Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

D I P L O M A R B E I T

Auswirkung der Mikrostruktur von Yttrium-stabilisiertem Zirconiumdioxid auf dessen Leitfähigkeit

Ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik,
Fachbereich Elektrochemie
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von Univ. Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Fleig und Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Karl Opitz als verantwortlich mitwirkenden Universitätsassistenten

durch

Christoph Ahamer

Pfaffingstraße 8
A-4802 Ebensee

_____ _____

Datum Unterschrift

1 Abstract

Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) ist eine Keramik, welche über eine hohe ionische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen verfügt (~600-1000°C). Aufgrund seiner Eigenschaft, ausschließlich Sauerstoffanionen zu leiten, findet es Anwendung als Elektrolytmaterial in Festoxidbrennstoffzellen und Lambdasonden. Gerade bei SOFCs ist eine hohe Leitfähigkeit bei möglichst geringen Temperaturen (700-800°C) für eine hohe Energieeffizienz und geringe Degradation der Zelle von sehr großer Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit war es, eine möglichst genaue Kenntnis über die Auswirkungen der Mikrostruktur auf die elektrischen Eigenschaften von YSZ zu bekommen. Um dies zu erreichen, wurden mono-, bi- und polykristalline Proben, welche teils unterschiedlichen Wärmebehandlungen unterzogen wurden, impedanzspektroskopisch im Bereich zwischen 230 und 950°C charakterisiert. Diese Charakterisierungen erfolgten mit Platin-Elektroden in paralleler symmetrischer Anordnung und an Mikroelektroden aus $(La_{0.6}Sr_{0.4})CoO_{3-\delta}$. Zusätzlich wurde durch Röntgenfluoreszenzanalysen und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma die Yttrium-Konzentration der Proben und mittels Röntgenbeugung die Gitterparameter ihrer kubischen Einheitszelle bestimmt.
In einer intensiven Literaturrecherche wurden die Modelle, welche die Ionenleitung in dotiertem Zirconiumdioxid beschreiben, analysiert. Aus zwei dieser Modelle, dem Assoziat- und dem Barriere-Modell wurden Fitfunktionen für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit abgeleitet, um Aktivierungsenergien der Ionenleitungsprozesse ermitteln zu können.

Neben der Abhängigkeit der Aktivierungsenergien und Leitfähigkeiten von der Dotierionen-Konzentration konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Wärmebehandlungen die Leitfähigkeit und Aktivierungsenergien von monokristallinen Proben beeinflussen. Als mögliche Erklärung dieses Phänomens wird eine durch die Wärmebehandlungen geänderte Kationenverteilung im ionischen Gitter vorgestellt.

Yttria-stabilized Zirconia (YSZ) is an oxygen ion conducting ceramic material, which offers a high ionic conductivity at elevated temperatures (~600-1000°C). Due to its ability to solely conduct oxygen ions the material is an excellent choice for applications such as solid oxide fuel cells (SOFCs) or oxygen sensors. Especially for solid oxide fuel cells a high ionic conductivity at relatively low temperatures (700-800°C) is required to provide high energy efficiency at low degradation rates of the cell.

Goal of this study was to get a better understanding of the effect of the microstructure of YSZ on its electrical properties. Impedance spectroscopy measurements were performed on mono-, bi- and polycrystalline samples within a temperature range between 230 and 950°C. Some of those samples underwent different heat treatments. The impedance spectroscopy measurements were made on samples with parallel, symmetrical platinum electrodes and microelectrodes made of $(La_{0.6}Sr_{0.4})CoO_{3-\delta}$. To receive knowledge about the samples' yttria concentration X-ray fluorescence (XRF) and mass spectrometry measurements with inductively coupled plasma (ICP-MS) were performed. X-ray diffraction (XRD) measurements provided values for the lattice constant of the cubic elementary cell. Additionally, an extensive literature research was made to get an overview about the existing models describing the ion conduction process in doped zirconia ceramics. From two of these models, the associate-model and barrier-model, fitting functions were derived in order to receive activation energies of the ion conduction processes from conductivity data.

Apart from the dopant concentration dependence of ionic conductivity and activation energies, a significant effect of heat treatments on these two properties of single crystals could be shown. A possible explanation for this behavior could be a changed cation distribution within the ionic lattice of YSZ.

2 Inhaltsverzeichnis

1 Abstract 3

2 Inhaltsverzeichnis 5

3 Einleitung 9

3.1 Stand des Wissens 9

3.2 Offene Fragen 11

3.3 Ziele der Arbeit 12

4 Theoretische Grundlagen 15

4.1 Ladungstransport in ionischen Festkörpern 15

4.1.1 Kristallgitter 15

4.1.2 Defekte und Diffusion 15

4.1.3 Massen- und Ladungstransport 20

4.1.4 Die elektrische Leitfähigkeit 21

4.2 ZrO_2 24

4.2.1 YSZ 25

4.2.2 Korngrenzen 26

4.3 Impedanzspektroskopie 28

4.3.1 Funktionsweise der Impedanzspektroskopie 28

4.3.2 Impedanzspektren 31

4.3.3 Schaltbilder und Interpretation 32

4.3.4 Reale Systeme und deren Auswirkungen auf die Impedanzspektroskopie 34

5 Assoziate und Cluster 37

5.1 Notwendigkeit von Assoziaten und Clustern 37

5.2 Das Modell der Dotierion-Sauerstoffleerstellen-Assoziation 38

5.2.1 Migrations- und Assoziationsenthalpien aus Experimenten 38

5.2.2 Ergebnisse aus Simulationen 40

5.2.3 Bewertung des Modells ... 41
5.3 Barriere-Modell ... 42
5.4 Weiterführung und Vereinigung der Konzepte ... 44
6 Experimentelles ... 47
6.1 Proben & Probenpräparation ... 47
6.1.1 Monokristalline Proben ... 47
6.1.2 Bikristalline Proben ... 49
6.1.3 Polykristalline Proben ... 50
6.2 Elektroden & Elektrodenpräparation ... 51
6.2.1 Elektroden für makroskopische Messungen ... 52
6.2.2 Elektroden für mikroskopische Messungen ... 54
6.3 Messungen ... 56
6.3.1 Makroskopische Impedanzmessungen ... 56
6.3.2 Mikroskopische Impedanzmessungen ... 59
6.3.3 Zusätzliche Probencharakterisierungen ... 61
7 Auswertung ... 63
7.1.1 Auslesen von R aus dem Spektrum ... 63
7.1.2 Ermitteln von R und C mittels Fitten ... 65
7.1.3 Berechnung der Leitfähigkeiten und Darstellung ihrer Temperaturabhängigkeit in einem Arrhenius-Diagramm ... 66
7.1.4 Aktivierungsenergien aus Fits ... 67
7.1.5 Berechnung von Leitfähigkeitswerten der Proben für beliebige Temperaturen ... 71
8 Ergebnisse und Interpretation ... 73
8.1 Probenzusammensetzung und –struktur ... 73
8.1.1 Yttrium-Konzentration ... 73
8.1.2 Gitterparameter ... 74
8.1.3 Volumenbezogene Dotierkonzentration ... 75

8.1.4 Korngrößenverteilung der polykristallinen Proben 76
8.2 Elektrische Eigenschaften 78
8.2.1 Verbreiterung der Impedanzspektren bei tiefen Temperaturen 80
8.2.2 Gesamtleitfähigkeiten mono- und polykristalliner Proben 82
8.2.3 Aktivierungsenergien der Proben 87
8.2.4 Auswirkungen der Wärmebehandlung von Einkristallen 96
8.2.5 Bikristalline Proben 105
8.2.6 Korn- und Korngrenzleitfähigkeit polykristalliner Proben 110
8.2.7 Mikroelektrodenmessungen 114
9 Zusammenfassung 121
10 Anhang 124
10.1 Origin C Programme 124
10.1.1 Auswertungsprogramm „CR“ für Spektren im Hochtemperatur-bereich 124
10.1.2 Auswertungsprogramm „lowR“ für Spektren im Niedertemperaturbereich 126
10.2 Zertifikat Pulver Tosoh 127
10.3 Leitfähigkeitswerte aus der Literatur 128
11 Literaturverzeichnis 129

3 Einleitung

Yttrium-stabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) ist eine ionenleitende Keramik, welche über eine hohe Leitfähigkeit von Sauerstoffanionen bei hohen Temperaturen verfügt (ca. 0,14 S/cm bei 1000°C) [1]. Diese ionische Leitfähigkeit ist über weite Bereiche unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck und im Gegensatz zu anderen vergleichbaren Materialien wie dotiertes Cerdioxid (CeO_2) sind Elektronen- und Löcher-Leitfähigkeiten in diesen Bereichen vernachlässigbar gering [2]. Dies macht YSZ zu einer idealen Wahl als Elektrolytmaterial von Festoxidbrennstoffzellen (englisch Solid Oxide Fuel Cell, *SOFC*) und Sauerstoffsensoren.

Um bei einer SOFC die angestrebte Stromdichte von 500mA/cm^2 bei einem Spannungsverlust von 0,3V im Zellinneren (Elektroden- und Elektrolytwiderstand) und einer Betriebsspannung von 0,7V zu erreichen, sollte der flächenspezifische Widerstand des Elektrolyten nicht mehr als 0,2Ω/cm^2 [3] betragen. Bei Verwendung einer 50µm dicken YSZ-Schicht als Elektrolyten, wäre somit eine ionische Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials von mindestens 0,01S/cm^2 notwendig, welche für 8mol% Y_2O_3 dotiertes Zirconiumdioxid bei 700°C erreicht wird [1]. Aus Gründen der mechanischen Stabilität sind dickere Elektrolytschichten wünschenswert. Niedrige Betriebstemperaturen halten Spannungen zwischen Materialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und deren Interdiffusion gering und wirken sich somit positiv auf die Lebensdauer einer Zelle aus.

Die Verwendung eines möglichst dicken Elektrolyten bei möglichst niedrigen Temperaturen erfordert eine entsprechend hohe Leitfähigkeit. Um YSZ bereitstellen zu können, welches über ein Maximum an ionischer Leitfähigkeit verfügt, ist ein genaues Wissen über alle die Leitfähigkeit beeinflussenden Faktoren, von Nöten.

3.1 Stand des Wissens

Die Dotierung von Zirconiumdioxid (ZrO_2), welches eine Valenz von 4+ (Zr^{4+}) besitzt, mit trivalentem Yttrium (Y^{3+}) bewirkt den Ausbau von Sauerstoffanionen (O^{2-}) aus dem Gitter, um die Ladungsneutralität desselben aufrecht zu erhalten [4]. Die entstehenden Sauerstoffleerstellen ermöglichen die Diffusion von O^{2-} durch das Gitter von YSZ. Reines ZrO_2 tritt bei Raumtemperatur in einer monoklinen Gitterstruktur auf und

geht erst bei ca. 2369°C [5] in eine kubische über. Der zusätzliche Effekt von Yttrium auf ZrO_2 ist, diese kubische Fluoritstruktur ab einer Dotierung von 8 – 9mol% Y_2O_3 [6] bis hinunter zur Raumtemperatur zu stabilisieren. Ab dieser Grenze ist YSZ vollständig stabilisiert, hier liegt auch das Leitfähigkeitsmaximum von YSZ [6].
Die Leitfähigkeit steigt exponentiell mit steigender Temperatur an:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B * T}\right) \qquad \text{Gleichung 1}$$

Hierbei entspricht σ_0 der Grenzleitfähigkeit, k_B der Boltzmann-Konstanten und E_a der Aktivierungsenergie. Ab einer Temperatur von ca. 650°C [7] wird der Anstieg der Leitfähigkeit flacher, d.h. die Aktivierungsenergie des Ionenleitungsprozesses beginnt ab diesem Punkt langsam abzunehmen. Um die Lage des Leitfähigkeitsmaximums und die von der Temperatur abhängige Aktivierungsenergie erklären zu können, wurden verschiedene theoretische Modelle eingeführt:

- Das Assoziat-Modell [8] nimmt eine quasi chemische Bindung zwischen einem relativ zum Gitter einfach negativen geladenen Yttrium-Ion und der zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstelle an. Bei hohen Temperaturen beginnen diese Assoziate eigenständig zu dissoziieren, bei tieferen (T<650°C) muss die Assoziat-Bindungsenthalpie jedoch zusätzlich aufgebracht werden, um diese Bindung aufzubrechen.
- Das Barriere-Modell [9, 10] geht von verschieden hohen Energiebarrieren aus, welche eine Sauerstoffleerstelle überwinden muss, um auf den nächsten Zwischengitterplatz zu gelangen. Die Höhe der Barrieren ist durch die Verteilung der unterschiedlichen Kationen bestimmt, welche eine Sauerstoffleerstelle umgeben.

Es ist auch bekannt, dass durch ein Verweilen einer YSZ Probe bei Temperaturen von mehr als 700°C deren Leitfähigkeit mit der Zeit abnimmt [6, 11, 12]. Als Grund dieser Degradation wird eine Änderung der Kationenverteilung im Gitter vermutet.

Einen weiteren Einfluss auf die Leitfähigkeit von YSZ haben Korngrenzen, welche sich sowohl durch ihre Struktur, als auch durch ihre elektrischen Eigenschaften vom Kornmaterial unterscheiden [7]. Es ist bekannt, dass die Korngrenzleitfähigkeit um mindestens zwei Größenordnungen geringer ist als die Kornleitfähigkeit [7].

3.2 Offene Fragen

Zur Leitfähigkeit von YSZ existiert eine Vielzahl von Publikationen. In nur wenigen von diesen wurden jedoch Proben mit mehreren unterschiedlichen Yttrium-Konzentrationen vermessen. Die Anzahl jener, bei denen auch noch über einen weiten Temperaturbereich (200-900°C) gemessen wurde, ist noch geringer. Es ist auffallend, dass sich die Ergebnisse aus der Literatur für Leitfähigkeiten bei gleichem Yttrium-Gehalt und gleicher Temperatur um nahezu eine Größenordnung unterscheiden.

Schon früh wurde erkannt, dass das einfache Assoziat-Modell, welches eine Wechselwirkung zwischen einer Sauerstoffleerstelle und einem einzelnen Dotierkation annimmt, den starken Abfall der Leitfähigkeit bei Yttrium-Konzentrationen oberhalb von 9mol% Y_2O_3 nicht wiederzugeben vermag [13, 14]. Das Barriere-Modell ist im Gegensatz zum Assoziat-Modell nicht so stark in der Literatur verbreitet und auch nicht so ausführlich diskutiert worden. Es bleibt offen, wie gut dieses Modell die elektrischen Eigenschaften von dotiertem ZrO_2 in der kubischen Fluorit Struktur beschreiben kann.

Eine Methode Aktivierungsenergien aus Gleichung 1 zu erhalten, ist jene, bei der die Daten im Arrhenius-Diagramm mit einer Geraden im oberen und einer anderen im unteren Temperaturbereich angepasst („gefittet“) werden. Aus der Differenz der beiden ergibt sich laut dem Assoziat-Modell der Wert für die Assoziat-Bindungsenthalpie [11, 15-18]. In welche Temperaturintervalle die zwei Fit-Geraden genau zu legen sind, ist nicht klar vorgegeben. Somit ist fraglich, ob diese Methode bei willkürlicher Wahl der Intervalle im oberen und unteren Temperaturbereich (vor und nach der Änderung der Steigung im Arrhenius-Diagramm) immer dieselben Werte für die Assoziat-Bindungsenthalpie liefert.

Es ist bekannt, dass die Leitfähigkeit von YSZ, welches für längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt ist, sinkt. Ob und welchen Einfluss Wärmebehandlungen auf die Kationenverteilung haben, konnte in der Literatur jedoch nicht gefunden werden.
Die Leitfähigkeiten von Korngrenzen werden aus Impedanzmessungen, bei denen der Strom durch eine Vielzahl von Körnern und über viele Korngrenzen fließt, ermit-

telt. Hier besteht das Interesse darin, ob es möglich ist, über eine einzelne Korngrenze hinweg zu messen und daraus auf den Widerstand einer Einzelkorngrenze schließen zu können.

3.3 Ziele der Arbeit

Um einen guten Überblick über die Leitfähigkeit von YSZ zu bekommen, werden Proben mit fünf unterschiedlichen Yttrium-Konzentrationen impedanzspektroskopisch charakterisiert. Diese Charakterisierungen erfolgen in einem relativ großen Temperaturintervall von ca. 230°C bis 950°C an mono- und polykristallinen Proben. Um den Yttrium-Gehalt genau zu bestimmen, werden zusätzlich Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) und Massenspektrometrie Messungen mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) durchgeführt sowie Röntgenbeugungsexperimente, um die Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle zu bestimmen. Die ermittelten Leitfähigkeitswerte sollen dann mit Werten aus der Literatur verglichen werden.

In einem eigenen Literaturrecherche-Kapitel sollen das Assoziat- und das Barriere-Modell detailliert beschrieben werden. Es sollen darin sowohl deren genaues Konzept, als auch deren Grenzen aufgezeigt werden. Falls neuere Modelle oder Weiterentwicklungen und Abwandlungen der zwei älteren bestehen, sollen diese beschrieben werden.

Zu überprüfen ist, ob die Methode, bei der zwei Geraden zum Erhalt der Assoziat-Bildungsenthalpie verwendet werden, einheitliche Werte unabhängig von den zwei gewählten Temperaturbereichen liefert. Aus dem Assoziat- und dem Barriere-Modell soll jeweils eine Fit-Funktion abgeleitet werden, für ersteres um die Assoziations- und Migrationsenthalpie einer Sauerstoffleerstelle zu ermitteln und für zweiteres, um Werte von Barrierehöhen zu erlangen, welche eine Sauerstoffleerstelle überwinden muss, um sich im Gitter fortzubewegen. Diese Fit-Funktionen sollen die Daten des gesamten vermessenen Temperaturbereichs wiedergeben und dadurch eindeutige und reproduzierbare Werte für Aktivierungsenergien liefern.

Verschiedene Wärmebehandlungen führen bei polykristallinen Proben zu einer unterschiedlichen Anzahl an Korngrenzen und unterschiedlichen Korngrenzleitfähigkeiten. Um den Einfluss von Wärmebehandlungen auf die Kationenverteilung im Gitter

qualitativ und quantitativ bestimmen zu können, sollten solche zusätzlichen Einflüsse vermieden werden und deshalb monokristalline Proben für diese Versuche verwendet werden. Die Messdaten von unbehandelten und wärmebehandelten Proben sollen in Bezug auf deren Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien diskutiert werden.

Die Auswirkung der Korngröße auf die Korngrenzleitfähigkeit soll bestimmt werden, in dem polykristalline Proben ausgehenden vom selben YSZ-Pulver hergestellt und unterschiedlichen Wärmebehandlungen unterzogen werden. Um den Widerstand einer Einzelkorngrenze zu ermitteln, sollen zwei unterschiedliche Versuche unternommen werden: Einerseits durch Impedanzmessung an einer bikristallinen Probe, welche durch Zusammensintern zweier monokristalliner Proben hergestellt wird und andererseits durch Impedanzmessung an Mikroelektroden, welche auf die polierte Oberfläche einer polykristallinen Probe aufgebracht werden. Eine sehr intensive Wärmebehandlung vor dem Aufbringen der Mikroelektroden soll hierbei garantieren:

- Dass die Körner wesentlich größer als die verwendeten Mikroelektroden sind, um zwischen zwei Mikroelektroden, welche durch eine Korngrenze getrennt sind, messen zu können.
- Und, dass die Körner an der Oberfläche der Probe ausreichend verrundet sind, sodass die Korngrenzen unter einem Lichtmikroskop sichtbar werden, um entsprechende Mikroelektroden zur Messung „über eine Korngrenze“ auswählen zu können.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Ladungstransport in ionischen Festkörpern

4.1.1 Kristallgitter

Ionische Festkörper sind aus einem kristallinen Gitter aufgebaut. Sind die Atome streng periodisch angeordnet, ohne an einem einzigen Punkt von dieser Periodizität abzuweichen, spricht man von einem idealen Gitter. In diesem Fall weist jeder Gitterpunkt dieselbe Umgebung auf. Bezogen auf das einzelne Atom entspricht dies einer wohldefinierten Nahordnung, bezogen auf das gesamte Material spricht man von einer Fernordnung oder Fernordnungsstruktur.
Abhängig von den beteiligten Atomen und Bindungen, können sich verschiedene Gitterparameter (Länge der Gitterlinien und Winkel zwischen ihnen) ausbilden. Die kleinste Einheit, welche den Zusammenhang der Gitterparameter wiedergibt, und woraus durch periodische Wiederholung das gesamte Gitter eines makroskopischen Kristalls aufgebaut wird, nennt man Elementarzelle.

4.1.2 Defekte und Diffusion

Ein Atom, welches im Gitter von einer zur nächsten Position springt, sieht sich einer Potentialbarriere gegenüber (siehe Abbildung 1). Um diese überwinden zu können muss eine Aktivierungsenergie E_a aufgebracht werden, deren Größe der Höhe der Potentialbarriere entspricht. Dieser Übergang von einer Gitterposition zur nächsten wird auch als „Springen“ bezeichnet. Daher bezieht dieses Modell auch seinen Namen: Sprungmodell, bzw. im englischsprachigen Bereich „hopping model“

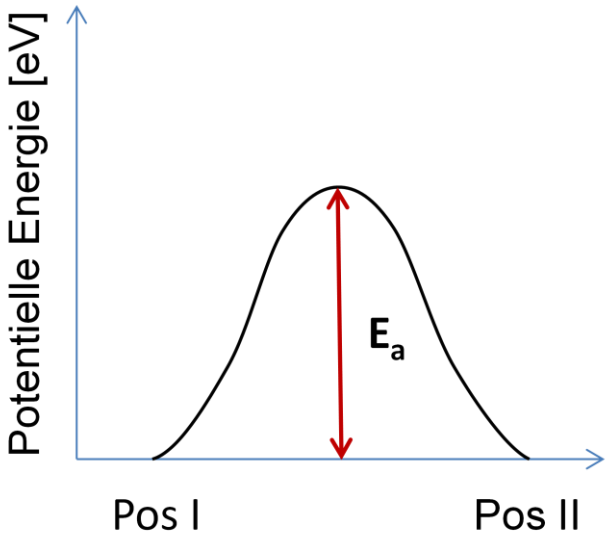

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Sprungprozesses für ein Atom im Kristallgitter

Um mit einem Nachbaratom bzw. Nachbarion in einem perfekten Gitter den Platz zu tauschen, ist der Energieaufwand für ein Atom/Ion sehr groß. Dieser Fall ist in Abbildung 2a) dargestellt. Ein direkter Platztausch zweier Atome erfordert eine Verzerrung des umgebenden Gitters. Dieser Fall erfordert sehr viel Energie und tritt darum in der Regel nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit auf.

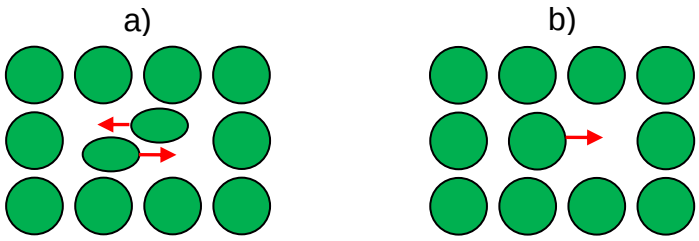

Abbildung 2: a) Postitionswechsel von zwei Atomen b) Positionswechsel eines Atoms über eine Leerstelle

In realen Festkörpern kommt es zur Störung der strengen Periodizität durch Defekte. Sie lassen sich anhand ihrer Form folgendermaßen einteilen:

- 3 dimensionale Defekte: Poren und Einschlüsse
- 2 dimensionale Defekte: Zwillingsbildung, Stapelfehler und Korngrenzen
- 1 dimensionale Defekte: Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen
- 0 dimensionale Defekte: extrinsische und intrinsische Punktdefekte

Diese Defekte führen zu einer lokalen Veränderung des Potentials im Gitter. Für einzelne Atome kann so eine niedrigere Aktivierungsenergie ausreichen um einen Sprung erfolgreich zu absolvieren. Der einfachste Fall ist der Sprung eines Atoms in eine nebenliegende Leerstelle (siehe Abbildung 2b). Mit steigender Defektkonzentration steigt auch die Möglichkeit für Sprünge. So wird es Atomen ermöglicht, regelrecht durch das Gitter zu wandern. Erfolgt die Wanderung aufgrund eines Konzentrationsgradienten, spricht man von Diffusion.

In ionischen Festkörpern sind es vor allem die nulldimensionalen Defekte (extrinsisch und intrinsisch), welche die Diffusion von Ionen ermöglichen. Prinzipiell gibt es drei verschiedene Mechanismen [19] über welche die Ionenleitung im Festkörper funktioniert:

- von einer Leerstelle zur anderen
- von einem Zwischengitterplatz zum nächsten
- und von einem Zwischengitterplatz zu einem Gitterplatz, hierbei wird das Gitterteilchen ins Zwischengitter verdrängt.

4.1.2.1 Punktdefekte und deren Notation:

Kröger und Vink schufen die nach ihnen benannte Kröger-Vink-Notation [20, 21], um einen einheitlichen Standard zur Beschreibung von Punktdefekten in ionischen Kristallen zu schaffen.

Die Notation weist folgende Form auf:

$$M_S^C$$

Das Symbol M bezeichnet die Spezies, besser gesagt das Element, welches den Defekt ausmacht. Dies können Ionen (Bsp. Zr,Y,Na,..), Leerstellen V (engl. „vacancies“), Löcher h oder Elektronen e sein.

Der Index S bezeichnet den Gitterplatz an dem der Defekt sitzt. Sitzt der Defekt auf einem Zwischengitterplatz so wird dies mit einem „i“ (engl. „interstitial“) gekennzeichnet.

C (engl. „charge) kennzeichnet die Ladung relativ zum idealen Gitter und wird mit den Symbolen „$^{\bullet}$“ (rel. positiv), „$^{|}$“ (rel. negativ) und „^{x}“ (rel. elektroneutral) beschreiben.

Am besten lässt sich die Funktionsweise dieser Notation anhand einiger Beispiele demonstrieren (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Beispiele zur Kröger-Vink-Notation

Kröger-Vink-Notation	Bedeutung
Zr_{Zr}^{x}	Ein Zr Ion sitzt am regulären Gitterplatz eines anderen Zr-Ions die Relativladung beträgt natürlich null (x).
$V_O^{\bullet\bullet}$	An der Stelle, wo sich eigentlich ein O^{2-}-Ion befinden sollte, ist eine Leerstelle.
Y_{Zr}'	Ein Y^{3+}-Ion sitzt auf dem Gitterplatz eines Zr^{4+}-Ions. Aufgrund der unterschiedlichen Valenzen ergibt sich eine einfach negative Relativladung. Der Austausch von Gitterionen mit Ionen unterschiedlicher Valenz entspricht einer Dotierung des Materials.
e'	Bei einem Elektron wird normalerweise kein Platz angegeben.

4.1.2.2 Intrisische Defekte:

Für das thermodynamische Gleichgewicht gilt, dass die Freie Enthalpie G ein Minimum annehmen muss.

$$dG = dH - TdS = 0 \qquad \text{Gleichung 2}$$

Prinzipiell kostet das Entstehen von Defekten immer ein gewisses Ausmaß an Energie, z.B. für das Aufbrechen von Bindungen: dafür steht dH. Wie aus Gleichung 2 zu sehen ist, wirkt der Entropieterm T*dS der Standardbildungsenthalpie von Defekten entgegen. Je höher die Temperatur desto größer wird der Entropie-Term und somit kann eine größere Anzahl an Defekten kompensiert werden.

Abbildung 3 zeigt die zwei wesentlichen intrinsischen Fehlordnungen, welche in einem ionischen Festkörper auftreten:

- **Frenkel Fehlordnung** bei der sich das entsprechende Kation nicht auf seinem Gitterplatz befindet, sondern einen Zwischengitterplatz einnimmt und
- **Schottky Fehlordnung** bei der die Leerstelle eines Kations auch eine Leerstelle eines Anions bedingt.

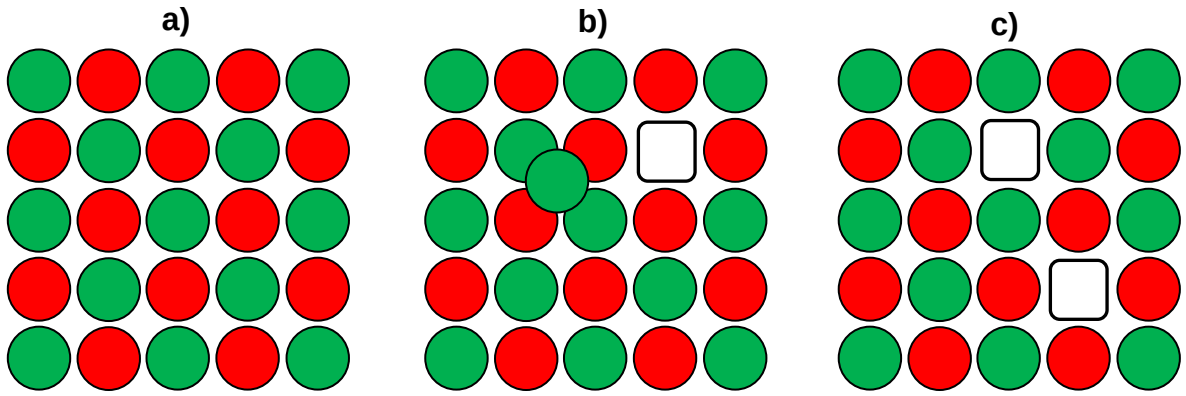

Abbildung 3: Punktdefekte im ionischen Festkörper: a) ideales Gitter b) Frenckel- c) Schottky-Fehlordnung

Intrinsische Defekte müssen immer als Defektpaare entgegengesetzter Ladung auftreten, um die Elektroneutralität des gesamten Gitters zu gewährleisten.

Aus der statistischen Thermodynamik lässt sich für die Defektkonzentration n deren starke Temperaturabhängigkeit herleiten:

$$n \propto \exp\left(\frac{-\Delta g}{k \cdot T}\right) \propto \exp\left(\frac{-\Delta h}{k \cdot T}\right) \exp\left(\frac{+\Delta s}{k}\right) \qquad \text{Gleichung 3}$$

Δg … Freie Bildungsenthalpie

Δh … Bildungsenthalpie

Δs … Bildungsentropie

4.1.2.3 Extrinsische Defekte

Ähnlich wie bei Halbleitern versucht man auch bei ionischen Festkörpern die Defektkonzentration durch dotieren weiter zu erhöhen. Die Dotierung erfolgt mit aliovalenten Ionen, das heißt mit Ionen unterschiedlicher Valenz. Im Fall von YSZ wird das Zirconium(di)oxid ZrO_2 mit Yttriumoxid Y_2O_3 dotiert. Wie bereits in Tabelle 1 erwähnt, ist Zr vierwertig und Y dreiwertig. Werden nun zwei Y anstelle zweier Zr in das Gitter gesetzt, entsteht eine Ladungsdifferenz von zwei negativen Ladungen. Durch Fehlen eines Sauerstoff-Anions O^{2-} wird diese jedoch kompensiert. Es entsteht somit eine Sauerstoffleerstelle $V_O^{\cdot\cdot}$.

Diese Defektreaktion kann mittels der Kröger-Vink Notation folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y_{Zr}^{'} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^x \qquad \text{Gleichung 4}$$

4.1.3 Massen- und Ladungstransport

In 4.1.2 wurde bereits erwähnt, dass Fehlstellen Diffusion erleichtern, bzw. diese erst ermöglichen (siehe Abbildung 2b). Die Diffusion bewirkt einen Masse- und Ladungstransport, wobei die Größe und Richtung dieses Transports durch die Teilchenstromdichte (=Fluss) $\mathbf{J}$ beschrieben wird. Sie gibt die Teilchenanzahl pro Fläche und Zeit an, welche sich in eine bestimmte Richtung bewegt. Treibende Kraft der Diffusion ist ein räumlicher Konzentrationsunterschied (Konzentrationsgradient) ∇c von Teilchen. Das erste Fick'sche Gesetz gibt den linearen Zusammenhang zwischen $\mathbf{J}$ und ∇c

$$\mathbf{J} = -D \cdot \nabla c \qquad \text{Gleichung 5}$$

wobei D dem Diffusionskoeffizienten entspricht.

Die Energie, welches ein einzelnes Teilchen innerhalb eines Systems besitzt, wird durch das chemische Potential μ charakterisiert. Dessen Konzentrationsabhängigkeit ist bei verdünnten Systemen durch Gleichung 6 gegeben.

$$\mu = \mu_0 + k_B T \cdot \ln(c) \qquad \text{Gleichung 6}$$

Wobei k_B der Boltzmann-Konstante entspricht. Konzentrationsunterschiede innerhalb eines Systems führen zu einem Gradienten des chemischen Potentials, welcher als eine Triebkraft für den Teilchenstrom gesehen werden kann. Ist ein Teilchen elektrisch geladen, wie es in einem ionischen Festkörper der Fall ist, muss zusätzlich die Differenz im elektrischen Potential $\Delta\varphi$ berücksichtigt werden.
Das chemische und das elektrische Potential können zum elektrochemischen Potential $\nabla\tilde{\mu}$ (Gleichung 7) zusammengefügt werden, welches die treibende Größe für den Teilchenstrom ist.

$$\nabla\tilde{\mu} = \nabla\mu + ze\nabla\varphi \qquad \text{Gleichung 7}$$

$\nabla\mu$ entspricht dem Gradienten des chemischen Potentials, z der Ladungszahl des Defekts und e der Elementarladung.
Im thermodynamischen Gleichgewicht ist $\tilde{\mu}$ des Teilchens k im ganzen System konstant. Außerhalb des Gleichgewichts wirkt dem Gradienten von $\tilde{\mu}_k$ die Teilchenstromdichte $\mathbf{J_k}$ entgegen. Die fundamentale Transportgleichung [22]

$$\boldsymbol{J_k} = \frac{-\sigma_k}{z_k^2 \cdot e^2} \cdot \nabla\tilde{\mu}_k \qquad \text{Gleichung 8}$$

beschreibt diese Beziehung. Darin ist σ_k die elektrische Leitfähigkeit.
Verwenden wir nun die elektrische Stromdichte

$$\boldsymbol{j_k} = z_k \cdot e \cdot \boldsymbol{J_k} \qquad \text{Gleichung 9}$$

und setzen wir darin Gleichung 8 und Gleichung 7 ein, erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$\boldsymbol{j_k} = \frac{-\sigma_k}{z_k \cdot e} \cdot (\nabla\mu_k + z_k \cdot e \cdot \nabla\varphi) \qquad \text{Gleichung 10}$$

Aus dieser Relation lässt sich ein sehr bekannter Spezialfall ableiten. Für $\nabla\mu = 0$ erhalten wir aus Gleichung 10 das Ohm'sche Gesetz.

$$\boldsymbol{j_k} = -\sigma_k \cdot \nabla\varphi \qquad \text{Gleichung 11}$$

In diesem Fall ist allein der Gradient des elektrischen Potentials die treibende Kraft.
Für $\Delta\varphi = 0$ ergibt sich für die Teilchenstromdichte $\boldsymbol{J_k}$

$$\boldsymbol{J_k} = -\frac{\sigma_k}{z^2 \cdot e^2} \cdot \nabla\mu_k = -\frac{\sigma}{z^2 \cdot e^2} \cdot (\nabla\mu_0 + k_B T \cdot \nabla lnc) \qquad \text{Gleichung 12}$$

der Gradient des chemischen Potentials μ_0 ist bei einem homogenen Material per Definition gleich null. Durch eine Taylor-Reihenentwicklung kann $\Delta ln(c)$ durch $\frac{\Delta c}{c}$ angenähert werden. Verwendet man diese Näherung ergibt sich für die Teilchenstromdichte

$$\boldsymbol{J} = -\frac{\sigma}{z^2 \cdot e^2} \cdot k_B T \cdot \frac{\nabla \mathrm{c}}{\mathrm{c}} \qquad \text{Gleichung 13}$$

Vergleicht man Gleichung 13 mit dem Fick'schen Gesetz (Gleichung 5) so lässt sich für den Diffusionskoeffizienten D die Relation

$$D = \frac{k_B \cdot T}{z^2 e^2} \cdot \frac{\sigma}{c} \qquad \text{Gleichung 14}$$

ableiten.

4.1.4 Die elektrische Leitfähigkeit

Ganz allgemein lässt sich die elektrische Leitfähigkeit σ über

$$\sigma = q \cdot c \cdot u \qquad \text{Gleichung 15}$$

mittels Ladung q ($q = z \cdot e$), Beweglichkeit u und Ladungsträgerkonzentration c ausdrücken. Setzt man σ in Gleichung 14 ein und formt nach u um, erhält man die Nernst-Einstein-Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Beweglichkeit liefert.

$$u = \frac{q \cdot D}{k_B \cdot T} \qquad \text{Gleichung 16}$$

D und u hängen im Festkörper exponentiell von der Temperatur ab:

$$D = D_0 \cdot exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B * T}\right)$$ Gleichung 17

$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$ entspricht der freien Enthalpie, welche für die Bewegung der Ladungsträger erforderlich ist.
So lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gemäß Gleichung 1 wiedergeben. E_a selbst setzt sich zusammen aus ΔH_m, dem Beitrag aus Gleichung 17, und der Bildungsenthalpie, welche der Erzeugung von beweglichen Ladungsträgern entstammte.

Die physikalische Bedeutung der beiden Faktoren aus Gleichung 1 ist folgendermaßen: Die Grenzleitfähigkeit σ_0 entspricht dem Fall, wenn jeder von einem Teilchen durchgeführte Sprung erfolgreich wäre und kann als proportional zur Versuchsfrequenz interpretiert werden. Bei endlichen Temperaturen tritt ein erfolgreicher Sprung nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf. Dies symbolisiert der Exponentialterm, welcher als Erfolgsfaktor interpretiert werden kann.
Die Aktivierungsenergie E_a ist ein materialspezifischer Wert, der den Grad der Temperaturabhängigkeit eines Materials von dessen Leitfähigkeit wiedergibt.

Die typische Darstellungsform der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist das Arrhenius-Diagramm, welches in Abbildung 4 zu sehen ist. Der Grund warum auf der y-Achse meist log(σ·T) aufgetragen wird und nicht log(σ), ist die Temperaturabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit σ_0. Diese kann mit Gleichung 18 beschrieben werden, wo A einem temperaturunabhängigen Koeffizienten A entspricht.

$$\sigma_0 = \frac{A}{T}$$ Gleichung 18

Setzt man nun Gleichung 1 in Gleichung 19 ein, multipliziert mit T und logarithmiert anschließend, ergibt sich:

$$log(\sigma \cdot T) = log(A) - \frac{E_A}{k_B \cdot T}$$ Gleichung 19

Dies wiederum entspricht nichts anderem als der Geradengleichung.

$$y = k \cdot x + d$$ Gleichung 20

Der Parameter d ist durch den Term log(A) und die Steigung k durch $\frac{-E_a}{k_B}$ gegeben. Dies bedeutet, dass aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Diagramm die Aktivierungsenergie berechnet werden kann.

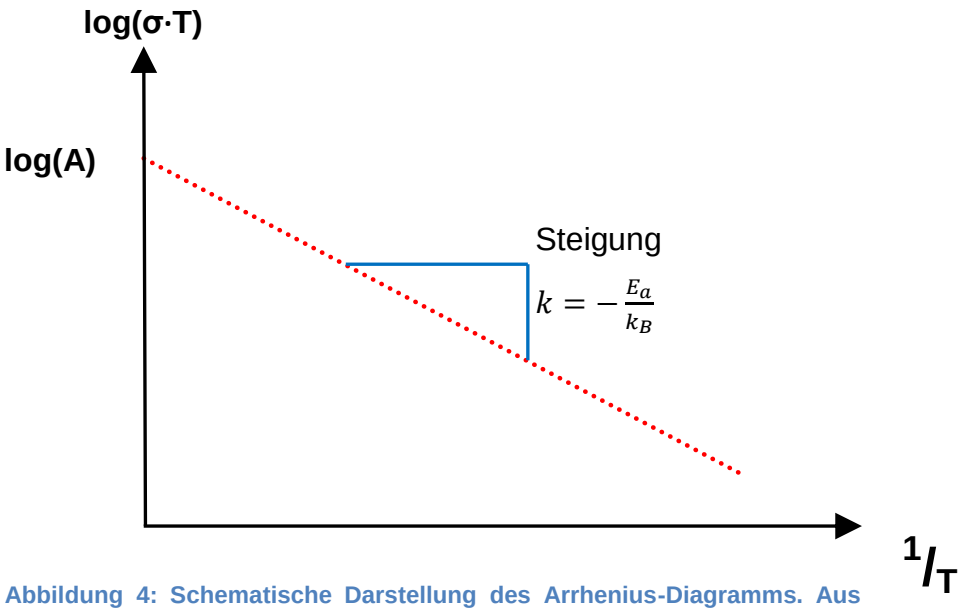

Abbildung 4: Schematische Darstellung des Arrhenius-Diagramms. Aus der Steigung der Geraden ist die Aktivierungsenergie berechenbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Messverfahren zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit verwendet. Messungen mit symmetrischen parallelen Elektroden und Messungen mittels kreisrunder, planarer Elektroden. Diese Verfahren werden näher in Kapitel 6.3 beschrieben.

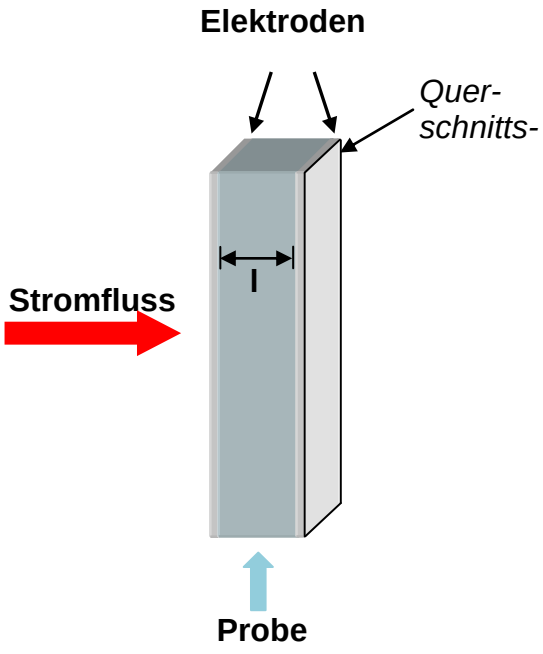

Abbildung 5: Messung mit symmetrischer paralleler Elektrodenanordnung

Das Messprinzip für Messungen mit symmetrischen parallelen Elektroden ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Die Leittfähigkeit kann bei bekanntem Widerstand R der Probe aus folgender Relation berechnet werden:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \qquad \text{Gleichung 21}$$

Bei Messungen an Mikroelektroden besteht für kleine kreisrunde, planare Elektroden (siehe Abbildung 6) mit Durchmesser d_{ME} folgender Zusammenhang zwischen dem Streuwiderstand R_{spr} (engl. spreading resistance) und der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} [22]:

$$R_{spr} = \frac{1}{2 \cdot d_{ME} \cdot \sigma_{ion}}$$ Gleichung 22

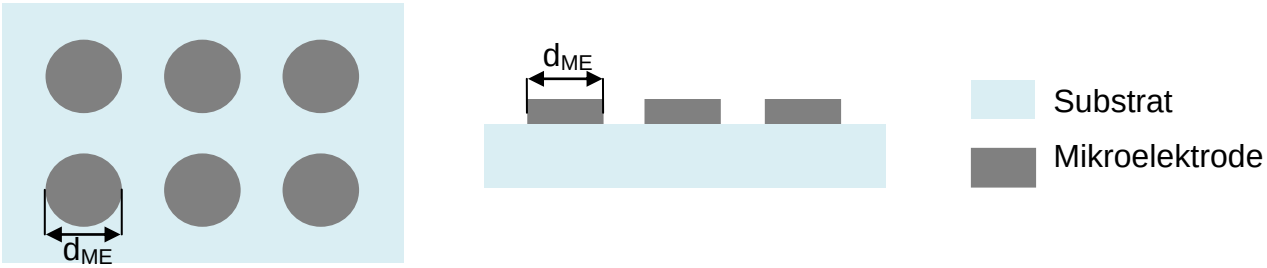

Abbildung 6: Schema von kreisrunden, planaren Mikroelektroden mit Durchmesser d_{ME} auf einem Substrat

4.2 ZrO_2

Zirconiumdioxid ZrO_2 wird aufgrund seiner für Keramiken üblichen Eigenschaften wie hohen Härte, hoher Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit aber relativ zu den anderen Keramiken geringen Sprödheit für eine Vielzahl von Anwendungen verwendet [23]. Diese reichen von Messerklingen, Feuerfest-Materialien und Dämmstoffen über Implantate und mechanischen Verschleißteilen bis zu dem, für die Elektrochemie interessanteren Einsatz als Ionenleiter.

Reines ZrO_2 tritt bei Raumtemperatur in einer monoklinen Kristallstruktur auf. Bis zu seinem Schmelzpunkt bei 2710°C [24] durchläuft es zwei Phasenübergänge. Bei 1127°C [5] existiert der Phasenübergang vom monoklinen zum tetragonalen und bei 2369°C [24] vom tetragonalen zum kubischen Gitter.

Eine Dotierung mit Kationen geringerer Valenz im Vergleich zum vierwertigen Zr führt einerseits zu einer Stabilisierung der kubischen oder tetragonalen Phase bis hinunter zur Raumtemperatur und anderseits zur Erhöhung der Sauerstoffleerstellen-Konzentration (siehe Beispiel von ZrO_2-Y_2O_3 in Kapitel 4.1.2.3). Die Größe der Dotierionen relativ zum Zr hat einen großen Einfluss auf dessen Gitter. Nicht nur die Gitterkonstante selbst, sondern auch die Lage von Sauerstoffleerstellen relativ zum Dotierion [25], werden von der Größe des Dotieratoms bestimmt. Letzterer Aspekt wird in Kapitel 5.2.2 noch eingehender behandelt. Diese genannten Unterschiede spiegeln sich letztlich in einer stark vom Dotierion abhängigen Leitfähigkeit wieder [26] (siehe Abbildung 7).

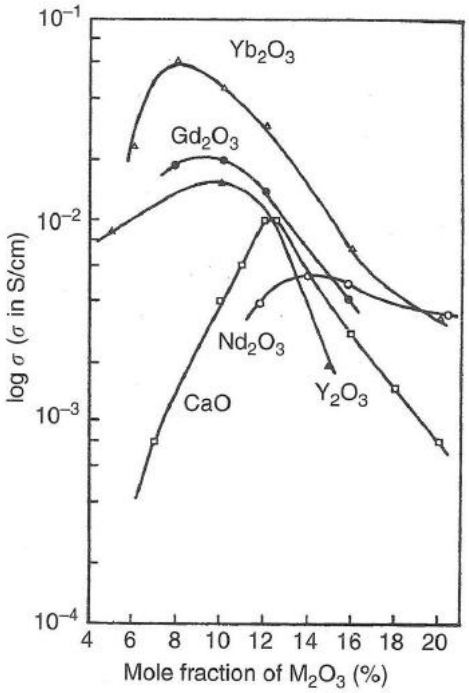

Abbildung 7: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von ZrO_2-M_2O_3 Systemen vom Dotierion und dessen Konzentration [27]

4.2.1 YSZ

Die Dotierung mit Yttriumoxid Y_2O_3 stabilisiert die tetragonale Gitterstruktur bei Raumtemperatur ab einem Y_2O_3 Gehalt von 2 – 2,5 mol% [28]. Eine vollständige Stabilisierung der kubischen Fluorit-Struktur (siehe Abbildung 8), tritt ab einer Konzentration zwischen 8 und 9 mol% Y_2O_3 [6] auf. Unterhalb dieser Schwelle ist das Material teilstabilisiert und setzt sich aus zwei oder mehreren Phasen zusammen [6]. XRD Messungen von Luo et al zeigten jedoch schon bei 6,6 mol% [29] eine rein kubische Struktur.

Die kubische Struktur ist aus Sicht der Ionenleitfähigkeit am interessantesten, da sich hier das Maximum der Leitfähigkeit von YSZ befindet. Die Lage des Maximums wurde bei ca. 8 mol% Y_2O_3 [6] ausgemacht.

Ein großer Vorteil von YSZ besteht darin, dass die Leitfähigkeit über weite O_2–Partialdruckbereiche konstant ist [2, 30] und Elektronen- und Lochleitung nur verschwindend zur Leitfähigkeit beitragen [30]. Das heißt, die gesamte Leitfähigkeit ergibt sich fast ausschließlich durch Diffusion von Sauerstoffleerstellen, was eine Grundvoraussetzung für den Bau von galvanischen Zellen ist.

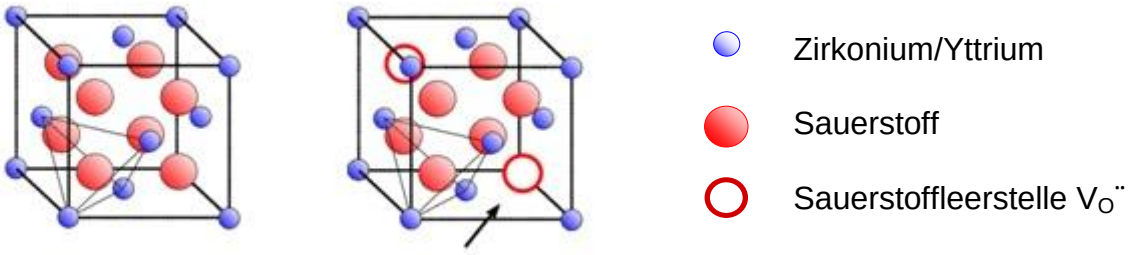

Abbildung 8: Zirconiumdioxid in der kubischen Fluorit-Struktur

In Kapitel 5 werden verschiedene Modelle, welche hinter der $V_O^{\cdot\cdot}$-Leitfähigkeit stehen noch eingehender behandelt werden.

4.2.2 Korngrenzen

Eine Korngrenze ist vom strukturellen Gesichtspunkt aus betrachtet ein kristallographischer Gitterbaufehler [7]. Es treffen zwei Gitter mit unterschiedlicher Orientierung aufeinander.

Für die Leitfähigkeit der Korngrenze von YSZ ergibt sich ein Wert, welcher um mindestens zwei Größenordnungen geringer ist, als der für das Korn selbst [7]. Für dieses Verhalten können zwei Gründe genannt werden:

1. In der Raumladungszone, welche an der Korngrenze entsteht, kommt es zu einer Verarmung an $V_O^{\cdot\cdot}$.
2. Verunreinigungen innerhalb der Korngrenze führen zum teilweisen Blockieren des Ionentransports.

Der Gesamtwiderstand der Korngrenze R_{Kg} lässt sich durch diese beiden Beiträge beschreiben:

$$R_{KG} = R_{KG}^{(1)} + R_{KG}^{(2)} \qquad \text{Gleichung 23}$$

Eingehendere Betrachtung der Beiträge:

- $R_{KG}^{(1)}$: Aus Elektronenenergieverlustspektroskopie Messungen ist bekannt, dass sich an den Korngrenzen vermehrt Yttrium anreichert und somit ein höherer Gehalt besteht als im Korn. Auch ein höherer Gehalt an $V_O^{\cdot\cdot}$ ist im Kern der Korngrenzen vorzufinden. Dieser überwiegt jedoch relativ zum Yttrium-Gehalt [31] und somit kommt es zu einer positiven Nettoladung im Kern der Korngrenzen und der Ausbildung einer Raumladungszone beidseitig von jener, um diese zu kompensieren. Die Kompensation erfolgt über eine Verarmung an

$V_O^{\cdot\cdot}$ in der Raumladungszone, was zu einer Verminderung der Leitfähigkeit führt.

- $R_{KG}^{(2)}$: Verunreinigungen wie SiO_2, Alkali- und Übergansmetalle diffundieren beim Sintern an die Korngrenze, wo sie sich bevorzugt akkumulieren, bzw. untereinander oder mit Kornmaterial zu einer intergranularen hauptsächlich siliziumhältigen Phase reagieren [7].

  Je nach Menge dieser Phase wird ein gewisser Anteil der Korngrenzfläche zwischen zwei Körnern von ihr bedeckt. Da die siliziumhältige Phase über eine sehr schlechte Leitfähigkeit verfügt, geht man davon aus, dass die Ionenleitung nur direkt über die Bereiche erfolgt, wo ein direkter Kontakt von Korn zu Korn vorzufinden ist. Diese Einschränkung an möglichen Wegen für die Ionen, man spricht auch von einer Einschnürung der Stromlinien [32] durch die isolierende Phase, ergibt den Widerstandsanteil ($R_{KG}^{(2)}$).

Will man die Korngrenzleitfähigkeit berechnen, so kann man dies mittels Gleichung 21 bei Kenntnis des Korngrenzwiderstandes, welcher beispielsweise mit Impedanzspektroskopiemessungen (siehe Kapitel 4.3.1) erhalten werden kann, tun.
Für die Dicke l muss in diesem Fall die Gesamtdicke aller Korngrenzen verwendet werden. Hier ist jedoch zu beachten, dass mit Dicke nicht die kristallographische/ „optische ersichtliche“ Breite der Korngrenze gemeint ist, sondern deren Breite aus „elektrischer Sicht“ - der Raumladungszone. Deren Breite δ_{KG} setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\delta_{KG} = 2\lambda^* + b \qquad \text{Gleichung 24}$$

Wobei λ* der Breite einer Raumladungszone und b der kristallographischen Breite der Korngrenze entspricht. Da b relativ zu λ* einen sehr kleinen Wert aufweist kann es in einigen Fällen vernachlässigt werden.
Leider ist δ_{Kg} keine direkt messbare Größe, sondern muss über einen Umweg erlangt werden:
Der höhere Y-Gehalt in der Korngrenze [31, 33, 34] und die Ansammlung an Verunreinigungen [31, 35] sollte zu Materialstrukturen/ Phasen mit einer zur Permittivität des Kornmaterials ε_K unterschiedlichen Korngrenz-Permittivität ε_{KG} führen. Es konnte trotzdem gezeigt werden, dass die Annahme [34, 36]

$$\varepsilon_K \approx \varepsilon_{KG} \qquad \text{Gleichung 25}$$

getroffen werden kann. Mittels einer weiteren Annahme, dass für würfelförmige Körner gleicher Größe und deren Korngrenzen die Kapazität die Form eines idealen Kondensators aufweist,

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{l} \qquad \text{Gleichung 26}$$

erlangt man die Gesamtdicke δ_{Kg} aller Korngrenzen:

$$\delta_{KG} = \frac{C_K}{C_{KG}} \cdot d_K \qquad \text{Gleichung 27}$$

4.3 Impedanzspektroskopie

Für ionische Festkörper ist es wesentlich, dass bei der Widerstandsmessung der Anteil der Elektroden vom Anteil des Materials selbst getrennt werden kann. Dies kann jedoch nur mittels einer 4-Punkt Gleichstrommessung, einer 4 Punkt Wechselstrommessung bei fixer Frequenz und Impedanzspektroskopie erreicht werden [6].
Die Impedanzspektroskopie, welche das erste Mal von Bauerle für Leitfähigkeitsmessungen an ionischen Festkörpern [37] verwendet wurde, besticht jedoch durch einen zusätzlichen Vorteil. Mittels dieser Methode wird es zusätzlich ermöglicht eine Trennung von Korn- und Korngrenzwiderständen zu erreichen.

4.3.1 Funktionsweise der Impedanzspektroskopie

Diese Messmethode beruht auf der Messung der komplexen Größe Z*, der Impedanz, bei verschiedenen Frequenzen ω.

$$Z^* = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \cdot exp(j\varphi) = Z' + i \cdot Z'' \qquad \text{Gleichung 28}$$

Legt man an die Probe ein sinusförmiges Signal an, führt dies zu einem alternierenden Stromfluss, welcher relativ zum angelegten Ausgangssignal um den Phasenwinkel φ verschoben ist. Aus der Messung der absoluten Größe der Impedanz Z und des Phasenwinkels φ lassen sich mittels Gleichung 28 Real- Z' und Imaginärteil Z'' der Impedanz berechnen.
Um den Zusammenhang zwischen Impedanz, Real- und Imaginärteil und materialspezifischen Größen zu verdeutlichen, wird dieser ausgehend von den elektrotechnischen Grundlagen erklärt:

Ein idealer Widerstand R liefert lediglich einen Beitrag zum Realteil der Impedanz.

$$Z_R = Z' = R \qquad \text{Gleichung 29}$$

Fließt Strom über einen idealen Kondensator C, kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung um einen Winkel φ von 90°, was für die Impedanz einen rein imaginären Beitrag ergibt.

$$Z_C = Z'' = \frac{1}{i\omega C} \qquad \text{Gleichung 30}$$

Aus diesen beiden Bauelementen lassen sich Schaltungen aufbauen, welche dem Impedanzspektrum eines Materials entsprechen können.

Für eine Parallelschaltung aus einem Widerstand R und einer idealen Kapazität C wie sie in Abbildung 9a) zu sehen ist, ergibt sich beispielsweise folgender Ausdruck:

$$Z_{RC} = \left(\frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}\right)^{-1} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \qquad \text{Gleichung 31}$$

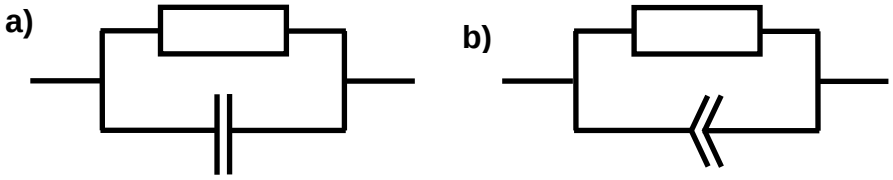

Abbildung 9: a) RC-Glied b) R-CPE-Glied

Wird für eine solche Parallelschaltung mittels Gleichung 31 die Impedanz für ein Frequenzenintervall zwischen 1Hz und 1MHz berechnet und Imaginär- gegen Realteil gegeneinander aufgetragen, führt dies zu einem idealen Halbkreis wie er in Abbildung 10 zu sehen ist. Diese häufig gewählte Darstellungsform (x-Achse – Realteil, y-Achse – Imaginärteil) für ein Impedanzspektrum wird als Nyquist-Plot bezeichnet.

Einem Material lassen sich auch Eigenschaften zuschreiben, welche zu einer Impedanz mit Imaginär- und Realteil führen:

Jedes Material verfügt über konduktive Eigenschaften, welche einen langreichweitigen Ladungstransport ermöglichen, und dielektrische Eigenschaften, welche durch die lokale Verschiebung von Ladungen entstehen.

Der Stromfluss durch ein Material lässt sich aus diesen beiden Anteilen zusammensetzen:

- Strom durch freie Ladungsträger = Faraday Transport (bewegliche Ladungsträger), welcher durch einen Widerstand charakterisiert wird (siehe Gleichung 21).
- Dielektrischer Verschiebestrom (unbewegliche Ladungsträger), welcher durch einen Kondensator charakterisiert wird (siehe Gleichung 26).

Somit lassen sich die Eigenschaften eines Materials als Schaltung von elektrischen Bauteilen (Ersatzschaltbild) modellieren.

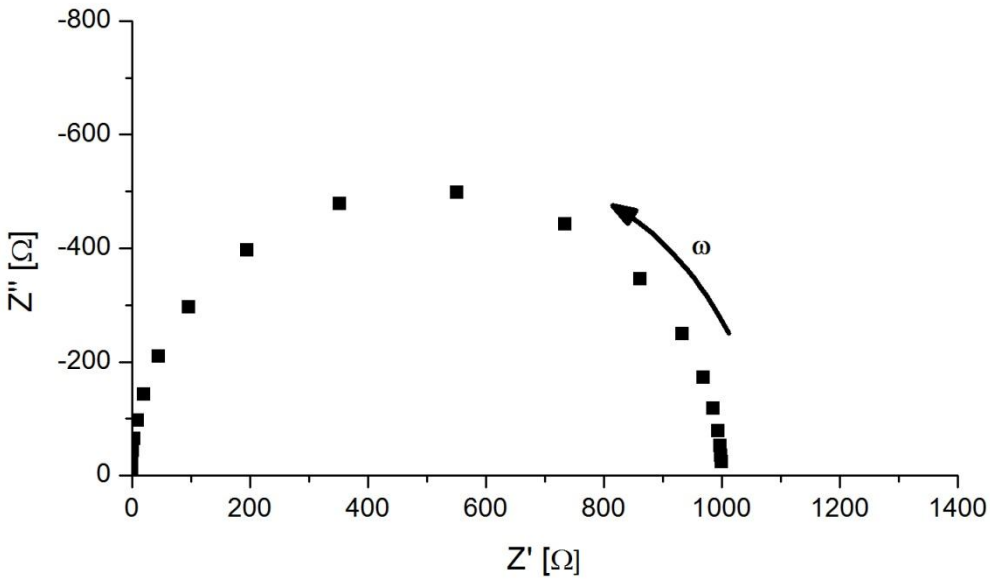

Abbildung 10: Simulation eines Impdeanzspektrums für ein paralleles RC-Glied

Das mikroskopische Phänomen auf dem die Impedanzspektroskopie beruht, ist die Polarisierbarkeit der Materie. Wird an eine Probe eine elektrische Wechselspannung angelegt, so kommt es auf atomarer Ebene zu einer Verschiebungspolarisation. D.h. in Bezug auf den Gleichgewichtszustand werden negative und positive Ladungen innerhalb eines Atoms oder Moleküls relativ zueinander verschoben.

Der Prozess indem das System wieder in den Gleichgewichtszustand übergeht, wird die dielektrische Relaxation genannt. Die Relaxationszeit τ [38] ist durch

$$\tau = R \cdot C \qquad \text{Gleichung 32}$$

gegeben und die Relaxationsfrequenz ω_C auch charakteristische Frequenz genannt durch:

$$\omega_C = \frac{1}{R \cdot C} \qquad \text{Gleichung 33}$$

ω_C ist von den beiden weiter oben beschriebenen Anteilen des fließenden Stroms (R und C) abhängig. Setzt man Gleichung 21 für R und Gleichung 26 für C in Gleichung 33 ein, erhält man für die charakteristische Frequenz

$$\omega_C = \frac{\sigma}{\varepsilon} \qquad \text{Gleichung 34}$$

Sie ist eine materialspezifische Größe und somit geometrieunabhängig.

4.3.2 Impedanzspektren

In Abbildung 11 ist der Nyquist-Plot der Impedanzmessung eines ionischen Festkörpers zu sehen. Hierbei handelt es sich um eine monokristalline Probe. Das Spektrum besteht aus einem Halbkreis im hochfrequenten Teil des Spektrums, welcher der Impedanz des Probenmaterials entspricht, und einem „linearen“ niederfrequenten Anstieg, welcher den Beginn der Elektrodenimpedanz darstellt. In Abbildung 12 ist im mittleren Frequenzbereich zwischen Korn und Elektrodenimpedanz ein zusätzlicher Halbkreis zu sehen, welcher die Korngrenze repräsentiert. Die Ausdehnung der einzelnen Kreise entlang der Real-Achse entspricht den jeweils zugehörigen Widerstandswerten.

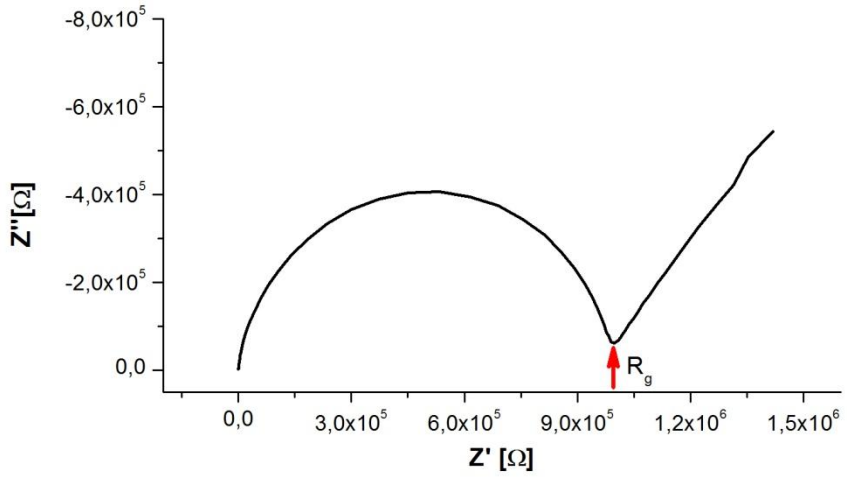

Abbildung 11: Impedanzspektrum einer monokristallinen Probe bestehend aus Kornhalbkreis (links) und dem Elektrodensignal (rechts)

Die in Kapitel 4.3.2 beschriebene charakteristische Frequenz eines Materials ist für das Impedanzspektrum von wesentlicher Bedeutung. Sie ist im Maximum des Halbkreises zu finden. Im Fall von idealen Halbkreisen gilt für das Maximum, dass an jener Stelle der Imaginär und der Realteil gleichen Betrag haben. Für die praktische Anwendung der Impedanzspektroskopie hat dies die Konsequenz, dass für eine erfolgreiche Trennung zweier Materialien oder Phasen der Unterschied zwischen den jeweiligen charakteristischen Frequenzen groß genug sein muss!

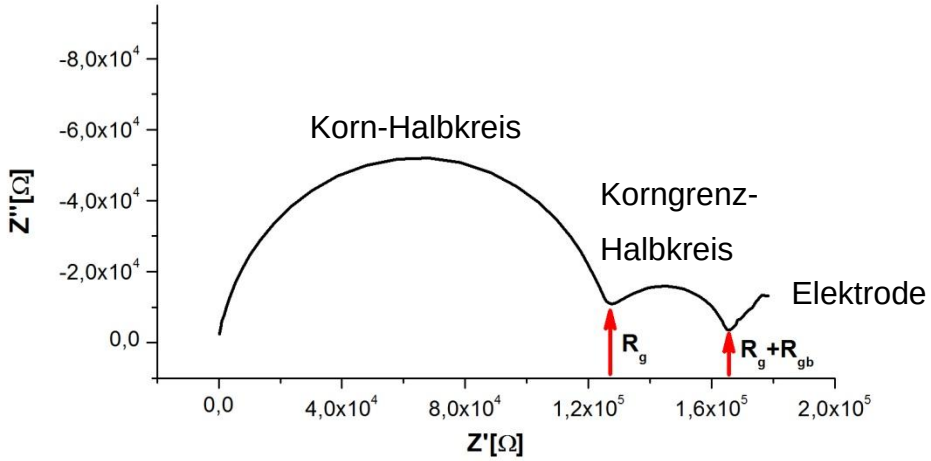

Abbildung 12: Impedanzspektrum einer polykristallinen Probe bestehend aus dem Kornhalbkreis (links), dem Korngrenzhalbkreis (Mitte) und dem Beginn des Elektrodensignal (rechts)

In dieser Arbeit ist diese Bedingung für zwei Fälle wichtig:

- Trennung von Korn und Korngrenze:
  Mit der Annahme aus Kapitel 4.2.2 $\varepsilon_K \approx \varepsilon_{KG}$ ist aus Gleichung 34 zu sehen, dass einzig die Leitfähigkeit der entscheidende Faktor für ein unterschiedliches ω_C von Korn und Korngrenzen ist.
  Da sich wie schon erwähnt die Leitfähigkeiten für Korn und Korngrenze um mindestens 2 Größenordnungen [7] unterscheiden, bedeutet dies für die Praxis eine gute Trennbarkeit beider Phasen.
- Abtrennung der Elektrode:
  Weiters spielt die Wahl des Elektrodenmaterials für die Korngrenz-Elektroden-Trennung eine entscheidende Rolle (siehe Kapitel 6.2.1).

4.3.3 Schaltbilder und Interpretation

Wie bereits in Kapitel 4.3.1 beschrieben, ist es möglich durch Schaltungen von elektrischen Bauteilen Impedanzspektren zu erzeugen, welche denen einer Messung einer Probe entsprechen (vergleiche Abbildung 10 mit Abbildung 11). Durch einen Fit der Messdaten mit der Gleichung für das jeweilige Ersatzschaltbild wird es möglich aus dem Spektrum materialspezifische Größen zu ermitteln.
Hier liegt die eigentliche Schwierigkeit von impedanzspektroskopischen Untersuchungen. Es ist von entscheidender Bedeutung ein physikalisch sinnvolles Ersatzschaltbild für einen erfolgreichen Fit der Messdaten zu wählen. Mit physikalisch sinn-

voll ist hierbei gemeint, dass die einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes grundlegende Phänomene und Prozesse wiedergeben sollten.
Im Falle von Leitfähigkeitsmessungen eines Elektrolytmaterials und der sich daraus ergebenden Halbkreise im Impedanzspektrum, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, ist dies noch ein relativ einfacher Fall verglichen mit Diffusionsprozessen an Elektroden.

Das Spektrum einer monokristallinen Probe lässt sich mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 9a) bzw. der zugehörigen Funktion für die Impedanz (Gleichung 31) anpassen (fitten). Dabei handelt es sich um ein iteratives Verfahren zur Minimierung der Fehlerquadratsumme.
Im Falle eines polykristallinen Materials (Abbildung 12) treten wie schon vorhin erwähnt zwei Halbkreise auf. Das zugehörige Ersatzschaltbild entspricht zweier in Serie geschaltener RC-Glieder (Abbildung 13).

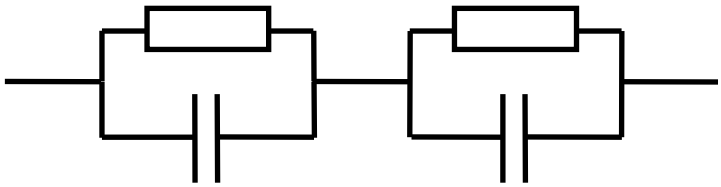

Abbildung 13: Ersatzschaltbild für einen Polykristall;

4.3.4 Reale Systeme und deren Auswirkungen auf die Impedanzspektroskopie

4.3.4.1 Depressed Semicircles

In realen Materialien ist die Annahme einer idealen Kapazität, was einem diskreten Wert einer Relaxationszeit entspricht, nicht immer gerechtfertigt. Mikroskopische Materialeigenschaften können oft nicht durch einen diskreten Wert wiedergegeben werden, sondern unterliegen einer räumlichen Verteilung. Dies führt folglich zu einer Verteilung von Relaxationszeiten [39], welche durch Inhomogenitäten im ionischen Festkörper entsteht.

Beispiele für Inhomogenitäten:

- In einem ionischen Festkörper, welcher sich nicht im elektrochemischen Gleichgewicht befindet, entsteht ein Gradient in der Stöchiometrie, um der Auslenkung aus dem Ausgangszustand entgegenzuwirken. Dies wiederum führt zu einem Gradient in der Leitfähigkeit [22].
- Andere Inhomogenitäten können durch eine unregelmäßige Dotierionenverteilung oder durch die Existenz mehrerer Phasen entstehen [22].

Ein weiterer Grund für eine Verteilung an Relaxationszeiten ist in der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zu finden [40-42].
Diese Abweichung von der Idealität macht sich im Impedanzspektrum sehr oft als „depressed semicircle“ bemerkbar. Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, wird der ideale Halbkreis in Richtung x-Achse „nach unten gedrückt“ (roter Pfeil). Dies hat auch eine Änderung im Schnittwinkel zwischen Halbkreis und x-Achse zur Folge, welcher nun nicht mehr einen konstanten Wert von 90° aufweist, sondern einen Wert zwischen 0 und 90°.

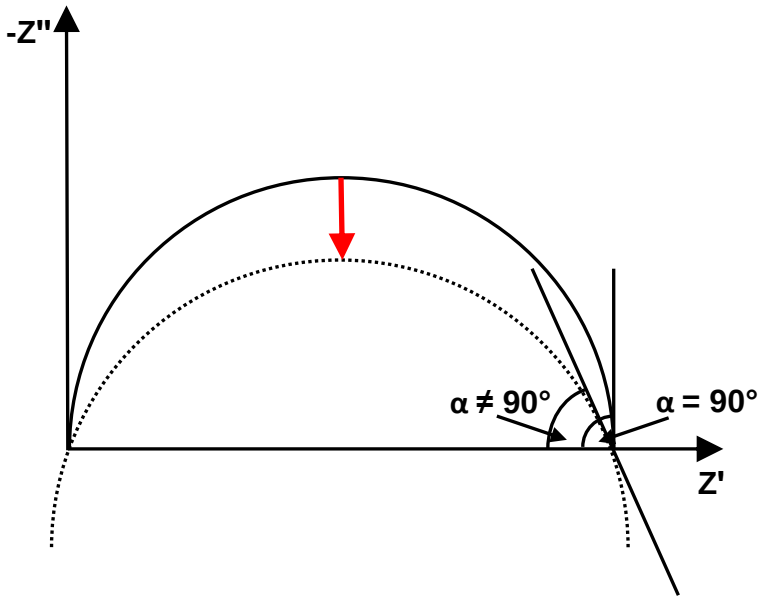

Abbildung 14: Schematische Darstellung eines "depressed semicircle" (gestrichelte Linie)

Um diesem Effekt auch im Ersatzschaltbild begegnen zu können, wurde das Konstant-Phasen-Element (CPE) eingeführt. Es kann in jenen Fällen angewandt werden, bei denen die Relaxationszeiten τ_C bzw. die charakteristischen Frequenzen ω_C einer kontinuierlichen Verteilung unterliegen [43]. Dieses Verhalten ist sowohl für das Kornmaterial, als auch für die Korngrenzen gegeben [44].
Im Gegensatz zum idealen Kondensator verfügt das Konstant-Phasen-Element über einen zusätzlichen Parameter n, welcher die vorhin beschriebene kontinuierliche Verteilung wiedergibt [43].
Für den Spezialfall von n=1 entspricht das CPE schlicht einem idealen Kondensator.

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^n \cdot Q} \qquad \text{Gleichung 35}$$

Für n „nicht viel kleiner“ als 1 und bei Verwendung des CPE in einem einfachen R-CPE-Gliedes (Abbildung 9 b) und Annahme einer kontinuierlichen Verteilung der Kapazitäten, lässt sich die entsprechende Kapazität mittels folgender Relation berechnen [36].

$$C = (R^{1-n} \cdot Q)^{\frac{1}{n}} \qquad \text{Gleichung 36}$$

4.3.4.2 Inductive Loops

Bei Messungen zwischen zwei Mikroelektroden, wie sie in Abbildung 6 gezeigt werden, kann es zu einer kapazitiven Kopplung der Probe auf Masse kommen. Über diese Kopplung kann ein Verschiebestrom von der Probe zur Apparatur abfließen. Im

Impedanz-Spektrum macht sich dies durch das Auftreten von Messpunkten im positiven Bereich des Imaginärteils der Impedanz bemerkbar. Dieser Teil des Spektrum wird auch als „inductive loop“ [45] bezeichnet (siehe Abbildung 15).

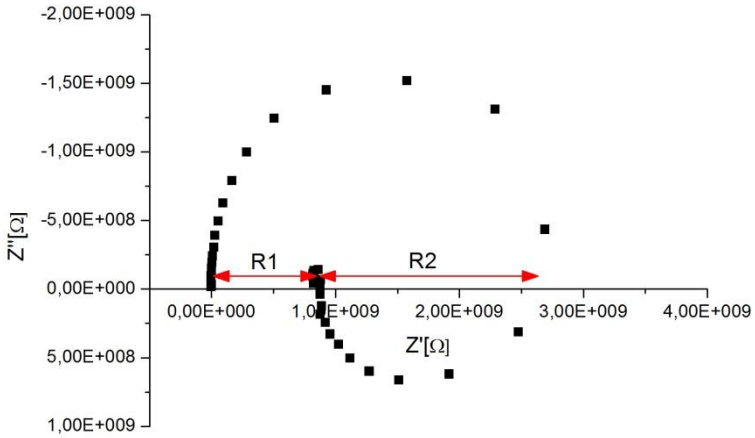

Abbildung 15: "Inductive Loop"

5 Assoziate und Cluster

5.1 Notwendigkeit von Assoziaten und Clustern

Betrachtet man die Leitfähigkeit dotierter ZrO_2-Keramiken stellt man folgendes Verhalten fest:

a) Mit steigender Konzentration an Dotierionen im Gitter, steigt auch die Konzentration an Sauerstoffleerstellen und somit die ionische Leitfähigkeit des Materials. Dieser Trend hält jedoch nur bis zu einer gewissen Konzentration an. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 erwähnt, liegt beispielsweise das Leitfähigkeitsmaximum für YSZ bei 8 – 9 mol% Y_2O_3. Wird dieses Maximum überschritten führt eine weitere Erhöhung der Dotierung zwar zu einem weiteren Anstieg der Leerstellenkonzentration, allerdings sinkt die Leitfähigkeit wieder ab. Dieses Verhalten ist nicht nur auf YSZ beschränkt, sondern zeigt sich auch bei anderen di- und trivalenten Dotierionen (siehe Abbildung 7).

b) Verschiedene Dotierionen (Sc, Yb, Er ,Y, Dy, Gd …) mit unterschiedlichem Ionenradius führen bei gleicher Dotierkonzentration und Temperatur zu unterschiedlichen Leitfähigkeiten [6, 15] und Aktivierungsenergien.

c) Im Arrheniusdiagramm der Leitfähigkeit, wie es in Abbildung 16 zu sehen ist, ist eine Abflachung der Kurve bei höheren Temperaturen erkennbar. Es konnte schon relativ früh gezeigt werden, dass diese Krümmung kein Messartefakt darstellte und bei Messung von polykristallinen Proben nicht auf Effekte der Korngrenze zurückzuführen war [16]. Für trivalente Dotierionen (M_2O_3) ergibt sich für Proben mit 2-3 mol% M_2O_3 im Arrhenius-Diagramm praktisch eine Gerade [6, 30]. Das Ausmaß der Krümmung nimmt jedoch mit steigender Dotierkonzentration zu. Messungen von YSZ mit einem Y_2O_3 Gehalt von 17,5 mol% zeigten, dass für sehr hohe Konzentrationen die Krümmung wieder annähernd verschwindet [30].

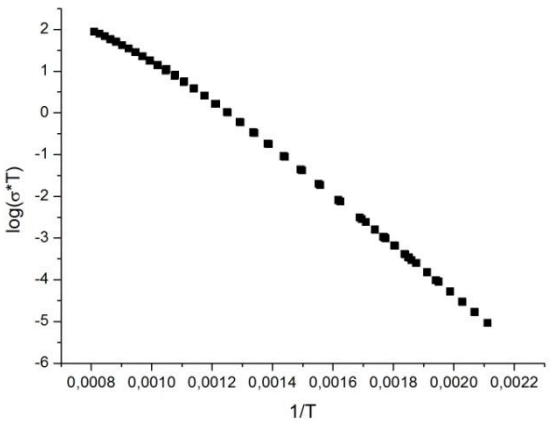

Abbildung 16: Krümmung im Arrhenius-Diagramm

5.2 Das Modell der Dotierion-Sauerstoffleerstellen-Assoziation

Aus dem Versuch die eben beschriebenen Phänomene zu erklären, entwickelte sich das Konzept der Assoziate [8], welches vor allem die mit steigender Temperatur abfallende Steigung im Arrheniusdiagramm erklären sollte. Unter diesen Assoziaten wird die Coulomb-Wechselwirkung zwischen relativ zum Gitter negativ geladener Dotierionen und positiv geladener Sauerstoffleerstellen verstanden. Im Fall von YSZ wird von folgenden zwei Assoziaten ausgegangen:

$$Y'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} \rightarrow (Y'_{Zr}V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet} \quad (1)$$

und

$$2Y'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} \rightarrow (Y'_{Zr}V_O^{\bullet\bullet}Y'_{Zr})^{x} \quad (2)$$

Aufgrund der zufälligen Anordnung von Y'_{Zr} im ZrO_2-Gitter wird gerade bei niedrigeren Konzentrationen von einer höheren Wahrscheinlichkeit für Assoziat (1) ausgegangen [46, 47].

Durch diese Wechselwirkung werden Sauerstoffleerstellen in den Assoziaten gebunden und tragen erst wieder zur Ionenleitung durch das Material bei, wenn diese Bindung aufgebrochen wird. Der Energiebetrag, welcher für die Dissoziation von Kation und Sauerstoffleerstelle notwendig ist, wird in der Literatur oft als Assoziatbildungsenthalpie ΔH_a bezeichnet.

5.2.1 Migrations- und Assoziationsenthalpien aus Experimenten

Bei niedrigen Temperaturen T<550°C sind laut Theorie die meisten Sauerstoffleerstellen in Assoziaten gebunden [48]. Neben der Migrationsenthalpie ΔH_m, welche für ein Sauerstoff-Anion notwendig ist zwischen zwei Leerstellen zu springen, muss in diesem Temperaturbereich zusätzlich ΔH_a aufgebracht werden.

Bei höheren Temperaturen steigt die Konzentration an freien Sauerstoffleerstellen durch eine vermehrte Dissoziation von Assoziaten. Somit sinkt der Anteil an Sauerstoffleerstellen, welche ΔH_a zusätzlichen zu ΔH_m aufwenden müssen. Im Arrhenius-Diagramm (Abbildung 16b) ist dies als jener Bereich zu indentifizieren, wo sich die Kurve zu krümmen beginnt. In der Literatur sind für den Beginn der Kurve verschiedene Temperaturen angegeben. Es sind Werte von 560°C [30], 600°C [16] und

650°C [7] zu finden. Für höhere Temperaturbereiche T>800°C wird angenommen, dass nun alle Sauerstoffleerstellen ungebunden und somit frei beweglich sind. Die Aktivierungsenergie der Ionenleitung E_a ergibt sich dadurch nur aus ΔH_m.

Die im Zuge dieser Literaturrecherche gefunden Methoden ΔH_a für eine Assoziation aus Messwerten zu berechnen sind:

i. Die Differenz der Steigung zwischen einer Fit-Geraden im niederen und einer im höheren Temperaturbereich zu bilden [11, 15-18].

ii. „local fit"-Methode [49]: Hier wird das Arrhenius-Diagramm in viele kleine Temperaturintervalle i unterteilt. Für jedes Intervall wird der präexponentiellen Faktor A_i und die Aktivierungsenergie $E_{a,i}$ der Leitfähigkeit ermittelt. Mit Hilfe einer empirischen Fitfunktion, welche den Temperaturverlauf von $E_{a,i}$ wiedergibt, ist es möglich ΔH_m und ΔH_a zu erhalten.

iii. Messung der AC-Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Frequenz [29, 50, 51]: Die AC-Leitfähigkeit σ_{AC} setzt sich aus einem frequenzabhängigen Anteil und der frequenzunabhängigen DC-Leitfähigkeit zusammen und kann nach Almond und West [52-54] in folgender Form angegeben werden: $\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n = K\omega_p\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^n\right]$, wobei A, K und n frequenzunabhängigen Konstanten entsprechen und ω_p der charakteristischen Frequenz. Es ergeben sich jetzt mehrere Möglichkeiten die beiden erwünschten Enthalpien zu errechnen. ΔH_a kann über die Konstante n [50] berechnet werden und ΔH_m über die Sprungrate f_h [29] der Sauerstoffionen, für welche einen direkter Zusammenhang zu ω_p angenommen wird.

iv. Berechnung der Konzentration ungebundener Sauerstoffleerstellen aus dem Massenwirkungsgesetz des Assoziats [46]. Dieses ist das zweite Modell, welches in dieser Arbeit (Kapitel 7.1.4.2) zur Auswertung der beiden Enthalpien benützt wird.

Eine Übersicht der in der Literatur gefunden Werte für ΔH_m und ΔH_a für die unterschiedlichen Methoden i. bis iv. ist in Tabelle 2 gegeben [11].

Tabelle 2: Ermittelte Literaturwerte für ΔH_m und ΔH_a aus Messungen; k.A. … keine Angabe

Quelle	mol% Y_2O_3	ΔH_m [eV]	ΔH_a [eV]	Methode
[16]	9-10	0,83	0,21 – 0,26	i.
[17]	8	0,79	0,33	i.
[15]	8	0,73	0,35	i.
[11]	7,8-8,9	0,85 – 1,00	0,15 – 0,25	i.
[18]	9,4	0,84	0,32	i.
[49]	12	0,73	0,57	ii.
[50]	9,6 – 25,5	k.A.	0,29±0,05	iii.
[29]	6,6-12	0,92 – 1,06	0,13 – 0,19	iii.
[51]	9,5	0,66	0,5	iii.
[46]	9,5	0,84	0,26	iv.

5.2.2 Ergebnisse aus Simulationen

Statische Gitter-Simulationen bieten die Möglichkeit die Größe der Wechselwirkung zwischen Dotierion und Sauerstoffleerstelle ΔH_a zu errechnen und weitere Informationen über die Struktur der Defekte zu erlangen. Werden Dotierionen in das ZrO_2-Gitter eingebracht, verursachen diese aufgrund ihrer in Bezug zum ZrO_2 unterschiedlichen Ionenradien Verspannungen im Gitter [55, 56]. In den Simulationen wird dies in Form von Paarpotentialen berücksichtigt. Sie beschreiben den Potentialverlauf zwischen den unterschiedlichen Kationen und Anionen aus denen das Gitter aufgebaut wird. Die entstanden Spannungen werden durch Relaxation abgebaut. D.h. es kommt zu einer Verzerrung des Gitters und somit zu einer Änderung der interatomaren Abstände zwischen einzelnen Spezies. Die Positionsänderung zwischen Ionen kann einerseits die Anziehung zwischen zwei unterschiedlichen Defekten erhöhen oder auch abschwächen [56].

Mit Hilfe der Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Größe von ΔH_a stark vom Verhältnis Radius Dotierion r_M zu Radius Zr-Ion r_{Zr} abhängig ist [8, 55, 56] und dass sich für $r_M \sim r_{Zr}$ ein Minimum für ΔH_a einstellt [55, 56]. In Tabelle 3 sind Werte für die beiden Assoziate (1) und (2) aus der Literatur aufgelistet.

Im Gegensatz dazu wird in der Literatur zum Teil angenommen, dass ΔH_m rein von der Gitterstruktur (kubisch, tetragonal, monoklin), aber nur schwach vom Typ des

Kations abhängig ist [55]. In der Literatur sind für kubisch orientiertes ZrO_2 0,65eV [47] und 0,68eV [55] als Werte für ΔH_m zu finden.

Tabelle 3: Bindungsenergien der Assoziate (1) und (2) aus der Literatur.

Quelle	ΔH_a $(Y'_{Zr}V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ [eV]	ΔH_a $(Y'_{Zr}V_O^{\bullet\bullet}Y'_{Zr})^{x}$ [eV]
[8]	-0,28	-0,63
[47]	-0,40	k.A.
[25]	-0,26	k.A.
[56]	~-0,30	~-0,60

Vergleicht man die Werte von ΔH_m aus Simulationen mit jenen aus Messungen, stellt man für die gemessenen Werte bis auf drei Ausnahmen (Referenzen [15, 49, 51]) einen leicht niedrigeren Wert fest.

Da Assoziat (1) für die Dotierkonzentration der in Tabelle 3 gemessenen Werte von ΔH_a viel wahrscheinlicher als Assoziat (2) ist, ist es auch sinnvoll, lediglich den Wert von (1) aus den Simulationen für den Vergleich heranzuziehen. Es zeigt sich bis auf die Referenzen [49, 51] und manchen Werten aus Referenz [17] ein sehr gute Übereinstimmung.

Die Lage des Dotierions relativ zur Sauerstoffleerstelle zu kennen, ist nicht nur von entscheidender Bedeutung um die Struktur von ZrO_2 und deren Auswirkung auf die Ionenleitfähigkeit zu verstehen, sondern auch um für Simulationen bestmögliche Ergebnisse erzielen zu können.

Es konnte gezeigt werden, dass für Dotierionen mit kleinerem Radius als der des Zr-Ions ($r_M < r_{Zr}$) sich die Sauerstoffleerstelle an der „nearest neighbour“ (NN) -Position (Abbildung 17) des Dotierions befindet, für ($r_M > r_{Zr}$) nimmt die Sauerstoffleerstelle die „next nearest neighbour“ (NNN)- Position ein [25, 56]. Für YSZ bedeutet dies, dass sich die Sauerstoffleerstelle an der NNN – Position des Yttrium-Kations befindet [25, 56, 57].

5.2.3 Bewertung des Modells

Mit dem Konzept des Dotierion-Sauerstoffleerstellen-Assoziats lässt sich der Abfall der Steigung von niedrigere zu hohen Temperaturen im Arrhenius-Diagramm beschreiben, als auch die für verschiedene Dotierionen unterschiedlich große Leitfähigkeit. Letzteres kann mit einer spezifisch starken Assoziation, bedingt durch die je nach Dotierion-Größe verschiedene Verzerrung des Gitters, argumentiert werden [4].

Der starke Abfall der Leitfähigkeit bei Yttrium-Konzentrationen über 9 mol% lässt sich durch ein Assoziat der Form $(Y'_{Zr}V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ alleine nicht erklären [13, 14]. Erst durch zusätzliche Annahmen wie Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffleerstellen [13] oder größerer Defektkomplexe [58, 59] wird eine qualitativ bessere Beschreibung möglich.

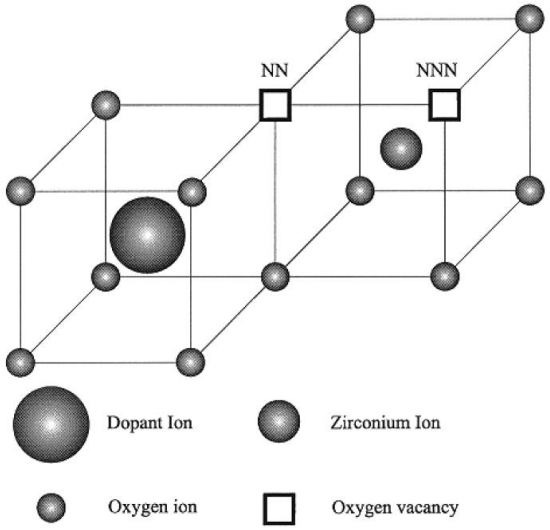

Abbildung 17: Nearest Neighbour (NN) und Next Nearest Neighbour (NNN) Position in der Fluorit-Struktur [25]

5.3 Barriere-Modell

Mit Molekulardynamik (MD) Simulationen ist es im Gegensatz zu statischen Gittersimulationen möglich, die zeitliche Entwicklung eines Systems, bzw. von dessen Komponenten, zu erfassen. Aus diesen Simulationen kann beispielsweise die Bewegung der Sauerstoffanionen im Gitter nachvollzogen werden.

Die Fluorit-Struktur von kubischem YSZ ist in Abbildung 18 zu sehen. Die Kationen (kleine Kreise) spannen ein kubisch flächenzentriertes Gitter auf. Betrachtet man die sechs Kationen, welche sich in der Mitte der Außenfläche des Würfels befinden, sieht man, dass diese einen Oktaeder in der Mitte der Fluorit Struktur aufspannen. Der Oktaeder selbst teilt seine acht Außenflächen mit Tetraedern, welche jeweils ein Sauerstoff-Anion oder eine Sauerstoffleerstelle beinhalten.

Durch MD-Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Verzerrung, welche durch die Substitution eines Zr^{4+}-Ions durch ein Y^{3+}-Ion entsteht, einen großen Einfluss auf das Sprungverhalten eines Sauerstoffions zwischen zwei Tetraedern hat.

Genauer gesagt hängt die Richtung des Sprunges einer Sauerstoffleerstelle stark vom Typ des Kations (Zr^{4+} oder Y^{3+}) ab, welche die Eckpunkte ihres umgebenden

Tetraeders besetzen [9, 10, 57, 60]. Die Besetzung einer Tetraederecke durch ein Y^{3+}-Ion führt zur Auslenkung der Sauerstoffleerstelle weg von dieser in Richtung der anderen Zr^{4+}-Ionen des Tetraeders [10]. Betrachtet man die möglichen Sprungrichtungen einer Sauerstoffleerstelle im Gitter in Abbildung 18 findet man drei Möglichkeiten: [1 0 0], [1 1 0] und [1 1 1]. Ein Sprung in Raumrichtungen [1 0 0] (99,7% aller möglichen Fälle [9]) führt genau über die Kante des Tetraeders. Diese Kante wird durch die zwei Kationen an ihrem Ende charakterisiert.

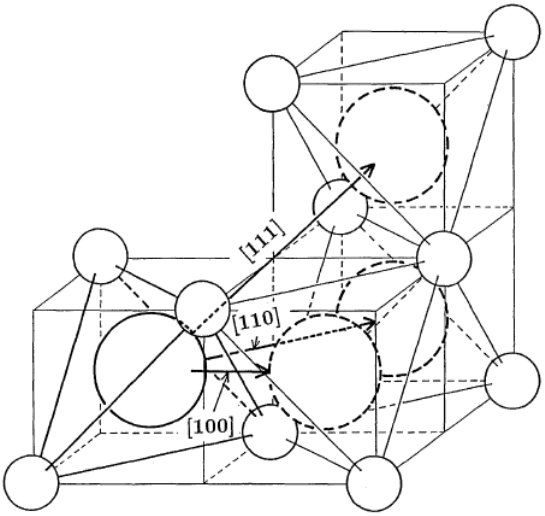

Abbildung 18: Schematische Darstellung der Fluorit Struktur, welche sich aus einem Oktaeder und acht umgebenden Tetraedern, welche jeweils ein Sauerstoffanion oder eine Sauerstoffleerstelle einschließen, aufbaut [9].

Die vorhin beschriebene Auslenkung der Sauerstoffleerstellen weg vom Yttrium hin zum Zirkonium führt dazu, dass Sprünge mit sehr viel höherer Wahrscheinlichkeit über Zr-Zr Kanten erfolgen als über Zr-Y und Y-Y [9, 10, 60]. Die Kanten, welche eine Sauerstoffleerstelle überwinden muss, um in einen anderen Tetraeder zu gelangen, weisen auch unterschiedliche Energiebarrierehöhen auf. Aus Monte Carlo Simulationen konnten die Werte für Zr-Zr, Zr-Y und Y-Y mit 0,58, 1,29 und 1,86eV ermittelt werden [60]. Bei geringer Dotierung ist die Anzahl an Zr-Y und vor allem an Y-Y Kanten gering. Deren höhere Energiebarrieren können noch umgangen werden. Doch mit steigender Yttrium-Konzentration nimmt deren Anzahl sukzessive zu, was dazu führt, dass auch höhere Zr-Y Barrieren übersprungen werden, bzw. immer mehr noch stärker blockierende Y-Y Kanten den Weg einschränken [9]. Dies erklärt die mit steigender Dotierung steigende Aktivierungsenergie, bzw. sinkende Leitfähigkeit. Die qualitativ gute Beschreibung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dotierionen-

Konzentration durch ein Barriere-Modell konnte auch mittels einer Simulation gezeigt werden [14].
Die Untersuchung der Aufenthaltszeit einer Sauerstoffleerstelle innerhalb eines Tetraeders zeigte, dass diese mit steigender Anzahl an Y^{3+} an dessen Eckpunkten, diese entsprechen den NN-Positionen der Sauerstoffleerstelle, sinkt. Bei Erhöhung der Anzahl von Y^{3+} in NNN-Positionen steigt sie jedoch, was als „trapping“ gedeutet werden kann [57] und Ähnlichkeit mit dem Assoziat-Modell aufweist. Dieses „Trapping“ der Sauerstoffleerstelle durch ein Yttrium-Atom an dessen NNN-Position könnte auch als Assoziat der Form $(Y'_{Zr}V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ interpretiert werden.

5.4 Weiterführung und Vereinigung der Konzepte

Wie am Ende des vorigen Kapitels 5.3 schon angedeutet, scheint die Ionenleitung in Materialien mit einer Fluorit-Struktur nicht mit einem einfachen Modell (z.B. nur durch das Barriere-Modell) beschreibbar zu sein, sondern es müssen gleichzeitig mehrere Phänomene berücksichtigt werden. Neben den unterschiedlichen Barrierehöhen bedingt durch die unterschiedlichen besetzten Kanteneckpunkte (Zr-Zr, Zr-Y und Y-Y) existiert gleichzeitig eine Art „trapping“ der Sauerstoffleerstelle durch ein Yttrium-Ion an der NNN Position. Dass ein Modell mit diesen beiden Annahmen die Lage des Leitfähigkeitsmaximums bei ~ 8-9mol% Y_2O_3, die mit steigender Dotierkonzentration steigende Aktivierungsenergie und die geringe Steigung im Arrhenius-Diagramm bei höheren Temperaturen reproduzieren kann, konnte durch eine Simulation gezeigt werden [61].

Andere Ansätze berücksichtigen neben Assoziaten auch eine lokale, paarweise auftretende Interaktion von zwei Sauerstoffleerstellen [62]. Dass diese Wechselwirkung eine mögliche Erklärung für das Verhalten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dotierung ist, wurde schon früh vermutet [13]. Dieses Konzept erklärt die unterschiedlich hohe Leitfähigkeit für verschieden große Dotierionen mit Hilfe der Assoziate. Die je nach Dotierion spezifisch starke Verzerrung des Gitters wirkt sich in Form eines charakteristischen Energiebetrags für die Assoziation aus. Die bei sehr hoher Konzentration sinkende Leitfähigkeit wird mit der zunehmenden Ausbildung von Sauerstoffleerstellen-Paaren erklärt. Die Abstoßung zwischen beiden „Partnern“, schränkt deren Bewegungsfreiheit ein und reduziert mit steigender Anzahl an Paaren auch die Anzahl an möglichen Sprüngen [63]. Die Existenz einer abstoßenden

Wechselwirkung zwischen zwei Sauerstoffleerstellen und einer Orientierung dieses Paares in [1 1 1] Richtung konnte sowohl durch Röntgen- und Neutronenbeugungs-Experimente, als auch durch Simulationen bestätigt werden [62-65].

Neuste kinetischen Monte Carlo Simulationen für dotiertes CeO_2 [66], welches aufgrund seiner Fluoritstruktur mit ZrO_2 vergleichbar ist, berücksichtigen alle drei bis jetzt beschriebenen Wechselwirkungen:

- Jener zwischen Dotierion und Sauerstoffleerstelle (Assoziat-Modell).
- Jene, die zwischen den beiden Kationen besteht, welche eine Tetraederkante definieren, und eine konfigurationsabhängige Potentialbarriere bilden (Barriere-Modell).
- Jene abstoßende, welche sich zwischen zwei Sauerstoffleerstellen bildet und so die Anzahl der Sprungmöglichkeiten einer Leerstelle reduziert.

6 Experimentelles

6.1 Proben & Probenpräparation

6.1.1 Monokristalline Proben

Die Proben aus monokristallinem, kubischem YSZ lagen schon alle in geschnittener und geschliffener Form vor. Eine Probenübersicht ist in Tabelle 5 zu finden. Für die Proben der einzelnen Hersteller wurden verschiedene Dotierungen von Yttrium erwartet (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Yttrium Dotierung laut Herstellerangaben in mol% Y_2O_3

Hersteller	Tosoh[1]	Probe JF[2]	Crystec[3]	Ma Teck[4]	Chris Baker[5]
Dotierung	8,0	9,0	9,5	13	13

Die Probenoberfläche ist (1 0 0) orientiert mit Ausnahme der Probe D1, welche eine (1 1 1) Orientierung besitzt.

Die Proben unterschieden sich in Bezug auf ihre Oberflächenbeschaffenheit. Bei den Proben A1, B1, D1 und F1 war nur eine der beiden Probenquerschnittsflächen poliert, bei den Proben C1, E1 und A6 hingegen beide.

Die Abmessungen sind für die spätere Berechnung der ionischen Leitfähigkeiten wesentlich (siehe Tabelle 5).

Eine Möglichkeit zur Beeinflussung der Kationenverteilung im Gitter eines Kristall und somit der ionischen Leitfähigkeit sowie deren Aktivierungsenergie besteht in der Durchführung von Wärmebehandlungen.

Für die Wärmebehandlungen wurden neue Kristalle verwendet und nicht etwa Proben, welche schon unbehandelt bei höheren Temperaturen vermessen wurden. Um jedoch den Effekt der Wärmebehandlung quantifizieren zu können und einen Vergleichsmaßstab zu besitzen, wurden Proben verwendet, die äquivalent zu unbehandelten waren. Das heißt, es wurde darauf geachtet dass beide Proben derselben Herstellungscharge entstammten. Um zu sehen, ob die Wärmebehandlung einen

[1] Tosoh Corporation, Tokio, Japan
[2] Max Plank Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Deutschland
[3] CrysTec GmbH Kristalltechnologie, Berlin, Deutschland
[4] Ma TecK GmbH, Jülich, Deutschland
[5] University Wafer, Boston, USA

unterschiedlichen Effekt bei verschiedenen Yttrium-Konzentrationen hat, wurde Proben mit drei verschiedenen Dotierungen gewählt. Eine Übersicht über alle Proben und ihre jeweiligen Äquivalente aus Tabelle 5 ist in Tabelle 6 zu finden.

Tabelle 5: Probenübersicht monokristalline Proben

Proben-bezeichnung	Orientierung	Hersteller	Probenoberfläche	Abmessung [mm]
A1	(1 0 0)	Crystec	einseitig poliert	10x10x0,05
B1	(1 0 0)	Crystec	einseitig poliert	5x5x0,05
C1	(1 0 0)	Crystec	beidseitig poliert	5x5x0,05
D1	(1 1 1)	Crystec	einseitig poliert	10x10x0,05
E1	(1 0 0)	Ma Teck	beidseitig poliert	5x5x0,05
F1	(1 0 0)	Chris Baker	einseitig poliert	10x10x0,05
A6	(1 0 0)	Probe JF	beidseitig poliert	92,26[6]x0,06

Tabelle 6: Probenübersicht Wärmebehandlung von monokristallinen Proben

Proben-bezeichnung	äquivalent zu Probe
C2	C1
E2	E1
F2	F1
F3	F1

Es wurden zwei verschiedene Wärmebehandlungen durchgeführt. Beide hatten dieselbe Aufheizrate von 10°C pro Minute, dieselbe Haltetemperatur von 1550°C und dieselbe Haltezeit von 90 Minuten. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Abkühlrate:

- „Schnelles“ Abkühlen: Bei dieser Wärmebehandlung wurde der Ofen nach Ende der Haltezeit ausgeschalten und kühlte selbstständig mit einer Rate von 10°C/min ab.
- „Langsames“ Abkühlen: Um einen möglichst großen Unterschied zum „schnellen“ Abkühlen zu erzielen, wurde hierbei die minimale Abkühlrate des Ofens gewählt, welche bei 0,1°C pro Minute liegt. Ab einer Temperatur von 950°C wurde der Ofen abgeschalten, um mit größerer Geschwindigkeit fertig abzukühlen.

[6] Aufgrund der nicht rechtwinkeligen Probenfläche, sind hier nicht die zwei Seitenlängen, sondern ist nur die berechnete Gesamtfläche in mm² angegeben.

Die Proben C2, E2 und F2 wurden alle nur einfach wärmebehandelt, wobei hier ein „schnelles“ Abkühlen gewählt wurde. Die Probe F3 wurde insgesamt dreimal unterschiedlich wärmebehandelt, wobei nach jeder Wärmebehandlung eine Messung vorgenommen wurde. F3 wurde das erste Mal „langsam“, das zweite Mal „schnell“ und das dritte Mal wieder „langsam“ abgekühlt. Gemäß dieser Reihenfolge wird auch eine Nomenklatur verwendet, um die einzelnen Messungen zu unterscheiden. Eine erfolgte Wärmebehandlung mit „langsamem“ Abkühlen wird mit l hinter der Probenbezeichnung vermerkt, „schnelles“ Abkühlen mit einem s. Demnach ergeben sich für die drei Messungen der Reihe nach folgende Bezeichnungen: F3-l, F3-ls und F3-lsl.

6.1.2 Bikristalline Proben

Die Idee, welche hinter der Herstellung dieser bikristallinen Proben stand, war es, mittels einer Impedanzmessung den Widerstand einer einzelnen Korngrenze zu ermitteln.
Es wurden jeweils zwei einkristalline YSZ-Plättchen der Firma Crystec aneinander gepresst und bei 1700°C für 24 Stunden unter normalen atmosphärischen Bedingungen gesintert. Die Bikristalle wurden während des Sintervorgangs zusätzlich von oben beschwert, um einen möglichst guten Kontakt zwischen beiden Plättchen zu gewährleisten (siehe Abbildung 19).

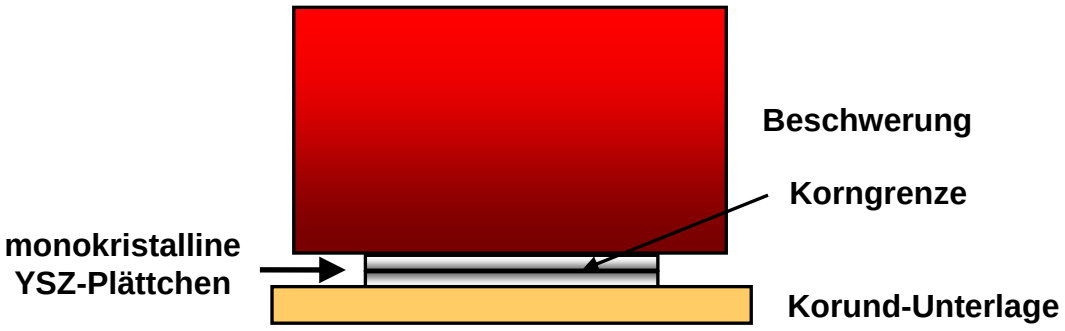

Abbildung 19: Schema der Herstellung der bikristallinen Proben

Insgesamt wurden zwei bikristalline Proben hergestellt (siehe Tabelle 7). Bei Probe B6 wurden zwei Einkristalle mit (1 0 0) Orientierung verwendet. Im Unterschied dazu besteht Probe C6 aus zwei Einkristallen mit unterschiedlicher Orientierung, nämlich einer (1 0 0) Orientierung für den ersten und einer (1 1 1) Orientierung für den zweiten Einkristall.

Nach dem Sintern zeigte sich bei Probe C6 eine optische Aufteilung der Fläche in einen durchsichtigen Bereich in der Mitte der Probe mit einer annähernd quadratischen Fläche von ca. 8,1mm Seitenlänge und einen milchigen/trüben Bereich der eine Art Umrahmung darstellt. Dies ist in Abbildung 20 zu sehen.
In Tabelle 7 sind aus diesem Grund die Abmessungen des durchsichtigen Bereichs in den Klammern mit aufgeführt, da durch die rein optische Begutachtung sich keine Aussage über die Qualität der Verbindung der beiden Einkristalle für den trüben Bereich machen lässt. Deshalb sollten bei der Auswertung beide Varianten in Betracht gezogen werden.

Tabelle 7: Übersicht bikristalline Proben

Proben-bezeichnung	Orientierung	Bemerkung	Abmessung [mm]
B6	(1 0 0) auf (1 0 0)	---	10x10x1
C6	(1 0 0) auf (1 1 1)	Probenfläche?	10(8,2)x10(8,1)x1

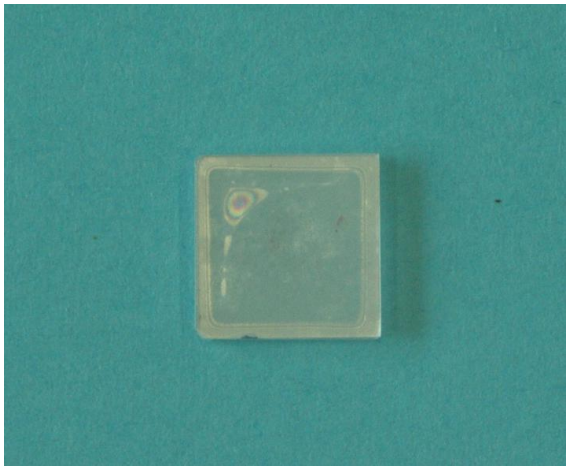

Abbildung 20: Probe C6

6.1.3 Polykristalline Proben

Für die Herstellung der polykristallinen Proben wurde das YSZ-Pulver TZ-8Y der Firma TOSOH mit einer mittleren Korngröße von 22nm verwendet. Das Pulver wurde in kleine Pressmatrizen aus Silikon gefüllt und anschließend mit einer hydraulischen Laborhandpresse isostatisch zu Grünlingen gepresst.
Insgesamt wurden vom selben Ausgangsmaterial drei verschiedene Chargen gefertigt:

- Charge 1 wurde bei 1550°C für 90 Minuten gesintert
- Charge 2 wurde bei 1550°C für 60 Minuten gesintert

- Charge 3 wurde bei 1450°C für 75 Minuten gesintert

Fertig gesintert wurden die leicht konischen Probenstücke mittels einer Diamanttrennscheibe in ca. 1 mm dünne runde Scheiben getrennt. Die Proben, auf welche später Mikroelektroden aufgebracht werden sollten, wurden noch geschliffen und mit Diamantsuspensionen mit Körnungen von 9, 3 und 1µm poliert.
Ausgehend von diesen ersten Sinterungen wurden die Proben noch teilweise einer Wärmebehandlung unterzogen, um unterschiedliche Korngrößen zu erlangen.
Eine Übersicht über die unterschiedlichen Proben und deren spezifischen Wärmebehandlungen ist in Tabelle 8 zu sehen.

Tabelle 8: Übersicht polykristalline Proben

Proben-bezeichnung	Sinterungen	Mess-methode	Durchmesser [mm]	Dicke [mm]
II_F1	1450°C 75min	Makro	10	1,65
F4	1550°C 90min	Makro	10,2	1,125
II_A1	1550°C 60min + 1575°C 9h	Makro	10,2	1,214
E4	1550°C 90min + 1700°C 12h	Makro	10,3	1,09
D4	1550°C 90min + 1700°C 143h	Makro	10,1	1,26
II_C1	1550°C 60 min + 1700°C 144h	Mikro	---	---
II_C2	1550°C 60 min + 1700°C 144h	Mikro	---	---

6.2 Elektroden & Elektrodenpräparation

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Formen von Elektroden verwendet:

- Symmetrische Elektroden in paralleler Anordnung:
  Aufgrund ihrer Ausdehnung über die gesamte Probenquerschnittsfläche (siehe Abbildung 5), werden Messungen an Proben mit dieser Elektrodengeometrie aufgrund ihrer Größe im weiteren Verlauf der Arbeit als Makromessungen oder makroskopische Messungen bezeichnet.
- Planare, kreisrunde Mikroelektroden:
  Auf der polierten Oberfläche der Proben wurde mittels gepulster Laserdeposition (PLD) und photolithographischen Methoden kreisrunde Mikroelektroden aufgebraucht. Wegen ihres sehr kleinen Durchmessers von 20µm sind sie mit freiem Auge nicht sichtbar und müssen unter dem Mikroskop kontaktiert wer-

den. Deshalb werden die Messungen an diesen Elektroden im weiteren Verlauf als Mikromessungen oder mikroskopische Messungen bezeichnet.

6.2.1 Elektroden für makroskopische Messungen

Bei makroskopischen Messungen wird die Probe beidseitig zwischen zwei parallelen Platinblechen eingespannt, deshalb müssen die gesamten Probenstirnflächen mit einer Elektrode versehen sein.
Auf die Probenoberfläche wurde eine Platinpaste mit einem Pinsel aufgetragen und in einen Ofen bei ca. 120°C gegeben, um das Lösungsmittel verdampfen zu lassen.
Zu diesem Zeitpunkt war die Elektrode noch sehr porös und empfindlich gegenüber mechanischen Beanspruchungen, wie sie zum Beispiel beim Einspannen der Probe in das Messschwert vorkommen. Darum wurden die Proben noch bei 1000°C für 2 Stunden gesintert, um eine Verdichtung und Verfestigung der Platinschicht zu erreichen. Der Unterschied zwischen Proben mit und ohne Platinelektrode ist in Abbildung 21 zu sehen. In der obersten Reihe befinden sich links und in der Mitte zwei monokristalline Proben im Ausgangszustand. Rechts ist eine monokristalline Probe mit aufgebrachter Platinelektrode zu sehen.

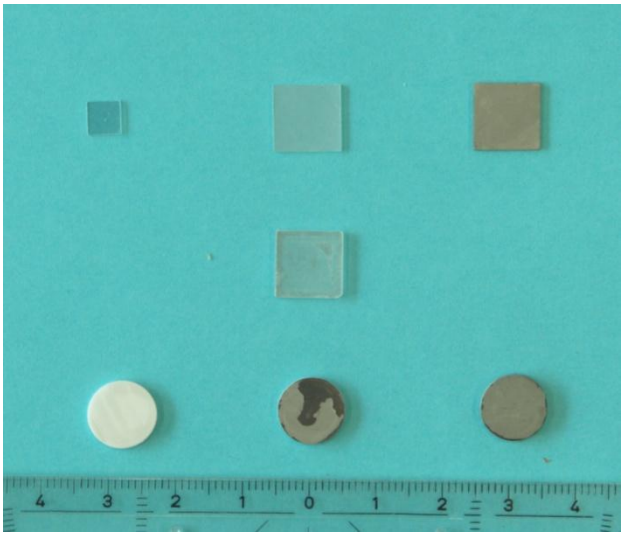

Abbildung 21: Übersicht über Probengeometrien und Elektroden

Bei ersten Messungen an polykristallinen Proben stellte sich heraus, dass sich der Korngrenzhalbkreis nur ungenügend von der Elektrodenimpedanz getrennt war. Dieser Effekt konnte schon bei Messungen während der Aufheizphase der Probe beobachtet werden, wie es anhand der schwarzen Messkurve in Abbildung 22 zu sehen ist. Bei Messungen während der Abkühlphase (rote Kurve) verschlimmerte sich der

Effekt noch weiter, was mit einer Strukturveränderung der Elektrode durch die hohen Temperaturen erklärt werden kann.

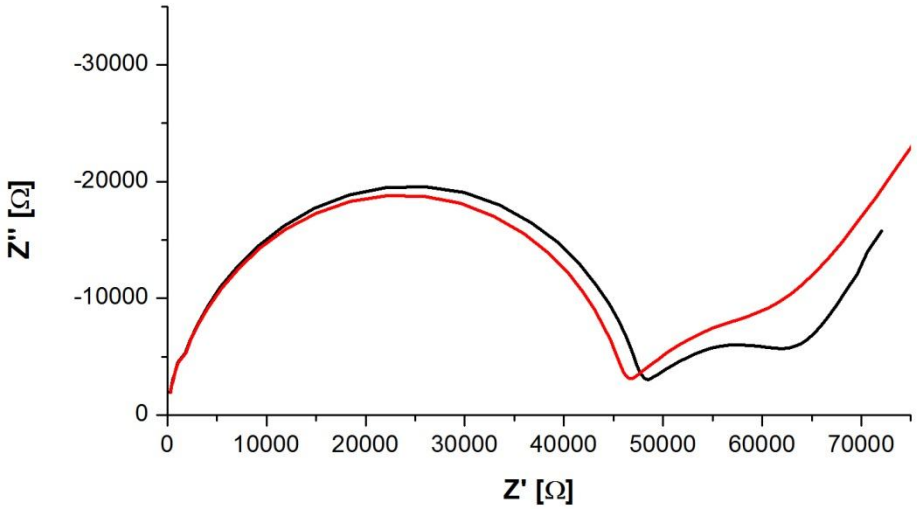

Abbildung 22: Verschwimmen des Korngrenzen-Halbkreises mit der Elektrodenimpedanz bei polykristallinen Proben, Messungen bei ca. 280°C

Wie bereits in Kapitel 4.3.1 erwähnt, ist der Grund für diese schlechte Trennbarkeit von Korngrenzhalbkreis und Elektrodensignal in einem zu geringen Unterschied der charakteristischen Frequenz ω_C beider Anteile zu finden.
Dass Platin nicht die optimale Wahl als Elektrodenmaterial für die Korn-Korngrenz-Trennung bei polykristallinem YSZ ist, konnte auch in der Literatur gefunden werden [33].

Die Wahl für ein Elektrodenmaterial mit niedrigerem ω_C fiel auf $(La_{0.6}Sr_{0.4})CoO_{3-\delta}$. Mittels „gepulste Laserdeposition“ (PLD) wurde eine ca. 200nm dicke, dichte Schicht dieses Materials auf eine polykristalline YSZ-Scheibe abgeschieden. In Tabelle 9 sind die Einstellungen für das PLD-Verfahren vermerkt.

Tabelle 9: Einstellung für "gepulste Laserdeposition"

Pulsfrequenz des Lasers	10 Hz
Pulsenergie	400 mJ
Sauerstoffparitaldruck	0,4 mbar
Abscheidetemperatur	750°C

Zur besseren Kontaktierung und den lateralen Elekronentransport der LSC-Schicht zu verbessern, wurde auf diese noch zusätzlich eine Platinschicht aufgetragen, ge-

nau wie dies schon bei den monokristallinen Proben der Fall war. Einziger Unterschied bestand darin, dass die Sintertemperatur auf 700°C und die Sinterdauer auf 5 Stunden festgelegt wurde, um eine Reaktion von LSC und YSZ zu vermeiden.
In Abbildung 21 ist in der untersten Reihe ganz links eine polykristalline Probe im Ausgangszustand zu sehen, in der Mitte eine Probe mit einer LSC-Schicht (dunkelgraue Fläche), die teilweise mit einer Platinschicht (hellgraue Fläche) überdeckt ist, und rechts eine fertigpräparierte Probe mit durchgehender Platinschicht.
Durch die Verwendung von LSC Elektroden konnte eine sehr gute Abtrennung zwischen Korngrenzen-Halbkreis und Elektrodensignal im Impedanzspektrum erreicht werden (siehe Abbildung 23).

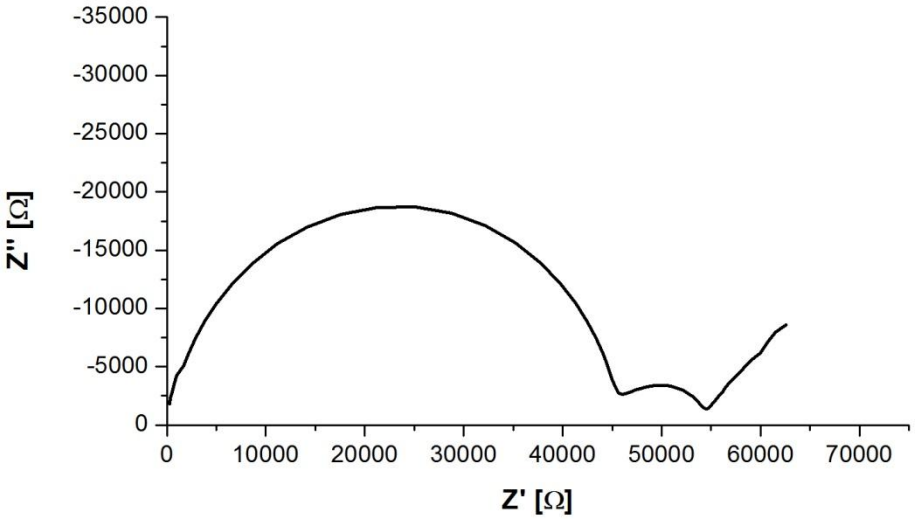

Abbildung 23: Klare Trennung des YSZ Korngrenz-Halbkreises von der Elektrodenimpedanz der LSC Elektrode, Messung bei ca. 280°C

6.2.2 Elektroden für mikroskopische Messungen

Die Herstellung der Mikroelektroden erfolgte mittels Photolithographie. Dieses Verfahren, welches ursprünglich aus der Drucktechnik kommt, spielt heutzutage in der Halbleiter- und Mikrosystemtechnik zur Herstellung von integrierten Schaltungen und weiteren Produkten eine entscheidende Rolle [67].
Photolithographie ermöglicht es, wohldefinierte Strukturen auf ein Substrat aufzubringen. Für die Messungen wurden kreisrunde Mikroelektroden mit einem Durchmesser von 20 µm bei einem gegenseitigen Abstand von 40 µm verwendet.
Die zur Herstellung der Mikroelektroden notwendigen Prozessschritte sind in Abbildung 24 schematisch dargestellt:

Ausgangspunkt (1) bildeten in unserem Fall die schon wärmebehandelten Proben II_C1 und II_C2 (Tabelle 8). Auf diese wurde eine LSC-Schicht mit genau denselben Parametern wie in Kapitel 6.2.1 abgeschieden.

Der erste Schritt des Verfahrens bestand darin, mittels eines pin-coaters eine gleichmäßig dicke Schicht aus Photolack (2) auf die Probenoberfläche aufzutragen. Um das Lösungsmittel verdampfen zu lassen, wurde die Probe bei 100°C für 120 Sekunden auf einer Heizplatte ausgeheizt. Dieser Prozessschritt diente der Stabilisierung der Lackschicht. Daraufhin wurde eine Maske über der Lackschicht platziert (3). Durch die Belichtung der Probe mit ultraviolettem Licht (4), welches von einer Quecksilberdampflampe emittiert wurde, ließ sich die Struktur der Maske auf den Photolack (5) übertragen, indem an den Stellen, wo sich keine Maske befand der Photolack aushärtete.

Im nächsten Schritt (6) wurde die Probe in einen Entwickler gegeben, welcher den Photolack an den unbelichteten/nicht ausgehärteten Bereichen auflöste. Beim Ionenstrahlätzen (7) wurden selektiv die Teile der Oberfläche der LSC-Schicht abgetragen über der sich kein Photolack mehr befand. Schlussendlich (8) wurde mittels Ethanol und Ultraschall der Photolack von den enstandenen LSC Mikroelektroden entfernt.

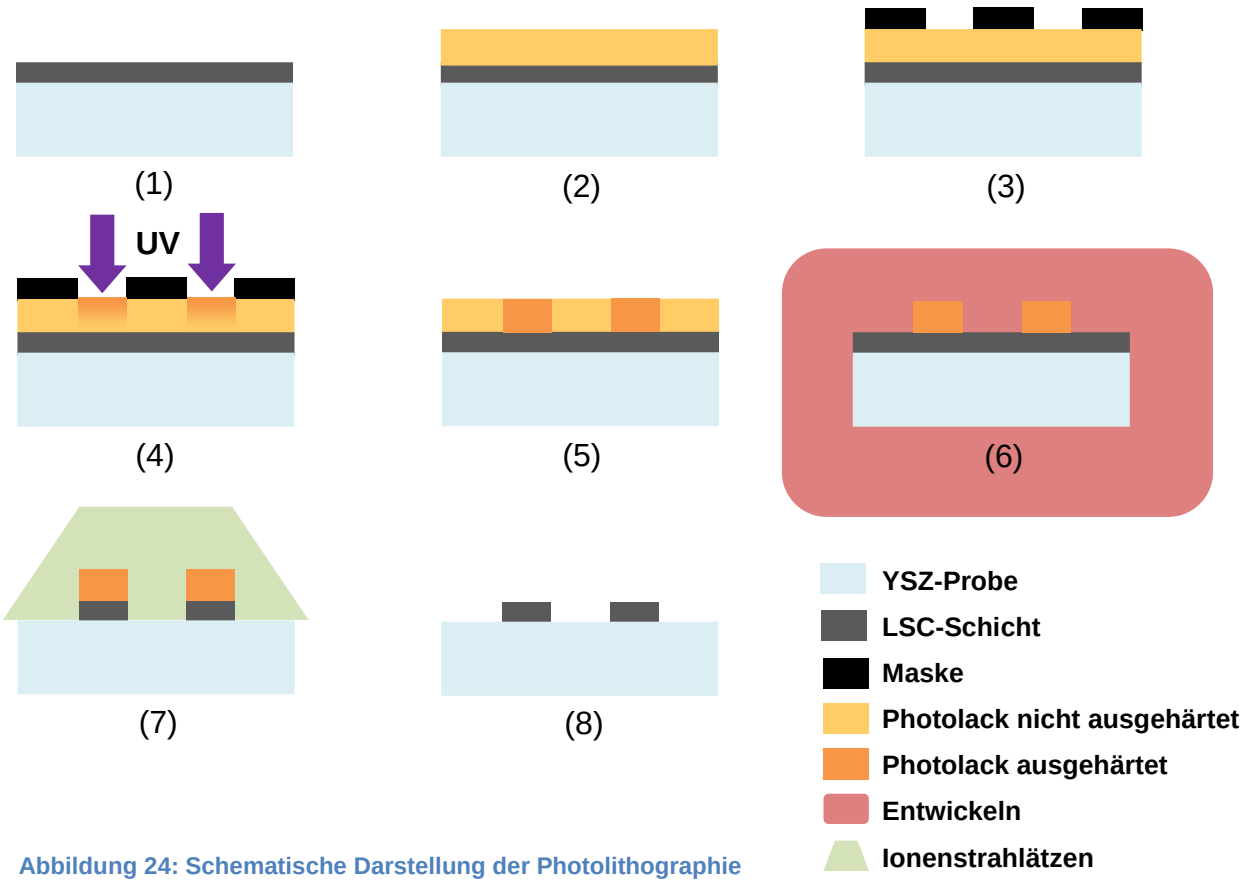

Abbildung 24: Schematische Darstellung der Photolithographie

6.3 Messungen

Neben makroskopischen und mikroskopischen Impedanzmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit noch weitere Methoden zur Charakterisierung der Proben verwendet. Lichtmikroskopische Aufnahmen und Aufnahmen von Rasterelektronenmikroskopen sollten Aufschluss über die Korngröße der polykristallinen Proben geben. RFA (Röntgenfluoresszenzanalyse) und ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectroscopy) Messungen ließen Rückschlüsse auf den Yttrium-Gehalt der einzelnen Proben zu.

6.3.1 Makroskopische Impedanzmessungen

6.3.1.1 Versuchsaufbau makroskopische Messung

Der schematische Versuchsaufbau ist Abbildung 26 zu entnehmen:

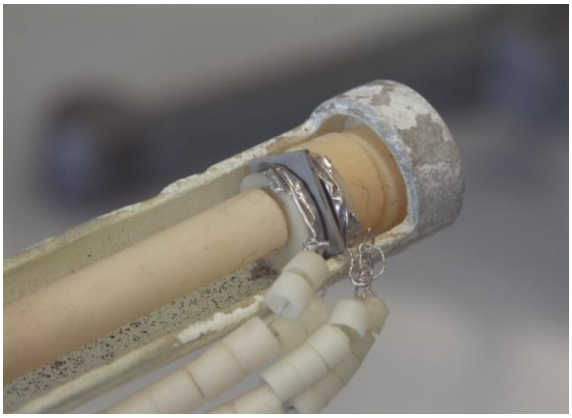

Abbildung 25: Im makroskopischen Probenhalter eingespannte Probe

Herzstück der Messung ist der makroskopische Probenhalter, in welchem die Probe beidseitig zwischen zwei Platinblechen eingespannt und damit kontaktiert wurde (siehe Abbildung 25).

An beiden Platinblechen wurden jeweils zwei Platindrähte befestigt, um mit Hilfe des Impedanzmessgeräts Solatron SI 1260 eine Vierpunktmessung über ein weites Frequenzspektrum durchführen zu können.

Der Ofen, in welchem der Probenhalter platziert wurde, ermöglichte es, Messungen bei Temperaturen von bis zu 1000°C durchzuführen. Die Temperaturregulierung des Ofens erfolgte über ein Eurotherm-Regelgerät. Die Probentemperatur wurde mit einem Thermoelement, welches direkt oberhalb der Probe platziert und an ein Keithley 2000 Digitalmultimeter angeschlossen war, erfasst.

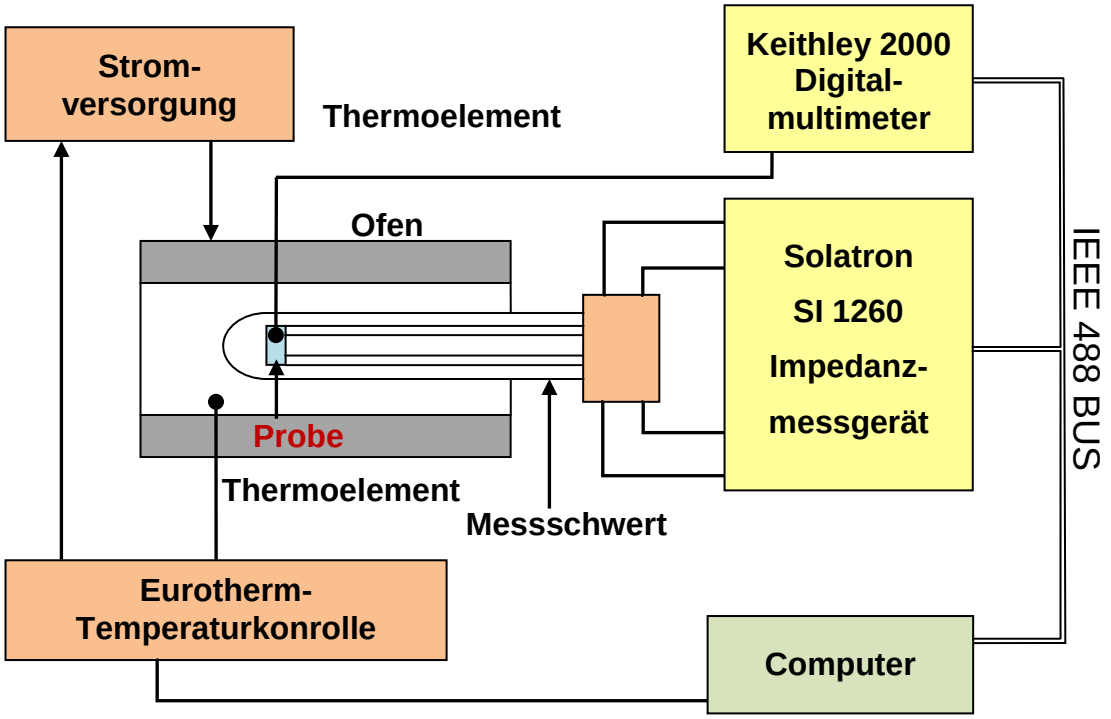

Abbildung 26: Schematischer Versuchsaufbau für die Maktromessungen

6.3.1.2 Versuchsdurchführung

Das Messprogramm JavaLab ermöglichte es, einen vordefinierten Ablauf von Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen. Bei Start des Programmes wird der Starttemperaturwert an das Eurotherm-Regelgerät übergeben und dieses steuert die Ofenleistung dementsprechend, um die vorgegebene Temperatur zu erreichen. Das Thermoelement, welches an das Keithley-Digitalmultimeter angeschlossen ist, erfasst laufend die Temperatur der Probe und übermittelt den Wert an das Programm. Das Programm benötigt diese Temperatur einerseits für die Bedingung, welche erfüllt werden muss, um die Messung zu starten und anderseits die Temperatur beim Start der Messung in die Messdatei zu schreiben. Die Bedingung zum Start einer Messung besteht darin, dass sich die Temperatur der Probe innerhalb von 600 Sekunden nur um einen maximal Wert von 0,1°C ändern darf.

Mittels der Software JavaLab wurden Messabläufe mit unterschiedlichen Einstellungen und für verschiedene Temperaturbereiche programmiert. Diese sind für monokristalline/bikristalline in Tabelle 10 und für polykristalline Proben in Tabelle 11 zu finden. Beginnend mit der Starttemperatur des Messablaufs I wurde an der Probe nach thermischer Äquilibrierung eine Messung durchgeführt. Darauf folgte eine schrittweise Erhöhung der Temperatur mit dem für den Messablauf definierten Temperaturin-

tervall bis die Endtemperatur des Messablaufs I erreicht war. Daraufhin setzte die Messung mit dem zweiten Messablauf und dessen Temperaturintervall fort. Mit Erreichen der Endtemperatur des letzten Messablaufs wurden die Messungen in umgekehrter Reihenfolge während des schrittweisen Abkühlens gemessen.

Tabelle 10: Messeinstellungen und Messabläufe für monokristalline & bikristalline Proben

Amplitude der angelegten Wechselspannung [mV]		100
Frequenzspektrum [Hz]		$1 – 3*10^6$
Messpunkte pro Dekade (in Bezug auf Frequenz)		10
Messablauf I	Temperaturbereich I [°C]	230 – 330
	Temperaturschritte I ΔT_I [°C]	10
Messablauf II	Temperaturbereich II [°C]	330 – 955
	Temperaturschritte II ΔT_{II} [°C]	25

Tabelle 11: Messeinstellungen und Messabläufe für polykristalline Proben

Amplitude der angelegten Wechselspannung [mV]		100
Frequenzspektrum [Hz]		$1*10^{-1} – 3*10^6$
Messpunkte pro Dekade (in Bezug auf Frequenz)		10
Messablauf I	Temperaturbereich I [°C]	230 – 500
	Temperaturschritte I ΔT_I [°C]	10
Messablauf II	Temperaturbereich II [°C]	500 – 650
	Temperaturschritte II ΔT_{II} [°C]	25
Messablauf III	Temperaturbereich III [°C]	600 – 950
	Temperaturschritte III ΔT_{III} [°C]	25

Im Wesentlichen gibt es zwei Unterschiede in den Messungen für mono-/bikristallinen und polykristallinen Proben:

- Durch die niedrigere charakteristische Frequenz ω_C des LSC-Elektrodenmaterials der polykristallinen Proben im Gegensatz zu den Platinelektroden wurde für diese Proben bis zu einer Frequenz von $1*10^{-1}$ Hz gemessen. Dies garantierte, dass der Beginn der Elektrodenimpedanz auch bei niedrigen Temperaturen im Spektrum eindeutig auszumachen war.
- Für den gewählten Frequenzbereich der Messungen wird der Kornhalbkreis ab ca. 280°C nur mehr teilweise erfassbar. Um jedoch über genügend Messpunkte zu verfügen bei denen der Kornhalbkreis noch vollständig oder teilweise fitbar ist, wurde im niedrigeren Temperaturbereich eine Schrittgröße von 10°C gewählt. Vergleicht man Tabelle 10 und Tabelle 11, stellt man fest, dass diese Schrittgröße für polykristalline Proben bis zu einer Temperatur von

500°C beibehalten wurde. Dies hatte den Hintergrund, möglichst viele Messpunkte für die Trennung von Korn- und Korngrenzleitfähigkeit zu erlangen.

6.3.2 Mikroskopische Impedanzmessungen

6.3.2.1 Versuchsaufbau mikroskopische Messungen

In Abbildung 27 ist der schematische Versuchsaufbau für Messungen an Mikroelektroden dargestellt. Die Probe wurde in einen Mikroofen gelegt, welcher über eine Eurotherm Temperaturregler angesteuert wurde. Die Kontaktierung der Mikroelektroden erfolgte mit zwei dünnen, spitzen Nadeln unter dem Mikroskop unter Verwendung zweier Mikromanipulatoren. An jedem der beiden Manipulatoren waren jeweils zwei Koaxialkabeln für die Vierpunktmessung angeschlossen, welche über das „Novocontrol 4 Wire Impedance Test Interface“ mit dem Impedanzmessgerät („Novocontrol Alpha A“) verbunden waren.
Um Störungen des Messsignals von außen möglichst zu unterbinden, wurde für die Messungen ein Schirmnetz über Probe und Mikroofen platziert.

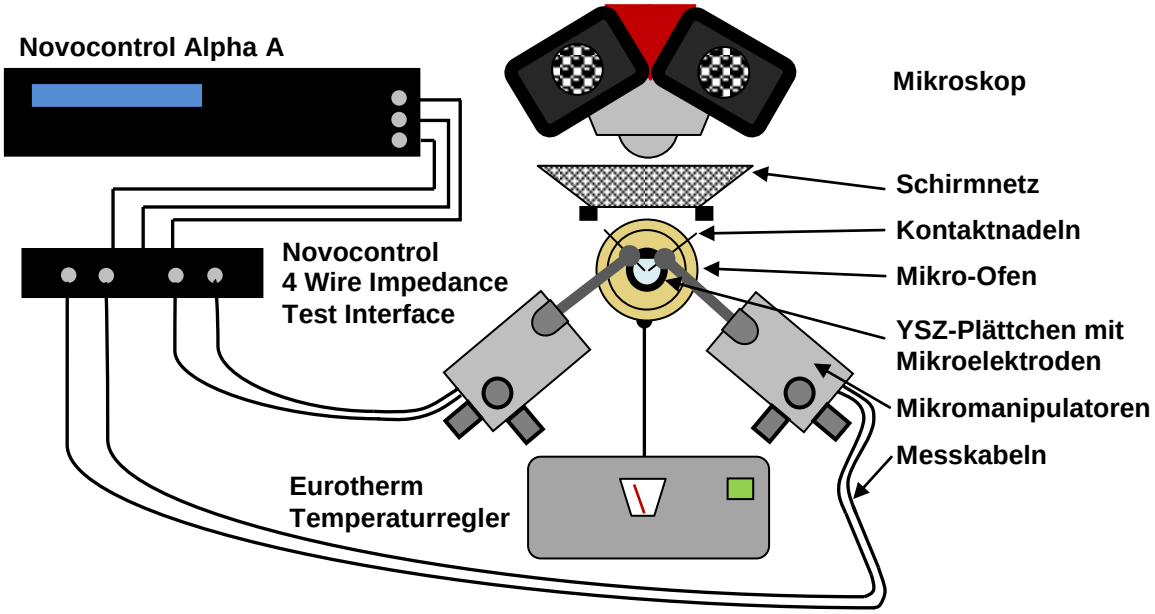

Abbildung 27: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Impedanzmessungen an Mikorelektroden

6.3.2.2 Versuchsdurchführung mikroskopische Messungen

Die Versuche wurden für die Probe II_C1 bei drei verschiedenen und für die Probe II_C2 nur für eine Temperatur durchgeführt. Es wurden verschiedene Varianten von Kontaktierung für die Proben durchgeführt, welche schematisch in Abbildung 28 gezeigt werden. Die Kontaktierung erfolgte zwischen:

a) einer Mikroelektrode innerhalb eines Korns und der Gegenelektrode.

b) einer Mikroelektrode auf einer Korngrenze und der Gegenelektrode.

c) zwei Mikroelektroden, welche durch eine Korngrenze getrennt sind.

d) zwei Mikroelektroden, welche sich innerhalb desselben Korns befinden.

e) zwei Mikroelektroden, welche sich entlang einer Korngrenze befinden.

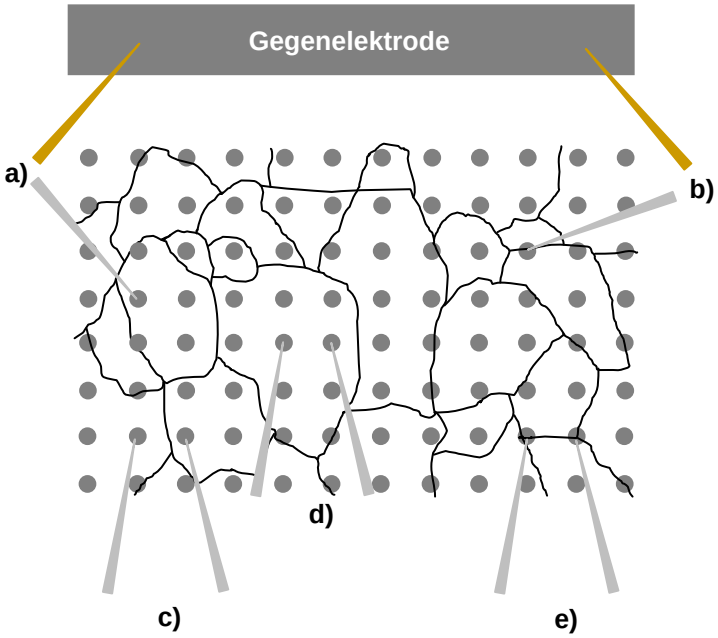

Abbildung 28: Kontaktierungsvarianten für Mikroelektroden

Für die Kontaktierung der Gegenelektrode wurde eine vergoldete Akupunkturnadel verwendet. Deren Spitze war zwar wesentlich dicker, als jene der Wolframnadeln (1µm), welche zum Kontaktieren der Mikroelektroden benutzt wurden, aber dies stellte für das Kontaktieren der Gegenelektrode aufgrund deren Größen keine Problem dar. Ganz im Gegenteil erwies sich die höhere Robustheit der Akupunkturnadel als Vorteil.

Eine Übersicht, welche Kontaktierungen bei welchen Set-Temperaturen T_{Set} des Offenreglers für die beiden Proben vorgenommen wurden, ist Tabelle 12 zu entnehmen.

Bei den Kontaktierungsvarianten c) und d) wurden noch zusätzliche Spezialfälle betrachtet. Wurden diese für eine Probe bei einer bestimmten Temperatur unterschieden, so ist dies mit [1] für c) und mit [2] für d) in Tabelle 12 vermerkt.

- Kontaktierungsvariante c): Es sollte durch Messungen gezeigt werden, ob ein Unterschied im gemessenen Widerstand zwischen zwei benachbarten Mikroelektroden, welche jeweils alleine in einem sehr kleinen Korn sitzen, und zwei

benachbarten Mikroelektroden, welche jeweils in einem großen Korn mit vielen anderen Mikroelektroden sitzen, existiert.

- Kontaktierungsvariante d): Bei der Kontaktierung zweier Mikroelektroden innerhalb desselben Korns sollte gezeigt werden, ob sich der Widerstandswert für zwei direkt nebeneinanderliegende Mikroelektroden von jenem zweier diagonal liegender unterscheidet. Der Unterschied zwischen beiden Kontaktierungen ist schematisch in Abbildung 29 dargestellt.

Tabelle 12: Übersicht über durchgeführte Kontaktierungsvarianten bei unterschiedlichen Temperaturen der Proben II_C1 und II_C2

		Kontaktierungsvariante				
Probe	**T_{set} [°C]**	**a)**	**b)**	**c)**	**d)**	**e)**
II_C1	315	✓		✓[1]	✓[2]	
	365	✓		✓[1]	✓	
	415	✓		✓	✓	
II_C2	315	✓	✓	✓[1]	✓[2]	✓

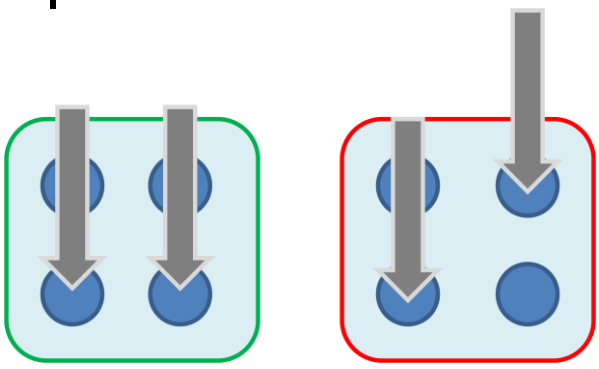

Abbildung 29: Kontaktierung zweier direkt nebeneinanderliegender Mikroelektroden (links) und Kontaktierung zweier diagonal liegender Mikroelektroden (rechts)

6.3.3 Zusätzliche Probencharakterisierungen

Um Informationen über die Zusammensetzung der Proben zu erhalten, wurden diese mit zwei unterschiedlichen Verfahren gemessen:

- Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) erfolgte mit dem wellenlängendispersiven Spektrometer „Axios“ der Firma PANalytical.
- Für das induktiv gekoppeltem Plasma mit Massenspektrometrie (ICP-MS) wurde das „XSeries 2 ICP-MS“ der Firma Thermo Scientific verwendet.

Die Gitterparameter der kubischen Einheitszelle wurden mittels Röntgenbeugung (XRD) bestimmt. Dafür wurden zwei verschiedene Geräte verwendet:
Das D8 mit GADDS (generalized area detection diffraction system) der Firma Bruker und das „X'pert Pro MRS" der Firma Philips, welche beide mit Cu-K_α-Strahlung betrieben werden.

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden Aufnahmen gemacht, um die Korngröße einzelner polykristalliner Proben bestimmen zu können. Die Proben E4, F4, II_A1 und II_F1 wurden nach erfolgter Makromessung poliert und mit 1250°C für zwei Stunden thermisch geätzt, um die Korngrenzen besser sichtbar zu machen. Eine erste Begutachtung unter dem REM zeigte, dass die Ätzung nicht ausreichend war, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Korngrenzen erkennbar waren. Erst eine erneute Ätzung mit 1350°C für 2 Stunden führte zum erwünschten Resultat. Von den einzelnen Proben wurden Aufnahmen mit 1000facher, 2000facher und/oder 4000facher Vergrößerung genommen.
Für die Proben II_C1 und II_C2 waren aufgrund der sehr großen Körner Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop ausreichend.

7 Auswertung

Ausgangspunkt der Auswertungen sind die Impedanzspektren, welche für eine Probe bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Aus den Fits der Spektren mittels Ersatzschaltbildern erhält man, wie schon in Kapitel 4.3.3 gezeigt, den Widerstandswert R und die Kapazität C für die einzelnen Bestandteile/Phasen einer Probe. Daraus lassen sich, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, die Leitfähigkeit σ und die Permittivität ε eines Materials errechnen.
Ist man jedoch rein an einem Wert von R interessiert und benötigt ε nicht, besteht die Möglichkeit den Wert direkt aus dem Spektrum abzulesen.

7.1.1 Auslesen von R aus dem Spektrum

Wie bereits in Abbildung 11 und Abbildung 12 zu sehen, können die Widerstandswerte von Korn und Korngrenze (R_K und R_{KG}) direkt aus dem Spektrum abgelesen werden. Sie befinden sich in den lokalen Minima der Spektren (markiert mit den roten Pfeilen in Abbildung 11 und Abbildung 12). Das heißt, R_K ist im Minimum zwischen dem Korn- und Korngrenzhalbkreis zu finden und die Summe aus R_{KG} und R_K im Minimum zwischen dem Korngrenzhalbkreis und dem Elektrodensignal.
Da das eigenständige Auslesen der Widerstandswerte sehr zeitintensiv ist, wurden zwei OriginC Programme geschrieben, um mit einer automatisierten Auswertung Zeit zu sparen. Die Codes beider Programme sind im Anhang (Kapitel 10.1) zu finden.

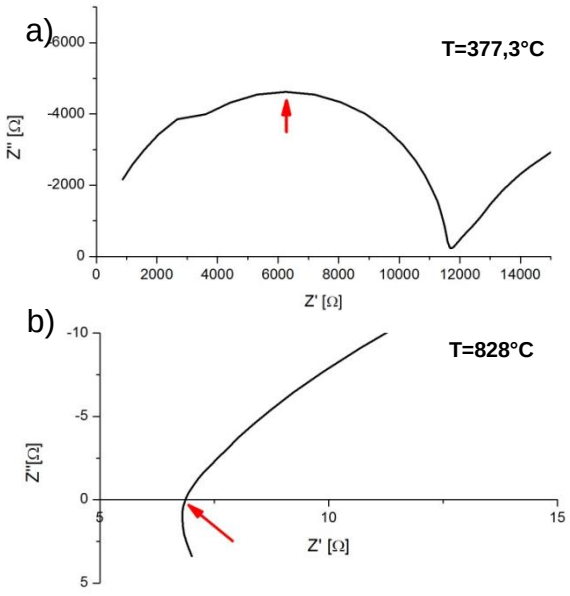

Abbildung 30: Veränderung der Spektren mit steigender Temperatur

Es waren zwei Programme notwendig, da sich die Form des Impedanzspektrums mit der Temperatur verändert und für die jeweiligen Formen des Spektrums eine unterschiedliche Methode zum Auslesen des Widerstandwertes notwendig war.

Die Veränderung des Spektrums mit steigender Temperatur sieht folgendermaßen aus:
Ab einer Temperatur von ca. 300°C beginnt

der Kornhalbkreis aus dem Spektrum zu verschwinden und ab ca. 600°C befinden sich die ersten hochfrequenten Messpunkte nicht mehr im negativen Bereich der y-Achse, sondern im positiven (siehe Abbildung 30 b)) und erst Messpunkte mit niedrigerer Messfrequenz liegen wieder im negativen Bereich.

Das erste Programm „lowR“ (Kapitel 10.1.2) liest die Widerstandswerte des Kornanteils im niederen Temperaturbereich aus, indem es erst das Maximum im Korngrenzhalbkreis, welches in Abbildung 30 a) mit einem roten Pfeil markiert ist, ermittelt und davon weitergehend das Minimum zwischen Kornhalbkreis und Elektrodensignal sucht.
Ist das Maximum im Kornhalbkreis bei höheren Temperaturen nicht mehr im Spektrum zu sehen, muss das zweite Programm „CR“ (Kapitel 10.1.2) verwendet werden.
„CR“ ermittelt wie „lowR“ wiederum das Minimum für den Fall, dass sich die ersten Messpunkte im negativen Bereich der y-Achse befinden. Für den anderen Fall mit den ersten Messpunkten im positiven Bereich ermittelt es den letzten Messpunkt unterhalb und den ersten Messpunkt oberhalb der y-Achse, stellt eine Gerade zwischen beiden Punkten auf und sucht nach dem Schnittpunkt der Geraden mit der Achse. Der gefundene x-Wert wird als Widerstandswert in die Ausgabedatei übernommen.

Dass das Minimum zwischen zwei Halbkreisen, bzw. zwischen Halbkreis und Elektrodenimpedanz, den richtigen Widerstandswerte eines Halbkreises wiedergibt, kann mittels Abbildung 31 gezeigt werden. Der Unterschied zwischen dem Wert, welchen die Fit-Funktion eines R-CPE Gliedes liefert (rote Linie) und dem Minimum der Messkurve (blaue Linie) beträgt bei diesem Spektrum 0,8%.

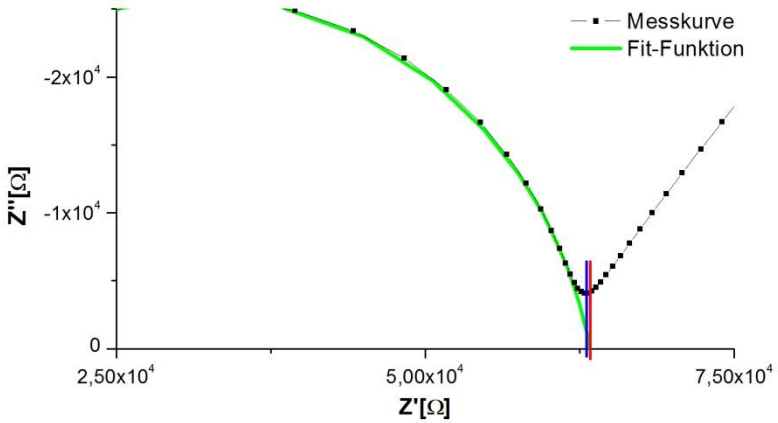

Abbildung 31: Unterschiedliche Widerstandswerte aus Minimumssuche und Fit der Probe C1 bei 310°C

7.1.2 Ermitteln von R und C mittels Fitten

Die Darstellung der Spektren erfolgte mit dem Programm ZView, welches auch gleichzeitig die Möglichkeit bot, die Graphen mit Ersatzschaltbildern zu fitten.

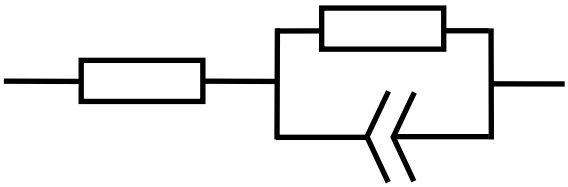

Abbildung 32: Ersatzschaltbild zum Fitten des Korngrenzhalbkreis

Für den Kornhalbkreis wurde das Ersatzschaltbild, welches in Abbildung 9 b) zu sehen ist verwendet. Da bei der Wahl von zwei hintereinandergeschalteten R-CPE-Gliedern für das Impedanzspektrum einer polykristallinen Probe der Übergangsbereich zwischen beiden Kreisen durch die Fitfunktion nicht richtig wiedergegeben wurde, wurde ein Ersatzschaltbild wie es in Abbildung 32 schematisch dargestellt ist, für die Auswertung des Korngrenzhalbkreises verwendet. Der Fit eines Impedanzspektrums mit einem R-CPE-Glied ist in Abbildung 33 zu sehen.

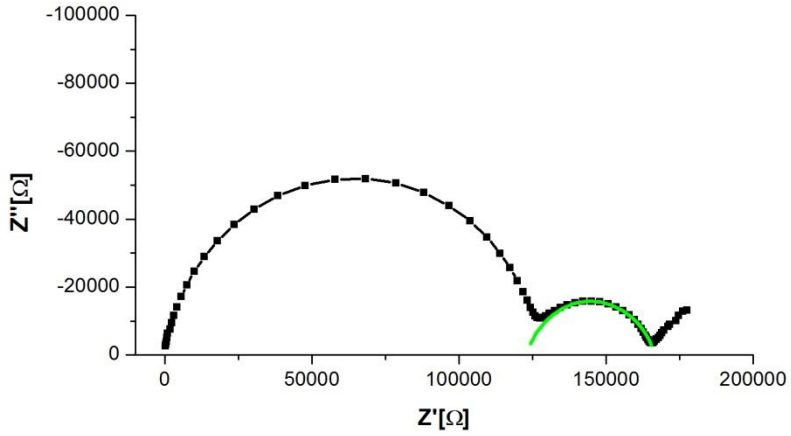

Abbildung 33: Fit des Korngrenzhalbkreises eines Impedanzspektrums der Probe II_F1 bei 259,2°C

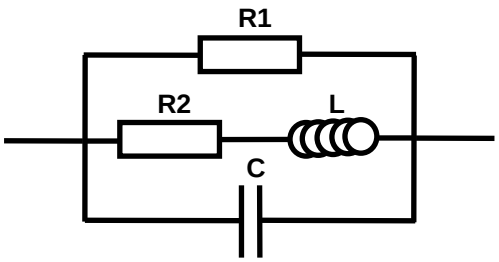

Abbildung 34: Ersatzschaltbild für einen "Inductive Loop"

Bei Messungen an Mikroelektroden traten für die Messvarianten a) und b) in Abbildung 28, also für die Messung einer einzelnen Mikroelektrode gegen eine große Gegenelektrode, wie bei makroskopischen Messungen halbkreisförmige Spektren auf.

Bei Messungen zwischen benachbarten Mikroelektroden kam es zum Auftreten von den in Kapitel 4.3.4.2 vorgestellten „Inducitve Loops“, bei denen kein direktes Ablesen der Widerstandswerte aus dem Spektrum möglich ist. Sie können aber durch einen Fit

des Spektrum mit der Funktion (siehe Abbildung 35), welche das Ersatzschaltbild [45] in Abbildung 34 liefert, erhalten werden. Aus den zwei Widerstandswerten R1 und R2 der Fitfunktion lässt sich der Widerstand der Probe 2R aus Gleichung 39 ermitteln.

$$2R = \left(\frac{1}{R1} + \frac{1}{R2}\right)^{-1} \qquad \text{Gleichung 37}$$

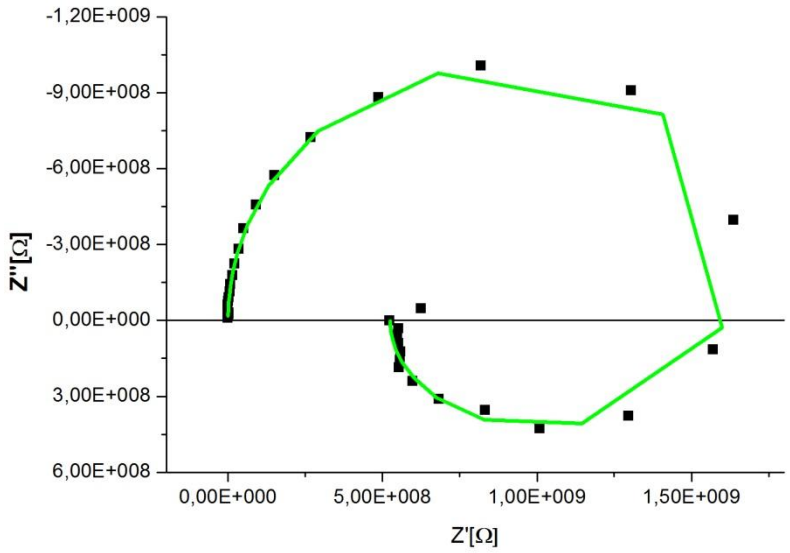

Abbildung 35: Fit einer Messung von Probe II_C2 II bei 270°C mittels der Fitfunktion aus dem Ersatzschaltbild für "Inducutive Loops"

7.1.3 Berechnung der Leitfähigkeiten und Darstellung ihrer Temperaturabhängigkeit in einem Arrhenius-Diagramm

Die aus den makroskopischen Messungen erhaltenen Widerstandswerte wurden mittels Gleichung 21 und Gleichung 22 in ionische Leitfähigkeiten umgerechnet. Für die Berechnung der Korngrenzleitfähigkeiten musste wie bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben vorgegangen werden.

Die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit einzelner Proben erfolgte in einem Arrhenius-Diagramm (siehe Abbildung 36). Bei diesem werden die Wertepaare log(σ*T) und T^{-1} gegeneinander aufgetragen.

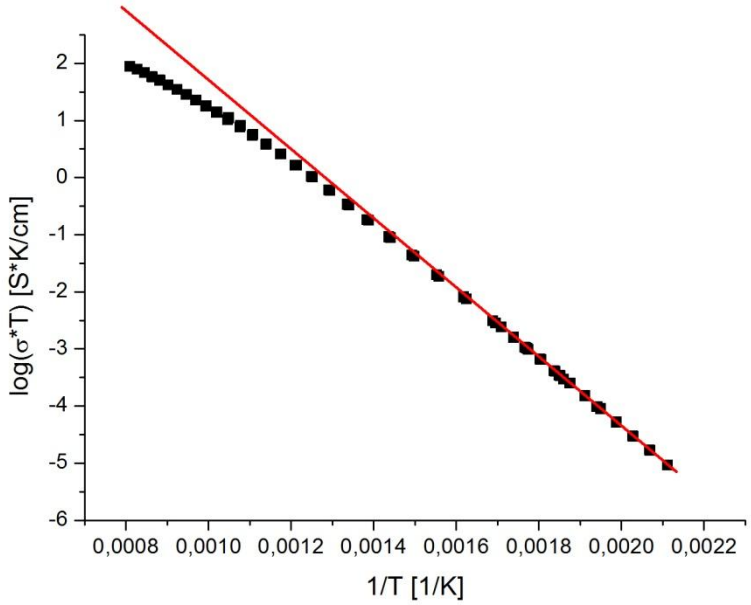

Abbildung 36: Arrhenius-Diagramm einer Probe mit einer Fit-Geraden

7.1.4 Aktivierungsenergien aus Fits

Mittels des Programms Origin wurden die Arrhenius-Diagramme der einzelnen Messungen gefittet. Dazu wurde die logarithmierte Form zweier verschiedener Funktionen für die Leitfähigkeit, welche ausführlich in den Kapiteln 7.1.4.1 und 7.1.4.2 beschrieben werden, verwendet.

7.1.4.1 Barrieren-Modell-Fit

Wie in Abbildung 36 zu sehen ist, ist die Wiedergabe der Messdaten durch eine Gerade im Arrhenius-Diagramm aufgrund der leichten Krümmung der gemessenen Kurve nicht für den ganzen erfassten Temperaturbereich möglich.
Die Annahme von zwei seriellen Prozessen

$$R = R_1 + R_2 \qquad \text{Gleichung 38}$$

ermöglichte es, eine Fit-Funktion für die gesamte Kurve zu erhalten.

Ersetzt man die Widerstände in Gleichung 38 durch deren Leitfähigkeiten mittels Gleichung 21 erhält man:

$$\sigma(T) \cdot \left(\frac{A}{l}\right) = \left(\frac{1}{\sigma_1 \cdot \left(\frac{A}{l_1}\right)} + \frac{1}{\sigma_2 \cdot exp\left(\frac{A}{l_2}\right)}\right)^{-1} \qquad \text{Gleichung 39}$$

Die Querschnittsfläche A der Proben ist für alle drei Leitfähigkeiten gleich. Die Längen l, l_1 und l_2 sind jedoch spezifisch für σ, σ_1 und σ_2, wobei der Zusammenhang

$$l = l_1 + l_2 \qquad \text{Gleichung 40}$$

gilt. Dies kann so verstanden werden, dass l_1 jener Distanz entspricht, welche eine Sauerstoffleerstelle über Barrieren mit der Aktivierungsenergie $E_{a,1}$ zurücklegt und l_2 über Barrieren mit der Aktivierungsenergie $E_{a,2}$.
Dividiert man Gleichung 39 durch A und verwendet für σ_1 und σ_2 die Darstellungsform, welche ihre Abhängigkeiten von Temperatur und Aktivierungsenergie wiedergeben (Gleichung 1) erhält man:

$$\frac{\sigma(\mathrm{T})}{\mathrm{l_{ges}}} = \left(\frac{1}{\frac{\sigma_{0,1}}{l_1} \cdot exp\left(\frac{-E_{a,1}}{k_B \cdot T}\right)} + \frac{1}{\frac{\sigma_{0,2}}{l_2} \cdot exp\left(\frac{-E_{a,2}}{k_B \cdot T}\right)} \right)^{-1} \qquad \text{Gleichung 41}$$

Ersetzt man $\frac{\sigma(T)}{l_{ges}}$ durch σ^*(T) und $\frac{\sigma_{0,1}}{l_1}$ und $\frac{\sigma_{0,2}}{l_2}$ durch $\sigma^*_{0,1}$ und $\sigma^*_{0,2}$ ergibt sich die Fitfunktion des Barriere-Modells:

$$\sigma^*(\mathrm{T}) = \left(\frac{1}{\sigma^*_{0,1} \cdot exp\left(\frac{-E_{a,1}}{k_B \cdot T}\right)} + \frac{1}{\sigma^*_{0,2} \cdot exp\left(\frac{-E_{a,2}}{k_B \cdot T}\right)} \right)^{-1} \qquad \text{Gleichung 42}$$

Die zwei seriellen Prozesse mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien sind in Abbildung 37 als die zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung dargestellt. Im höheren Temperaturbereich trägt der Prozess mit der geringeren Steigung (geringeren Aktivierungsenergie), welcher durch die blaue Gerade beschrieben wird, am meisten zur Leitfähigkeit bei. Im unteren Temperaturbereich verhält es sich genau umgekehrt und der Prozess mit der höheren Steigung (höheren Aktivierungsenergien), welcher durch die rote Gerade beschrieben wird, ist dominant.

Dieses Fit-Modell lässt sich als eindimensionale, vereinfachte Version des Barriere-Modells aus der Literatur (Kapitel 5.3) interpretieren. Im Gegensatz zu den drei verschiedenen Barrierehöhen, welche durch die drei verschiedenen Konfigurationen an den Endpunkten der Tetraederkanten zustande kommen, werden in Gleichung 39 aus Gründen der Einfachheit nur zwei Barrieren mit den Höhen $E_{a,1}$ und $E_{a,2}$ berück-

sichtigt und nur eindimensionale (serielle) Pfade betrachtet. Es ist kein Umgehen hoher Barrieren möglich.

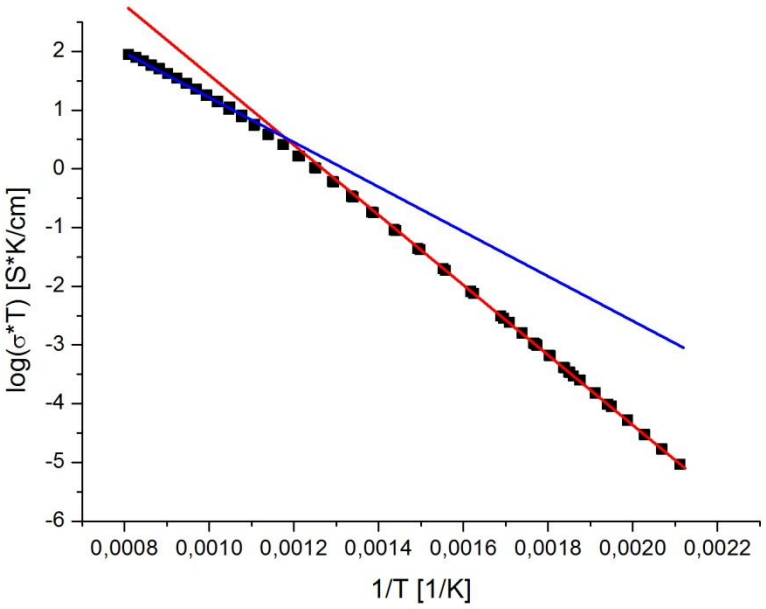

Abbildung 37: Charakterisierung der Messkurve durch zwei Geraden

7.1.4.2 Assoziat-Modell-Fit

Ausgangspunkt dieser Fitfunktion ist Gleichung 15:

$$\sigma = q \cdot c \cdot u$$

Die Beweglichkeit u wurde als Arrhenius aktiviert angenommen:

$$u = u_0 \cdot exp\left(\frac{-\Delta H_m}{k_B \cdot T}\right) \qquad \text{Gleichung 43}$$

Die Aktivierungsenergie ΔH_mentspricht dem Anteil an der gesamten Aktivierungsenergie, welcher für die Wanderung zwischen Gitterplätzen aufgebracht werden muss. Der Faktor u_0 bezeichnet die Grenzbeweglichkeit für $T \rightarrow \infty$.

Der Umstand, dass sich wie schon in Kapitel 4.2.1 erwähnt, die Gesamtleitfähigkeit praktisch ausschließlich aus der Diffusion von Sauerstoffleerstellen ergibt, wird für die Ladungsträgerkonzentration c die Sauerstoffleerstellenkonzentration $[V_O^{\bullet\bullet}]$ genommen.

Unter der Annahme, dass sich Sauerstoffleerstellen mit Yttrium-Ionen in folgender Form assozieren,

$$Y'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \left(Y'_{Zr} V_O^{\bullet\bullet}\right)^{\bullet} \qquad \text{Gleichung 44}$$

kann $[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]$ aus dem Massenwirkungsgesetz dieser Reaktion (Gleichung 45) berechnet werden. In dieser Relation wird für die Assoziat-Konzentration der Ausdruck $[(\mathrm{YV})^{\bullet}]$ verwendet und $[\mathrm{Y'}]$ für die Konzentration an Yttrium-Atomen, welche nicht in einem Assoziat gebunden und damit „frei" sind. Die Enthalpie, welche notwendig ist ein Assoziat zu bilden, wird mit ΔH_a bezeichnet.

$$k = k_0 \cdot exp\left(\frac{-\Delta H_a}{k_B \cdot T}\right) = \frac{[(\mathrm{YV})^{\bullet}]}{[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}] \cdot [\mathrm{Y'}]} \qquad \text{Gleichung 45}$$

Da das Verhältnis aus der Konzentration von freien und in Assoziaten gebundenen Yttrium-Atomen nicht empirisch ermittelbar ist, müssen diese Konzentration durch bekannte folgende zwei Annahmen ersetzt werden:

1. Die Gesamtkonzentration an Dotierionen $\left[\mathrm{Y_{ges}}\right]$ setzt sich aus der Summe von freien und gebundenen Dotierionen zusammen:

$$\left[\mathrm{Y_{ges}}\right] = [(\mathrm{YV})^{\bullet}] + [\mathrm{Y'}] \qquad \text{Gleichung 46}$$

2. Aus Gründen der Ladungsneutralität für den reinen Ionenleiter YSZ muss gelten:

$$[\mathrm{Y'}] = 2[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}] + [(\mathrm{YV})^{\bullet}] \qquad \text{Gleichung 47}$$

Formt man Gleichung 46 nach $[(\mathrm{YV})^{\bullet}]$ um und setzt sie und Gleichung 47 in Gleichung 45 ein, erhält man durch umformen eine quadratische Gleichung für $[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]$

$$[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]^2 + [\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]\left(\frac{\left[\mathrm{Y_{ges}}\right]}{2} + \frac{1}{\mathrm{k}}\right) - \frac{\left[\mathrm{Y_{ges}}\right]}{2\mathrm{k}} = 0 \qquad \text{Gleichung 48}$$

Deren Lösung ist:

$$[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}] = -\frac{1}{2}\left(\frac{\left[\mathrm{Y_{ges}}\right]}{2} + \frac{1}{\mathrm{k}}\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\left[\mathrm{Y_{ges}}\right]}{2} + \frac{1}{\mathrm{k}}\right)^2 + \left(\frac{4 \cdot \left[\mathrm{Y_{ges}}\right]}{2\mathrm{k}}\right)} \qquad \text{Gleichung 49}$$

Für die gesamte Leitfähigkeit ergibt sich somit:

$$\sigma = \mathrm{z} \cdot \mathrm{e} \cdot \left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\left[\mathrm{Y_{ges}}\right]}{2} + \frac{1}{\mathrm{k}}\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\left[\mathrm{Y_{ges}}\right]}{2} + \frac{1}{\mathrm{k}}\right)^2 + \left(\frac{4 \cdot \left[\mathrm{Y_{ges}}\right]}{2\mathrm{k}}\right)}\right) u_0 \cdot exp\left(\frac{-\Delta H_m}{k_B \cdot T}\right) \qquad \text{Gleichung 50}$$

Die sich aus dieser Funktion ergebenden Fitparameter sind ΔH_a, ΔH_m, k_0 und u_0. Die Dotierkonzentration $\left[\mathrm{Y_{ges}}\right]$ lässt sich aus dem mittels RFA und ICP-MS gemessenen Yttrium-Gehalt (in Atomprozent) und den zugehörigen Gitterparametern a_0, welche aus XRD-Messungen bekannt waren, für die einzelnen Proben berechnen:

Die Strukturformel von YSZ lautet

$$Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$$ Gleichung 51

wobei x dem Anteil von Yttrium in Atomprozent in dieser Verbindung entspricht und einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen kann. Innerhalb einer Einheitszelle ist der Wert (1-x) für Zirkonium und x für Yttrium jeweils vierfach enthalten.

Diese 4·x Yttrium-Atome pro Einheitszelle erzeugen 2·x Sauerstoffleerstellen (siehe Kapitel 4.1.2.3).

Bezieht man diese Konzentration von 2·x noch auf das Volumen der Einheitszelle, welche direkt aus den Gitterparametern berechnet werden kann, erhält man für $[\mathrm{Y_{ges}}]$ folgende Gleichung:

$$[\mathrm{Y_{ges}}] = \frac{4 \cdot \mathrm{x}}{\mathrm{a_0^3}}$$ Gleichung 52

beziehungsweise für die gesamte Konzentration der Sauerstoffleerstellen

$$[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}] + [(\mathrm{YV})^{\bullet}] = \frac{2 \cdot \mathrm{x}}{\mathrm{a_0^3}}$$ Gleichung 53

7.1.5 Berechnung von Leitfähigkeitswerten der Proben für beliebige Temperaturen

In der Literatur sind die gemessenen Leitfähigkeiten meist für ganzzahlige Temperaturwerte in Hunderterschritten, z.B. für 400 oder 1000°C, angegeben. Bei den Messungen dieser Arbeit wurden nur selten bei genau diesen Temperaturen gemessen, bzw. keine Messungen bei 1000°C.

Um ionische Leitfähigkeiten der einzelnen Proben für beliebige Temperaturen vergleichen bzw. für 1000°C extrapolieren zu können, wurde die Fitfunktion des Barrieren-Modell-Fit (Gleichung 39) verwendet.

8 Ergebnisse und Interpretation

8.1 Probenzusammensetzung und –struktur

8.1.1 Yttrium-Konzentration

Die Yttrium-Konzentration der YSZ-Proben verschiedener Hersteller wurde mittels RFA und ICP-MS Messungen ermittelt, wobei die Proben von Ma Teck lediglich mit ICP-MS und die Proben von Chris Baker ausschließlich mit RFA vermessen wurden. Als Standard für beide Messungen wurde jeweils eine Probe der Firma TOSOH mit einem Y_2O_3-Gehalt von 7,97 mol% verwendet. Dieser Wert wurde durch Umrechnung des im YSZ-Pulver beigelegten Analysezertifikats des Herstellers (siehe Anhang) von 13,7 Gewichtsprozenten (gw%) erhalten. Die Yttrium-Konzentrationen der einzelnen Proben sind in Tabelle 13 in Molprozent (mol%) und Atomprozent (at%) Y_2O_3 angegeben und deren Summenformel Tabelle 14.

Tabelle 13: Yttrium-Dotierkonzentration aus RFA- und ICP-Messungen

Hersteller	RFA [mol% Y_2O_3]	ICP-MS [mol% Y_2O_3]	RFA [at% Y_2O_3]	ICP-MS [at% Y_2O_3]
Tosoh	7,97	7,97	14,8	14,8
JF	8,96	9,23	16,5	16,9
Crystec	10,31	10,76	18,7	19,4
Chris Baker	11,17	---	20,1	---
Ma Teck	---	12,20	---	21,8

Tabelle 14: Summenformel der verschiedenen YSZ-Proben aus RFA- und ICP-Messungen

Hersteller	RFA Strukturformel	ICP-MS Strukturformel
Tosoh	$Zr_{0,852}Y_{0,148}O_{1,926}$	$Zr_{0,852}Y_{0,148}O_{1,926}$
JF	$Zr_{0,835}Y_{0,165}O_{1,918}$	$Zr_{0,831}Y_{0,169}O_{1,916}$
Crystec	$Zr_{0,823}Y_{0,187}O_{1,907}$	$Zr_{0,806}Y_{0,194}O_{1,903}$
Chris Baker	$Zr_{0,799}Y_{0,201}O_{1,900}$	---
Ma Teck	---	$Zr_{0,782}Y_{0,218}O_{1,891}$

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Messmethoden anhand der Proben JF und Crystec, stellt man fest, dass diese mit einem relativen Fehler für erstere von 3% und für zweitere von 4,4% eine sehr gute Übereinstimmung liefern. Die Messergebnisse decken sich mit den Herstellerangaben, welche in Tabelle 4 angeführt sind, nur für die Probe JF. Die Proben von Crystec weisen einen um 8,5 (RFA) bzw. 13,2% (ICP-MS) höheren und die Proben von Ma Teck einen um 6% niedrigeren Wert, als angegeben auf. Die größte Abweichung ergibt sich mit 14% für die von Chris Baker bezogenen Proben.

Um die Abhängigkeit der Aktivierungsenergien und Leitfähigkeiten von der Dotierung zu zeigen, werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Werte der ICP-Messungen verwendet. Da für die Proben des Herstellers Chris Baker kein Wert aus ICP-Messungen zur Verfügung steht, wird an dessen Stelle für Vergleiche der Wert aus der RFA-Messung verwendet. Hierbei sollte beachtet werden, dass dieser tendenziell etwas höher liegen sollte, wie schon die Werte von JF und Crystec.
Für diese Arbeit standen somit Proben im und nach dem Leitfähigkeitsmaximum bei 8 bis 9 mol% Y_2O_3 [6] zur Verfügung.

8.1.2 Gitterparameter

Für die Proben Tosoh, Crystec und Chris Baker wurden deren Gitterparameter a_0 aus XRD-Messungen an jeweils einem Exemplar zu 0,5135, 0,5159 und 0,596nm ermittelt. Der Gitterparameter der „Tosoh“-Proben deckt sich mit Werten aus der Literatur [68-70]. Für eine Dotierung von ca. 10mol% Y_2O_3 wird meist ein niedrigerer Wert von 0,514 nm [68, 69] angegeben und für 12 mol% 0,515nm [71]. Vergleicht man die letztgenannte Gitterkonstante mit dem gemessen Wert von 0,596nm für Proben von Chris Baker, so ist dieses Messergebnis stark in Zweifel zu ziehen. Betrachtet man Abbildung 38 ist aus den drei Messpunkten auch kein linearer Zusammenhang zwischen Dotierkonzentration und a_0 erkennbar. Dieser sollte für YSZ bis zu einem Y_2O_3-Gehalt von 35mol% gegeben sein [72]. Vernachlässigt man den Ausreißer (Chris Baker, 11,17mol%, 0,596nm), welcher in Abbildung 38 mit einem roten Pfeil markiert ist, können mit Hilfe einer Geraden zwischen den beiden verbleibenden Messpunkten die Gitterparameter für die restlichen Proben berechnet werden. Eine Gesamtübersicht über alle Werte ist in Tabelle 15 gegeben.

Tabelle 15: Übersicht über gemessene und extrapolierte Gitterparameter

Hersteller	Tosoh[7]	JF[8]	Crystec[7]	Chris Baker[8]	Ma Teck[8]
a_0 [nm]	0,5135	0,5146	0,5159	0,5162	0,5172

Dass diese Extrapolation der Geraden, welche aus einem Fit von nur zwei Punkten im Diagramm aufgestellt wurde, gerechtfertigt ist, zeigt der Vergleich von a_0 der „Ma Teck"-Probe (~12,2 mol% Y_2O_3) mit den schon weiter oben angeführten 0,515nm für 12mol% Y_2O_3. Der relative Fehler zwischen beiden Werten beträgt ca. 4‰ und ist somit vernachlässigbar klein.

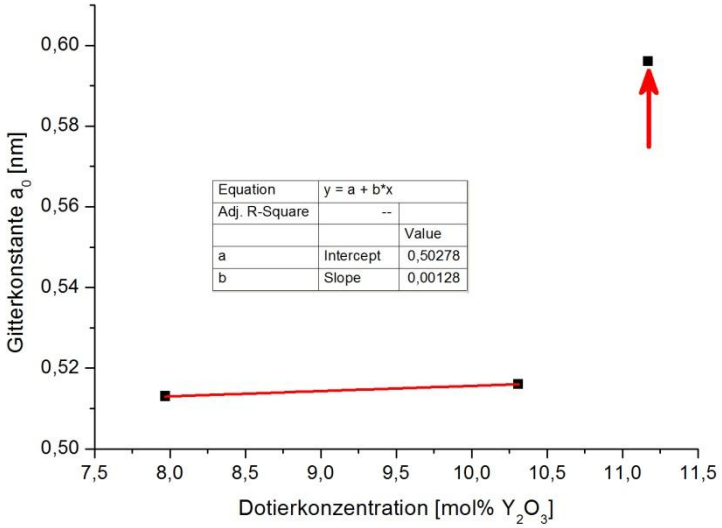

Abbildung 38: Ermittelte Gitterparameter aus XRD-Messungen in Abhängigkeit der Dotierkonzentration der Proben

8.1.3 Volumenbezogene Dotierkonzentration

Aus den gemessenen Yttrium-Gehalten und den zugehörigen Gitterparametern können mit Gleichung 51 die volumenbezogenen Dotierkonzentrationen $[Y_{ges}]$ errechnet werden. Diese sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Volumenbezogene Dotierkonzentration

Hersteller	Tosoh	JF	Crystec	Chris Baker	Ma Teck
$\left[Y_{ges}\right]\left[\frac{1}{cm^3}\right]$	4,36[9] 4,36[10]	4,84[9] 4,96[10]	5,46[9] 5,66[10]	5,81[9] ---	--- 6,33[10]

[7] Gemessener Wert
[8] Extrapolierter Wert
[9] Gerechnet mit den aus RFA Messungen ermittelten Dotierkonzentrationen
[10] Gerechnet mit den aus ICP-MS Messungen ermittelten Dotierkonzentrationen

8.1.4 Korngrößenverteilung der polykristallinen Proben

Die REM-Aufnahmen der Proben E4, F4, II_A1 und II_F1 wurden mit verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen. Um die einzelnen Proben besser vergleichen zu können, wurde für Abbildung 39 je ein Bild der vier Proben mit 2000facher Vergrößerung gewählt. Schon bei bloßer Betrachtung der vier Bilder wird der Zusammenhang Korngröße zu Sinterdauer deutlich. Die Probe E4 mit der längsten Sinterdauer weist die größten Körner auf und die Probe II_F1, jene mit der geringsten Sinterdauer, die kleinsten Körner. Vergleicht man Abbildung 39 b) mit c) (Probe F4 und Probe II_A1) scheint sich auch hier dieser Trend finden zu lassen.

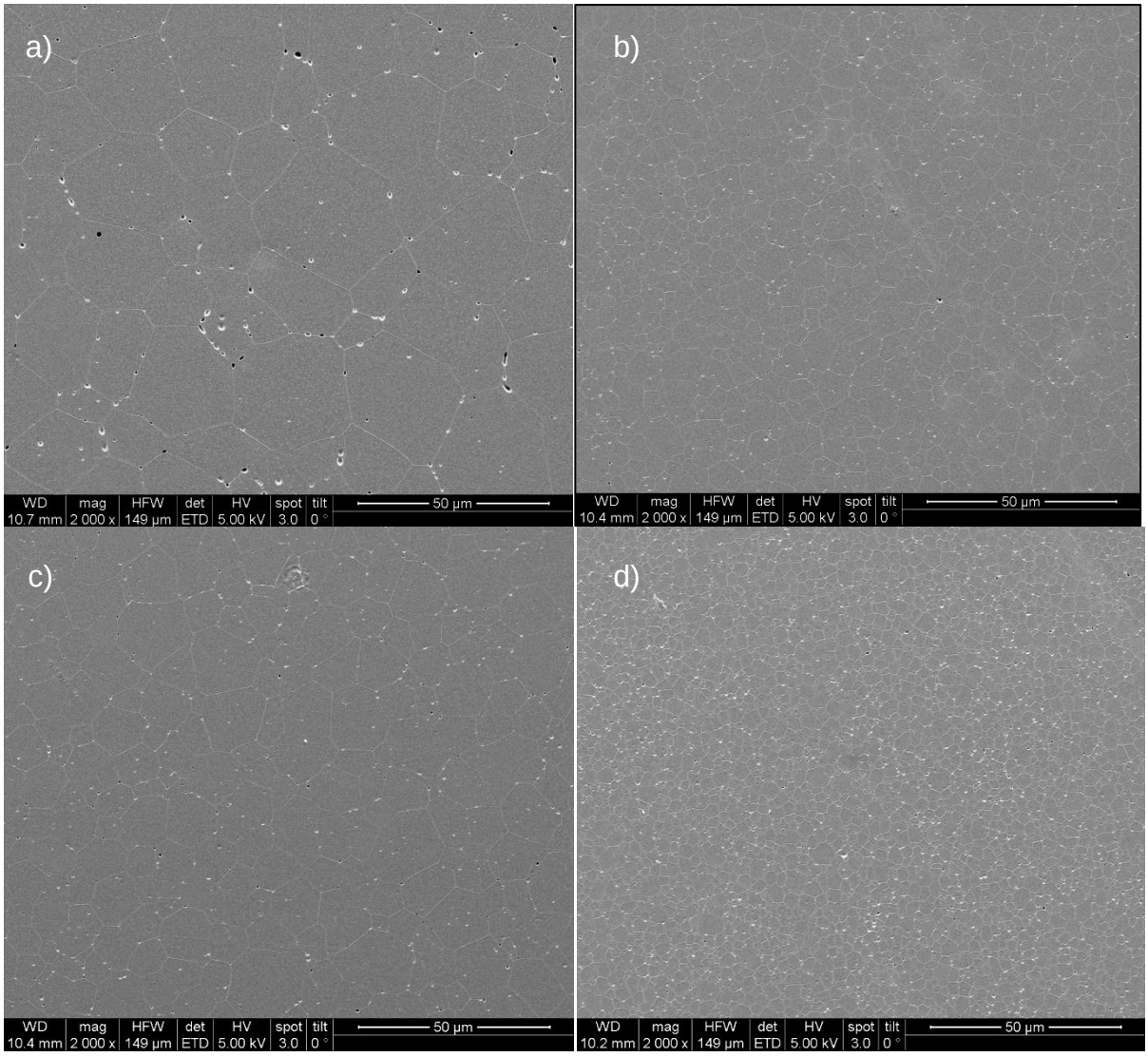

Abbildung 39: REM-Aufnahmen der Proben: a) E4, b) F4, c) II_A1 und d) II_F1

Die Bestimmung der mittleren Korngröße aus den REM-Bildern einer Probe erfolgte mit dem Programm „a4i Analysis 5.0“ (AQUINTO AG). Für die Auswertung wurde der manuelle Modus gewählt, wobei die Korngrenzen entlang einer Linie mit der Maus

markiert werden mussten. Dies erforderte einerseits, dass die Körner und Korngrenzen noch gut sichtbar waren (die Körner mussten auf dem Bild groß genug sein), anderseits dass eine ausreichende Anzahl an Körnern am Bild vorzufinden war, um eine repräsentative mittlere Korngröße zu erhalten.

Für die Proben F4 und II_A1 konnte die Auswertung bei zwei verschiedenen Vergrößerungen erfolgen. Die Ergebnisse aller Proben sind in Tabelle 17 gegeben.

Tabelle 17: Mittlere Korngröße MK der polykristallinen Proben

Probe	MK[11] [µm]	MK[12] [µm]
II_F1	---	4,291
F4	5,559	5,316
II_A1	5,316	5,634
E4	17,559	---

Vergleicht man die Proben F4 und II_A1 anhand der Auswertungsergebnisse stellt man fest, dass zwar über beiden Werte gemittelt die Probe II_A1 noch immer eine höhere Korngröße als Probe F4 aufweist, der Unterschied in Bezug auf die beiden Bilder jedoch geringer als erwartet ausfällt.

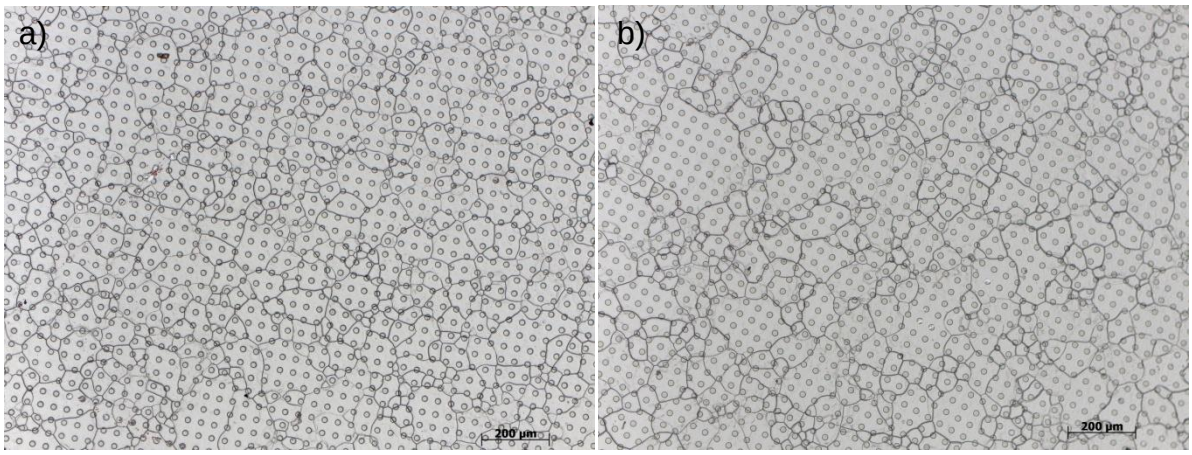

Abbildung 40: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben a) II_C1 und b) II_C2, auf welchen der Raster aus 20µm Mikroelektroden erkennbar ist.

Für die Proben II_C1 und II_C2 konnte die mittlere Korngröße (72,5 und 82,7µm) aus lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 40) ermittelt werden. Da die Probe D4 einer fast identen Wärmebehandlung unterzogen wurde (Tabelle 8), wie II_C1 und II_C2, ist für diese auch eine ähnliche mittlere Korngröße zu erwarten.

[11] Aus Bildern mit 2000facher Vergrößerung ermittelt.
[12] Aus Bildern mit 4000facher Vergrößerung ermittelt.

8.2 Elektrische Eigenschaften

In Kapitel 8.2.2 und 8.2.3 werden ausschließlich die Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der mono- und polykristallinen Proben behandelt. Die bikristallinen Proben werden aufgrund ihrer wenig glaubhaften Resultate gesondert in Kapitel 8.2.5 behandelt.

Für die Leitfähigkeit der polykristallinen Proben wurde deren Gesamtleitfähigkeit σ_{ges}, welche sich aus Korn- und Korngrenzleitfähigkeit (σ_K und σ_{KG}) zusammensetzt, verwendet und daraus auch die Aktivierungsenergien berechnet. Eine monokristalline Probe verfügt klarerweise lediglich über σ_K und es stellt sich die Frage, ob dieser Vergleich zielführend ist, bzw. warum nicht σ_K der polykristallinen Proben anstelle von σ_{ges} verwendet wurde.

Der Grund warum gerade σ_{ges} gewählt wurde liegt darin, dass eine Trennung von Korn- und Korngrenz-Widerstand im Impedanzspektrum nur bis zu einer Temperatur von ca. 600°C durchgeführt werden konnte, aber für einen Vergleich ein σ_K für bis zu 950°C benötigt wurde. Die Limitierung der Trennbarkeit ist durch die temperaturabhängige Änderung der Form des Impedanzspektrums, welche schon in Kapitel 7.1.1 beschrieben wurde, gegeben.

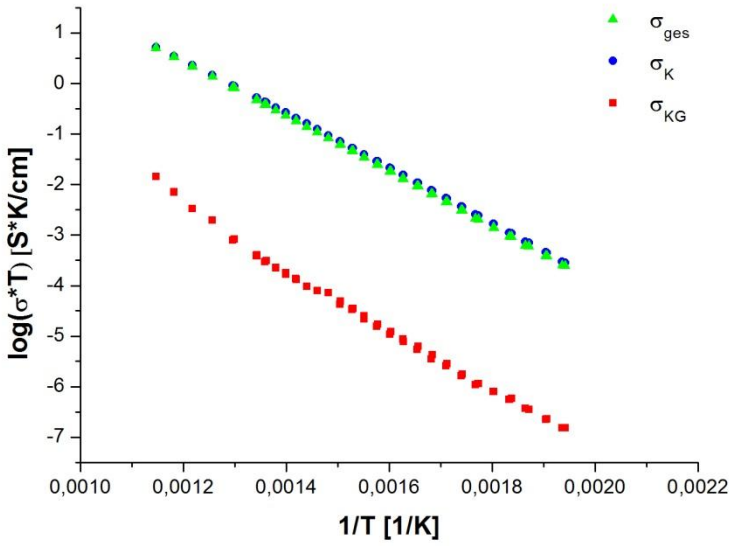

Abbildung 41: Gesamt-, Korn- und Korngrenzleitfähigkeit von Probe E4

Betrachtet man Abbildung 41 sieht man, dass sich für die polykristalline Probe E4 σ_K und σ_{KG} zwar um ca. drei Größenordnungen unterscheiden, ein Unterschied zwi-

schen σ_K und σ_{ges} jedoch kaum erkennbar ist. Nicht nur der Unterschied zwischen σ_K und σ_{ges}, sondern auch der Unterschied zwischen ihren Aktivierungsenergien ist sehr gering und liegt im Fall der Probe E4 (Abbildung 42) bei ca. 1%.

Bei Probe II_F1, welche verhältnismäßig den größten Korngrenzwiderstandsanteil am Gesamtwiderstand hat und sich für diese Probe somit die größten Unterschiede zwischen σ_K und σ_{ges} ergeben sollten, zeigen sich auch geringe Differenzen für Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien (siehe Abbildung 43).

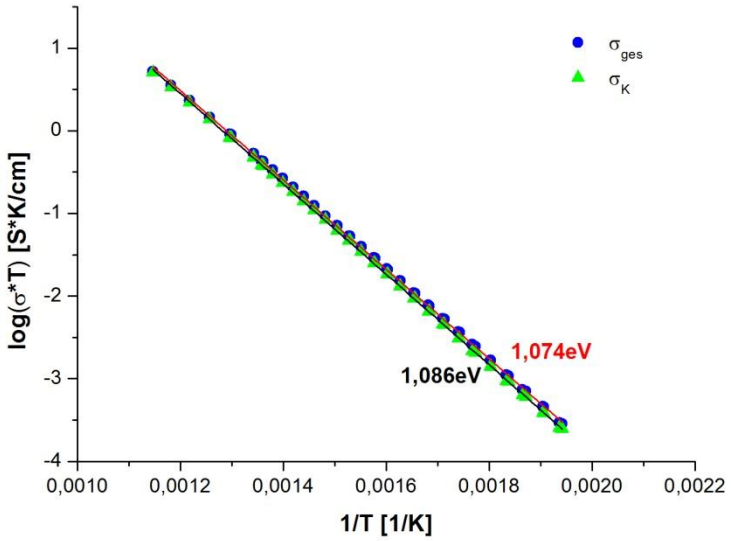

Abbildung 42: Aktivierungsenergie von σ_K und σ_{ges} von Probe E4 für einen Temperaturbereich von ca. 230-600°C

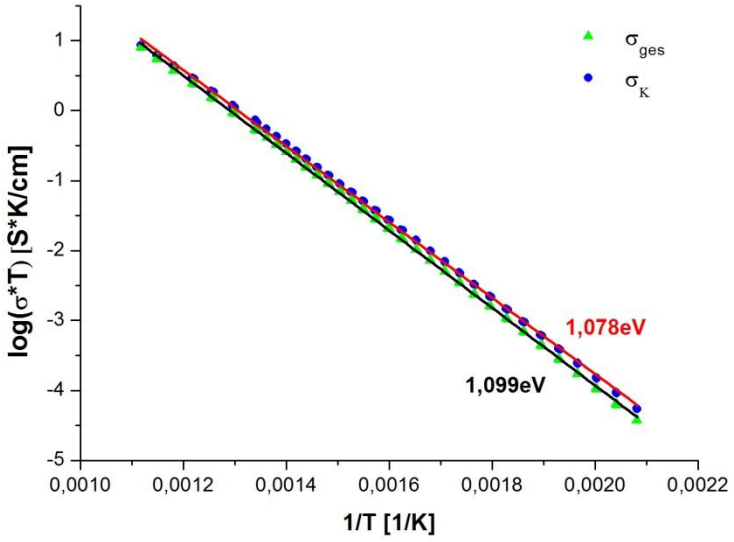

Abbildung 43: Aktivierungsenergie von σ_K und σ_{ges} von Probe II_F1

8.2.1 Verbreiterung der Impedanzspektren bei tiefen Temperaturen

Beim Fitten der Impedanzspektren aus Makromessungen fielen in Bezug auf deren Form zwei Besonderheiten auf:

- Die bereits in Kapitel 6.1.3 erwähnte schlechte Trennbarkeit von Korngrenzhalbkreis und Elektrodensignal bei Verwendung von gepinselten Pt-Elektroden.
- Eine Verbreiterung des Kornhalbkreises mit sinkender Temperatur.

Betrachtet man ein Impedanzspektrum oberhalb von 310°C, wie es in Abbildung 44 zu sehen ist, stellt man fest, dass ein R-CPE Glied den Kornhalbkreis exakt wiedergibt.

Bei Spektren unterhalb von 310 Grad jedoch ist diese Fit-Funktion nicht mehr ausreichend, um den gemessenen Halbkreis hinreichend genau zu beschreiben. Er scheint mit sinkender Temperatur immer breiter zu werden. Dieses Verhalten konnte sowohl bei monokristallinen, als auch bei polykristallinen Proben unabhängig vom Grad ihrer Dotierung beobachtet werden. Auch die Wahl des Elektrodenmaterials (Pt oder LSC) scheint diesen Effekt nicht zu beeinflussen (siehe Abbildung 45 und Abbildung 46).

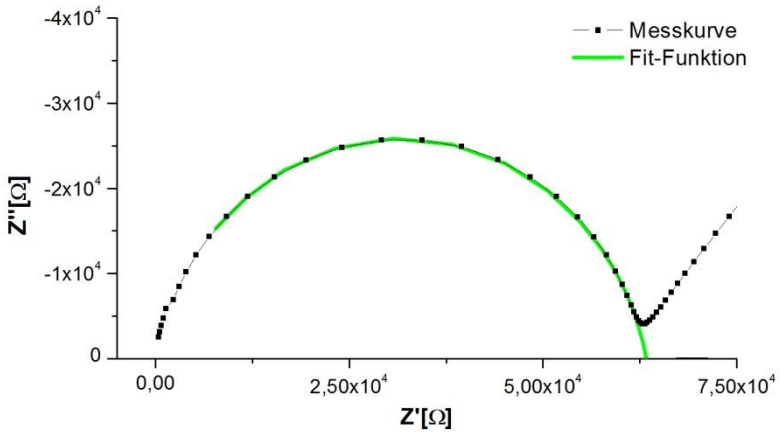

Abbildung 44: Spektrum der Probe C1 bei 310°C: Die Fit-Funktion eines R-CPE-Gliedes gibt den Kornhalbkreis exakt wieder.

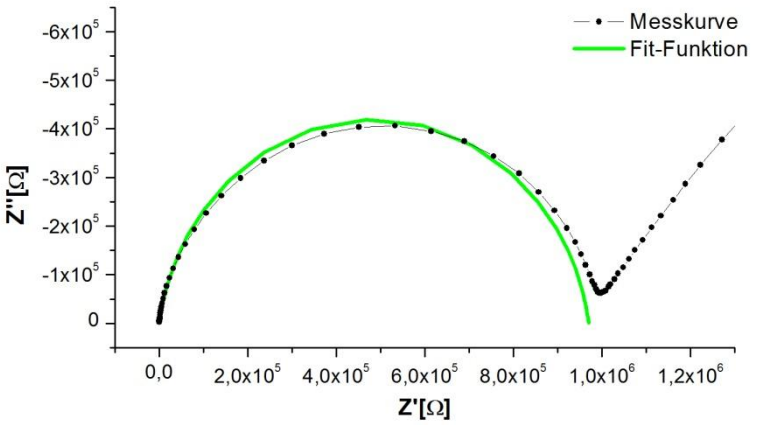

Abbildung 45: Spektrum der Probe C1 bei 247,3°C: Die Fitfunktion eines R-CPE-Gliedes kann den gemessenen Kornhalbkreis nicht exakt wiedergeben.

Die Fitfunktion, welche den Korngrenzhalbkreis im Bereich von 240 bis 310°C exakt reproduzieren kann, besteht aus zwei seriellen R-CPE Gliedern. Bei tieferen Temperaturen muss die Anzahl auf drei serielle R-CPE Glieder erhöht werden. Physikalisch könnte dieses Verhalten mit einem Auftreten mehrerer verschiedener Phasen bei sinkender Temperatur gedeutet werden, deren charakteristische Frequenzen nahe aneinander liegen. Da jedoch alle gemessenen Proben über eine ausreichende Dotierkonzentration verfügen, um selbst bei Raumtemperatur vollständig stabilisiert zu sein, ist dies keine zufriedenstellende Erklärung.

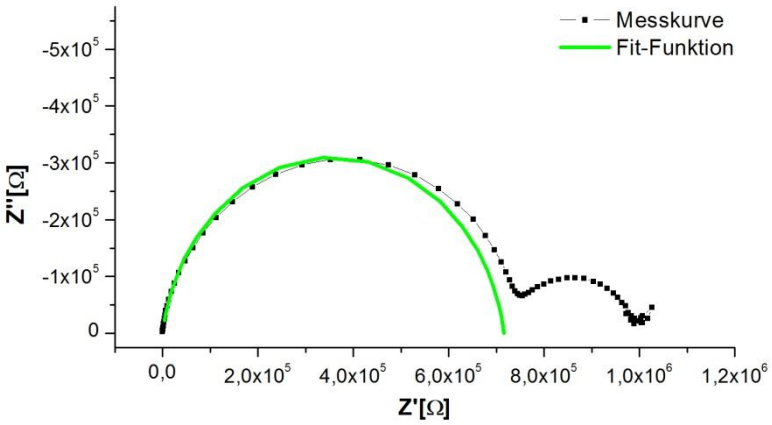

Abbildung 46: Spektrum der Probe II_F1 bei 221,5°C: Auch hier ist dieselbe Abweichung zwischen Fitfunktion und Messkurve erkennbar.

8.2.2 Gesamtleitfähigkeiten mono- und polykristalliner Proben

Im Arrhenius-Diagramm in Abbildung 47 sind die Leitfähigkeiten von fünf Proben mit jeweils unterschiedlicher Yttrium-Konzentration aufgetragen. Für alle von ihnen tritt die erwartete Änderung der Steigung zwischen Nieder- und Hochtemperaturbereich auf. Die polykristallinen Proben mit einer Dotierung von 7,97 mol% Y_2O_3 weisen im gesamten Temperaturbereich die höchste Leitfähigkeit auf. Aus dieser Abbildung ist auch der Trend, dass mit steigendem Yttrium-Gehalt die Leitfähigkeit immer weiter absinkt, zu erkennen. Mit diesem Trend bricht hier nur die Probe mit 11,17 mol% Y_2O_3 (Chris Baker), welche eine niedrigere Leitfähigkeit als jene mit 12,2 mol% (Ma Teck) aufweist.

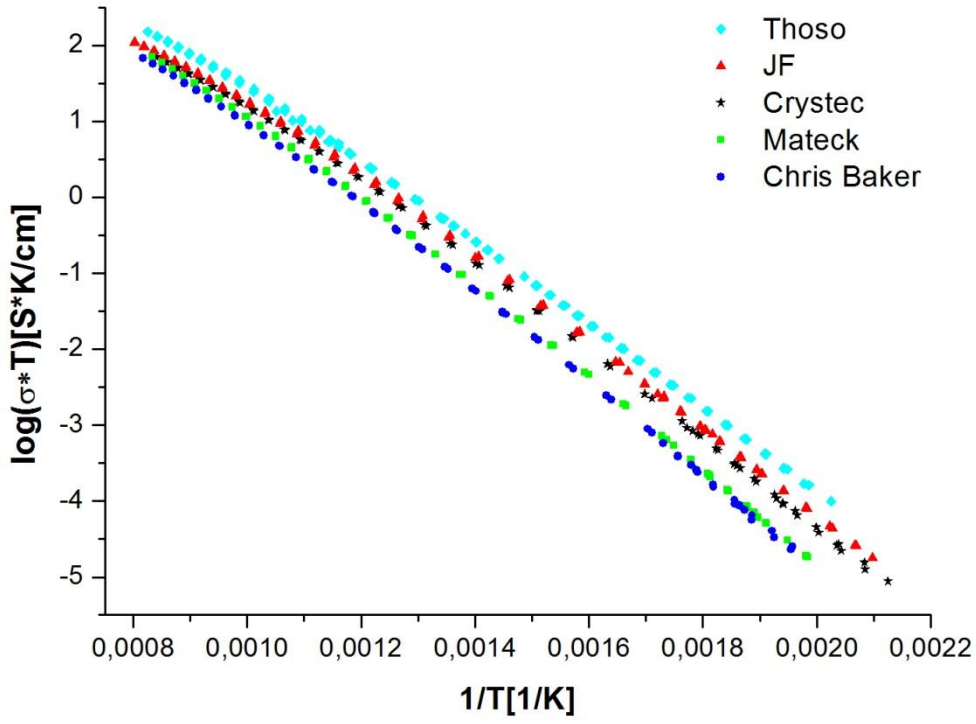

Abbildung 47: Arrheniusdiagramm von Proben mit verschieden hoher Dotierung

In Abbildung 47 wurde für die Proben mit 7,97mol% (Tosoh) und 10,73 mol% (Crystec) aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine der fünf bzw. vier Proben aufgetragen. Wobei Probe A1 repräsentativ für alle anderen „Crystec“ und Probe II_A1 für alle anderen “Tosoh“-Proben gewählt wurde. Eine Auflistung der Leitfähigkeitswerte für unterschiedliche Temperaturen aller monokristallinen Proben ist in Tabelle 18 und

aller polykristallinen Proben in Tabelle 19 gegeben. Die Werte wurden wie in Kapitel 7.1.5 beschrieben ermittelt.

Tabelle 18: Leitfähigkeiten monokristalliner Proben bei verschiedenen Temperaturen in [S/cm], interpoliert aus dem Fit des Barriere-Modells der einzelnen Proben

Probe	σ (T=300°C)	σ (T=400°C)	σ (T=600°C)	σ (T=800°C)	σ (T=900°C)	σ (T=1000°C)
A1	2,43E-06	6,75E-05	3,73E-03	2,84E-02	5,40E-02	8,91E-02
A6	3,31E-06	8,49E-05	4,35E-03	3,27E-02	6,19E-02	1,02E-01
B1	2,13E-06	6,01E-05	3,54E-03	3,09E-02	6,29E-02	1,10E-01
C1	2,14E-06	6,50E-05	4,02E-03	3,35E-02	6,62E-02	1,13E-01
D1	2,52E-06	7,19E-05	4,16E-03	3,00E-02	5,42E-02	8,50E-02
E1	9,87E-07	3,27E-05	2,28E-03	2,28E-02	4,96E-02	9,28E-02
F1	8,33E-07	2,75E-05	1,89E-03	1,87E-02	4,06E-02	7,60E-02

Tabelle 19: Leitfähigkeiten polykristalliner Proben bei verschiedenen Temperaturenin [S/cm], interpoliert aus dem Fit des Barriere-Modells der einzelnen Proben

Probe	σ (T=300°C)	σ (T=400°C)	σ (T=600°C)	σ (T=800°C)	σ (T=900°C)	σ (T=1000°C)
D4	2,33E-06	7,70E-05	5,65E-03	5,35E-02	1.10E-01	1.93E-01
E4	5,38E-06	1,21E-04	5,93E-03	4,85E-02	9,47E-02	1,58E-01
F4	4,95E-06	1,20E-04	6,14E-03	5,01E-02	9,86E-02	1,67E-01
II_A1	5,96E-06	1,35E-04	6,60E-03	5,32E-02	1,03E-01	1,69E-01
II_F1	5,42E-06	1,31E-04	6,33E-03	4,67E-02	8,81E-02	1,44E-01

In der Literatur ist eine Vielzahl an Werten für die Leitfähigkeit von YSZ zu finden. Um einen Vergleich zwischen den in dieser Arbeit gemessenen Werten und Literaturwerten vornehmen zu können, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, deren Ergebnis in Tabelle 42 im Anhang zusammengefasst ist.

Einen genaueren Vergleich zwischen den Leitfähigkeiten der einzelnen Proben und einen Vergleich zwischen Literaturwerten und gemessen Werten ermöglichen die Abbildungen 45 bis 48 für Temperaturen von 400, 600, 800 und 1000°C.

Mit diesen Abbildungen können folgende Beobachtungen gemacht werden:

- Die Literaturwerte sind bei 400 und 600°C (Abbildung 48 und Abbildung 49) tendenziell niedriger angesiedelt, als die in dieser Arbeit gemessenen Werte. Bei 1000°C (Abbildung 51) kommen Literatur und Messungen auf sehr ähnliche Ergebnisse.

- Die einzelnen polykristallinen Proben und die einzelnen Proben von Crystec unterscheiden sich untereinander je nach Temperatur um einen Faktor von 1,1 bis 1,7. Für die Probe D4, die polykristalline Probe mit der heißesten und längsten Wärmebehandlung, ergibt sich bei 400°C (Abbildung 48) eine um den Faktor 1,6 geringere Leitfähigkeit, als bei den restlichen polykristallinen Proben. D4 ist in Abbildung 48 und Abbildung 51 mit einem grünen Pfeil markiert. Bei 600 und 800°C liegt sie im Bereich der anderen Proben. Bei 1000°C (Abbildung 51) hingegen verfügt D4 über die eindeutig höchste Leitfähigkeit.
- Wie schon in der Gegenüberstellung der Leitfähigkeit im Arrhenius-Diagramm (Abbildung 47) ist die mit steigender Dotierkonzentration sinkende Leitfähigkeit jenseits des Leitfähigkeitsmaximums in den Abbildungen zu erkennen. Bei allen Temperaturen liegt der Wert der „Chris Baker“-Probe tiefer als erwartet.
  Die „JF“-Probe, in den Abbildungen mit einem blauen Pfeil markiert, zeigt bei 400°C (Abbildung 48) noch das erwartete Verhalten. Mit zunehmender Temperatur jedoch beginnt ihre Leitfähigkeit relativ zu den anderen Proben immer weiter abzusinken, bis sie bei 1000°C tiefer als zwei der „Crystec“-Proben liegt und einen nur geringfügig höheren Wert als die „Ma Teck“-Probe mit deutlich höherer Dotierung aufweist.

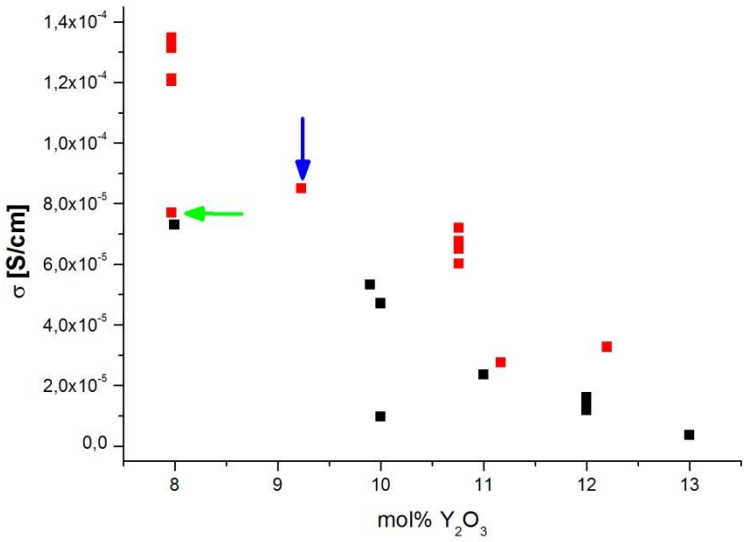

Abbildung 48: Leitfähigkeiten von YSZ für eine Temperatur von 400°C aus Messungen (rot) und Literatur (schwarz)

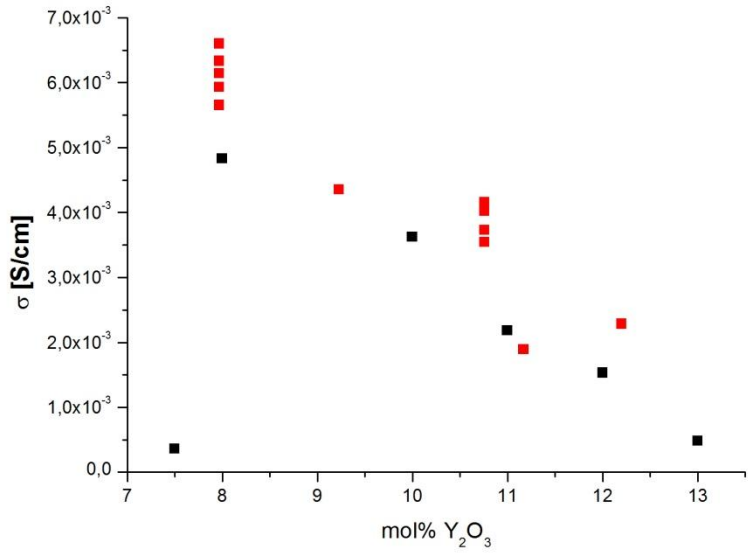

Abbildung 49: Leitfähigkeiten von YSZ für eine Temperatur von 600°C aus Messungen (rot) und Literatur (schwarz)

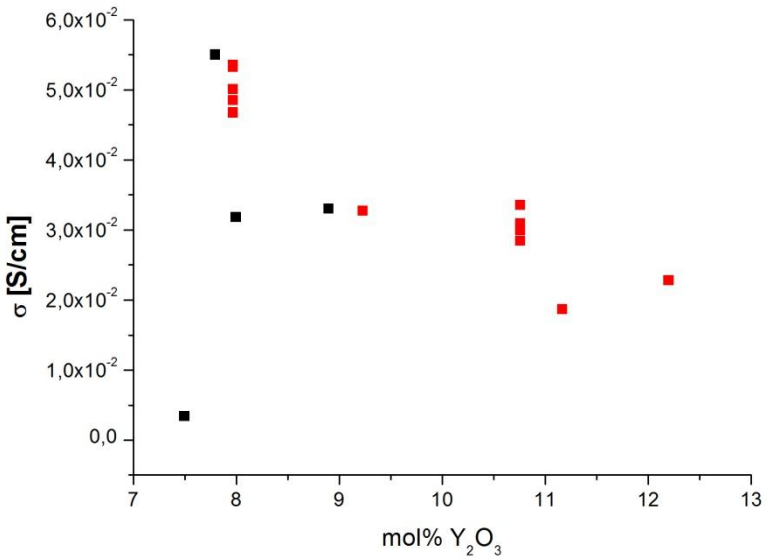

Abbildung 50: Leitfähigkeiten von YSZ für eine Temperatur von 800°C aus Messungen (rot) und Literatur (schwarz)

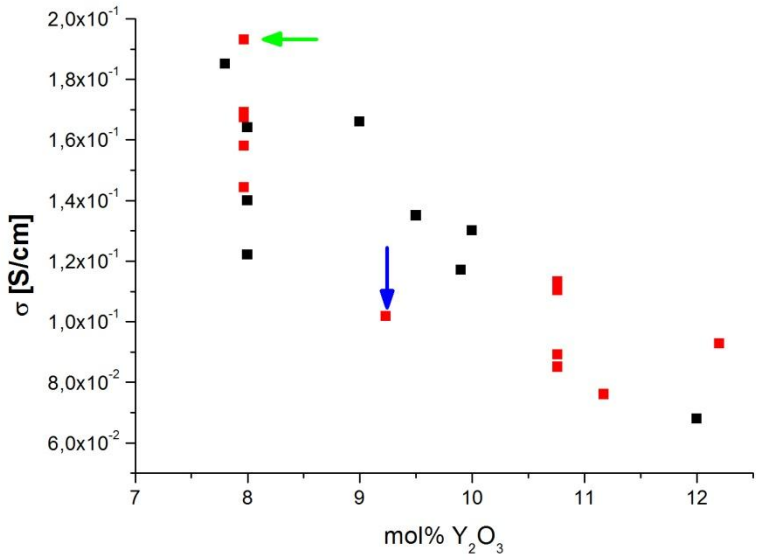

Abbildung 51: Leitfähigkeiten von YSZ für eine Temperatur von 1000°C aus Messungen (rot) und Literatur (schwarz)

Eine mögliche Erklärung warum sich für die einzelnen polykristallinen Proben, welche alle denselben Yttrium-Gehalt aufweisen, unterschiedliche Leitfähigkeiten ergeben, bzw. speziell das beschriebene Verhalten der Probe D4, wären die unterschiedlichen Wärmebehandlungen. Aus den Messdaten ist jedoch keine Systematik zwischen Korngröße und Gesamtleitfähigkeit erkennbar und so könnten auch noch andere beeinflussende Faktoren existieren. Die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der monokristallinen „Crystec-Proben“ könnten sich aus einem leicht unterschiedlichen Yttrium-Gehalt ergeben, da die Proben aus unterschiedlichen Produktionschargen stammen. Ein anderer Grund für diese Streuung könnte in der unterschiedlichen „thermischen Vorgeschichte“ der Proben liegen. Hierbei ist gemeint, welche Temperaturzyklen oder Wärmebehandlungen die Proben vor den Messungen schon durchlaufen haben. Die Auswirkung dieses Aspekts wird in Kapitel 8.2.4 noch eingehender diskutiert. Eine eindeutige Tendenz, welche Auswirkung die Oberflächenrauigkeit (einseitig/beidseitig poliert), oder die Gitterorientierung - (1 0 0) vs. (1 1 1) - haben ist aus diesen Messungen nicht ableitbar.

Vergleicht man die verschiedenen Messkurven im Arrhenius-Diagramm in Abbildung 47, stellt man fest, dass die Kurve für die Probe mit der geringsten Leitfähigkeit und jener mit der höchsten im niederen Temperaturbereich weiter auseinanderliegen, als bei hohen Temperaturen. Man könnte sagen dass die Kurven hin zu niedrigeren

Temperaturen auffächern, bzw. hin zu hohen Temperaturen zusammenlaufen. Dieses Verhältnisse konnte auch in der Literatur gefunden werden [13, 15, 30]. Vergleicht man das Verhältnis zwischen höchster und niedrigster Leitfähigkeit bei 300 und 1000°C mit Hilfe von Tabelle 18 und Tabelle 19, sieht man, dass sich die Leitfähigkeitsverhältnisse zwischen beiden Temperaturen um ein Verhältnis von ca. 2,8 unterscheiden.

8.2.3 Aktivierungsenergien der Proben

Neben der Intention, Werte für Barrierehöhen für Sprünge von Sauerstoffanionen im kubischen YSZ-Gitter zu gewinnen, bzw. die Migrations- und Assoziationsenthalpie zu ermitteln, wurde versucht Fit-Funktionen zu schaffen, welche über den gesamten Messbereich angewandt werden konnten. Die Methodik jeweils eine Gerade vor und nach der Krümmung in das Arrhenius-Diagramm, bzw. anders gesagt in den Hoch- und Niedertemperaturbereich zu legen und aus ihren Steigungen Aktivierungsenergien zu berechnen, erschien zu ungenau.
Warum dieses Verfahren als ungenau bezeichnet werden kann, soll anhand eines Arrhenius-Diagramms der Probe A6 (Abbildung 52) gezeigt werden:
Betrachtet man die Messkurve von A6, ist es schwierig einen Punkt festzulegen, bei der die Änderung der Steigung beginnt, um einen Hoch- und Niedertemperaturbereich abzugrenzen. Bei sehr hohen Temperaturen ($1/T<0{,}001 K^{-1}$) ist noch immer eine Krümmung der Messkurve erkennbar. Somit ist bei diesen Temperaturen die Dissoziation noch nicht vollständig abgeschlossen. Aus der Steigung einer Geraden in diesem Bereich erhält man somit keine Aktivierungsenergie, die rein dem Wert der Migrationsenthalpie ΔH_m entspricht. Es ist aus der Literatur bekannt, dass sich die Steigung im Arrhenius-Diagramm selbst bei 1600°C noch leicht ändert [49]. Aus diesen beiden Gründen (Abgrenzbarkeit der beiden Temperaturbereiche und anhaltende Krümmung bei hohen Temperaturen) erscheint es schwer ein eindeutiges Ergebnis für die beiden Aktivierungsenergie zu erhalten, bzw. dem Assoziat-Modell folgend aus ihrer Differenz eine eindeutige Assoziat-Bindungsenthalphie ΔH_a zu berechnen.

Für die Probe A6 wurde für verschiedene Temperaturbereiche linear gefittet und daraus die Aktivierungsenergie berechnet. Dies erfolgte für je fünf Bereiche bei niedrigen und hohen Temperaturen. Das Ergebnis in Tabelle 20 zeigt, dass die Wahl der

Bereiche gerade bei hohen Temperaturen eine große Auswirkung auf die erhaltene Aktivierungsenergie hat, aber auch bei niederen gibt es Unterschiede. Ein typischer Wert für ΔH_a aus der Literatur ist 0,28eV [15]. Vergleicht man diesen mit der Differenz zwischen höchster und niedrigster Aktivierungsenergie (1,087 und 1,142eV) ergeben sich 0,055eV. Alleine diese Differenz beträgt bereits knapp 20% der 0,28eV. Im Hochtemperaturbereich sind noch höhere Differenzen möglich.

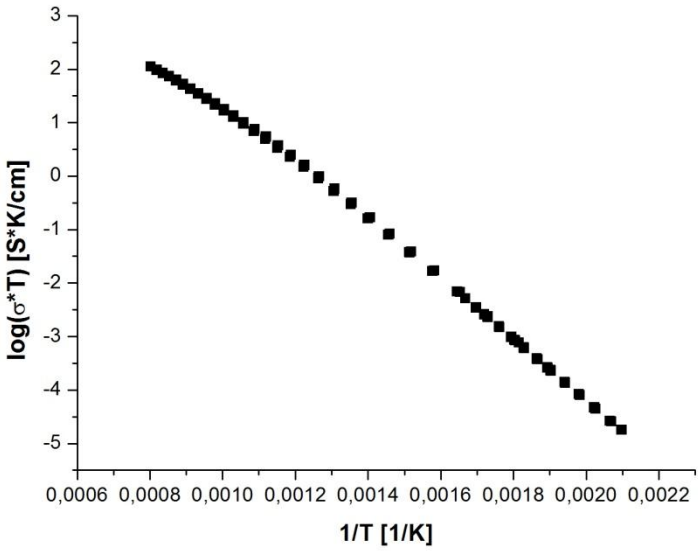

Abbildung 52: Arrhenius-Diagramm der Probe A6

Berechnet man nun Werte für ΔH_a, lassen sich zwar sehr ähnliche Werte zu 0,28eV finden (1,12eV-0,845eV), aber auch 0,345eV (1,142eV-0,797eV) oder im Extremfall 0,454 eV (1,142eV-0,688eV) können erreicht werden.

Tabelle 20: Aktivierungsenergien aus linearen Fits in verschiedenen Temperaturbereichen des Arrhenius-Diagramms

Niedertemperaturbereich		Hochtemperaturbereich	
T-Bereich [°C]	**E_a [eV]**	**T-Bereich [°C]**	**E_a [eV]**
200-410	1,142	645-800	0,883
200-500	1,131	645-900	0,845
300-500	1,118	700-900	0,907
360-600	1,087	720-970	0,797
200-600	1,120	950-970	0,688

8.2.3.1 Aktivierungsenergien aus dem Barrieren-Modell-Fit

Die einzelnen Ergebnisse, welche mit der Fitfunktion des Barrieren-Modells (Gleichung 39) erhalten wurden, sind für alle mono- und polykristallinen Proben in Tabelle 21 und Tabelle 22 aufgeführt. In Abbildung 53 sind die Aktivierungsenergien $E_{a,1}$ und $E_{a,2}$ der einzelnen Proben gegen die jeweilige Konzentration aufgetragen. Aus dieser Darstellungsweise ist der Anstieg von $E_{a,1}$ und $E_{a,2}$ mit größer werdender Dotierkonzentration zu erkennen. Dieser Zusammenhang ist auch aus der Literatur bekannt [70]. Weiters erkennt man, dass die Abweichung zwischen den einzelnen Werten von $E_{a,1}$ größer als die von $E_{a,2}$ ist.

Tabelle 21: Barrieren-Modell-Fit Ergebnisse für monokristalline Proben

Probe	$\sigma^*_{0,1}$ [S/cm]	$\sigma^*_{0,2}$ [S/cm]	$E_{a,1}$ [eV]	$E_{a,2}$ [eV]
A1	4,92E+04	3,12E+07	0,647	1,177
A6	4,97E+04	2,41E+07	0,630	1,148
B1	1,18E+05	3,14E+07	0,712	1,183
C1	9,47E+04	5,04E+07	0,691	1,206
D1	2,45E+04	3,42E+07	0,577	1,180
E1	2,50E+05	5,25E+07	0,817	1,246
F1	2,20E+05	4,80E+07	0,827	1,249

Tabelle 22: Barrieren-Modell-Fit Ergebnisse für polykristalline Proben

Probe	$\sigma^*_{0,1}$ [S/cm]	$\sigma^*_{0,2}$ [S/cm]	E_a^1 [eV]	E_a^2 [eV]
D4	1,83E+05	8,88E+07	0,700	1,230
E4	5,27E+04	1,35E+07	0,568	1,096
F4	1,03E+05	2,42E+07	0,645	1,129
II_A1	4,81+04	1,51E+07	0,552	1,097
II_F1	6,45E+04	3,42E+07	0,577	1,180

Für die Proben von Tosoh und Crystec zeigen sich wie auch schon bei den Leitfähigkeiten (Kapitel 8.2.2) unterschiedliche Werte, bzw. auch bei den Aktivierungsenergien unterscheidet sich die Probe D4 markant von den anderen polykristallinen Proben. Die Probe D4 ist in Abbildung 53 mit einem grünen Pfeil markiert. Für mögliche Erklärungen dieser Streuung wird an dieser Stelle auf Kapitel 8.2.2 verwiesen, wo diese schon für die Abweichungen bei den Leitfähigkeiten angegeben wurden.

Der einzige Unterschied ist, dass Probe D1 mit dem im Vergleich zu den anderen Crystec Proben niedrigen $E_{a,1}$ -Wert eine andere Orientierung besitzt.

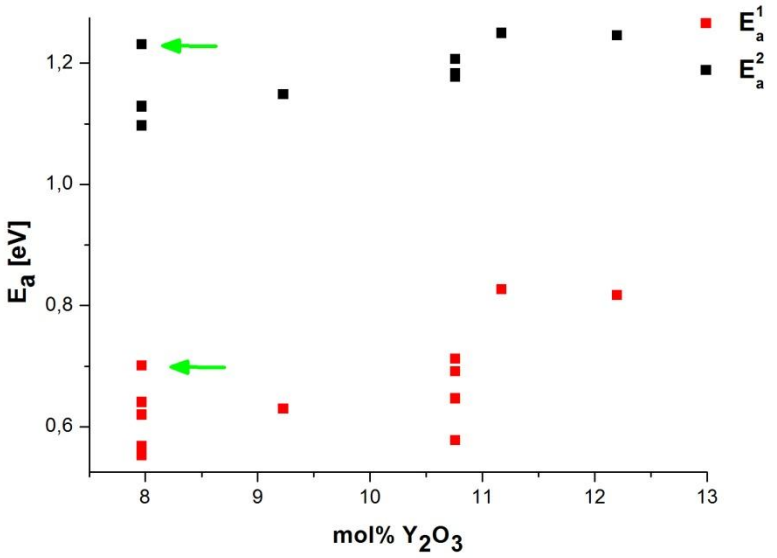

Abbildung 53: Aktivierungsenergien aus dem Barrieren-Modell-Fit in Abhängigkeit von der Yttrium-Konzentration

Vergleicht man $E_{a,1}$ und $E_{a,2}$ aus den Messungen (Tabelle 21 und Tabelle 22) mit Aktivierungsenergien des Assoziat-Modells aus der Literatur (Tabelle 2) entspricht $E_{a,1}$ ΔH_m und $E_{a,2}$ der Summe aus ΔH_m und ΔH_a, oder anders gesagt $\Delta H_a = E_{a,2}-E_{a,1}$. Fast alle Quellen führen einen höheren Wert für $E_{a,1}$ bzw. ΔH_m an, als jene, welche mit dem Barrieren-Fit ermittelt wurden. Die Werte für ΔH_a sind in der Literatur tendenziell niedriger. Die besten Übereinstimmungen für beide Aktivierungsenergien liefern die Referenzen [49] und [51].

Das Barrieren-Modell dieser Arbeit wurde mit der Einbeziehung von nur zwei Barrierehöhen/Aktivierungsenergien bewusst simpel gehalten, um ein analytisch gut handhabbares Modell zu liefern. Aufgrund der Einfachheit erhält man allerdings so auch keine direkt mit atomistischer Simulation bestimmter Werte für Barrieren, die z.B. unabhängig von der Dotierkonzentration sind, wie die in Kapitel 5.3 beschriebenen verschiedenen Tetraederkanten, welche ein Sauerstoffanion „überspringen“ muss, um in den nächsten Tetraeder zu gelangen. Um einen Zusammenhang zwischen den hier bestimmten effektiven Barrierehöhen eines 1D Modells und atomistischen Barrieren einer 3D-Energielandschaft mit mindestens drei verschiedenen Barrieren, wären umfangreiche Monte Carlo Rechnungen notwendig.

8.2.3.2 Aktivierungsenergien aus dem Assoziat-Modell-Fit

Der Fit der Daten des Arrhenius-Diagramms der einzelnen Proben erfolgte mit Gleichung 50. Für die volumenbezogene Yttrium-Konzentration $[Y_{ges}]$ wurden die aus RFA, ICP-MS und XRD-Daten ermittelten Werte, welche in Tabelle 16 zu finden sind, verwendet. Der Fit wurde für die Proben JF und Crystec nur mit einem $[Y_{ges}]$ durchgeführt, obwohl aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse aus ICP-MS und RFA Messungen zwei vorhanden gewesen wären. Ein Vergleich zwischen den Fit-Ergebnissen mit den beiden $[Y_{ges}]$ von Probe D1 in Tabelle 25 zeigt, dass sich für ΔH_m und ΔH_a lediglich Änderungen im Zehntelpromillebereich ergeben und somit keine Unterscheidung zwischen den Ergebnissen der beiden Konzentrationen getroffen werden muss.

Die Ergebnisse für mono- und polykristalline Proben sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 angeführt. Eine Darstellung der Dotierungsabhängigkeit beider Enthalpien ist in Abbildung 54 zu sehen.

Tabelle 23: Ergebnisse der Assoziat-Modell-Fit-Funktion für die monokristallinen Proben

Probe	ΔH_m[eV]	ΔH_A[eV]	u_0[cm²/(V·s)]	k_0	$[Y_{ges}]$
A1	0,559	0,617	29,25	3,03E-25	5,46E+21
A6	0,537	0,609	32,90	4,61E-25	4,84E+21
B1	0,621	0,559	72,03	7,93E-25	5,46E+21
C1	0,601	0,603	55,41	3,71E-25	5,46E+21
D1	0,476	0,702	12,64	1,23E-25	5,46E+21
E1	0,738	0,505	144,06	9,32E-25	6,33E+21
F1	0,750	0,497	138,92	9,83E-27	5,81E+21

Tabelle 24: Ergebnisse der Assoziat-Modell-Fit-Funktion für die polykristallinen Proben

Probe	ΔH_m[eV]	ΔH_A[eV]	u_0[cm²/(V·s)]	k_0	$[Y_{ges}]$
D4	0,606	0,622	133,76	5,05E-25	4,36E+21
E4	0,473	0,621	43,32	1,07E-24	4,36E+21
F4	0,551	0,575	80,65	1,15E-24	4,36E+21
II_A1	0,458	0,637	39,13	8,66E-25	4,36E+21
II_F1	0,525	0,602	47,72	6,08E-25	4,36E+21

Tabelle 25: Vergleich zwischen Fit mit aus RFA (D1) und ICP-MS Messungen (D1') errechneten $[Y_{ges}]$-Wert

Probe	ΔH_m[eV]	ΔH_A[eV]	u_0[cm²/(V·s)]	k_0	$[Y_{ges}]$
D1	0,47594	0,70205	12,6397	1,22639E-25	5,46E+21
D1'	0,4759	0,70209	12,18833	1,18274E-25	5,66E+21

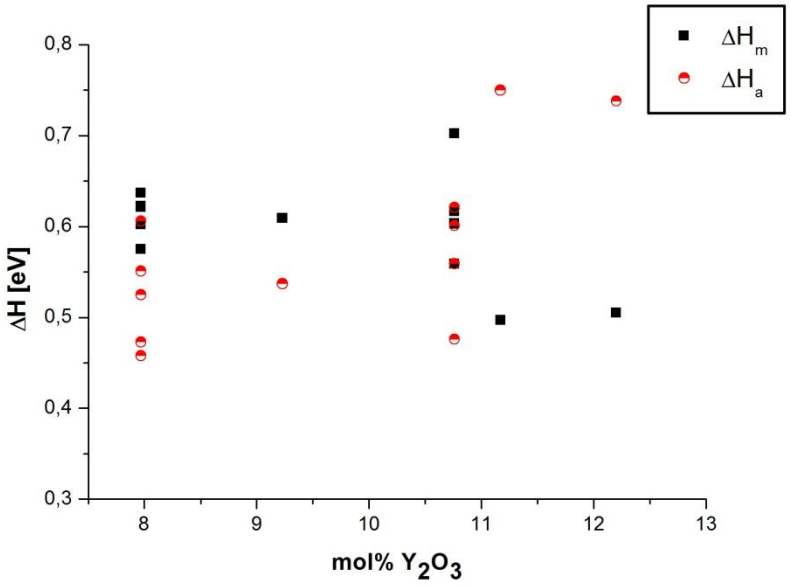

Abbildung 54: ΔH_m und ΔH_a in Abhängigkeit der Yttrium-Konzentration

In Abbildung 54 ist keine eindeutige Abhängigkeit der beiden Enthalpien ΔH_m und ΔH_a von der Yttrium-Konzentration zu erkennen. Für die beiden Proben mit einem Yttrium-Gehalt größer als 11mol% Y_2O_3 (Chris Baker und Ma Teck) nimmt ΔH_m einen größeren Wert als ΔH_a an. Sie verhalten sich somit konträr zu den anderen Proben. Wiederum tritt eine Streuung für Proben mit gleicher Dotierung auf, wobei diese für ΔH_m bei den Proben von Crystec und ΔH_a, bei den Proben von Tosoh am höchsten ist.

Vergleicht man die Werte von ΔH_m in Tabelle 23 und Tabelle 24 mit Literaturwerten aus Experimenten (Tabelle 2) und Simulationen (0,65eV [47] und 0,68eV [55]) erkennt man, dass die Resultate der meisten Proben, welche zwischen 0,5 und 0,62eV liegen, deutlich niedriger sind, als jene aus der Literatur. Für die Proben E1 und F1 mit einem ΔH_m von 0,74 und 0,75eV finden sich jedoch vergleichbare Ergebnisse. Berücksichtigt man bei diesem Vergleich zusätzlich ΔH_a, ergibt sich für E1 und F1

insgesamt die beste Übereinstimmung mit Referenz [49] (ΔH_m= 0,73eV ΔH_a=0,57eV). Probe B1 entspricht am besten Referenz [51] (ΔH_m= 0,66 eV ΔH_a=0,5eV).
Allgemein betrachtet liegt ΔH_a für einen Großteil der Referenzen um einen Faktor zwei höher, mit Ausnahme von Referenz [49], welche eine gute Übereinstimmung liefert.

Die Summe aus ΔH_m und ΔH_a, welche die Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit im unteren Temperaturbereich repräsentiert, ist für alle Proben in Tabelle 26 gegeben. Diese Werte entsprechen exakt jenen von $E_{a,2}$ aus dem Barrieren-Fit-Modell (vergleiche mit Tabelle 21 und Tabelle 22). Zwischen ΔH_m, welche der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit im höheren Temperaturbereich entspricht und dem korrespondierenden $E_{a,1}$ aus dem Barrieren-Fit-Modell besteht keine so gute Übereinstimmung. $E_{a,1}$ ist um ca. 0,07 bis 0,1eV größer als ΔH_m.

Tabelle 26: Werte für $\Delta H_m+\Delta H_A$ der mono- und polykristallinen Proben

Probe	$\Delta H_m+\Delta H_A$ [eV]	Probe	$\Delta H_m+\Delta H_A$ [eV]
A1	1,176	**D4**	1,208
A6	1,146	**E4**	1,094
B1	1,180	**F4**	1,126
C1	1,204	**II_A1**	1,095
D1	1,178	**II_F1**	1,127
E1	1,243		
F1	1,247		

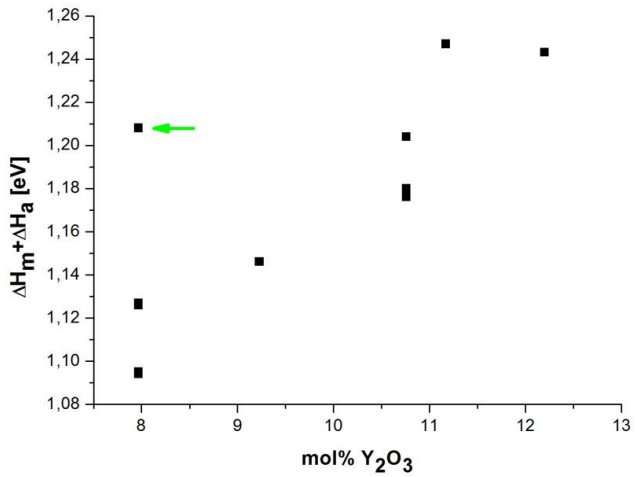

Abbildung 55: Summe von ΔH_m und ΔH_a in Abhängigkeit von der Yttrium-Konzentration

In Abbildung 55 ist die Abhängigkeit der Summe von ΔH_m und ΔH_a von der Yttrium-Konzentration zu sehen. Man erkennt einen linearen Anstieg der Aktivierungsenergie mit steigender Dotierung. Probe D4 (durch einen grünen Pfeil markiert) weicht von diesem Verhalten ab.

In Kapitel 8.2.3.1 wurde die starke Abhängigkeit der Fit-Ergebnisse vom gewählten Temperaturbereich diskutiert. Um eine etwaige Auswirkung dieser Wahl auf den Assoziat-Modell-Fit zu untersuchen, wurde ein in Bezug auf das gesamte Temperaturintervall (ca. 200-950°C) reduziertes von 200-600°C gewählt. Dessen Ergebnisse sind in Tabelle 27 zu finden. Ein Vergleich zwischen beiden Intervallen zeigt, dass sich starke Änderungen für beide Enthalpien ergeben, wobei ΔH_m tendenziell ansteigt und ΔH_a tendenziell abfällt mit Ausnahme der Probe F4, bei der sich ein gegenteiliges Verhalten zeigt.

Tabelle 27: ΔH_m und ΔH_A für einen Temperaturbereich von 200 bis 600°C

Probe	ΔH_m[eV]	ΔH_A[eV]
F4	0,522	0,606
A6	0,583	0,564
D1	0,686	0,502
E1	0,889	0,379
F1	0,825	0,430

Um zu zeigen, welche Auswirkung eine Fixierung des Fit-Parameters der Dotierkonzentration $[Y_{ges}]$ auf das Fit-Ergebnis hat, wurde jeweils eine Werteanpassung für fixiertes und freigegebenes $[Y_{ges}]$ durchgeführt. Es sollte überprüft werden, ob durch diesen Schritt die anderen Parameter stark beeinflusst werden, bzw. ob sich für $[Y_{ges}]$ ein sinnvoller Wert ergibt. Die Resultate in Tabelle 28 zeigen, dass für ein freigegebenes $[\mathbf{Y_{ges}}]$ sich die Enthalpien nur minimal ändern und u_0 und k_0 jeweils um ca. den Faktor 1,35, jener Betrag um den sich auch $[Y_{ges}]$ geändert hat, differieren.

Tabelle 28: Fit-Ergebnis für fixiertes (D1) und freigegebenes [Y_{ges}] (D1")

Probe	ΔH_m[eV]	ΔH_A[eV]	u_0[cm²/(V·s)]	k_0	$[\mathbf{Y_{ges}}]$
D1	0,47594	0,70205	12,64	1,23E-25	5,46E+21
D1"	0,4759	0,70209	17,10	1,65E-25	4,03E+21

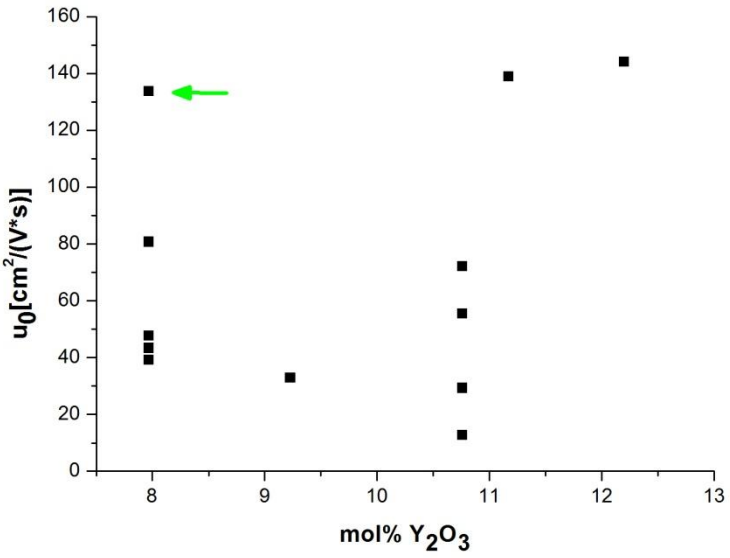

Abbildung 56: Fitparameter u_0 in Abhängigkeit von der Yttrium-Konzentration, der grüne Pfeil markiert Probe D4

Betrachtet man die Abhängigkeit des Fitparameters u_0 von der Dotierung in Abbildung 56 ist keine eindeutige Tendenz feststellbar. Probe D4 (grüner Pfeil) und die „Ma Teck“ und die „Chris Baker“ Probe weisen ein deutlich höheres u_0 als die restlichen Proben auf, wobei jener mit gleicher Dotierionen Konzentration wieder stark streuen.

8.2.4 Auswirkungen der Wärmebehandlung von Einkristallen

8.2.4.1 Auswirkung auf die Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeiten für Temperaturen zwischen 300 und 1000°C der wärmebehandelten monokristallinen Proben und derer unbehandelten Pendants sind in Tabelle 29 angeführt. Wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben, wurden die Proben C2, E2, F2 und F3ls nach Ablauf der Haltezeit schnell abgekühlt (ΔT>10°C/min) und die Proben F3l und F3lsl langsam (ΔT=0,1°C/min).

Tabelle 29: Vergleich der Leitfähigkeiten zwischen unbehandelten und wärmebehandelten Einkristallen, interpoliert aus dem Fit des Barriere-Modells der einzelnen Proben

Probe	σ (T=300°C)	σ (T=400°C)	σ (T=600°C)	σ (T=800°C)	σ (T=900°C)	σ (T=1000°C)
C1	2,14E-06	6,50E-05	4,02E-03	3,35E-02	6,63E-02	1,13E-01
C2	2,25E-06	6,75E-05	3,96E-03	3,46E-02	7,19E-02	1,29E-01
E1	9,87E-07	3,27E-05	2,28E-03	2,28E-02	4,96E-02	9,28E-02
E2	8,46E-07	2,89E-05	2,07E-03	2,14E-02	4,77E-02	9,13E-02
F1	8,33E-07	2,75E-05	1,89E-03	1,86E-02	4,05E-02	7,56E-02
F2	5,97E-07	2,15E-05	1,67E-03	1,75E-02	3,85E-02	7,26E-02
F3-l	7,33E-07	2,71E-05	2,00E-03	1,97E-02	4,28E-02	8,00E-02
F3-ls	7,33E-07	2,50E-05	1,86E-03	1,71E-02	3,45E-02	5,97E-02
F3-lsl	7,49E-07	2,74E-05	2,01E-03	1,95E-02	4,19E-02	7,74E-02

Betrachtet man Abbildung 58, erkennt man nahezu keinen Unterschied zwischen Probe C1 und C2. Hierbei ist zu beachten, dass kleine Differenzen in Bezug auf die y-Achse eines Arrhenius-Diagramms aufgrund der logarithmischen Darstellung schwer auszumachen sind. Ein Blick in Tabelle 29 zeigt, dass C2 bei 900°C eine um ca. 8,5% und bei 1000°C eine um ca. 14,2% höhere Leitfähigkeit als C1 aufweist.
Aus Abbildung 59 sieht man, dass sich die Messkurven von E1 und E2 im höheren Temperaturbereich decken und hin zu niedrigeren Temperaturen leicht auseinanderlaufen, sodass der Unterschied bei 300°C ca. 16,7% beträgt. Im Gegensatz zu den Proben C1 und C2 ist in diesem Fall die wärmebehandelte Probe schlechter leitend.
Viel deutlicher als bei den letzten beiden Abbildungen sieht man Abweichungen der wärmebehandelten Chris Baker-Proben (F2 und F3) vom Referenzzustand F1. F2, welche „schnell abgekühlt“ wurde, besitzt im unteren Temperaturbereich die geringste Leitfähigkeit. Sie liegt um ca. 39,5% niedriger als jene von F1. Die „langsam abge-

kühlte“ Probe F3l liegt bei hohen Temperaturen am höchsten und bei niederen zwischen den anderen beiden.
Dieser Unterschied, welche die beiden Abkühlraten herbeiführen, sollte genauer untersucht werden und darum wurde Probe F3l noch zweimal wärmebehandelt. Die Messkurven von F3ls und F3lsl sollten zeigen, ob sich für ein „langsam“ bzw. „schnell abkühlen“ reproduzierbare Resultate ergeben.

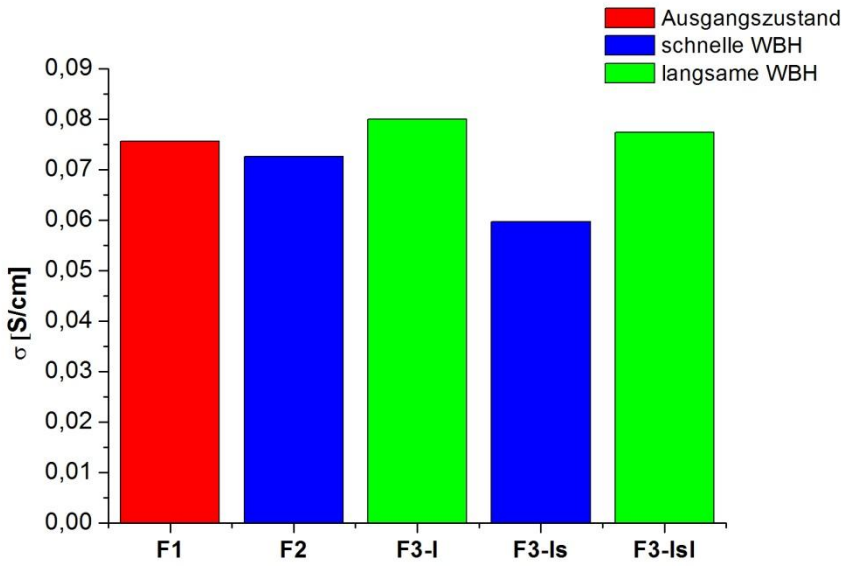

Abbildung 57: Leitfähigkeiten für unterschiedliche Wärmebehandlungen (WBH) der "Chris Baker"-Proben bei 1000°C

Die zweite Wärmebehandlung führte zu einem Absinken der Leitfähigkeit im oberen und zu einem Anstieg im unteren Temperaturbereich relativ zu F3l. Dieses „Kippen“ der Messkurve gegen den Uhrzeigersinn um den mittleren Bereich des Graphen, konnte mit der dritten Wärmebehandlung nahezu rückgängig gemacht werden (siehe Abbildung 57).

Dass sich σ_K und σ_{KG} von polykristallinen Proben mit zunehmender Sinterdauer aufgrund der immer größer werdend Körner und sinkenden Anzahl an Korngrenzen ändern, wird in Kapitel 8.2.6 gezeigt werden. Bei monokristallinen Proben sollten Korngrenzen keine Rolle spielen und so bleibt die Frage, was die Änderung der Leitfähigkeiten für die beiden Wärmebehandlungen verursacht. Eine mögliche Erklärung würde eine Beeinflussung der Dotierkationenverteilung im Gitter bieten.
Aus der Literatur ist bekannt, dass es in dotierten ZrO_2-Systemen bei höherer konstanter Temperatur T>700°C zu einer Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit kommt

[6, 11, 12]. Für vollständig stabilisierte Systeme wird hier eine Umordnung des Kationen und Anionen-Gitters genannt, bzw. speziell für monokristalline Proben wird die Bildung und das Wachstum von Mikrodomänen angeführt [6].

Typische Versuche bei denen eine Probe auf 1000°C aufgeheizt wird und einmal direkt nach der thermischen Equilibrierung und noch einmal nach einer Haltezeit von 5000 Minuten die Leitfähigkeit vermessen wird, liefern für YSZ mit ca. 8mol% Y_2O_3 beispielsweise einen Rückgang der Leitfähigkeit zwischen 3,0 und 20,2% [11].
Im Gegensatz zu diesen Experimenten, zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass Wärmebehandlungen an Proben nicht zwangsläufig zu einer Degeneration führen müssen, sondern auch die der umgekehrte Fall eintreten kann (vergleiche Probe F1, F3l und F3lsl in Tabelle 29). Bzw. kann wie es bei Probe F3l der Fall ist, ein durch eine Wärmebehandlung mit „schnellem“ Abkühlen veränderter Zustand (F3ls), durch eine weitere mit „langsamen“ Abkühlen wieder in Richtung des Ausgangszustandes zurückgebracht werden (F3lsl). Somit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist gewisse Zustände zu reproduzieren.

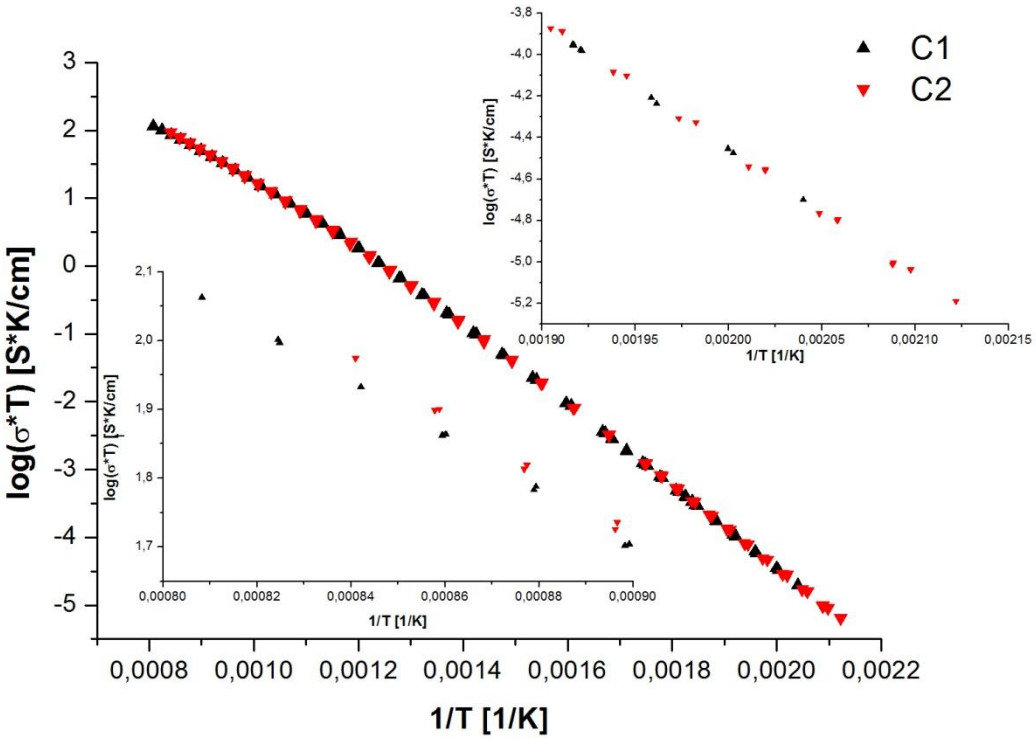

Abbildung 58: Arrhenius-Diagramm von Probe C1 und C2

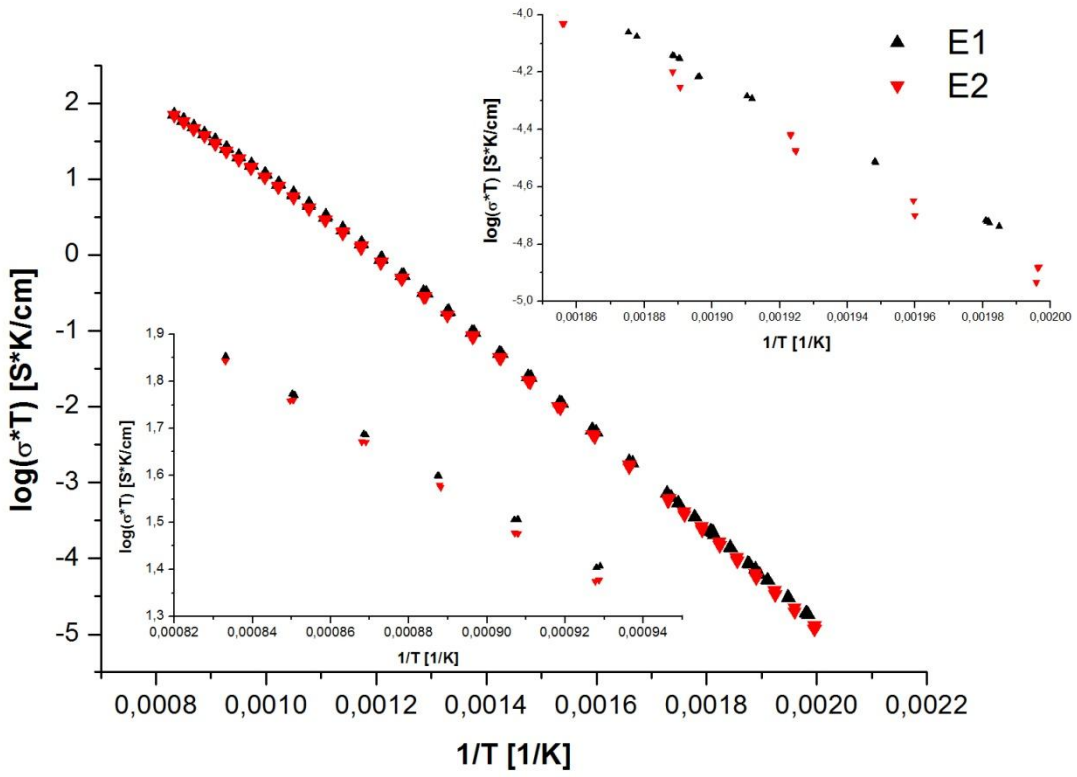

Abbildung 59: Arrhenius-Diagramm von Probe E1 und E2

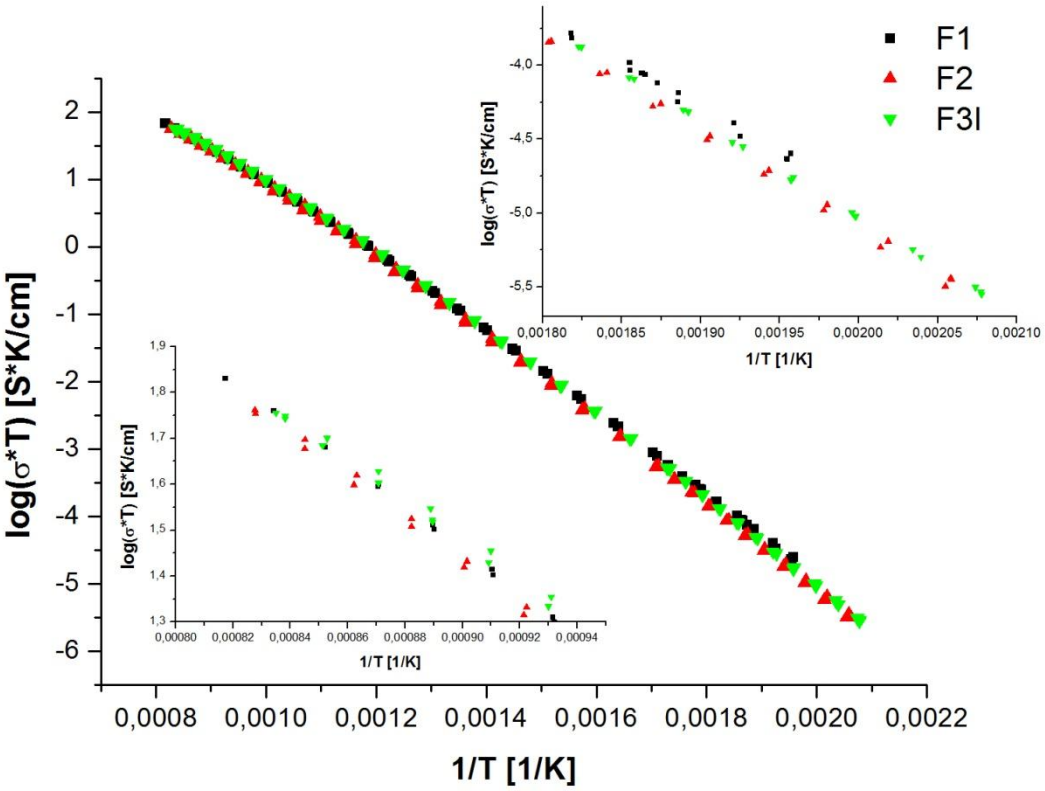

Abbildung 60: Arrhenius-Diagramm von Probe F1, Probe F2 und Probe F3l

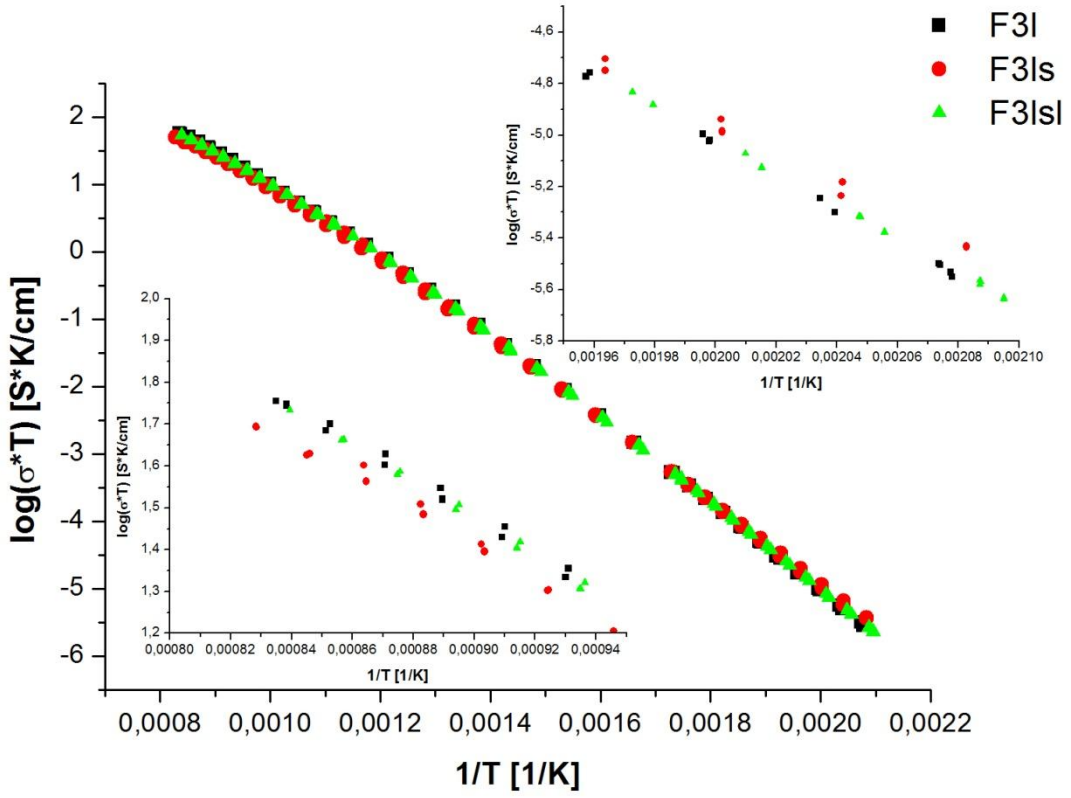

Abbildung 61: Arrhenius-Diagramm von Probe F3l, Probe F3ls und Probe L3lsl

8.2.4.2 Auswirkung auf die Aktivierungsenergie

Die im vorigen Kapitel gezeigte Änderung der Leitfähigkeit durch Wärmebehandlungen, muss durch den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie (siehe Gleichung 1) auch letztere beeinflussen. Deshalb wurde durch den Assoziat- und den Barrieren-Modell-Fit versucht den Einfluss quantifizieren zu können.

Für den Assoziat-Modell-Fit ergeben sich teils starke Abweichungen zwischen Referenz und wärmebehandelter Probe (siehe Tabelle 30).

ΔH_m und ΔH_A ändern sich beide zwischen den Proben E1 und E2 um ca. 0,25eV. Auch das im vorigen Kapitel beschriebene „Kippen“ von F3ls relativ zu F3l und das „Zurückkippen“ von F3lsl ist aus den Werten von ΔH_m und ΔH_A zu erkennen (siehe Abbildung 62, durch Pfeile gekennzeichnet).

Betrachtet man das Assoziat-Modell bei dem ein Yttrium-Kation mit einer Sauerstoffleerstelle eine quasi chemische Bindung der Form $(Y'_{Zr}V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ eingeht, ist es nicht klar, wie dadurch eine durch Wärmebehandlungen veränderte Leitfähigkeit erklärt werden kann. Nimmt man eine geänderte Kationenverteilung als Grund für die Veränderung an, so ließe sich diese durch dieses Assoziat nicht beschreiben, da bei einer bestimmten Temperatur immer derselbe Anteil an Assoziaten existieren müsste, unab-

hängig von der Lage der Kationen zueinander. Die Änderung von ΔH_A um 0,25eV ist ein weiterer Punkt, welcher dieses Modell als fraglich erscheinen lässt. Die Differenz von 0,25eV entspricht fast den Werten von 0,26 [46] bis 0,29eV [50] für die gesamte Assoziationsenthalpie, welche in der Literatur zu finden sind.

Tabelle 30: Werte aus dem Assoziat-Modell-Fit für unbehandelte und wärmebehandelte Proben

Probe	ΔH_m[eV]	ΔH_A[eV]	u_0[cm²/(V·s)]	k_0	$[Y_{ges}]$
C1	0,601	0,603	29,25	3,03E-25	5,46E+21
C2	0,706	0,510	160,69	7,77E-25	5,46E+21
E1	0,505	0,738	144,06	9,23E-25	6,33E+21
E2	0,787	0,475	213,59	1,09E-24	6,33E+21
F1	0,497	0,750	138,93	9,83E-25	5,81E+21
F2	0,746	0,523	130,58	8,19E-25	5,81E+21
F3l	0,771	0,522	157,25	5,02E-25	5,81E+21
F3ls	0,592	0,592	28,37	3,58E-25	5,81E+21
F3lsl	0,746	0,536	123,94	4,74E-25	5,81E+21

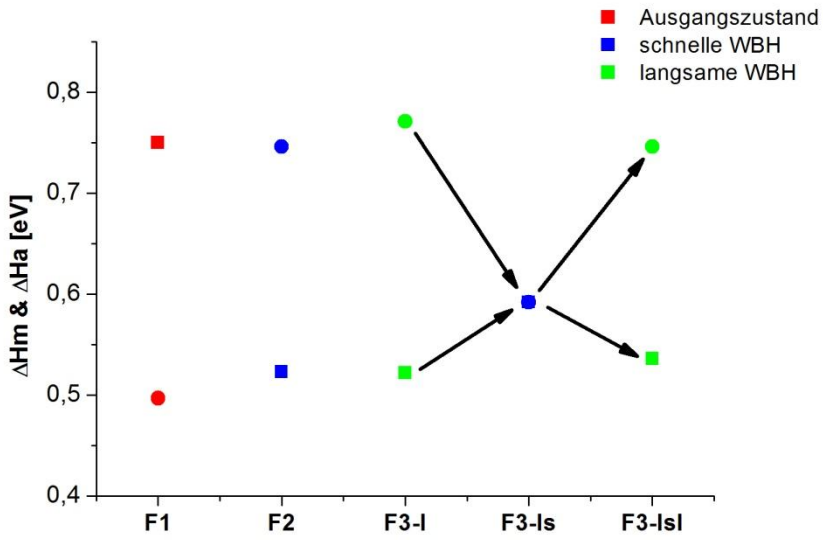

Abbildung 62: Werte für ΔH_m (Kreise) und ΔH_A (Quadrate), welche sich durch Wärmebehandlungen an den "Chris Baker" Proben ergeben haben

Auch für den Barrieren-Modell-Fit ergeben sich unterschiedliche Aktivierungsenergien für unbehandelte und wärmebehandelte, bzw. unterschiedlich wärmebehandelte Proben (siehe Tabelle 31). Der in Abbildung 58 kaum erkennbare Unterschied zwischen C1 und C2 relativiert sich durch den Vergleich von $E_{a,1}$ der beiden Proben. C2

besitzt einen geringeren $E_{a,1}$-Wert. Dies korrespondiert gut mit der bei 900°C und 1000°C höheren Leitfähigkeit als C1 (siehe Kapitel 8.2.4.1). Auch das „Kippen“ der Probe F3ls ist in Tabelle 31 an den Werten von $E_{a,1}$ und $E_{a,2}$ gut erkennbar (siehe Abbildung 63, durch Pfeile markiert).

Tabelle 31: Werte aus dem Barriere-Modell-Fit für unbehandelte und wärmebehandelte Proben

Probe	$\sigma^*_{0,1}$ [S/cm]	$\sigma^*_{0,2}$ [S/cm]	$E_{a,1}$ [eV]	$E_{a,2}$ [eV]
C1	9,47E+04	5,04E+07	0,691	1,206
C2	2,46E+05	6,94E+07	0,783	1,218
E1	2,50E+05	5,25E+07	0,817	1,246
E2	3,57E+05	6,60E+07	0,860	1,264
F1	2,11E+05	4,70E+07	0,822	1,248
F2	2,11E+05	5,37E+07	0,826	1,272
F3l	2,54E+05	1,01E+08	0,843	1,292
F3ls	5,24E+04	3,44E+07	0,695	1,241
F3-lsl	2,05E+05	8,56E+07	0,822	1,283

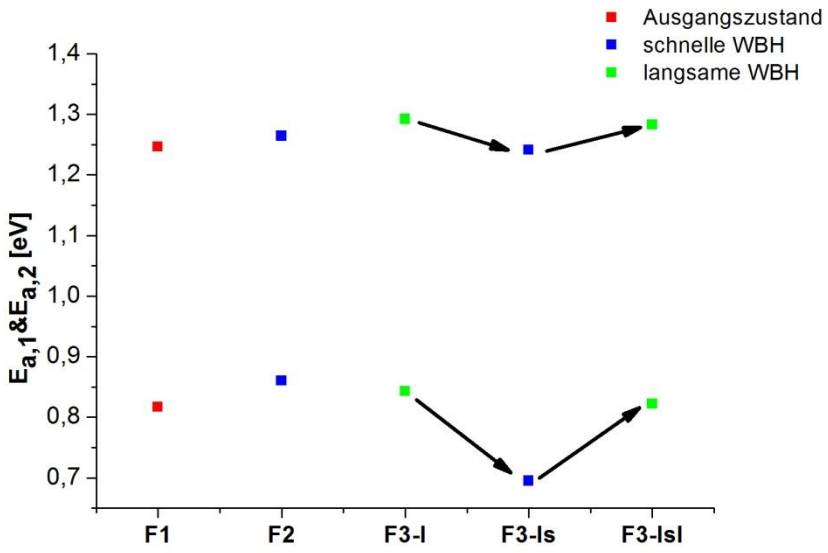

Abbildung 63: Auswirkung der Wärmebehandlung auf $E_{a,1}$ und $E_{a,2}$ der "Chris Baker" Proben

8.2.4.3 Auswirkung auf die Anzahl an Barrieren

Nicht nur Aussagen über die Barrierehöhen sind mit dem Barrieren-Modell-Fit möglich, sondern auch über das Verhältnis der Anzahl beider Barrieren im Material.
Dieses kann aus dem Verhältnis der beiden auf die Längen l_1 und l_2 bezogenen Grenzleitfähigkeiten $\sigma^*_{0,1}$ und $\sigma^*_{0,2}$ erlangt werden.

Dass dies möglich ist, soll folgende Herleitung zeigen:
Eine Grenzleitfähigkeit lässt sich durch folgende Relation [46] ausdrücken

$$\sigma_{0,i} = \left[Y_{ges}\right] \cdot \frac{\gamma q^2}{k_B \cdot T} \cdot \lambda^2 \cdot \upsilon_{0,i} \qquad \text{Gleichung 54}$$

worin γ einem geometrischen Faktor, λ der Sprungdistanz einer Sauerstoffleerstelle und $\upsilon_{0,i}$ der Versuchsfrequenz entspricht. Innerhalb einer Probe sollten sich für zwei unterschiedliche $\sigma_{0,i}$ die Parameter λ und γ nicht voneinander unterscheiden und unter der Annahme $\upsilon_{0,1} = \upsilon_{0,2}$ müssten somit gelten $\sigma_{0,1} = \sigma_{0,2}$.
Die Unterschiede zwischen $\sigma^*_{0,1}$ und $\sigma^*_{0,2}$ würden sich dann lediglich durch die unterschiedlichen Werte von l_1 und l_2 ergeben (siehe Kapitel 7.1.4.1). Dividert man die Längen l_i durch die Sprungdistanz λ erhält man daraus die Anzahl an Barrieren (siehe Gleichung 55).

$$n_i = \frac{l_i}{\lambda} \qquad \text{Gleichung 55}$$

Aus der folgenden Rechnung folgt, dass das Verhältnis von $\sigma^*_{0,1}$ und $\sigma^*_{0,2}$ dem inversen Verhältnis der Anzahl der Barrierenanzahl n_1 und n_2 entspricht:

$$\frac{\sigma^*_{0,1}}{\sigma^*_{0,2}} = \frac{\sigma_{0,1}}{l_1} : \frac{\sigma_{0,2}}{l_2}$$

Aufgrund der Annahme $\sigma_{0,1} = \sigma_{0,2}$ .ergibt sich:

$$\frac{\sigma^*_{0,1}}{\sigma^*_{0,2}} = \frac{l_2}{l_1}$$

Setzt man die entsprechenden Terme für l_1 und l_2 aus Gleichung 55 in dieses Verhältnis ein, folgt weiter:

$$\frac{\sigma^*_{0,1}}{\sigma^*_{0,2}} = \frac{n_2 \cdot \lambda}{n_1 \cdot \lambda} = \frac{n_2}{n_1}$$

In Tabelle 32 sind die Verhältnisse der Anzahl an Barrieren mit der Aktivierungsenergie $E_{a,1}$ und $E_{a,2}$ gegeben. Es zeigt sich, dass die niedrigere Barriere je nach Probe 185 bis 657 mal häufiger vorkommt als die höhere.

Tabelle 32: Verhältnis der Barriereanzahlen n_1 und n_2

Probe	$\sigma^*_{0,1} : \sigma^*_{0,2}$	n_1:n_2
C1	1,88E-03	5,32E+02
C2	3,54E-03	2,83E+02
E1	4,76E-03	2,10E+02
E2	5,41E-03	1,85E+02
F1	4,49E-03	2,22E+02
F2	3,93E-03	2,54E+02
F3-l	2,52E-03	3,97E+02
F3-ls	1,52E-03	6,57E+02
F3-lsl	2,40E-03	4,17E+02

Vergleicht man die einzelnen Proben kann man erkennen, dass das Verhältnis zwischen hoher und niedriger Barriere durch die Wärmebehandlungen beeinflusst wird. Dieses Verhalten ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Kationenverteilung innerhalb einer Probe von dessen „thermischer Vorgeschichte“ abhängt.

8.2.5 Bikristalline Proben

Im Impedanzspektrum der Probe B6 (Abbildung 64) sind deutlich zwei sich überschneidende Halbkreise zu erkennen. Der Korngrenzhalbkreis ist darin deutlich größer als der Kornhalbkreis. Für die Probe C6 (Abbildung 65) verhält es sich genau umgekehrt. Der Korngrenzhalbkreis in Abbildung 65 mit einem roten Pfeil markiert ist kaum im Spektrum auszumachen und auch viel kleiner als der Kornhalbkreis.

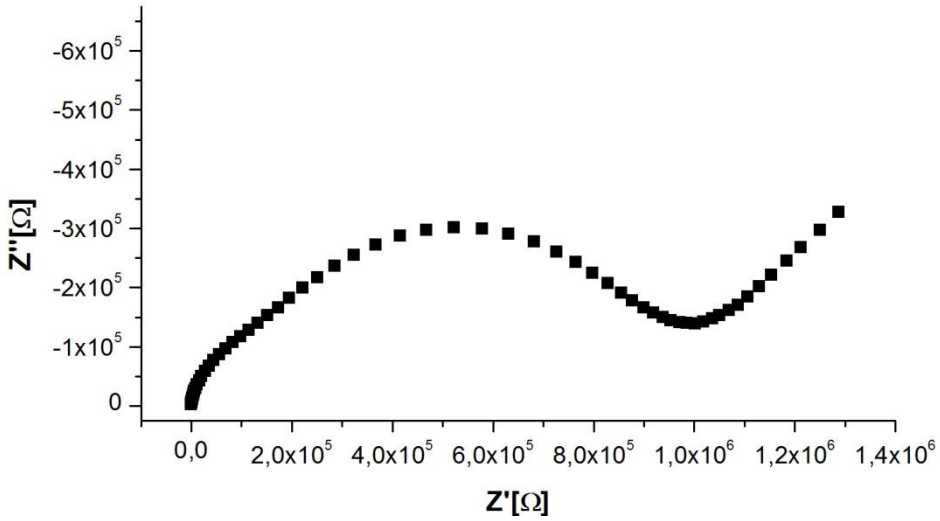

Abbildung 64: Impedanzspektrum der Probe B6 bei 268,5°C

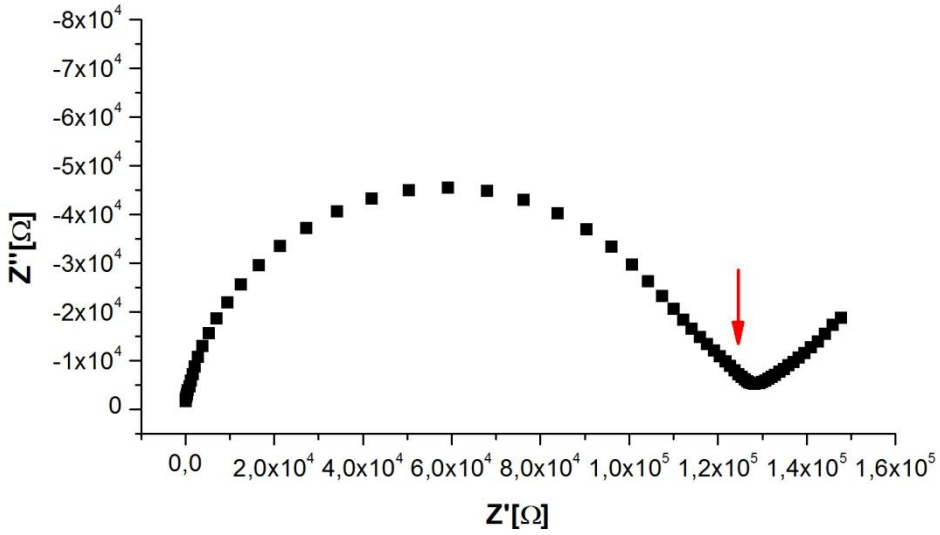

Abbildung 65: Impedanzspektrum der Probe C6 bei 227°C

Beide Spektren wurden mit zwei seriellen R-CPE Gliedern gefittet. Das Arrhenius-Diagramm der Gesamtleitfähigkeit σ_{ges} ist für Probe B6 in Abbildung 66 und für Probe C6 in Abbildung 67 zu sehen.

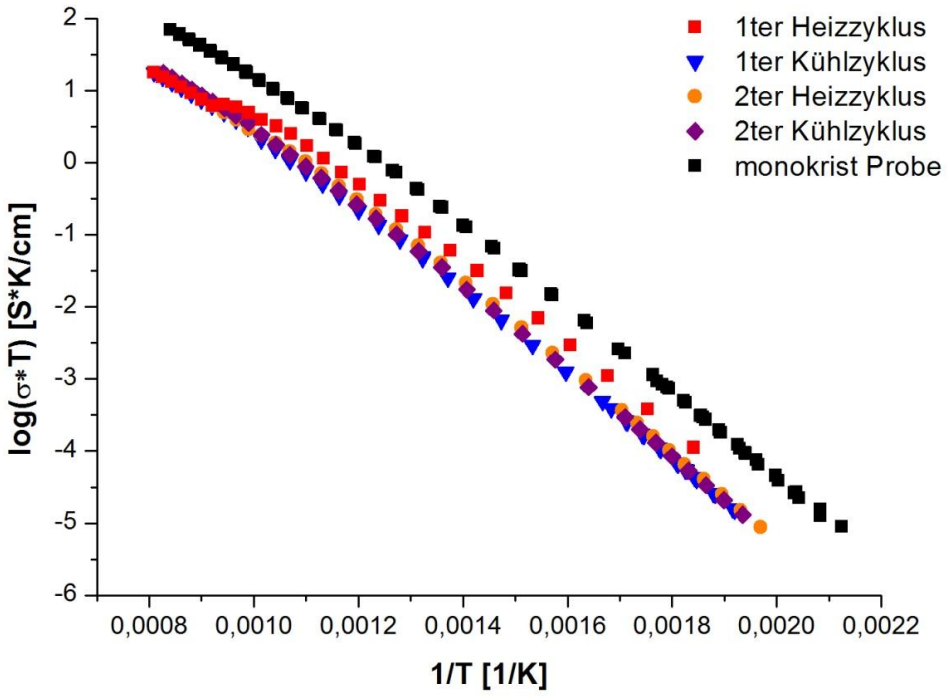

Abbildung 66: Arrhenius-Diagramm der Gesamtleitfähigkeit der Probe B6 für zwei Messzyklen im Vergleich zu einer Referenz

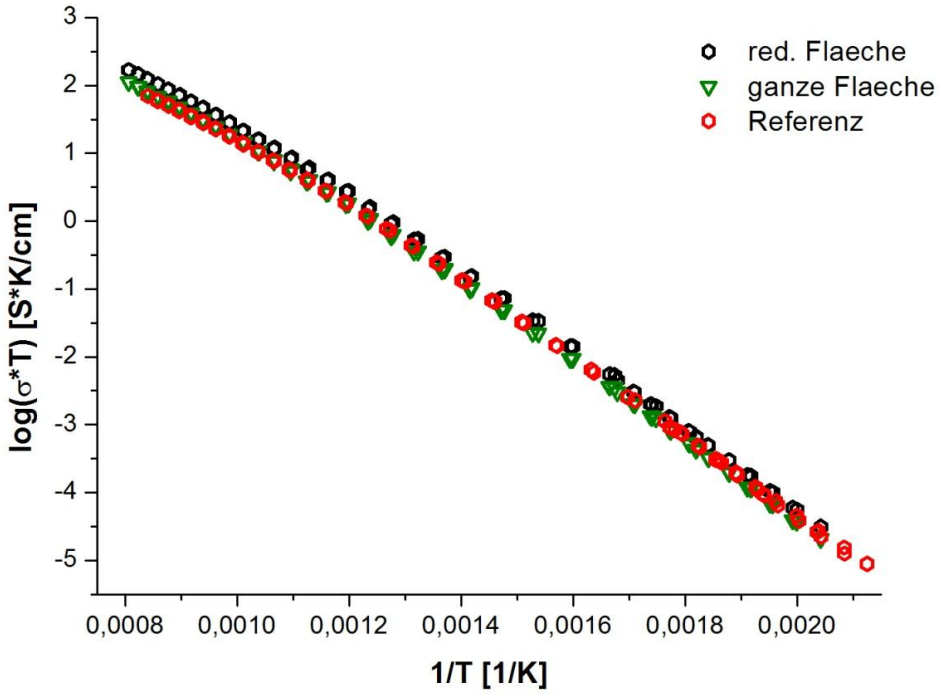

Abbildung 67: Arrhenius-Diagramm der Gesamtleitfähigkeit der Probe C6 für durchsichtigen Flächenanteil (schwarze Messpunkte) und Gesamtfläche (grüne Messpunkte) im Vergleich mit einer Referenz

Probe B6 zeigt einen Knick im ersten Heizzyklus bei T^{-1} = 0,001 K^{-1}. Für die darauf folgenden Messzyklen trat dieser nicht mehr auf und die Leitfähigkeit oberhalb des Knicks (T^{-1}>0,001K^{-1}) pendelte sich auf einen niedrigeren Wert ein. Im Vergleich zu einer monokristallinen Probe ist die Gesamtleitfähigkeit von B6 im gesamten Temperaturbereich um ca. 0,75 Größenordnungen niedriger.

Wie bereits in Kapitel 6.1.2 beschrieben zeigte sich bei Probe C6 eine Aufteilung der Querschnittsfläche in einen durchsichtigen und einen trüben Bereich. Da nicht sichergestellt werden konnte, dass für den trüben Bereich eine gute Verbindung zwischen den beiden Einkristallen erreicht werden konnte, wurde σ_{ges} aus den aus der Impedanzspektroskopie erhaltenen Widerstandswerten jeweils für die transparente Fläche und die gesamte Probenfläche berechnet.
In Abbildung 67 erkennt man, dass σ_{ges}, welches die transparente (reduzierte) Fläche berücksichtigt, höher liegt, als σ_{ges}, welches die gesamte Querschnittsfläche einschließt. Da man sich für die Korngrenzen von YSZ eine um ca. zwei Größenordnungen geringere Leitfähigkeit als für das Kornmaterial erwartet [7], sollte σ_{ges} von C6 im Vergleich zu einer monokristallinen Probe (Referenz) tendenziell niedriger liegen. Darum ist trotz des auftretenden optischen Effekts eher die gesamte Querschnittsfläche der Probe für die Berechnung der Leitfähigkeit zu verwenden. Dessen Ergebnis stimmt mit dem erwarteten besser überein, wenn auch für hohe Temperaturen (kleines T^{-1}) σ_{ges} etwas höher liegt als jenes der Referenz. Die Differenz ist jedoch wesentlich geringer und könnte durch die in Kapitel 8.2.4 diskutierte Auswirkung der Wärmebehandlung (Zusammensintern der beiden Monokristalle erfolgte bei 1700°C für 24h) auf die Leitfähigkeit erklärt werden.

Für beide Proben wurden Korn- und Korngrenzleitfähigkeit (σ_K und σ_{KG}) und die Korngrenzdicke δ_{KG} (Gleichung 27) aus dem Kapazitätsverhältnis von Korn- und Korngrenzhalbkreis berechnet. Da sich die beiden Halbkreise überlagerten, wurde zusätzlich versucht, ob ein Fixieren des Parameters n des Konstant Phasen Elements des Kornhalbkreises eine bessere Trennung beider ermöglicht.
Als Wert für n wurde 0,85 gewählt, welcher einem typischen Wert für einen Kornhalbkreis entspricht.

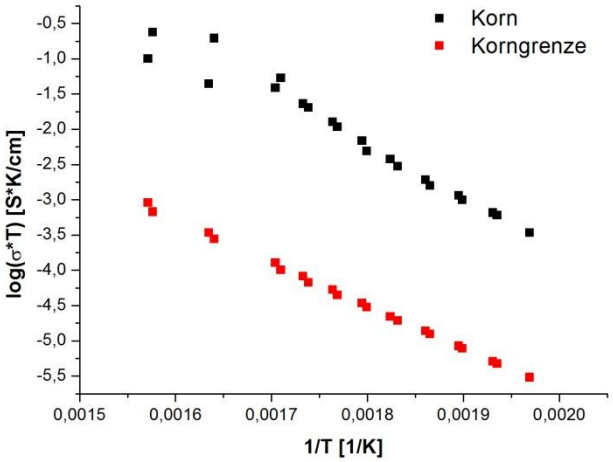

Abbildung 68: σ_K und σ_{KG} von Probe B6 für freies n

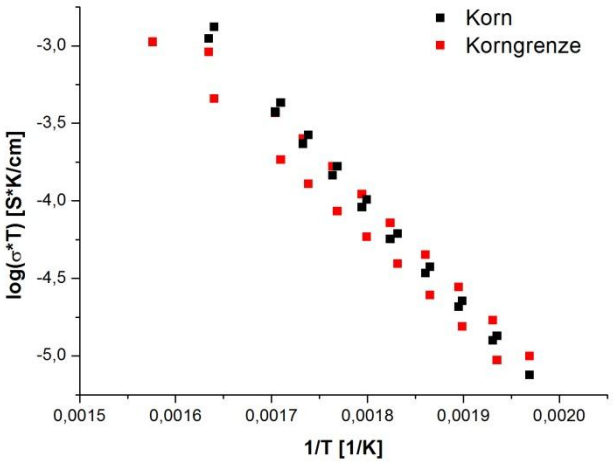

Abbildung 69: σ_K und σ_{KG} von Probe B6 für fixiertes n=0,85

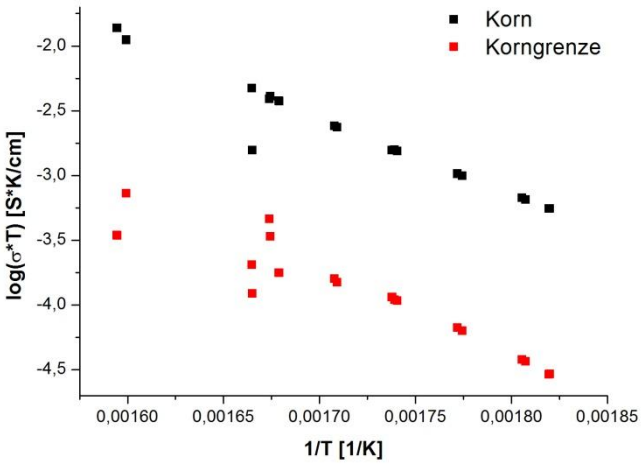

Abbildung 70: σ_K und σ_{KG} von Probe C6 für freies n

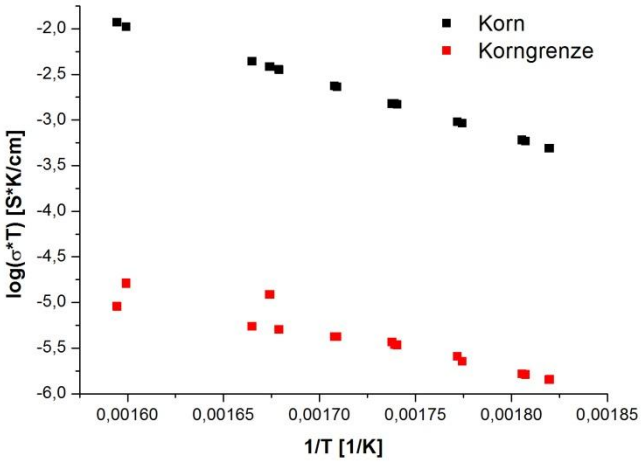

Abbildung 71: σ_K und σ_{KG} von Probe C6 für fixiertes n=0,85

Tabelle 33: Ermittelte Korngrenzdicke in cm für n=const und n≠const

Probe	δ_{KG} [cm] n=const	δ_{KG} [cm] n≠const
B6	2,77E-02	7,49E-02
C6	3,20E-05	1,45E-03

Vergleicht man die Leitfähigkeiten von Korn und Korngrenzen der Proben B6 und C6 für beide Fitmethoden in Abbildung 68 bis Abbildung 71, fällt auf, dass jeweils die Messkurve der Korngrenze eine geringere Steigung als jene des Korn aufweist. Dies würde bedeuten, dass die Aktivierungsenergie von σ_K höher ist als die von σ_{KG}. Dies steht im Widerspruch zur Literatur, wo das genau gegenteilige Verhalten zu finden ist [7]. Das Resultat, welches sich für Probe B6 bei Fixierung des Parameters n des R-CPE Gliedes des Kornhalbkreises ergibt, ist auch sehr stark anzuzweifeln, da hier σ_K und σ_{KG} nahezu idente Werte annehmen.

Ein weiterer Punkt, welcher die Ergebnisse der Messungen in Frage stellt, sind die erhaltenen Korngrenzdicken δ_{KG} (siehe Tabelle 33). Bedenkt man, dass die gesamte Probe eine Gesamtdicke von 0,1 cm hat, würde für Probe B6 δ_{KG} demnach 27,7 bzw. 74,9% dieser Gesamtdicke ausmachen. Für C6 sind diese Werte zwar geringer, jedoch noch immer weit von der Dicke einer Einzelkorngrenze für 8mol% Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 von ca. 5nm [34, 73] entfernt.

Aus den angeführten Gründen ist es sehr zweifelhaft, dass das primäre Ziel dieser Versuche, nämlich mittels einer Makromessung den Widerstandswert einer einzelnen Korngrenze quantifizieren zu können, erreicht wurde. Es ist wahrscheinlicher, dass

der zweite Halbkreis in den Impedanzspektren der Proben eher von einer Art „Stromengewiderstand“ [32] stammt.

Es ist zu vermuten, dass die Probenpräparation unzureichend durchgeführt wurde. Ein zu niedriger Anpressdruck während der Sinterung könnte die Messergebnisse erklären.

Doch selbst, wenn es gelungen wäre eine Probe derart zu präparieren, dass sich zwischen beiden Einkristallen eine einzelne homogene Korngrenze ausgebildet hätte, wäre es fraglich gewesen, ob diese im Impedanzspektrum aufgeschienen wäre. Im nächsten Kapitel (8.2.6) kann nämlich gezeigt werden, dass für polykristalline Proben mit zunehmender Intensität der Wärmebehandlung der Korngrenzhalbkreis immer kleiner wird, bis er bei Proben mit sehr großen Körnern (d.h. geringerer Anzahl an Korngrenzen) verschwindet.

8.2.6 Korn- und Korngrenzleitfähigkeit polykristalliner Proben

In den Impedanzspektren trat für die Probe D4, jene Probe mit der längsten Wärmebehandlung und dem größten mittleren Korndurchmesser (Tabelle 17), kein Korngrenzhalbkreis auf (siehe Abbildung 72). Dies lässt vermuten, dass aufgrund der hohen mittleren Korngröße in Summe zu wenig Korngrenzen innerhalb der Probe vorhanden waren, um einen erkennbaren Beitrag im Spektrum auszumachen.

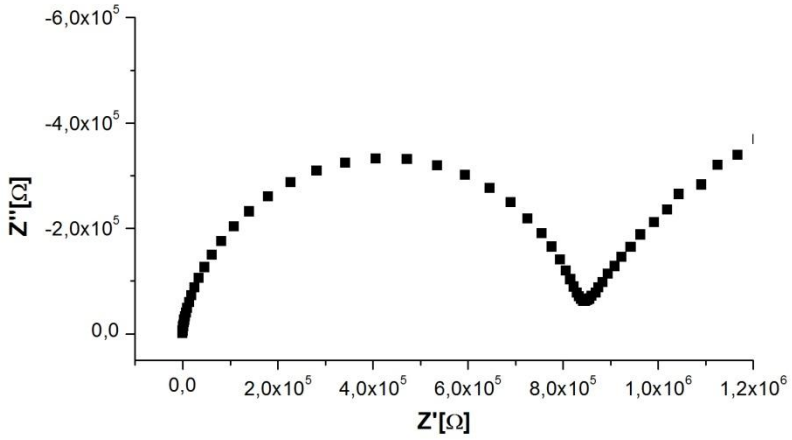

Abbildung 72: Impedanzspektrum der Probe D4 bei 254,8°C

Für die Probe mit der zweitintensivsten Wärmebehandlung (E4) war ein Korngrenzhalbkreis jedoch erkennbar (siehe Abbildung 73) und folglich auch für alle übrigen Proben bis hin zur Probe II_F1, welche die geringste mittlere Korngröße aufwies und somit den verhältnismäßig größten Korngrenzhalbkreis besaß.

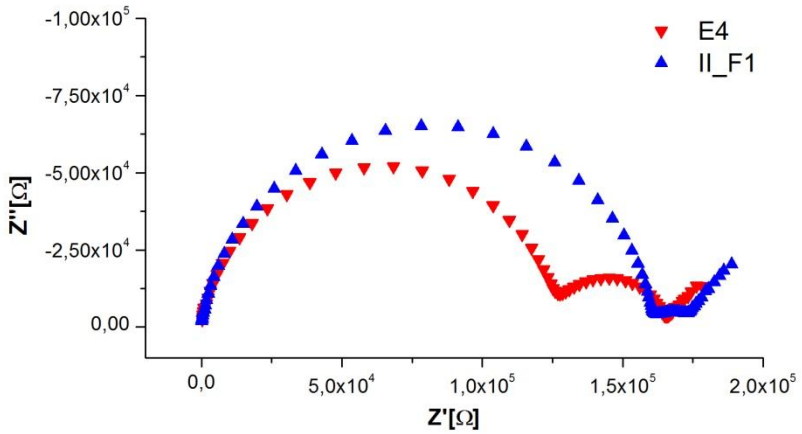

Abbildung 73: Impedanzspektrum der Probe E4 und II_F1 bei 251,4 bzw. 259,1°C.

Wie schon bei den bikristallinen wurde auch für die polykristallinen Proben die Gesamtdicke aller Korngrenzen $\delta_{KG,ges}$ aus dem Kapazitätsverhältnis der beiden Halbkreise und der Probendicke errechnet.

Tabelle 34: Gesamte Korngrenzdicke der polykristallinen Proben

Probe	**E4**	**F4**	**II_A1**	**II_F1**
$\delta_{KG,ges}$**[cm]**	9,06E-06	6,33E-05	6,31E-05	2,03E-04

Mit den Werten von $\delta_{KG,ges}$ aus Tabelle 34, den mittleren Korngrößen MK der Proben aus Tabelle 17 und der Probendicke l_{ges} aus Tabelle 8 lässt sich mittels folgender Relation die Dicke einer einzelnen Korngrenze δ_{KG} berechnen:

$$\delta_{KG} = \delta_{KG,ges} \cdot \frac{MK}{l_{ges}} \qquad \text{Gleichung 56}$$

Tabelle 35: Gemittelte Dicke einer einzelnen Korngrenze

Probe	**E4**	**F4**	**II_A1**	**II_F1**
δ_{KG}**[nm]**	1,46	3,06	2,85	5,28

Die in Tabelle 35 angeführten δ_{KG} korrespondieren gut mit dem Trend, welcher in den aus REM-Bildern ermittelten Korngrößen in Tabelle 17 zu finden ist. Nämlich, dass F4 und II_A1 nicht nur fast identische mittlere Korngrößen besitzen, sondern auch deren δ_{KG} sehr ähnliche Werte haben. Daraus lässt sich schließen dass der geringe Unterschied in den Wärmebehandlungen zwischen beiden Proben keinen wesentlichen Einfluss auf das Sinterverhalten hatte. Die Werte der δ_{KG} stimmen auch mit dem Literaturwert von ca. 5nm [34, 73] größenordnungsmäßig sehr gut überein.

Die mit Hilfe der einzelnen $\delta_{KG,ges}$ errechneten Korngrenzleitfähigkeiten sind in einem Arrhenius-Diagramm in Abbildung 74 gegenübergestellt. Einen Vergleich zwischen σ_K und σ_{KG} der Proben bei 300, 400 und 500°C ist mittels Tabelle 36 möglich. Die Korngleitfähigkeiten sind in Abbildung 75 gegenübergestellt.

Tabelle 36: Korn- und Korngrenzleitfähigkeit bei 300, 400 und 500°C, interpoliert aus dem Fit des Barriere-Modells

Probe-K/KG	σ (T=300°C)	σ (T=400°C)	σ (T=500°C)
E4-K	6,06E-06	5,63E-04	1,24E-03
E4-KG	3,03E-09	4,85E-07	1,18E-06
F4-K	6,15E-06	6,20E-04	1,39E-03
F4-KG	1,23E-08	1,90E-06	4,59E-06
II_A1-K	6,78E-06	6,21E-04	1,37E-03
II_A1-KG	1,53E-08	2,35E-06	5,65E-06
II_F1-K	7,28E-06	6,91E-04	1,53E-03
II_F1-KG	2,46E-08	3,72E-06	8,95E-06

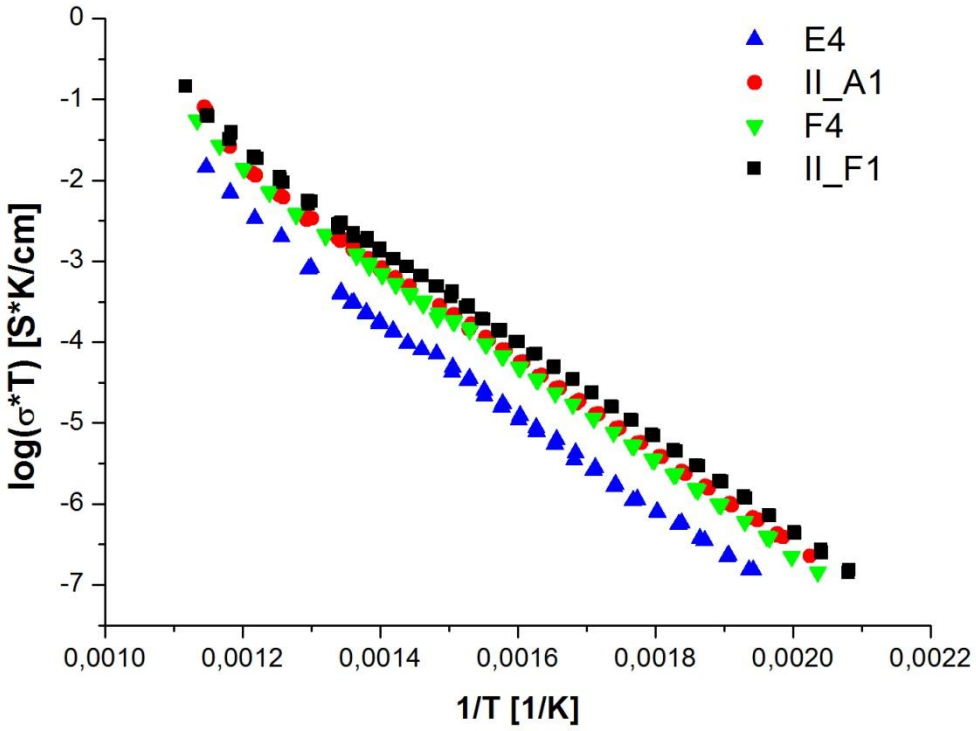

Abbildung 74: Korngrenzleitfähigkeiten der polykristallinen Proben im Arrhenius-Diagramm

Aus der Tabelle und der Abbildung ist zu sehen, dass σ_K und σ_{KG} mit steigendem $\delta_{KG,ges}$ zunehmen. Der Abfall von σ_{KG} mit steigender Korngröße lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass bei einer intensiveren Wärmebehandlung vermehrt Verunreinigungen aus den Körnern in die Korngrenzen diffundieren und dadurch die Leitfähigkeit in den Korngrenzen sinkt [7]. Dies würde auch eine mögliche Erklärung bieten, warum die Dicke der einzelnen Korngrenzen für Proben mit unterschiedlicher mittlerer Korngröße variiert (sieheTabelle 35).

Aus den Steigungen von σ_K und σ_{KG} im Arrhenius-Diagramm wurden deren Aktivierungsenergien $E_{a,K}$ und $E_{a,KG}$ ermittelt. Während sich für $E_{a,K}$ keinen Zusammenhang zwischen δ_{KG} und der mittleren Korngröße ergab, zeigte sich für $E_{a,KG}$ ein Anstieg bei sinkendem δ_{KG} (siehe Tabelle 37).

Für die Differenz zwischen $E_{a,K}$ und $E_{a,KG}$ ergaben sich Werte zwischen 0,096 und 0,122eV, welche für YSZ ein übliches Resultat sind [7, 34].

Tabelle 37: Aktivierungsenergien für Korn- und Korngrenzleitfähigkeit

Probe	$E_{a,K}$ [eV]	$E_{a,KG}$ [eV]	ΔE_a [eV]
E4	1,074	1,196	0,122
F4	1,092	1,188	0,096
II_A1	1,070	1,186	0,115
II_F1	1,078	1,183	0,105

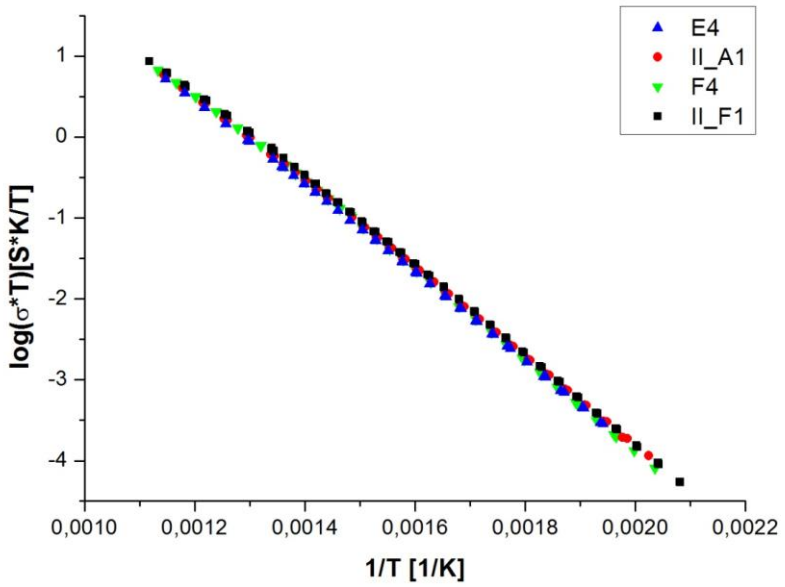

Abbildung 75: Kornleitfähigkeiten der polykristallinen Proben im Arrhenius-Diagramm

8.2.7 Mikroelektrodenmessungen

Wie in Kapitel 6.3.2.2 beschrieben, wurden an den Proben II_C1 und II_C2 Impedanzmessungen an Mikroelektroden mit bis zu fünf Kontaktierungsvarianten durchgeführt, welche in dem Kapitel beschrieben und in Abbildung 28 schematisch dargestellt sind.

Die Fitfunktion des Ersatzschaltbildes (siehe Abbildung 34) für „Inductive Loops“ [45] lieferte zwei Widerstandswerte, welche gemäß Gleichung 37 addiert wurden. Der daraus erhaltene Wert „2R“ entspricht dabei zweimal dem Widerstand einer einzelnen Mikroelektrode.

Jede Kontaktierungsvariante einer bestimmten Probe und Temperatur wurde ca. zehn bis sechszehn Mal zwischen zwei unterschiedlichen Mikroelektroden, bzw. unterschiedlichen Mikroelektroden und der Gegenelektrode gemessen. In Tabelle 38 sind die mittleren Widerstandswerte $\overline{R}$ einer Mikroelektrode und deren Standardabweichung $\sigma_{\overline{R}}$ aller gemessenen Kombinationen von Proben, Temperatur und Kontaktierungen aufgelistet. Die Temperatur $T_{\mathbf{set}}$, welche in diesem Kapitel öfter angegeben ist, entspricht jener Temperatur, welche beim Steuergerät des Mikroofens eingestellt wurde, und nicht der tatsächlichen Probentemperatur T_{real}. T_{real} wurde durch den Vergleich der Leitfähigkeit aus einer Mikromessung σ_{ME} mit der aus der Makromessung von Probe D4, welche einer nahezu identen Wärmebehandlung wie Probe II_C1 und II_C2 unterzogen wurde, ermittelt. Hierbei wurde σ_{ME} unter Verwendung des Widerstandswertes aus Kontaktierung a) für R_{spr} und dem Mikroelektrodendurchmesser σ_{ME} mit Gleichung 22 berechnet.

Die Werte von T_{real} (siehe

Tabelle 39) liegen um ca. 45 bis 55K niedriger als der am Ofenregler eingestellte Wert.

Probe II_C2 wurde einmal für alle Kontaktierungsvarianten vermessen und 14 Tage später ein zweites Mal. Dies wird durch die Bezeichnungen II_C2 I und II_C2 II unterschieden.

Tabelle 38: Widerstandswert $\bar{R}$ und dessen Standardabweichung σ_R für die verschiedenen Kontaktierungen der einzelnen Proben

Probe-T_{set} [°C]	Kontaktierung	a)	b)	c)	d)	e)
II_C1-315	$\bar{R}$ [Ω]	3,93E+08	---	4,82E+08	3,89E+08	---
	$\sigma_{\bar{R}}$ [Ω]	1,17E+08	---	1,76E+08	6,05E+07	---
II_C1-365	$\bar{R}$ [Ω]	7,47E+07	---	6,76E+07	7,40E+07	---
	$\sigma_{\bar{R}}$ [Ω]	1,47E+07	---	1,71E+07	1,81E+07	---
II_C1-415	$\bar{R}$ [Ω]	9,74E+06	---	2,21E+07	2,10E+07	3,27E+07
	$\sigma_{\bar{R}}$ [Ω]	6,14E+05	---	1,07E+07	5,90E+06	1,47E+07
II_C2 I-315	$\bar{R}$ [Ω]	2,21E+08	2,25E+08	3,97E+08	3,10E+08	2,58E+08
	$\sigma_{\bar{R}}$ [Ω]	1,87E+07	2,58E+07	4,68E+07	4,81E+07	3,03E+07
II_C2 II-315	R [Ω]	---	---	---	4,13E+08	4,09E+08
	σ_R [Ω]	---	---	---	1,64E+08	6,94E+07

Tabelle 39: Reale Probentemperatur

Probe	T_{set} [°C]	σ_{ME} [S/cm]	T_{real} [°C]
II_C1	315	6,36E-07	~270
	365	3,35E-06	~310
	415	2,57E-05	~360
II_C2 I	315	2,26E-07	~260
II_C2 II	315	6,12E-07	~270

Die Ergebnisse aus Tabelle 38 sind zwecks einer besseren Vergleichbarkeit noch einmal ausführlich in Abbildung 76 bis Abbildung 80 als Balkendiagramme mit den entsprechenden Fehlerindikatoren dargestellt.

Aus zwei Gründen lassen sich keine Aussagen machen, wie sich die Widerstandswerte der einzelnen Kontaktierungsvarianten zueinander verhalten. Z.B. dass die Messung zwischen zwei Mikroelektroden, welche durch eine Korngrenze getrennt sind (Kontaktierungsvariante c)) einen höheren Widerstandwert aufweist, als ein Messung an zwei Mikroelektroden, welche sich innerhalb eines Korns befinden (Kontaktierungsvariante d)):

- Die Mittelwerte des Widerstands des angeführten Beispiels sollten sich unabhängig von Probe und Temperatur qualitativ immer gleich zueinander verhalten. D.h. in allen Diagrammen sollten Messungen für c) ein höheres $\overline{R}$ haben als für d). Dies ist in Abbildung 76, Abbildung 78 und Abbildung 79 der Fall, jedoch widerspricht Abbildung 77 dieser Aussage. Diese Widersprüche ergeben sich auch für alle anderen Vergleiche zwischen unterschieldichen Kontaktierungsvarianten.
- Die Standardabweichungen mancher Widerstandswerte betragen nahezu 50%. Z.B. Kontaktierungsvariante e) der Probe II_C1 bei einem T_{set} von 415°C, zu sehen in Abbildung 78. Selbst für Standardabweichungen $\sigma_{\overline{R}}$, welche nur ca. 10% des Mittelwerts $\overline{R}$ betragen, stellen ein Problem für die Interpretation dar, da die Mittelwerte meist so knapp nebeneinander liegen, dass sich die Bereiche der Standardabweichungen überlappen. Somit ist es schwer, eindeutig zu bestimmen, ob ein Widerstandswert größer ist als ein anderer.

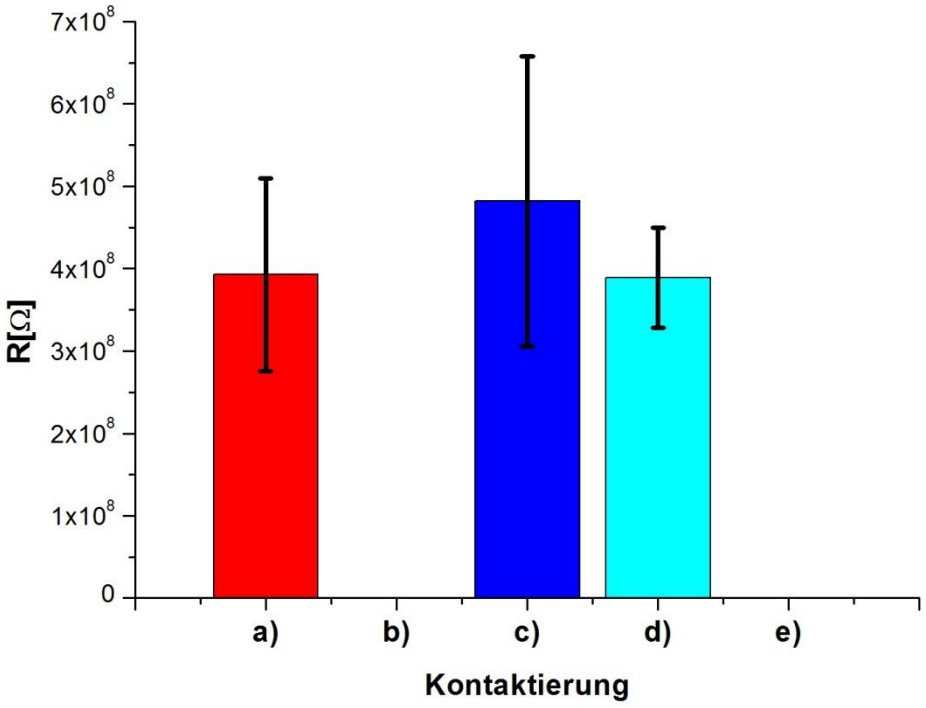

Abbildung 76: Ermittelte Widerstandswerte von Mikroelektroden für die verschiedenen Kontaktierungen von Probe II_C1 bei ca. 270°C Probentemperatur

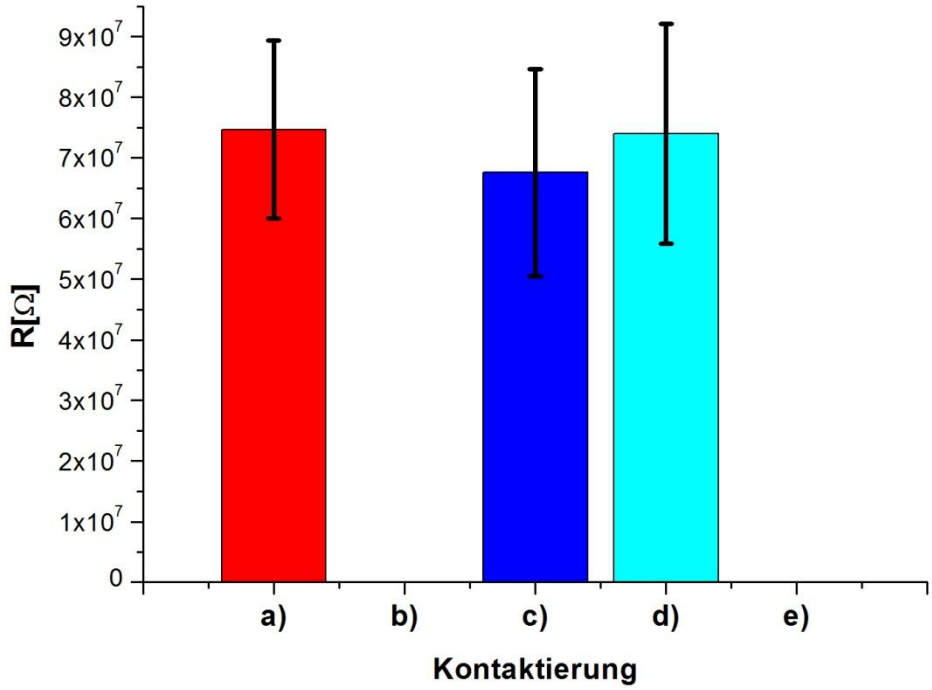

Abbildung 77: Ermittelte Widerstandswerte von Mikroelektroden für die verschiedenen Kontaktierungen von Probe II_C1 bei ca. 310°C Probentemperatur

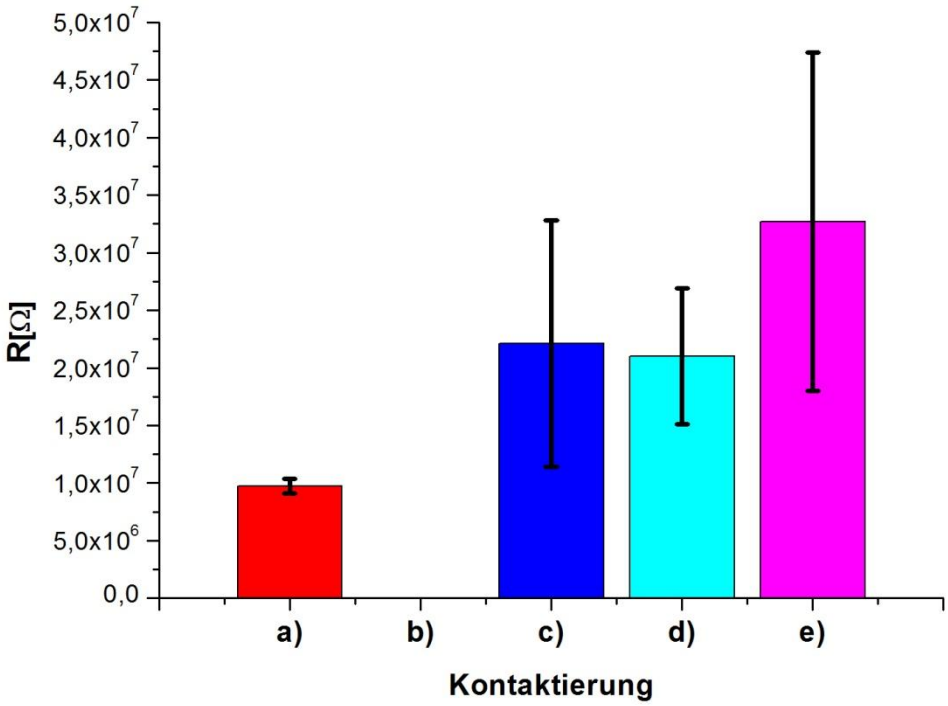

Abbildung 78:Ermittelte Widerstandswerte von Mikroelektroden für die verschiedenen Kontaktierungen von Probe II_C1 bei ca. 360°C Probentemperatur

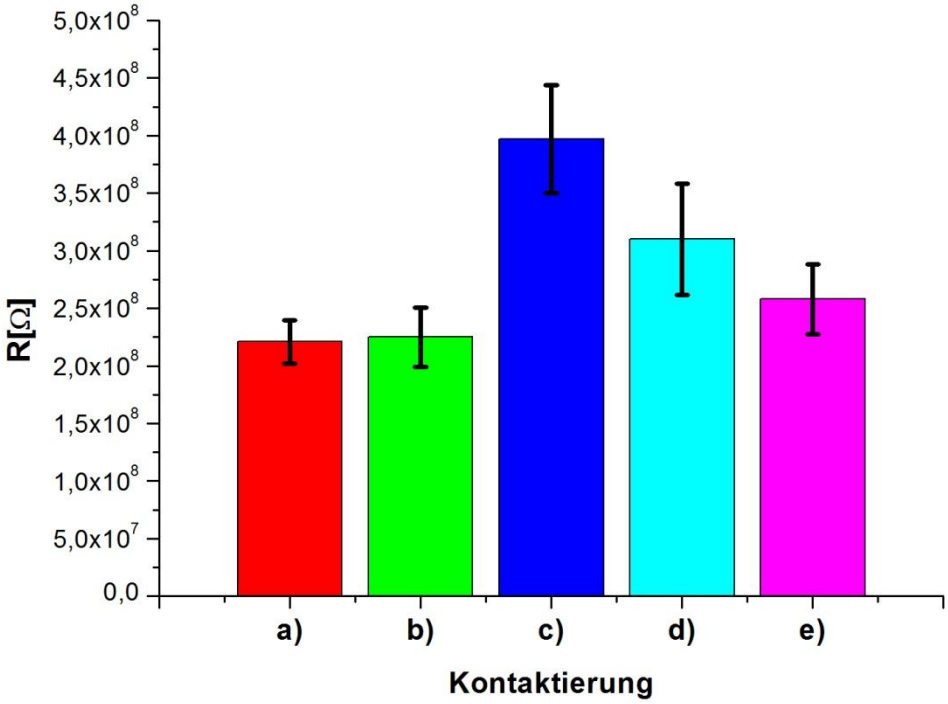

Abbildung 79: Ermittelte Widerstandswerte von Mikroelektroden für die verschiedenen Kontaktierungen von Probe II_C2 I bei ca. 260°C Probentemperatur

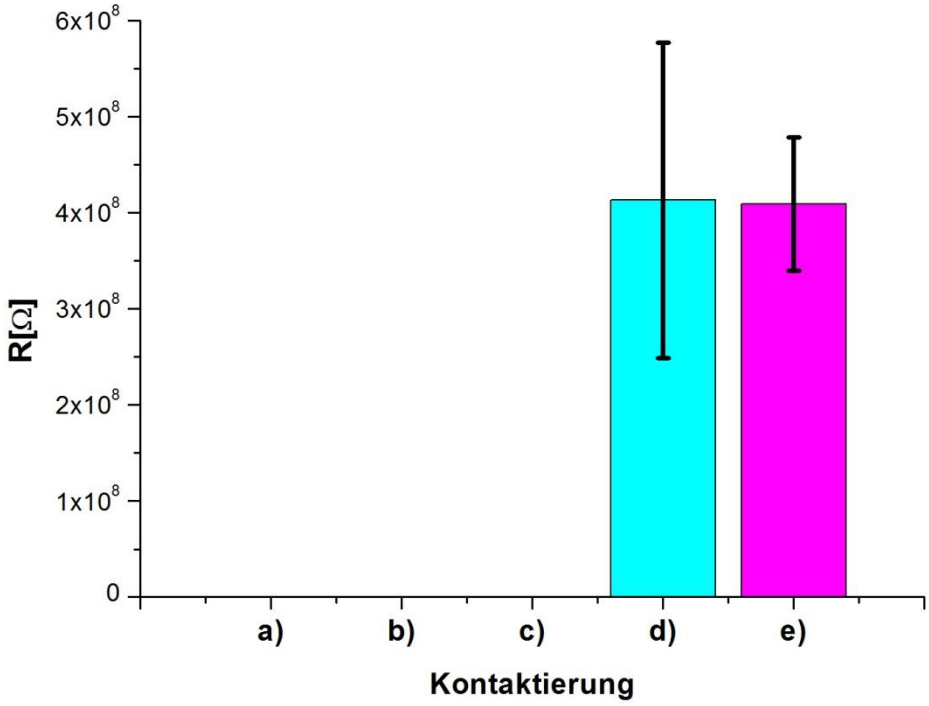

Abbildung 80: Ermittelte Widerstandswerte von Mikroelektroden für die verschiedenen Kontaktierungen von Probe II_C2 II bei ca. 270°C Probentemperatur

In Abbildung 79 ist zu sehen, dass sich für Probe II_C2 ein niedrigerer Widerstandswert für die Kontaktierung zweier Mikroelektroden, welche sich innerhalb desselben Korns befinden, ergibt, als für Mikroelektroden, welche durch eine Korngrenze „verbunden“ sind. Dies könnte so interpretiert werden, dass die Ionenleitung entlang einer Korngrenze schneller erfolgt, als innerhalb eines Korns. Um dieses Ergebnis zu bestätigen wurde Probe II_C2 ein zweites Mal vermessen (siehe Abbildung 80). Bei diesen Messungen unterschieden sich beide Werte praktisch überhaupt nicht und somit konnte die Aussage, welche sich aufgrund der ersten Messungen ergab, nicht bestätigt werden.

Die hohen Standardabweichungen lassen auf Inhomogenitäten innerhalb der Probe schließen. Da sich vergleichbare Messungen, die an Mikroelektroden, welche sich in unmittelbarer Nachbarschaft (100-200µm Abstand) befanden, auch sehr stark unterschieden, konnte eine unterschiedliche Temperatur an den verschiedenen Messpunkten auf der Probe als möglicher Grund ausgeschlossen werden.

Um mögliche Gründe der hohen Streuung identifizieren zu können, wurden bei den Versuchen zwei Fallunterscheidungen getroffen:

1. Bei Kontaktierungsvariante c) wurde untersucht, ob der Widerstandswert für eine Messung über eine Korngrenze von der Größe der Körner abhängt, welche die Mikroelektroden beinhalten. Hierfür erfolgte die Kontaktierung zweier Mikroelektroden in zwei Körnern, welche jeweils nur eine oder zwei Mikroelektroden beinhalteten und zum Vergleich in zwei wesentlich größeren Körnern, welche ca. 10 bis 15 Mikroelektroden beinhalteten.
2. Bei Kontaktierungsvariante d) wurde der Einfluss der Lage der zwei Mikroelektroden zueinander untersucht. Hierfür wurde unterschieden, ob zwei Mikroelektroden direkt nebeneinander oder diagonal zueinander liegen (siehe Abbildung 29).

Tabelle 40: Einfluss der Korngröße auf den Widerstandswert der Mikroelektroden

	1-2 ME/Korn		10-15 ME/Korn	
Probe	$\bar{R}$ [Ω]	σ_R [Ω]	$\bar{R}$ [Ω]	σ_R [Ω]
II_C1-315°C	5,11E+08	1,99E+08	4,00E+08	1,17E+08
II_C1-365°C	6,38E+07	2,12E+07	6,53E+07	1,27E+07
II_C2 II-315°C	3,81E+08	4,82E+07	4,20E+08	3,81E+07

Tabelle 41: Einfluss der Lage der Mikroelektroden zueinander auf den Widerstandswert

Probe	ME nebeneinander		ME diagonal	
	$\bar{R}$ [Ω]	σ_R [Ω]	$\bar{R}$ [Ω]	σ_R [Ω]
II_C1-315°C	4,10E+08	6,91E+07	3,54E+08	4,15E+07
II_C2 II-315°C	3,81E+08	4,82E+07	4,20E+08	3,81E+07

Die Ergebnisse beider Fallunterscheidungen sind in Tabelle 40 für 1. und Tabelle 41 für 2. zu finden. Für jeden einzelnen Fall ergeben sich wieder Standardabweichungen im Bereich von 10 bis 30% und die zwei Mittelwerte der Widerstände einer Fallunterscheidung differieren weniger als der Betrag der Standardabweichungen. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass kein Einfluss der Korngröße und der Lage der Mikroelektroden zueinander auf die Streuung existiert und folglich andere, unbekannte Faktoren dafür verantwortlich sein müssen.

9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis zu gewinnen, welchen Einfluss Zusammensetzung, Mikrostruktur, Temperatur und Vorbehandlung von Yttrium-stabilisiertem Zirconiumdioxid auf dessen Leitfähigkeit hat. Um dies zu erreichen, wurden einerseits impedanzspektroskopische Charakterisierungen an mono-, bi- und polykristallinen Proben mit unterschiedlichen Yttrium-Konzentrationen, Wärmebehandlungen und Elektrodengeometrien durchgeführt. Zusätzlich erfolgte eine intensive Literaturrecherche (Kapitel 5) über theoretische Modelle zur Ionenleitung in YSZ, welche die Lage des Maximums bei einer Dotierung von ca. 8mol% Y_2O_3 und den Abfall der Steigung im Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur erklären. Aus zwei dieser Modelle, dem Assoziat-Modell und dem Barriere-Modell, wurden Fitfunktionen abgeleitet. Diese ermöglichten es, aus den probenspezifischen Leitfähigkeitsdaten im Arrhenius-Diagramm Aktivierungsenergien der Leitungsmechanismen zu ermitteln.

Die Proben dieser Arbeit verfügten über eine Dotierung von ca. 8 bis 12,2 mol% Y_2O_3, wobei jene mit ca. 8 mol% die höchsten ionischen Leitfähigkeiten aufwiesen. Der Leitfähigkeitsabfall mit weiter steigender Yttrium-Konzentration, welcher aus der Literatur bekannt ist, konnte reproduziert und temperaturabhängig quantifiziert werden: Das Verhältnis der höchsten und niedrigsten Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ist um den Faktor 2,8 höher, als jenes bei hohen Temperaturen.

Für die Ermittlung von Aktivierungsenergien bzw. der Migrationsenthalpie ΔH_m und der Assoziationsenthalpie ΔH_a aus der Steigung des Arrhenius-Diagramms sind verschiedene Methoden bekannt. Eine der Gebräuchlichsten ist jene, bei der die Messdaten mit einer Geraden im oberen und einer anderen im tieferen Temperaturbereich gefittet werden. Aus dem Unterschied der Steigung lässt sich ΔH_a ermitteln. Es konnte gezeigt werden, dass bei geeigneter Wahl der beiden Temperaturbereiche, in denen die Messdaten durch eine Gerade gefittet werden, sich ein Wert von 0,28eV [15] für ΔH_a ergibt, wie er aus der Literatur bekannt ist. Verändert man jedoch die Temperaturbereiche lassen sich Werte zwischen 0,18 und 0,45eV erzielen. Somit muss diese Methode als sehr ungenau bezeichnet werden, da sich innerhalb eines bestimm-

ten Bereichs willkürliche bzw. erwünschte Werte für Aktivierungsenergien erzielen lassen. Die aus dem Barriere-Modell und dem Assoziat-Modell ermittelten Fitfunktionen geben die Messkurve im gesamten gemessenen Temperaturbereich wieder und liefern dadurch eindeutige Ergebnisse.
Für das Barriere-Modell ließen sich zwei Barrieren, eine niedrigere mit einer Höhe zwischen 0,55 und 0,82eV und eine höhere zwischen 1,1 und 1,25 eV ermitteln, wobei die Barrierehöhen mit steigender Dotierung zunahmen. Das Assoziat-Modell lieferte Werte für ΔH_m und ΔH_a, welche unabhängig von der Yttrium-Konzentration zu sein scheinen. Vor allem ΔH_a unterscheidet sich jedoch stark von Literaturwerten. In den meisten Quellen ist ein nahezu doppelt so großer Wert angegeben.

Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Wärmebehandlung die Leitfähigkeiten monokristalliner Proben im zweistelligen Prozentbereich beeinflusst werden können. Wenn Proben über längere Zeit hohen Temperaturen ($T \geq 1000°C$) ausgesetzt werden, muss dies nicht zwangsläufig ein rein degenerativer Prozess sein, wie es aus der Literatur bekannt ist [6, 11, 12], sondern es können durch eine geeignete Wärmebehandlung durchaus auch höhere Leitfähigkeiten erzielten werden (vergleiche Probe F1 und F3l in Tabelle 29). Durch die abwechselnde Anwendung von zwei verschiedenen Wärmebehandlungen, welche sich rein durch ihre Abkühlraten unterschieden, konnte zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Leitfähigkeit und Aktivierungsenergien hin und her geschaltet werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten würde eine von der Wärmebehandlung abhängige lokale Kationenverteilung im Kristallgitter des YSZ bieten. Somit wäre die Leitfähigkeit einer Probe nicht nur vom Grad der Dotierung und Verunreinigungen abhängig, sondern auch im kleinen Maße von ihrer „thermischen Vorgeschichte“.
Eine Parametrisierung der unbehandelten und wärmebehandelten Proben mit der Assoziat-Modell Fitfunktion zeigte, dass sich ΔH_m und ΔH_a durch die Wärmebehandlungen teilweise um bis zu 50% änderten. So nahm ΔH_a bei den Proben 12,2 mol% Y_2O_3 um ca. 0,25eV ab. Ein Assoziat entspricht einer quasi chemischen Bindung zwischen Sauerstoffleerstelle und Dotierkation. Die Höhe dieser Bindungsenthalpie (ΔH_a) sollte unabhängig von der „thermischen Vorgeschichte“ der Probe sein. Dass sie sich dennoch durch Wärmebehandlungen so stark beeinflussen lässt, zeigt, dass die alleinige Annahme eines Assoziats von einer Sauerstoffleerstelle mit einem

Dotierkation eine unzureichende Erklärung für das Verhalten der Leitfähigkeit von YSZ bietet.
Die Ergebnisse der Fitfunktion des Barrieren-Modells zeigten, dass sich die Höhen der beiden Barrieren durch eine Wärmebehandlung verändern. Aus dem Verhältnis der zwei Grenzleitfähigkeiten konnte auf das Verhältnis der Anzahl von hohen zu niedrigen Barrieren geschlossen werden. Auch dieses hängt von der „thermische Vorgeschichte“ ab, was wiederum auf eine Änderung der Kationenverteilung im YSZ-Gitter hinweist. Somit führte diese Arbeit zu einem deutlichen Erkenntnisgewinn bezüglich des Verständnisses der Volumenleitfähigkeit von YSZ.

Für die polykristallinen Proben konnte der erwartete Zusammenhang, dass die Korngrenzleitfähigkeit mit zunehmender Korngröße sinkt, nachgewiesen werden. Versuche den Widerstand einer einzelnen Korngrenze zu bestimmen, scheiterten allerdings. Im Falle der bikristallinen Proben führte eine versuchte Trennung von Korn- und Korngrenzwiderständen der beiden sich überlappenden Halbkreise im Impedanzspektrum zu Korngrenzleitfähigkeiten, welche niedriger aktiviert waren, als die Kornleitfähigkeiten. Für YSZ sollte sich dies jedoch umgekehrt verhalten, somit muss davon ausgegangen werden, dass die Bikristallkorngrenze nicht ausreichend ausgebildet war. Die Messungen an Mikroelektroden ließen aufgrund der hohen Standardabweichungen der ermittelten Widerstandswerte und der sich für unterschiedliche Temperaturen, Proben und Versuchsdurchläufe widersprechenden Ergebnisse keine Aussage zu.

10 Anhang

10.1 Origin C Programme

10.1.1 Auswertungsprogramm „CR“ für Spektren im Hochtemperaturbereich

```
#include <Origin.h>
#include <stdio.h>
#include <string.h>
#include <file.h>
#include <sys_utils.h>

void CR()
{    double a=0,y1=0,y2=0,x1=0,x2=0,k=0,d=0,R/*1=0,R2*/=0;
     Worksheet wks;
     wks.Create(); //worksheet
   StringArray saFilePaths;       // This string array will be used to hold the selected file names.
   StringArray saFileTypes;       // This string array will be used to hold the dialog's Files of type list.
   saFileTypes.Add("[All Files (*.*)] *.*");
   string strUserFilesFolder = GetAppPath();          // Get User Files folder

   int nFileCount = GetMultiOpenBox(                  //Multiopenbox zum Öffnen mehrerer Dateien
      saFilePaths,                                    // string array to hold the selected files
      saFileTypes,                                    // string array containing the "Files of type" choices
      strUserFilesFolder,                             // default path
      NULL,                                           // default file name
      "Test MultiOpen Dialog",                        // the file dialog's title
      false                                           // true = multi-selection only, false = show file list at bottom of dialog
      );

   if( 0 == nFileCount )
   {
      printf("User canceled.\n");
   }
   else ;

     string strDefaultFilename = "Origin";
     FDLogUseGroup nFDLogUseGroup = FDLOG_ASCII;                                    // ASCII file group
     string strPath = GetSaveAsBox(nFDLogUseGroup,GetAppPath(false),"*.dat");       // Fenster zum Speichern als *.dat
     file ff(strPath, file::modeCreate | file::modeWrite);                          // Create a new write only file.

      for(int z=0;z < nFileCount;z++)                                   // Schleife zum "Durchlaufen" aller Dateien
      {
      ASCIMP  ai;
            if( AscImpReadFileStruct(saFilePaths[z], &ai) == 0 )        // Importfunktion für Datei nach ASCI-Manier
                  { ai.iAutoSubHeaderLines = 0;                         // Disable auto detect sub header
```

```
if( 0 == wks.ImportASCII(saFilePaths[z], ai) )            // Return 0 for no error
  {  // The names of the user parameter labels
       vector<string> vsUserLabels = {"Expanded Description", "Type Indication"};
                              // Set user parameter labels to specified names
        Grid grid;
        grid.Attach(wks);
        grid.SetUserDefinedLabelNames(vsUserLabels);
        wks.AutoSize();     // Resize column widths to best fit their contents.
              Dataset dy(wks, 2);       //dataset = Element um auf Inhalt der Spalten des Worksheets
                                         zugreifen zu können, welches Wert der y- Achse enthält
              Dataset dx(wks, 1);       //Element um auf Werte der x-Achse zuzugreifen

              if(dy[0]<0)                          //1.Fall Minimumsuche
                  { int m=0;
                   if(dy[m]<dy[m+1])
                       {while(dy[m]<dy[m+1])
                           {  m++;
                            R=(dx[m]/1000);
                       //    printf("M= %d",m);
                           }}
                   else{R=(dx[0]/1000)};          //2.Fall: erster Datenwert <0 und gleichzeitig Min ist
                  }
              else {   int i=0,j=0;                //Schnittpunkt mit y-Achse wird gesucht
                       for(i=0;i<50;i++)
                       {a=dy[i];
                        a=a/1000;                  //Zahl falsch eingelesen Berichtigung um richtige
                                                    Größenordnung zu bekommen
                           if (a>0) {j++ }

                       else {break;};
                       };
                     y1=dy[j-1]/1000;
                     y2=dy[j]/1000;
                     x1=dx[j-1]/1000;
                     x2=dx[j]/1000;
                     k=((y1-y2)/(x1-x2));
                     d=y1-(k*x1);
                     R=-d/k;
                  }
     }

string inputf = GetFileName(saFilePaths[z]);    //zum Erlangen des Dateinamens
              string desc = " R= ";
              string str;
              str.Format("%lf",R);              //entgegen des Bsp.-Programms von Origin können int
                                                 nicht direkt mittels .Write() ausgegeben werden →
                                                 muss in string umgewandelt werden
              int q =0;
              q = inputf.GetLength();
              ff.Write(&inputf, q);             //Funktion um in eine Datei zu schreiben
              ff.Write(&desc, 4);
```

```
                    ff.Write(&str, 2*sizeof(str));
                    ff.Write("\r\n",2);
                }
    }
ff.Close();
}
```

10.1.2 Auswertungsprogramm „lowR“ für Spektren im Niedertemperaturbereich

Der Unterschied zwischen Programm „lowR“ und „CR“ besteht rein in dem Programmteil, wo der Widerstandswert des Korngrenzenhalbkreises ermittelt wird. Dies entspricht dem Teil der in Kapitel 10.1.1 rot eingefärbt ist. Um Platz zu sparen wird für „lowR“ nur dieser unterschiedliche Teil hier angegeben:

```
…
            if(dy[0]<0)                    //1.Fall Minimumsuche
                { int m=0,ymax=0;
                    if(dy[m]>dy[m+1])
                        {while(dy[m]>dy[m+1])
                            {   m++;
                                ymax=m;
                            }
                        }

                    if(dy[ymax]<dy[ymax+1])
                        {while(dy[ymax]<dy[ymax+1])
                            {   ymax++;
                                R=dx[ymax]/1000;
                            }
                        }
                }

            else{break;};
…
```

10.2 Zertifikat Pulver Tosoh

TOSOH CORPORATION

NANYO COMPLEX
4560, Kaisei-cho, Shunan, Yamaguchi-ken 746-8501, JAPAN.

Certificate of Analysis

This is to certify that we have performed the analysis of the product below:

Commodity : TOSOH ZIRCONIA POWDER

Grade : TZ-8Y

Lot No. : Z800881P

			Specification	Result of Analysis
Y2O3	%	:	12.70 <= ~ <= 13.90	13.70
Al2O3	%	:	max. 0.1	max. 0.005
SiO2	%	:	max. 0.02	0.009
Fe2O3	%	:	max. 0.01	0.003
Na2O	%	:	max. 0.12	0.079
Ig-loss	%	:	max. 1.5	0.78
Specific Surface Area	m2/g	:	13 <= ~ <= 19	13.5
Crystallite Size	Å	:		220

This certificate is produced electronically and it is valid without a signature.

K. Toyoda
Manager
Quality Control
Nanyo Complex

10.3 Leitfähigkeitswerte aus der Literatur

Tabelle 42: Leitfähigkeitswerte von YSZ für verschiedene Dotierungen und Temperaturen

Quelle	mol% Y_2O_3	T [°C]	σ [S/cm]
[2]	8	800	3,18E-02
		1000	1,22E-01
[6]	8	1000	1,64E-01
	10	1000	1,30E-01
	12	1000	6,80E-02
[71]	12	400	1,49E-05
[11]	7,8	800	5,50E-02
		1000	1,85E-01
	8,9	800	3,30E-02
		1000	1,35E-01
[30]	9,5	1000	1,17E-01
	9,9	400	5,32E-05
[74]	8,0	400	7,30E-05
	10	400	9,70E-06
	12	400	1,60E-05
[12]	9	1000	1,66E-01
[15]	8	600	4,83E-03
		1000	1,40E-01
	10	400	4,70E-05
		600	3,62E-03
	11	400	2,35E-05
		600	2,18E-03
	12	400	1,18E-05
		600	1,53E-03
	13	400	3,52E-06
		600	4,83E-04
[75]	7,5	600	0,36E-03
		800	0,34E-02

11 Literaturverzeichnis

[1] S.C. Singhal, K. Kendall, *High temperature solid oxide fuel cells : fundamentals, design, and applications*, Elsevier, Oxford ; New York (2003).
[2] J.H. Park, R.N. Blumenthal, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2867.
[3] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained (2nd Edition), John Wiley & Sons.
[4] D.W. Strickler, W.G. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 286.
[5] M. Yashima, T. Mitsuhashi, H. Takashina, M. Kakihana, T. Ikegami, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 2225.
[6] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics* **52** (1992) 23.
[7] X. Guo, R. Waser, *Prog. Mater. Sci.* **51** (2006) 151.
[8] V. Butler, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender, *Solid State Ionics* **5** (1981) 539.
[9] F. Shimojo, H. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 4106.
[10] F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kobayashi, H. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 2848.
[11] F.T. Ciacchi, K.M. Crane, S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics* **73** (1994) 49.
[12] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan, *Solid State Ionics* **109** (1998) (3–4) 167.
[13] D.K. Hohnke, Ionic conduction in doped zirconia, Elsevier N Holland (1979), p.669-72.
[14] M. Meyer, N. Nicoloso, V. Jaenisch, *Physical Review B* **56** (1997) (10) 5961.
[15] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, *Solid State Ionics* **121** (1999) 133.
[16] S.P.S. Badwal, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 1767.
[17] J.T.S. Irvine, I.R. Gibson, D.P. Fagg, *Ionics* **1** (1995) 279.
[18] J.d.D. Solier, M.A. Perez-Jubindo, A. Dominguez-Rodriguez, A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1500.
[19] W.V. Carl H. Hamann, *Elektrochemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005).
[20] F.A. Kroeger, H.J. Vink, *Solid State Phys.* **3** (1956) 307.
[21] F.A. Kroeger, *Chemistry of Imperfect Crystals*, Swets and Zeitlinger (1964).
[22] J.u. Fleig, *Electrical and electrochemical investigations of inhomogeneities in solid state ionics* (2002).
[23] I. Birkby, R. Stevens, *Key Eng. Mater.* **122-124** (1996) 527.
[24] Y. Du, Z. Jin, P. Huang, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1569.
[25] M.S. Khan, M.S. Islam, D.R. Bates, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2299.
[26] A. Kvist, Electrical conductivity, Academic (1972), p.319-46.
[27] T. Takahashi, Solid electrolyte fuel cells. Theoretics and experiments, Academic (1972), p.989-1049.
[28] M. Yoshimura, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67** (1988) 1950.
[29] J. Luo, D.P. Almond, R. Stevens, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 1703.
[30] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, J.L. Carpentier, *Solid State Ionics* **80** (1995) 27.
[31] Y. Lei, Y. Ito, N.D. Browning, T.J. Mazanec, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2359.
[32] J. Fleig, J. Maier, *Journal of the American Ceramic Society* **82** (1999) (12) 3485.
[33] M.C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 390.
[34] X. Guo, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) E121.
[35] S.P.S. Badwal, S. Rajendran, *Solid State Ionics* **70-71** (1994) 83.
[36] J. Fleig, *Solid State Ionics* **150** (2002) 181.
[37] J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657.
[38] J.R. Macdonald, *Ann Biomed Eng* **20** (1992) 289.
[39] J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : emphasizing solid materials and systems*, Wiley, New York (1987).
[40] A.K. Jonscher, *Nature (London)* **267** (1977) 673.

[41] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **22** (1993) 111.
[42] K. Funke, *Diffus. Defect Data, Pt. A* **143-147** (1997) 1243.
[43] M.E. Orazem, B. Tribollet, Editors, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc. (2008).
[44] E. Barsoukov, R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition*, John Wiley & Sons (2005).
[45] J. Fleig, J. Jamnik, J. Maier, J. Ludvig, *J Electrochem Soc* **143** (1996) (11) 3636.
[46] P.S. Manning, J.D. Sirman, S.R.A. De, J.A. Kilner, *Solid State Ionics* **100** (1997) 1.
[47] W.C. Mackrodt, P.M. Woodrow, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 277.
[48] J.A. Kilner, B.C.H. Steele, Mass transport in anion-deficient fluorite oxides, Academic (1981), p.233-69.
[49] J.D. Solier, I. Cachadina, A. Dominguez-Rodriguez, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **48** (1993) 3704.
[50] F.E.G. Henn, R.M. Buchanan, N. Jiang, D.A. Stevenson, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **60** (1995) 515.
[51] C. León, M.L. Lucía, J. Santamaría, *Physical Review B* **55** (1997) (2) 882.
[52] D.P. Almond, A.R. West, *Solid State Ionics* **9-10** (1983) 277.
[53] D.P. Almond, G.K. Duncan, A.R. West, *Solid State Ionics* **8** (1983) 159.
[54] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 3236.
[55] J.A. Kilner, R.J. Brook, *Solid State Ionics* **6** (1982) 237.
[56] M.O. Zacate, L. Minervini, D.J. Bradfield, R.W. Grimes, K.E. Sickafus, *Solid State Ionics* **128** (2000) 243.
[57] Y. Yamamura, S. Kawasaki, H. Sakai, *Solid State Ionics* **126** (1999) 181.
[58] A. Nakamura, J.B. Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1542.
[59] X. Li, B. Hafskjold, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 1255.
[60] R. Krishnamurthy, Y.G. Yoon, D.J. Srolovitz, R. Car, *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 1821.
[61] M. Martin, *J. Electroceram.* **17** (2006) 765.
[62] M. Burbano, S.T. Norberg, S. Hull, S.G. Eriksson, D. Marrocchelli, P.A. Madden, G.W. Watson, *Chem. Mater.* **24** (2012) 222.
[63] D. Marrocchelli, P.A. Madden, S.T. Norberg, S. Hull, *Chem. Mater.* **23** (2011) 1365.
[64] S.T. Norberg, S. Hull, I. Ahmed, S.G. Eriksson, D. Marrocchelli, P.A. Madden, P. Li, J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.* **23** (2011) 1356.
[65] J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings, K.N. Clausen, *Physical Review B* **59** (1999) (22) 14202.
[66] T.Z. B.O.H. Grope, M. Nakayama, M.Martin, *Solid State Ionics* (2012).
[67] D.f.E. Wikipedia, Fotolithografie (Halbleitertechnik) (2012).
[68] A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **72** (1994) 35.
[69] I.R. Gibson, E.E. Lachowski, J.T.S. Irvine, G.P. Dransfield, *Solid State Ionics* **72** (1994) 265.
[70] G. Chiodelli, A. Magistris, M. Scagliotti, F. Parmigiani, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 1159.
[71] R.J. Stafford, S.J. Rothman, J.L. Routbort, *Solid State Ionics* **37** (1989) 67.
[72] D.W. Strickler, W.G. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** (1964) (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.) 122.
[73] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **6** (1982) (2) 159.
[74] A. Pimenov, J. Ullrich, P. Lunkenheimer, A. Loidl, C.H. Ruscher, *Solid State Ionics* **109** (1998) 111.
[75] A. Vitins, G. Vitins, J. Krastins, I. Steins, I. Zalite, A. Lusis, *J. Solid State Electrochem.* **2** (1998) (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.) 299.