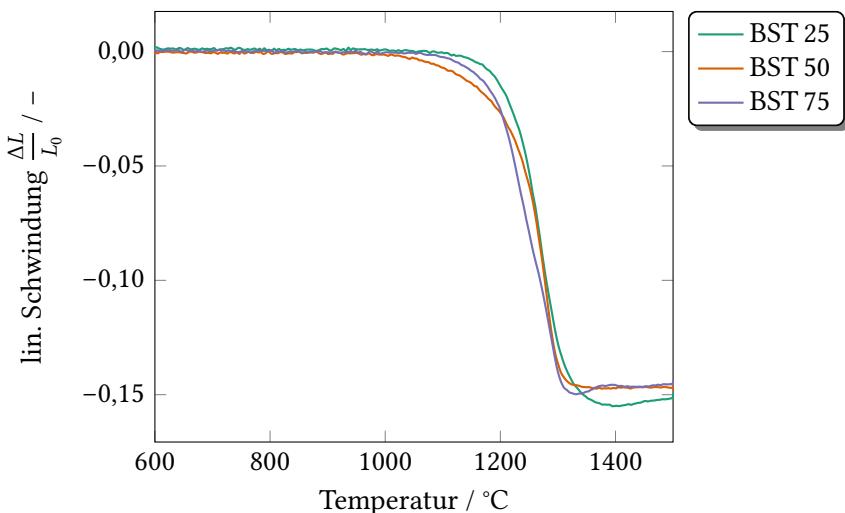


Abbildung 38.: Lineare Schwindung verschiedener BST-Stöchiometrien im Dilatometerexperiment

77

von 55 % sind die Maxima aller Stöchiometrien zwar bei nahezu derselben Temperatur. Die erreichbare Enddichte, die mit der betragsmäßig maximalen Schwindung korreliert, steigt jedoch mit sinkendem Bariumgehalt an. Die $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Zusammensetzung zeigt eine Abweichung von den beiden anderen Stöchiometrien. Deren Verdichtung beginnt bei dieser Stöchiometrie bei sichtbar geringerer Temperatur, jedoch ist die Verdichtungsrate im relevanten Temperaturbereich des Sinterns geringer. Dennoch wird die maximale Verdichtungsrate für alle Stöchiometrien bei der gleichen Temperatur von etwa 1275 °C erreicht.

4. Ergebnisse

4.3.3. Kornwachstum

Abbildung 39 zeigt beispielhaft das Kornwachstumsverhalten von BST 75 bei 1390 °C. Abbildung 39a zeigt die zeitliche Entwicklung der Korngrößen für normale und abnormale Körner mit dem angepassten Wachstumsgesetz nach Gleichung (21) Dabei sind in Abbildungen 39b bis 39e die korrespondierenden Mikrostrukturen zu den verschiedenen Zeiten des Abbruchversuchs zu sehen. Während in Abbildung 39b noch eine feine, unimodale Korngrößenverteilung vorliegt, sind in Abbildung 39c neben der nahezu unveränderten Matrix auch abnormale Körner mit Durchmessern über 50 µm zu sehen, deren Flächenanteil in Abbildung 39d weiter zugenommen hat. Im letzten Zeitschritt bei 50 h Haltezeit in Abbildung 39e ist die feinkörnige Matrix vollständig verschwunden und es liegt eine unimodale Verteilung aus abnormal gewachsenen Körnern vor. Deren abnormal-unimodale Körner sind sehr unregelmäßig geformt und weisen teilweise konkave und verrundete Korngrenzen sowie eine große intragraulare Porosität auf.

Abbildung 40 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Zusammensetzungen bei gleichem Sinterprogramm von 1425 °C und 1 h.

Während BST 25 in Abbildung 40a noch eine kleine Korngröße mit geringem Ansatz einer bimodalen Verteilung zeigt, sind in Abbildung 40b für BST 50 schon deutlich abnormal gewachsene Körner sichtbar. In Abbildung 40c zeigt BST 75 eine unimodale Matrix mit einer sehr großen, mittleren Korngröße von ca. 75 µm. Abbildung 41 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Gefüges. Hier sind intragranulare Poren sowie dichte Kornränder zu sehen, wobei die porösen Anteile deutlich mehr Fläche einnehmen. Abbildung 41 zeigt weitere Merkmale, die für das Kornwachstum und dessen Ausprägung in der Ba-reichen Stöchiometrie typisch sind. So sind innerhalb der Körner die typischen ferroelektrischen Domänenmuster zu sehen, die bei Raumtemperatur auch im BaTiO₃ zu finden sind. Abbildung 42 zeigt dafür zwei Ba-reiche Mikrostrukturen im Vergleich: Abbildung 42b ist eine BST 75-Mikrostruktur gesintert

4.3. (Ba,Sr)TiO₃

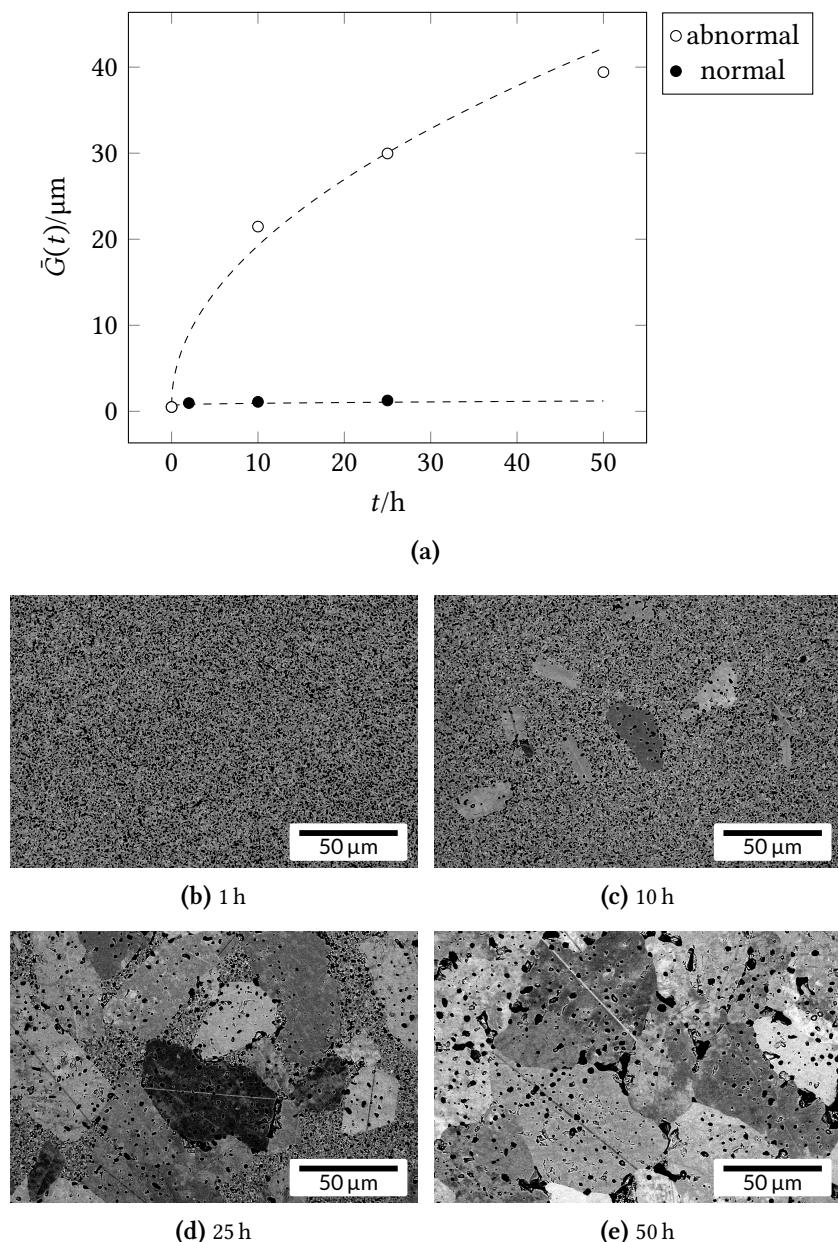


Abbildung 39.: Zeitabhängige, mittlere Korngrößen von BST 75 im Abbruchversuch bei 1390 °C mit korrespondierenden Mikrostrukturen

4. Ergebnisse

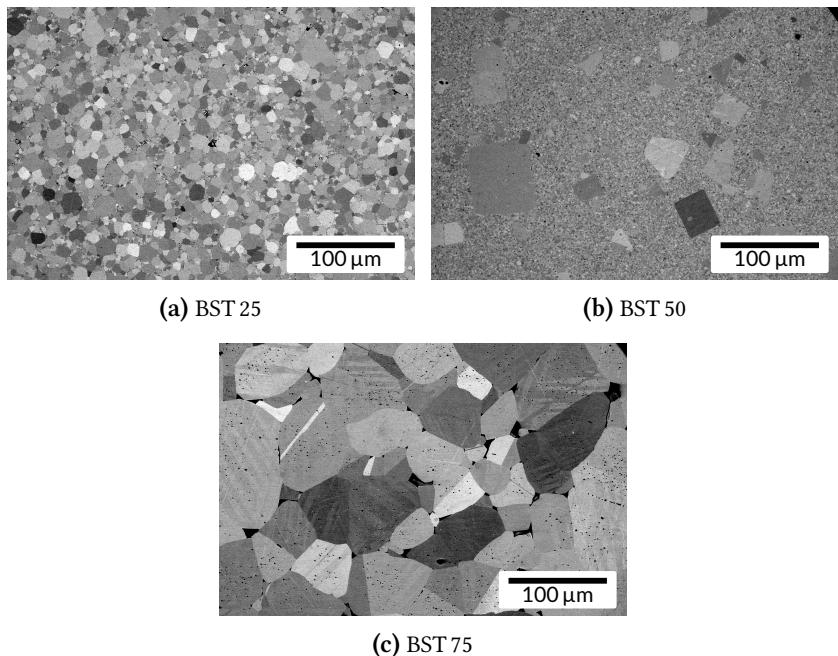


Abbildung 40.: Vergleich der Stöchiometrien bei 1425 °C und 1 h Haltezeit

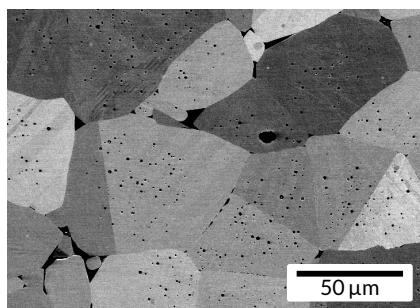


Abbildung 41.: Vergrößerung eines Ausschnitts von BST 75 1425 °C, 1 h mit überwachsenen, intragranularen Poren

4.3. (Ba,Sr)TiO₃

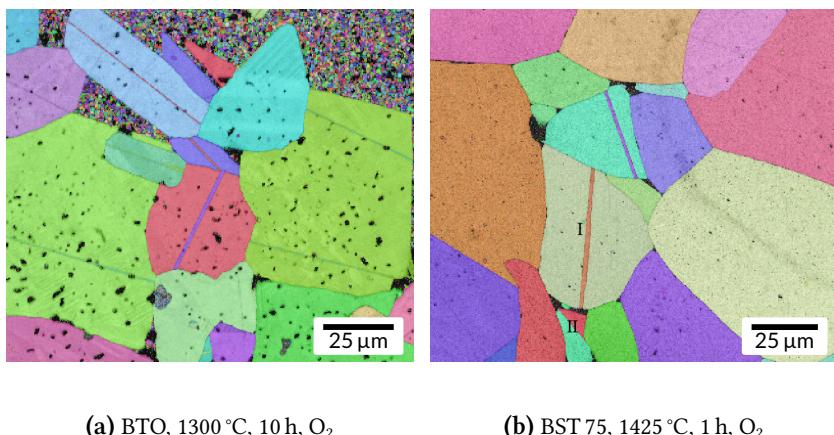


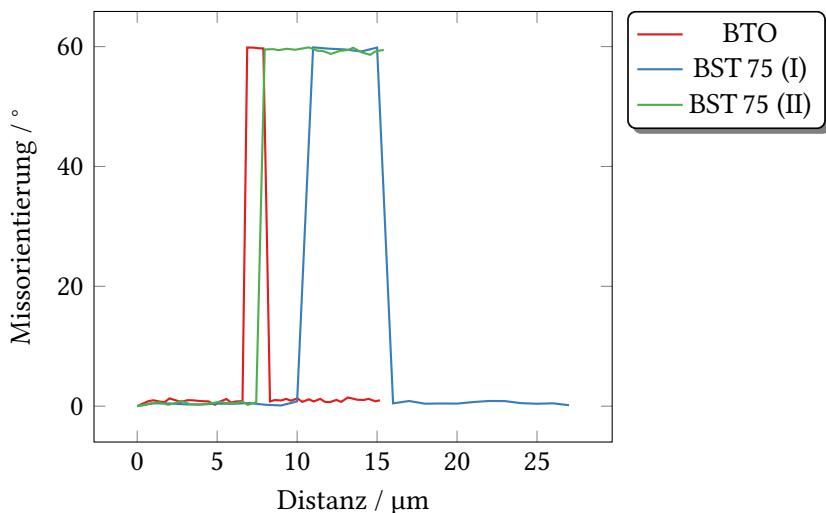
Abbildung 42.: EBSD-Aufnahme (eingefärbt nach Kristallorientierung IPF-X) von BTO und BST 75

81

bei 1425 °C für 1 h in O₂, Abbildung 42a Bariumtitatanat bei 1300 °C gesintert für 10 h in O₂. Beide Strukturen zeigen trotz unterschiedlicher Sintertemperaturen die für BaTiO₃ bekannte Zwillingsbildung, deren Orientierungsbeziehungen in Abbildung 43 dargestellt sind. Für beide Zusammensetzungen zeigt die EBSD einen Orientierungsunterschied von 60° für eine Messlinie über die in Abbildung 42 eingezeichneten Bereiche bzw. Lamellen. Während Abbildung 42a lediglich 60° missorientierte Doppelzwillinge bzw. Lamellen zeigt, ist in Abbildung 42b sowohl eine Lamelle als auch eine einzelne Zwillingskorngrenze zu sehen.

Abbildung 44 zeigt das Arrhenius-Diagramm aller betrachteten Stöchiometrien im Temperaturbereich von 1300 °C bis 1450 °C. Dabei sind zur Verdeutlichung beide Randphasen SrTiO₃ und BaTiO₃ aus der Literatur mit eingetragen. Hierbei zeigt sich, dass das Kornwachstum des Mischsystems im gleichen Rahmen wie das der Randsysteme stattfindet: BST 25 als Ba-ärmste und damit dem SrTiO₃ ähnliche Zusammensetzung

4. Ergebnisse



82

Abbildung 43.: Orientierungsbeziehungen der in Abbildung 42 gezeigten Zwillingsbereiche über die jeweiligen Zwillingskorngrenzen

zung zeigt im Bereich von 1350 °C bis 1450 °C die gleiche Steigung der (gedachten) Arrhenius-Graden und somit die gleiche effektive Aktivierungsenergie des Kornwachstums wie die Literaturwerte des SrTiO₃. Die (gedachte) Steigung der extrapolierten Geraden liegt wieder ähnlich zu der des SrTiO₃ in dessen *non-Arrhenius*-Bereich bei 0,45 eV.

Ebenso tritt in diesem Temperaturbereich abnormales Kornwachstum auf, in Abbildung 44 gekennzeichnet durch gefüllte und ungefüllte Symbole für die Wachstumskonstanten.¹¹ Genau wie das SrTiO₃ zeigt

¹¹ Dieses Phänomen tritt auch im Randsystem SrTiO₃ auf, ist der Übersichtlichkeit halber jedoch in Abbildung 44 nicht dargestellt und kann im Abschnitt 2.3.5 nachvollzogen werden.

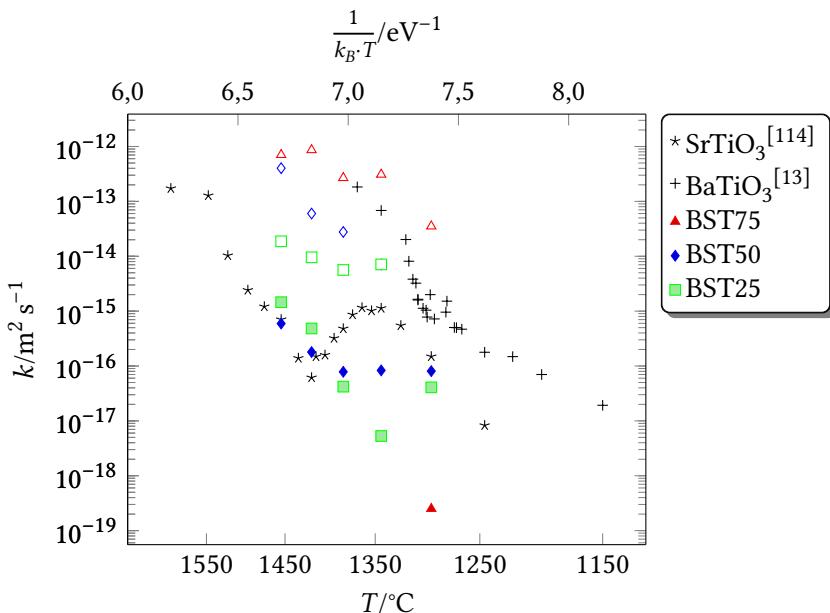


Abbildung 44.: Arrhenius-Diagramm aller betrachteten BST-Stöchiometrien mit Randphasen

auch BST 25 einen *non-Arrhenius*-Verlauf im Kornwachstum zwischen 1250 °C und 1350 °C, jedoch deutlich früher als SrTiO₃ im Bereich der Wachstumsanomalie des BaTiO₃ zwischen 1300 °C und 1325 °C.

$\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$ hingegen zeigt für die Fraktion der normal gewachsenen Körner zwischen 1300 °C und 1400 °C eine von der Temperatur unabhängige Aktivierungsenergie, also eine extrapolierte Gerade im Arrhenius-Diagramm mit der Steigung $m = 0$. Dieser *non-Arrhenius*-Bereich geht bei 1425 °C in ein Kornwachstum mit bimodalen Mikro-

4. Ergebnisse

strukturen über, wobei die Aktivierungsenergie (i. e. die Steigung der extrapolierten Geraden), sowohl für die normalen als auch die abnormale Kornfraktion in diesem Bereich der des Bariumtitanat entspricht.

Bei $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ konnte für die kleinen oder normalen Körner nur eine einzelne Kornwachstumskonstante bei 1300 °C experimentell bestimmt werden, da ansonsten nicht genügend Datenpunkte für eine Anpassung von Gleichung (21) bestimmt werden konnten. Die Kornwachstumskonstanten dieser Stöchiometrie liegen für die abnormal gewachsenen Körner im Bereich der des Bariumtitanats und damit signifikant über denen der BST 50 bzw. BST 25-Stöchiometrie.

In Abbildung 45 sind alle Kornwachstumskonstanten, die in der vorliegenden Arbeit für BST bestimmt wurden, über der jeweiligen Zusammensetzung aufgetragen. Dabei wurde bei bimodalen Gefügen Unterschieden zwischen kleinen bzw. normal gewachsenen Körnern und großen bzw. abnormal gewachsenen Körnern. Hier zeigt sich ein klarer Trend, der sich auch in den Mikrostrukturen in Abbildung 40 bei 1425 °C wiederfindet: Während STO und BST 25 nur geringe Größen- und Geschwindigkeitsunterschiede zwischen normal und abnormal wachsenden Körnern zeigen, nimmt diese Spanne mit steigendem Bariumanteil zu, bis die Unterschiede in den Wachstumskonstanten etwa vier Größenordnungen im BTO umfassen.

4.4. Kornwachstum in $\text{BaTiO}_3:\text{La}$

Um den Einfluss einer Donor-Dotierung auf das Kornwachstum im BaTiO_3 zu beobachten, wurden in der vorliegenden Arbeit drei mit unterschiedlichen Lanthankonzentrationen dotierte BaTiO_3 -Pulver hergestellt (0,2 mol-% 0,5 mol-% und 1,0 mol-%). Dabei sind die Pulver als BTL x abgekürzt; so steht BTL 0,5 für die Variante dotiert mit 0,5 mol-% $\text{La}_{\text{Ba}}^{\bullet}$ also $\text{BaTiO}_3:0,5 \text{ La}$. Als A/B-Stöchiometrie wurde 1,005 für alle Pulver gewählt und auf ein Vorsintern aufgrund der guten Verdichtungs-

4.4. Kornwachstum in BaTiO₃:La

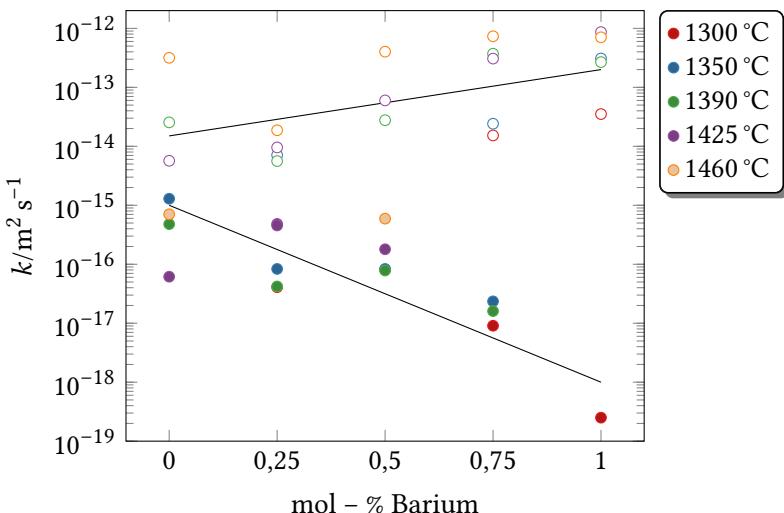


Abbildung 45.: Wachstumskonstanten aller BST-Stöchiometrien und der Randphasen

85

eigenschaften verzichtet.

Diese Pulver wurden bei verschiedenen Temperaturen sukzessive in O₂-Atmosphäre ausgelagert. Die gewählten Temperaturen und Auslagerungszeiten sind in Tabelle 6 gezeigt. Dabei wurden die Korngrößen und die daraus resultierenden Kornwachstumskonstanten gem. den Verfahren in Kapitel 3 bestimmt. Zum Vergleich wurden ausgewählte Experimente in reduzierender N₂–H₂ Atmosphäre durchgeführt. Um die Segregationseigenschaften der Dotierung an den Korgrenzen zu beobachten, wurden in Kooperation mit dem *Laboratorium für Elektronenmikroskopie* (LEM) elektronenmikroskopische Aufnahmen mit

4. Ergebnisse

Tabelle 6.: Auslagerungstemperatur und -dauer für die Kornwachstumsversuche in BaTiO₃:La

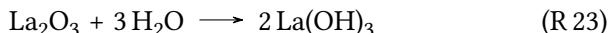
Temperatur / °C	Auslagerungszeit h
1250	1, 2, 5 und 10
1300	1, 2 und 5
1350	1, 2 und 5
1400	1, 2 und 5
1450	1, 2, 5 und 10

zusätzlicher Elektronenenergieverlustspektroskopie (STEM/EELS¹²) angefertigt, deren Ergebnisse im Folgenden auch dargestellt sind.¹³

4.4.1. Pulversynthese

86

Der Ablauf der Pulversynthese musste im Vergleich zum reinen BaTiO₃ aufgrund der Materialeigenschaften des Dotierungs-Precursors leicht abgeändert werden. Lanthanoxid La₂O₃ ist hygroskopisch und reagiert mit Wasser zu Lanthanhydroxid gemäß der folgenden Reaktionsgleichung



Aus diesem Grund wird der Wasseranteil des verwendeten La₂O₃-Pulvers vorab thermogravimetrisch bestimmt. Dabei wird massenspektrometrisch ein zweistufiger Zerfallsmechanismus von La(OH)₃ unter

¹² engl. STEM: *Scanning Transmission Electron Microscopy* - Rastertransmissionselektronenmikroskopie; EELS: *electron energy loss spectroscopy* - Elektronenenergieverlustspektroskopie

¹³ Die Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Reinhard Schneider am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des KIT durchgeführt und hier mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben.

4.4. Kornwachstum in BaTiO₃:La

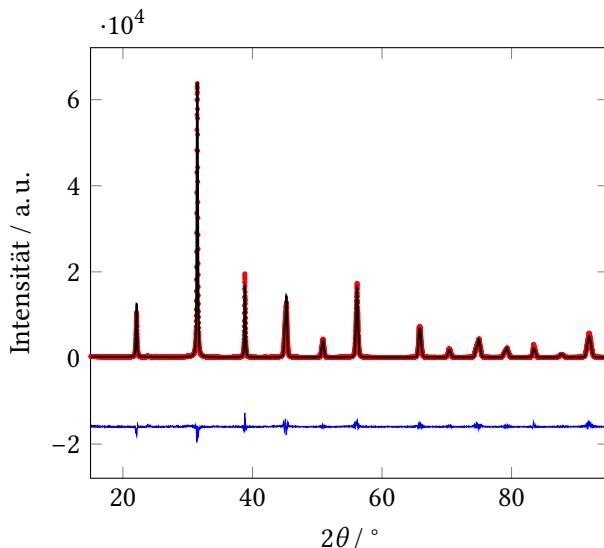
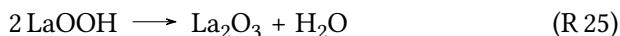
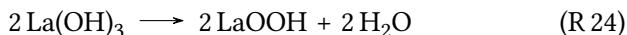


Abbildung 46.: Beispielhafte Rietveld-Verfeinerung von BaTiO₃:0,2 mol-% La

87

Freisetzung von H₂O detektiert.



Die theoretisch berechnete Einwaage an La₂O₃ wurde daher um den ermittelten Massenanteil des Wassers korrigiert, um korrekte Dotierungsgehalte zu erhalten. Als A/B-Stöchiometrie wurde 1,005, also ein leichter Ba-Überschuss, gewählt (vgl. Abschnitt 4.1). Die so hergestellten Stöchiometrien werden im Folgenden als BTL 0,2 (BaTiO₃:0,2 mol-% La), BTL 0,5 (BaTiO₃:0,5 mol-% La) und BTL 1,0 (BaTiO₃:1,0 mol-% La) bezeichnet.

Abbildung 46 zeigt eine beispielhafte Rietveldverfeinerung des mit 0,2 mol-% dotierten BaTiO₃ Pulvers (BTL 0,2). Die tetragonale verfeinerte

4. Ergebnisse

Hauptphase zeigt exzellente Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm. Fremdphasen bzw. Syntheseverunreinigung sind auch hier nicht erkennbar. Die Gitterparameter mit $a = b = 4,0003 \text{ \AA}$ und $c = 4,0224 \text{ \AA}$ sind aufgrund des etwas kleineren Ionenradius' der La_{Ba}• Dotierung ($r(\text{La}^{3+}) = 1,032 \text{ \AA}$, $r(\text{Ba}^{2+}) = 1,35 \text{ \AA}$) etwas kleiner als im undotierten Bariumtitanat (vgl. Abschnitt 4.1). Die beiden hier nicht gezeigten Stöchiometrien weisen identische Pulverdiffraktogramme und Verfeinerungen auf.

4.4.2. Kornwachstum

Abbildung 47 zeigt die mittlere Korngröße der drei Stöchiometrien bei den gewählten Wachstumsbedingungen. Für den niedrigsten Dotierungsgehalt von 0,2 mol-% zeigt sich noch eine deutliche Abhängigkeit der mittleren Korngröße von der Temperatur. Die Korngröße steigt hier von ca. 1,3 µm für 1250 °C auf ca. 4,9 µm bei 1450 °C. Für den Dotierungsgehalt 0,5 mol-% ergeben sich Korngrößen in einem sehr engen Bereich von ca. 0,79 µm bis 1,76 µm. Für 1,0 mol-% La liegen die Korngrößen aller Temperaturen noch enger verteilt im Bereich zwischen 0,54 µm und 0,75 µm. Für alle Stöchiometrien wachsen die mittleren Korngrößen bei gleicher Haltezeit mit steigender Temperatur an. Die Unterschiede verschwinden jedoch mit zunehmendem Dotierungsgehalt, sodass bei 1,0 mol-% die Korngröße nahezu temperaturunabhängig wird. Abbildung 48 zeigt den gleichen Trend für eine Wachstumstemperatur von 1450 °C für unterschiedliche Haltezeiten. Während das mit 0,2 mol-% dotierte Pulver noch einen wurzelförmigen Verlauf nach Gleichung (21) zeigt, findet für die höher dotierten Proben nur noch sehr wenig Kornwachstum statt. Sowohl die mittlere Korngröße als auch die Kornwachstumsgeschwindigkeit nehmen mit steigendem La-Gehalt ab. Dabei zeigt sich zwischen der 0,2 mol-% und der 0,5 mol-% Stöchiometrie eine deutliche Zäsur in der Abnahme der Kornwachstumsgeschwindigkeit. Während der Unterschied zwischen den mittleren

4.4. Kornwachstum in BaTiO₃:La

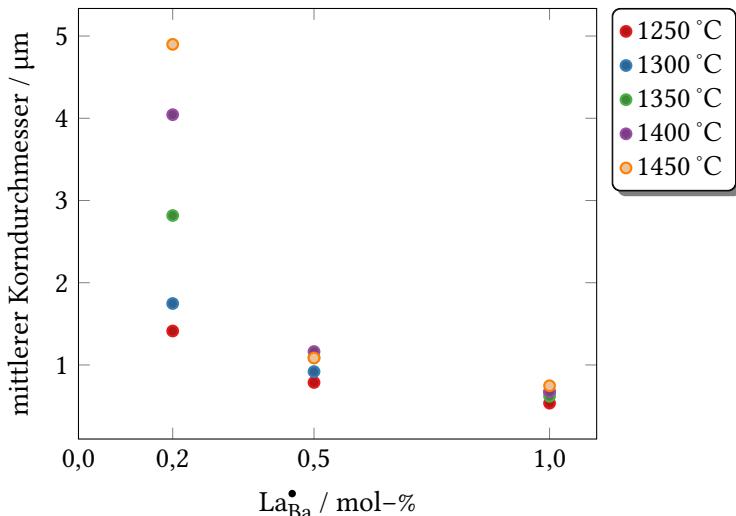


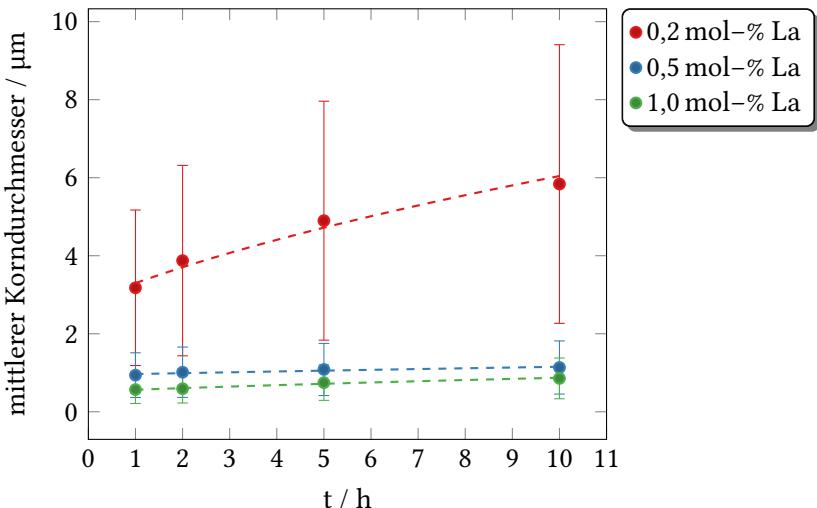
Abbildung 47.: Vergleich der mittleren Korngrößen nach einer Haltezeit von 5 h für die verschiedenen BaTiO₃:La-Stöchiometrien

89

Korngrößen der 0,5 mol-% und 1,0 mol-% Stöchiometrien sehr gering bleibt, sind die Körner der 0,2 mol-% Stöchiometrie deutlich größer und zeigen auch zeitabhängig eine größere Änderung als die beiden anderen (vgl. Abbildung 49).

Abbildung 50 zeigt das in der vorliegenden Arbeit aufgenommene Arrhenius-Diagramm der drei hergestellten BTO:La-Stöchiometrien. Auch hier wird einerseits das bereits gezeigte, gemeinsame Charakteristikum der Stöchiometrien deutlich: Im Vergleich zum Grundsyste BaTiO₃ zeigen alle hergestellten Stöchiometrien ein deutlich geringeres Kornwachstum bei allen Temperaturen. Bedingt durch dieses geringe Wachstum konnten auch Sinter-Abbruch-Experimente bei für reines BaTiO₃ ungewöhnlich hohen Temperaturen von 1450 °C durchgeführt

4. Ergebnisse



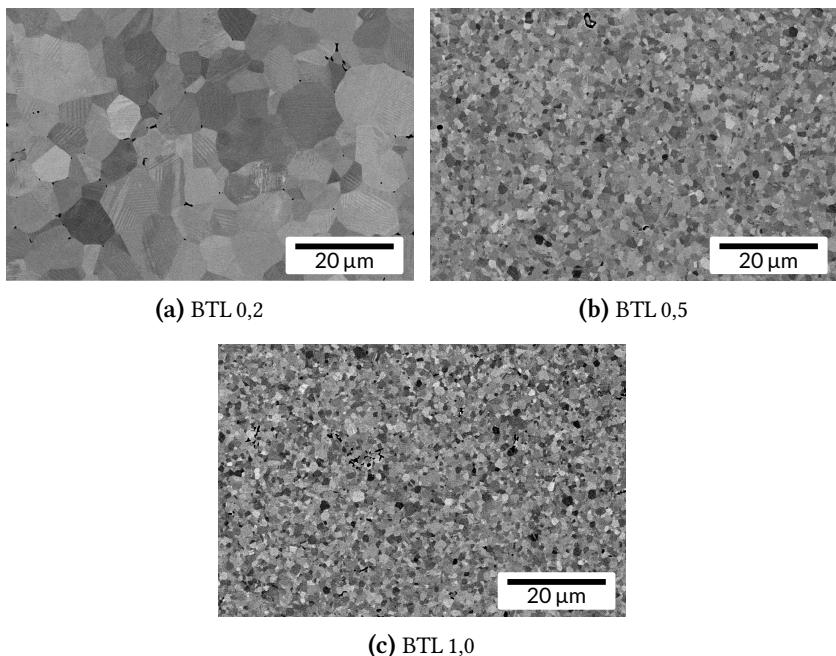
90

Abbildung 48.: Vergleich der mittleren Korngrößen bei 1450 °C für die verschiedenen $\text{BaTiO}_3\text{-La}$ Stöchiometrien

werden. Auch hier liegen die Kornwachstumskonstanten der dotierten Systeme mehrere Größenordnungen unterhalb der (extrapolierten) Werte für das Reinsystem.

Während BTL 1,0 und BTL 0,5 eine nahezu temperaturunabhängige Kornwachstumskonstante zeigen, liegt bei BTL 0,2 im betrachteten Temperaturbereich ein ideales Arrhenius-Verhalten mit einer linearen Steigung von k im Arrhenius-Plot vor. Trotz dieses eher dem Reinsystem entsprechenden Verhaltens liegen die Kornwachstumskonstanten für höheren Temperaturen zwar deutlich höher als die der anderen Dotierungskonzentrationen, jedoch wie erwähnt immer noch drei bis vier Größenordnungen unterhalb derer für reines Bariumtitanat. Anders als

4.4. Kornwachstum in BaTiO₃:La



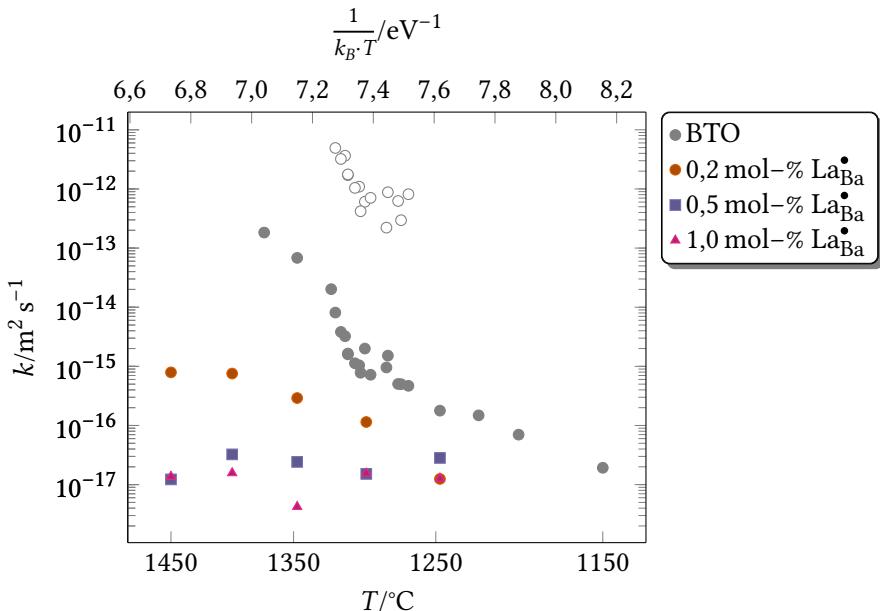
91

Abbildung 49.: Vergleich der Stöchiometrien bei 1450 °C und 10 h Haltezeit

im Reinsystem tritt für BTL 0,2 auch kein abnormales Kornwachstum oder die damit für BTO verbundenen *non-Arrhenius*-Anomalie auf.

Als alternative Dotierung wurde ein Pulver statt mit Lanthan mit 0,2 mol-% Niob dotiert und zum Vergleich bei 1350 °C für 1 h, 2 h und 5 h gesintert. Dessen angenommener Ausgleichsmechanismus verläuft gemäß Reaktion (R 11) ebenfalls als Donor, jedoch anders als La[•]_{Ba} durch Substitution auf dem B-Platz Nb[•]_{Ti}. Die erhaltenen Mikrostrukturen sind in Abbildung 52 dargestellt. Es ist nahezu kein Kornwachstum erkennbar (vgl. dazu reines BaTiO₃ bei einer geringfügig tieferen Sintertemperatur von 1325 °C in Abbildung 51 bei dem extrem große Körner

4. Ergebnisse



92

Abbildung 50.: Arrhenius-Diagramm von $\text{BaTiO}_3:\text{La}$

mit ausgeprägter, intragranularer Porosität zu erkennen sind).

Die gezeigten Abhängigkeiten gelten wie eingangs erwähnt für Kornwachstumsexperimente unter O_2 -Atmosphäre. Um den Einfluss des Prozessgases und damit mittelbar der Defektchemie des Materials auf das Kornwachstum zu zeigen, wurde eine BTL 1,0 Probe nach einem Kornwachstum für 10 h bei 1450°C in O_2 in zwei gleich große Stücke geteilt und unterschiedlich behandelt. Während eine Probe bei 1450°C für 1 h in O_2 weiter ausgelagert wurde, wurde beim zweiten Stück das reduzierende Prozessgas auf N_2/H_2 bei gleicher Temperatur und Ausla-

4.4. Kornwachstum in BaTiO₃:La

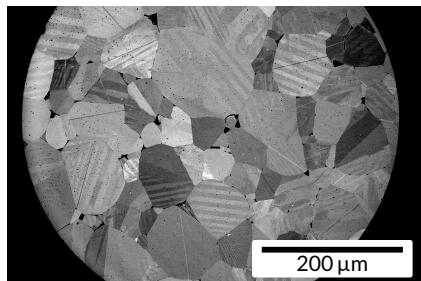


Abbildung 51.: BT0^{1,005} bei 1325 °C nach einer Sinterdauer von 1 h

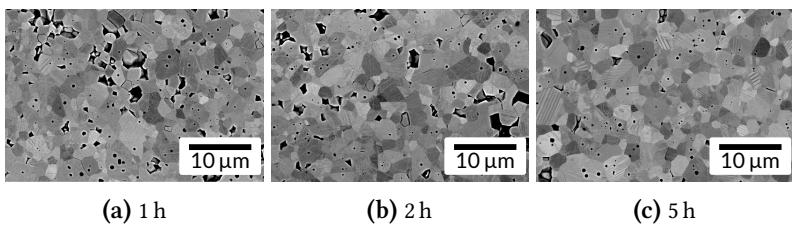


Abbildung 52.: Mikrostrukturen der bei 1350 °C gesinterten Vergleichsmikrostrukturen von BT0: 0,2 mol-%Nb[•]_{Ti}

93

gerungszeit geändert. Die daraus resultierenden Mikrostrukturen sind in Abbildung 53 gezeigt. Während die in Sauerstoff ausgelagerte Probe 53a nahezu kein Kornwachstum und damit die gleiche Mikrostruktur wie zuvor zeigt, sind die Körner der reduzierend ausgelagerten Probe in Abbildung 53b deutlich auf das etwa 10-fache gewachsen (*nota bene* den unterschiedlichen Maßstab der Abbildungen).

Abbildung 54 zeigt zwei TEM-Aufnahmen einer aus dem Hochtemperaturregime abgeschreckten BaTiO₃:1,0 mol-% La Probe. In der Hellfeld-Abbildung 54a sind auf der linken Seite des Messbereichs deutlich die ferroelektrischen Domänen sowie eine typische {111}-Zwillingsebene (über den Orientierungskontrast) zu erkennen, während die *high-angle*

4. Ergebnisse

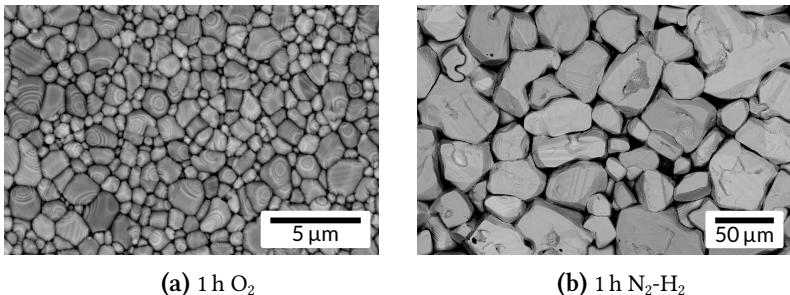


Abbildung 53.: BaTiO_3 :1 mol-% La Probe (10 h bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ in O_2 aus Abbildung 49c) oder zusätzlich 1 h in O_2 (53a) und $\text{N}_2\text{-H}_2$ (53b)

94

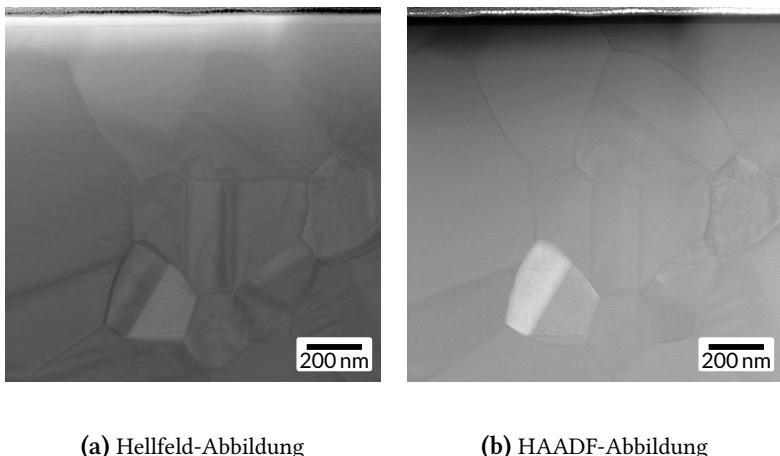


Abbildung 54.: Hellfeld- und HAADF-Abbildung einer BaTiO_3 :1 mol-% La Probe nach Abschrecken von $1450\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 h Haltezeit

4.4. Kornwachstum in BaTiO₃:La

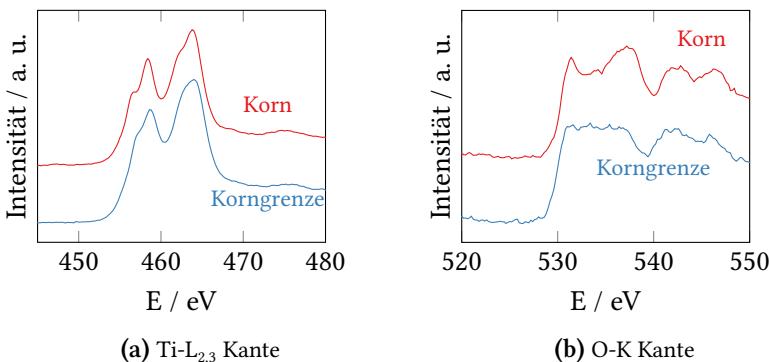


Abbildung 55.: Vergleich der Ti-L_{2,3}-Kante sowie der O-K-Kante jeweils im Korn und innerhalb der Korngrenze anhand der *electron loss near edge structure* (ELNES) an der Probe aus Abbildung 54

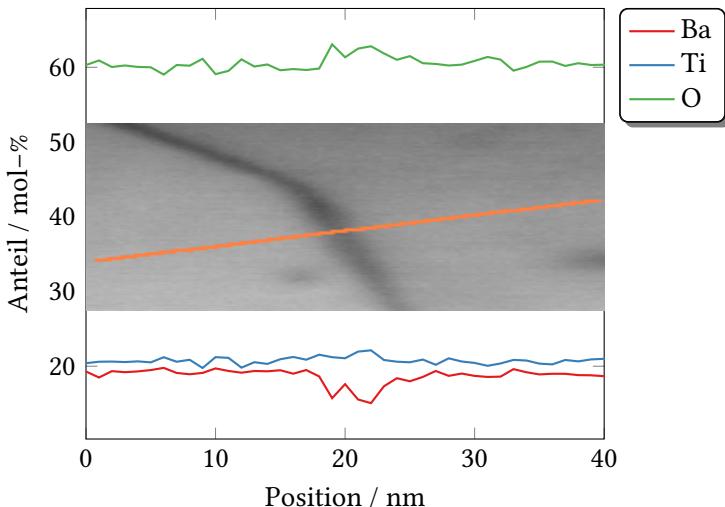
95

annular dark field (HAADF)-Abbildung 54b an den Korngrenzen keine offensichtliche Zweitphasenbildung zeigt. Die Mikrostruktur zeigt somit typische Merkmale für BaTiO₃ auf und ist auch auf mikroskopischer Ebene in diesem Bereich phasenrein. Die Abbildungen zeigen weiter keine offensichtlich stark facettierten Korngrenzen, die Bereiche scheinen eher atomar rau oder gerundet, als geordnet bzw. facettiert.

Die Elementzusammensetzung von Bulk und Korngrenzen wurde mittels STEM-EELS bzw. STEM-EDX untersucht. Dabei wurden in Abbildung 55 die ELNES (*electron energy loss near edge structure*) Spektren innerhalb der (Bulk-)Körner und der Korngrenzregion verglichen. Dabei ist an der Ti-L₂₃-Kante zwischen Korn und Korngrenze kein Unterschied feststellbar. An der O-K-Absorptionskante allerdings zeigt die Nahkantenfeinstruktur der Spektren des Korninneren eine qualitative Abweichung von dem Spektrum der Korngrenzregion. Die im Korninneren auftretenden Peaks zwischen 530 eV und 535 eV sind an der Korngrenze zu einem Plateau entartet.

Die Qualität der EELS-Spektren ermöglicht eine (semi-)quantitative

4. Ergebnisse



96

Abbildung 56.: Quantifizierung eines STEM/EELS *Linescans* an der Probe aus Abbildung 54 im Bereich zweier Körner und der dazwischenliegenden Korngrenzregion (vgl. *Inset*-TEM-Abbildung)

Auswertung, um einen Eindruck über die Elementverteilung an einer Korngrenze mit nahezu atomarer Auflösung zu gewinnen. Abbildung 56 zeigt einen anhand des Untergrund korrigierten EELS/ELNES-Signals quantifizierten STEM-*Linescan* über eine Korngrenze aus Abbildung 54. Die Ergebnisse zeigen im Bulk die erwartete 1/1/3 Stöchiometrie des BaTiO₃. Links und rechts der Korngrenze kommt es zu sehr geringen Abweichungen von der Idealzusammensetzung im Bereich von 0,1 mol-%. Bei einer Position von ca. 20 nm entlang des *Linescans* an der Korngrenze zeigt die Quantifizierung einen geringen, jedoch deutlichen Abfall der Ba-Konzentration bei gleichbleibendem Ti-Anteil. Der Sauerstoffgehalt der quantifizierten Stellen unterscheidet sich innerhalb der Korngrenze und im Korninneren ebenfalls nicht.

4.5. Kornwachstum an SrTiO₃:Nb

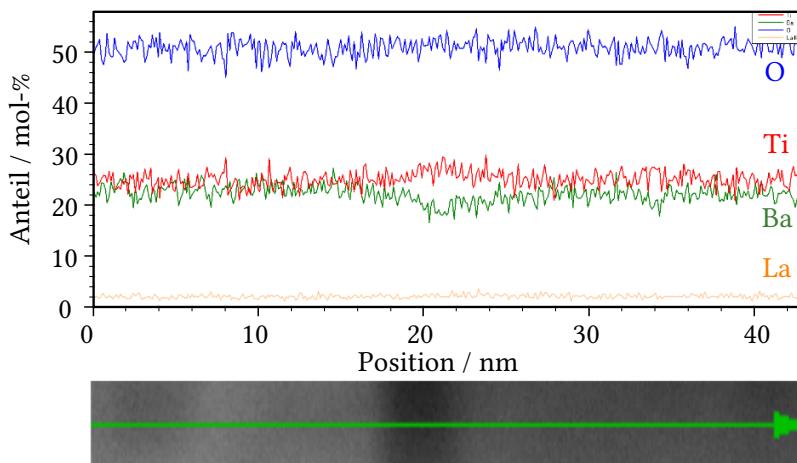
Vergleichbare quantitative Ergebnisse bringt eine STEM/EDX-Messung mit analoger Ausrichtung zu Abbildung 56, wobei nicht die Verlustenergie der transmittierten Elektronen, sondern die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung ausgewertet wird. Deren Ergebnisse sind in Abbildung 57 gezeigt. Hier liegt das molare Verhältnis von Ba/Ti im Bulkmaterial etwa bei 25/25 bzw. 1/1, jedoch absolut nicht im Bereich der theoretischen 20/20. Analog zur STEM/EELS-Messung in Abbildung 56 zeigen auch die STEM/EDX-Ergebnisse im Bereich der Korngrenze bei ca. 20 nm eine erhöhte Ti- und eine etwas verminderte Ba-Konzentration. Die La-Konzentration liegt kontinuierlich im erwarteten Bereich von ca. 1 mol-% ohne Änderung an der Korngrenze. Es ist hier weder Segregation noch Verarmung des La_{Ba}[•] an den Korngrenzen zu beobachten.

4.5. Kornwachstum an SrTiO₃:Nb

Um die Auswirkungen einer Donordotierung auf ein weiteres perowskitisches System untersuchen zu können und eventuell allgemeinere Schlüsse zu ziehen, wurde in der vorliegenden Arbeit SrTiO₃ (STO) mit Niob als B-Platz-Dotierung (STO:Nb bzw. SrTiO₃:Nb) hergestellt und kurz hinsichtlich des Kornwachstums charakterisiert. Bezuglich der Sr/Ti-Stöchiometrie wurde bei der Pulversynthese ein Verhältnis von 0,996 gewählt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Literaturdaten des Reinsystems zu gewährleisten.^[114]

Für das System wurden exemplarisch drei Temperaturen und verschiedene Haltezeiten (1350 °C: 1 h, 2 h, 5 h und 10 h; 1425 °C: 0,5 h, 1 h und 2 h sowie 1550 °C: 0,25 h, 0,5 h und 1 h) untersucht, um das Wachstumsverhalten mit undotiertem SrTiO₃ zu vergleichen und daran den Einfluss der Dotierung und der daraus resultierenden Änderung der Defektchemie abschätzen zu können (vgl. Tabelle 7). Dabei wurde wie in den vorherigen Kapiteln, wenn nicht anders angegeben, immer unter

4. Ergebnisse



98

Abbildung 57.: STEM/EDX-*Linescan* an der Probe Abbildung 54 im Bereich zweier Körner und der dazwischenliegenden Korngrenzregion (vgl. TEM-Abbildung mit *Linescan*-Verlauf)

reiner O₂-Atmosphäre gesintert.

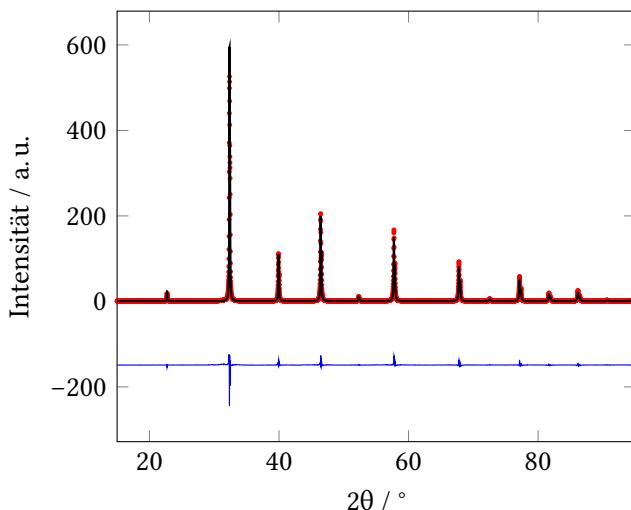
4.5.1. Pulversynthese und Ausgangsmikrostrukturen

Die Pulversynthese konnte ohne weitere Modifikation der Syntheseroute aus Kapitel 3 durchgeführt werden. Zur Charakterisierung der hergestellten Pulver wurden Pulverröntgenbeugungsaufnahmen gemacht und diese anschließend einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen. Beispielhaft zeigt Abbildung 58 eine Rietveld-Verfeinerung mit einer Phase einer kubischen Perowskitstruktur an dem mit 0,5 mol-% Niob dotierten SrTiO₃-Pulver. Die Diffraktogramme sowie die Verfeinerungen der anderen Pulver weisen die gleiche Güte auf: Neben den perowskitischen Reflexen sind keine Fremd- oder Zweitphasen zu sehen und berechnetes

4.5. Kornwachstum an SrTiO₃:Nb

Tabelle 7.: Auslagerungstemperatur und -dauer für die Kornwachstumsversuche in SrTiO₃:Nb

Temperatur / °C	Auslagerungszeit h
1350	1, 2, 5 und 10
1425	0,5, 1, 2 und 2
1550	0,25, 0,5 und 1



99

Abbildung 58.: Rietveld-Verfeinerung von SrTiO₃:0,5Nb

sowie gemessenes Diffraktogramm stimmen in allen Bereichen überein.

Führt man für alle hergestellten Stöchiometrien diese Verfeinerung durch und vergleicht die Ergebnisse zeigen der Gitterparameter a des (kubischen) SrTiO₃:Nb für die drei Dotiergehalte in Tabelle 8 einen leichten Anstieg korrespondierend zum Nb-Gehalt. Mit steigendem Nb-Anteil wächst a linear von 3,9054 Å für 0,5 % auf 3,9060 Å für 2,0 % an.

4. Ergebnisse

Tabelle 8.: Gitterparameter der $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ Stöchiometrien

Anteil Nb/ mol-%	$a / \text{\AA}$
0,5	3,9054
1,0	3,9056
2,0	3,9060

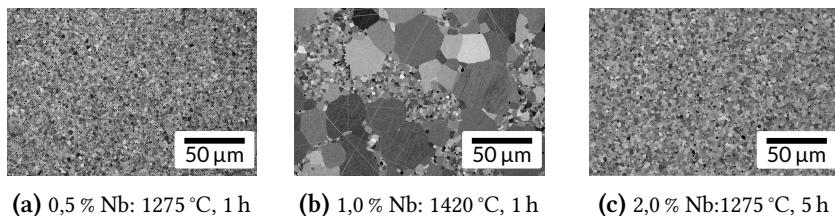
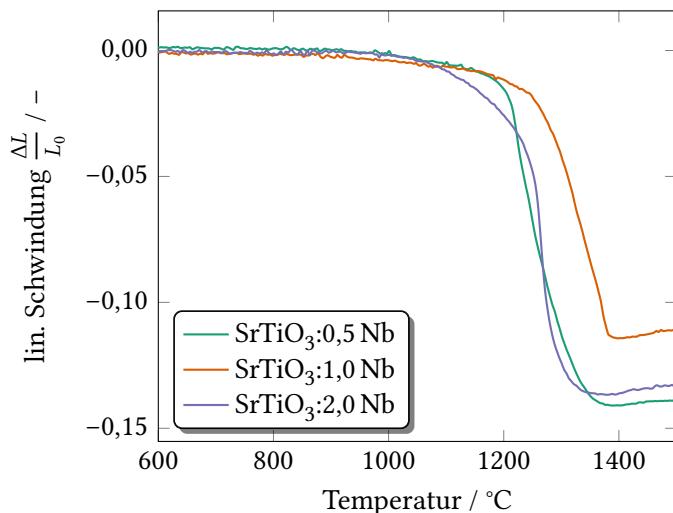


Abbildung 59.: Ausgangsmikrostrukturen der einzelnen $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ -Stöchiometrien

100

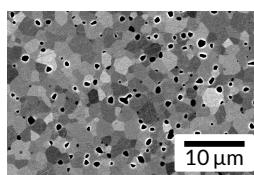
Für die Kornwachstumsversuche wurden analog zu Abschnitt 4.1 versucht, dichte Ausgangsmikrostrukturen mit geringer Korngröße herzustellen. Dabei konnten die in Abbildung 59 gezeigten Mikrostrukturen mit den dort genannten Sinterbedingungen erhalten werden. Für $\text{SrTiO}_3:1,0 \text{ mol-}\%$ Nb liegt diese Temperatur mit $T = 1420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ deutlich höher als für die beiden anderen Stöchiometrien. Bei niedrigeren Temperaturen konnte keine dichte Mikrostruktur erreicht werden. Dieses veränderte Sinter- und Wachstumsverhalten ist auch in der Schwingungskurve der Dilatometerexperimente in Abbildung 60 zu sehen, in der das Maximum der Schwindung für die Stöchiometrie $\text{SrTiO}_3:1 \text{ Nb}$ deutlich zu höheren Temperaturen verschoben ist und eine geringere absolute Schwindung aufweist. Die beiden Ausgangsstrukturen für 0,5 mol-% Nb und 2,0 mol-% Nb in Abbildung 59 zeigen zwar noch eine geringfügige Restporosität, weisen jedoch relative Dichten deutlich über 95 % auf (vgl. Abbildung 61). Die Ausgangsmikrostruktur für Sr-

4.5. Kornwachstum an SrTiO₃:Nb

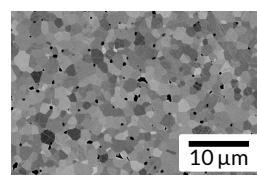


101

Abbildung 60.: Dilatometrie Kurven der verschiedenen SrTiO₃:Nb-Stöchiometrien



(a) Restporosität der 0,5 % Probe aus
Abbildung 59a



(b) Restporosität der 2,0 % Probe aus
Abbildung 59c

Abbildung 61.: Restporosität der Proben aus Abbildung 59

4. Ergebnisse

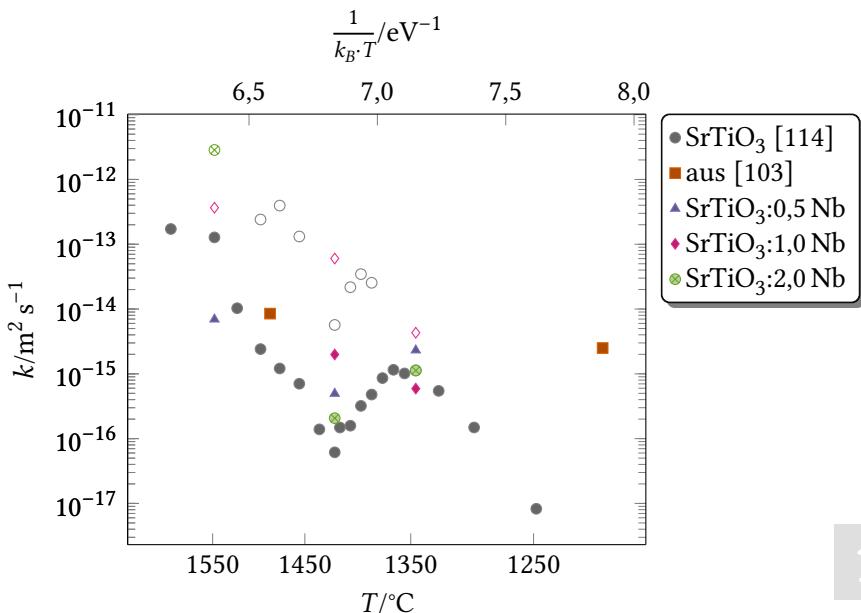
TiO₃:1,0 Nb hingegen zeigt zwar keine sichtbare Porosität, dafür jedoch schon initial bimodales Wachstum. Versuche, diese Stöchiometrie bei tieferen Temperaturen dicht zu sintern, waren nicht erfolgreich. Es konnte keine dichte Mikrostruktur ohne initial abnormales Kornwachstum erhalten werden. Für tiefere Temperaturen wurde nicht einmal Porenabschluss während des Sinterns erreicht. Die Proben wurden dennoch dem gleichen Prozess unterworfen, wie die beiden anderen Stöchiometrien, um das Kornwachstum für beide Kornfraktionen getrennt beobachten zu können.

4.5.2. Kornwachstum

Abbildung 62 zeigt das für die untersuchten Temperaturen erhaltene Arrhenius-Diagramm mit den zum Vergleich eingetragenen Literaturdaten für SrTiO₃ sowie den Vergleichsdaten von Peng und Chiang für STO:Nb (vgl. Abschnitt 2.3.5).^[103,114] Auffällig ist hier zunächst, dass außer der STO:1,0 Nb-Probe keine der betrachteten Mikrostrukturen ausgeprägtes bimodales Kornwachstum zeigt, das es ermöglicht hätte, getrennte Kornwachstumskonstanten zu bestimmen. Die mit 1 mol-% dotierte Probe hat für alle betrachteten Temperaturen auch weiterhin bimodale Mikrostrukturen mit Kornwachstumskonstanten der abnormal gewachsenen Körner, die im Bereich der Literaturwerte für abnormales Kornwachstum im undotierten SrTiO₃ liegen.^[12,114]

Für 1550 °C liegt die Kornwachstumskonstanten der mit 0,5 mol-% Nb dotierten Stöchiometrie deutlich unterhalb der Literaturwerte für reines SrTiO₃, während sie für 1350 °C und 1425 °C schnelleres Kornwachstum als die undotierte Verbindung zeigt. Die beiden höher dotierten Verbindungen mit 1,0 mol-% und 2,0 mol-% Nb-Dotierung wachsen dagegen bei 1550 °C schneller als die undotierte Referenz. Hier zeigt sich also nur für die 0,5 mol-% Nb-Dotierung eine Verlangsamung des Kornwachstums, während höhere Dotierungen zu einer geringfügig höheren Kornwachstumsgeschwindigkeit führen. Die mit 0,5 mol-%

4.5. Kornwachstum an SrTiO₃:Nb



103

Abbildung 62.: Arrhenius-Diagramm von SrTiO₃:Nb mit Literaturwerten nach Peng und Chiang und Rheinheimer et al.

dotierte Probe bildet auch die aus der Literatur bekannte *anti-Arrhenius*-Anomalie (vgl. Abschnitt 2.3.5) in einem ähnlichen Temperaturbereich zwischen 1390 °C und 1425 °C nach. Auch einen solchen anomalen Verlauf zeigt die mit 2,0 mol-% dotierte Stöchiometrie, wohingegen die Proben mit 1,0 mol-% zwar kein ideales Arrheniusverhalten zeigt, jedoch im Anomaliebereich des reinen SrTiO₃ eher eine lineare Änderung der Kornwachstumskonstanten (also ein erwartetes Arrheniusverhalten) aufweist, wobei der Wert der Konstanten etwas unter der linearen

4. Ergebnisse

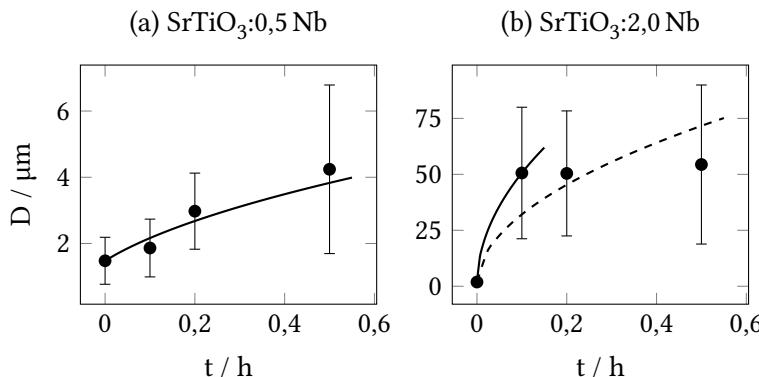


Abbildung 63.: Vergleich der mittleren Korngröße von $\text{SrTiO}_3:0,5 \text{Nb}$ und $\text{SrTiO}_3:2,0 \text{Nb}$ bei 1550°C mit den jeweiligen Burke-Turnbull Fits

Extrapolation aus den Werten bei 1350°C und 1550°C liegt.

Die Stöchiometrie mit $2,0 \text{ mol-}\%$ Nb zeigt bei 1550°C schon nach einer Haltezeit von größer $0,1 \text{ h}$ stagnierende Korngrößen bzw. kein Kornwachstum mehr. Der Fit für die Bestimmung von k musste daher wie schon in Abschnitt 4.1 korrigiert werden, um diesem Effekt Rechnung zu tragen. Die Korngrößenentwicklung sowie der korrigierte und unkorrigierte Fit sind in Abbildung 63 (b) dargestellt, während Abbildung 63 (a) ein Beispiel für einen Fit an einer nicht stagnierenden Probe $\text{SrTiO}_3:0,5 \text{Nb}$ bei gleicher Temperatur zeigt. Abbildung 64 stellt die Mikrostrukturen der drei Stöchiometrien bei 1550°C nach $0,1 \text{ h}$ gegenüber. Hierbei zeigt die mit $0,5 \text{ mol-}\%$ dotierte Probe immer noch eine feine unimodale Mikrostruktur, deren Körner auch nach $0,5 \text{ h}$ im Mittel noch unter $5 \mu\text{m}$ groß sind, während die Proben mit $1,0 \text{ mol-}\%$ bzw. $2,0 \text{ mol-}\%$ Nb im Gegensatz dazu schon extreme Korngrößen über $50 \mu\text{m}$ aufweisen. In Abbildung 65 sind für diese Stöchiometrie alle in der vorliegenden Arbeit bestimmten, mittleren Korngrößen aufgetragen. Für alle betrachteten Punkte trifft ein Fit nach Gleichung (21) die Daten-

4.5. Kornwachstum an SrTiO₃:Nb

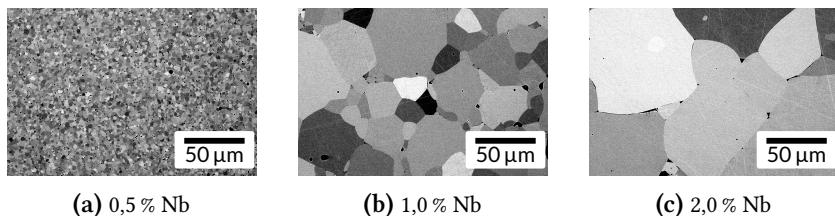


Abbildung 64.: Mikrostrukturen von SrTiO₃:Nb bei 1550 °C, 0,1 h Haltezeit

punkte sehr gut. In keinem der Fälle ist Stagnation zu beobachten. Auch hier wird die Anomalie dieser Zusammensetzung deutlich: Statt den, wie zu erwarten mit steigender Temperatur zunehmenden Korngrößen, hat die Mikrostruktur bei 1425 °C für alle entsprechenden Haltezeiten die geringste mittlere Korngröße.

4. Ergebnisse

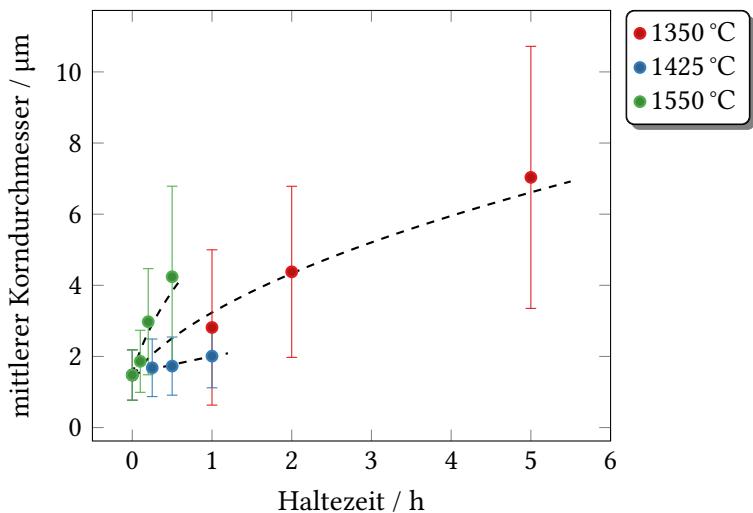


Abbildung 65.: Kornwachstum für $\text{SrTiO}_3:0,5\text{Nb}$

5. Diskussion

Drei Jahre im Labor ersparen eine Woche Nachdenken.

— UNBEKANNT

Begreift man die Defektchemie eines Materials als einflussreichen Faktor während der Synthese, stellt sich die Frage nach der Verknüpfung mit dem Mikrostrukturdesign und im Speziellen mit dem Kornwachstum. Die dargestellten Ergebnisse sollen im Rahmen dieser Frage am Beispiel des perowskitischen Systems BaO–SrO–TiO₂ diskutiert werden.

5.1. Beurteilung der »Aktivierungsenergie«

107

Die angegebenen Aktivierungsenergien, die im Rahmen einer Arrhenius-Auswertung der Kornwachstumsversuche gewonnen wurden, können naturgemäß keine physikalisch sinnvollen Energiequantitäten darstellen: Die Arrhenius-Gleichung wurde ursprünglich für die chemische Reaktionskinetik entwickelt und angewandt, wobei sie sich auf wenige Elementarreaktionen bzw. einen einzelnen Übergangszustand bezieht.^[14,22] Diese Voraussetzungen erfüllt der komplexe Vorgang *Kornwachstum* jedoch nicht. Gleichwohl ergibt sich für die Mechanismen, die an den Kornwachstumsprozessen beteiligt sind, durch Anwendung des Arrhenius-Formalismus auf das Kornwachstum eine *effektive Aktivierungsenergie*. Diese lässt zwar keine direkten Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Mechanismus zu, eine Änderung der Aktivierungsenergie lässt sich jedoch einer (wie auch immer gearteten) Änderung des Mechanismus zuordnen. Dass die absoluten Werte keine Bedeutung

5. Diskussion

haben können, sieht man auch an den teilweise negativen Aktivierungsenergien, die im klassischen Sinne auf einen aktivierte Zustand hindeuten, der eine geringere freie Enthalpie besitzt als der Grundzustand. Dies jedoch widerspricht der klassischen Definition von Grund- und angeregtem Zustand.^[22] Daher sind sämtliche in der vorliegenden Arbeit angegebenen Zahlenwerte und Aussagen für die Aktivierungsenergie des Kornwachstums nicht absolut, sondern relativ im Sinne einer temperaturabhängigen bzw. strukturellen Änderung und einer damit verbundenen Modifikation des zugrundeliegenden Wachstumsmechanismus zu sehen, soweit überhaupt Zahlenwerte angegeben sind.¹⁴

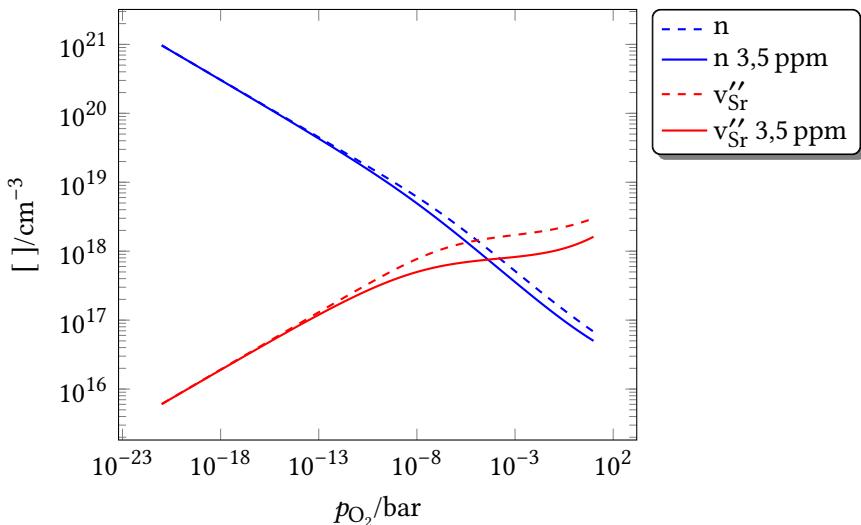
5.2. Entwicklung eines intrinsic-drag-Modells

Betrachtet man das Konzept des *solute-drag* in Abschnitt 2.3.3, so ist dieses zunächst nur ausgelegt für die dem Material extrinsisch zugefügten »Verunreinigungen«. Diese lagern sich an den Korngrenzen des Materials an und behindern diese so während des Wachstums. Für perowskitische Funktionskeramiken mit dem in Abschnitt 2.2.2 vorgestellten, positiven Korngrenzpotential besteht dieser extrinsische *solute* aus zugegebenen bzw. ubiquitär vorhandenen Akzeptorverunreinigungen, wie z. B. Fe'_{Ti} oder Al'_{Ti} .^[12]

Mit Hinblick auf die Gleichung (22) der *drag-force* können auch Spezies, die nur in Spuren vorhanden sind, den *drag*-Effekt bestimmen. Dies trifft zwar auf die Akzeptorverunreinigungen bzw. -dotierung zu, jedoch müssen auch die intrinsisch im Material vorhandenen Metalleerstellen in Betracht gezogen werden. Dies gilt jedoch nur (aber vor allem) dann, wenn die Defektchemie des Materials nicht durch ungewollte Syntheseverunreinigungen dominiert wird, was bei industriellen Keramiken

¹⁴ Im weiteren Sinne muss jedoch jeder in der Literatur vorhandene Zahlenwert für Aktivierungsenergien bei Kornwachstumsvorgängen zumindest kritisch gesehen werden.

5.2. Entwicklung eines intrinsic-drag-Modells



109

Abbildung 66.: Brouwer-Diagramm für den Vergleich von undotiertem und 3,5 ppm Akzeptordotierung in SrTiO_3 , berechnet nach den Methoden in Anhang A für $T = 1350^\circ\text{C}$

regelmäßig der Fall ist. Eine gezielte Kontrolle der Defektchemie ist nur dann möglich, wenn die Ausgangsstoffe schon eine sehr hohe Reinheit besitzen und die noch vorhandenen Verunreinigungen gut bekannt sind. Für die Beurteilung eines möglichen Einflusses auf die Korngrenzen sind insbesondere aliovalente Verunreinigungen bedeutend, während isovalente die Korngrenzdefektchemie sehr viel geringer beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit konnten die Syntheseverunreinigungen wie in Abbildung 27 gezeigt bis auf 3,5 ppm gesenkt werden, sodass die Möglichkeit besteht, den Einfluss der intrinsischen Defektchemie isoliert zu untersuchen. Abbildung 66 zeigt hierfür im Vergleich das

5. Diskussion

ideal undotierte Material gegenüber der realisierten Prozessdotierung in einem Brouwer-Diagramm berechnet für die relevanten (negativen) Defektspezies nach dem in Anhang A beschriebenen Verfahren. Hier wird deutlich, dass sich zwar quantitativ geringfügige Änderungen ergeben, jedoch durch den qualitativ ähnlichen Kurvenverlauf immer noch der Einfluss der intrinsischen Defektchemie untersucht werden kann.

Mit einem Diffusionskoeffizienten von $D_{1200\text{ }^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ist die Diffusion von negativ geladenen Strontiumleerstellen v''_{Sr} im Vergleich zu den mobilen Sauerstoffleerstellen extrem langsam.^[97] Durch die in Abschnitt 2.2.2 beschriebene positive Ladung der Korngrenzen kommt es im *space-charge* zur Anreicherung dieser Defekte, deren Einfluss auf das Sinterverhalten in vorangegangenen Arbeiten schon gezeigt werden konnte.^[88,89] Aufgrund der langsamen Diffusion kommt es bei geringer Triebkraft für das Kornwachstum (i. e. bei großen Korngrößen) und damit kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten durch die v''_{Sr} zu der in Abbildung 67 dargestellten qualitativen Abhängigkeit.^[20] Dabei kann dieses Diagramm auf zwei mögliche Arten interpretiert werden. Besteht eine Mikrostruktur aus gleichartigen Körnern mit ähnlicher Triebkraft- und damit Mobilitätsverteilung und ist diese größer als eine kritische Triebkraft $P_{c,max}$, befindet sich die Mobilität auf der mit M_f gekennzeichneten Linie. Ein *solute*-Profil bildet sich bei diesen Wachstumsgeschwindigkeiten nicht aus (vgl. Abbildung 5). Die Körner können so lange ungestört wachsen, bis sich ein Teil der Körner im Bereich ② in Abbildung 67 befindet. Diese bilden dann ein *solute*-Profil für langsamere Wachstumsgeschwindigkeiten nach Abbildung 5 aus, was zu einer stark verringerten Mobilität M_s und damit zu zwei Fraktionen mit stark unterschiedlichen Mobilitäten innerhalb der Mikrostruktur führt. Durch diese Mobilitäts- bzw. Wachstumsgeschwindigkeitsunterschiede ergibt sich zwangslässig eine bimodale Mikrostruktur, deren Aussehen von den Mobilitätsverhältnissen abhängt. Dieser Effekt kann auch durch theoretische Phasenfeld- sowie 3D-Vertex-Simulationen bestätigt werden.^[13,59,117]

5.2. Entwicklung eines intrinsic-drag-Modells

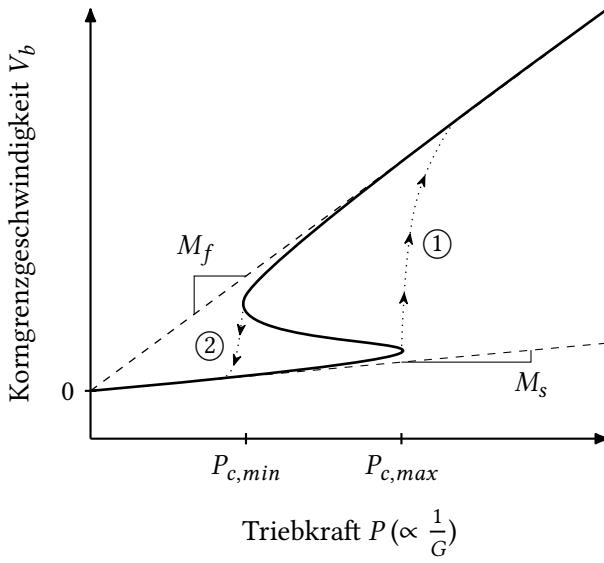


Abbildung 67.: Skizze eines Mobilitätsdiagramms zur Darstellung des *solute-drag*-Effekts mit modifizierten Übergangsbereichen nach Cahn^[20]

111

Inwieweit die weiterführenden Ursachen dieses Phänomens als *complexions*, *Nukleationsbarriere* oder *solute-drag* bezeichnet werden, lässt sich verallgemeinert nicht sagen, da diese Ursachen an verschiedenen (keramischen und metallischen) Systemen gefunden wurden. Die allen drei zugrundeliegende Stellschraube ist jedoch die Veränderung der Korngrenzchemie bzw. -struktur, die durch die Defektchemie des Materials beeinflusst wird und die daher als Ursache für die verschiedenen Ausprägungen gesehen werden kann.

Aus dieser *intrinsic-drag*-Idee folgt ebenfalls die in Abschnitt 2.3.4 gezeigte Stagnation. Analog zur Argumentation von Dannenberg et al. kann die Modifikation des Wachstums durch eine entgegengesetzte

5. Diskussion

Kraft in Gleichung (22) auch als *drag*-Koeffizient der Form

$$\exp \left[- \left(\frac{C}{G} \right)^Y \right]$$

mit den Parametern C und Y verstanden werden.^[36] Fügt man Gleichung (15) diesen Koeffizienten hinzu, erhält man den von Dannenberg et al. gezeigten Stagnationseffekt. Im Rahmen des Schaubildes 67 hieße dies, dass alle Körner bzw. deren Triebkraft zum Kornwachstum ab einer bestimmten Korngröße unterhalb des Bereichs ② liegen und nur sehr geringes bzw. kein experimentell feststellbares Kornwachstum mehr beobachtet werden kann. Erst bei einer erhöhten Temperatur kommt es durch eine damit verbundene, größere Triebkraft zum Überschreiten des Bereichs ① und zu weiterem Kornwachstum.

Weiteres Kornwachstum kann theoretisch auch durch die Änderung der hindernden Kraft, also durch Veränderung am *space-charge* selbst erfolgen. Im Rahmen des oben gezeigten Diagramms bedeutet das keine Änderung der Triebkraft entlang der Kurve, sondern ein Verschieben der Kurve bzw. Übergangsbereiche ② selbst. Die Gültigkeit dieser Aussage wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht und konnte bestätigt werden (vgl. Abschnitt 5.5).

5.3. Vorhandene Literatur

Im Licht der in Abschnitt 5.2 vorgestellten Theorie können auch die Ergebnisse früherer Kornwachstumsstudien neu interpretiert und damit die Theorie auch auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden.

Die Ergebnisse von Rahaman und Manalert zeigen die Verlangsamung des Kornwachstums bzw. eine Verringerung der Korngrenzmobilitäten für die Dotierung von BaTiO₃ mit Nb⁵⁺, La³⁺ und Co²⁺.^[108] Dies wird für die Akzeptordotierung Co''_{Ti} als (klassischer) *solute-drag*-Effekt der Dotierung in der Raumladungszone an den Korngrenzen interpretiert.

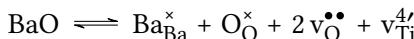
5.3. Vorhandene Literatur

Diese Interpretation scheidet für die Donordotierungen $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ und $\text{La}_{\text{Ba}}^{\bullet}$ aus. Die Autoren diskutieren den wachstumsbehindernden Effekt als Verarmung von $v_O^{\bullet\bullet}$ an den Korngrenzen bedingt durch die positiv geladene Korngrenze und die vermutete geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoffleerstellen durch die Korngrenze. Der Effekt kann jedoch auch durch die Akkumulation von $v_{\text{Ti}}^{4'}$ als ausgleichender Defekt zu den $\text{La}_{\text{Ba}}^{\bullet}$ Defekten an den Korngrenzen und den sehr geringen Diffusionskoeffizienten dieser Leerstellen erklärt werden.

Kombiniert man Gleichung (5) mit dem Massenwirkungsgesetz für Reaktion (R 4) bzw. Reaktion (R 5), so erhält man für den ersten Fall beispielhaft:

$$[v_A'] = \frac{K_S}{K_{\text{Red}}} \cdot n^2 \cdot \sqrt{p_{O_2}} \quad (25)$$

Dies zeigt eine Abhängigkeit der A-Platz-Leerstellenkonzentration von einerseits dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und andererseits der Leitfähigkeit in Form der Konzentration n der freien Elektronen.¹⁵ Dazu zeigen neuere Veröffentlichungen von Yoo und Lee (dargestellt in Abschnitt 2.2.4) einen um zehn Größenordnungen höheren Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffleerstellen im Vergleich zu den Metalleerstellen $v_{\text{Ti}}^{4'}$.^[144] Für den Gesamtprozess der Diffusion von Atomen durch die Korngrenze und dem damit verbundenen Kornwachstum ist gemäß Gleichung (16) der langsamste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend. Es ist daher anzunehmen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der $v_{\text{Ti}}^{4'}$ und der daraus resultierende *drag*-Effekt nach Gleichung (22) limitierend für das Kornwachstum sind. Ebenso zeigen Sharma et al. die Wirkung von BaO in geringem Überschuss während der BaTiO_3 -Synthese als Kornfeiner.^[124] Betrachtet man dabei einen defektchemischen Ausgleich der BaO-Einheiten nach

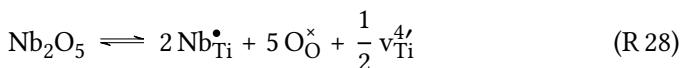
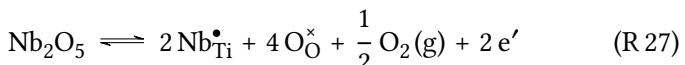


¹⁵ Die Gleichung ist hier für den übersichtlicheren Fall des SrTiO_3 gezeigt, die komplexere Gleichung für die Abhängigkeit im BaTiO_3 findet sich in Anhang A.1

5. Diskussion

(vgl. Abschnitt 2.2.4), wird der mittelbare Einfluss der Synthesestöchiometrie auf die Defektchemie deutlich. Ein Einsatz eines geringen Überschusses A-Platz kann durch B-Platz-Leerstellen kompensiert werden. Diese wirken wie oben beschrieben als *solute* und behindern das Kornwachstum. Auch diese Ergebnisse stehen damit in Einklang mit der vorgestellten *intrinsic-drag*-Theorie.

Manalert zeigt jedoch auch, dass das Codotieren von BaTiO₃ mit Co und Nb in äquimolaren Mengen bezogen auf die ausgleichenden Defekte keinen signifikanten Einfluss auf die Kornwachstumsgeschwindigkeit bzw. die Mobilität der Korngrenzen hat.^[95,108] Dies steht zunächst im Widerspruch zur vorgestellten *intrinsic-drag*-Theorie. Wird die Co-Dotierung nach Reaktion (R 26) ausgeglichen und die entstehenden Co''_{Ti} Defekte segregieren an die Korngrenze, sollte das nach der vorgestellten *solute-drag*-Theorie eine Reduktion der Korngrenzmobilitäten zur Folge haben. Vergleicht man zusätzlich dazu die beiden möglichen Ausgleichsmechanismen für die Nb-Dotierung in Reaktionen (R 27) und (R 28), werden entweder e' oder v^{4'}_{Ti} gebildet. Im Fall (R 27) ist der zusätzliche Einfluss auf die Mobilität gering, im Fall (R 28) muss ein zusätzlicher *drag*-Effekt durch die Ti-Leerstellen angenommen werden.



Dieser Effekt kann auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden: Berücksichtigt man eine Interaktion der Defekte mit dem absoluten *space-charge*-Potential, die die Messungen von Chiang und Takagi an einem Mn und Nb codotierten BaTiO₃^[31] oder von Ikeda und Chiang an TiO₂^[71] zeigen, lässt sich auch dieses Ergebnis mit der *intrinsic-drag*-Theorie in Einklang bringen. Durch eine Donordotierungen wird das absolute Potential an den Korngrenzen kleiner, und nach Gleichung (13)

5.3. Vorhandene Literatur

damit auch die Segregation der (negativen) Ladungsträger bzw. Defekte. Für äquivalente Dotierungskonzentrationen stellt es sich damit so dar, dass das Potential in dem Maße gesenkt wird, dass der ausgeübte *drag*-Effekt sich nicht ändert. Berücksichtigt man die Interaktion unterschiedlicher Defekte miteinander nach Hanke und Schmelz, bei der die Zugabe von Akzeptordotierung $[A']$ zu einem schon absolut donordotierten Material zu einer effektiv geringeren Donorkonzentration $[D^\bullet]_{\text{eff}}$

$$[D^\bullet]_{\text{eff}} = [D^\bullet] - [A'] \quad (26)$$

führt, kann auch dieser Sachverhalt in die *intrinsic-drag*-Theorie eingeordnet werden.^[63] Durch die Zugabe der Akzeptordotierung A' wird der Übergang von elektronischer zu Leerstellenkompensation zu höheren absoluten Donorgehalten verschoben und so das Kornwachstum wenig oder gar nicht beeinflusst. Damit stellt es sich so dar, dass Donor- und Akzeptordotierung bei äquivalenter Zugabe keine Auswirkungen auf das Kornwachstum (zumindest hinsichtlich eines *intrinsic-drag*-Effekts der Metalleerstellen) haben. Ein gleichartiges Verhalten für mit $\text{La}_{\text{Ba}}^\bullet$ und $0.5 \text{ Mg}_{\text{Ti}}''$ codotiertes BaTiO_3 wurde auch von Peng und Lu beobachtet.^[104]

Ianculescu et al. zeigen im System $\text{SrTiO}_3:\text{Sb}$ den Einfluss der Donordotierungen auf die Permittivität ϵ_r und den dielektrischen Verlust $\tan \delta$, aber auch auf die Mikrostruktur nach dem Sintern.^[70] Die elektrischen Messungen zeigen bei 1400°C und Überschreiten einer Konzentrationsschwelle an $\text{Sb}_{\text{Ti}}^\bullet$ Defekten einen Wechsel des Kompensationsmechanismus von e' zu v_{Sr}'' . Damit einhergehend kommt es zur Ausbildung von bimodalen Mikrostrukturen, die sich durch den *drag*-Effekt der Metalleerstellen v_{Sr}'' erklären lässt. Die Triebkraftverteilung der Mikrostruktur bzw. der Körner liegt am Übergangsbereich ① des in Abbildung 67 gezeigten Diagramms. Überschreitet die Dotierung einen Maximalwert, kommt es wieder zu einer sehr feinen, unimodalen Mikrostruktur. Hier liegt nach der Argumentation des *intrinsic-drag*-Effekts bei allen Korngrößen eine sehr große, hemmende *drag-force* vor,

5. Diskussion

sodass kaum Wachstum und keine *break-away*-Ereignisse vorkommen, die in einer bimodalen Mikrostruktur resultieren.

5.4. BaTiO₃

Für das Bariumtitanat stand zunächst die Optimierung der Pulversynthese bzw. der Ausgangsmikrostruktur im Vordergrund. Durch die Variation des Ba/Ti-Verhältnisses konnte implizit dabei der Einfluss der Defektchemie beobachtet werden. Die erhaltenen Ergebnisse legen dabei den Grundstein für die (sehr viel drastischere) Änderung der Defektchemie durch die La-Dotierung in Abschnitt 4.4, die in Abschnitt 5.7 diskutiert wird.

5.4.1. Pulversynthese und Ausgangsmikrostrukturen

116

Ausgangspunkt aller Kornwachstumsexperimente muss immer das den Grünkörpern bzw. gesinterten Proben zugrundeliegende Pulver sein. Dessen Qualität ist maßgebend für alle nachfolgenden Prozessschritte und die Validität der Interpretationen. Sowohl die Verfeinerung des Ausgangspulvers in Abbildung 10 als auch die daraus gewonnenen, dichten Ausgangsmikrostrukturen in Abbildung 12 zeigen keine Zweitphasen oder initiales abnormales Kornwachstum, sondern eine phasenreine, unimodale Mikrostruktur. Der relativ hohe χ^2 Wert der Verfeinerung geht auf die hohe Präzision der Synchrotron-Messdaten zurück.^[132] Alle anderen Daten und insbesondere das Fehlen von Fremdreflexen trotz der durch die Intensität der Synchrotronstrahlung sehr geringen Nachweisgrenze zeigen die Güte des Ausgangspulvers. Die Ausgangsstoffe sowie die Prozessierung weisen eine ähnliche Qualität wie die beim SrTiO₃ in Abschnitt 4.2 auf. Daher ist davon auszugehen, dass auch die eingebrachten Verunreinigungen in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie für STO aus Abbildung 27 bestimmt.

5.4. BaTiO₃

Für den hier synthetisierten Stöchiometriebereich zwischen $0,995 \leq \text{Ba/Ti} \leq 1,005$ geben Lee et al. für 1200 °C eine Überschusslöslichkeit BaO bzw. TiO₂ von $0,9834 \leq \text{Ba/Ti} \leq 1,0051$ mit einer in beide Richtungen steigenden Löslichkeit bei steigender Temperatur an.^[85] Die hergestellten Stöchiometrien sollten damit (zumindest auf makroskopischer Basis) bei Wachstumsbedingungen $T > 1200$ °C phasenrein sein, was die durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen an abgeschrägten Proben auch zeigen. Die maximalen *strain*-Werte der (00n) Reflexgruppe zeigen dabei zusammen mit den elektronenoptisch sichtbaren Domänen in der Ausgangsmikrostruktur in Abbildung 12 die Ferroelektrizität des hergestellten Materials. Auch die unter Laborbedingungen durchgeführten P-XRD-Messungen und Verfeinerungen an aus dem Hochtemperaturbereich abgeschrägten Ausgangsmikrostrukturen zeigen ebenfalls keine Fremdphasen, was die oben erwähnte Löslichkeitsgrenzen von Lee et al. bestätigt.

Zwar weisen die Dilatometerversuche in Abbildung 11 teilweise einen zweistufigen Sinterverlauf auf, der auf ein Flüssigphasen unterstütztes Sintern hindeuten kann. Dies ist jedoch in den Mikrostrukturen nicht zu erkennen und wäre (wenn überhaupt) nach Lee et al. auch erst ab einer Temperatur von 1320 °C durch die eutektische Reaktion



zu erwarten. Die Stufen der Verdichtungskurven treten jedoch schon bei tieferen Temperaturen auf. Dabei zeigen die Mikrostrukturen der BTO^{1,000}-Stöchiometrien auch intragranulare Porosität sowie Zwillingsbildung, deren Auftreten während des Sintervorgangs dessen Verdichtungskinetik beeinflussen kann. Ebenso zeigt die BTO^{0,995}-Stöchiometrie {111}-Zwillingsbildung und damit verbundene gestreckte Körner innerhalb der Mikrostruktur (vgl. Abbildung 13a). Das Auftreten dieser intragranularen Porosität ist ein Zeichen für sehr schnelles Kornwachstum, bei dem Poren von den Korngrenzen einfach überwachsen werden und im Bulk zurückbleiben. Oft geht dies genauso wie die {111}-

5. Diskussion

Zwillingssbildung im BTO mit (zumindest intermediär vorhandenem) abnormalem Kornwachstum einher. Diese Faktoren verhindern das Herstellen einer dichten Mikrostruktur mit kleinen, unimodalen Körnern, wie sie für BTO^{1,005} in Abbildung 12 erhalten werden konnte für die Stöchiometrien BTO^{0,995} und BTO^{1,000}. Weshalb für BTO^{1,005} dennoch eine dichte Mikrostruktur aus unimodalen Körnern mit $\bar{G} < 2 \mu\text{m}$ trotz des ausgeprägt zweistufigen Verdichtungsprozesses hergestellt werden kann, kann alleine aus den vorliegenden Sinter- und Kornwachstumsexperimenten nicht beantwortet werden.

5.4.2. Kornwachstum

Durch die Annahme von Korngrößen als Ausgangspunkt für die Bestimmung von Kornwachstumskonstanten für einige Stöchiometrien und Temperaturen im BTO (vgl. Abschnitt 3.8) werden in gewissem Maße Fehler in den Prozess eingebracht. Diese Annahmen sind aber notwendig, um überhaupt zu Ergebnissen zu gelangen und erscheinen aus folgenden Gründen auch sinnvoll: Bei Proben mit bimodalen Mikrostrukturen wurde für die Ermittlung der Kornwachstumskonstanten der abnormalen Körner die Matrixkorngröße der ersten Haltezeit zugrunde gelegt (vgl. z. B. Abbildung 16). Im Vergleich zur Größenänderung der abnormal wachsenden Körner ändert sich die mittlere Korngröße der kleinen Matrixkörner nur geringfügig, wie z. B. in Abbildung 22 gezeigt. Die Größenänderungen hierbei liegen im Bereich des statistischen Fehlers der Korngrößenauswertung und fallen daher für einen Fit der Kornwachstumskonstanten kaum ins Gewicht. Bei Proben mit unimodalen Mikrostrukturen sehr großer Körner wurde die ermittelte Ausgangskorngröße der BTO^{1,005v} zugrunde gelegt. Hier wird angenommen, dass bei Pulvern mit gleichen Primärpartikelgrößen die initiale vorhandene Mikrostruktur vor dem (hypothetisch getrennt vom Sintern zu betrachtenden) Kornwachstum ähnlich sein muss. Diese Annahme berücksichtigt zwar keine Effekte wie z. B. *pore-drag* auf den Wert der

Kornwachstumskonstanten, die sich aus der Mikrostruktur ergeben; da die Ausgangskorngrößen jedoch wie im vorher behandelten Fall zwar unbekannt sind, aber wesentlich kleiner sein müssen, wird auch hier aller Voraussicht nach nur ein geringer Fehler bei der Bestimmung gemacht.

Das Kornwachstum selbst zeigt im Vergleich zu den Werten von Bäurer et al. Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede. Für 1375 °C zeigen sowohl Literatur als auch die vorliegende Arbeit durchgehend unimodale Größenverteilungen mit großen Werten für die Kornwachstumskonstante. Die Differenz von etwa einer Größenordnung zwischen Literatur und der vorliegenden Arbeit kann durch die Korrektur der Wachstumsexperimente wegen möglicher Stagnationseffekte zustande kommen. Berücksichtigt man auch Haltezeiten, bei denen sich die Korngröße im Vergleich zur vorherigen Haltezeit nicht mehr ändert, erhält man einen teilweise deutlich zu geringen Wert für die Mobilität bzw. die Wachstumskonstante. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 16 anhand des Wachstumsversuchs für BTO^{1,005v} bei 1375 °C dargestellt. Für die Daten von Bäurer et al. sind weder Haltezeiten noch Fitparameter literaturbekannt, sondern nur die Werte der Wachstumskonstanten k . Daher muss zumindest in Erwägung gezogen werden, dass Stagnation in den Versuchen aufgetreten und nicht entsprechend berücksichtigt worden ist, sodass die Kornwachstumskonstante k mit zunehmender Stagnation immer kleiner zu werden scheint (vgl. Abbildung 16). Dies ist insbesondere wahrscheinlich, da bei diesen Temperaturen im BTO schon nach sehr kleinen Haltezeiten (0,1 h bzw. 6 min) keine Änderung der mittleren Korngröße mehr erfolgt. Noch kürzere Haltezeiten für eine genauere Bestimmung sind jedoch experimentell mit den in der vorliegenden Arbeit genutzten Verfahren nicht mehr praktikabel. Hier kann höchstens noch eine *in situ* Auswertung der Korngrößen während des Sinterexperiments Abhilfe schaffen.

Die Abweichung der Kornwachstumskonstanten der vorgesinterten Variante BTO^{1,005v} von den nicht-vorgesinterten Varianten bei 1250 °C

5. Diskussion

zeigt, dass vor allem bei tiefen Temperaturen und damit niedrigen Triebkräften die Porosität der Ausgangsmikrostrukturen für das Kornwachstum nicht vernachlässigt werden darf. Gerade am Vergleich $\text{BTO}^{1,005}$ und $\text{BTO}^{1,005v}$ mit identischen Pulvereigenschaften lässt sich der Effekt des *pore-drag* auf die Mikrostrukturentwicklung sehr gut sehen (vgl. Abbildung 22). Dies macht sich auch bei höheren Temperaturen wie 1325 °C noch bemerkbar, da hier die vorgesinterte Probe noch bimodale Mikrostrukturen zeigt, die aus dem Grünkörper ausgelagerte Probe jedoch nicht mehr. Auch bei die 1325 °C im Vergleich zu sehenden Unterschiede zwischen der initial dichten Probe, die abnormales Kornwachstum zeigt, und der normal (mit unimodaler Mikrostruktur) wachsenden, nicht vorgesinterten Probe verdeutlicht hier den Einfluss der Korngrenzen und Poren auf die Korngrenzgeschwindigkeit bzw. deren Verteilung. Nur, wenn genug Korngrenzen mit einem genügend großen Unterschied der individuellen Wachstumsgeschwindigkeit vorhanden sind, kommt es zu bimodalen Mikrostrukturen. Da diese nur bei der Probe mit weniger das Kornwachstum behindernden Poren auftritt, kann ein *pore-drag* Effekt nicht alleine ausschlaggebend sein, sondern muss in der Korngrenze selbst begründet sein.

5.5. SrTiO_3

Während die röntgenographischen Daten ein phasenreines Material nachweisen, zeigen die Leitfähigkeitsmessungen in Abbildung 27 die extrem hohe Reinheit des in der vorliegenden Arbeit hergestellten SrTiO_3 . Durch die eingesetzten Rohstoffe sowie die saubere Prozessierung des Pulvers konnte eine Konzentration an effektiver Akzeptorverunreinigung im einstelligen ppm-Bereich erreicht werden. Nur dadurch lässt sich die Defektchemie gezielt durch die Zugabe von Dotierungsmengen auch im Subprozentbereich studieren, ohne dass synthesebedingte Verunreinigungen berücksichtigt werden müssen oder sogar die Defekt-

chemie des Materials dominieren.

Die Abweichungen der Simulation von den Messwerten bei Temperaturen unter 975 °C können mit der Gültigkeit der in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Gleichungen erklärt werden. Für den Bereich unterhalb von 975 °C sind weder die defektchemischen Gleichgewichte noch die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten literaturbekannt, sodass dieser Bereich einer Simulation der Leitfähigkeit nicht zugänglich war. Bei diesen intermediären Temperaturen ist zwar der Sauerstoffaustausch gem. Reaktion (R 8) vollständig, jedoch ist die Reaktion (R 4) des Sr kinetisch gehemmt und damit nur partiell aktiv.^[125] Dies führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung auch und vor allem hinsichtlich der elektronisch relevanten Defekte e' und p'. Diese kinetische Hemmung wird mit zunehmender Temperatur geringer, sodass der defektchemische Charakter des Systems den Hochtemperatursimulationen ähnlich wird. Da für STO Sintern und Kornwachstum jedoch erst bei Temperaturen > 1000 °C sichtbar auftreten,^[12] kann diese Defektsimulation für die Beschreibung des Systems genügen.

In der vorliegenden Arbeit sind für einige Kornwachstumskonstanten im SrTiO₃ andere Werte als die in der Literatur bei Bäurer und Rheinheimer et al. ermittelt worden.^[12,114] Der Grund hierfür kann unter anderem in der Korrektur des Bereichs der Anpassung auf den nicht-Stagnationsbereich liegen: Werden Datenpunkte für den Fit von Gleichung (21) genutzt, die im Bereich der Stagnation der mittleren Korngröße liegen, verschiebt dies die Anpassung der Kornwachstumskonstanten zu geringeren Werten. Die zitierte Literatur gibt selten Auskunft über die Korrektur der Anpassungen, sodass davon ausgegangen werden muss, dass alle Datenpunkte, unabhängig von ihrem Stagnationsverhalten, genutzt wurden. Zum anderen ist der Beginn einer Stagnation experimentell nicht einfach zu ermitteln, sodass auch hier unterschiedliche Haltezeiten für einen Fit nach Gleichung (21) genutzt worden sein können. Auch das Vorliegen von unterschiedlichen Verunreinigungen im Ausgangsmaterial, z. B. schon durch die Verwendung einer ande-

5. Diskussion

ren Pulvercharge kann deutliche Auswirkungen auf Defektchemie und damit (wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden kann) auf das Kornwachstum haben. So sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur mit Vorsicht mit der Literatur vergleichbar.

Während das Kornwachstum in O₂-Atmosphäre zunächst einen Verlauf nach Gleichung (21) zeigt, kommt es wie in Abbildung 33 nach längeren Auslagerungszeiten (nahezu) vollständig zum Erliegen. Mit steigender Korngröße sinkt die Triebkraft für weiteres Kornwachstum, was dazu führen kann, dass die Triebkraft der gesamten Mikrostruktur in den Bereich ② aus Abbildung 67 fällt und damit in ihrer Korngröße stagniert. Die erhaltene Bimodalität der Mikrostrukturen im Rahmen der Stagnation der Korngrößenentwicklung in Abbildungen 35a und 35b zeigt, dass die Triebkraft bei dieser Temperatur für Kornwachstum nicht mehr ausreicht, bzw. dass die *drag-force* so groß ist, dass weder normale noch abnormale Körner wachsen können. Ungewöhnlich erscheint hier die erhaltene Bimodalität, da einige Körner ausgehend von einer gemeinsamen Korngröße eine größere bzw. länger anhaltende Triebkraft zum Wachstum haben müssen, als eine kleinere Fraktion, um ein bimodales Gefüge zu bilden. Dass die kleineren Körner in diesen bimodalen Gefügen keine weitere Triebkraft besitzen, kann z. B. kinetische Gründe haben oder von der Orientierung einzelner Oberflächen und deren energetischer Anisotropie abhängen.^[111,136] Es ist denkbar, dass ein solches »Gleichgewicht« aus kinetischen, defektchemischen und thermodynamischen Einflussfaktoren zu stagnierenden, bimodalen Gefügen führt. Das bedeutet, dass der Verlauf der Kurve in Abbildung 67 nicht nur temperaturabhängig ist, sondern dieser sich selbst auch mit der Mikrostruktur während des Wachstums ändern kann. Es bestimmt dann nicht nur die Größe eines Korns dessen Mobilität, sondern auch die oben genannten Einflussfaktoren haben eine Auswirkung und können sich während des Wachstums ändern, sodass gewisse Körner gleicher Größen, abhängig von Umgebung oder Oberflächenterminierung unterschiedliche Triebkräfte haben können. Dies stellt ein Versagen des

mean-field Modells (bzw. eine Abweichung davon) dar.

Ändert sich der Kompensationsmechanismus durch den Wechsel der Auslagerungsatmosphäre von O₂ zu N₂/H₂ von v' Sr zu e' und damit auch die dominierende Defektspezies im *space-charge*-Bereich

$$[v'_{\text{Sr}}] = \frac{K_S}{K_{\text{Red}}} \cdot n^2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad (27)$$

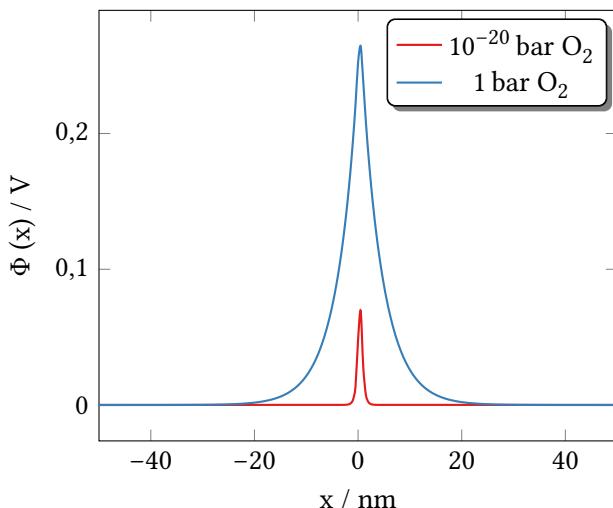
(vgl. Abschnitt 2.2.1 und Anhang A.1), verringert sich der *drag*-Effekt und die Mikrostruktur wächst weiter. In Bezug auf Abbildung 67 bedeutet das, dass die hemmende Kraft, die dem Kornwachstum entgegen wirkt, wegfällt und alle Körner der Korngrößenverteilung mit der jeweiligen Mobilität M_f wachsen können. So kann hier erstmals das »Schalten« des Kornwachstums durch den Wechsel der Atmosphäre bzw. der direkte Einfluss der Defektchemie auf das Kornwachstum gezeigt werden. Rheinheimer et al. zeigen bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck p_{O₂} zusätzlich ein Absinken des Korngrenzpotentials auf wenige Millivolt (vgl. Abbildung 68) und damit gem. Abschnitt 5.2 ein Verschwinden des *intrinsic-drag*-Effekts.^[116] Betrachtet man die beiden Wachstumskurven in Abbildung 33 für 1350 °C in oxidierender und reduzierender Atmosphäre, wird der Einfluss der Defektchemie auf das Langzeit-/Kornwachstumsverhalten der Mikrostrukturen deutlich. Während die reduzierend gesinterte Probe mit e' als Majoritätsdefektspezies eine gute Übereinstimmung mit Gleichung (21) zeigt und somit nach dem *mean-field* Model wächst, weist die oxidierend gesinterte Probe mit v' Sr im *space-charge* nach 20 h eine Stagnation im Kornwachstum auf. Dieses Verhalten lässt sich anhand von Abbildung 67 auf den *intrinsic-drag*-Effekt der Leerstellen zurückführen.

Da der allgemeine Zusammenhang für die Kornwachstumsgeschwindigkeit^[105]

$$V_b = M_b \cdot P$$

wie in Abschnitt 2.3 dargestellt gilt, existiert für beide Mikrostrukturen initial aufgrund der kleinen Korngroße eine gleiche, verhältnismäßig

5. Diskussion



124 Abbildung 68.: Vergleich des *space-charge* Potentials einer Korngrenze bei 1350 °C aus Daten von Rheinheimer et al.^[116]

hohe Triebkraft ($P \propto G^{-1}$) zum Kornwachstum. Der Unterschied zwischen den Raumladungszonen macht sich erst dann bemerkbar, wenn die Triebkraft so weit abgesunken ist bzw. die Korngröße so weit zugenommen hat, dass sich die Mikrostrukturen in Abschnitt ② der Kurve in Abbildung 67 befinden. Da die Korngröße \bar{G} und damit die Triebkraft P für beide Mikrostrukturen (annähernd) gleich ist, muss ein Unterschied in den Wachstumskurven auf eine Änderung der Mobilität der Korngrenzen zurückzuführen sein. Während die reduzierend gesinterte Probe mit der Mobilität M_f ungehemmt weiter wächst, wird die oxidierend gesinterte Probe durch den *intrinsic-drag*-Effekt der v''_{Sr} gebremst und kann nur noch mit $M_s \approx 0$ weiter wachsen. Dieser Abfall der Kornmobilität auf nahezu Null äußert sich makroskopisch in einem stagnierenden Kornwachstum im Gegensatz zur reduzierend gesinterten Mikrostruk-

tur, die dem *mean-field*-Verhalten nach Gleichung (21) weiter folgt, wie in Abbildung 33 zu sehen ist.

5.6. (Ba,Sr)TiO₃

Das System (Ba,Sr)TiO₃ kann aufgrund der perfekten Mischbarkeit und den signifikanten Unterschieden in der Defektchemie seiner Randsysteme SrTiO₃ und BaTiO₃ sehr gut als makroskopische Demonstration des Einflusses der Defektchemie auf das Kornwachstum genutzt werden. Dadurch, dass auch das Kornwachstum der beiden Randsysteme sehr gut in der Literatur bekannt ist und auch innerhalb der vorliegenden Arbeit weiter untersucht wurde, können hier die gezogenen Schlussfolgerungen an einem anwendungsrelevanten System geprüft werden.

5.6.1. Pulversynthese

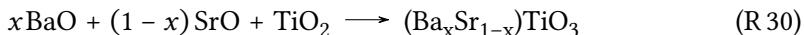
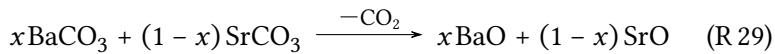
Dafür ist essentiell, dass die Ausgangspulver eine den untersuchten Randsystemen vergleichbare Güte aufweisen. Nur so kann sichergestellt werden, dass auch defektchemische Prozesse und nicht Syntheseverunreinigungen der dominierende Faktor sind. Dazu muss im ersten Schritt die Pulversynthese sehr genau kontrolliert werden.

Abbildung 36 zeigt ein dabei typisches Problem. Insbesondere, wenn die Ausgangsstoffe nicht sehr gut gemahlen sind, führt dies zu einer schlechten Interdiffusion der A-Platz-Kationen und zur Bildung von zwei Perowskitphasen, wie schon an den unterschiedlichen Gitterparametern und auch an der während der Verfeinerung freigegebenen A-Platz-Besetzung erkennbar, die mit den Gitterparametern erwartungsgemäß korreliert. Für die Anwendung der Vegard'schen Regel bei der Verfeinerung wurde bei der tetragonalen Phase ein gemittelter Gitterparameter $\bar{a}_{\text{BaTiO}_3} = \sqrt[3]{a^2 \cdot c}$ zugrunde gelegt. Dadurch kommt es zu

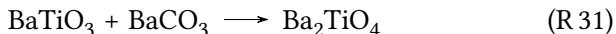
5. Diskussion

stärkeren Abweichungen des Ba/Sr-Verhältnisses aus der Vegard'schen Regel im Vergleich zu den Rietveld-Verfeinerungen in Tabelle 5.

Nach dem ersten Schritt bei 975 °C wird damit zwar die vollständige Umsetzung der Carbonate aus der Pulvermischung gem. Reaktion (R 29) erreicht, jedoch bleibt eine Reaktion gem. (R 30) zunächst aus. Es werden zwar (vollständig) zwei perowskitische Phasen gebildet, diese sind jedoch nicht stöchiometrisch gleich, sondern unter- bzw. überstöchiometrisch im Verhältnis zur eingewogenen Stöchiometrie bzgl. des Ba/Sr-Verhältnisses.



Für das zu einem früheren Zeitpunkt bei 930 °C gebildete BaTiO_3 ist die Bildung von *Core-Shell*-Partikeln und intermediär des Orthotitanats Ba_2TiO_4 aus dem Metatitanat BaTiO_3 bekannt.^[101] Der Bildung des BaTiO_3 folgt erst später bei 975 °C eine vollständige SrTiO_3 -Entstehung. Sind dabei die BaTiO_3 -Precursorpartikel noch sehr groß, kommt es nicht zu einer vollständigen Umwandlung wie von Niepce und Thomas beschrieben, sondern zu einer Reaktion des überschüssigen BaCO_3 mit dem gebildeten BaTiO_3 gem. Reaktion (R 31).^[101]



Dieses Bariumorthotitanat verbleibt im Inneren der Körner und kann zwar mit in der Pulvermischung zur Verfügung stehendem TiO_2 gem. Reaktion (R 32) zumindest zu BaTiO_3 umgesetzt werden. Der Mischkristallbildung zum $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ durch Interdiffusion der A-Platz-Kationen sind diese Bereiche aber erst einmal nicht zugänglich, sodass zwangsläufig zwei Perowskite mit unterschiedlichen Stöchiometrien bzgl. des Ba/Sr-Verhältnisses gebildet werden. In Folge der Reaktion (R 31) bildet

5.6. $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$

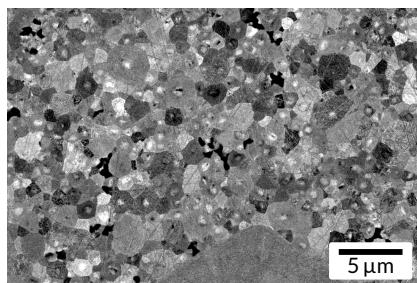
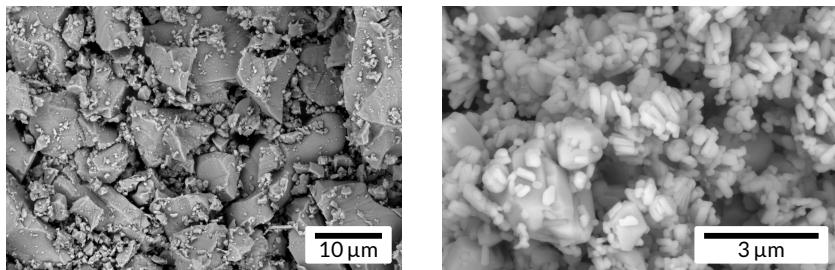


Abbildung 69.: Rückstreuerelektronenbild einer in der vorliegenden Arbeit nicht zum Kornwachstum genutzten BST Variante mit *core-shell*-Struktur

sich so eine bariumreiche Phase eher im Inneren der BST-Partikel und eine bariumarme Phase eher im Randbereich der Partikel aus.

$(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ -Mikrostrukturen aus diesen Pulvern, die zwar wie in Abbildung 36a) vollständig zur perowskitischen Phase kalziniert sind, aber keine einheitliche Zusammensetzung besitzen, führen beim Sintern zur Bildung von sog. *core-shell*-Körnern wie in Abbildung 69. Die hellen Bereiche im Korninneren deuten dabei auf einen Bereich höherer Ordnungszahl hin, also mit höherem und die im Vergleich dunkleren Randbereiche auf einen geringeren Bariumanteil verglichen mit der stöchiometrischen Einwaage. Diese Segregation ist aus den oben beschriebenen, inhomogenen Partikeln so während des Sintervorgangs zu erwarten. Die Bereiche unterschiedlicher Konzentrationen lassen sich, bedingt durch die sehr langsame Volumendiffusion, auch nicht mehr ausgleichen und ändern so die Defektchemie des einzelnen Korns, sodass sich für die gesamte Mikrostruktur keine Aussagen mehr treffen lässt und die Mikrostrukturen für Kornwachstumsprozesse nicht

5. Diskussion



(a) BaCO₃ mit ungleichmäßigen, großen Körnern

(b) feinkörnigeres BaCO₃ mit engerer Größenverteilung

Abbildung 70.: verschiedenen BaCO₃ Ausgangspulver für die Synthese von (Ba,Sr)TiO₃ (unterschiedlicher Maßstab für beide Bilder!)

brauchbar sind.¹⁶

In der in Abbildung 69 gezeigten Mikrostruktur wurde das grobkörnigere BaCO₃ aus Abbildung 70a verwendet. Auch die in Kapitel 3 beschriebenen Mahlschritte führten nicht zu einer geeigneten Größenverteilung des Ausgangsstoffes, sodass sowohl beim Sieben Material verloren ging, als auch die beschriebenen *core-shell* Mikrostrukturen auftraten. Dieses Problem ließ sich durch einen Wechsel auf ein BaCO₃-Pulver eines anderen Herstellers (beispielhaft in Abbildung 70b) umgehen, dessen Anwendung in der Synthese zu homogenen, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigten Mikrostrukturen führt. Das vollständige Verschwinden der *core-shell*-Mikrostrukturen durch den Wechsel der Morphologie bzw. Partikelgröße des BaCO₃ weist deutlich auf die Limitation der BST-Bildung durch Interdiffusion der A-Platz-Kationen hin und steht im Einklang mit den hier dargelegten Bildungstheorie.

¹⁶ Diese Mikrostrukturen sollen vorliegend nur den beschriebenen Effekt verdeutlichen. Für die Ermittlung von Kornwachstumseigenschaften wurden sie in der vorliegenden Arbeit nicht benutzt.

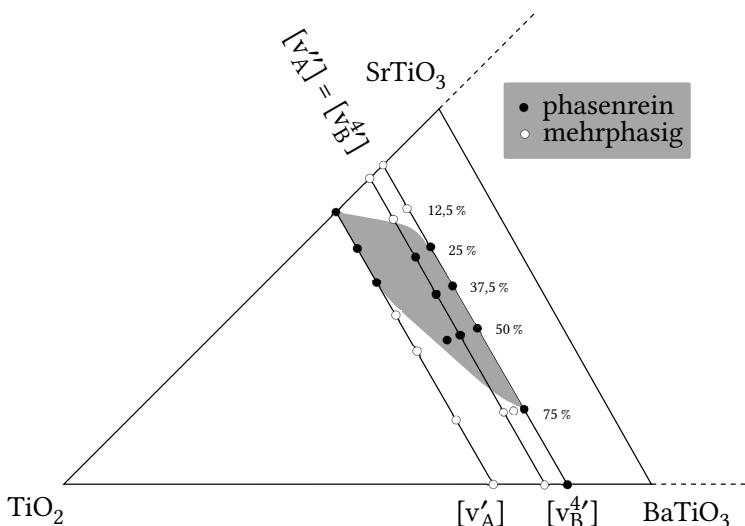


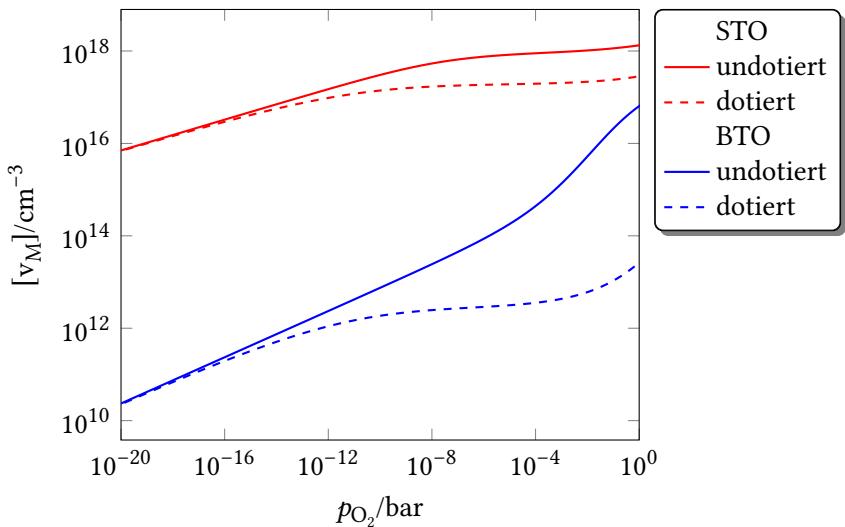
Abbildung 71.: Isothermer Schnitt bei Raumtemperatur im quarternären Phasendiagramm $\text{TiO}_2\text{-BaO-SrO-La}_2\text{O}_3$ bei 28 mol-% La_2O_3 nach Wang et al.^[140]

129

5.6.2. Kornwachstum

Abbildung 71 zeigt eine Projektion des Phasendiagramms $\text{TiO}_2\text{-BaO-SrO-La}_2\text{O}_3$ für 28 mol-% Lanthan.^[140] Aus der Lage der phasenreinen Zusammensetzungen lässt sich ersehen, dass in den beiden Randphasen $\text{SrTiO}_3\text{:La}$ und $\text{BaTiO}_3\text{:La}$ unterschiedliche Kompensationsmechanismen für die La_A^{\bullet} -Dotierung auftreten. Während im SrTiO_3 über v''_{Sr} ausgeglichen wird, werden im BaTiO_3 v''_{Ti} gebildet. In den dazwischen liegenden Zusammensetzungen $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3\text{:La}$ kann ein Ausgleich sowohl über v''_{Sr} als auch über v''_{Ti} erfolgen. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Stabilität der A-Platz-Defekte und damit deren Bildungstendenz mit zu-

5. Diskussion



130

Abbildung 72.: Vergleich der Metall-Platz Leerstellen in undotiertem SrTiO_3 und BaTiO_3 bei 1200°C im Vergleich zur jeweils mit $0,05 \text{ mol-}\%$ $[\text{A}'_M]$ dotierten Variante berechnet nach der Methode im Appendix auf Seite 143

nehmendem Sr-Anteil von v''_{Sr} zu v'^4_{Ti} verschiebt. Betrachtet man die im Brouwer-Diagramm in Abbildung 72 dargestellten Kationenleerstellen, lässt sich feststellen, dass SrTiO_3 bei einer Temperatur von 1200°C für reine Sauerstoffatmosphäre eine um ca. eine Größenordnung höhere Leerstellenkonzentration als BaTiO_3 im jeweils undotierten Zustand besitzt. Für eine realistische (d. h. eine durch Verunreinigungen wie Al'_{Ti} oder Fe'_{Ti} in den Ausgangsstoffen bedingte) Akzeptordotierung im großtechnischen Prozess von $0,05 \text{ mol-}\%$ liegt $[v_A]$ sogar um ca. vier Größenordnungen höher. Legt man einen aus Abbildung 71 geschlos-

senen, kontinuierlichen Verlauf des Ausgleichsmechanismus zwischen den beiden Randphasen zugrunde, ergibt sich daraus ein kontinuierlicher Verlauf der Defektspezies bei isovalenter Substitution auf dem A-Platz und damit eine Verknüpfung zwischen der Defektchemie bzw. Defektkonzentration und dem makroskopischen, in Abschnitt 4.3 gezeigten Kornwachstum. Auch das Kornwachstumsverhalten dort zeigt einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Wachstumsanomalien des SrTiO₃ und des BaTiO₃. Die Mikrostrukturen und im Speziellen die Ausprägung des abnormalen Kornwachstums unterliegt einer kontinuierlichen Änderung von BaTiO₃-ähnlich im BST 75 zu SrTiO₃-ähnlich im BST 25. Dies lässt sich sehr gut aus den Unterschieden in den Kornwachstumskonstanten für die einzelnen Zusammensetzungen in Abbildung 45 sehen.

Die Ähnlichkeit der Ba-reichen BST 75 Stöchiometrie mit dem Homöotyp BaTiO₃ und der Ba-armen Zusammensetzungen mit SrTiO₃ wird auch in der Zwillingsbildung deutlich. Während Strontiumtitanat keine erkennbare Zwillingsbildung zeigt, ist diese bei Bariumtitantat ein gut beschriebenes und charakterisiertes Phänomen.^[48] Die in den Abbildungen 42 und 43 gezeigten Doppelzwillinge sowie die 60°-Verkippung in BST 75 und BTO (vgl. Abbildung 43) zeigen deren mikrostrukturelle Ähnlichkeit. Die Zwillingsbildung wird von vielen Autoren als (zumindest Teil-)Grund für das abnormale Kornwachstum, bzw. dessen Unterschied zwischen BaTiO₃ und SrTiO₃ diskutiert.^[87] Unter diesem Gesichtspunkt liegt auch eine Verknüpfung des Ba-Gehalts im BST mit dessen Kornwachstum und der Ausbildung von bimodalen Mikrostrukturen bzw. abnormalem Körnern nahe. Insbesondere kann auf einen Zusammenhang der Bimodalität mit Zwillingsbildung und damit dem Ba-Anteil im BST geschlossen werden, da sowohl die Neigung zur Zwillingsbildung als auch die Bimodalität mit sinkendem Ba-Gehalt wie in Abbildung 45 gezeigt, sinkt. Gleches gilt für die Bildung von Doppelzwillingen, welche im BaTiO₃ fast ausschließlich auftreten, während BST 75 sowohl Doppel- als auch einfache Zwillinge zeigt (vgl. Abbil-

5. Diskussion

dung 43). Die Stöchiometrien mit geringerem Ba-Gehalt als 75 % weisen keine (offensichtliche) Zwillingsbildung mehr auf.

5.7. BaTiO₃:La

Vergleicht man ausgehend von undotiertem BaTiO₃ die Sinteraktivität und das Kornwachstum bei zunehmendem Dotiergehalt, stellt man einen gegenläufigen Effekt fest. Erreicht man bei dem mit nur 0,2 mol-% La dotiertem BaTiO₃ noch Korngrößen von ca. 5 µm bei 1450 °C, liegt die maximale Korngröße bei den gleichen Sinterbedingungen für 1,0 mol-% Probe bei unter 1 µm. Alle Proben erreichen jedoch auch mindestens Porenabschluss, sodass das Sintern nicht analog zum Kornwachstum behindert oder unterbunden ist.

Dieses Phänomen ist vereinbar mit der Theorie von akkumulierten Leerstellen an den Korngrenzen der Mikrostruktur. Während das Kornwachstum nach der in Abschnitt 5.2 vorgestellten Theorie durch die segregierten Ladungsträger stark behindert wird, begünstigen Leerstellen das Sinterverhalten, indem sie den Diffusionskoeffizienten für die beteiligten Metallionen, die den Flaschenhals für die Verdichtung darstellen, stark erhöhen.^[55,89] Betrachtet man die Donoranomalie des Bariumtitanats^[64] und die damit verbundenen mikrostrukturellen Änderungen,^[108] lässt sich auch ein Zusammenhang mit der vorgestellten Theorie ziehen. Bei geringen Donormengen werden die eingebrachten Defekte D[•]_{Ba} bzw. D[•]_{Ti} durch freie Elektronen gem. Reaktion (R 15) elektronisch ausgeglichen. Dies führt offensichtlich zu einer erhöhten Leitfähigkeit sowie durch die mobilen Defekte im *space-charge*-Bereich zu nicht behindertem Kornwachstum resultierend in einer großen Korngröße. Die Mobilität liegt dann auf der mit M_f gekennzeichneten Linie in Abbildung 67.

Beim Überschreiten einer gewissen Donorkonzentration kommt es zur Änderung des Ausgleichsmechanismus von e' zu v_{Ti}⁴⁺ nach Reakti-

on (R 14). Dies zeigen auch schon die Studien von Buscaglia et al. mittels einer Abhängigkeit verschiedener Eigenschaften von der Dotierungsart und dem Dotierungsgehalt.^[19] Durch den niedrigen Diffusionskoeffizienten und die negative Ladung, die ebenfalls zu einer Anreicherung im *space-charge*-Bereich führt, behindern die Titanleerstellen das Kornwachstum durch ihren *drag*-Effekt sehr stark, was zu sehr feinen Mikrostrukturen führt. Betrachtet man die möglichen Ausgleichsmechanismen in einem akzeptordotierten Perowskit, wird klar, warum hier keine Dotierungsanomalie im Kornwachstum bekannt ist. Beide möglichen Ausgleichsdefekte h^\bullet und v_O^\bullet besitzen hohe Diffusionskoeffizienten, d. h. selbst wenn es zu einem Wechsel des Ausgleichsmechanismus kommt, beeinflusst dies die Geschwindigkeit der Korngrenzbewegung nicht. Diese wird jedoch durch die Segregation der Akzeptordotierung schon so stark gehemmt, dass es kaum mehr zu Kornwachstum kommt.^[18,108]

Die Ergebnisse der Kornwachstumsversuche für BaTiO₃:La in Abschnitt 4.4 zeigen einen sehr deutlichen Einfluss der Donordotierungen auf das Kornwachstumsverhalten im BaTiO₃. Man kann den generellen Trend eines langsameren Kornwachstums mit steigendem Dotiergehalt beobachten. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der oben vorgestellten *intrinsic-drag*-Theorie, sowie der Anomalie in Abbildung 73: Während im gut leitfähigen BaTiO₃:0,2 mol-% La eine elektronische Kompensation nach Reaktion (R 15) vorherrscht, steigt mit dem Lanthananteil auch die Kompensation durch Kationenleerstellen gem. Reaktion (R 13) bzw. Reaktion (R 14). Damit ändert sich auch die segregierte Spezies in der Raumladungszone und der dadurch ausgeübte *drag*-Effekt.

Ändert man durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks die Zusammensetzung des *space-charge* von Metalleerstellen bei hohen Drücken zu e' bei niedrigen, kann man auch hier einen Einfluss auf das Kornwachstum beobachten. Während selbst bei langen Haltezeiten und bei einer für BaTiO₃ hohen Temperatur von 1450 °C kein signifikantes Kornwachstum zu beobachten ist und die mittlere Korngröße unter 2,5 µm

5. Diskussion

(Abbildung 53a) liegt, zeigt eine für 1 h bei gleicher Temperatur in N₂/H₂ ausgelagerte Probe (Abbildung 53b) Korngrößen von ca. 50 µm.

Die in Abschnitt 4.4 dargestellten Veränderungen der EELNES-Spektren im Bereich der Korngrenze deuten auf eine Änderung sowohl des Ti⁴⁺ als auch dessen Sauerstoffumgebung hin. Lee et al. zeigen für reines BaTiO₃ eine Änderung der betrachteten Ti-L_{2,3} Kante. Diese Kante und deren Energieverlauf entsteht durch den elektronischen Übergang zwischen Ti 2p_{1/2} bzw. 2p_{3/2} Orbitalen und den unbesetzten d- bzw. s-Orbitalen des Ti. Diese Übergänge sind eng verknüpft mit dem durch die oktaedrisch koordinierenden O-Atome entstehende Ligandenfeld des Titans in der Perowskitstruktur.^[82] Eine Verbreiterung der Ti-L_{2,3} Linien deutet dabei auf eine Schwächung der Ti-O Bindung durch eine Änderung im Ligandenfeld hin.^[86] Diese Änderung kann im vorliegenden Fall eine Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration v_O^{••} sein, wie sie für eine geladene Korngrenze aus dem *space-charge*-Konzept zu erwarten ist. Zusätzlich zeigen die Autoren analog eine Anreicherung von Ti und eine Ba-Verarmung innerhalb des Korngrenzbereichs, jedoch keine Änderung der Sauerstoffkonzentration, die wahrscheinlich auf die Ti-Überschuss-Stöchiometrie zurückzuführen ist. In der vorliegenden Arbeit mit Ba-Überschuss-Stöchiometrie konnte dagegen eine Ba-Verarmung an der Korngrenze festgestellt werden, was für die Akkumulation von v_{Ba}' an der positiv geladenen Korngrenze spricht.

Yamamoto et al. zeigen für Y₂O₃ dotiertes Bariumtitanat einen plateauförmigen Verlauf der O-K Kanten in den ELNES-Spektren und erklären diese ebenfalls mittels Änderung der Struktur an den Korngrenzen von BaTiO₃-artiger zu TiO₂-artiger Verknüpfung der TiO₆-Oktaeder.^[16,143] Ein solcher plateauartiger Verlauf ist auch in den ELNES-Spektren der Korngrenze in Abbildung 55 zu sehen und spricht so für eine ähnlich starke Bindung innerhalb der Oktaeder, jedoch für andere Bindungswinkel bzw. andere Oktaederverknüpfungen, wie sie eher im TiO₂ als im BaTiO₃ vorkommen.

Die Verarmung von Ba²⁺ an den Korngrenzen, die in der vorliegen-

den Arbeit mittel STEM/EELS (Abbildung 56) bzw. STEM/EDX (Abbildung 57) Quantifizierung nachgewiesen wurde, deuten für BaTiO₃:La eher auf einen Ausgleich gem. Reaktion (R 14) durch v''_{Ba} hin und führt zu einer Verschiebung der strukturellen Ähnlichkeit in Richtung des TiO₂. Als Folge der signifikant veränderten Bindungsverhältnisse in den strukturellen Oktaedereinheiten innerhalb der Korngrenze bzw. im angrenzenden *space-charge* zwischen Titan und Sauerstoff liegt die tatsächliche Struktur der Korngrenze durch die beschriebene Verzerrung zwischen BaTiO₃ und TiO₂.^[86] Diese beschriebenen Änderungen können nur dann eintreten, wenn die Korngrenze auch tatsächlich eine Ladung besitzt und es zur Ausbildung eines *space-charge* an den Korngrenzen kommt. Daraus folgt eine Segregation der v''_{Ba} und bildlich eine Transformation der Elementarzellen in Richtung einer TiO₂-Struktur. Diese segregierten Ba-Leerstellen verhindern ein (weiteres) Kornwachstum durch den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Effekt. Für die Donor-Atome kann keine Segregation oder Verarmung an den Korngrenzen festgestellt werden, sodass die Spezies La[•]_{Ba} für den Einflussfaktor auf das Kornwachstum ausscheidet.

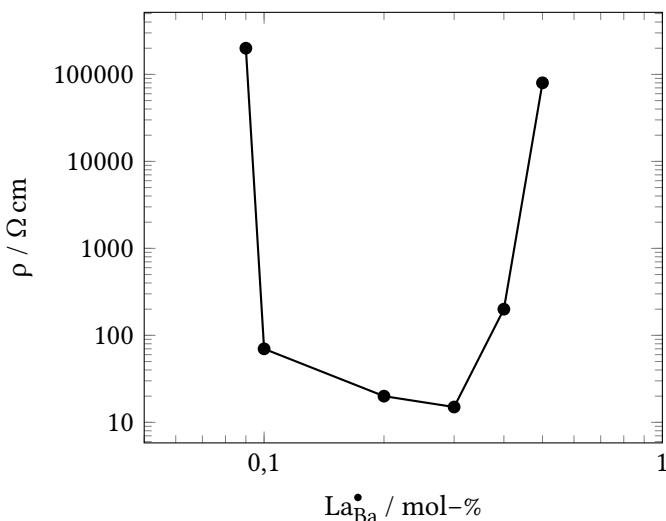
5.8. SrTiO₃:Nb

Tabelle 8 bestätigt den Einbau der Nb-Dotierung in das Gitter. Aufgrund des größeren Ionenradius des Nb⁵⁺ (64 pm) gegenüber dem Ti⁴⁺ (61 pm) ist dessen Einbau nur auf dem B-Platz denkbar und verursacht eine leichte Zunahme des Gitterparameters der kubischen Elementarzelle.^[123] Diese ist direkt proportional zu der Dotierungsmenge. Verglichen mit Literaturergebnissen ist hier die Vegard'sche Regel erfüllt.^[76] Da weiterhin im Pulverdiffraktogramm keine Fremdreflexe zu beobachten sind, kann auf eine vollständige Substitution im Perowskiten geschlossen werden. Eventuelle Änderungen im Kornwachstumsverhalten gegenüber undotiertem SrTiO₃ müssen folglich auf dem Einbau und Ausgleich

5. Diskussion

des $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ -Defekts beruhen.

Analog zur Donoranomalie der elektrischen Leitfähigkeit (für BaTiO_3 schematisch dargestellt in Abbildung 73) zeigt auch $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ in den Kornwachstumskurven eine solche Anomalie.^[64,73] Für 1550 °C zeigt die Zusammensetzung $\text{SrTiO}_3:0,5 \text{ Nb}$ die geringste Korngröße und damit auch die geringsten Kornwachstumskonstanten. Karczewski et al. zeigen zwischen 600 °C bis 800 °C ein Leitfähigkeitsmaximum für in reduzierender Atmosphäre gesintertes $\text{SrTiO}_3:0,2 \text{ Nb}$.^[76] Mit steigendem Donorgehalt nimmt die Leitfähigkeit wieder ab. Überträgt man dieses Verhalten der Leitfähigkeit und liegt dieses Maximum auch bei in Sauerstoff gesinterten Proben vor, korrelieren hier wieder Defekt-ausgleichsmechanismus und Kornwachstum: In weniger leitfähigem Material muss der $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ -Defekt mehr durch v''_{Sr} ausgeglichen werden und die gebildeten Strontiumleerstellen üben wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben einen hemmenden Einfluss auf die Korngrenzbewegung aus. Daher liegt die Kornwachstumskonstante für $\text{SrTiO}_3:0,5 \text{ Nb}$ bei 1550 °C deutlich unterhalb der für $\text{SrTiO}_3:2,0 \text{ Nb}$ aber auch unterhalb derer von undotiertem SrTiO_3 . Der hemmende Effekt der Leerstellen verhindert auch abnormales Kornwachstum, sodass immer noch eine vergleichbar kleine und unimodale Mikrostruktur wie in Abbildung 64a zu sehen, vorliegt. Im Vergleich dazu zeigt die Mikrostruktur von $\text{SrTiO}_3:2,0 \text{ Nb}$ in Abbildung 64c auch nach der sehr kurzen Haltezeit von 6 min sehr große Körner. Dies deutet auf ein sehr schnelles Kornwachstum hin. Das Fehlen von Bimodalität in der Mikrostruktur zeigt ein ungehemmtes Kornwachstum aller Größenfraktionen in der Mikrostruktur, also – im Sinne einer fehlenden Hemmung des Wachstums – eine Mobilität M_f der Körner in Abbildung 67 ohne ausgeprägten Übergangsbereich, der zu bimodalen Mikrostrukturen führen würde. Dies zeigt, dass der Ausgleich der $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ -Dotierung durch mobile bzw. das Kornwachstum nicht behindernde Defekte erfolgen muss, im vorliegenden Fall also nach Reaktion (R 12) durch e' . Dies zeigen auch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen von Karczewski et al., die für $\text{SrTiO}_3:2,0 \% \text{ Nb}$ ein

Abbildung 73.: Donoranomalie für La-dotiertes BaTiO₃ nach Jonker^[73]

137

Maximum in der dotierungsabhängigen Leitfähigkeit nachweisen.^[76]

Cai et al. zeigen mit zunehmender Vanadium-Dotierung eine Zunahme der mittleren Korngröße für BaTiO₃.^[21] Vanadium als V⁵⁺ substituiert wie Nb⁵⁺ als V_{Ti}[•] Donor auf dem B-Platz des Perowskites. Dabei sollte dies gemäß Reaktion (R 11) zu einem Anstieg an Kationenleerstellen führen und damit nach der *intrinsic-drag*-Theorie auch zu gehindertem Kornwachstum. Analog zur Argumentation in Abschnitt 5.3 lässt sich diese Zunahme der Korngröße jedoch mit einer Reduktion des absoluten Korngrenzpotentials erklären, wodurch die Segregation der negativen Ladungsträger und damit der *drag*-Effekt vermindert wird.

Peng und Chiang zeigen für SrTiO₃:Nb deutlich höhere Wachstumskonstanten bei einer sehr geringen Wachstumstemperatur von 1200 °C.^[103] Jedoch sind die Korngrenzen dort mit einer Silikatphase benetzt, was zu einem sehr unterschiedlichen Wachstumsverhalten bei Temperaturen

5. Diskussion

oberhalb deren Schmelzpunktes führen kann. Die ermittelten Kornwachstumskonstanten sind daher nur bedingt zum Vergleich solcher Proben mit trockenen Korngrenzen geeignet.

6. Zusammenfassung und Ausblick

*Aber wehe, wehe, wehe!
Wenn ich auf das Ende sehe!!*

— WILHELM BUSCH, *Max und Moritz*

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen der Defektchemie und dem Kornwachstumsverhalten in perowskitischen Funktionskeramiken ABO_3 untersucht. Dabei lag das Augenmerk auf dem System $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$, das aufgrund seiner unbegrenzten Mischbarkeit zu $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$, sowie der Möglichkeit die (defekt-)chemischen Eigenschaften durch Dotierung zu ändern, viele Möglichkeiten der Untersuchung bietet. Für diese Systeme sind in der Literatur der letzten 40 Jahre sehr viele Daten verfügbar und auch die Defektchemie ist bekannt und wohldefiniert.

Aus diesen Ergebnissen und zugehörigen Simulationen bzw. Berechnungen der Defektchemie aus den bekannten Parametern war es möglich ein Modell für den Einfluss der Defektchemie auf die sog. Raumladungszone (*space-charge-layer*) der Perowskite zu entwickeln und diesen Einfluss direkt mit den Ergebnissen des makroskopisch beobachteten Kornwachstums zu korrelieren.

Für diese Beobachtungen wurde an den Grundsystemen SrTiO_3 und BaTiO_3 der Einfluss des A/B-Verhältnisses im Gitter im Hinblick auf das (abnormale) Kornwachstums des Grundmaterials untersucht und mit dem Einfluss des Verhältnisses auf die Defektchemie verglichen. Gleichermaßen wurde die Defektchemie der Grundsysteme durch Änderung der Sinteratmosphäre hinsichtlich des Sauerstoffpartialdrucks

6. Zusammenfassung und Ausblick

bzw. Dotierung mit Fremdatomen (für BaTiO₃ mit La und Nb, für SrTiO₃ mit Nb) verändert und die Änderungen des Kornwachstums beobachtet und mit den Änderungen von Defektchemie und Raumladungszone korreliert. Ebenso wurden die Variation des Ba/Sr-Verhältnisses und die Auswirkungen auf das Kornwachstum und deren Verknüpfung mit der intrinsischen Defektchemie des (Ba,Sr)TiO₃ betrachtet. Ausgangspunkt der Untersuchungen war in allen Fällen eine extrem saubere Pulverprozessierung, um einen definierten Startpunkt für die Variation der Defekte zu schaffen. Diese Bedingungen erlauben dann eine Variation der Parameter und die Kontrolle des Kornwachstums, um interpretierbare Ergebnisse erhalten zu können. Für geeignete Augangsmikrostrukturen bzw. die saubere Pulverprozessierung mussten teilweise etablierte Routen der Pulversynthese verändert werden, um diese Ziele zu erreichen. So zeigte das System (Ba,Sr)TiO₃ bei ungenügender Kontrolle der Partikelgrößen im Kalzinatinonsschritt die Neigung zur Bildung von *core-shell* Partikeln. Für Ti-reiche Stöchiometrien des BaTiO₃ waren nahezu keine dichten, unimodalen Ausgangsmikrostrukturen erreichbar, wohingegen die Ba-reiche Stöchiometrie bei richtiger Sinterung phasenreine Mikrostrukturen mit unimodaler Korngöße unter 5 µm aufweist. Für weitere Untersuchungen (speziell des technisch relevanten Systems (Ba,Sr)TiO₃) sollte hier Wert auf das Etablieren eines definierten Herstellungsprozesses für Ausgangsmikrostrukturen gelegt werden, da diese einerseits die Betrachtung und Interpretation des Kornwachstums erst ermöglichen, und andererseits meist die besten Eigenschaften für eine industrielle Anwendung besitzen.

Durch alle diese Beobachtungen konnte ein *intrinsic-drag* Modell für diese Materialklasse formuliert werden, das durch Betrachtung der Bewegung der Majoritätsdefektspezies in den Raumladungszenen der verschiedenen Materialien das Kornwachstum und spezielle Effekte wie abnormales Kornwachstum oder Stagnation des Kornwachstums erklären kann. Dabei wurde auf das bekannte Modell des *solute-drag* zurückgegriffen und um den Einfluss der Defektspezies wie Metall- oder

Sauerstoffleerstellen erweitert.

Anhand des *intrinsic-drag* Modells konnten auch zurückliegende Ergebnisse aus der Literatur neu interpretiert und das Modell dadurch auf Anwendbarkeit überprüft werden. Aber auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich durch Anwendung dieses Modells einordnen und interpretieren. So korreliert das Kornwachstumsverhalten des $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ mit dem fließenden Übergang der Defektchemie des Materials von $v_{\text{Ti}}^{4'}$ für Ba-reiche zu $v_{\text{Sr}}^{''}$ für Sr-reiche Stöchiometrien mit dem Kornwachstum der Grundsysteme, die den jeweiligen Ausgleichsmechanismus zeigen. Sehr deutlich zeigt sich auch der Einfluss der Defektladungsträger auf das Kornwachstum bei den Ergebnissen des $\text{BaTiO}_3:\text{La}$. Hier ist auch bei für BaTiO_3 extremer Sintertemperatur von 1450 °C nahezu keine Kornwachstumsaktivität zu erkennen. In Kooperation durchgeführte STEM/EELS bzw. STEM/EDX Messungen zeigen hier keine Segregation der zugegebenen Dotierung, ein klassischer *solute-drag* Effekt scheidet also aus. Durch Anwendung des in der vorliegenden Arbeit postulierten *intrinsic-drag* Effekts der Metallleerstellen $v_{\text{Ti}}^{4'}$ kann dieses Phänomen jedoch erklärt und eingeordnet werden.

Für andere Systeme sind diese Korrelationen nicht ganz so eindeutig. Jedoch bleiben in der vorliegenden Arbeit auch Defektinteraktionen wie z. B. Defektcluster oder Defektkomplexe, wie Metall-/Sauerstoffleerstellen-Komplexe unberücksichtigt. Diese Interaktionen haben jedoch unter Umständen großen Einfluss auf die Defektkonzentration innerhalb der Raumladungszone oder auf das Potential der Raumladungszone selbst. Gerade der Einfluss auf die Potentialhöhe ist noch weitestgehend unklar und sollte in weiteren Arbeiten zu diesem Thema näher beleuchtet werden, da das Vorliegen einer Raumladungszone essentiell für diesen Mechanismus ist. Bei einem tieferen Verständnis dieser Mechanismen kann eine verbesserte Theorie unter Umständen das Kornwachstum im Sinterbereich vorhersagen und eine gezielte Kontrolle der resultierenden Mikrostrukturen ermöglichen.

A. Appendix

A.1. Numerische Behandlung der Defektchemie

Im Folgenden soll kurz das mathematische Vorgehen der defektchemischen Behandlung des Barium- und des Strontiumtitanats dargelegt werden.

Ausgehend von den Reaktionsgleichungen und den darauf basierenden, defektchemischen Gleichgewichtskonstanten in Abschnitt 2.2 und Abschnitte 2.2.3 und 2.2.4 können die für beide Systeme gleichen Gleichungen (5) und (6) folgendermaßen formuliert werden:

$$p = K_i \cdot \frac{1}{n} \quad (28)$$

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = K_{\text{Red}} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}} \cdot n^2} \quad (29)$$

Für die Schottky-Reaktionen (R 4) und (R 5) und die Elektroneutralitätsbedingung (11) muss zwischen SrTiO_3 und BaTiO_3 unterschieden werden.

SrTiO_3

Die Gleichung für Reaktion (R 4) im SrTiO_3 lautet:

$$[v_{\text{Sr}}''] = \frac{1}{[v_O^{\bullet\bullet}]} \cdot K_S = \frac{K_S}{K_{\text{Red}}} \cdot \sqrt{p_{O_2}} \cdot n^2 \quad (30)$$

Die Gleichung (11) für SrTiO_3 modifiziert durch eine Akzeptor- und

A. Appendix

eine Donorkonzentration $[A']$ und $[D^\bullet]$ lautet

$$2 \cdot [v''_{\text{Sr}}] + [A'] + n = p + [D^\bullet] + 2 \cdot [v^{\bullet\bullet}_{\text{O}}] \quad (31)$$

Setzt man Gleichungen (28) bis (30) in Gleichung (31) ein, erhält man:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \frac{K_S}{K_{\text{Red}}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} \cdot n^2 + ([A'] - [D^\bullet]) + n - K_i \cdot \frac{1}{n} \\ - 2 \cdot K_{\text{Red}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{n^2} = 0 \end{aligned} \quad (32)$$

und nach Erweitern mit $n^2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}$

$$\begin{aligned} 2 \cdot \frac{K_S}{K_{\text{Red}}} \cdot p_{\text{O}_2} \cdot n^4 + \sqrt{p_{\text{O}_2}} \cdot n^3 + ([A'] - [D^\bullet]) \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} \cdot n^2 - \\ - K_i \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} \cdot n - 2 \cdot K_{\text{Red}} = 0 \end{aligned} \quad (33)$$

144

Dieses Polynom vierten Grades lässt sich numerisch z. B. durch das *Newton-Raphson*-Verfahren lösen.¹⁷

Die reale und positive Nullstelle ergibt für die bekannten Konstanten bzw. Prozessparameter $K_i, K_S, K_{\text{Red}}, ([A'] - [D^\bullet])$ und p_{O_2} die Konzentration an freien Elektronen über welche durch Gleichungen (28) bis (30) auf die Defektkonzentrationen zurückgerechnet werden kann.

BaTiO₃

Mit der Nebenbedingung, dass in Reaktion (R 6) gleich viele Barium- und Titanleerstellen gebildet werden

$$[v''_{\text{Ba}}] = [v^4_{\text{Ti}}] \quad (34)$$

¹⁷ Für ein solches Polynom ist auch noch eine geschlossene, analytische Lösung möglich, jedoch für das für BaTiO₃ resultierende Polynom fünften Grades nicht mehr. Aus Gründen der Konsistenz wurde daher auch dieses Polynom numerisch gelöst.

A.2. Numerische Behandlung der Defektverteilung

lautet die Gleichung für Gleichung (9) im BaTiO₃:

$$[v''_{\text{Ba}}] = \sqrt{\frac{1}{[v_O^{\bullet\bullet}]^3} \cdot K_S} = \sqrt{\frac{K_S}{K_{\text{Red}}^3}} \cdot \sqrt[4]{p_{O_2}^3} \cdot n^3 \quad (35)$$

Die Gleichung (11) für SrTiO₃ modifiziert durch Akzpetor- und Donorkonzentration [A'] und [D[•]] lautet:

$$\begin{aligned} 2 \cdot [v''_{\text{Ba}}] + 4[v''_{\text{Ti}}] + [A'] + n &= p + [D^{\bullet}] + 2 \cdot [v_O^{\bullet\bullet}] \\ 6 \cdot [v''_{\text{Ba}}] + [A'] + n &= p + [D^{\bullet}] + 2 \cdot [v_O^{\bullet\bullet}] \end{aligned} \quad (36)$$

Setzt man Gleichungen (28), (29) und (35) in Gleichung (36) ein, erweitert wie oben mit $n^2 \cdot \sqrt{p_{O_2}}$, so erhält man:

$$\begin{aligned} 6 \cdot \sqrt{\frac{K_S}{K_{\text{Red}}^3}} \cdot \sqrt[4]{p_{O_2}^5} \cdot n^5 + \sqrt{p_{O_2}} \cdot n^3 + ([A'] - [D^{\bullet}]) \cdot \sqrt{p_{O_2}} \cdot n^2 - \\ - K_i \cdot \sqrt{p_{O_2}} \cdot n - 2 \cdot K_{\text{Red}} = 0 \end{aligned} \quad (37)$$

145

Dieses Polynom fünften Grades ist nicht mehr analytisch geschlossen lösbar und wird wie oben z. B. mit dem *Newton-Raphson*-Verfahren gelöst. Die reale und positive Nullstelle ergibt für die bekannten Konstanten bzw. Prozessparameter K_i , K_S , K_{Red} , $([A'] - [D^{\bullet}])$ und p_{O_2} die Konzentration an freien Elektronen über welche durch Gleichungen (28), (29) und (35) auf die Defektkonzentrationen zurückgerechnet werden kann.

A.2. Numerische Behandlung der Defektverteilung

Die folgenden Rechnungen sind an den von Hagenbeck et al. entwickelten Algorithmus angelehnt und verbessern und erweitern das von

A. Appendix

Lemke verwendeten Programm hinsichtlich der Verwendbarkeit für BaTiO₃ sowie durch einen Transfer nach *Python* (im Speziellen *numpy* und der Verwendung des *scipy* Pakets für dünnbesetzte Matrizen^[137]) hinsichtlich der Rechengeschwindigkeit.^[62,88]

Für den *space-charge*-Bereich gilt Gleichung (11) in modifizierter Form, in der die Elektroneutralität nicht mehr gefordert ist, sondern innerhalb dieses Bereiches auch den Wert $\rho(x) \neq 0$ annehmen kann. Somit muss im Einflussbereich des *space-charge*-Potentials Φ die in Gleichung (13) gezeigte Poisson-Boltzmann Gleichung gelöst werden. Dies geschieht im Rahmen dieser Arbeit diskret und numerisch. Dabei kann Gleichung (12) für diskrete Abstände x_i von der Korngrenze folgendermaßen formuliert werden kann.

$$f(\Phi) = \frac{\Phi(x_{i-1}) - 2\Phi(x_i) + \Phi(x_{i+1})}{\Delta x^2} + \frac{\rho(x_i)}{\epsilon} = 0 \quad (38)$$

Mit den Nebenbedingungen aus Gleichungen (31) und (36) für $\rho(x)$ lässt sich diese Gleichung nach einem (modifizierten) Newton-Algorithmus lösen. Dabei sind für die einzelnen Defektkonzentrationen die Startwerte der *Bulk*-Defektkemie gesetzt.

Es gilt für den $n+1$ -ten Iterationsschritt bzw. dessen Berechnung im Newton-Verfahren

$$\Phi_{n+1}(x_i) = \Phi_n(x_i) - \frac{f(\Phi_n(x_i))}{f'(\Phi_n(x_i))} \quad (39)$$

In Gleichung (39) lässt sich für $f'(\Phi_n(x_i))$ die dünnbesetzten *Jacobi*-

A.2. Numerische Behandlung der Defektverteilung

Matrix $\vec{J}_f(x_i) =$

$$\begin{vmatrix} -\frac{2}{\Delta x^2} + \frac{\partial \rho(x_2)}{\partial \Phi_n(x_2)} & \frac{1}{\Delta x^2} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{1}{\Delta x^2} & -\frac{2}{\Delta x^2} + \frac{\partial \rho(x_3)}{\partial \Phi_n(x_3)} & \frac{1}{\Delta x^2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{\Delta x^2} & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & & & \frac{1}{\Delta x^2} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \frac{1}{\Delta x^2} & -\frac{2}{\Delta x^2} + \frac{\partial \rho(x_{n-1})}{\partial \Phi_n(x_{n-1})} \end{vmatrix}$$

in der nur Haupt- und Nebendiagonalen besetzt sind, formulieren. Dabei gilt i. V. m. Gleichung (13)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(x_i)}{\partial \Phi_n(x_i)} = & -\frac{e_0^2}{k_B \cdot T} \cdot (p(x_i) + n(x_i) + 4 \cdot [v_O^{\bullet\bullet}](x_i) + \\ & + 4 \cdot [v_{Sr}'''](x_i) + [A'](x_i) + [D^\bullet](x_i)) \end{aligned}$$

147

Für den nächsten Iterationsschritt wird das lineare Gleichungssystem

$$\Phi_{n+1}(x_i) - \Phi_n(x_i) = \Delta \Phi(x_i) \cdot \vec{J}_f = f(\Phi)$$

gelöst und damit $\Phi_{n+1}(x_i) = \Phi_n(x_i) + \Delta \Phi(x_i)$ bis zu einer Grenzgenauigkeit von

$$\xi = \max \|\Phi_{n+1}(x) - \Phi_n(x)\| \leq 1 \cdot 10^{-10}$$

iterativ bestimmt. Aus Gleichung (13) lassen sich damit dann die Konzentrationen der Defektspezies in der Nähe der Korngrenze berechnen.

Literatur

- [1] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti, J. Rödel, *BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives*, Applied Physics Reviews **2017**, *4*, 041305.
- [2] S. Aggarwal, R. Ramesh, *Point Defect Chemistry of Metal Oxide Heterostructures*, Annu. Rev. Mater. Sci. **1998**, *28*, 463–499.
- [3] M. J. Akhtar, Z.-U.-N. Akhtar, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, *Computer Simulation Studies of Strontium Titanate*, J. Am. Ceram. Soc. **1995**, *78*, 421–428.
- [4] R. Ali, M. Yashima, *Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K*, J. Solid State Chem. **2005**, *178*, 2867–2872.
- [5] S.-M. An, S.-J. L. Kang, *Boundary structural transition and grain growth behavior in BaTiO₃ with Nd₂O₃ doping and oxygen partial pressure change*, Acta Mater. **2011**, *59*, 1964–1973.
- [6] S.-M. An, B.-K. Yoon, S.-Y. Chung, S.-J. L. Kang, *Nonlinear driving force-velocity relationship for the migration of faceted boundaries*, Acta Mater. **2012**, *60*, 4531–4539.
- [7] M. P. Anderson, G. S. Grest, D. J. Srolovitz, *Computer simulation of normal grain growth in three dimensions*, Philos. Mag. B **1989**, *59*, 293–329.

Literatur

- 150
- [8] C. Bae, J.-G. Park, Y.-H. Kim, H. Jeon, *Abnormal Grain Growth of Niobium-Doped Strontium Titanate Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **2005**, *81*, 3005–3009.
 - [9] J. N. Baker, P. C. Bowes, J. S. Harris, D. L. Irving, *Mechanisms governing metal vacancy formation in BaTiO₃ and SrTiO₃*, J. Appl. Phys. **2018**, *124*, 114101.
 - [10] J. N. Baker, *Point Defects in Strontium and Barium Titanate from First Principles: Properties and Thermodynamics*, Dissertation, North Carolina State University, **2018**.
 - [11] M. Bäurer, S.-J. Shih, C. Bishop, M. P. Harmer, D. Cockayne, M. J. Hoffmann, *Abnormal grain growth in undoped strontium and barium titanate*, Acta Mater. **2010**, *58*, 290–300.
 - [12] M. Bäurer, *Kornwachstum in Strontiumtitanat*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2009**.
 - [13] M. Bäurer, M. Syha, D. Weygand, *Combined experimental and numerical study on the effective grain growth dynamics in highly anisotropic systems: Application to barium titanate*, Acta Mater. **2013**, *61*, 5664–5673.
 - [14] M. Berkenpas, J. Barnard, R. Ramanujan, H. Aaronson, *A critique of activation energies for nucleation growth and overall transformation kinetics*, Scr. Metall. **1986**, *20*, 323–328.
 - [15] P. C. Bowes, J. N. Baker, J. S. Harris, B. D. Behrhorst, D. L. Irving, *Influence of impurities on the high temperature conductivity of SrTiO₃*, Appl. Phys. Lett. **2018**, *112*, 022902.
 - [16] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, F. Hofer, *Electron energy-loss near-edge structures at the oxygen K edges of titanium(IV) oxygen compounds*, J. Phys.: Condens. Matter **1992**, *4*, 3429–3437.
 - [17] J. Burke, D. Turnbull, *Recrystallization and grain growth*, Progress in Metal Physics **1952**, *3*, 220–292.

- [18] I. Burn, *Mn-doped polycrystalline BaTiO₃*, J. Mater. Sci. **1979**, *14*, 2453–2458.
- [19] M. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, *Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃*, J. Eur. Ceram. Soc. **2000**, *20*, 1997–2007.
- [20] J. W. Cahn, *The impurity-drag effect in grain boundary motion*, Acta Metall. **1962**, *10*, 789–798.
- [21] W. Cai, C. Fu, Z. Lin, X. Deng, *Vanadium doping effects on microstructure and dielectric properties of barium titanate ceramics*, Ceram. Int. **2011**, *37*, 3643–3650.
- [22] P. R. Cantwell, E. A. Holm, M. P. Harmer, M. J. Hoffmann, *Anti-thermal behavior of materials*, Scr. Mater. **2015**, *103*, 1–5.
- [23] P. R. Cantwell, M. Tang, S. J. Dillon, J. Luo, G. S. Rohrer, M. P. Harmer, *Grain boundary complexions*, Acta Mater. **2014**, *62*, 1–48.
- [24] B. C. Carter, M. G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*, Springer, New York/London, 2007.
- [25] H. M. Chan, M. R. Harmer, D. M. Smyth, *Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO₃*, J. Am. Ceram. Soc. **1986**, *69*, 507–510.
- [26] N.-H. Chan, R. K. Sharma, D. M. Smyth, *Nonstoichiometry in SrTiO₃*, J. Electrochem. Soc. **1981**, *128*, 1762.
- [27] N.-H. Chan, D. M. Smyth, *Defect Chemistry of BaTiO₃*, J. Electrochem. Soc. **1976**, *123*, 1584–1585.
- [28] Z. Chen, F. Peng, *Normal and Abnormal Grain Growths in BaTiO₃ Fibers*, J. Am. Ceram. Soc. **2014**, *97*, 2755–2761.

Literatur

- 152
- [29] Y.-M. Chiang, W. D. Kingery, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: I, Grain Growth Studies*, J. Am. Ceram. Soc. **1989**, *72*, 271–277.
 - [30] Y.-M. Chiang, W. D. Kingery, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry*, J. Am. Ceram. Soc. **1990**, *73*, 1153–1158.
 - [31] Y.-M. Chiang, T. Takagi, *Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge*, J. Am. Ceram. Soc. **1990**, *73*, 3278–3285.
 - [32] Y.-M. Chiang, T. Takagi, *Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: II, Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature-Coefficient Thermistors*, J. Am. Ceram. Soc. **1990**, *73*, 3286–3291.
 - [33] S. G. Cho, P. F. Johnson, *Evolution of the microstructure of undoped and Nb-doped SrTiO₃*, J. Mater. Sci. **1994**, *29*, 4866–4874.
 - [34] S.-Y. Choi, S.-J. L. Kang, *Sintering kinetics by structural transition at grain boundaries in barium titanate*, Acta Materialia **2004**, *52*, 2937–2943.
 - [35] S.-Y. Chung, D. Y. Yoon, S.-J. L. Kang, *Effects of donor concentration and oxygen partial pressure on interface morphology and grain growth behavior in SrTiO₃*, Acta Mater. **2002**, *50*, 3361–3371.
 - [36] R. Dannenberg, E. Stach, J. R. Groza, *Phenomenological description of grain growth stagnation for nanocrystalline films and powders*, J. Mater. Res. **2001**, *16*, 1090–1095.

- [37] R. A. De Souza, E. C. Dickey, *The effect of space-charge formation on the grain-boundary energy of an ionic solid*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences **2019**, *377*, 20180430.
- [38] R. A. De Souza, *The formation of equilibrium space-charge zones at grain boundaries in the perovskite oxide SrTiO_3* , Phys. Chem. Chem. Phys. **2009**, *11*, 9939–9969.
- [39] R. A. De Souza, J. Fleig, R. Merkle, J. Maier, *SrTiO_3 : A Model Electroceramic*, Zeitschrift für Metallkunde **2003**, *94*, 218–225.
- [40] S. B. Desu, D. A. Payne, *Interfacial Segregation in Perovskites: I, Theory*, J. Am. Ceram. Soc. **1990**, *73*, 3391–3397.
- [41] S. B. Desu, D. A. Payne, *Interfacial Segregation in Perovskites: II, Experimental Evidence*, J. Am. Ceram. Soc. **1990**, *73*, 3398–3406.
- [42] S. B. Desu, D. A. Payne, *Interfacial Segregation in Perovskites: III, Microstructure and Electrical Properties*, J. Am. Ceram. Soc. **1990**, *73*, 3407–3415.
- [43] S. B. Desu, D. A. Payne, *Interfacial Segregation in Perovskites: IV, Internal Boundary Layer Devices*, J. Am. Ceram. Soc. **1990**, *73*, 3416–3421.
- [44] S. J. Dillon, S. K. Behera, M. P. Harmer, *An experimentally quantifiable solute drag factor*, Acta Mater. **2008**, *56*, 1374–1379.
- [45] S. J. Dillon, M. Tang, W. C. Carter, M. P. Harmer, *Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science*, Acta Mater. **2007**, *55*, 6208–6218.
- [46] DIN EN ISO 13383-1:2016-11, *Hochleistungskeramik – Mikrostrukturelle Charakterisierung – Teil 1: Bestimmung der Korngröße und der Korngrößenverteilung*, 2016.

Literatur

- 154
- [47] DIN EN ISO 13383-2:2016-08, *Hochleistungskeramik – Mikrostrukturelle Charakterisierung – Teil 2: Bestimmung des Volumenanteils von Phasen durch Auswertung von Mikrogefügeaufnahmen*, 2016.
 - [48] O. Eibl, P. Pongratz, P. Skalicky, *Crystallography of (111) twins in BaTiO₃*, Philos. Mag. B **1988**, 57, 521–534.
 - [49] N. G. Eror, D. M. Smyth, *Nonstoichiometric disorder in single-crystalline BaTiO₃ at elevated temperatures*, J. Solid State Chem. **1978**, 24, 235–244.
 - [50] D. Freedman, P. Diaconis, *On the histogram as a density estimator: L₂ theory*, Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und verwandte Gebiete **1981**, 57, 453–476.
 - [51] C. L. Freeman, J. A. Dawson, H.-R. Chen, L. Ben, J. H. Harding, F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, *Energetics of Donor-Doping, Metal Vacancies, and Oxygen-Loss in A-Site Rare-Earth-Doped BaTiO₃*, Adv. Funct. Mater. **2013**, 23, 3925–3928.
 - [52] Y. I. Frenkel, *Kinetic theory of liquids*, Dover, New York, 1955.
 - [53] L. Glasser, *Systematic Thermodynamics of Layered Perovskites: Ruddlesden-Popper Phases*, Inorg. Chem. **2017**, 56, 8920–8925.
 - [54] V. M. Goldschmidt, *Die Gesetze der Krystallochemie*, Die Naturwissenschaften **1926**, 14, 477–485.
 - [55] K. Gömann, G. Borchardt, M. Schulz, A. Gömann, W. Maus-Friedrichs, B. Lesage, O. Kaitasov, S. Hoffmann-Eifert, T. Schneller, *Sr diffusion in undoped and La-doped SrTiO₃ single crystals under oxidizing conditions*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2005**, 7, 2053–2060.

- [56] H. Gong, X. Wang, S. Zhang, H. Wen, L. Li, *Grain size effect on electrical and reliability characteristics of modified fine-grained BaTiO₃ ceramics for MLCCs*, J. Eur. Ceram. Soc. **2014**, *34*, 1733–1739.
- [57] H. Gong, X. Wang, Q. Zhao, L. Li, *Effect of Mg on the dielectric and electrical properties of BaTiO₃-based ceramics*, J. Mater. Sci. **2015**, *50*, 6898–6906.
- [58] J. B. Goodenough, »Magnetism and Crystal Structure in Non-metals« in *Spin Arrangements and Crystal Structure, Domains, and Micromagnetics: A Treatise on Modern Theory and Materials*, (Hrsg.: G. T. Rado, H. Suhl), Academic Press, New York, **1963**, S. 1–62.
- [59] M. Greenwood, C. Sinclair, M. Militzer, *Phase field crystal model of solute drag*, Acta Mater. **2012**, *60*, 5752–5761.
- [60] F. Gunkel, R. Waser, A. H. H. Ramadan, R. A. De Souza, S. Hoffmann-Eifert, R. Dittmann, *Space charges and defect concentration profiles at complex oxide interfaces*, Phys. Rev. B **2016**, *93*, 245431.
- [61] J. R. Günter, G. B. Jameson, *Orthorhombic barium orthotitanate, α' -Ba₂TiO₄*, Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **1984**, *40*, 207–210.
- [62] R. Hagenbeck, L. Schneider-Störmann, M. Vollmann, R. Waser, *Numerical simulation of the defect chemistry and electrostatics at grain boundaries in titanate ceramics*, Materials Science and Engineering: B **1996**, *39*, 179–187.
- [63] L. Hanke, H. Schmelz, *Bedeutung von Bariumleerstellen für die Dotierungsanomalie in Bariumtitanatkeramik*, herBer. DKG **1982**, *59*, 221–226.

Literatur

- 156
- [64] W. Heywang, *Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate*, J. Am. Ceram. Soc. **1964**, *47*, 484–490.
 - [65] M. Hillert, *On the theory of normal and abnormal grain growth*, Acta Metall. **1965**, *13*, 227–238.
 - [66] E. A. Holm, S. M. Foiles, *How Grain Growth Stops: A Mechanism for Grain-Growth Stagnation in Pure Materials*, Science **2010**, *328*, 1138–1141.
 - [67] K. Hong, T. H. Lee, J. M. Suh, S.-H. Yoon, H. W. Jang, *Perspectives and challenges in multilayer ceramic capacitors for next generation electronics*, J. Mater. Chem. C **2019**, *7*, 9782–9802.
 - [68] F. Humphreys, *A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures – I. The basic model*, Acta Mater. **1997**, *45*, 4231–4240.
 - [69] C. R. Hutchinson, Y. Bréchet, »SOLUTE DRAG : A review of the ‘Force’ and ‘Dissipation’ approaches to the effect of solute on grain and interphase boundary motion« in *Thermodynamics, Microstructures and Plasticity*, (Hrsg.: A. Finel, D. Mazière, M. Veron), Nato Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Springer Netherlands, Dordrecht, **2003**, S. 155–165.
 - [70] A. Ianculescu, A. Brăileanu, G. Voicu, *Synthesis, microstructure and dielectric properties of antimony-doped strontium titanate ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **2007**, *27*, 1123–1127.
 - [71] J. A. S. Ikeda, Y.-M. Chiang, *Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: I, Relationship between Lattice Defect Chemistry and Space Charge Potential*, J. Am. Ceram. Soc. **1993**, *76*, 2437–2446.
 - [72] J. H. Jeong, M. G. Park, Y. H. Han, *Defect Chemistry of Y Doped BaTiO₃*, J. Electroceram. **2004**, *13*, 805–809.

- [73] G. Jonker, *Some aspects of semiconducting barium titanate*, Solid-State Electron. **1964**, *7*, 895–903.
- [74] S.-H. Jung, D. Y. Yoon, S.-J. L. Kang, *Mechanism of abnormal grain growth in ultrafine-grained nickel*, Acta Mater. **2013**, *61*, 5685–5693.
- [75] Y.-I. Jung, B.-K. Lee, S.-J. L. Kang, *Effect of $Ba_6Ti_{17}O_{40}/BaTiO_3$ interface structure on {111} twin formation and abnormal grain growth in $BaTiO_3$* , J. Am. Ceram. Soc. **2004**, *87*, 739–741.
- [76] J. Karczewski, B. Riegel, M. Gazda, P. Jasinski, B. Kusz, *Electrical and structural properties of Nb-doped $SrTiO_3$ ceramics*, J. Electroceram. **2009**, *24*, 326–330.
- [77] S. G. Kim, Y. B. Park, *Grain boundary segregation, solute drag and abnormal grain growth*, Acta Mater. **2008**, *56*, 3739–3753.
- [78] H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono, *Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives*, Japanese Journal of Applied Physics **2003**, *42*, 1–15.
- [79] K. L. Kliewer, J. S. Koehler, *Space Charge in Ionic Crystals. I. General Approach with Application to $NaCl$* , Phys. Rev. **1965**, *140*, A1226–A1240.
- [80] J. Koruza, P. Groszewicz, H. Breitzke, G. Buntkowsky, T. Rojac, B. Malič, *Grain-size-induced ferroelectricity in $NaNbO_3$* , Acta Mater. **2017**, *126*, 77–85.
- [81] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, Solid State Physics **1956**, 307–435.
- [82] R. D. Leapman, L. A. Grunes, P. L. Fejes, *Study of the L_{23} edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory*, Phys. Rev. B **1982**, *26*, 614–635.

Literatur

- 158
- [83] B.-K. Lee, S.-Y. Chung, S.-J. L. Kang, *Grain boundary faceting and abnormal grain growth in BaTiO₃*, Acta Mater. **2000**, *48*, 1575–1580.
 - [84] B.-K. Lee, Y.-I. Jung, S.-J. L. Kang, J. Nowotny, *{111} Twin Formation and Abnormal Grain Growth in Barium Strontium Titanate*, J. Am. Ceram. Soc. **2003**, *86*, 155–160.
 - [85] S. Lee, C. A. Randall, Z.-K. Liu, *Modified Phase Diagram for the Barium Oxide–Titanium Dioxide System for the Ferroelectric Barium Titanate*, J. Am. Ceram. Soc. **2007**, *90*, 2589–2594.
 - [86] S. B. Lee, W. Sigle, M. Rühle, *Investigation of grain boundaries in abnormal grain growth structure of TiO₂-excess BaTiO₃ by TEM and EELS analysis*, Acta Mater. **2002**, *50*, 2151–2162.
 - [87] H.-Y. Lee, J.-S. Kim, D.-Y. Kim, *Effect of Twin-Plane Reentrant Edge on the Coarsening Behavior of Barium Titanate Grains*, J. Am. Ceram. Soc. **2004**, *85*, 977–980.
 - [88] F. Lemke, *Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO₃ unter Berücksichtigung der Defektchemie*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2016**.
 - [89] F. Lemke, W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, *Sintering and grain growth in SrTiO₃: impact of defects on kinetics*, J. Ceram. Soc. Jpn. **2016**, *124*, 346–353.
 - [90] G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, *Computer modelling of barium titanate*, Radiation Effects **1983**, *73*, 307–314.
 - [91] B. Liu, V. R. Cooper, H. Xu, H. Xiao, Y. Zhang, W. J. Weber, *Composition dependent intrinsic defect structures in SrTiO₃*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2014**, *16*, 15590–15596.
 - [92] N. P. Louat, *On the theory of normal grain growth*, Acta Metall. **1974**, *22*, 721–724.

- [93] J. Lund, K. Vikrant, C. Bishop, W. Rheinheimer, R. Garcia, *Thermodynamically consistent variational principles for charged interfaces*, Acta Mater. **2021**, *205*, 116525.
- [94] J. Maier, *Complex oxides: high temperature defect chemistry vs. low temperature defect chemistry*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2003**, *5*, 2164–2173.
- [95] R. Manalert, *Dopants and the sintering of ultrafine BaTiO₃ powder*, Dissertation, University of Missouri–Rolla, **1996**.
- [96] D. McCauley, R. E. Newnham, C. A. Randall, *Intrinsic Size Effects in a Barium Titanate Glass-Ceramic*, J. Am. Ceram. Soc. **2005**, *81*, 979–987.
- [97] R. Meyer, R. Waser, J. Helmbold, G. Borchardt, *Observation of Vacancy Defect Migration in the Cation Sublattice of Complex Oxides by ¹⁸O Tracer Experiments*, Phys. Rev. Lett. **2003**, *90*, 105901-1–105901-4.
- [98] A. Michels, C. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer, D. Wu, *Modelling the influence of grain-size-dependent solute drag on the kinetics of grain growth in nanocrystalline materials*, Acta Mater. **1999**, *47*, 2143–2152.
- [99] R. Moos, T. Bischoff, W. Meneskou, K. H. Härdtl, *Solubility of lanthanum in strontium titanate in oxygen-rich atmospheres*, J. Mater. Sci. **1997**, *32*, 4247–4252.
- [100] R. Moos, K. H. Härdtl, *Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000 °C and 1400 °C*, J. Am. Ceram. Soc. **1997**, *80*, 2549–2562.
- [101] J. C. Niepce, G. Thomas, *About the mechanism of the solid-way synthesis of barium metatitanate. Industrial consequences*, Solid State Ionics **1990**, *43*, 69–76.

Literatur

- 160
- [102] J. Nowotny, M. Rekas, *Defect chemistry of BaTiO₃, Solid State Ionics* **1991**, *49*, 135–154.
 - [103] C.-J. Peng, Y.-M. Chiang, *Grain growth in donor-doped SrTiO₃*, *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 1237–1245.
 - [104] C.-J. Peng, H.-Y. Lu, *Compensation Effect in Semiconducting Barium Titanate*, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, C-44–C-46.
 - [105] J. D. Powers, A. M. Glaeser, *Grain Boundary Migration in Ceramics*, *Interface Sci.* **1998**, *6*, 23–39.
 - [106] W. Preis, W. Sitte, *Electronic conductivity and chemical diffusion in n-conducting barium titanate ceramics at high temperatures*, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 3093–3098.
 - [107] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, Boca Raton, **2003**.
 - [108] M. N. Rahaman, R. Manalert, *Grain boundary mobility of Ba-TiO₃ doped with aliovalent cations*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1063–1071.
 - [109] N. Rajmohan, J. Szpunar, Y. Hayakawa, *A role of fractions of mobile grain boundaries in secondary recrystallization of Fe–Si steels*, *Acta Mater.* **1999**, *47*, 2999–3008.
 - [110] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao, T. R. Shrout, *Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *81*, 677–688.
 - [111] W. Rheinheimer, F. J. Altermann, M. J. Hoffmann, *The equilibrium crystal shape of strontium titanate: Impact of donor doping*, *Scr. Mater.* **2017**, *127*, 118–121.

- [112] W. Rheinheimer, M. Bäurer, H. Chien, G. S. Rohrer, C. A. Handwerker, J. E. Blendell, M. J. Hoffmann, *The equilibrium crystal shape of strontium titanate and its relationship to the grain boundary plane distribution*, Acta Mater. **2015**, *82*, 32–40.
- [113] W. Rheinheimer, M. Bäurer, C. A. Handwerker, J. E. Blendell, M. J. Hoffmann, *Growth of single crystalline seeds into polycrystalline strontium titanate: Anisotropy of the mobility, intrinsic drag effects and kinetic shape of grain boundaries*, Acta Mater. **2015**, *95*, 111–123.
- [114] W. Rheinheimer, M. Bäurer, M. J. Hoffmann, *A reversible wetting transition in strontium titanate and its influence on grain growth and the grain boundary mobility*, Acta Mater. **2015**, *101*, 80–89.
- [115] W. Rheinheimer, M. J. Hoffmann, *Grain growth transitions of perovskite ceramics and their relationship to abnormal grain growth and bimodal microstructures*, J. Mater. Sci. **2015**, *51*, 1756–1765.
- [116] W. Rheinheimer, J. P. Parras, J.-H. Preusker, R. A. De Souza, M. J. Hoffmann, *Grain growth in strontium titanate in electric fields: The impact of space-charge on the grain-boundary mobility*, J. Am. Ceram. Soc. **2018**, *102*, 3779–3790.
- [117] W. Rheinheimer, E. Schoof, M. Selzer, B. Nestler, M. J. Hoffmann, *Non-Arrhenius grain growth in strontium titanate: Quantification of bimodal grain growth*, Acta Mater. **2019**, *174*, 105–115.
- [118] P. Rios, T. Yamamoto, T. Kondo, T. Sakuma, *Abnormal grain growth kinetics of BaTiO₃ with an excess TiO₂*, Acta Mater. **1998**, *46*, 1617–1623.

Literatur

- 162
- [119] J. Rodríguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B: Condensed Matter **1993**, *192*, 55–69.
 - [120] J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel, *Line Broadening Analysis Using FullProf: Determination of Microstructural Properties*, Mater. Sci. Forum **2004**, *443-444*, 123–126.
 - [121] G. S. Rohrer, *Influence of Interface Anisotropy on Grain Growth and Coursening*, Annu. Rev. Mater. Res. **2005**, *35*, 99–126.
 - [122] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure*, Acta Crystallogr. **1958**, *11*, 54–55.
 - [123] R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Cryst. Sec. A **1976**, *32*, 751–767.
 - [124] R. K. Sharma, N.-H. Chan, D. M. Smyth, *Solubility of TiO_2 in $BaTiO_3$* , J. Am. Ceram. Soc. **1981**, *64*, 448–451.
 - [125] T. Shi, Y. Chen, X. Guo, *Defect chemistry of alkaline earth metal (Sr/Ba) titanates*, Prog. Mater Sci. **2016**, *80*, 77–132.
 - [126] N. Shomrat, D. Haviv, Y. Tsur, *The correlation between non-stoichiometry and charge compensation in perovskites*, J. Electroceram. **2014**, *33*, 135–141.
 - [127] C. S. Smith, *Introduction to grains, phases, and interfaces - an interpretation of microstructure*, herTrans. Metall. Soc. AIME **1948**, *175*, 15–51.
 - [128] D. M. Smyth, *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
 - [129] C. Su, Y. Otsuka, C. Huang, D. Hennings, C. Pithan, F. Shiao, R. Waser, *Grain growth and crystallinity of ultrafine barium titanate particles prepared by various routes*, Ceram. Int. **2013**, *39*, 6673–6680.

- [130] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. Tascón, »Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides« in *Advances in Catalysis*, Bd. 36, (Hrsg.: D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz), Academic Press, London, 1989, S. 237–328.
- [131] A. Tkach, P. Vilarinho, A. Khoklin, *Effect of Mg doping on the structural and dielectric properties of strontium titanate ceramics*, Appl. Phys. A 2004, 79, 2013–2020.
- [132] B. H. Toby, *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?*, Powder Diffr. 2006, 21, 67–70.
- [133] D. Turnbull, *Theory of Grain Boundary Migration Rates*, Journal of Metals 1951, 3, 661–665.
- [134] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik 1921, 5, 17–26.
- [135] M. C. Verbraeken, T. Ramos, K. Agersted, Q. Ma, C. D. Savaniu, B. R. Sudireddy, J. T. S. Irvine, P. Holtappels, F. Tietz, *Modified strontium titanates: from defect chemistry to SOFC anodes*, RSC Advances 2015, 5, 1168–1180.
- [136] K. S. N. Vikrant, W. Rheinheimer, R. E. García, *Electrochemical drag effect on grain boundary motion in ionic ceramics*, npj Computational Materials 2020, 6, 165.
- [137] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, İ. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, *SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python*, Nat. Methods 2020, 17, 261–272.

Literatur

- 164
- [138] M. Vollman, R. Waser, *Grain Boundary Defect Chemistry of Acceptor-Doped Titanates: Space Charge Layer Width*, J. Am. Ceram. Soc. **1994**, *77*, 235–243.
 - [139] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, *Defect Chemistry and Catalysis in Oxidation and Reduction over Perovskite-type Oxides*, Ann. N.Y. Acad. Sci. **1976**, *272*, 3–21.
 - [140] L. Wang, Y. Sakka, Y. Shao, G. A. Botton, T. Kolodiaznyi, *Coexistence of A- and B-Site Vacancy Compensation in La-Doped $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$* , J. Am. Ceram. Soc. **2010**, *93*, 2903–2908.
 - [141] N. Wilcox, V. Ravikumar, R. P. Rodrigues, V. P. Dravid, M. Vollmann, R. Waser, K. K. Soni, A. G. Adriaens, *Investigation of grain boundary segregation in acceptor and donor doped strontium titanate*, Solid State Ionics **1995**, *75*, 127–136.
 - [142] D. Wolfe, The global shortage of capacitors impacts all consumer electronics, **2019**, <https://qz.com/1575735/a-mlcc-shortage-is-stifling-electronics-hardware-automakers/> (besucht am 11.04.2020).
 - [143] T. Yamamoto, K. Hayashi, Y. Ikuhara, T. Sakuma, *Chemical bonding state at grain boundaries in $BaTiO_3$ doped with a small amount of cation*, Philos. Mag. Lett. **1999**, *79*, 327–331.
 - [144] H.-I. Yoo, C.-E. Lee, *Two-Fold Diffusion Kinetics of Oxygen Re-Equilibration in Donor-Doped $BaTiO_3$* , J. Am. Ceram. Soc. **2005**, *88*, 617–623.

Danksagung

Es ist ein lobenswerter Brauch: Wer was Gutes bekommt, der bedankt sich auch.

— WILHELM BUSCH

Mein Dank gebührt allen, die im Kleinen wie im Großen am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren:

- Prof. M. J. Hoffmann für das Gewähren von Asyl an einen Chemie-Exilanten und die Überlassung des Themas und vor allem die Geduld zum Ende hin
- Prof. B. Nestler für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit und das Promotionskolleg »Gefüge- und Prozessbewertung«
- Veronika, die mir stets die Zuversicht und den Rückhalt gegeben hat diese Arbeit zu einem erfolgreichen Ende zu bringen
- Meiner Familie, insbesondere meiner Mutter Heidemarie, die immer für mich da war und ist
- Dr. (*so-viel-Zeit-muss-sein...*) Susanne Wagner für die Hilfe beim Zurechtfinden im Dschungel der Verwaltung, die gemeinsamen Mittagessen, die Scheurebe, ihre Unterstützung in allen Dingen am Institut und natürlich die vielen Verbesserungsvorschläge beim Lesen dieser Arbeit
- Priv.-Doz. Dr. K. G. Schell und Dr. E. C. Bucharsky für ihre stete Diskussionsbereitschaft

Danksagung

- D. Seifert für ihre Masterarbeit, ihre HiWi-Tätigkeit, als Bürokollegin, für das gemeinsame Betreuen von Bachelorarbeiten, die fachlichen Diskussionen und vieles mehr
- D. Creek für die (nicht immer) klaglose Umsetzung meiner (manchmal nicht so) sinnvollen Ideen; für gemeinsames Pöbeln und einige Liter *Espressini*
- R. Müller für die Hilfe beim alltäglichen Wahnsinn im Labor
- Dr. J. M. Hinterstein für die angenehme Kooperation am Institut und an allen Tresen, sowie die DESY-Messungen
- Allen meinen HiWis über die letzten Jahre, die einen wesentlichen Teil der praktischen Arbeiten bewältigt haben; in alphabetischer Reihenfolge: Anna Bartels, Manuel Fülling, Nikola Lalović, Henning Lorenz, Marius Schmidt, Bach Phan, Jakob Rohmer, Sabrina Volz, Lukas Weber
- Allen (geteilten) Bachelorarbeitern (generisches Maskulinum!); namentlich Martin Keim, Fabian Knöpfle, Sebastian Pätzold, Sabrina Volz, Lukas Weber
- Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen am KWT für die immer spaßige und meistens schöne Zeit am KWT und die vielen *schnellen Hellen*; dafür stellvertretend B. Ehreiser, P. Hettich, F. »Schlauchi« Schröckert
- Allen Kooperationspartnern für die interessanten und amüsanten Kooperationen; stellvertretend Dr. J. Hötzer und Dr. M. Kellner (nicht nur für die universitären Kooperationen!), Dr. H. Röhm, Dr. T. Leonhard, A. Schulz

- Allen L^AT_EX Entwicklern insbesondere T. Tantau und Dr. Ch. Feuersänger für *tikz* und *pgfplots*, sowie C. Niederberger für *chemmacros* und *chemformula*, aber vor allem für die eingebauten Anregungen zum Thema *Kröger-Vink*
- Dem Promotionskolleg »Gefügestrukturanalyse und Prozessbewertung« und insbesondere Dr. A. August für die fachliche und finanzielle Unterstützung während der ersten drei Jahre
- Meinen aktuellen Kollegen am KTI des BKA, die nie den Glauben aufgegeben haben, dass ich diese Arbeit noch abgabe – allen voran meiner Chefin Gabi, aber auch stellvertretend Alex, Julia, Sandra, Lars, Georg und Rasmus
- Allen, die hier nicht namentlich genannt worden sind, aber hätten genannt werden müssen