

**Chemische Reaktion, Transport atomarer Sonden und
PAC-Messungen an der polarisierbaren Metall-Oxid
Grenzfläche Pt / ZrO₂(Y₂O₃)**

Von dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. -Chem. Götz Langer
geboren am 14.09.1968 in Peine

Hannover 1998

Referent: Prof. Dr. H. Schmalzried

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. J. Janek

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.98

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom März 1994 bis April 1998 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Schmalzried angefertigt.

Ganz besonders möchte ich Prof. H. Schmalzried danken, der mich mit der sehr interessanten Themenstellung in die tiefgehenden Fragestellungen der Festkörperchemie eingeführt hat. Er hat es verstanden, mit motivierenden Worten und unersetzbaren Ratschlägen den Fortgang der Arbeit zu beschleunigen. Ich möchte Ihm danken für das große Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat und die Möglichkeiten, die er mir zur wissenschaftlichen Entfaltung geboten hat.

Ganz besonderer Dank gilt Frau Dr. M. Backhaus-Ricoult, die in einem gemeinsamen Projekt zu unermüdlicher Hilfestellung bereit war und mir einen gleichzeitig sehr interessanten und auch sehr schönen Parisaufenthalt ermöglicht hat. In diesem Atemzug seien auch die Mitglieder des CECM/CNRS in Vitry sur Seine allen vorweg Valerie, Fabian und Vera genannt, die mich herzlich in ihre Reihen aufgenommen haben und stets bereit waren, mir zu helfen – merci beaucoup.

Ich möchte der PAC-Gruppe der II. Physik in Göttingen für die gelungene Zusammenarbeit im Rahmen eines DFG-Projekts herzlich danken. Allen voran Dr. M. Uhrmacher, der als Koordinator der PAC-Arbeiten mir mit viel Geduld und konstruktiver Kritik diese kernspektroskopische Methode näher gebracht hat. Herrn Prof. Lieb für sein Interesse an der Arbeit und vielfachen Hilfestellungen.

Danken möchte ich Prof. Sockel und Dr.-Ing. U. Tostmann für die Übernahme der SIMS-Messungen und Prof. Kolb für den Platineinkristall, den er mir für diese Arbeit zukommen lassen hat.

Von Herzen möchte ich auch allen Mitarbeitern im Institut für Physikalische Chemie in Hannover danken.

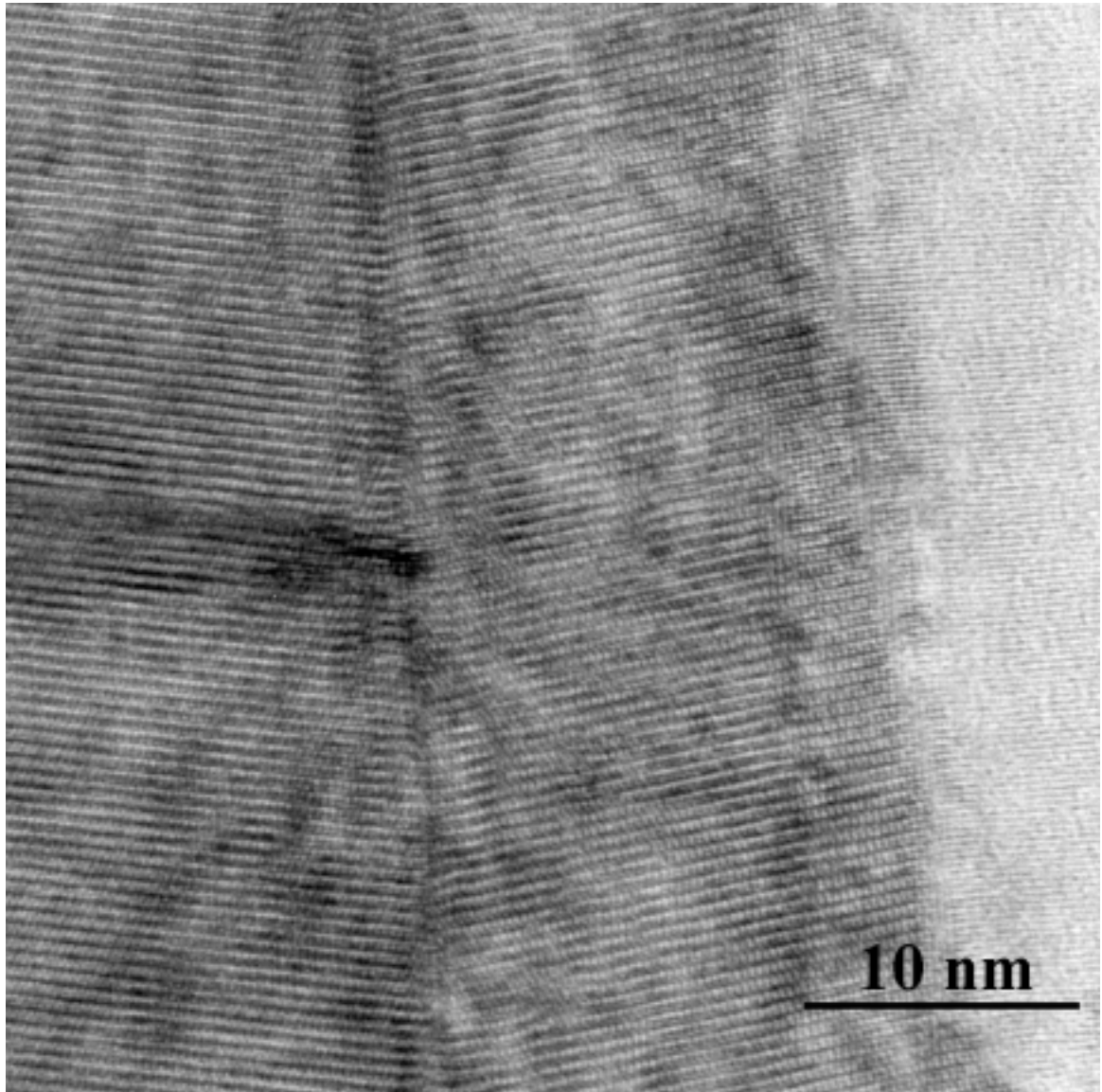
Dr. J. Janek hat immer ein Ohr für wissenschaftliche und organisatorische Probleme gehabt und hat mich nie im Regen stehen lassen. Frau K. Majoni, die als „Doktormutter“ des Arbeitskreises gilt und die mir immer hilfsbereit mit Rat und Tat zur Seite stand. Herrn Buchwald, Herrn Düngefeld und Herrn Ribbe, die unsere vorbildlich arbeitenden Werkstätten führen und zu vielen technischen Realisierungen beitrugen.

Großer Dank gilt auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises. Uwe Stilkenbömer, der mich in diesen Arbeitskreis eingeführt hat, Björn Luerßen, der tatkräftig zu den kinetischen Arbeiten beigetragen hat, Carsten Springhorn, dem ich viele Diskussionen zu unserem gemeinsamen Problem – der Pt / YSZ Grenzfläche – verdanke und den vielen Arbeitskreismitgliedern die hier nicht genannt sind, die aber durch kollegiales ja häufig freundschaftliches Verhalten und stete Hilfsbereitschaft entscheidend zum guten Klima im Arbeitskreis beitrugen.

Danken möchte ich meinen Freunden, die mit viel Verständnis für meine Arbeit häufig sehr geduldig sein mußten. Ihr habt mir die schönen Stunden des Lebens versüßt und mir den Rücken gegen die Frustrationen nicht nur der Wissenschaft gestärkt.

Das alles wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung meiner Eltern, die mir immer ein wunderschönes und liebevolles Zuhause gegeben haben, die mir nicht nur finanziell während meines ganzen Studiums zur Seite standen. Ich kann Euch dafür gar nicht danken, das wäre viel zu wenig.

Chemische Reaktion, Transport atomarer Sonden und PAC-Messungen an der polarisierbaren Metall-Oxid Grenzfläche Pt / $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$



HRTEM-Bild der monoklinen ZrO_2 -Schicht, die nach dem Diffusionsverschweißen an der Pt / YSZ-Phasengrenze entstanden ist. Man erkennt rechts die Phasengrenze zum helleren Yttrium stabilisierten ZrO_2 und parallel zu dieser Grenzfläche links eine Zwillingskorngrenze im monoklinen ZrO_2 . Eine Korngrenze senkrecht zur Phasengrenze zweigt in der Mitte des Bildes von der Zwillingskorngrenze ab (Langzeitversuch {2}).

Goethe an Schiller (6.01.1798):

„Ich gebe gern zu, daß es nicht die Natur ist, die wir erkennen, sondern daß sie nur nach gewissen Formeln und Fähigkeiten unseres Geistes von uns aufgenommen wird“

Abstract

The aim of this work was to develop a spectroscopy for the in situ investigation of solid / solid interfaces. The boundary between platinum and yttria stabilized zirconia (YSZ) was chosen as a model for a metal-ceramic interface. The measurement of the perturbed angular correlation (PAC) between two γ -quanta which originate from a single nucleus offers in situ information about the nearest neighbour interactions. 10^{12} radioactive Indium atoms are sufficient for an experiment, thus PAC is very sensitive.

In a platinum single crystal damaged by an ion beam association between vacancies and single probe atoms was found. The concentration of these associates almost vanished by annealing. Provided the probe atoms are distributed over a large number of different sites, the superposition of single frequencies to a wide frequency distribution is seen which is typical for materials with a high defect concentration. Both the YSZ volume and the evaporated platinum film with an intermediate grain size of 100 nm show this behaviour. It is also expected to find a high defect concentration after controlled evaporation of the probes in the neighbourhood of an interface layer. While changing the oxygen activity of the surrounding atmosphere a reversible variation of the amount of probes with cubic symmetry was detected in the evaporated platinum film but not in a platinum single crystal. This behaviour is explained by probe segregation to the grain boundaries or by dissolution of the probes in the platinum volume respectively. In an atmosphere of high oxygen activity less probes showed cubic symmetry while the majority produced a wide frequency distribution and vice versa. In addition the signals of vacancy associates and the typical signal of indiumsesquioxide were found.

Sandwiches consisting of platinum with an intermediate indium layer (several hundred nanometres thick) were analyzed by electron microscopy. Indiumoxide formed particularly in the grain boundaries at the cost of the indium content in the boundary layers. As only small amounts of indium were oxidized, a bulk diffusion coefficient could still be evaluated. Interdiffusion experiments showed that the diffusion coefficient of indium is concentration dependent. The indium profile after annealing was also recorded for platinum layers consisting of several hundred nanometres thin evaporated films exhibiting a high boundary density. Applying high oxygen activity in the surrounding gas atmosphere no diffusion broadening could be observed in this sandwich which has to be explained by complete indium oxidation in the grain boundaries.

The macro structure of evaporated platinum films was investigated by transmission electron microscopy (TEM) and x-ray diffraction. TEM ex situ investigations of the metal ceramic interface succeeded only with diffusion bonded interfaces. Close to this interface platinum contained more zirconium (yttrium) than predicted by thermodynamic data of the Pt-Zr (Y) -O system. The stabilized zirconia close to this interface was enriched with yttrium. An intermediate up to 600 nm thick interface layer of monoclinic zirconia was found and considered as product of the cooling procedure. Thus the supersaturation of zirconium in the platinum is reduced by nucleation of monoclinic zirconia at favoured sites (e.g. at the interface) and its following growth. Contrary to this observation, increasing the oxygen activity in the surrounding atmosphere during the experiment led to the precipitation of ZrO_2 in the platinum bulk.

Zusammenfassung

Mit dem Ziel eine in situ Spektroskopie an fest / fest-Phasengrenzen zu entwickeln, wurde als Modell-System für eine Metall / Keramik-Grenzfläche diejenige zwischen Platin und Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) ausgewählt. Die Messung der gestörten Winkelkorrelation zweier γ -Quanten aus einem Sondenkern (PAC) erlaubt, die Wechselwirkung von nur etwa 10^{12} radioaktiven Indiumsonden mit der nächsten atomaren Nachbarschaft auch in situ aufzunehmen.

Im strahlengeschädigten Platineinkristall wurden Assoziate von Leerstellen mit einem Sondenatom nachgewiesen, die bei Temperaturbehandlung komplett ausheilten. Werden die Sonden jedoch über eine Vielzahl unterschiedlicher Plätze verteilt, überlagern sich die Frequenzen der unterschiedlichen Signale zu einer breiten Frequenzverteilung im Spektrum. Dieses Verhalten wurde in Materialien mit hohen Fehlerkonzentrationen detektiert: im Volumen des YSZ, in aufgedampften Platinfilmen mit mittleren Korngrößen von ca. 100 nm und auch, wenn die Sonden, durch den Aufdampfprozeß gesteuert, an die zu untersuchende Phasengrenze gebracht wurden. Im Gegensatz zu den Platineinkristallen wurde in den Platinfilmen ein, abhängig von der Sauerstoffaktivität der Gasumgebung, reversibel sich ändernder kubischer Anteil mit der Segregation an Korngrenzen oder dem Lösen von Sonden im Platinvolumen interpretiert. Bei hoher Sauerstoffaktivität sinkt der Sondenanteil mit kubischer Symmetrie zugunsten eines Anteils mit breiter Frequenzverteilung und umgekehrt. Daneben wurden auch die oben erwähnten Signale der Leerstellenassoziate und ein für das Indiumsesquioxid typisches Signal gefunden.

An einem Platinschichtenaufbau mit endlich dicker Indiumquelle konnte Indiumoxidbildung in den Korngrenzen elektronenmikroskopisch aufgezeigt werden. Die Randbereiche des angrenzenden Platinvolumens zeigten eine Verarmung an Indium. Weil nur geringe Mengen Indium während der Diffusionsreaktion oxidiert wurden, konnte ein Indiumdiffusionskoeffizient im Platin ausgewertet werden. In Interdiffusionsexperimenten wurde die Konzentrationsabhängigkeit dieses Diffusionskoeffizienten nachgewiesen. Auch das Indiumprofil in aufgedampften und getemperten Schichtenfolgen wurde erstellt. Die Sauerstoffaktivität der Gasumgebung verhinderte hier die Diffusionsverbreiterung, es mußte von der Oxidation in den Platinkorngrenzen ausgegangen werden.

Die Makrostruktur aufgedampfter Platinfilme wurde im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und röntgenanalytisch untersucht. TEM ex situ Untersuchungen an der Modellgrenzfläche sind aber nur an diffusionsverschweißten Grenzflächen gelungen. Im Platin wurden dabei Konzentrationen an Zirkonium (Yttrium) gefunden, die höher sind als aus den thermodynamischen Stabilitäten im Pt-Zr (Y) -O System geschlossen werden kann. Im Oxid wurde eine Anreicherung an Yttrium nahe der Phasengrenze des YSZ gefunden. Eine beobachtete bis zu 600 nm dicke Grenzflächenschicht aus monoklinem ZrO_2 wurde als Produkt des Abkühlprozesses beschrieben, bei dem die Zirkonium-Übersättigung im Platin durch Keimbildung und nachfolgendes Wachstum an der Phasengrenze abgebaut wurde. Eine Erhöhung der Sauerstoffaktivität in der Gasumgebung im Laufe des Versuchs führte dagegen zur ZrO_2 -Ausscheidung im Inneren des Platinvolumens.

Schlagwörter

Keywords

Metall-Keramik-Grenzfläche
in situ Spektroskopie
Diffusion

metal ceramic interface
in situ spectroscopy
diffusion

	Seite
Symbole und Abkürzungen	VIII
1 Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Grenzflächenspektroskopie	2
1.2 Polarisation der Metall / Elektrolyt-Grenzfläche	4
2 Das Stoffsystem	6
2.1 Defektthermodynamik und Transport im YSZ	7
2.2 Das Pt-In-O System	9
2.3 Das Pt-Zr System	11
2.4 Das Pt-O System	14
2.5 Sauerstoffaustausch an der Pt / YSZ-Grenzfläche	15
3 Ex situ Untersuchungen der Pt / YSZ-Phasengrenze	21
3.1 Experimente zum Diffusionsverschweißen	22
3.2 Untersuchung der Grenzflächen im Mikrometermaßstab	24
3.2.1 Vorversuch	24
3.2.2 Diffusionsverschweiß in oxidierender Atmosphäre (Nr.1)	27
3.2.3 Diffusionsverschweiß in reduzierender Atmosphäre (Nr. 2-5)	28
3.2.4 Versuch 4a	31
3.3 TEM-Untersuchung der Querschnitte	34
3.3.1 Vorversuch	34
3.3.2 Diffusionsverschweiß in oxidierender Atmosphäre (Nr. 1)	35
3.3.3 Diffusionsverschweiß in reduzierender Atmosphäre (Nr. 2-5)	36
3.3.4 Verunreinigungen	39
3.4 XRD und TEM am aufgedampften Platinfilm	40
3.5 Diskussion	43
3.5.1 Zusammenfassung der Beobachtungen	43
3.5.2 Der Abkühlvorgang	44
3.5.3 Gleichgewichtsbetrachtung	46
3.5.4 Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche und Keimbildung	49
4 Transport von Indium im Platin	54
4.1 Experimente	54
4.1.1 Experimente zur Indiumdiffusion in Platinfolie	54

4.1.2 Experimente zur Indiumdiffusion in aufgedampften Platinfilmen	56
4.1.3 Interdiffusionsexperimente	58
4.2 Ergebnisse und Beobachtungen	58
4.2.1 Auswertung der Diffusionsdaten	58
4.2.2 Indiumanreicherung an Grenzflächen	66
4.2.3 Polarisation am Schichtenaufbau mit dünnen Platinfilmen	68
4.2.4 Der Informationsgehalt aus den Strommessungen	72
4.2.5 Entmischung der Pt ₃ In-Legierung	73
4.3 Diskussion	74
4.3.1 Zusammenfassung der Beobachtungen	74
4.3.2 Diffusion in einer Platinlösung im Vergleich	75
4.3.3 Sauerstoffdiffusion und Indiumoxidation in den Platinkorngrenzen	78
4.3.4 Einfluß der Korngröße	80
5 Die in situ Meßmethode	83
5.1 Die Gestörte γ - γ -Winkelkorrelation (PAC)	84
5.1.1 Die Störfunktion bei elektrischer Quadrupolwechselwirkung	86
5.1.2 Praxis der PAC-Messungen	88
5.1.3 Parametrisierung der Störfunktion	89
5.2 Probenpräparation und Versuchsdurchführung	91
5.2.1 Herstellung der Proben	91
5.2.2 Dotieren mit der Sonde	93
5.2.3 Versuchsaufbau und Durchführung	94
5.3 Versuchsergebnisse	96
5.3.1 PAC-Untersuchung der einzelnen Phasen des Pt / YSZ-Systems	96
5.3.2 PAC-Messungen an Platin	100
5.3.2.1 PAC-Messungen an Platineinkristallen	101
5.3.2.2 PAC-Messungen an Platinfilmen	102
5.3.3 Interpretationen zu den Messungen im Platin	111
5.3.4 PAC-Messungen in Pt / YSZ-Komposites	117
5.3.5 Die Sonde an der Pt / YSZ-Grenzfläche	120
5.3.6 Interpretationen zu den Grenzflächenmessungen	122
5.4 Zusammenfassung der PAC-Ergebnisse	124
6 Schlußfolgerungen und Ausblick	126
7 Literaturverzeichnis	131
8 Anhang	136

Naturkonstanten

e	Elementarladung
F	Faraday-Konstante
h	Planck'sches Wirkungsquantum
k	Boltzmann-Konstante
R	Allgemeine Gaskonstante

Lateinische Symbole

$\underline{A}(\text{Pt})$	Stoff A gelöst in Platin
a	Gitterparameter, Aktivität
$a(\text{O}_2)$	Sauerstoffaktivität bezogen auf $a(\text{O}_2) = 1$ bei $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$
A_{ii}	Anisotropiekoeffizient
c_0	Anfangskonzentration
c^0	Vorfaktor im Arrhenius-Ansatz für die Löslichkeit
D	Diffusionskoeffizient
$D_{\text{O}}(\text{Pt})$	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Platin
\tilde{D}	chemischer Diffusionskoeffizient
D^0	Entropie-Term oder präexponentieller Faktor zum Diffusionskoeffizienten
E	Energie
E_a	Aktivierungsenergie
f_i	Sondenanteil (PAC), Korrelationsfaktor (Diffusion), Aktivitätskoeffizient
G_{kk}	Störoperator
g_{2n}	Frequenzfaktoren
$\overline{G^E}$	partielle molare Freie Exzeßenthalpie
$\Delta_f G^\circ$	Freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_m H$	Migrationsenthalpie
i	Bezeichnung einer unbestimmten Komponente, Laufzahl
I	Kerndrehimpuls
ℓ	Drehimpulsquantenzahl
m	Masse
M	Magnetische Quantenzahl
$N(\theta, t)$	Koinzidenzzählrate
$p(i)$	Partialdruck der Substanz i
Q	Kernquadrupolmoment
R_{Gf}	Grenzflächenwiderstand
$R(t)$	Störfunktion
r	Radius
s_i	Übergangsamplituden
t, t_i	Zeit, Überführungszahl
T_a	„Anneal“-Temperatur
T_m	Meßtemperatur

T_{fus}	Schmelztemperatur
U_{pol}	Polarisationsspannung
V	Volumen, Leerstelle (Vacancy)
x	Ortskoordinate, Molenbruch
$\langle x^2 \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat
Z	Koordinationszahl

Griechische Symbole

γ	Oberflächenenergie, Wachstumskonstante
δ	Verteilungsbreite, Diffusionslänge
ϵ	Dielektrizitätskonstante, Elastizitätsmodul
η	Asymmetrieparameter
θ, Θ	Bedeckungsgrad, Winkel
λ	Eindringtiefe
μ	chemisches Potential
μ°	chemisches Potential eines Standardzustands
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
ν_Q	Quadrupolkopplungskonstante
ν_{Debye}	Debye-Frequenz
ρ	Ladungsverteilung
σ_i	spezifische elektrische Leitfähigkeit
ϕ	elektrisches Potential
Φ	Austrittsarbeit
χ^2	Varianz
ω	Wechselstromfrequenz
ω_i	Übergangsfrequenz

Kröger-Vink Notation

Will man in der Kröger-Vink Notation eine im Vergleich zum regulären Gitterplatz einfach positiv geladene Leerstelle auf dem Sauerstoffuntergitter beschreiben, erhält man folgenden Ausdruck:

$$V_{\text{O}}^{\bullet} = \text{Strukturelement}_{\text{Gitterplatz}}^{\text{relative Ladung}}$$

e'	Elektron
h^{\bullet}	Defektelektron
V	Leerstelle
V_{ads}	Freier Adsorbatplatz
\cdot	positive relative Ladung
$'$	negative relative Ladung

Abkürzungen

a.u.	beliebige Einheit (arbitrary units)
AES	Auger Elektronen Spektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
BSE	Rückstreuelektronen (backscattered electrons)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalytik
EFG	Elektrischer Feldgradient
EMPA	Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (electron microprobe analysis)
Gf	Grenzfläche
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (high resolution TEM)
ISS	Ionenstreuungsspektroskopie
Kg	Korngrenze
LEED	Beugung langsamer Elektronen (low energy electron diffraction)
IR	Infrarot
NMR	Kernresonanz (Nuclear magnetic resonance)
PAC	Gestörte Winkelkorrelation (perturbed angular correlation)
PEEM	Photoelektron Emissions Spektroskopie
Pg	Phasengrenze
ppm	parts per million = $10^{-4} \%$
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
SI	Sekundärionen
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPG	Tripelphasengrenze
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Photoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid

1 Einleitung und Problemstellung

Grenzflächen von Festkörpern können in die drei Kategorien Oberflächen, Phasengrenzen und Korngrenzen aufgeteilt werden. Oberflächen stellen die Kristallgrenzen zu einer Phase mit einem anderen Aggregatzustand dar. Phasengrenzen und Korngrenzen sind dagegen fest / fest-Grenzflächen zwischen zwei Phasen oder im Fall der Korngrenzen nur zwischen unterschiedlich orientierten Kristallen derselben Phase. Solche zweidimensionalen Kristallfehler treten in jedem Festkörper auf, zumal der überwiegende Teil der Festkörper als polykristallin bezeichnet werden muß. Ein Bereich am Rand eines Festkörpers kann, der Gibbs'schen Vorgehensweise folgend, als gesonderte Grenzflächenphase angesehen werden. Um dieses Vorgehen zu rechtfertigen, sollen im Folgenden die Besonderheiten der Grenzflächenphase immer im Vergleich mit der Volumenphase aufgezeigt werden.

So finden sich in der Grenzflächenphase andere Strukturen und demzufolge veränderte chemische bzw. elektrochemische Potentiale einzelner Bauelemente. Strukturen im Grenzflächenbereich müssen unter dem Einfluß zunehmender elastischer Spannungen in Grenzflächennähe gesehen werden. Das macht sich z.B. in Form einer erhöhten Leerstellenkonzentration bemerkbar. An Phasengrenzen werden Strukturunterschiede der beteiligten Phasen durch Gitteraufweitung oder Fehlpassungsversetzungen (semikohärente Grenzfläche) ausgeglichen, wenn die unterschiedlichen Strukturen der Phasen nicht unverändert nebeneinander bestehen bleiben (inkohärente Grenzfläche). Die höhere Leerstellenkonzentration führt in der Grenzflächenphase zu einer höheren Teilchenbeweglichkeit. Eine Tatsache, die beim Transport in einem polykristallinen oder gar einem nanokristallinen Festkörper berücksichtigt werden muß, weil der Fluß entlang von Grenzflächen nicht mehr vernachlässigt werden kann. Der Gradient des chemischen Potentials der Bauelemente senkrecht zur Grenzfläche zieht einen Bauelementfluß nach sich. Dementsprechend ist auch die Gleichgewichtszusammensetzung der Grenzflächenphase von der des Kristallvolumens unterscheidbar. Sobald die Bauelemente geladen sind, muß deren elektrochemisches Potential zur Gleichgewichtsbetrachtung herangezogen werden. Für Verunreinigungen im Kristall bedeutet der Ausgleich eines chemischen oder elektrochemischen Potentialgradienten entweder die Segregation an die Grenzfläche oder das Lösen in das Kristallvolumen hinein. An Phasengrenzen ist die Gleichgewichtseinstellung mit einem konstanten elektrochemischen Potential über die Phasengrenze hinweg bei unterschiedlichem chemischen Potential der geladenen Bauelemente gleichbedeutend mit Sprüngen im elektrischen Potential. Die Sprünge im elektrischen Potential spiegeln die Ausbildung elektrischer Doppelschichten an einer Phasengrenze wider. Solche Doppelschichten setzen sich mehr oder weniger tief in die Festkörper hinein fort und werden als Raumladungszone bezeichnet. An Phasengrenzen von Halbleitern sind solche Raumladungszonen z.B. für den Diodeneffekt verantwortlich.

Im Zentrum dieser Arbeit steht, neben den Korngrenzen innerhalb eines Metalls, die Phasengrenze dieses Metalls zu einer Keramik. Mit der Wahl des Modellsystems orientiert sich die Arbeit an den Metall / Keramik-Verbunden, die vielfältigen technischen Anwendungen zugrundeliegen. Sie werden z.B. auf dem Gebiet der Dünnschichttechnologie,

bei der Zahnersatzherstellung und als Verbundwerkstoff eingesetzt. Im Gasturbinenbau sind sie von besonderem Interesse für Verbundstrukturen aus mechanisch und thermisch beanspruchten keramischen Turbinenrädern und metallischen Wellen. Anlaufprozesse sind im wesentlichen bestimmt durch die Phasengrenze zwischen dem Metall und seinem Oxidationsprodukt. Das betrifft den Durchtritt von Ionen durch die Grenzfläche, der im Anfangsstadium des Anlaufprozesses geschwindigkeitsbestimmend ist, aber auch die Haftung der entstehenden Verbunde, die entscheidend für den Schutz eines Metalls gegen Korrosion ist. Die Anforderung besonders guter Haftung zwischen dem Metall und der schützenden Oxidschicht kommt in der Hochtemperaturkorrosion z.B. beim Turbinenbau oder beim Bau von Reaktoren zum Tragen.

Auf die Anwendung in der Sensortechnologie richtet sich der Blick, wenn man die Wahl des konkreten Systems aus Platin und Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) mit einbezieht. Denn dieser Verbund wird als Lambda-Sonde zur Sauerstoffaktivitätsmessung in Autoabgasen eingesetzt, um das Einspritzgemisch aus Kraftstoff und Luft auf ein optimales Verhältnis einzuregeln. Mit Blick auf die hohen Verkaufszahlen gehört die Lambda-Sonde zu den Sensoren mit großer praktischer Bedeutung.

Das Funktionieren von Sensoren, die Schnittstellen zwischen der Umwelt und einem Computer sind, beruht im Fall der chemischen Sensoren auf der Umwandlung der Konzentration bestimmter Teilchen in ein elektrisches Signal. Dazu nutzt man z.B. die durch selektive Adsorption hervorgerufene Änderung der Ladungsträgerkonzentrationen in Raumladungszonen aus (Feldeffektsensoren), oder die Teilchenkonzentration geht wie bei der Lambda-Sonde direkt in das Defektgleichgewicht eines Festkörperelektrolyten ein und läßt sich aus dem zugehörigen Massenwirkungsgesetz auswerten (Festkörperelektrolytsensoren). In einem Festkörperelektrolytsensor ist die Adsorption der Gasphasenspezies auf einer Metalloberfläche und der Durchtritt der adsorbierten Spezies durch die Phasengrenze von entscheidender Bedeutung für die Defektgleichgewichtseinstellung.

Heutzutage werden für solche Anwendungen optimierte Phasengrenzen größtenteils nach „trial and error“-Verfahren gefunden. Hier können grenzflächenanalytische Meßverfahren zum atomistischen Verständnis von Grenzflächenreaktionen und Grenzflächenstrukturen beitragen und damit eine gezieltere Suche nach einer optimierten Phasengrenze ermöglichen. In der Dünnschichttechnologie kann die Auswahl von Substraten oder Aufdampfbedingungen erleichtert werden. Die Optimierung kann aber auch in Hinblick auf Eigenschaften wie die Austauschstromdichte bei Festkörperelektrolytsensoren oder die Haftung von Passivierungsschichten erfolgen. Im Gegensatz zu den umfangreichen Methoden zur in situ Analytik an Oberflächen gibt es im Bereich von fest / fest-Grenzflächen jedoch keine in situ Spektroskopie, die auf atomarer Ebene Grenzflächenstrukturen und Grenzflächenkinetik aufzeigen kann.

1.1 Grenzflächenspektroskopie

Für Festkörperoberflächen gibt es eine Vielzahl von Spektroskopiemethoden. So kann die Grenzfläche einer festen Phase zur gasförmigen Phase mechanisch abgetastet werden (AFM). Informationen auf atomarem Maßstab erhält man auch, wenn Elektronen, Ionen oder Photonen als Sonden mit der Oberfläche wechselwirken und anschließend detektiert werden

(LEED, AES, PEEM, ISS, XPS, UPS, IR, ...). Das Abtasten und auch die Detektion von Elektronen oder Ionen ist nicht mehr möglich, wenn die Grenzfläche in den Festkörper verlegt wird. Informationen über fest / fest-Grenzflächen gelangen durch den Festkörper hindurch in einen Detektor, wenn der Festkörper z.B. transparent für sichtbares Licht ist. In dieser Arbeit werden die Grenzflächen durch eine transparente YSZ-Schicht hindurch betrachtet. In einem Mikroskopheiztisch wäre diese Form der Beobachtung auch auf ein reagierendes System übertragbar. So könnte beim Diffusionsverschweißen in situ die Bewegung von Platinkorngrenzen oder das Verschweißen an den Rändern einzelner Poren beobachtet werden.

Eine Grenzflächenanalyse auf atomarer Ebene wird dagegen heutzutage mit der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung von präparativ veränderten fest / fest-Grenzflächen durchgeführt. In letzter Zeit gibt es auf diesem Gebiet Bestrebungen, elektronentransparent gedünnte Grenzflächen in einer Heizkammer unter eingestellter Gasatmosphäre im TEM in situ zu untersuchen [Bac97]. Die chemische in situ Analytik einer Grenzflächenlage wurde erfolgreich mit Hilfe einer Ionenstrahlanalytik, der protoneninduzierten Röntgen-Emission (particle-induced X-ray emission: PIXE), durchgeführt [Car98]. Dabei wurde die Legierung NiAl mit $2 \cdot 10^{-4}$ at% Schwefelverunreinigungen einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt und in situ die Ausbildung einer Monolage Schwefel an der inneren Phasengrenze zwischen dem sich bildenden Al_2O_3 und der Legierung beobachtet. Die Röntgenanregung wurde durch einen 4 MeV He^+ -Ionenstrahl induziert. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist gegenüber der durch Elektronen induzierten Röntgen-Emission höher, weil der Bremsstrahlungsuntergrund geringer ist.

Ein anderer Weg, Grenzflächen spektroskopisch zugänglich zu machen, geht von atomaren Sonden aus, die angereichert an der Grenzfläche vorliegen müssen. Andererseits darf die Flächenkonzentration der Sonden nicht so hoch werden, daß sie zu einer Störung der Grenzflächenstruktur führt. Das stellt bei der Analyse der monoatomaren Lage an der Grenzfläche mit einer ohnehin geringen Teilchenzahl ein grundlegendes Problem dar. Der geringe Anteil von Plätzen an einer Grenzfläche läßt sich an einem Kubus der Kantenlänge 1 cm aus Atomen mit einem Durchmesser von 3 \AA verdeutlichen. In diesem Kubus befinden sich gerade $3 \cdot 10^{-6} \%$ aller Teilchen auf einer der Oberflächen. Bei der Suche nach atomaren Sonden, die mit der nächsten atomaren Nachbarschaft wechselwirken, gelangt man zu kernphysikalischen Methoden. Weil die Sondenkerne ihre Information in Form von γ -Quanten abgeben oder sie im Fall der NMR-Spektroskopie im Radiofrequenzbereich abgefragt werden kann, ist auch die Transparenz des umgebenden Festkörpers für die Informationsübertragung zu den Detektoren weitgehend gewährleistet. Außerdem wurden die NMR-Spektroskopie [Fic84], die Mößbauerspektroskopie [Gra85] und die PAC-Spektroskopie [Scha89] bereits mit Erfolg an Festkörperoberflächen eingesetzt. Von diesen drei Methoden ist die PAC-Spektroskopie bei weitem die empfindlichste, weil sie mit einer um sechs bis acht Größenordnungen geringeren Anzahl von 10^{12} Sonden mißt. Für die in situ Beobachtungen wird demzufolge die besonders empfindliche PAC-Spektroskopie eingesetzt, die Messung der gestörten Winkelkorrelation zweier γ -Quanten, die aus einem Sondenkern emittiert werden. Als Sonde soll mit $^{111}\text{Indium}$ eine klassische PAC-Sonde verwandt werden. Ein entscheidendes Problem ist die Lokalisierung der Sonden in der zu untersuchenden Grenzfläche, werden die Sonden doch präparativ in den Verbund eingebracht. Dies geschieht

durch Verdampfen, Implantieren oder durch einen Diffusionsvorgang. Geht man beim Aufdampfprozeß davon aus, daß die bedampfte Probe auf einer Substrattemperatur gehalten wird, die einige 100 K über Raumtemperatur liegt, führt nach der Implantation und dem diffusiven Verteilen auch das Verdampfen zu einer räumlichen Verteilung der Sonden. Dabei soll die Matrix, in welcher die Sonden verteilt wurden, im Folgenden als „Wirtsmatrix“ bezeichnet werden.

1.2 Polarisation der Metall / Elektrolyt-Grenzfläche

Zur Anreicherung von Sonden an der zu untersuchenden Grenzfläche soll ein chemischer Potentialgradient mit dem niedrigeren chemischen Komponentenpotential der Sonden an der Grenzfläche ausgenützt werden. Aufgrund der niedrigen Sondenkonzentration von ca. 0,6 ppm in einer Platinmatrix mit den Abmessungen 5 mm · 5 mm · 1 µm ist bereits eine sehr niedrige Ebene des Komponentenpotentials erreicht, die an der Grenzfläche noch unterboten werden muß. Die zu erwartenden geringen chemischen Potentiale und die dementsprechend kleinen Teilchenzahlen werfen allerdings die Frage auf, ob Überlegungen auf der Basis von thermodynamischen Zustandsgrößen, die Ensemble-Mittelwerte sind, überhaupt zu richtigen Einschätzungen führen können.

Mit Indium als PAC-Sonde kann man die hohe Sauerstoffaffinität von Indium einsetzen, um die Richtung des Potentialgradienten vorzugeben. Wird die Metall / Oxid-Grenzfläche so ausgesucht, daß ein sauerstoffionenleitender Festkörperelektrolyt zum Einsatz kommt, kann die Sauerstoffaktivität der Elektrodengrenzfläche elektrochemisch vorgegeben werden. Dazu wird der Metall / Elektrolyt-Verbund als galvanische Festkörperkette eingesetzt, mit der Möglichkeit, extern die über der Kette abfallende elektrische Spannung zu variieren (Abbildung 1). Liegt die Sauerstoffaktivität an einer Grenzfläche einige Größenordnungen über der Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit dem Indiums Sesquioxid, wird die Segregation der Sondenatome an diese Grenzfläche erwartet. Aufgrund der geringen Sondenkonzentration kann aber nicht unbedingt mit einer Sesquioxidbildung gerechnet werden. Mit der Änderung der Sauerstoffaktivität kann auch die Änderung des SONDENSPEKTRUMS verbunden sein, wenn sich die Sonden wieder im Metallvolumen lösen, oder wenn sich eine andere Oxidspezies an der Grenzfläche bildet. An der Elektrodengrenzfläche läßt sich eine Sauerstoffaktivitätsänderung durch Vorgabe der externen elektrischen Spannung erreichen. Die Variation einer Komponentenaktivität ist im Volumen des Oxids mit einer Konzentrationsänderung einzelner Strukturelemente verbunden. Ob an Grenzflächen von einer vergleichbaren Gleichgewichtseinstellung ausgegangen werden kann, ist eine der Fragen, die eine in situ Spektroskopie von fest / fest-Grenzflächen, die unter thermodynamisch definierten Bedingungen arbeitet, beantworten kann.

Eine Antwort lieferten die Kationendiffusionsuntersuchungen bei unterschiedlicher Sauerstoffaktivität, die im Volumen und an der Oberfläche von Magnetit durchgeführt wurden ([Die77], [Stu93]). Hinter der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Kationendiffusionskoeffizienten verbergen sich die Defektkonzentrationen auf den Untergittern. Das ist die Leerstellenkonzentration auf dem Kationenuntergitter bei hohen Sauerstoffaktivitäten bzw. die Konzentration der Kationen auf dem Zwischengitter bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten. Die Messungen der Oberflächendifusion von Kationen [Stu93] zeigen aber dieselbe

Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Sauerstoffaktivität wie die Messungen der Volumendiffusion dieser Kationen [Die77], lediglich der Umschlag vom Leerstellenmechanismus zum Zwischengittermechanismus der Kationendiffusion ist bei einer anderen Sauerstoffaktivität zu finden. Damit hat man einen deutlichen Hinweis darauf, daß die Defektthermodynamik auch in einer Grenzflächenphase gilt.

Die Sauerstoffaktivität in der Phasengrenze wird zum Beispiel in Experimenten zum Diffusionsverschweißen der Verbundpartner über die Gleichgewichtseinstellung mit der umgebenden Gasatmosphäre gesteuert. Der Vorteil des gewählten Aufbaus ist jedoch, wie schon erwähnt, die festkörperelektrochemisch zugängliche Sauerstoffaktivität in der Phasengrenze. Um die Einstellung der Sauerstoffaktivität zu ermöglichen, wird der Sauerstoffionenleiter einerseits mit einer für den Sauerstofftransport reversiblen Grenzfläche ausgestattet, während andererseits die zu beobachtende Metall / Elektrolyt-Grenzfläche blockierend für den Sauerstoffionendurchtritt ist. Dann wird an diese elektrochemische Kette eine niedrige Spannung angelegt, die bei richtiger Polung den Ionenstrom unterdrückt. Das ist gleichbedeutend mit einer fehlenden treibenden Kraft für den Ionenstrom:

$$(1) \quad \nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}} = 0$$

Sauerstoffionen und Elektronen sind zwei Bauelemente, die zusammen die Komponente Sauerstoff bilden. Diesem Bildungsgleichgewicht entsprechend lassen sich auch die elektrochemischen Potentiale und elektrochemischen Potentialgradienten miteinander verbinden:

$$(2) \quad \tilde{\mu}_{O^{2-}} = 0,5 \mu_{O_2} + 2 \tilde{\mu}_{e^-} \quad , \quad \nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}} = 0,5 \nabla \mu_{O_2} + 2 \nabla \tilde{\mu}_{e^-}$$

$$(3) = (1) + (2) \quad \nabla \mu_{O_2} = -4 \nabla \tilde{\mu}_{e^-}$$

Weil der elektrochemische Potentialgradient der Sauerstoffionen null ist, sind die Potentialgradienten der Elektronen und des Sauerstoffs direkt proportional zueinander. Stellt sich nun an der Elektrolytphasengrenze elektronisches Gleichgewicht¹ ein, fallen diese Potentiale allein über dem Elektrolyten ab. Kann man außerdem von näherungsweise gleichem chemischen Potential der Elektronen in der Referenzelektrode und in der Platinelektrode ausgehen, läßt sich in Gleichung (3) der elektrische Potentialgradient ($F \cdot \Delta\phi$) für $\nabla \tilde{\mu}_{e^-}$ einsetzen.

Der beschriebene Aufbau und die theoretischen Überlegungen zu einer Polarisationskette gehen zurück auf Wagner und Hebb. Von einer idealen Wagner-Hebb-Polarisationskette kann aber nur die Rede sein, wenn die Länge der Tripelgrenzen, an denen ein Sauerstoffaustausch mit der Gasumgebung stattfindet, null ist oder wenn mit dem gasdichten Abschluß der YSZ / Pt / Gas-Tripelgrenzen eine vollständig blockierende Elektrode präpariert werden kann. Der Versuch zu einer solchen Präparation wird in Kapitel 4.2.4 beschrieben. Als reversible Elektrode wird eine Ni/NiO-Mischung eingesetzt. Die binäre Mischung sorgt auf der Kathodenseite für die eindeutige Vorgabe der Sauerstoffaktivität gemäß dem Nickel-Oxidationsgleichgewicht. Die Reversibilität der Elektrode ist ein Ergebnis der hohen elektronischen Leitfähigkeit und der hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit des Halbleiters NiO [Far78].

¹ vgl. Kapitel 2.5, Ladungsdurchtritt

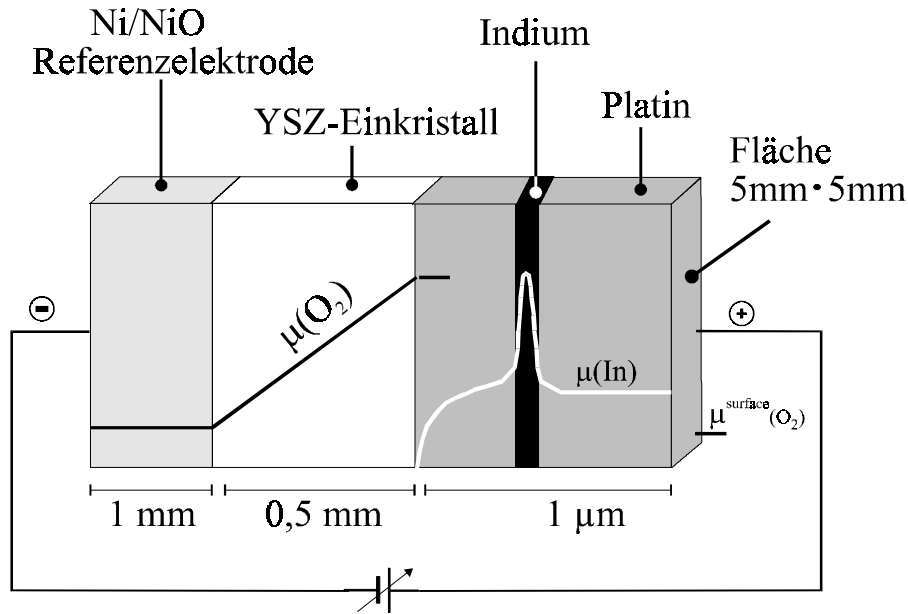


Abbildung 1 **Die elektrochemische Kette.** Im aufgedampften Platinfilm befindet sich eine Schicht Indium. Für die PAC-Spektroskopie wird eine Submonolage ^{111}In (0,1at% einer Monolage) durch sukzessives Aufdampfen der Metallfilme oder durch Implantieren der Sonde vorgegeben. Das Sauerstoffpotential der Grenzfläche wird über eine externe Spannungsquelle geregelt.

2 Das Stoffsystem

Als Modellsystem sollte die festkörperelektrochemisch zugängliche Phasengrenze zwischen Platin und YSZ eingesetzt werden. Die Bedeutung dieser Phasengrenze auf dem Gebiet der Sensortechnologie und in der Festkörperelektrochemie haben nicht in erster Linie zur Entscheidung beigetragen. Hauptsächlich wurde auf Systemeigenschaften wie Stabilität der Phasengrenze, Sauerstofftransport im Metall und Löslichkeit der Sonden im Metall geachtet. So sollte eine nicht-reaktive Grenzfläche untersucht werden, um eine zusätzliche Vielfalt atomarer Strukturen infolge von Interdiffusion oder Produktbildung zu vermeiden. Die Stabilität des eingesetzten Elektrolyten und die geringe Tendenz des Metalls zur Oxidbildung sprechen für eine nicht-reaktive Phasengrenze, selbst wenn die Phasengrenze anodisch oder kathodisch polarisiert wird. Die Sauerstoffaffinität des eingesetzten Sondenmaterials Indium soll ausgenutzt werden zur Anreicherung der Sonden an der Metall / Elektrolyt-Grenzfläche, einer äußeren Grenzfläche der Wirtsmatrix. Um aber die Innere Oxidation der Sonden zu vermeiden, wurde eine Wirtsmatrix mit einem Sauerstofftransportkoeffizienten ausgesucht, der in jedem Fall geringer bleibt als der Sondentransportkoeffizient. Mit dem Einsatz von Platin wurde außerdem ein Metall mit einer bis zu 10at% hohen Löslichkeit für das Sondenmaterial Indium ausgewählt. So wird einer Clusterbildung, die im fortgeschrittenen Stadium zum Ausfallen kleiner Indiummetallausscheidungen führt, entgegengewirkt.

2.1 Defektthermodynamik und Transport im YSZ

Als sauerstoffionenleitender Elektrolyt wurde das mit Yttrium stabilisierte Zirkoniumdioxid (YSZ) verwendet. In den Versuchen wurde ausschließlich eine Mischphase mit 22,77mol% $\text{YO}_{1,5}$ (= 12,84mol% Y_2O_3) eingesetzt, die dem in Abbildung 2 dargestellten Phasendiagramm gemäß über den gesamten Temperaturbereich in der kubischen Fluoritstruktur stabil ist. Diese Zusammensetzung befindet sich dicht an der Grenze des Phasengebiets bei niedrigem Yttriumgehalt. Jenseits dieser Grenze befindet sich das Zweiphasengebiet zu den yttriumarmen Zirkoniumdioxidphasen. Davon ist die Niedrigtemperaturphase der monokline Baddeleyit, während oberhalb von 1273 K auf jeden Fall die tetragonale Struktur thermodynamisch stabil ist.

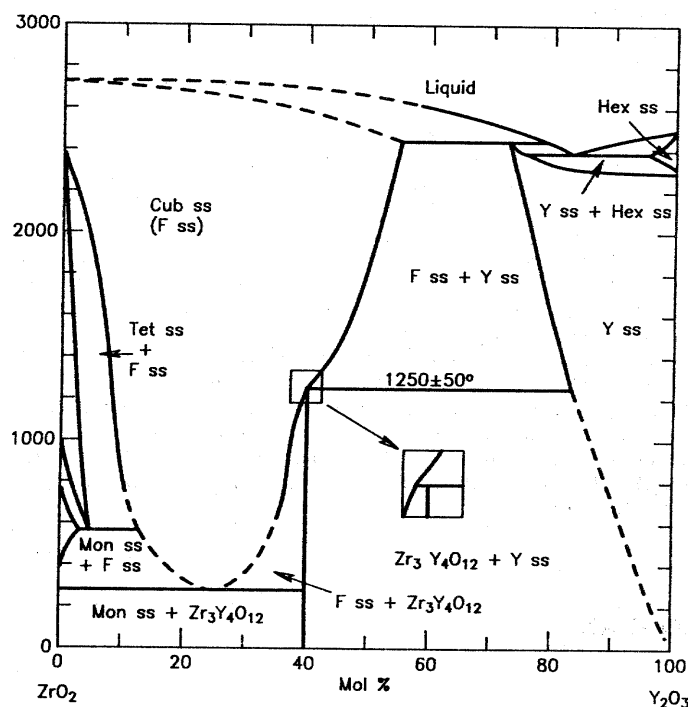
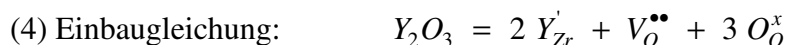
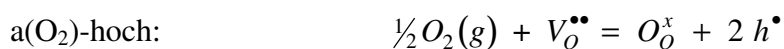


Abbildung 2 Phasendiagramm des $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Systems aus [Rot87]
(Temperaturskala in °C)

Die Dotierung mit Akzeptoren wie Yttrium wird mit der Einbaugleichung (4) beschrieben und führt zu einem Überschuss an Donorzentren auf dem Sauerstoffuntergitter. Erst die hohe Leerstellenkonzentration auf dem Sauerstoffuntergitter führt zu der herausragenden Sauerstoffionenleitfähigkeit des Materials.



Die Leerstellenkonzentration und damit die ionische Leitfähigkeit wird nur durch die Einbaugleichung bestimmt und ist unabhängig von der Sauerstoffaktivität. Die elektronischen Defekte gehen dagegen nahezu ausschließlich aus den Gleichgewichtsreaktionen mit dem Sauerstoff der Gasumgebung hervor.



$$a(\text{O}_2)\text{-niedrig: } O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2 e' + \frac{1}{2} O_2(g)$$

Wendet man auf die Fehlordnungsgleichgewichte das Massenwirkungsgesetz an und nimmt die Konzentration der Leerstellen wie der Sauerstoffionen auf ihren Plätzen als konstant an, so ergibt sich die Abhängigkeit der elektronischen Ladungsträgerkonzentration von der Sauerstoffaktivität zu $[e'] \propto a(\text{O}_2)^{-1/4}$ bzw. zu $[h^\bullet] \propto a(\text{O}_2)^{1/4}$. Die Defektkonzentrationen können in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität in Brouwer-Diagramme eingetragen werden (vgl. [Par89]). In Verbindung mit der Beweglichkeit erhält man aus den Konzentrationen der elektronischen und ionischen Ladungsträger deren Leitfähigkeit, die für das stabilisierte Oxid mit 8mol% Y_2O_3 mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden [Par89]:

$$\sigma_e \quad [1/\Omega\text{cm}] = 1,31 \cdot 10^7 \exp(-374 \text{ kJ/mol} / RT) \cdot a(\text{O}_2)^{-1/4}$$

$$\sigma_h \quad [1/\Omega\text{cm}] = 2,35 \cdot 10^2 \exp(-161 \text{ kJ/mol} / RT) \cdot a(\text{O}_2)^{+1/4}$$

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} \quad [1/\Omega\text{cm}] = 1,63 \cdot 10^2 \exp(-76,2 \text{ kJ/mol} / RT)$$

In der elektrolytischen Domäne mit einer ionischen Überföhrungszahl von $t(\text{O}^{2-}) = 0,99$ befindet man sich bei 1823 K, wenn die Sauerstoffaktivität zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ und 12,63 liegt. Bei kleineren Sauerstoffaktivitäten kommt man in den n-leitenden Bereich und bei größeren Aktivitäten in den p-leitenden Bereich.

Die Ionenleitfähigkeit ist unabhängig von der Sauerstoffaktivität, und die Konzentration der Leerstellen im Sauerstoffuntergitter kann mit der halben Yttriumkonzentration gleichgesetzt werden. Die Wahl der Zusammensetzung des stabilisierten Oxids liegt mit niedrigem Yttriumgehalt dicht an der Grenze des Phasengebiets, weil diese Zusammensetzung einem Maximum der Ionenleitfähigkeit, also einem Minimum der Aktivierungsenergie für die Ionenbeweglichkeit, entspricht [Bau84]. Die Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von der Zusammensetzung wird mit der Ausbildung von Yttrium-Leerstellen-Assoziaten $[\text{Y}_{\text{Zr}}' V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ erklärt. In diesen Assoziaten besitzen die negativen Strukturelemente Y_{Zr}' eine attraktive Wechselwirkung auf die Leerstellen des Sauerstoffuntergitters. Befinden sich mehrere Leerstellen in direkter Nachbarschaft des Dotierungskations, erhöht sich die Stabilität dieses Gitterplatzes, wenn man allein die Coulombschen Wechselwirkungen berücksichtigt. Die mit höherem Dotierungsgrad zunehmende Zahl von Assoziaten eines Dotierungskations mit mehreren Leerstellen, führt demnach zu einer größeren mittleren Aktivierungsenergie für den Sprung einer Leerstelle [Bau84].

Nachdem die Defekttthermodynamik im Volumen des Elektrolyten geklärt ist, stellt sich die Frage nach deren Gültigkeit an den Grenzflächen des Elektrolyten. Auf die Defektstruktur der obersten Oberflächenlage des Elektrolyten läßt sich aus Kontaktpotentialdifferenz (KPD)-Messungen zwischen Platin und einer polykristallinen YSZ-Tablette schließen [Now88]. Dazu wurde bei 1053 K und zwei unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten die KPD ($\Delta\Phi$) gemessen, um über $1/n = 1/kT \cdot \Delta\Phi / \Delta \ln(a_{\text{O}_2})$ den Exponenten (n) der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Oberflächen-Defektelektronenkonzentration zu erhalten. Tatsächlich wurde nach zehnstündiger Versuchsdauer dieselbe Abhängigkeit wie im Volumen gefunden: $[h^\bullet] \propto a(\text{O}_2)^{1/4}$. Mit zunehmender Versuchsdauer ändert sich die Defektstruktur der Oberfläche, bis nach 120 h $[h^\bullet] \propto a(\text{O}_2)^{1/2}$ gilt. Die Änderung der Oberflächendefektstruktur

wird mit der Segregation von Yttrium in Verbindung gebracht (vgl. auch [Win83], [Schi89], Abbildung 13).

Will man in dem Elektrolyten die Permeation der Komponente Sauerstoff berechnen, muß der chemische Diffusionskoeffizient für die Gegendiffusion der Bauelemente O^{2-} und e^- berechnet werden. Das Ergebnis ist in Gleichung (5) dargestellt und läßt sich weiter vereinfachen, wenn im Fall der idealen Lösung von Elektronen der thermodynamische Faktor eins wird.

$$(5) \quad \tilde{D}_O = D_{O^{2-}} \cdot t_{e^-} \left(1 + \frac{d \ln f_{e^-}}{d \ln c_{e^-}} \right)$$

Im Vergleich zu den hohen Beweglichkeiten der Strukturelemente auf dem Sauerstoffuntergitter kann das Kationenuntergitter als „starr“ bezeichnet werden. Die gemäß Kilo [Kil97] nach einem Leerstellenmechanismus ablaufende Kationendiffusion wird mit einer im Vergleich zur Anionendiffusion fünf- bis sechsmal größeren Energie aktiviert. Die Größe für den Vorfaktor und die Aktivierungsenergie wurden dabei in Zirkoniumtracerdiffusionsexperimenten an Luft und zwischen 1473 K - 1773 K bestimmt zu:

$$D^0(\text{Zr}) \text{ [cm}^2/\text{s}] = 10^{-2} - 10^0, \quad E_a(\text{Zr}) \text{ [kJ/mol]} = 424 - 492 \text{ [Kil97]}$$

Die Ergebnisse der Kationendiffusion früherer Messungen haben ergeben, daß die Parameter der Yttriumtracerdiffusion in demselben oben angegebenen Bereich liegen [Sol91].

2.2 Das Pt-In-O System

Das Pt-In System besteht aus einer Vielzahl unterschiedlicher Legierungen. Kennzeichnend für das Phasendiagramm ist der Abfall der Schmelztemperatur von 2043 K im reinen Platin auf 430 K im reinen Indium. Im Rahmen dieser Arbeit interessiert vor allem der indiumarme Bereich des Phasendiagramms mit der indiumärmsten geordneten Legierung (AuCu₃-Typ) und der α -Phase. Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu einer peritektischen Temperatur von 1730 K erreicht die Löslichkeit von Indium in Platin Werte zwischen 9,5at% und 11at%. Der Vegard'schen Regel entsprechend wächst der Gitterparameter innerhalb der α -Phase linear von 3,923 Å auf 3,950 Å [Scha79]. In der Gitteraufweitung spiegelt sich der Größenunterschied der Metallatomradien von Platin (1,39 Å) und Indium (1,67 Å) wider. Die Größe des Indiums spricht gleichzeitig für die Besetzung von Substitutionsgitterplätzen, schließlich rechnet man erst dann mit einer Zwischengitterlöslichkeit, wenn $a(\text{Gelöstes}) / a(\text{Lösungsmittel}) < 0,59$ ist (Hägg's Kriterium, [Phi91]).

Die Indiumaktivität in Lösungen von Indium in Platin wurde von Schaller untersucht [Scha78]. Er hat dazu Lösungen bestimmten Indiumgehalts hergestellt, jede mit dem Indiumsesquioxid vermischt und die Sauerstoffaktivität dieser Mischungen im Vergleich zu einer Referenzelektrode elektrochemisch gemessen. In diesen Legierungen wurden negative Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten gefunden. Anhand der Größe der Indiumfremdatome, die zu einer Verzerrung des Platingitters führt und weiteres Lösen von Fremdatomen erschwert, läßt sich aber auf eine positive Abweichung vom idealen Mischungsverhalten schließen. Dieser Verzerrungsbeitrag wird offensichtlich durch einen

Bindungsbeitrag überkompensiert. Ein Vergleich der Bindungsbeiträge kann bei ähnlichen Verzerrungsbeiträgen mit der im nächsten Kapitel vorzustellenden Zirkoniumlösung in Platin angestellt werden. Für eine unendlich verdünnte Lösung im Platin erhält Schaller bei 1073 K eine partielle freie Exzeßenthalpie von $\overline{G}_{Zr}^E = -370$ kJ/mol im Gegensatz zu $\overline{G}_{In}^E = -105$ kJ/mol in der Indiumlösung. Daran kann der geringere Bindungsbeitrag im System Pt-In abgelesen werden. In beiden Fällen bewirkt die starke Bindung in der Legierung eine negative Abweichung der Fremdatomaktivitäten von ihrem Molenbruch, so daß die Oxidation der Fremdatome erst bei höheren Sauerstoffaktivitäten eintreten kann.

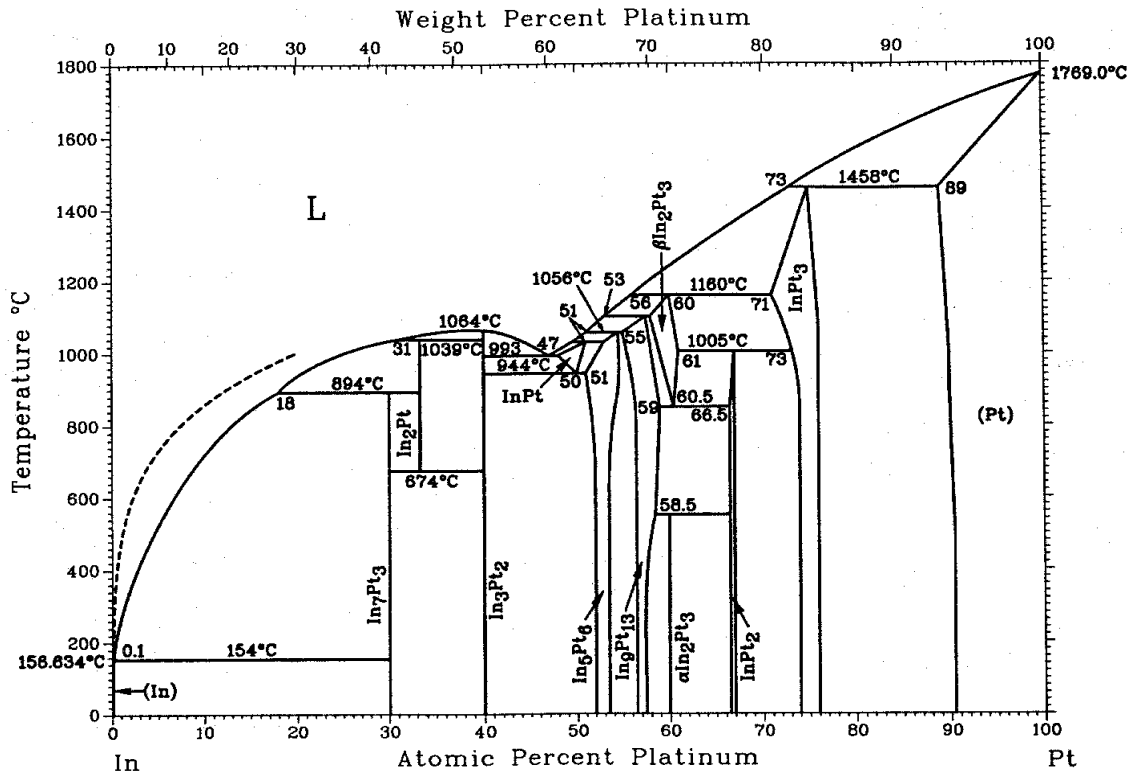
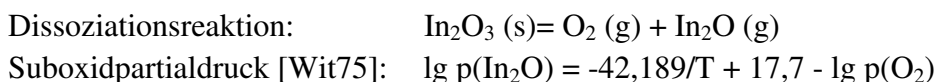


Abbildung 3 Phasendiagramm des Pt-In Systems aus [Mas90]

Die Oxidation von Indium führt zu einem sehr stabilen Indiums Sesquioxid. Dahinter steht die hohe Sauerstoffaffinität, die man sich für die Anreicherung zunutze macht. Die freie molare Standardbildungsenthalpie der Bildungsreaktion $2 \text{ In (l)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{In}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$ läßt sich aus den Temperaturabhängigkeiten der chemischen Potentiale der einzelnen Reaktionspartner [Kub91] zu einer analytischen Formel auswerten:

$$\Delta_f^\circ G_{\text{In}_2\text{O}_3} (T) [\text{kJ/mol}] = -925,8 + 0,3195 \cdot T [\text{K}]$$

Neben dem Sesquioxid gibt es die zwei Suboxide InO und In₂O. Vor allem das In₂O ist von einiger Bedeutung, weil es bei einer Temperatur von 800 K verdampft. So wird auch vom dissoziativen Sublimieren des Indiums Sesquioxids unter Bildung des Suboxids In₂O berichtet [Wit75]. Sowohl die Dissoziationsreaktion als auch eine analytische Gleichung, die das Verhältnis zwischen Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Partialdruck des Suboxids über festem In₂O₃ beschreibt, sind im Folgenden angegeben:



Bisher wurden die thermodynamischen Daten des Systems behandelt. Um aber der Frage der Indiumanreicherung nachzugehen, fehlen Angaben zur Diffusion von Indium im Platin. Da in der Literatur keine Hinweise auf entsprechende Werte gefunden wurden, wurden kinetische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit unternommen. Die Untersuchungen sind in Kapitel 4 dargestellt, während der Diffusionskoeffizient aus Gleichung (24) entnommen werden kann.

Von besonderer Bedeutung ist in dieser Arbeit das radioaktive ^{111}In , weil es als Sonde der später näher vorzustellenden PAC-Spektroskopie eingesetzt wurde. Der ^{111}In -Kern ist nur das Mutterisotop, und erst der nach Elektroneneinfang entstandene ^{111}Cd -Kern sendet die Signale aus, die in ein PAC-Spektrum eingehen. Weil aber die Halbwertszeit des Mutterisotops (2,83 Tage) sehr lang ist im Vergleich mit den Zerfallszeiten (Nanosekunden) der ^{111}Cd -Folgeprodukte, können die chemischen Eigenschaften der Sonde mit denen des Indiums gleichgesetzt werden.

In einer indiumhaltigen Matrix stellen die ^{111}In -Sonden keine Störung dar, weshalb solche Verbindungen bevorzugt mit Hilfe der PAC-Spektroskopie untersucht werden können. Zu den in Kapitel 5 ausgeführten Beispielen gehören Messungen in In_2O_3 [Bar91] und in den geordneten Legierung In_3Pt_2 und In_7Pt_3 [Mar93].

2.3 Das Pt-Zr System

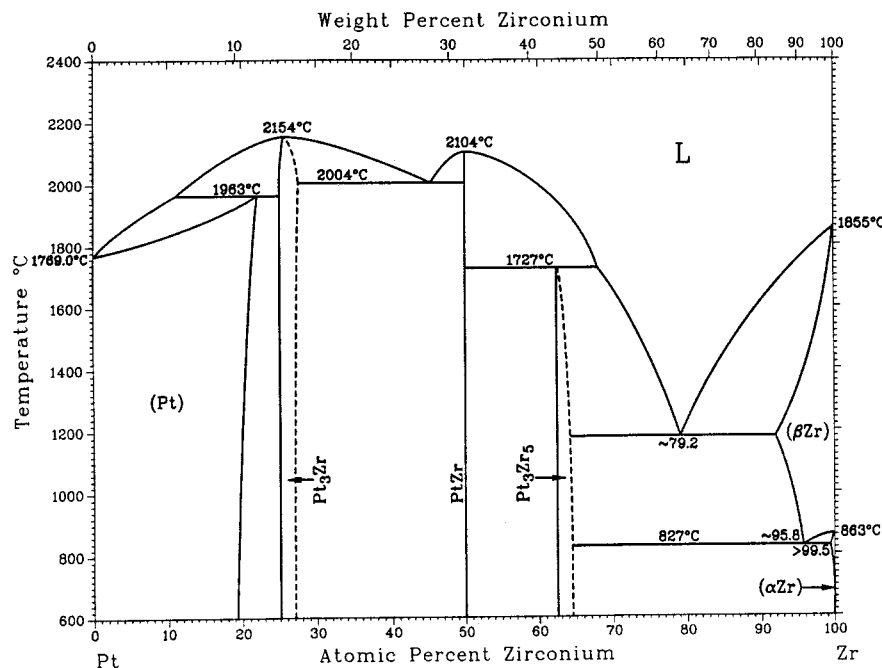


Abbildung 4 Phasendiagramm des Pt-Zr Systems aus [Mas90]

Die Untersuchung einer Phasengrenze zwischen Platin und YSZ führt automatisch zu der Frage nach Reaktionsprodukten, die sich an der Grenzfläche ausbilden können. In diesem Kapitel soll die Stabilität der intermetallischen Verbindungen im Mittelpunkt stehen. Wenig ist über das Pt-Y System bekannt. Der nur auf wenigen experimentellen Daten basierende Entwurf eines Phasendiagramms [Mas90] zeigt keine Yttriumlöslichkeit im Platin aber die yttriumärmsten geordneten Legierungen mit einer Zusammensetzung von Pt_5Y und Pt_3Y (AuCu₃-Typ). Im Fall der Yttriumlegierungen, aber auch der Zirkoniumlegierungen, kann

aufgrund der großen Metallatomradien (Zr: 1,6 Å; Y: 1,8 Å) von der Besetzung regulärer Gitterplätze ausgegangen werden (Substitutionsfehlordnung). Im Pt-Zr System führt der Unterschied der Metallatomradien wie im Pt-In System zu einer Gitteraufweitung in der α -Phase. Die Aufweitung vom Platingitterparameter bis auf 3,994 Å bei maximalem Zirkoniumgehalt von 20at% in der α -Phase zeigt allerdings eine positive Abweichung vom linearen Verlauf [Rhe75]. Dieses Verhalten kann als Hinweis auf die in [Mes77] berichteten geordneten Zwischenphasen in der α -Phase gedeutet werden. In [Mes77] wurden an Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung XRD-Messungen durchgeführt und neben dem Pt_3Zr auch platinreichere geordnete Phasen der Zusammensetzung Pt_8Zr und Pt_5Zr identifiziert. Dagegen ist im Phasendiagramm der Abbildung 4 als platinreichste geordnete Legierung die in der AuCu_3 -Struktur kristallisierende intermetallische Phase Pt_3Zr eingezeichnet.

Die thermodynamische Stabilität der α -Phase mit unterschiedlichen Zirkoniumgehalten erhalten Meschter und Worrell [Mes77] aus der elektrochemischen Kette $\text{Nb}_2\text{O}_{4,8}$, NbO_2 / ThO_2 (Y_2O_3) / Zr (Pt), ZrO_2 . Wie im vergangenen Kapitel für Indium beschrieben, werden Gemische aus Legierungen unterschiedlichen Gehalts an gelöstem Metall und dem Oxid der gelösten Komponente hergestellt. Man verwendet hier monoklines Zirkondioxid mit seiner bekannten Freien Bildungsenthalpie. Mit der elektrochemisch gemessenen Sauerstoffaktivität läßt sich die Zirkoniumaktivität in dem Oxidbildungsgleichgewicht bestimmen. Die Platinaktivität in der Legierung ergibt sich durch Anwenden der Gibbs-Duhemschen Gleichung (Anhang I).

Schaller [Scha76] hat sich den Mischungsgrößen thermogravimetrisch genähert. Die Sauerstoffaktivität wird mit Hilfe des Knallgasgleichgewichts in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen niedrig eingestellt. Gemäß dem Oxidbildungsgleichgewicht ist somit auch die Zirkoniumaktivität festgelegt. In einem Pt / ZrO_2 -Komposit wird bei Temperaturen um 1200 K das ZrO_2 reduziert, und der damit verbundene Gewichtsverlust läßt indirekt den Schluß auf den Zirkoniumgehalt im Platin zu. Präzisionsmessungen der Gitterkonstantenaufweitung im Platin wurden zur Bestätigung des Zirkoniumgehalts eingesetzt.

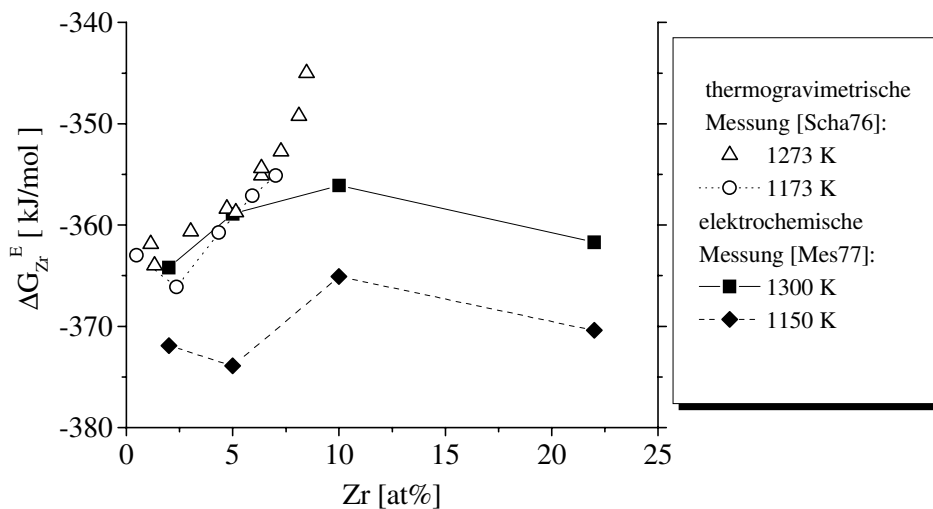


Abbildung 5 Vergleich der berechneten partiellen freien Exzeßenthalpien aus einer thermogravimetrischen [Scha76] und einer elektrochemischen Messung [Mes77]

Die aus den unterschiedlichen Literaturquellen auswertbaren partiellen Freien Exzeßenthalpien des Zirkoniums sind in Abbildung 5 eingetragen. Für die unendlich verdünnte Lösung sind die Ergebnisse vergleichbar und liefern eine sehr hohe partielle Freie Exzeßenthalpie. Einen Teil dieser Exzeßenthalpie macht der Bindungsbeitrag aus, der etwa viermal so groß ist wie der Bindungsbeitrag in der unendlich verdünnten Lösung mit Indium. Besonders auffällig wird in der Darstellung der Abbildung 5 auch das Auseinanderdriften der mit den unterschiedlichen Methoden aufgenommenen Meßwerte zu höheren Zirkoniumgehalten hin.

Reduktion an der Pt / YSZ-Grenzfläche

In [Wep77] wird beschrieben, wie zwischen 1123 K und 1423 K Zirkoniumlegierungen in einer Inertgas-Atmosphäre mit Sauerstoffaktivitäten $a(\text{O}_2) < 10^{-10}$ an einer Platin / YSZ-Grenzfläche entstehen. Die Grenzfläche wurde dazu gegenüber einer unpolarisierbaren Referenzelektrode auf ein konstantes, kathodisches Potential von ca. 400 mV gesetzt. Nach Abschalten der von außen angelegten Potentialdifferenz wird im Dreikomponentensystem Pt-Zr-O der Gibbsschen Phasenregel entsprechend eine konstante EMK gemessen, solange an der Grenzfläche neben dem Elektrolyten zwei weitere Phasen vorliegen. Ein interner Kurzschluß im Elektrolyten sorgt jedoch für die Sauerstoffpermeation zur Grenzfläche hin, so daß nach einer bestimmten Zeit das Einphasengebiet erreicht wird, was an einem stetigen Abfallen der EMK zu erkennen ist. Anhand der für das Zweiphasengebiet gemessenen EMK kann keine Unterscheidung zwischen Pt_3Zr , Pt_8Zr bzw. Pt_5Zr vorgenommen werden. Systematische Unterschiede in den temperaturabhängig gemessenen EMK's zu den in [Mes77] gemessenen EMK's werden auf die geringere Stabilität der mit Yttrium stabilisierten kubischen Phase zurückgeführt. Diese Annahme ist jedoch nur berechtigt, wenn bei der oxidierenden Relaxationsmessung aus dem im Platin gelösten Zirkonium wiederum kubisches Zirkoniumdioxid entsteht. Oder wenn eine Phasengrenze zwischen YSZ und Platin erhalten bleibt und das Oxidationsprodukt sich im Inneren des Platins ausscheidet. Das Angebot einer hohen Sauerstoffaktivität an der Phasengrenze hat in dieser Arbeit tatsächlich zur Ausbildung von Inneren Oxidationsprodukten geführt (Abbildung 16). Dagegen führte der reine Abkühlprozeß zur Ausbildung der in Abbildung 19 zu sehenden geschlossenen monoklinen ZrO_2 -Schicht.

Die kathodische Polarisation der Pt / YSZ-Grenzfläche mit anschließender Potential-Relaxationsmessung wird auch in [Bar97] angewandt, um Reduktionsprodukte an der Grenzfläche zu charakterisieren. Im Temperaturbereich zwischen 973 K und 1273 K wird in Inertgasatmosphäre mit $p(\text{O}_2) \approx 10^{-5}$ die Arbeitselektrode im Stromfluß auf Potentiale kathodischer als -2,5 V bzw. auf solche geringfügig anodischer als -2,2 V polarisiert. Dabei wird auch bei ausreichend niedriger Polarisation ($\Delta E < -2,5$ V) kein Haltepotential für die Zirkoniumauflösung gefunden. Allerdings konnten in allen Messungen Haltepotentiale bei ca. -1450 mV und bei ca. -1200 mV gemessen werden. Sie werden nacheinander der Koexistenz der drei Phasen (PtZr , Pt_3Zr , ZrO_2) bzw. (Pt_3Zr , Pt, ZrO_2) zugeschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Haltepotentiale wird zur temperaturabhängigen Freien Bildungsenthalpie der jeweiligen abreagierenden Legierung ausgewertet.

2.4 Das Pt-O System

Reaktionen an der Phasengrenze stehen auch bei der Betrachtung des Pt-O Systems im Mittelpunkt. Naheliegender ist der Blick auf eine Grenzfläche, an der die Platin-Sauerstoff Wechselwirkungen bereits ausgiebig untersucht wurden. Dazu gehört die für Katalyse-Reaktionen interessante **Platinoberfläche**. An dieser Grenzfläche wurden unter üblichen UHV-Bedingungen mit Sauerstoffpartialdrücken im Bereich von 10^{-6} mbar - 10^{-8} mbar Oberflächenreaktionen untersucht [Gla80]. Im Temperaturbereich von 150 K - 700 K wurde als Adsorbens hauptsächlich atomarer Sauerstoff beobachtet. Eine mit sinkender Bedeckung (θ) zunehmende Adsorptionswärme wurde aus TDS-Spektren bestimmt. Typische Werte von $\Delta H_{\text{ads}} (\theta = 0,8) = -160$ kJ/mol und $\Delta H_{\text{ads}} (\theta = 0,2) = -250$ kJ/mol zeigen eine starke Wechselwirkung zwischen dem Platin und dem atomaren Sauerstoff an, und erst zwischen 600 K und 1000 K desorbiert der Sauerstoff.

Bei Temperaturen zwischen 800 K und 1100 K konnten nach längerer Reaktionsdauer Oberflächenoxide ausgebildet werden, die sich bei einer Temperatur von 1250 K zersetzen. Das ex situ bei 100 K analysierte Oxid ist unterhalb der obersten Oberflächenatomlage entstanden. Bei den genannten niedrigen Sauerstoffpartialdrücken sind die Platinoxide allerdings nur bis zu Temperaturen von höchstens 500 K stabil². Die „Subsurface“-Oxide bilden sich daher beim Abkühlprozeß auf die Meßtemperatur aus dem Sauerstoff, der sich bei hohen Temperaturen im Platin gelöst hat. Die gefundenen Strukturen der metastabilen Oxide können höchstwahrscheinlich dem hexagonalen PtO_2 oder dem kubischen Pt_3O_4 zugeordnet werden [Sal81].

Für die wichtigsten **Platinoxide** mit den Zusammensetzungen PtO , PtO_2 und Pt_3O_4 können analytische Formeln für die Freie Standardbildungsenthalpie der Datensammlung [Sam73] entnommen werden. Mit Hilfe dieser Daten läßt sich als unterer Grenzwert eine Sauerstoffaktivität von $a(\text{O}_2) \approx 20$ angeben, die bei 973 K noch eine PtO -Bildung zur Folge hat. In der elektrochemischen Kette (Abbildung 1) läßt sich diese Sauerstoffaktivität an der Phasengrenze zum Platin einstellen, wenn die Phasengrenze um 840 mV gegenüber der Ni/NiO Referenz anodisch polarisiert wird. Das Platinmonoxid ist zu höheren Temperaturen hin nicht nur das stabilste Oxid, es kann auch in einer kubischen NaCl-Struktur aufwachsen, welche nahezu dieselben Gitterparameter besitzt wie das YSZ [Kum89].

Bevor es zu einer Oxidbildung kommt, wird auf die dissoziative Adsorption die Lösung von Sauerstoff in das Platinzwischengitter hinein folgen. Für das **Lösen im Zwischengitter** spricht der Sauerstoffatomradius von $0,66 \text{ \AA}$, der weniger als halb so groß ist wie der Platinatomradius. Somit hat der Zwischengitterplatz mit einer oktaedrischen Umgebung einen Radius von $1,01 \text{ \AA}$ und kann ein Sauerstoffatom gut aufnehmen.

Die Sauerstoffpermeation durch eine $5 \mu\text{m}$ dicke und 1700 K - 1800 K heiße Platinfolie wurde von Velho [Vel72] nach der Löslichkeit und dem Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Platin ausgewertet. Dazu wurde auf einer Seite der Folie 0,17 atm - 0,32 atm reiner Sauerstoff vorgegeben, während auf der anderen Seite für ein Vakuum von 10^{-7} mbar -

² Berechnet mit $a(\text{O}_2) = 10^{-6}$ und $\Delta_f^0 G(\text{PtO}, T)$, $\Delta_f^0 G(\text{Pt}_3\text{O}_4, T)$ $\Delta_f^0 G(\text{PtO}_2, T)$ aus [Sam73]

10^{-8} mbar gesorgt wurde. Auf der Vakuumseite wurde der Sauerstofffluß des ausschließlich monoatomaren Sauerstoffs massenspektrometrisch gemessen. Die ausgewerteten Diffusionskoeffizienten können aufgrund der niedrigen Sauerstoffkonzentration im Platin bei gleichzeitig idealem Verhalten mit dem Tracerdiffusionskoeffizienten gleichgesetzt werden. Aus einer Arrhenius-Auftragung erhält man temperaturabhängige analytische Gleichungen für den Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit in Form der Sauerstoffkonzentration an der Platingrenzfläche zur Gasumgebung ($c_{\text{O}}^{\text{Gf}}(\text{Pt})$) [Vel72]:

$$(6) D_{\text{O}}(\text{Pt}) \quad [\text{cm}^2/\text{s}] = 9,3 \cdot \exp\left(-\frac{326,6(\pm 104,6)\text{kJ} / \text{mol}}{RT}\right)$$

$$(7) c_{\text{O}}^{\text{Gf}}(\text{Pt}) \quad [\text{mol}/\text{cm}^3] = 0,27 (\pm 0,134) \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{490(\pm 142)\text{kJ} / \text{mol}}{RT}\right) \cdot (p_{\text{O}_2}^{\text{Gf}} [\text{atm}])^{1/2}$$

2.5 Sauerstoffaustausch an der Pt / YSZ-Grenzfläche

Um eine ideale Wagner-Hebb Polarisationskette einzurichten, muß eine Elektrode blockierend für den Ionenstrom sein. Als Voraussetzungen für das Blockieren des Sauerstoffstroms an der Platin / YSZ Grenzfläche wurden möglichst wenig Tripelphasengrenzen oder ein gasdichter Abschluß der Phasengrenze diskutiert. Der Sauerstoffaustausch an der Phasengrenze ist aber, wenn überhaupt, nur schwer zu unterbinden. Um die elektrochemische Kette dagegen als Sauerstoffsensor, als Brennstoffzelle oder als Katalysator für Oxidationsreaktionen einzusetzen, muß für einen guten Sauerstoffaustausch an der Grenzfläche gesorgt werden. Daher gibt es eine Vielzahl elektrochemischer Arbeiten, die die Austauschreaktion an der Phasengrenze untersuchen. In erster Linie sind das Impedanzmessungen, aber auch eine Untersuchung mit Hilfe der Cyclovoltametrie kann hier aufgeführt werden. Gemeinsam ist den elektrochemischen Methoden, daß sie zwar in situ eingesetzt werden können, aber nur ein phänomenologisches Bild der Grenzfläche entwerfen können, ohne die atomistischen Vorgänge direkt aufzuzeigen. Indirekt wird jedoch auf den Mechanismus des Sauerstoffaustauschprozesses geschlossen, der im wesentlichen aus drei Schritten besteht:

- dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf Platin
- Transport zur Tripelphasengrenze über zweidimensionale Fehler (Korngrenzen, Platinoberfläche, Phasengrenze)
- Ladungsdurchtritt

Diese Teilschritte werden anhand von komplexen Impedanzspektren diskutiert. Solche Spektren können mit Hilfe von Ersatzschaltbildern interpretiert werden. Ein Teil dieses Ersatzschaltbildes ist immer eine das Volumen beschreibende Parallelschaltung aus einem Widerstand und einer Kapazität. In Reihenschaltung zu diesen Volumenschaltelementen findet man die Schaltelemente wieder, die die Grenzflächeneigenschaften beschreiben. Die Grenzflächeneigenschaften lassen sich im Schaltbild vor allem mit einem Grenzflächenwiderstand und einer Grenzflächenkapazität beschreiben. Es werden aber auch Warburg-Impedanzen und Induktivitäten gemessen, die zum Verständnis der

Grenzflächenvorgänge herangezogen werden müssen. Wenn aus den Spektren die zu den Volumeneigenschaften des Elektrolyten gehörenden Teile abgezogen werden, können die Grenzflächeneigenschaften aus den Spektren abgelesen werden.

Der Grenzflächenwiderstand charakterisiert den gesamten Sauerstoffaustauschprozeß, wird aber ausschließlich vom langsamsten Schritt bestimmt. Trägt man die **temperaturabhängig gemessenen Grenzflächenwiderstände** in einem Arrhenius-Plot auf, kann man an der Änderung der Steigung zwischen 773 K und 873 K die Aktivierungsenergien für zwei unterschiedliche Prozesse erkennen [Miz87]. Unterhalb von 800 K wird der Austauschprozeß immer mehr durch die dissoziative Adsorption von Sauerstoff nahe der Tripelphasengrenze kontrolliert [Miz87]. Oberhalb dieser Temperatur wird die Kontrolle durch die Diffusion entlang einer Grenzfläche übernommen. Mizusaki [Miz87] geht dabei von der Oberflächendiffusion aus, und gibt eine Migrationsenthalpie von $\Delta H^m = 172 (\pm 12)$ kJ/mol an.

Will man die **Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des Grenzflächenwiderstands** näher betrachten, wählt man als Bezugspunkt die Sauerstoffaktivität aus, bei der der niedrigste Grenzflächenwiderstand gemessen wird. Das trifft für die halb mit Sauerstoffatomen belegte Platinoberfläche zu: $a^*(O_2) = a(O_2, \theta = 1/2)$. Oberhalb von $a^*(O_2)$ ist die Anodenreaktion und hier insbesondere der Sauerstoffabtransport geschwindigkeitsbestimmend. Unterhalb von $a^*(O_2)$ gilt das für den Sauerstoffantransport in der Kathodenreaktion. Ist die Grenzflächenreaktion z.B. bestimmt durch die Sauerstoffdiffusion, muß also noch spezifiziert werden, ob es sich um den Antransport oder den Abtransport handelt. Es ergeben sich vier Kombinationen, die jeweils zu unterschiedlicher Abhängigkeit des Grenzflächenwiderstands von der Sauerstoffaktivität führen [Miz87], [Ver83]:

geschwindigkeits-
bestimmender Schritt:

dissoziative Desorption:	$a(O_2) \gg a^*(O_2)$	R_{Gf} unabhängig von $a(O_2)$
dissoziative Adsorption:	$a(O_2) \ll a^*(O_2)$	$R_{Gf} \propto a(O_2)^{-1}$
Sauerstoffdiffusion:	$a(O_2) \gg a^*(O_2)$	$R_{Gf} \propto a(O_2)^{1/2}$
Sauerstoffdiffusion:	$a(O_2) \ll a^*(O_2)$	$R_{Gf} \propto a(O_2)^{-1/2}$

Die Sauerstoffaktivität $a^*(O_2)$ ihrerseits nimmt mit steigender Temperatur zu. Dahinter verbirgt sich die Adsorptionswärme, die aus der Steigung in der Arrhenius-Auftragung zu $\Delta H_{ads} = 222 (\pm 17)$ kJ/mol ausgewertet werden kann [Miz87].

In [Ver83] und [Mog86] deutet das Auftreten einer Warburg-Impedanz in den Spektren die **Diffusionskontrolle** an. Zur Interpretation der Warburg-Impedanz bedient man sich eines einfachen Diffusionsmodells. Das zweite Ficksche Gesetz beschreibt den Transport, als Randbedingung wird bei einem bestimmten Abstand δ von der Tripelgrenzlinie eine konstante Sauerstoffkonzentration angenommen. Die „Eindringtiefe“ $\lambda = \sqrt{2D_o / \omega}$ der aufgrund des Wechselstroms (Frequenz ω) variierenden Sauerstoffkonzentration reicht maximal bis δ . Bei hohen Frequenzen ist $\lambda < \delta$, und die Diffusion ereignet sich in einem halbumendlichen Raum. Im letzteren Fall wird die Diffusionskontrolle anhand der Messung einer Warburg-Impedanz gemessen, die in einen Widerstand übergeht, wenn die Eindringtiefe den Abstand δ erreicht.

Der Übergang von einem Grenzflächenwiderstand zu einer Warburg-Impedanz findet demnach mit ansteigender Wechselstromfrequenz statt, aber auch wenn bei gleicher Frequenz die Sauerstoffdiffusion z.B. durch Abkühlen der Probe langsamer wird. Verwendet man ein Platinnetz als Elektrode, setzt sowohl bei anodischer als auch bei kathodischer Reaktionskontrolle der Übergang zur Warburg-Impedanz erst bei höheren Frequenzen als bei der gesputterten Elektrode ein. Das ist ein Zeichen für einen kleineren Wert des Abstands δ , so daß $\lambda_{\max} = \delta$ erst bei höheren Wechselstromfrequenzen unterschritten wird.

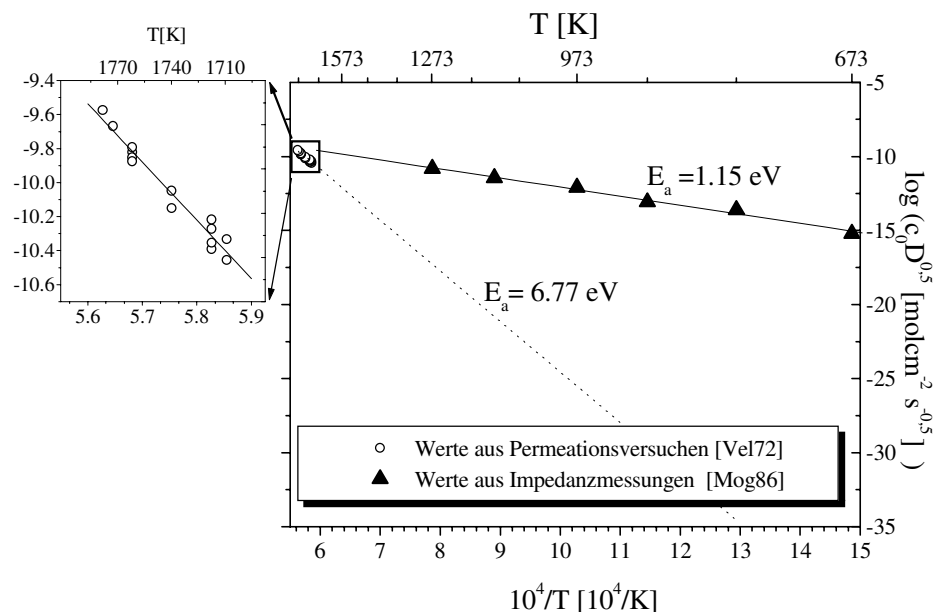


Abbildung 6 Vergleich der Terme $c_0\sqrt{D_0}$ für den Transport durch das Platinvolumen [Vel72] und entlang zweidimensionaler Fehler [Mog86].

Die Warburg-Impedanz steht für einen Diffusionsprozeß im halbunendlichen Raum. Der Ausdruck für die Warburg-Impedanz enthält den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten, der aus den Impedanz-Messungen ausgewertet werden kann [Mog86]. Die Sauerstoffdiffusion durch einen gesputterten Platinfilm erhält man allerdings nur in Form des Terms $c_0\sqrt{D_0}$, der dem Transportkoeffizienten von Sauerstoff nahe kommt (c_0 = Sauerstofflöslichkeit). Ein Vergleich der temperaturabhängig aufgenommenen Terme mit den entsprechenden Termen für die Sauerstoffpermeation durch das Platinvolumen [Vel72] wird in Abbildung 6 angestellt. Daraus geht hervor, daß die Grenzflächenreaktion kontrollierende Sauerstoffdiffusion nicht im Platinvolumen, sondern vielmehr entlang von Grenzflächen stattfindet.

Ladungsdurchtritt

Bisher wurde von einem schnellen elektronischen Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze ausgegangen, so daß nur die Adsorption oder die Diffusion von Sauerstoff die Grenzflächenreaktion kontrollieren kann. Rückschlüsse auf einen schnellen Ladungsdurchtritt lassen sich aus den gemessenen Phasengrenzkapazitäten ableiten. So wurde eine Kapazität auch ohne einen angelegten elektrischen Potentialgradienten gemessen. Außerdem ist sie nahezu unabhängig von der Sauerstoffaktivität und von der Temperatur, solange diese unter

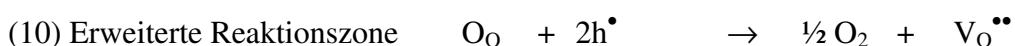
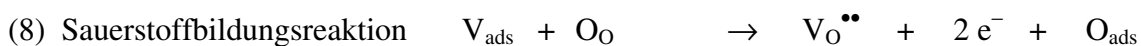
1200 K liegt. Beide Beobachtungen lassen auf eine chemische Kapazität und das Fehlen einer elektrischen Doppelschicht schließen [Miz87]. Die chemische Kapazität kann die Folge von adsorbierten Sauerstoffatomen auf solchen YSZ-Oberflächen sein, die abgeschlossene Poren innerhalb der Platin / YSZ Grenzfläche abgrenzen [Miz87]. Wenn aber keine dynamische elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche existiert, ist der Ladungsdurchtritt durch die Grenzfläche auch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Diese Erkenntnis hat gleichsam die Annahme elektronischen Gleichgewichts zwischen dem Platin und der Elektrolytoberfläche zur Folge (vergleiche Fußnote 1 in Kapitel 1.2).

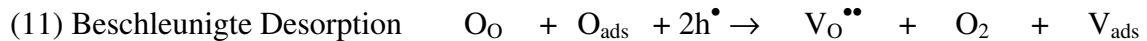
Katalyse der Durchtrittsreaktion [Scho87]

Schouler und Kleitz [Scho87] untersuchten die katalytische Wirkung von elektronischen Defekten im Elektrolyten auf kathodische und anodische Reaktionen. In beiden Fällen wird die Konzentration von elektronischen Defekten in der Elektrolytoberfläche erhöht und somit die Sauerstoffaustauschfläche vergrößert. Dies erklärt den katalytischen Effekt der Grenzfläche, der zu einer Verringerung der Überspannung an der partiell blockierenden Elektrode führt.

Als anodische Reaktion wird z.B. die Sauerstoffgeneration unter Belastung mit Überspannungen bis 500 mV in einer Gasatmosphäre von $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5}$ atm bei 1239 K impedanzspektroskopisch auch im niederfrequenten Bereich bis $\omega = 0,01$ Hz untersucht. Um eine anodische Reaktionskontrolle sicherzustellen, wird mit einer kleinen Testelektrode nur eine geringe Austauschfläche zur Verfügung gestellt, so daß die Anodenreaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Zellreaktion wird. Nahe den Gleichgewichtsbedingungen wurden bei hoher Frequenz die Volumeneigenschaften und bei geringer Frequenz die Kapazität und der Widerstand der im Folgenden näher betrachteten Elektrodendurchtrittsreaktion im Impedanzspektrum gemessen.

Mit ansteigender Überspannung wird die Durchtrittsreaktion nicht nur mit einer kapazitiven Schleife, sondern auch mit einer induktiven charakterisiert. Der negative Widerstand in der induktiven Schleife wird auf das Anwachsen der Sauerstoffaktivität in der Adsorptionsschicht und damit einer anwachsenden elektronischen Leitfähigkeit in der Oberfläche des Elektrolyten zurückgeführt. Der Mechanismus geht von der anodischen Sauerstoffbildungsreaktion aus, wobei der Sauerstoff durch Adsorption an die Elektrode zurückgehalten wird (8), während die Elektronen im elektrischen Potentialgradienten abgezogen werden. Die erhöhte Sauerstoffaktivität oxidiert dann die Elektrolytoberfläche (9) und vergrößert den Bereich hoher elektronischer Leitfähigkeit. Damit ist die Reaktionszone für den Sauerstoffausbau nicht mehr allein auf die Tripelgrenze beschränkt, sondern kann sich über den gesamten elektronisch leitenden Oberflächenbereich ausweiten (10). Die Überspannung läuft bei weiter erhöhtem Zellstrom in einen Sättigungswert hinein, weil ein schneller Sauerstoffdesorptionsprozeß gemäß (11) keinen weiteren Anstieg der Sauerstoffaktivität in der Adsorptionsschicht zuläßt.





Die **Cyclovoltametrie** zur Charakterisierung der Reaktionen an anodisch polarisierten Grenzflächen zwischen aufgetragener und gesinterter Platinpaste und YSZ wurde von Chao et. al. [Cha91] eingesetzt. Die Temperatur wurde zwischen 723 K und 1023 K variiert. Andere im Laufe der beschriebenen Experimente veränderte Parameter waren die Sauerstoffaktivität der umgebenden Sauerstoffatmosphäre (N_2 bis O_2), die Dauer des Potentialscans (10 mV/s - 200 mV/s) und die Höhe des anodischen Potentialmaximums (zwischen -0,4 V und 0,4 V).

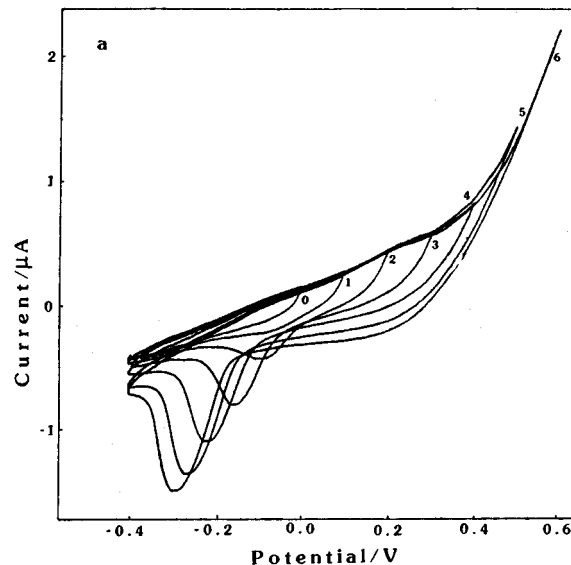
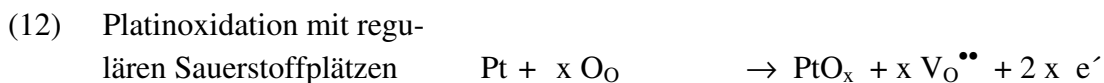


Abbildung 7 Cyclovoltamogramme mit variablem anodischen Potentialmaximum [Cha91]

Beobachtet werden in dem Potentialscan zwei geringfügige, wellenförmige Abweichungen von der Basislinie im anodischen und ein deutlich zu erkennender kathodischer Strompeak. Die Intensität dieses Strompeaks wird mit der Menge des reduzierten Oxidationsprodukts identifiziert, während eine Verschiebung des Strompeaks in die kathodische Richtung mit der höheren Stabilität der oxidierten Spezies in Verbindung gebracht wird. Mit immer positiverem anodischen Potentialmaximum wird die zugrunde liegende Reduktionsreaktion zu kathodischem Potential verschoben (Abbildung 7), so daß der Vorschlag zur Erklärung mit zwei Spezies gemacht wird. Der gleichzeitig beobachtete Anstieg des Peakstroms läßt auf die Bildung des zu reduzierenden Produkts im anodischen Zweig schließen. Auch die Zunahme des Strompeaks mit steigender Temperatur und längerem Verbleiben am anodischen Potentialmaximum oder langsamerem Potentialscan läßt auf eine größere Menge entstandenen Oxidationsprodukts schließen. Die Menge gebildeten Oxidationsprodukts nimmt ab einer gewissen Reaktionsdauer einen Sättigungswert an. Der Strompeak und auch dieser Sättigungswert wird mit steigender Temperatur größer, bis oberhalb 880 K die Menge gebildeten Oxidationsprodukts abnimmt und schließlich bei 1023 K kein Reduktionsvorgang mehr beobachtet werden kann. Der positive Shift des kathodischen Reduktionspotentials bei höheren Temperaturen ist ein weiterer Hinweis auf die leichtere Reduzierbarkeit der oxidierten Spezies.

Für PtO_x als oxidierte Spezies spricht, daß die oben beschriebenen Tendenzen bei ähnlichen Temperaturen bereits für die Platinoxidbildung gefunden wurden. Bevor im kathodischen Zweig des Potentials scans Platinoxid reduziert werden kann, müssen die adsorbierten Sauerstoffspezies reduziert werden $\text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_\text{O}$. Dieser Vorgang beginnt am anodischen Potentialmaximum und bildet die kathodische Basislinie, aus der sich die beobachteten Strompeaks herausheben. Die Intensität und der kathodische Shift des Potentialpeaks nimmt auch mit der Sauerstoffaktivität der Gasumgebung zu. Eine hohe Sauerstoffaktivität der Gasumgebung führt zu der ungewöhnlich schnellen Bildung einer PtO_x Verbindung, die nicht mehr mit der Reaktion mit regulären Sauerstoffplätzen allein (Gleichung (12)), sondern auch mit einem katalytischen Prozeß an der Pt / YSZ-Grenzfläche erklärt wird. Wie bei [Scho87] beschrieben, werden hohe Sauerstoffaktivitäten zur Oxidation der Elektrolytoberfläche (9) führen und elektronische Oberflächendefekte bilden, die eine Platinoxidation gemäß Reaktion (10a) nach sich ziehen können.



Diese Versuche finden in einem Temperaturbereich (723 K - 1023 K) statt, in dem auch die PAC-Versuchstemperatur liegt. Sie machen allerdings deutlich, daß höhere Sauerstoffaktivitäten erforderlich sind, um eine Platinoxidbildung zu erreichen. So wurde als Gasumgebung und als kathodische Referenz Luft eingesetzt, um in den Cyclovoltamogrammen bei Polarisationsspannungen bis 600 mV Platinoxidbildung zu beobachten.

3 Ex situ Untersuchungen der Pt / YSZ-Phasengrenze

Das ausgewählte System soll eine stationäre und nicht-reaktive Phasengrenze aufweisen. Andernfalls würde die Zahl der veränderlichen Grenzflächenparameter schnell anwachsen, und die unweigerlich entstehende Vielzahl an Sondenumgebungen würde bei der in situ Spektroskopie nur noch ein einheitliches Rauschen als Signal ergeben. Mit dem Platin-YSZ System gelangt dementsprechend eine Phasengrenze zwischen einem stabilem Oxid und einem bezüglich der Oxidation inerten Metall zur Untersuchung. Das kann nicht darüber hinwegtäuschen, daß die in Kapitel 2.3 und 2.5 beschriebenen Arbeiten bei kathodischen Potentialen anhand von Haltepotentialen über eine Legierungsbildung an dieser Phasengrenze und bei anodischen Potentialen über eine katalysierte Platinoxidation berichten. In jüngster Zeit konnte sogar an Platinelektroden, die mit hohem Druck auf YSZ gepreßt wurden, im Vergleich von polarisierten mit unpolarisierten Proben auf eine bewegte Phasengrenze geschlossen werden [Bay97]. Zuletzt sei noch die Segregation als Ursache für die Veränderung von Grenzflächeneigenschaften genannt. In Kapitel 2.1 ist im Rahmen der Defektstruktur der YSZ-Oberfläche bereits die Yttriumsegregation an diese Oberfläche angesprochen worden.

Diesen Hinweisen auf Veränderungen an der Phasengrenze kann mit Hilfe der für Grenzflächenuntersuchungen etablierten Transmissionselektronenmikroskopie nachgegangen werden. Die Methode hat den Vorteil, daß sie bei hoher Auflösung die Elektronenbeugung im reziproken Raum, die TEM-Anschauung im realen Raum und analytische Methoden – hier ausschließlich die EDX-Analyse – miteinander koppelt. So kann eine als Reaktionsprodukt an der Grenzfläche entstandene Phase im realen Raum beobachtet werden und in demselben Aufbau ihre Gitterstruktur sowie ihre chemische Zusammensetzung bestimmt werden. Die Elektronenmikroskopie ist mit ihrer bis zur atomaren Skala reichenden Auflösung³ der ergänzende Zwischenschritt auf dem Weg von der „makroskopischen“ Betrachtung einer Grenzfläche hin zu einer lokalen Spektroskopie im atomaren Sinn. Die „makroskopische“ Betrachtung wird im Folgenden mit Hilfe der Lichtmikroskopie, die durch die transparente YSZ-Schicht hindurch auf die Grenzfläche fokussieren kann, durchgeführt. Die Betrachtung mit dem Lichtmikroskop liefert bei den diffusionsverschweißten Grenzflächen Informationen über Poren und über morphologische Veränderungen in Kontaktbereichen.

Das Diffusionsverschweißen einer Metallfolie mit einem Keramikeinkristall ist besonders günstig, weil die nahezu einkristalline Metallmatrix eine geringe Fehlerdichte aufweist. Denn bei der in situ Spektroskopie ist die selektive Anreicherung der eingesetzten atomaren Sonden an die Phasengrenze um so wahrscheinlicher, je ungestörter die Wirtsmatrix ist. Nachteilig sind allerdings die zum Verschweißen erforderlichen extremen Versuchsbedingungen ($T \approx 1750$ K, Anpreßdruck ≈ 40 bar), die Reaktionen an der Phasengrenze erwarten lassen. Es gilt also mit Hilfe der hier eingesetzten ex situ Methode, die Vielfalt der an einer diffusionsverschweißten Grenzfläche vorzufindenden Umgebungen abzuschätzen. Da im Rahmen der Vorbereitung für die in situ Spektroskopie die Grenzflächen aber bevorzugt durch Aufdampfen eines Metallfilms präpariert wurden, sollten auch diese Grenzflächen für die

³ vgl. HRTEM-Bild am Anfang dieser Arbeit

TEM vorbereitet werden. Die Untersuchungsergebnisse zeigen stark texturierte, eher nanokristalline Platinfilm, die beim Dünnen des Grenzflächenquerschnitts bis auf Elektronentransparenz in die einzelnen Platinkörner zerfallen.

3.1 Experimente zum Diffusionsverschweißen

Für die Experimente zum Diffusionsverschweißen wurden 100 µm dicke polykristalline Platinfolie sowie einkristallines YSZ eingesetzt (vgl. Anhang VI). Die Platinfolie sowie die quadratischen 5 mm · 5 mm · 0,5 mm großen YSZ-Einkristalle wurden bis auf 0,25 µm Diamantkörnung poliert. Die Oberflächen wurden im Ultraschallbad in destilliertem Wasser und in Aceton behandelt, anschließend unter dem Mikroskop von oberflächlichen Verunreinigungen befreit. In einem Vorversuch wurde die Platinfolie zwischen zwei ungetemperten, nicht orientierten YSZ-Scheiben in einem Al₂O₃-Tiegel zusammengepreßt. Alle weiteren Versuche wurden vorbereitet, indem man (100)-orientierte YSZ-Einkristalle vier Tage an Luft, unter Ausschluß der Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre bei 1823 K temperte. Zum Ausschluß der Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre befanden sich die Proben in einem Tiegel aus einkristallinem YSZ, der mit einem YSZ-Deckel verschlossen war und mit YSZ-Pulver überhäuft wurde.

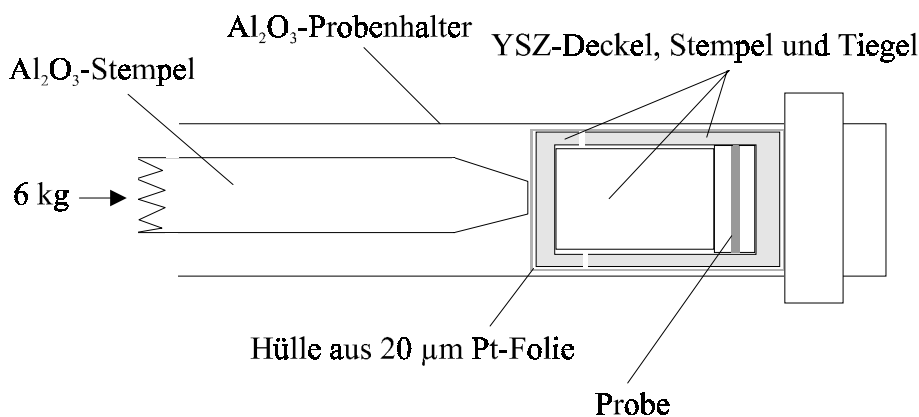


Abbildung 8 Versuchsaufbau zum Diffusionsverschweißen unter Ausschluß der Ofenverunreinigungen

Das Diffusionsverschweißen des Probensandwiches erfolgte in demselben YSZ-Tiegel. Dazu wurde ein YSZ-Stempel in den Tiegel geführt und beide Teile mit einer Platinfolie umschlossen. Außerhalb der Folie hat ein Al₂O₃-Stempel mit 5 kg - 6 kg auf den YSZ-Stempel gedrückt. Der in Abbildung 8 dargestellte Aufbau wurde mit einer aus Tabelle 1 zu entnehmenden Geschwindigkeit auf die Reaktionstemperatur von 1823 K gebracht. Nach der angegebenen Versuchsdauer wurde die Probe mit der gleichen Geschwindigkeit wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Aufheizen bzw. Abkühlen der Probe erfolgte unterhalb von 1373 K in einem N₂-Strom, oberhalb dieser Temperatur war das CO/CO₂ Gasgemisch angeschaltet.

Um mit dem optischen Mikroskop durch die YSZ-Scheiben hindurch auf die Grenzfläche zu schauen, wurden deren Oberflächen poliert. Nach der optisch mikroskopischen Beobachtung folgten weitere Bearbeitungsschritte mit dem Ziel, elektronentransparente Proben für TEM zu erhalten.

Tabelle 1

Exp. Nr.	$\Delta T/\Delta t$ [K/min]	Versuchsdauer [h]	$a(\text{O}_2)$ [10^{-9}]
Vorversuch	1,5	(1773 K) 72	
1	0,5	480	Luft
2	0,5	480	0,7 - 1
3	30	12	0,7 - 1
4	$10^a + 4^b$	46	0,7 - 1
4 a	$10^a + 4^b$	60	Luft
5	$10^a + 4^b$	100	0,7 - 1

a: $\Delta T/\Delta t$ bis 1273 K, b: $\Delta T/\Delta t$ bis 1823 K

Zuerst wurden 400 μm - 500 μm breite Probestreifen gesägt. Dazu wurden die Proben in einen bei 473 K schmelzenden und in Aceton löslichen Kunststoff eingebettet und anschließend an einer Niedertourensäge bei geringer Umdrehungszahl und geringem Anpreßdruck mit einem diamantbeschichteten Sägeblatt gesägt.

Während dieser Präparation von der Platinoberfläche abgebrochene oder mit einer Rasierklinge nachträglich herausgebrochene Keramikstücke ließen die Untersuchung der von dem Verbund getrennten Platinoberfläche mit der Rasterelektronenmikroskopie zu. Die Betrachtungen mit dem optischen Mikroskop und mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) werden im folgenden Kapitel beschrieben.

In einem gemeinsamen Projekt mit Dr. M. Backhaus-Ricoult wurden die weiteren Schritte zum Dünnen der Proben sowie die Transmissionselektronenmikroskopie am Centre d'Etudes Chimie Métallurgique, CNRS in Vitry sur Seine durchgeführt.

Die Proben wurden mechanisch gedünnt, indem sie auf Plastikscheiben mit darin eingebetteter Diamantkörnung im Wasserstrom geschliffen wurden. 30 μm Diamanten waren in die Plastikscheibe mit der größten Körnung eingebettet, 0,5 μm Diamanten in die mit der feinsten Körnung. Die Plastikscheiben ihrerseits hafteten dank der Adhäsionskraft eines Wasserfilms auf einer langsam und vibrationsfrei rotierenden Glasplatte. Die Probe wurde auf einen Glasstab mit polierter Oberfläche geklebt und auf der ersten Seite planparallel angeschliffen. Zur Politur der zweiten Seite wurde die Probe mit einem dünn aufgetragenen fluiden Klebstoff auf denselben Glasstab geklebt und mit Hilfe eines Tripodes in einem Neigungswinkel von 2,4° - 2,5° soweit abgeschliffen, bis man im YSZ der Keilspitze durch das optische Mikroskop Dickenringe gesehen hat. Die Phasengrenze war senkrecht zur Keilspitze ausgerichtet worden. Die gedünnte Probe wurde vom Glasstab gelöst und so zwischen zwei aufeinanderliegende Kupferringe geklebt, daß sich die Keilspitze möglichst in der Mitte des Rings befand. Im letzten Schritt des Dünnens wurde kurz ionengeätzt. Die Probe wurde dazu in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten, rotierenden Kupferprobenhalter eingesetzt. Aus einer über und einer unter der Probe jeweils mit einem 10°- bis 30°- Winkel zur Probe stehenden Ionenkanone wurden Argonionen mit einer Spannung von 4 kV - 5 kV beschleunigt.

3.2 Untersuchung der Grenzflächen im Mikrometermaßstab

Die Proben wurden am optischen Mikroskop oder am REM betrachtet. Erste Informationen über die Grenzfläche lieferte die Betrachtung mit dem optischen Mikroskop durch die oberflächlich polierte, transparente YSZ-Scheibe hindurch, indem auf die Grenzfläche zum Platin fokussiert wurde.

Die durch mechanisches Trennen an der Grenzfläche entstandenen Oberflächen konnten im REM untersucht werden. Mit energiedispersiver Analyse der im Elektronenstrahl emittierten Röntgenstrahlung konnte an den YSZ-Oberflächen jeweils keine Veränderung der Zusammensetzung festgestellt werden, wohingegen sich die Grenzflächenmorphologie des YSZ deutlich gegenüber dem Zustand vor dem Experiment verändert hat. Die Oberfläche der abgetrennten Platinfolie wies im Vergleich mit der eingesetzten Folienoberfläche häufig neben der veränderten Morphologie auch eine veränderte chemische Zusammensetzung auf. Diffusionsprofile wurden durch EDX-Analyse am Querschnitt bestimmt, wobei auch das schräge Anschleifen der Probe zur Hilfe genommen wurde.

Die EDX-Analysen wurden mit der energiereicheren zweiten α -Linie des charakteristischen Röntgenspektrums durchgeführt: der K_{α} -Linie des Zirkoniums bei 15,6 keV, der K_{α} -Linie des Yttriums bei 14,8 keV sowie der L_{α} -Linie des Platins bei 11,8 keV. Sauerstoff konnte mit dem verwendeten EDX-Detektor nicht analysiert werden. Die intensiveren Zirkonium bzw. Yttrium L_{α} -Linien lassen sich mit energiedispersiven Systemen nur schwer quantifizieren, da sie mit der Platin M_{α} -Linie zusammenfallen. Bei einer maximalen Beschleunigungsspannung von 25 kV am REM können die ohnehin intensitätsschwachen K_{α} -Linien nicht mit maximaler Intensität gemessen werden, so daß mit großen Fehlern gerechnet werden muß. Die Tiefe der Oberflächenregion im Platin, aus der nach Einstrahlung der Elektronen mit 25 keV noch die emittierte charakteristische Röntgenstrahlung detektiert wird, liegt für die betrachtete Linie des Zirkoniums bzw. Yttriums bei 300 nm und für die des Platins bei 450 nm. Der Durchmesser des analysierten Bereichs liegt abhängig vom Elektronenstrahlquerschnitt und der Elektronenbeweglichkeit in der Oberflächenregion bei 1 μm .

In diffusionsverschweißten Verbunden aus polykristallinem Platin und YSZ wurde auch ein großer Teil der Experimente zur Indiumdiffusion im Sauerstoffpotentialgradienten unternommen (vgl. Tabelle 3). Stellvertretend für diese Proben soll zunächst die Untersuchung einer solchen Grenzfläche vorgestellt werden:

3.2.1 Vorversuch

Die Grenzflächenbetrachtung durch das stabilisierte Zirkondioxid hindurch macht an all diesen Proben deutlich, daß beim Verschweißen keine 5 mm \cdot 5 mm große homogene Grenzfläche entsteht. In Bereichen globalen Kontakts sind noch Poren zu erkennen, in anderen helleren Bereichen besteht gar kein Kontakt zwischen den beiden Festkörpern. Letztere Bereiche wurden durch ihre Kapillarwirkung auf Flüssigkeiten identifiziert. Schlechter Kontakt ist zurückzuführen auf Unebenheiten in den Platin- und YSZ-Oberflächen und kann auch als Folge nicht symmetrisch auf den Probensandwich ansetzenden Drucks auftreten. Die Poren in den Kontaktbereichen werden bei den hier beschriebenen Diffusionsverschweißexperimenten aufgrund des Umgebungsgasdrucks von einer Atmosphäre

eine größere Bedeutung haben als bei den üblicherweise im Hochvakuum verschweißten Grenzflächen. Die Porenform mit fingerartigen Hohlräumen und in die Pore hineinragenden „Kontaktstegen“ ist nicht die thermodynamisch stabile Form mit dem entsprechenden Minimum an Grenzflächenenergie. Thermodynamisch stabil wäre vielmehr eine in der Aufsicht auf die Grenzfläche kreisförmig erscheinende Pore, die dann beim Schrumpfen in zeitlicher Abfolge die Form konzentrischer Kreise annimmt. Dagegen muß das Schrumpfen der Pore mit der Ausbildung von „Kontaktstegen“ kinetisch bestimmt sein. Im Folgenden werden zwei Erklärungen für die Ausbildung dieser Makroporenform vorgestellt.

Zuerst soll die Porenform als Folge von plastischem Fließen der Metallmatrix angesehen werden. Entsprechend der Oberflächenrauigkeit des YSZ führt das plastische Fließen des Platins zunächst zum Verschweißen mit der YSZ-Oberfläche an Orten geringer Rauigkeitstiefe. Das Gas wird in die Bereiche mit einer größeren Rauigkeitstiefe gedrückt, so daß fingerartige, in Richtung der Polierstreifen weisende, Hohlräume zurückbleiben. Die Spitzen der fingerartigen Hohlräume werden schließlich durch das Zusammenwachsen der „Kontaktstege“ zu einzelnen Poren isoliert. Diese Abschnürungen gehen auf den Kapillaritätseffekt zurück, der mit der Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben wird (Gleichung (13)). In der Gibbs-Thomson-Gleichung werden jedem Ort der Porenoberfläche zwei senkrecht zueinander stehende Krümmungsradien zugeordnet. So kann die chemische Potentialdifferenz zwischen zwei Oberflächenbereichen proportional zu der Differenz der reziproken Krümmungsradien angegeben werden, mit einem Proportionalitätsfaktor aus dem Molvolumen des betrachteten Stoffes und dessen Oberflächenenergie (γ). Man spricht vom Kapillaritätseffekt, wenn dieser chemische Potentialgradient den Fluß der hauptsächlich über die Porenoberfläche diffundierenden Materie bestimmt.

$$(13) \quad \Delta\mu = RT \cdot \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right) = V_m \cdot \gamma \cdot \left[\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) - \left(\frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) \right]$$

Der in Abbildung 9 im Längsschnitt skizzierte „Finger“ einer Pore enthält am Ort 2 eine Verjüngung mit $r_{B1} > r_{B2}$. Die Verjüngung ist dann eine Senke für den Oberflächenfluß, wenn der Querschnittsradius wesentlich kleiner ist als der senkrecht dazu liegende Krümmungsradius ($|r_{B1}|, |r_{B2}| \ll |r_{A1}|, |r_{A2}|$). Infolge des Stofftransports können sich schließlich kleine Mikroporen abschnüren, die mit ihrer, in Aufsicht erkennbaren, runden Form der stabilen Gleichgewichtsform entsprechen. Eine durch die kristallographische Grenzflächenstruktur bestimmte dreieckige Form fällt bei noch kleineren Mikroporen auf der linken Seite der Makropore auf.

Beim Schrumpfungsprozeß von Poren erhöhen sich im Poreninneren die Gasdrücke. Der Sauerstoffpartialdruck wird durch Einbau in den Festkörperelektrolyten abgebaut, der Stickstoffpartialdruck kann dagegen, bei niedriger Stickstofflöslichkeit in beiden festen Phasen, auf hohe Werte ansteigen. Um den Stickstoffpartialdruck z.B. innerhalb einer in Abbildung 16 im Querschnitt erkennbaren Pore abzuschätzen, wird Gleichung (13) herangezogen. Setzt man für die Aktivität a_2 den Partialdruck vor dem Verschweißen ein, fällt der zugehörige Term mit den Krümmungsradien weg ($r_{A2,B2} = \infty$). Die beiden Krümmungsradien der Pore sollen gleich sein und dem aus dem SE-Bild ausgewerteten

Radius von $3,2 \mu\text{m}$ entsprechen. Mit einer Oberflächenenergie des Platins von $2,28 \text{ J/m}^2$ [Jon71] erhält man bei 1823 K in der Pore einen etwa achtmal höheren Kapillardruck als im Bezugszustand vor dem Verschweißen. Das wäre bei Verschweißen an Luft ($p_1(\text{N}_2) = 0,7 \text{ atm}$) ein Kapillardruck von $p_2(\text{N}_2) = 5,6 \text{ atm}$.

Dieser hohe Gasdruck in der Pore kann zum Bruch der verschweißten Grenzfläche führen, wenn noch bei erhöhter Temperatur der auf dem Verschweißpaar lastende Gegendruck entfernt wird. Bei diesem Vorgang werden dann in der Grenzfläche zurückgebliebene benachbarte Mikroporen miteinander verbunden, bis sich der Kapillardruck in der entstehenden Makropore abgebaut hat.

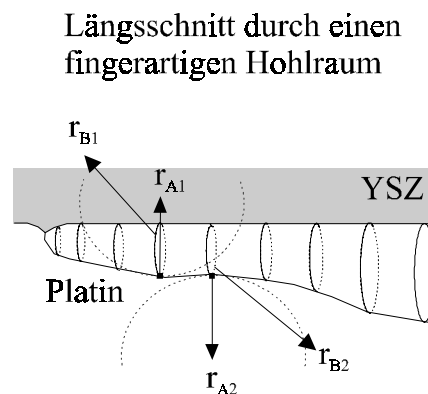
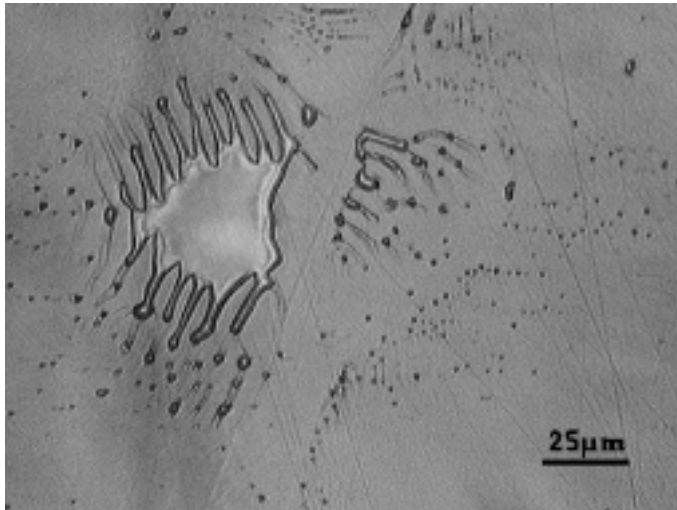


Abbildung 9 Kontaktbildung an der Grenzfläche: Mikroporen und „Stege“ im lichtmikroskopischen Bild neben der Skizze eines „Fingers“ einer Makropore.

In Kontaktbereichen bleiben neben den Poren auch Durchtrittslinien der Platinkorngrenzen auf die Grenzfläche zurück. Betrachtet man die Durchtrittslinien der Korngrenzen zunächst an die Platinoberfläche, so hat man es mit Orten erhöhter Oberflächenenergie zu tun. Die Sublimationsenergie ist dementsprechend niedrig und man beobachtet ein bevorzugtes Sublimieren des Platins an diesen Durchtrittslinien. Die entstandenen Gräben an den Platinkorngrenzen stellen dann im Kontakt mit YSZ einen Hohlraum dar. Dieser Hohlraum wird teilweise mit der Keramik verschlossen, so daß kleine lichtmikroskopisch sichtbare „Rippen“ aus YSZ entstehen. Eine solche Aufwölbung wurde auch an den Rändern von Poren beobachtet und sie kann in Abbildung 16 an dem Querschnitt einer Pore wiedererkannt werden. Nach dem Abtrennen des Platinverbundpartners konnte auf der Oberfläche des YSZ immer wieder die Ausbildung von „Rippen“ im YSZ an solchen Stellen entdeckt werden, die an Hohlräume angrenzen (vgl. auch [Spr97]). Als Ursache für die Ausbildung solcher Aufwölbungen kann der Potentialgradient angegeben werden, der auf die unterschiedlichen Grenzflächenenergien der Platinoberfläche, der YSZ-Oberfläche und der Pt / YSZ-Grenzfläche zurückzuführen ist. Der YSZ-Transport erfolgt dann diffusiv in die Richtung dieses Gradienten. Unwahrscheinlich ist dagegen das plastische Fließen der Keramik entlang von Gleitebenen, weil man von der Ausrichtung der Gleitebenenrichtungen auf die Tripelphasengrenze ausgehen muß.

Die mit dem Kornwachstum im Platin verbundene Bewegung der Korngrenzen ist an den zurückbleibenden Unebenheiten in der YSZ-Fläche und den Poren, die sich teilweise an der

Durchtrittslinie der Korngrenzen aneinandergereiht haben, zu erkennen. In Abbildung 10 ist neben den aktuellen Platinkorngrenzen anhand der „Rippen“ im YSZ auch deren Bewegung entlang der Heterophasengrenze auszumachen. In dem von Korngrenzen überstrichenen Bereichen sind keine Poren enthalten, sie finden sich stattdessen an den aktuellen Korngrenzen wieder.

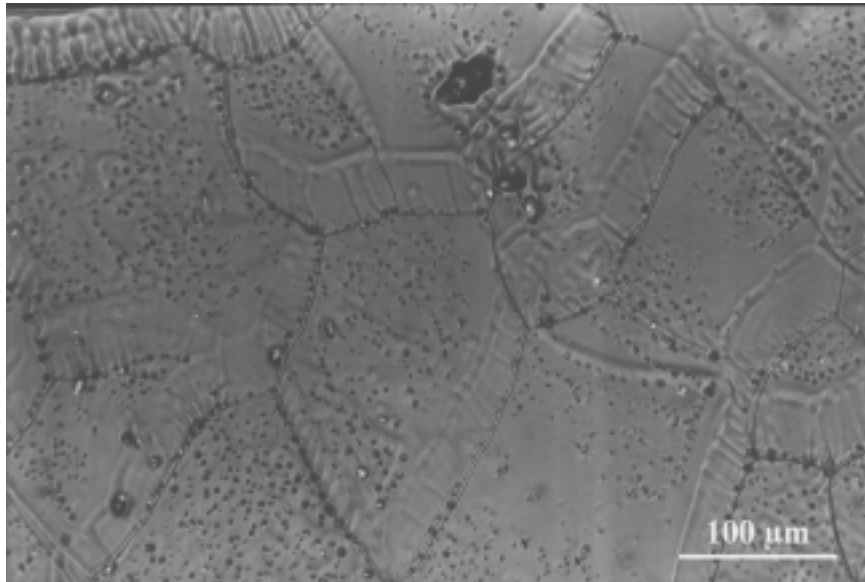


Abbildung 10 Platinkorngrenzen an der Heterophasengrenze

Das Diffusionsverschweißen ohne Abschirmung gegen den Ofenraum führte, wie die TEM-Untersuchungen verdeutlichen, zur Ausscheidung von Ca, Mg, Y-Alumosilicaten in der Grenzfläche. Die folgenden Experimente wurden deshalb im Aufbau der Abbildung 8 durchgeführt.

3.2.2 Diffusionsverschweiß in oxidierender Atmosphäre (Nr.1)

Wie erwartet wurden in EDX-Analysen dieser diffusionsverschweißten Grenzfläche keine Ca, Mg, Y Alumosilicate detektiert. Dabei gelangten sowohl die nach mechanischem Abtrennen entstandene Platinoberfläche als auch der Querschnitt des Sandwiches zur Analyse. Am Querschnitt eines Probestreifens wurden EMPA-Messungen durchgeführt, ohne daß ein Zirkoniumgehalt im Platin festgestellt werden konnte. Auch die anschließende EDX-Untersuchung der mechanisch abgetrennten Platinoberfläche führt lediglich zu Yttrium- bzw. Zirkoniumgehalten, die im Rauschen des Spektrums liegen. Wie in Abbildung 18 gezeigt, wurde aber an anderen Probestreifen das Lösen von Zirkonium und Yttrium im Platin nachgewiesen, während die Zusammensetzung des Oxids nahezu unverändert geblieben ist.

In der optisch mikroskopischen Betrachtung beobachtet man einen Bereich guten Kontakts mit einer Größe im Millimetermaßstab. In diesem Bereich heben sich aus der makroskopisch glatten Grenzfläche nur Poren hervor, die sich teilweise entlang ehemaliger Durchtrittslinien der Korngrenzen auf die Grenzfläche angeordnet haben (vgl. auch Abb. 9). Mit der 480 h langen Reaktionszeit kann das Fehlen von Durchtrittslinien der Korngrenzen auf die Grenzfläche in Verbindung gebracht werden. Es konnten sich infolge der Korngrenzbewegung größere Platinkörner bilden.

3.2.3 Diffusionsverschweiß in reduzierender Atmosphäre (Nr. 2 - 5)

Im Gegensatz zu den Bereichen guten Kontakts aus Versuch 1 zeigten die reduzierend diffusionsverschweißten Grenzflächen in solchen Bereichen eine starke Strukturierung. Für Abbildung 11 (links) wurde die stark strukturierte Grenzfläche aus dem Langzeitversuch durch die YSZ-Schicht hindurch photographiert. An der Grenzfläche können etwa $5\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ große Punkte mit unterschiedlicher Schattierung, abhängig vom konkaven oder konvexen Verlauf der Pt / YSZ-Grenzfläche, erkannt werden. Der erste Eindruck von der Grenzfläche ist geprägt von den dunkel schattierten Punkten. Die Form dieser Punkte in zweidimensionaler Projektion kommt einem Kreis nahe, wobei teilweise mehrere Kreise miteinander verschmolzen sind. Zwischen den dunklen Punkten verlaufen „schlierenartig“ Linien, welche die Kanten zwischen Grenzflächenbereichen sind, die in unterschiedlicher Fokusebene liegen. Der rechte Teil des dargestellten Ausschnitts (linkes Photo) wird dominiert von „Rippen“ oder „Gräben“ in der Platinfläche. Im gesamten Ausschnitt verlaufen die beschriebenen Strukturen nahezu parallel zueinander in Richtung des Pfeils, der in das Photo eingefügt wurde.

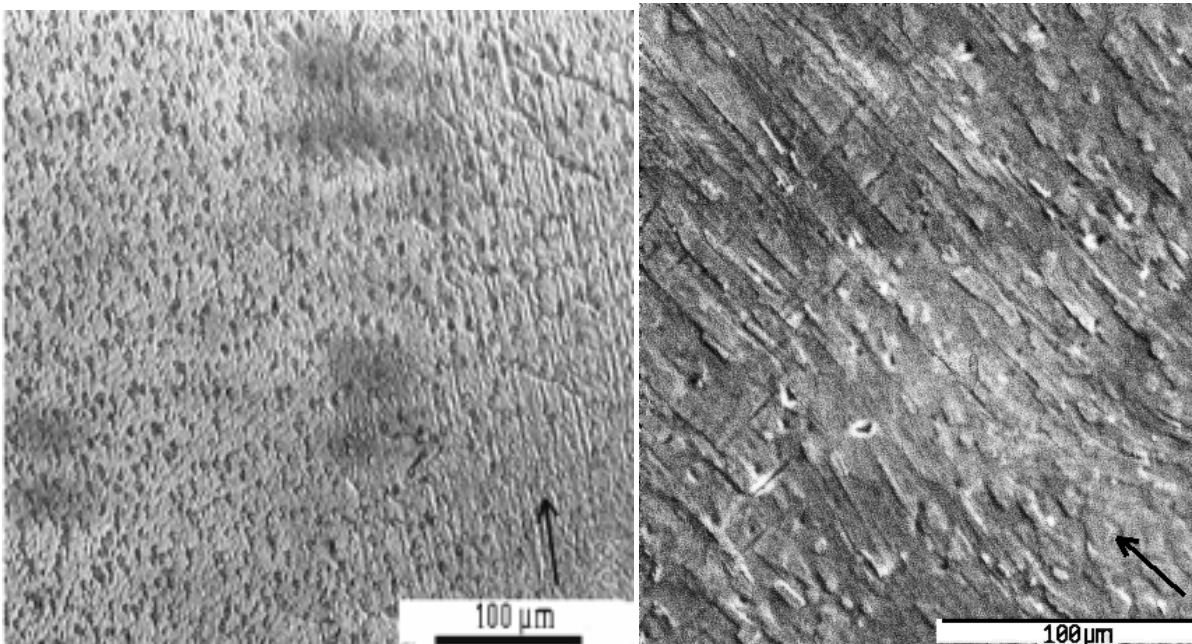


Abbildung 11 Strukturierung der Grenzfläche aus Versuch 2 ($a(\text{O}_2) = 7 \cdot 10^{-9}$, 20 Tage) mit dem Lichtmikroskop durch die YSZ-Schicht hindurch betrachtet (links) und im SE-Bild (rechts)

Nachdem sich die Platinschicht ohne äußere Einwirkung von dem Verbund gelöst hat, konnte die bereits beschriebene Strukturierung auf dem Platin wiederentdeckt und mit Abbildung 11 (rechts) dokumentiert werden. Bestätigt wird das Bild mit den Terrassen unterschiedlicher Höhe, auch kleine „Erhebungen“ und Löcher derselben Größenordnung wie im linken Photo sind auf der Oberfläche zu erkennen. Um die Orientierung der dargestellten, unterschiedlichen Bereiche zueinander zu rekonstruieren, muß ein Photo gedanklich soweit gedreht werden, bis die Pfeile parallel zueinander stehen. Die Oberfläche weist demnach über beide dargestellte Bereiche parallele linienartige Strukturen auf.

Flächen schlechten Kontaktes erscheinen in einer Gesamtübersicht weniger strukturiert, sie enthalten bis zu $100\ \mu\text{m}$ große Bereiche, die nach schrägem Anpolieren als Gasblasen

identifiziert wurden. Solche Flächen weisen immer wieder einzelne Platinkörner mit gutem Kontakt neben solchen, die nicht mit der Keramik verschweißt sind, auf. Die Korngrenzen sind in diesem Fall genau die Grenzen des Kontaktbereichs. Ansonsten sind die Korngrenzen im Platin wiederum nur vereinzelt zu erkennen.

Die in kürzerer Zeit diffusionsverschweißten Grenzflächen zeigen prinzipiell dieselben Phänomene. Die Strukturierung im guten Kontaktbereich vermittelt hier den Eindruck länglicher Stäbchen in der Grenzfläche. In den guten Kontaktbereichen mit vergleichsweise geringem Flächenanteil fehlen allerdings die dunklen Punkte. In den Übergangsbereichen von gutem zu schlechtem Kontakt können Gasblasen zwischen den länglichen Stäbchen ausgemacht werden (Abbildung 12).

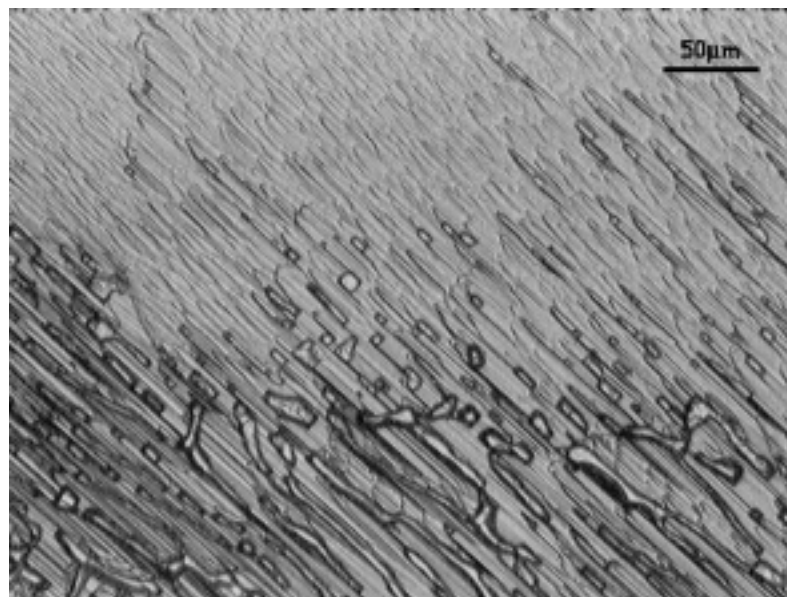


Abbildung 12 Versuch 3 ($a(\text{O}_2) = 10^{-10}$ - 10^{-9} , 12 h), guter Kontakt (oben) und Gasblasen in der Grenzfläche (unten)

Um der Frage nachzugehen, ob die Strukturierung und insbesondere das Erscheinen dunkler Punkte eine Folge der Bildung einer weiteren Phase ist, wurde die Platinoberfläche der Langzeitprobe (Nr. 2) mittels EDX analysiert. Es haben sich in allen Analysen Zusammensetzungen mit 67 (± 2)% Zirkonium und 33 (± 2)% Platin ohne Yttrium gefunden. Mit dem Wissen, daß an der Grenzfläche eine ca. 650 nm dicke monokline ZrO_2 -Schicht entstanden ist (Kapitel 3.3.3), kann sich die Zusammensetzung auch ergeben, wenn die charakteristische Röntgenstrahlung sowohl aus dem ZrO_2 als auch aus dem Platin in den Detektor gelangen kann. So wird bei einem Bruch entlang der ZrO_2 (monoklin) / YSZ-Grenzfläche die Platinoberfläche mit einer Schicht aus monoklinem ZrO_2 verdeckt. Diese ZrO_2 -Schicht kann bis zu einer Dicke von 1,5 μm von charakteristischer Röntgenstrahlung der Platin L_α -Linie durchdrungen werden. Dem Gedankengang folgend, kann die Strukturierung als makroskopisch sichtbarer Hinweis auf die Zwischenschichtbildung an der Grenzfläche angesehen werden. Danach kann es sich bei den Terrassen um plastische Eindrücke der Transformationszwillinge aus monoklinem ZrO_2 handeln.

Von den Proben des Langzeitexperiments wurden außerdem Querschnitte untersucht. Die Meßwerte eines über die Grenzfläche gelaufenen EDX-Scans sind in Abbildung 13

aufgetragen. Wie bei der an Luft verschweißten Probe löst sich Zirkonium und auch ein geringer Yttriumanteil im Platin und stehen in einem ähnlichen Mengenverhältnis zueinander wie in der Keramik. Im Oxid ist vor allem die Variation der Yttriumkonzentration in ca. 1 μm Abstand zur Grenzfläche von Bedeutung. Die Aussagen über den Grenzflächenbereich im Nanometermaßstab muß die EDX-Analytik an den elektronentransparenten Proben liefern, denn aus Abbildung 13 sind in diesem Bereich nur mittlere Konzentrationen der Komponenten ablesbar. Die schlechtere Auflösung der EDX-Analyse am REM ist eine unmittelbare Folge der Strahlverbreiterung im Volumen der Probe.

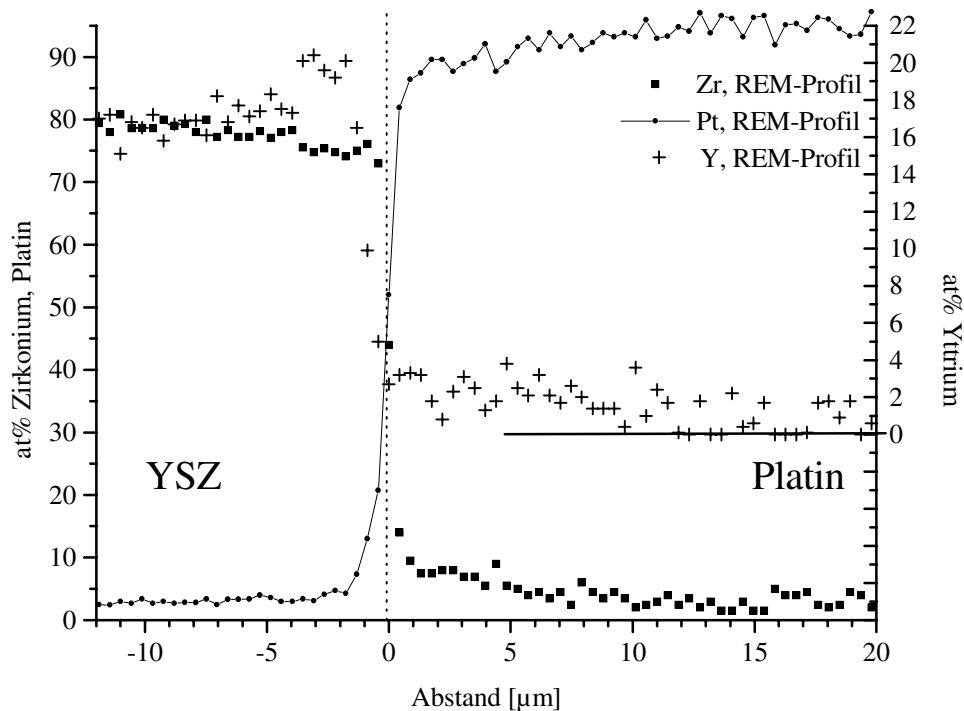


Abbildung 13 EDX-Scan am Querschnitt der reduziert verschweißten Probe aus Versuch 2

Die Querschnittspräparation durch schräges Anpolieren der Grenzfläche kann die erläuterten Ergebnisse qualitativ bestätigen. Allerdings ist mit der Verfälschung des Analyseergebnisses zu rechnen, wenn eine extrem dünne Platinschicht, wie sie an der linken Grenzfläche von Abbildung 14 als Keil über dem YSZ liegt, analysiert wird. Mit dieser Verfälschung ist, aufgrund der geringen Informationstiefe der charakteristischen Röntgenstrahlung der Oxidkationen im ungestörten Platin, nur bei einer Schichtdicke kleiner als ca. 0,5 μm zu rechnen. Die hohen Werte der Zirkoniumkonzentration von 30at% - 40at% an der Grenzfläche lassen sich also entweder mit Blick auf die quantitativen Diskrepanzen zwischen den Diffusionsprofilen als real einstufen, oder sie sind infolge einer dünnen Platinschicht, durch die noch die YSZ-Substratunterlage analysiert werden kann, verfälscht.

Die in der Skizze der Abbildung 14 rechts dargestellte Grenzfläche des schräg anpolierten Querschnitts weist, im Gegensatz zu der anderen Grenzflächenseite, auf keinerlei Interdiffusion hin. Nur auf der Oberfläche eines Lochs in der Grenzfläche wird auch auf der Platinseite noch 60at% - 70at% Zirkonium nachgewiesen. Der Zirkoniumgehalt kann wieder von einer auf dem Platin befindlichen ZrO_2 -Schicht herrühren.

Auf dem YSZ (Abb. 14, links) wird unmittelbar an der Grenzfläche im Oxid ein an Yttrium verarmter Bereich gefunden. Im TEM findet man den an Yttrium verarmten Bereich, wie in Abbildung 19 dargestellt, als monokline ZrO_2 -Zwischenschicht mit höchstens 1at% Yttrium wieder.

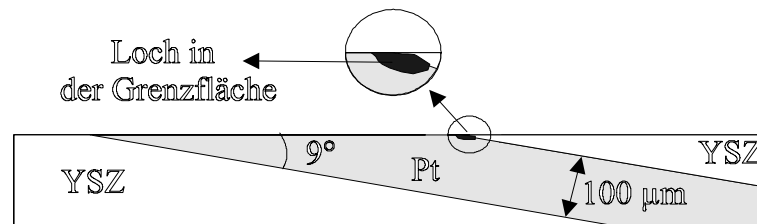


Abbildung 14 Skizze des schräg anpolierten Querschnitts

Nachdem die Analyseergebnisse an der Grenzfläche des Langzeitexperiments ausführlich beschrieben worden sind, sollen kurz die Experimente mit geringerer Verschweißdauer angesprochen werden. Analysiert wurden ausschließlich freigelegte Platinoberflächen der Proben, wobei in den Platinoberflächen der 12 h {3}⁴, 20 h (hier nicht weiter aufgeführt) und 46 h {4} diffusionsverschweißten Proben weder Zirkonium noch Yttrium nachgewiesen wurden. In der 100 h {5} behandelten Probe findet man, von einem auf der Oberfläche haftenden YSZ-Stück ausgehend bis in etwa 400 µm Entfernung, einen stetigen Abfall der Zirkoniumkonzentration von ca. 20at% auf 5at%. Einher geht der Abfall der Yttriumkonzentration von ca. 7at% auf 0at%. Diese Oberfläche verdeutlicht die in allen Fällen gefundene Tendenz zur Abnahme der Zirkoniumkonzentration in der Platinoberfläche mit zunehmendem Abstand von einer intakten Grenzfläche. Die Ursache für diese Variationen ist das sukzessiv erfolgte Verschweißen der Verbundpartner in unterschiedlichen Bereichen der Probe. Der Transport von Zirkonium in noch nicht verschweißte Bereiche wird entlang der Platinoberfläche erfolgen, gefolgt vom Einsickern in das Volumen.

Es stellt sich die Frage, ob die zur REM-Untersuchung gelangten Platinoberflächen, die zuvor eine Grenzfläche mit dem YSZ bildeten, repräsentativ für den Aufbau der Verbundgrenzfläche sind, denn sie stellen eine Selektion der brüchigen Grenzflächen dar. Betont werden sollen an dieser Stelle die schlechten Haftungseigenschaften der Grenzflächen reduziert behandelter Proben, die dazu führten, daß sich die Verbundpartner häufig ohne weiteres Zutun voneinander lösten. Diese Eigenschaft wirkte sich besonders negativ auf das Dünnen der Grenzflächen bis zur Elektronentransparenz aus. Ist das Dünnen doch gelungen, wurden Hinweise auf die schlechten Haftungseigenschaften gefunden: mal ein Spalt an der Grenzfläche, mal eine Grenzschicht aus einer Mischung nanokristalliner Platin- und YSZ-Körner (Kapitel 3.3.3). Am problemlosen Dünnen der an Luft behandelten Proben des vorangegangenen und des folgenden Kapitels zeigten sich die wesentlich besseren Grenzflächeneigenschaften.

3.2.4 Versuch 4a

Ist das Experiment 4 unter den reduzierenden Bedingungen beendet, wird ein Teil der Probe bei gleicher Temperatur 60 h an Luft behandelt. Der lichtmikroskopische Blick auf die Grenzfläche durch die transparente YSZ-Schicht wurde in Abbildung 15 (links) festgehalten.

⁴ die Zahlen in geschweiften Klammern beziehen sich auf die Versuchsnummern in Tabelle 1

Besonders auffällig sind die 2 μm - 10 μm großen dunklen „Flecken“, die bei genauer Betrachtung im Inneren einen helleren Kranz enthalten. Die gräulichen Grenzflächenbereiche dazwischen sind übersät mit schwarzen, weniger als einem Mikrometer großen Punkten. Es ist gelungen, einen Querschnitt genau durch einige dunkle „Flecken“ zu legen. In der Betrachtung der Grenzfläche mal in Aufsicht, mal im Querschnitt wurde festgestellt, daß die dunklen „Flecken“ im Querschnitt als linsenförmige Ausbuchtungen des Platins an der Grenzfläche gesehen werden. In Abbildung 16 ist eine dieser linsenförmigen Ausbuchtungen dargestellt. Bei genauerer Betrachtung der Ausbuchtung im Platin erkennt man, wie die Veränderung auch der YSZ-Oberfläche letztlich zu einer nahezu symmetrischen dunklen „Linse“ geführt hat. Außerdem befinden sich in 200 nm - 300 nm Abstand und parallel zur Grenzfläche angeordnet, dicht aneinandergereihte, runde Ausscheidungen. Weitere Ausscheidungen treten in bis zu 5 μm Entfernung zur Grenzfläche im Platin auf. Mikrosondenanalysen der dunklen „Linsen“, der Ausscheidungen und des Platins zwischen den Ausscheidungen liefern bei der Wellenlänge der Zirkonium L_{α} -Linie Peakintensitäten von 20%, 50% und 7% relativ zur Intensität im YSZ. In der Platinmatrix ist die gemessene Zirkoniumintensität so niedrig, daß sie teilweise vom Rauschen des Spektrums nicht unterschieden werden kann. Die demgegenüber stark erhöhte Zirkoniumintensität in Analysen der Ausscheidungen charakterisiert sie als ZrO_2 -Ausscheidungen. Die Ausscheidungen können jedoch nicht isoliert von der Platinmatrix ausgemessen werden, was man an dem Auftreten eines Platin M_{α} -Peak im Spektrum und auch der schwächeren Zirkoniumintensität im Vergleich zur YSZ-Messung ablesen kann. Die Zirkoniumintensität der Messung in der „Linse“ müßte aufgrund der Streustreuung aus dem benachbarten YSZ eher größer sein als in den Ausscheidungen, wenn die „Linse“ mit ZrO_2 aufgefüllt wäre. Neben der vergleichsweise schwachen Zirkoniumintensität spricht auch die Kriechbewegung des YSZ in die „Linse“ hinein für eine Pore. Auch die Lichterscheinung an einem dunklen Fleck läßt sich mit der Existenz einer Pore erklären: das von der Platinoberfläche reflektierte Licht wird am konkaven Verlauf der YSZ-Oberfläche so gestreut, daß in Aufsicht nur noch der mittlere Bereich dieser Platinfläche hell erscheinen kann. Das sieht man auch an den dunklen „Flecken“ in der lichtmikroskopischen Aufnahme der Abbildung 15.

Eine zusätzliche Untersuchung wird an der Platinoberfläche durchgeführt, nachdem die Platinfolie unter Kraftaufwand vom YSZ getrennt wurde. Einen Ausschnitt der so hergestellten Platinoberfläche sieht man im rechten Photo der Abbildung 15. Auf der Oberfläche sind im Sekundärelektronenbild hell erscheinende Körner zurückgeblieben. Die einer geringeren Sekundärelektronenintensität entsprechende helle Färbung läßt sich mit der Aufladung der Körner erklären⁵. Die Aufladung ist als Folge unzureichender Bedampfung mit Kohlenstoff und schlechter elektronischer Leitfähigkeit in diesem Bereich anzusehen.

Tatsächlich erhält man aus der EDX-Analyse für die Erhebungen 70at% - 80at% Zirkonium während in den dunklen Bereichen dazwischen nur 2at% - 10at% Zirkonium nachgewiesen wurde. Yttrium wurde in beiden Bereichen nur am Rande der Nachweisgenauigkeit mit bis zu 3,5at% gefunden. In der Platinmatrix zwischen den hellen Körnern befinden sich demnach nur geringe Mengen Zirkonium. Ohne den Sauerstoff explizit nachzuweisen, wird gefolgert, daß die Ausscheidungen auf der Platinoberfläche aus ZrO_2 bestehen. Die in Aufsicht im REM zu

⁵ wie z.B. von Fusseln auf zu untersuchenden Oberflächen bekannt

sehenden Ausscheidungen lassen sich in Zusammensetzung, Größe und Häufigkeit mit den parallel zur Grenzfläche angeordneten Ausscheidungen des Querschnitts in Abbildung 16 vergleichen. Da die im Querschnitt parallel zur Grenzfläche in einem Band liegenden Ausscheidungen nach dem mechanischen Trennen die Platinoberfläche bedecken, muß die Grenzfläche zwischen den Oxidausscheidungen gebrochen sein.

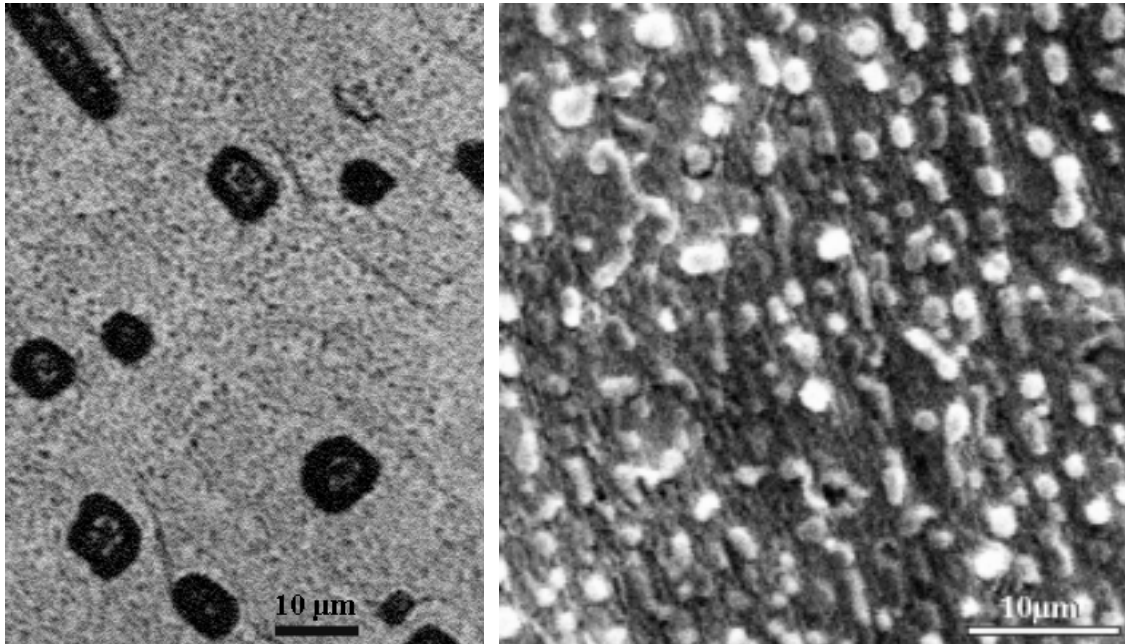


Abbildung 15 Reduzierend und anschließend oxidierend behandelte Grenzfläche links: lichtmikroskopisch, rechts: Sekundärelektronenbild der Platinoberfläche

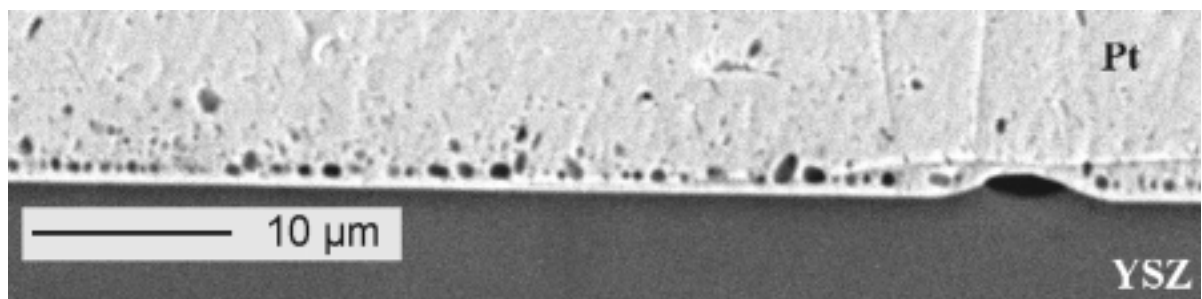


Abbildung 16 Querschnitt der Grenzfläche aus Versuch 4a, Sekundärelektronenbild

Die Poren an der Grenzfläche sind während des Oxidationsprozesses, womöglich als Folge erhöhten Gasdrucks, entstanden. Eine andere Erklärung geht von der Verringerung des Molvolumens der Platinmatrix mit fortschreitender Zirkoniumverarmung aus. Sie führt zum Bruch an der Grenzfläche und zur Bildung eines Hohlraums, der sich dann erst mit Gas füllt.

Zwischen den im Lichtmikroskop schwarz erscheinenden kleinen Punkten auf den grauen Grenzflächenbereichen und dem Ausscheidungsband parallel zur Grenzfläche besteht mit Blick auf Abbildung 16 keine Verbindung. Die intensive Beobachtung des Querschnitts bestätigt das Bild von **inneren** Ausscheidungen in dem Band, neben vereinzelt Ausscheidungen, die noch tiefer in der Platinmatrix entstanden sind. Die einige 100 nm großen schwarzen Punkte an der Grenzfläche konnten nicht analysiert werden. Die Vermutung der oberflächlichen Oxidation des Zirkoniums aus einer grenzflächennahen

Schicht, sozusagen als erstes Oxidationsband, und die Vermutung, daß es sich um kleinere Poren an der Grenzfläche handelt, bestehen nebeneinander.

3.3 TEM-Untersuchung der Querschnitte

Die elektronentransparent gedünnten Probenquerschnitte (vgl. Kap. 3) wurden mit einem Jeol 2000FX Transmissionselektronenmikroskop oder in Hochauflösung am Akachi-EM 002B im Centre d'Etudes Chimie Métallurgique, CNRS in Vitry sur Seine untersucht. Die EDX-Analysen konnten zum Teil mit einem weniger als 15 mm vom Probenort entfernten Detektor, der gegen Streustrahlung durch eine Graphitblende abgeschirmt ist und dessen Eintragswinkel durch einen Kollimator verringert wird, durchgeführt werden⁶. Mit diesem Detektor kann auch der ungefähre Sauerstoffgehalt bestimmt werden.

Einige Analysen wurden an einem nicht abgeschirmten EDX-Detektor unternommen (Versuch 3, 5 und bzgl. der Verunreinigung auch Versuch 4). Wie ein Lochspektrum 50 nm von der Grenzfläche zeigt, muß in diesem Gerät stets mit Streustrahlung gerechnet werden. Das Lochspektrum weist nämlich einen Zirkoniumpeak auf, der in einer Platinmatrix etwa einem 5at% Zirkoniumpeak entspräche.

3.3.1 Vorversuch

Vom Vorversuch konnten zwei unterschiedliche Grenzflächenbereiche präpariert werden: Zum einen wurde die links in Abbildung 17 dargestellte, planare Grenzfläche mit einer schmalen, bis zu etwa 20 nm breiten Zwischenschicht beobachtet. Wie am weiteren Verlauf der Grenzfläche elektronenmikroskopisch erkannt wurde, ist die Zwischenschicht nicht durchgängig entstanden. Die regelmäßigen hell-dunkel Kontraste, welche in etwa parallel zur Grenzfläche laufen, sind Dickenringe im YSZ. Eine Anreihung einzelner Körner ist in der Zwischenschicht erkennbar, sie wechseln sich ab mit amorphen Bereichen, welche mit den Verunreinigungen Al, Si, Mg und Ca angereichert sind (Kapitel 3.3.4). Die Zwischenschicht kann nicht als Ergebnis einer schräg im Strahlengang befindlichen Grenzfläche angesehen werden, weil sie sich dann durch ein durchgängiges Moiré-Muster der beiden überlagerten Einkristalle auszeichnen würde. Hochauflösungsbilder der einzelnen Kristallite in der Zwischenschicht zeigen ihre Kristallgitterprojektion sowie Moiré-Muster infolge der Überlagerungen. Die HRTEM-Bilder wurden digitalisiert und Fourier-transformiert. Neben den Parametern des Platins und des YSZ konnten aus den entstandenen Beugungsbildern einzelner Kristallite jeweils etwa zwei bis vier zusätzliche Parameter ausgewertet werden. Alle aus den verschiedenen Moiré-Mustern erhaltenen Parameter sind hier zusammengefaßt: 3,05 Å, 2,85 Å, 2,6 Å, 2,31 Å, 2,18 Å, 2,0 Å und 1,54 Å. Für eine genaue Bestimmung der zusätzlichen Phase ist die Anzahl der Parameter, die man aus jedem einzelnen Moiré-Muster gewinnt, nicht ausreichend. Es kann aber, in guter Übereinstimmung mit bekannten Gitterparametern und in Anbetracht der im Folgenden beschriebenen Ergebnisse, vermutet werden, daß es sich um die monokline ZrO₂-Phase handelt.

⁶ An einem Jem 2000FX im CNRS Meudon-Bellevue

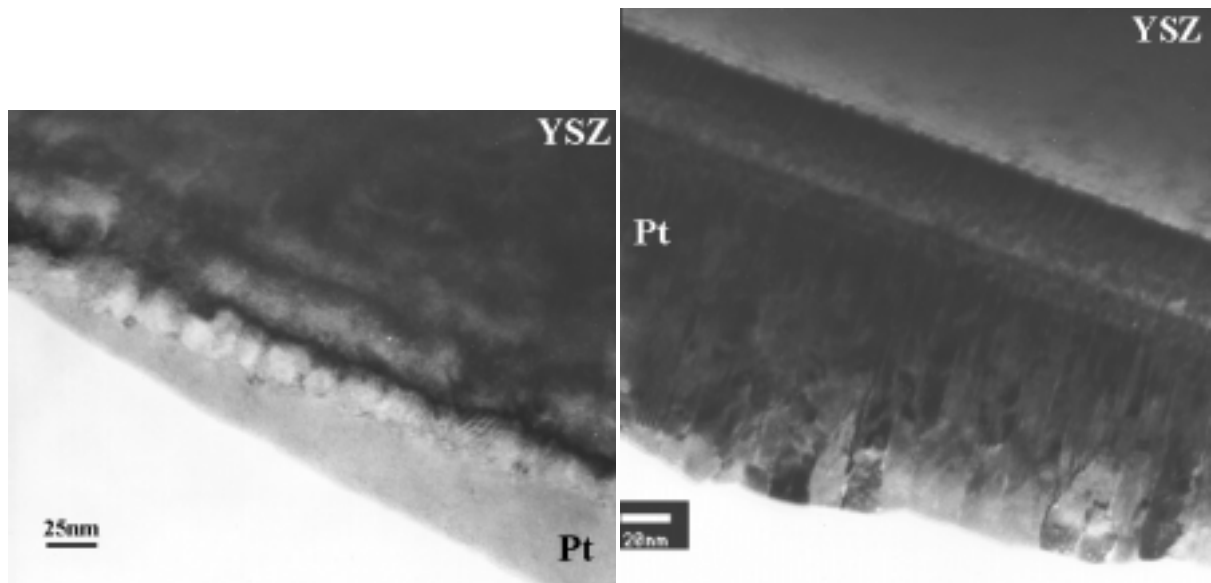


Abbildung 17 Dünne Zwischenschicht mit Verunreinigungen und Moiré-Mustern (links)
Schichten aus Platin in Blockstruktur und platinreicher Oxidphase (rechts)

An einem zweiten beobachteten Grenzbereich derselben Probe wurde eine platinhaltige Diffusionszone im YSZ nachgewiesen. Durch eine 2 nm - 3 nm dicke amorphe Phase vom YSZ getrennt, schließt sich daran eine Oxidphase mit verhältnismäßig wenig Sauerstoff und einem Metallanteil von 50at% Platin an. Die ersten 50 nm der benachbarten Platinschicht sind durch einen hohen Anteil gelösten Zirkoniums (ca. 30at%) und gelösten Yttriums (ca. 8at%) gekennzeichnet. Dieser Bereich hat eine Blockstruktur und weist im Beugungsbild neben den nicht veränderten Platinparametern zusätzliche zur Pt_3Zr -Legierung passende Reflexe auf. In diesem Bereich der Metallphase wird die diffusions- oder transformationsinduzierte Spannung durch Zwillingsbildung abgebaut. Die Korngrenzen der Blöcke sind Kristallisationskeime für die Pt_3Zr -Legierung, die sich aus dem an Zirkonium übersättigten Platin hier ausscheidet.

Die unmittelbare Nachbarschaft von metallischem Zirkonium gelöst in Platin und oxidiertem Platin in der oxidischen Zwischenphase hat die Einstellung der Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche des Vorversuchs in Zweifel gezogen. So könnten während des Herstellungsprozesses von einkristallinem YSZ, welches im Lichtbogen geschmolzen wird, Kohlenstoffverunreinigungen eingebracht worden sein. Die Kohlenstoffverunreinigungen der Oberflächenschicht führen dann lokal zu einer reduzierenden Umgebung. Außerdem können Verunreinigungen wie Silizium und Sauerstoff die Bildung von intermetallischen Phasen induzieren. Um solche Artefakte zu vermeiden, wurden bei den folgenden Versuchen die verwandten YSZ-Scheiben vor dem Versuch gemäß Kapitel 3.1 equilibriert und die Probe während des Experimentes weitgehend von äußeren Verunreinigungsquellen ferngehalten. Nähere Angaben zu den experimentellen Schritten können in Kapitel 3.1 nachgelesen werden.

3.3.2 Diffusionsverschweiß in oxidierender Atmosphäre (Nr. 1)

Die Querschnitte von Versuch 1 weisen eine planare Grenzfläche ohne eine der oben beobachteten Zwischenschichten auf. Beugungsbilder im Phasengrenzbereich zeigen nur Platin und YSZ an. Die Diffusionszonen im Metall und in der Keramik wurden analysiert. Die EDX-Analyseprofile sind in Abbildung 18 gezeigt.

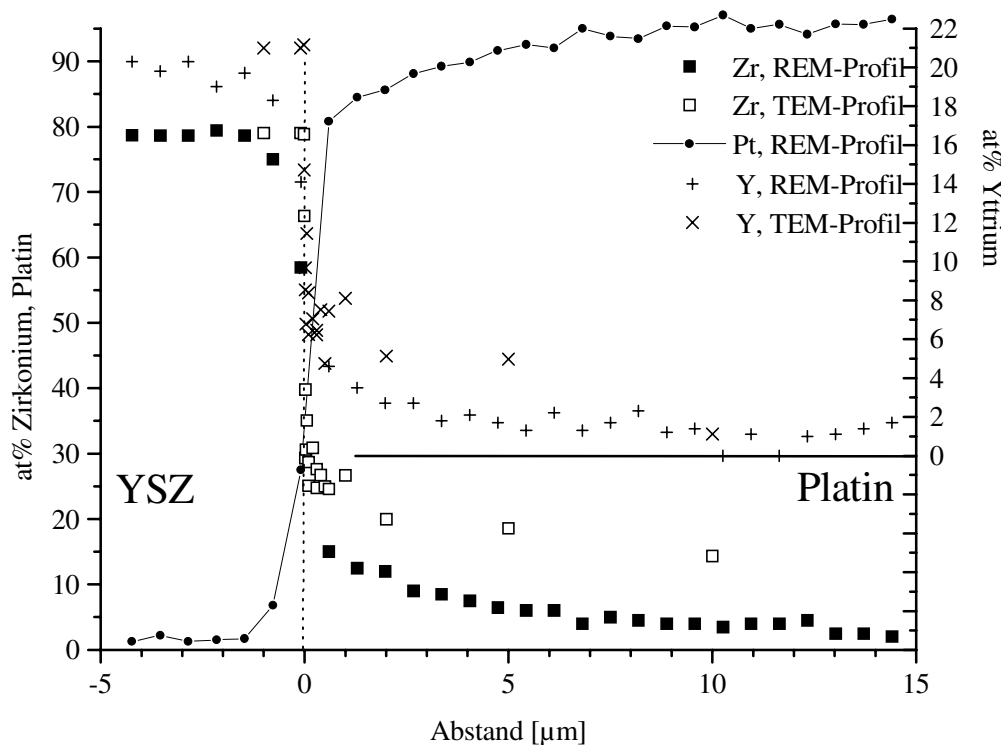


Abbildung 18 Diffusionsprofile über die an Luft verschweißte Grenzfläche

Mit Hilfe der am TEM aufgenommenen EDX-Analysen können Aussage über grenzflächennahe Bereiche getroffen werden. Quasi in Ergänzung zu den am REM gemessenen EDX-Profilen wird so in Transmission ein Anstieg der Zirkonium- und Yttriumkonzentration an der Grenzfläche bis 50at% bzw. 15at% gemessen. Vorsicht ist jedoch geboten, da die unterschiedlichen Profile offensichtlich nicht quantitativ vergleichbar sind.

3.3.3 Diffusionsverschweißung in reduzierender Atmosphäre (Nr. 2 - 5)

Im **Langzeitexperiment {2}** hat sich eine etwa 650 nm breite Reaktionsschicht gebildet. Die Schicht ist gleichmäßig dick und hat jeweils planare Grenzflächen zu den Nachbarphasen. Sie ist unterbrochen durch mehrere zum Teil parallel zu den Grenzflächen laufende Zwillingskorngrenzen⁷. Zum YSZ hin schließt sich an die Zwillingskorngrenze ein nur etwa 40 nm - 80 nm ungleichmäßig schmaler Streifen derselben Produktphase an. Mitunter lassen sich Gasblasen entdecken, so z.B. in Abbildung 19 unmittelbar an der Grenze zum YSZ.

Die Reaktionsschicht weist nicht nur in $\langle 100 \rangle$ -Richtung nahezu eine Verdopplung des Gitterparameters auf, sondern zeigt auch einen 99° Winkel zwischen der $\langle 001 \rangle$ - und der $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung. Die Netzebenenabstände sowie dieser spezifische Winkel weisen eindeutig auf das monokline Gitter des ZrO_2 hin. Dieselben Beobachtungen wurden an der Zwischenschicht aus Versuch 5 gemacht und in Abbildung 20 dargestellt. Die EDX-Analyse

⁷ vgl. HRTEM-Bild am Anfang dieser Arbeit

des Produktbereichs bestätigt, daß es sich fast um reines ZrO_2 handelt, in dem sich Yttrium und Platin nur noch als Verunreinigungen befinden. In der angrenzenden YSZ-Keramik einerseits wird kein Platin analysiert. In den ersten zwei Mikrometern der benachbarten Platinmatrix andererseits liegen die Yttrium- und Zirkoniumkonzentration an der Nachweisgrenze. Im Gegensatz dazu wurden in der Platinmatrix anderer Experimente an der Grenzfläche hohe Konzentrationen der metallischen Komponenten aus der Keramik analysiert (vgl. Abbildung 18, Versuch 3, 4).

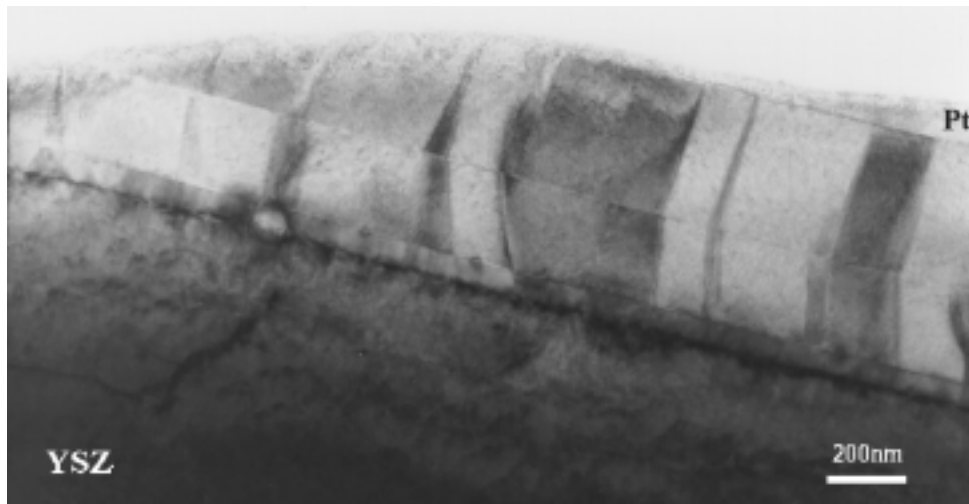


Abbildung 19 Die monokline ZrO_2 -Schicht mit Zwillingskorngrenzen⁷ aus Versuch 2 (480 h, 1823 K, $a(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-9}$).

Die Zwischenschicht aus monoklinem ZrO_2 wurde ausschließlich in den Proben der Experimente 2 und 5 gefunden. Die Zwischenschicht an der Grenzfläche des **Experiments 5** hat sich nicht durchgängig ausgebildet und erreichte höchstens eine Schichtdicke von 20 nm. Sie konnte bei [100]-Orientierung des YSZ als dunkle Schattierung im TEM-Bild erkannt und anhand von Beugungsbildern, wie sie in Abbildung 20 dargestellt sind, anschließend identifiziert werden. Die im Platin gefundenen Zirkoniumkonzentrationen sind mit 18at% unmittelbar an der Grenzfläche und 4at% in 50 nm Entfernung zur Grenzfläche im Verhältnis zu den nach 12 h {3} gefundenen Konzentrationen gering. Zu berücksichtigen ist dann noch eine Korrektur des Zirkoniumgehalts aufgrund des Streustrahlungsbeitrags.

In den Beugungsbildern der Abbildung 20 erkennt man die quadratisch angeordneten, besonders intensiven Punkte des [100]-orientierten kubischen YSZ, die als interner Standard verwendet wurden. Dem überlagert sind die weniger intensiven Punkte des monoklinen ZrO_2 . Die eingezeichnete schräge Gerade läuft entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung mit dem Parameter 5,129 Å (5,087 Å⁸), die lotrechte Gerade führt in $\langle 100 \rangle$ -Richtung etwa mit dem Parameter des (200)-YSZ von 2,571 Å (2,623 Å⁸). Zwischen den Richtungen liegt ein Winkel von 99° (99,22°⁸). Zusätzliche Reflexe erscheinen durch Doppelbrechung und durch die Verzwilligung des monoklinen ZrO_2 .

In dem rechten Beugungsbild bilden die Reflexe des [100]-orientierten YSZ erneut das quadratische Grundgitter, zwischen dem mit doppeltem Parameter die weniger intensiven Reflexe der Produktschicht aus ZrO_2 erscheinen. Der Parameter in lotrechter Richtung scheint

⁸ ASTM-File 3714-84

wenig größer zu sein als in senkrechter Richtung, was z.B. an dem viereckig umrahmten Satelliten am YSZ-Reflex abgelesen wurde. Daher werden die ZrO_2 -Reflexe in $\langle 001 \rangle$ -Richtung und in $\langle 010 \rangle$ -Richtung laufend indiziert, inklusive den an sich verbotenen Reflexen 010, 030, 050, Reflexe vom $[111]$ -orientierten Platin sind mit einem Kreuz gekennzeichnet.

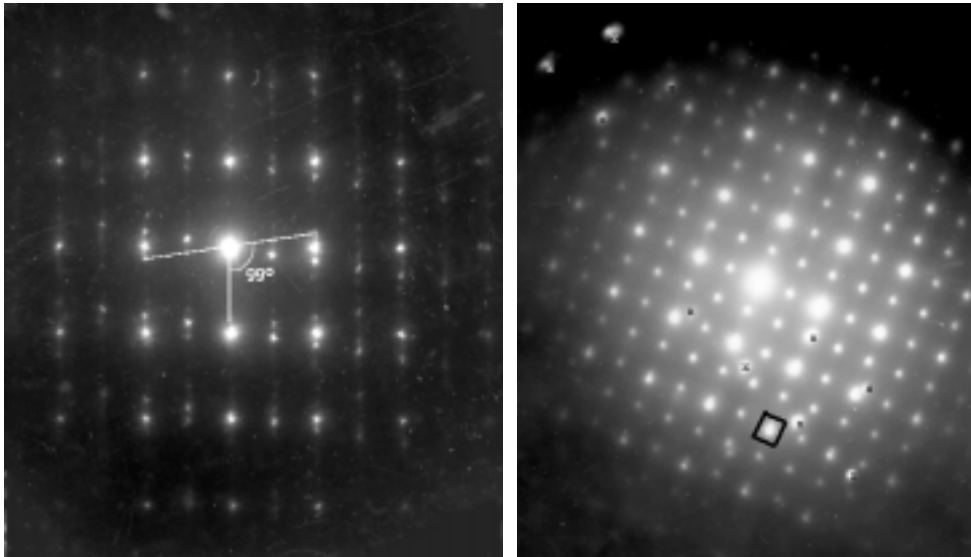


Abbildung 20 Beugungsaufnahmen der Zwischenschicht aus Versuch 5
 $[100]$ -YSZ mit weniger intensiven ZrO_2 -Reflexen
 links: $[010]$ - ZrO_2 , rechts: $[100]$ - ZrO_2

Nach einer Verschweißzeit von 46 h in **Versuch 4** wurden an der Grenzfläche yttrium- und siliziumhaltige, in das YSZ hineinreichende Ausscheidungen gefunden (Kapitel 3.3.4). Im Grenzflächenbereich des YSZ fiel besonders die erhöhte Yttriumkonzentration auf. Gegenüber Messungen im Volumen mit im Mittel 22at% Yttrium waren dies in 200 nm Abstand von der Grenzfläche bereits 29at% und in 50 nm Abstand dann 38at% Yttrium (vgl. auch Abb. 13). Im benachbarten Platin überraschte im Gegensatz zu den Ergebnissen in Versuch 2 und 5 eine Übersättigung mit Zirkonium (36at%, 32at%, Y: 10at%, 8at%). Die Übersättigung wurde in einem 200 nm breiten, dunklen Bereich im Platin beobachtet, der in Beugung keinen neuen Strukturparameter lieferte. Im Grenzflächenbereich wurde keine monokline ZrO_2 -Zwischenschicht beobachtet.

Aus **Versuch 3** mit der kürzesten Verschweißzeit von 12 h wurden zwei Querschnitte untersucht. Im ersten Querschnitt hat man einen ca. 20 nm breiten Spalt an der Grenzfläche gefunden. In einem anderen Querschnitt lagen die Verbundpartner wiederum getrennt nebeneinander, jedoch war sowohl mit dem Platin als auch mit dem YSZ eine ca. 50 nm breite zweiphasige Schicht verbunden, die aus nanokristallinem YSZ und nanokristallinem Platin bestand. Während die nanokristalline Schicht durchaus auf das mechanische Dünnen zurückzuführen sein kann, kann der Spalt zwischen den Verbundpartnern mit einem Aufplatzen der Grenzfläche während des Abkühlens begründet werden. Da die Ränder des in Abbildung 21 erkennbaren Spalts vom Ionenätzen nicht „ausgefranst“ sind, kann man annehmen, daß der Grenzflächenbereich zwar gespalten ist, aber noch vollständig vorhanden ist. Wie im zuvor beschriebenen Versuch wurden erhebliche Zirkonium- (respektive Yttrium-)

Konzentrationen im Platin gemessen. So konnte trotz des Spalts auf 1,8 μm Länge die Fremdmetallkonzentration im Platin verfolgt werden. Ohne Abzug des Streubeitrags erhält man einen Abfall der Zirkoniumkonzentration von 70at% auf 30at%. Ebenfalls beachtenswert ist die an beiden Querschnitten beobachtete und in Abbildung 21 zu erkennende hohe Versetzungsdichte im Platin in Grenzflächennähe.

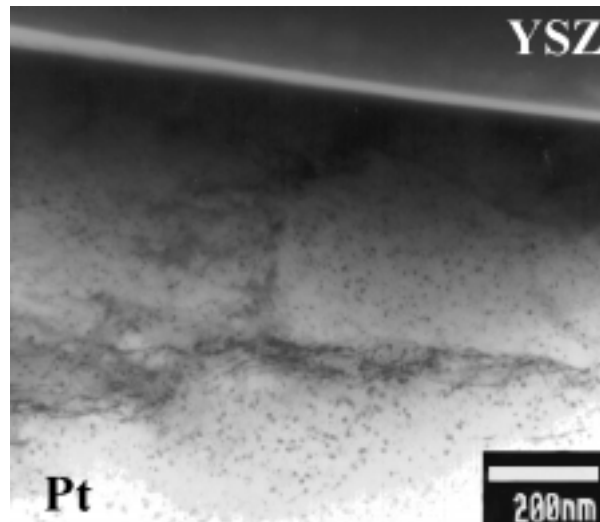


Abbildung 21 Spalt an der Grenze und Ansammlung von Versetzungslinien im Platin {3}

3.3.4 Verunreinigungen

Die im Querschnitt von Abbildung 17 (links) dargestellte Zwischenschicht setzte sich aus einzelnen, durch unterschiedliche Moiré-Muster gekennzeichneten, Körnern und dem dazwischen gefundenen amorphen Film zusammen. Die Analyse der amorphen Bereiche lieferte die Elemente Mg, Ca, Y, Al und Si, allerdings konnten keine quantitativen Angaben über die Zusammensetzung gemacht werden, weil der Film sich nicht über die gesamte Dicke des Querschnitts erstreckte. Durch den verbesserten, auf hohe Reinheit in der Gasatmosphäre ausgerichteten, Versuchsaufbau wurden solche Verunreinigungen weitgehend unterdrückt. Nur an einem Querschnitt der Probe 4 wurden die in Abbildung 22 gezeigten linsenförmigen „Taschen“ in der Grenzfläche beobachtet. Beachtenswert sind die am linken Rand der Ausscheidung sichtbaren Versetzungslinien sowie die runde Formgebung. Im Gegensatz zur ausgeprägten Facettierung, die man in einer Al_2O_3 -Matrix findet, spricht die runde Form für eine isotrope Grenzflächenspannung im YSZ.

Die Analyse bereitet insofern Probleme, als die charakteristische Linie des Siliziums an der Flanke der Zirkonium L_α -Linie liegt. Somit liefert eine Blindmessung im YSZ mit den vorliegenden Standards, deren Signal mit einer modifizierten Gaußverteilung angepaßt werden muß, 17at% Silizium. Integriert man diesen Fehler in der Signalentfaltung in die Betrachtung, kommt man auf die ungefähre Zusammensetzung von Y_2SiO_5 . Den Beugungsbildern der Ausscheidung gemäß handelt es sich um nanokristallines Material mit unterschiedlichen Strukturen des Yttriumsilikats Y_2SiO_5 . Das Yttrium segregiert aus dem YSZ-Elektrolyten an die Grenzfläche, wohingegen der Elektrolyt mit 200 ppm und das Platin mit 50 ppm Silizium als Verunreinigung (vgl. Anhang VI) schlechtere Siliziumquellen für die Segregation darstellen. Da solche Verunreinigungen in den auf hohe Reinheit ausgelegten Experimenten nur in dem Experiment 4 beobachtet wurden, und der zur Beobachtung

gelangte Querschnitt einen Randbereich der diffusionsverschweißten Grenzfläche repräsentiert, könnten auch Restverunreinigungen innerhalb des YSZ-Tiegels die Quelle des Siliziums sein: in Frage kommen nicht von der Oberfläche entfernte Verunreinigungen oder vom Bohren mit dem Ultraschallbohrer im Tiegel zurückgebliebene SiC-Körner. Beachtenswert ist jedoch, daß die Grenzflächen aus den Experimenten im YSZ-Tiegel nicht mehr die typischen Ofenverunreinigungen Ca, Mg und Al aufwiesen.

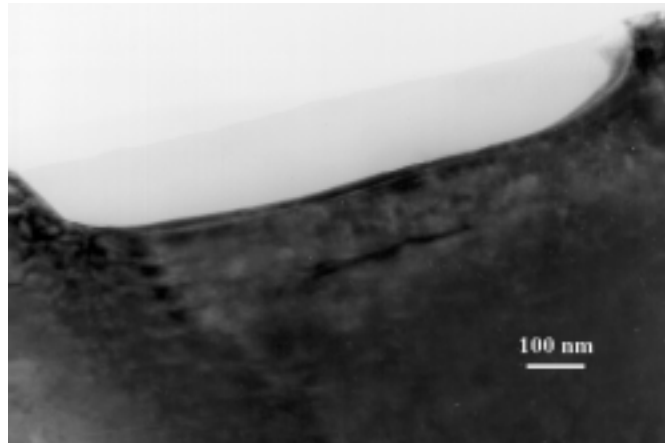


Abbildung 22 Silicatausscheidung an der YSZ-Grenzfläche (fehlende Platinschicht)

3.4 XRD und TEM am aufgedampften Platinfilm

In Hinblick auf die in Kapitel 5 vorzustellenden Experimente wurde auch der unter den dort angegebenen Bedingungen aufgedampfte Platinfilm mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

Die Röntgendiffraktometrie wurde an einem Philips X'Pert MPD PW 3050 mit Cu-K α -Strahlung nach der Methode von Bragg-Brentano durchgeführt. Die Probe wurde in eine Vertiefung eines Objektträgers gelegt und parallel zu der Oberfläche des Objektträgers ausgerichtet. Anschließend wurde die Probe in mehreren Versuchen soweit gekippt, bis in einem Θ - 2Θ Scan die maximale Intensität des Platin (111)-Reflexes die geringste Verschiebung von der berechneten Position 2Θ zeigte. Die Verkippung um eine Achse senkrecht zum Strahlengang konnte nicht quantitativ bestimmt werden, da sie manuell ohne Texturgoniometerkopf vorgenommen wurde.

Messungen an einer getemperten und einer ungetemperten ca. 2 μm dicken Platinschicht auf einem YSZ (100) -Substrat sollen auch anhand von Abbildung 23 näher betrachtet werden. Die Präparation der Schicht erfolgte im Gegensatz zu der in Kapitel 5.2.1 angegebenen Vorgehensweise bei einer Substrattemperatur von nur 600 K, mit der dort angegebenen höheren Aufdampftrate von 20 nm/min - 60 nm/min durch Aufspütern⁹. Das Tempern der Probe erfolgte bei 973 K 28 h lang, während die aufgedampfte Schicht in Kontakt mit einer polykristallinen Platinfolie war.

In den Messungen erscheint der YSZ (100)-Reflex aufgrund der Röntgenabsorption der etwa 2,5 μm dicken Platinschicht mit der geringen Intensität von rund 400 Meßimpulsen. Außer

⁹ Sputtern = Magnetron-Verdampfen

den YSZ (100)-Reflexen erster und zweiter Ordnung erscheinen nur die Platin (111)-Reflexe erster und zweiter Ordnung mit der äußerst hohen Intensität von bis zu $160 \cdot 10^3$ Meßimpulsen (Abbildung 23), gegenüber 400 Meßimpulsen am (111)-Reflex einer polykristallinen Platinprobe. Aus der Breite der Reflexe läßt sich mit Hilfe der Scherrer-Formel eine mittlere Korngröße von 50 nm auswerten. Die tatsächliche mittlere Korngröße wird jedoch größer sein, weil die Verbreiterung auch auf Spannungseffekte, wie aus der asymmetrischen Verbreiterung des Reflexes zu erkennen, und vor allem auf die leichte Verkipfung der einzelnen Körner in der Mosaikstruktur zurückzuführen ist. Die einer Einkristallintensität entsprechende Zählrate auf den Platinreflexen läßt sich mit der gleichartigen Ausrichtung der (111)-Ebenen in den Platinkörnern erklären. Die Körner unterscheiden sich dann durch Drehung um die [111]-Achse bzw. durch leichte Verkipfung aus der (111)-Ebene voneinander. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit bei der manuellen Verkipfung der Probe um wenige Grad kann von einer geringfügig zur (100)-YSZ Ebene gekippten (111)-Platinebene ausgegangen werden.

Nach dem Tempern der Probe sind die Platinreflexe schmaler geworden und haben an Intensität verloren. Das Auftreten eines dicht benachbarten zweiten Reflexes ist mit der im TEM tatsächlich beobachteten Zwillingsbildung erklärbar. Geht man davon aus, daß die Verringerung der Breite in erster Linie auf einem Abbau der Spannungen beruht, so erfolgt dieser Abbau durch Bildung neuer Korngrenzen. Die Bildung von Zwillingskorngrenzen ist in Anbetracht des Spektrums und der Kenntnisse aus den folgenden TEM-Beobachtungen wahrscheinlich. Geht man nicht nur von Zwillingskorngrenzen aus, kann die solchen Korngrenzen entsprechende, unterschiedliche Orientierung der Körner den Verlust der Reflex-Intensität erklären.

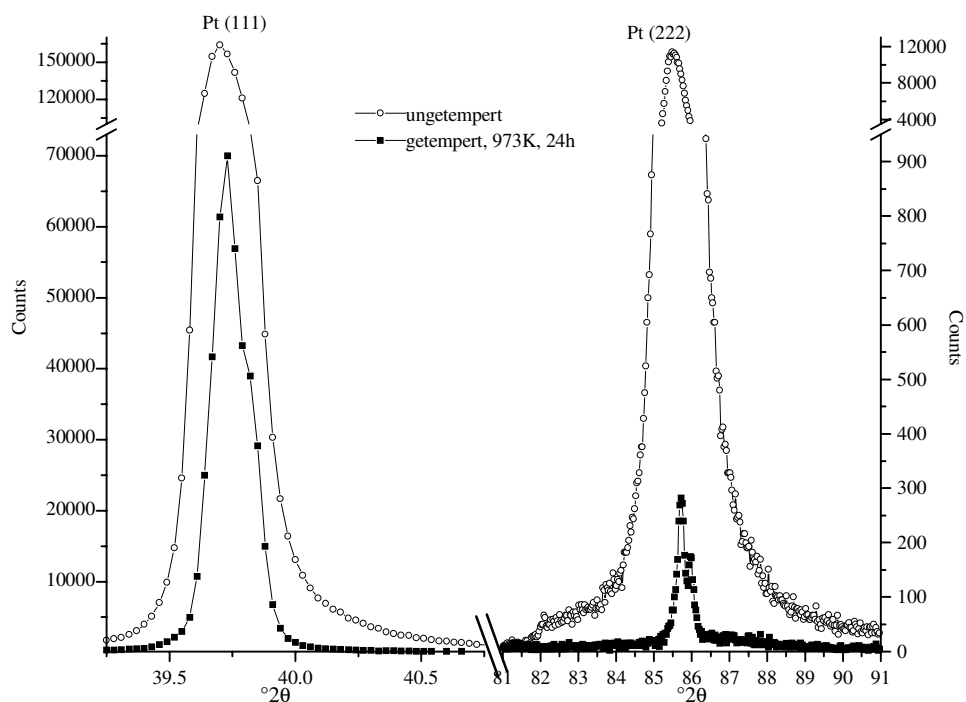


Abbildung 23 Platinreflexe vor und nach dem Tempern einer aufgedampften Platinschicht auf YSZ (100)

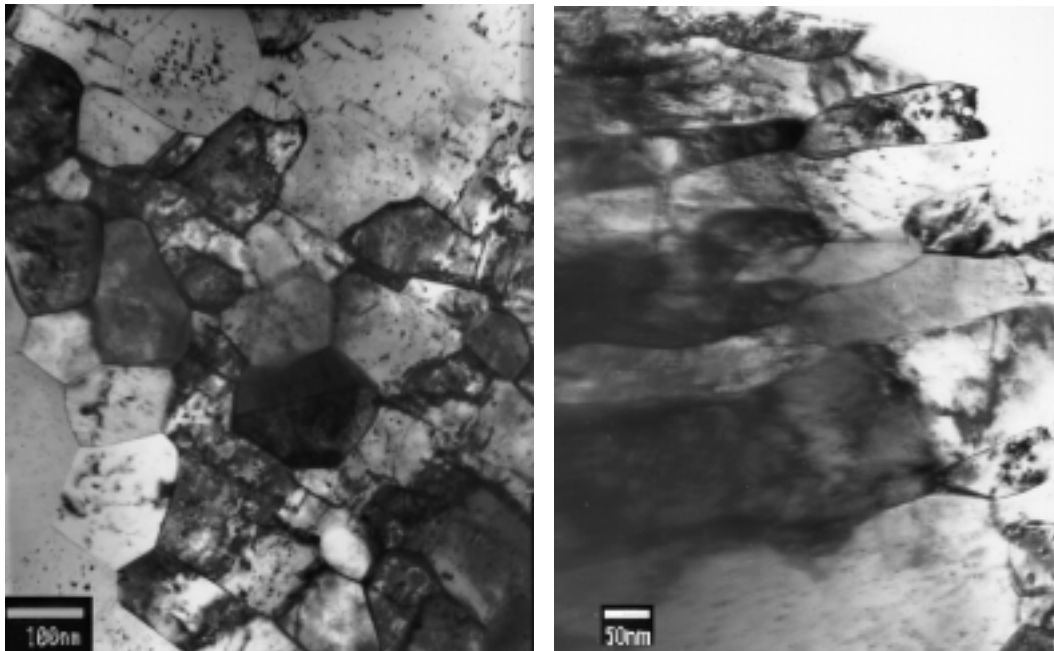


Abbildung 24 Körner eines ungetemperten und bei 600 K aufgesputterten Platinfilms
links: Aufsicht auf den Film, rechts: die Säulenstruktur in Seitenansicht

Ein anderer bei 600 K aufgesputterter und nicht getemperter Platinfilm hat sich vom Substrat gelöst. Er wurde mittels Ionenätzen soweit gedünnt, bis in Aufsicht auf die dünne Folie ein Loch entstanden war, dessen Ränder eine TEM-Untersuchung zuließen. Von dieser Probe ist das linke Photo der Abbildung 24 entstanden. Darin sind äquiaxiale Platinkörner mit einer Korngröße von 20 nm - 200 nm zu erkennen. Um einen Elektronenstrahl parallel zur Platin $\langle 110 \rangle$ -Richtung zu erhalten, mußte die Folie um $\sim 10^\circ$ gedreht werden. Angenommen, die Platinfolie lag vor der Drehung genau senkrecht zum Elektronenstrahl, so gilt dasselbe für die vormalige Grenzfläche zum (100)-orientierten YSZ. Eine Drehung um $\sim 10^\circ$ aus dieser Senkrechtstellung zum Elektronenstrahl bedeutet demnach eine Verkippung der Platin (110)-Ebenen um $\sim 10^\circ$ zu den (100)-Ebenen des YSZ.

In der Elektronenbeugung mehrerer Platinkörner sind alle in $\langle 110 \rangle$ -Richtung zum Elektronenstrahl orientiert, aber um die $\langle 110 \rangle$ -Achse zueinander gedreht. In der Elektronenbeugung und in Dunkelfeldabbildungen ließ sich die Existenz von Körnern in Zwillingsorientierung zeigen. Wurde das Elektronendünnen an einer anderen Folie so durchgeführt, daß der elektronentransparente Bereich dichter zur vormaligen Grenzfläche lag, unterschieden sich die Beobachtungen lediglich durch eine stärkere Rotation der einzelnen Platinkörner um die $\langle 110 \rangle$ -Richtung.

Es wurde auch versucht, den Querschnitt einer Grenzfläche zwischen aufgedampftem Platinfilm und dem YSZ-Substrat zu dünnen. Die Präparation führte spätestens mit dem Lösen der mechanisch zu einem Keil gedünnten Probe vom Glasstab zu einem Zerfallen des Platins in die einzelnen säulenförmigen Körner, die sich gleichzeitig von der Keramik-Unterlage trennten. An einem von dem YSZ-Substrat getrennten Platinfolienstück, welches nicht in die einzelnen Körner pulverisierte, konnte transmissionselektronenmikroskopisch die in Abbildung 24 (rechts) zu erkennende Säulenstruktur der Körner aufgezeigt werden.

Das Tempern der Substratoberfläche im Hochvakuum (28 h, 1350 K) mit dem folgenden Aufdampfschritt und einem nachfolgenden zweitägigen Tempern des Verbunds bei 973 K

sollte helfen, die Oberfläche von Adsorbatresten zu befreien und Spannungen im Metall / Keramik-Verbund abzubauen. Auch dieser Versuch, einen Film mit höherer Adhäsionskraft herzustellen, blieb erfolglos.

Die Makrostruktur der Platinfilme in einer Zusammenfassung:

Die Charakterisierung des aufgedampften Platinfilms wurde durch eine mikroskopische (TEM) und eine integrale Methode (XRD) abgesichert. Die in Aufsicht gesehenen Körner mit mittlerem Durchmesser von etwa 100 nm wachsen demnach in Säulenform auf dem YSZ-Substrat. Die Körner sind texturiert und unterscheiden sich durch die Drehung um die senkrecht auf der gemeinsamen Ebene stehenden Achse. Die Orientierungsbeziehung zum YSZ (100)-orientierten Substrat wurde einmal mit $[111]_{\text{Pt}} \parallel [100]_{\text{YSZ}}$ und einmal mit $[110]_{\text{Pt}} \parallel [100]_{\text{YSZ}}$ angegeben, wobei jeweils mit einer Verkipfung von bis zu ca. 10° gerechnet werden muß. Aus [Rob91] ist für Platininseln auf einer YSZ (100)-Oberfläche die Ausbildung des Orientierungsverhältnisses $[111]_{\text{Pt}} \parallel [100]_{\text{YSZ}}$ bekannt. Bereits in diesem frühen Stadium der Filmbildung besaßen die Platinkörner unterschiedliche, geringfügig in Azimutrichtung gegeneinander verdrehte Orientierungen zum Substrat.

Die Temperaturbehandlung des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Films wirkt der Texturierung entgegen. Es wird vermutet, daß Spannungen im Platinfilm abgebaut werden, und zwar durch Bildung von verzwilligten Körnern, höchstwahrscheinlich auch von Körnern, die nicht in Zwillingsorientierung zueinander stehen.

3.5 Diskussion

3.5.1 Zusammenfassung der Beobachtungen

Die lichtmikroskopischen, elektronenmikroskopischen und röntgenanalytischen Beobachtungen an den sechs beschriebenen diffusionsverschweißten Grenzflächen sollen vor der Diskussion kurz zusammengetragen werden. Die unzerstörten Grenzflächen wurden lichtmikroskopisch charakterisiert, während elektronenmikroskopische Untersuchungen an mechanisch abgelösten Platinoberflächen sowie Grenzflächenquerschnitten vorgenommen wurden. Das mechanische Ablösen erforderte nur bei den an Luft verschweißten Proben den Einsatz des Experimentators.

Dem Leser sollte vor Augen geführt werden, daß sich ein Kontakt und damit eine Verbundgrenzfläche nur über einige, etwa $100 \mu\text{m}^2$ große, Flächenbereiche erstreckt. Solche Kontaktflächen werden mit zunehmender Verschweißdauer größer. In diesen Kontaktflächen zurückbleibende Poren werden dagegen immer kleiner. Neben den Poren bestimmen Durchstoßlinien der Platinkorngrenzen auf die Heterophasengrenze das Bild der Kontaktflächen. An den Durchstoßlinien und den Rändern der Poren bildet die YSZ-Oberfläche Aufwölbungen. Es wird vermutet, daß sich an der Tripelphasengrenze aus den drei Grenzflächenenergien ein Potentialgradient ergibt, der für den diffusiven Transport des YSZ in den Hohlraum hinein sorgt. Die dann in den Korngrenzgräben entstandenen Aufwölbungen der YSZ-Oberfläche bleiben nach dem Wachstum der Platinkörner, also der Bewegung der Platinkorngrenzen, an ihren Entstehungsorten zurück. Damit kann die Bewegung der Platinkorngrenzen verfolgt werden. Nach dem Übergang zu reduzierenden Bedingungen erhält

man Kontaktflächen mit einer ausgeprägten Strukturierung aus Terrassen, einzelnen Erhebungen und Absenkungen. Die veränderte Grenzflächenmorphologie kann als Produkt der Grenzflächenbewegung infolge von Interdiffusion oder aber der Bildung einer ZrO_2 -Zwischenschicht angesehen werden.

Aus der Anschauung der Querschnitte am TEM lassen sich unter Zuhilfenahme der Elektronenbeugung und der Röntgenanalytik weitere Ergebnisse ableiten:

{0} Neben einer unerklärten und einmaligen Schichtenabfolge wurde an einem anderen Querschnitt desselben Vorversuchs eine höchstens 20 nm dicke Zwischenschicht, aber auch direkter Kontakt der Verbundpartner gefunden. Die Konsequenz aus der Beobachtung einer Zwischenschicht aus Calcium, Magnesium, Aluminium und Siliziumverunreinigungen war die Versuchsdurchführung im YSZ-Tiegel. Außerdem wurden jetzt an Luft equilibrierte (100)-orientierte YSZ-Oberflächen eingesetzt. **{1}** Unmittelbaren Kontakt zwischen Metall und Keramik hat man in einer an Luft diffusionsverschweißten Grenzfläche gefunden. **{2}** Nach der gleichlangen Verschweißzeit wie im Vorgängerversuch ist an der reduzierend behandelten Grenzfläche eine nahezu gleichmäßig, 650 nm breite, monokline ZrO_2 -Zwischenschicht entstanden. **{5}** Die Zwischenschicht bedeckte in einem anderen Experiment mit kürzerer Verschweißdauer und kürzerer Ausfahrdauer die Grenzfläche nicht durchgehend und war auch nur höchstens 20 nm breit. **{3,4}** In Experimenten mit noch kürzeren Verschweißzeiten wurde keine Zwischenschicht entdeckt. Als Artefakte wurden in den Querschnitten eine nanokristalline platin- und ZrO_2 -haltige zweiphasige Randschicht, ein Spalt zwischen den Verbundpartnern und Yttriumsilikat enthaltende „Verunreinigungstaschen“ entdeckt. **{4a}** An der nachträglich oxidierend behandelten Probe konnten ZrO_2 Oxidationsprodukte in einem etwa 200 nm - 300 nm von der Grenzfläche entfernten Ausscheidungsband im Platin nachgewiesen werden. Außerdem sind direkt an der Grenzfläche 2 μ m - 10 μ m große Poren entstanden.

Umfangreiche Informationen über die Anreicherung und das Lösen von Komponenten enthalten die EDX-Analysen. In allen Proben traten Interdiffusionsprofile von Zirkonium und Yttrium im Platin auf. Es wurden innerhalb einer Probe örtlich variierende und daher quantitativ nicht vergleichbare Grenzflächenkonzentrationen der gelösten Komponenten analysiert. Die Grenzflächenkonzentrationen lassen sich nicht einem einfachen Zeitverhalten erklären, weil nach längerer Verschweißzeit die Zirkonium- und Yttriumkonzentration im Platin durchaus geringer sein konnten. Der Platinbereich bis mindestens ein Mikrometer neben einer gebildeten ZrO_2 -Zwischenschicht war an den fremden Komponenten verarmt. Auf der Keramikseite der Zwischenschicht wurde eine erhöhte Yttriumkonzentration im YSZ beobachtet. An Grenzflächen ohne Zwischenschicht wurde die erhöhte Yttriumkonzentration bereits einige Nanometer neben der Grenzfläche detektiert.

3.5.2 Der Abkühlvorgang

Um den Abkühlvorgang lediglich als Einfrieren der, bei der Versuchstemperatur an der Grenzfläche erhaltenen, Reaktionsprodukte beschreiben zu können, muß der Stofftransport während des Abkühlvorgangs vernachlässigt werden. Das Abkühlen nimmt aber in etwa 1/10 der gesamten Reaktionsdauer in Anspruch, weil mit langsamen Abkühlraten die Zerstörung der Grenzfläche und der Keramik durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten

unterbunden werden sollte. Die Annahme geringer Beweglichkeit, aufgrund des exponentiellen Ansatzes für thermisch aktivierte Vorgänge, bleibt als alleiniges Argument für den Ausschluß von diffusiven Umordnungen im Grenzflächenbereich während des Abkühlens. Darunter fällt der Rücktransport von Zirkonium aus der bei geringeren Temperaturen übersättigten Platinlösung.

Um abzuschätzen, wie groß die Diffusionslängen während des Abkühlvorganges sind, wurden zunächst die in den Abbildungen 13 und 18 dargestellten Zirkoniumprofile im Platin mit der Diffusion in einen halbunendlichen Festkörper bei konstanter Oberflächenkonzentration und mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten angepaßt (vgl. Gleichung (16)). So erhält man für die Reaktionstemperatur einen Diffusionskoeffizienten von maximal $1 \cdot 10^{-12}$ cm²/s (Minimum: $1 \cdot 10^{-13}$ cm²/s). Eine Aktivierungsenergie von 280 kJ/mol wird aus der Selbstdiffusion im Platin übernommen (vgl. Tabelle 8). Eine so hohe Aktivierungsenergie ist vertretbar in Hinblick auf den größeren Metallatomradius des Zirkoniums (1,6 Å) im Vergleich mit dem des Platins (1,38 Å), und man erhält sie auch als Ergebnis aus der empirischen Formel $E_a(\text{gelöster Stoff}) = E_a(\text{Lösungsmittel}) + k \Delta T$. Der Vorfaktor wird dementsprechend zu $1,2 \cdot 10^{-4}$ cm²/s bestimmt.

Der Abkühlvorgang wird vereinfacht mit 10 K Stufen angenähert, die bei langsamster Abkühlrate 20 min lang bei konstanter Temperatur gedacht wurden. Wenn für jede Stufe ein mittleres Verschiebungsquadrat berechnet wird, soll nur die Abkühlzeit berücksichtigt werden, innerhalb der das mittlere Verschiebungsquadrat nicht kleiner als 1% des bei maximaler Temperatur berechneten ist. Innerhalb dieses Zeitraums von 18 h errechnet sich mit dem Diffusionskoeffizienten bei 1823 K ein Verschiebungsquadrat von 3,5 µm. Als Quelle für eine nur in der Abkühlzeit gebildete ZrO₂-Schicht kommt also eine Zone von höchstens 3,5 µm ins Platin hinein in Betracht. Um weiterhin die Schichtdicke einer während des Abkühlvorgangs gebildeten ZrO₂-Schicht abzuschätzen, soll aus einer 3 µm dicken Schicht der Platinmatrix mit einem mittleren Zirkoniummolenbruch von 0,4 der Zirkoniumgehalt komplett am Rand des Platins oxidiert worden sein. Unter diesen Voraussetzungen entsteht eine 2,3 µm dicke ZrO₂-Schicht.

Dieser Rechnung zufolge kann die in {2} entstandene 650 nm dicke Schicht ausschließlich während des Abkühlvorgangs entstanden sein. Unter diesem Aspekt lassen sich fehlende bzw. dünne ZrO₂-Schichten in den anderen bei reduzierender Atmosphäre verschweißten Schichten mit der kürzeren Abkühlzeit in den betreffenden Versuchen erklären. Die im Fall fehlender Oxidbildung gemessenen hohen Konzentrationen der metallischen Keramikkomponenten im Randbereich der Platinmatrix können als Vorstadium zur Oxidbildung mit den segregierten Komponenten verstanden werden. Es bleibt jedoch die Frage nach der, trotz langer Ausfahrdauer, fehlenden Oxidzwischen-schicht an der Grenzfläche der an Luft behandelten Probe.

Unabhängig davon, ob die Zwischenschicht tatsächlich während des Abkühlvorgangs entstanden ist, muß mit dem Abkühlen eine nichtdiffusive Phasentransformation in Verbindung gebracht werden. Denn zunächst entsteht eine tetragonale ZrO₂-Zwischenschicht, die je nach Yttriumgehalt nur oberhalb von 1500 K - 1000 K stabil ist. Es schließt sich demnach eine martensitische Phasentransformation vom tetragonalen zum monoklinen ZrO₂ an. Solche Phasentransformationen im Zirkoniumdioxid sind seit langem bekannt [Gar70] und

werden von einer Zwillingsbildung begleitet, wie sie in den Schichten tatsächlich beobachtet wurde. Denn der Symmetrieabbau bei einem solchen Phasenübergang wird erreicht, indem das verschwindende Symmetrieelement zum Zwillingsselement wird. Von dieser Phasenumwandlung ist außerdem bekannt, daß sie für die Bildung brüchiger Grenzflächen verantwortlich ist, so wie sie im Fall der reduzierend behandelten Proben jeweils beobachtet wurden.

3.5.3 Gleichgewichtsbetrachtung

Die betrachtete Grenzfläche soll unabhängig von dem Einfluß des Abkühlprozesses im Folgenden als thermodynamische Gleichgewichtsgrenzfläche bei der Versuchstemperatur 1823 K beschrieben werden, deren Eigenschaften durch das Abkühlen lediglich eingefroren wurden. Zur Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts muß man, aufgrund der langsam fortschreitenden Reaktionen an fest / fest-Grenzflächen, auf lokale Gleichgewichte beschränkt bleiben, denn in kleinen Volumenelementen sind makroskopische Variationen der thermodynamischen Zustandsgrößen nahezu konstant. Die entscheidenden Zustandsgrößen, deren Änderungen als treibende Kraft einer chemischen Reaktion an der Phasengrenze wirken, sind die chemischen Potentiale der Komponenten in den unterschiedlichen Phasen. Sie lassen sich in einem Phasendiagramm darstellen. Verbreitet ist die Präsentation der thermodynamischen Daten eines ternären Systems in einem Gibbschen Phasendreieck, welches mit der Darstellung mehrerer extensiver Variablen in Abhängigkeit voneinander als „Phasendiagramm der dritten Art“ bezeichnet wird. Ohne daß eine Verbindung zwischen den Phasenfeldern mittels Konoden hergestellt werden muß, können Beziehungen zwischen nebeneinanderliegenden Phasenfeldern aus einem Phasendiagramm der ersten Art abgelesen werden. In einem ternären System (z.B. Pt-Zr-O) kann das chemische Potentialverhältnis zweier Komponenten gegen das der verbleibenden Komponente aufgetragen werden (z.B. $a_{\text{Pt}} / a_{\text{Zr}}$ vs $a(\text{O}_2)$). In Anbetracht der Umverteilung des Yttriums im Grenzflächenbereich darf jedoch die vierte Komponente des eingesetzten Systems nicht vernachlässigt werden. In einem Phasendiagramm der ersten Art mit einer Auftragung von $(a_{\text{Pt}} / a_{\text{Zr}})$ gegen $(a_{\text{Y}_{0,5}} / a_{\text{ZrO}_2})$ kann man die koexistierenden Phasen, unter Zuhilfenahme der dritten Dimension auch bei unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten, ablesen (Abbildung 25).

Um die gewünschte Information in einem dreidimensionalen Phasendiagramm darzustellen, mußten allerdings die Lösungsbildung von Platin im Oxid sowie von Yttrium im Platin vernachlässigt werden. Die erstere Näherung heißt, das Zr-O-Pt System auf die jeweils binären Systeme, unter Vernachlässigung der Bildung einer ternären Verbindung, zurückzuführen. Die Stabilität von ZrO_2 und das hohe Oxidationspotential des Platins rechtfertigen diese Näherung. Die Auswirkungen können deutlich gemacht werden, wenn man gemäß Gleichung (7) an Luft den sehr kleinen Molenbruch $x_{\text{O}}(\text{Pt}, 1823 \text{ K}) = 1 \cdot 10^{-3}$ von im Platin gelöstem Sauerstoff berechnet. Da dieser Molenbruch größer ist als ein mit ZrO_2 im Gleichgewicht stehender Zirkoniumgehalt von 10^{-3} ppm^{10} , muß, der Berechnung zufolge, eine ZrO_2 -Bildung beobachtet werden. Das Vernachlässigen von Yttriumgehalten bis zu 8at% im Platin muß dagegen als Fehlerquelle der thermodynamischen Rechnung in Betracht gezogen werden. Um das Phasendiagramm für die Versuchstemperatur zu berechnen, müssen die

¹⁰ 10^{-3} ppm entspricht $x_{\text{Zr}}(\text{Pt}, 1823 \text{ K}) = 1 \cdot 10^{-9}$

Literaturdaten zur Freien Mischungsenthalpie der Platin-Zirkonium-Mischphasen auf die Versuchstemperatur extrapoliert werden. Die Extrapolation bedeutet eine weitere Unsicherheit. Ferner wurde die Grenzflächenenergie nicht berücksichtigt, weil sie in der typischen Größenordnung von 1 J/m^2 nur einen kleinen Beitrag zur freien Enthalpie liefert. Im Vergleich mit den Volumengrößen wird das chemische Potential der in der Grenzfläche befindlichen Komponenten um das Produkt aus molarer Grenzflächenenergie und Fläche erhöht. Das findet sich auch in größeren Komponentenaktivitäten wieder, die allerdings nicht um Größenordnungen anwachsen. Die Auftragung mit dem Quotienten $a_{\text{Pt}} / a_{\text{Zr}}$ bewirkt zusätzlich, daß der Grenzflächenenergie-Beitrag nahezu eliminiert wird.

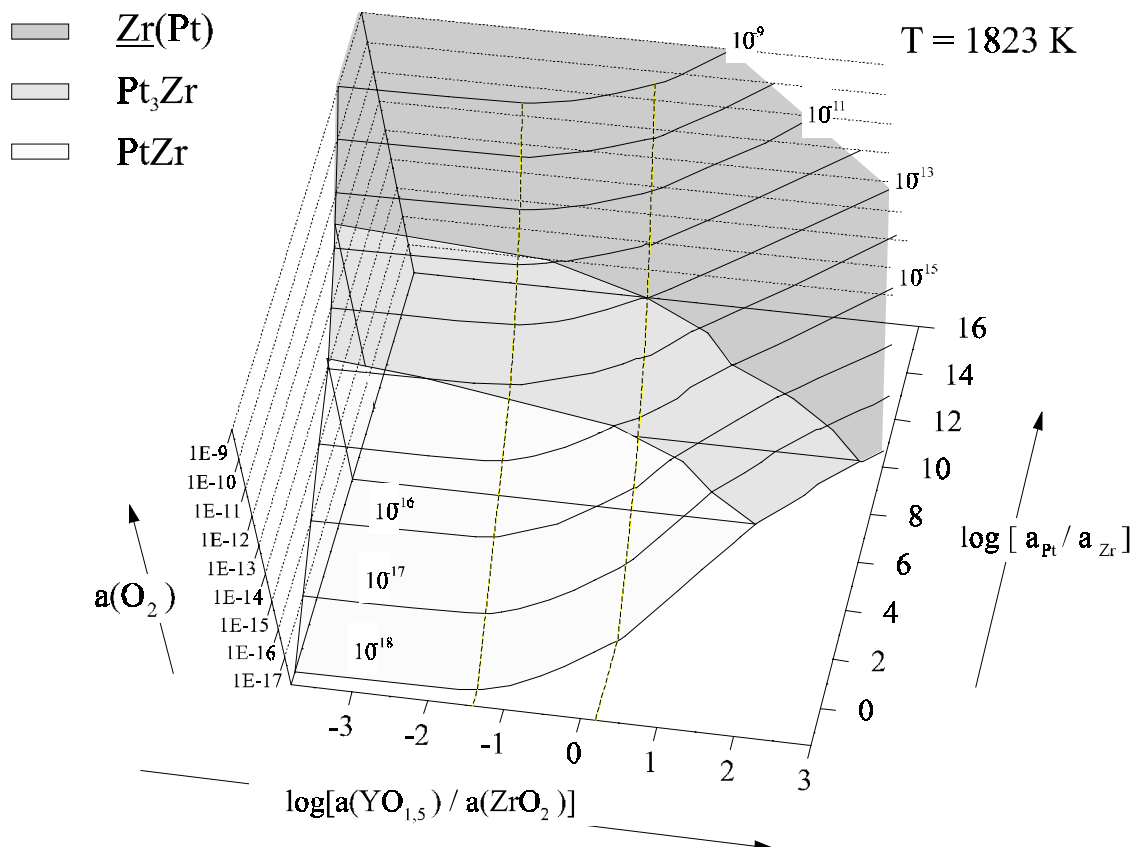


Abbildung 25 Phasendiagramm der ersten Art.

Das Existenzgebiet der Zr-Y Mischoxidphasen liegt oberhalb der dargestellten begrenzenden Fläche der Platin-Zirkonium-Mischphasenfelder. Dies sind, getrennt durch die gestrichelten Linien bei $\log [a(\text{YO}_{1.5}) / a(\text{ZrO}_2)] = -1,41$ bzw. $0,2$, von links nach rechts: tetragonales ZrO_2 , YSZ und Y_2O_3 .

Mit den genannten Unsicherheiten können anhand dieses Phasendiagramms unter Gleichgewichtsbedingungen zu erwartende Grenzflächenprodukte vorhergesagt werden. Dies gelingt im Fall der ZrO_2 -Bildung im Versuch 4a, wo bei niedriger Sauerstoffaktivität das YSZ im Gleichgewicht mit einer Platinphase relativ hoher Zirkoniumaktivität ist. Erhöht man jetzt die Sauerstoffaktivität, bewegt sich im Phasendiagramm also in Richtung der z-Achse, gelangt man wieder in das YSZ-Phasengebiet. Aufgrund unterschiedlicher Transportkoeffizienten der Metalle im Platin werden sich jedoch Ausscheidungen aus ZrO_2 und Y_2O_3 mit geringen

Mengen der jeweils anderen Kationensorte bilden (Abbildung 16). Prinzipiell wird die gleiche Situation geschaffen, wenn die niedrige Sauerstoffaktivität mittels elektrochemischer Polarisierung eingestellt wird und im Anschluß, nach dem Abstellen der von außen vorgegebenen Polarisierungsspannung, ein Kurzschluß zugelassen wird. Diese Vorgehensweise hat schon früher am Pt-YSZ System [Yok95] zur Bildung von monoklinem ZrO_2 geführt. Und auch am Ni-YSZ System [Wag92] wurden als Oxidationsprodukt einer im vorherigen Reduktionsprozeß entstandenen Nickel-Platin-Legierung ZrO_2 -Ausscheidungen neben kleinen Y_2O_3 -Ausscheidungen nachgewiesen.

Die Menge der ZrO_2 -Ausscheidungen in Abbildung 16 läßt auf eine hohe Zirkoniumkonzentration im Platin schließen, wie sie an anderen Grenzflächenbereichen tatsächlich gemessen wurde. Teilweise war die Zirkoniumkonzentration so hoch, daß sich das System bereits im Phasengebiet einer geordneten Legierungsphase befand (Phasendiagramm in Abbildung 4).

Es stellt sich die Frage nach dem Zirkoniumgehalt im Platin, mit welchem das stabilisierte ZrO_2 ($22,5 \pm 1 \text{ mol\% } YO_{1,5}$) im Gleichgewicht steht, wenn sich an der Grenzfläche die Atmosphärensauerstoffaktivität eingestellt hat?

Da das eingesetzte YSZ im betrachteten Sauerstoffaktivitätsbereich einem in erster Näherung konstanten Verhältnis der Oxidaktivitäten von $\log (a(YO_{1,5}) / a(ZrO_2)) = -1,16$ entspricht, kann bei gegebener Sauerstoffaktivität das Verhältnis der Metallaktivitäten $\log [a_{Pt} / a_{Zr}]$ in Abbildung 25 abgelesen werden. Dazu legt man bei $\log (a(YO_{1,5}) / a(ZrO_2)) = -1,16$ eine Linie über die begrenzende Fläche der Platinlegierungsphasenfelder. Der Schnittpunkt dieser Linie mit der, zur gegebenen Sauerstoffaktivität gehörigen, Höhenlinie enthält als dritte Koordinate das gesuchte und an der y-Achse ablesbare Aktivitätsverhältnis $\log [a_{Pt} / a_{Zr}]$. Mit $a(O_2) = 7 \cdot 10^{-10}$ erhält man $\log [a_{Pt} / a_{Zr}] \approx 12,4$, das ist ein gelöster Zirkoniumgehalt von ca. 0,1at%. Noch viel niedriger liegt der erwartete Zirkoniumgehalt, wenn die Sauerstoffaktivität von Luft an der Grenzfläche der Experimente 0 und 1 eingestellt ist.

Der experimentell nachgewiesene Zirkoniumgehalt im Platin ist jedoch so groß, daß die Komponente Zirkonium, den Überlegungen zum Zr-O-Pt System folgend, nur in oxidischer Form im Platin vorliegen kann. Hinweise auf die Bildung von Zirkonumdioxid im Platin wurden eindeutig in der im zweiten Reaktionsschritt oxidierten Probe gefunden {4a}. Im Vorversuch führte die Fourier-Transformation der Moiré-Muster in einer Zwischenschicht zu Gitterparametern, die auf monoklines ZrO_2 hindeuten. Außer diesen Beobachtungen in Hochauflösung wurden im Platin – auch mit Hilfe der Elektronenbeugung – keine Oxidausscheidungen gefunden.

Wenn solche Überlegungen im Zr-O-Pt System angestellt werden, wird von der schnellen Einstellung der Sauerstoffaktivität im Platin ausgegangen. Dafür spricht bei der Versuchstemperatur zum einen der Diffusionskoeffizient $D_O(Pt)$ von $4,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Gleichung (6)), der den im vorangegangenen Kapitel bestimmten Zirkoniumdiffusionskoeffizient $D_{Zr}(Pt)$ von ca. $5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ um etwa vier Größenordnungen übersteigt. Zum anderen wurde in Versuch 4a eine Innere Oxidation des im Platin gelösten Zirkoniums beobachtet. Wenn nun bei Versuchstemperatur und Atmosphärensauerstoffaktivität gemäß Gleichung (7) die Sauerstoffkonzentrationen im Platin berechnet worden sind, kann man mit einer mittleren Zirkoniumkonzentration von 40at% ($c_{Zr} = 0,044 \text{ mol/cm}^3$) rechnen und gelangt automatisch

dazu, daß die für Innere Oxidationen notwendige Bedingung $c_{\text{O}} D_{\text{O}}(\text{Pt}) > c_{\text{Zr}} D_{\text{Zr}}(\text{Pt})$ erfüllt wird:

$$\begin{array}{lll} a(\text{O}_2) = 7 \cdot 10^{-9} & 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3 \cdot D_{\text{O}}(\text{Pt}) & < c_{\text{Zr}} \cdot D_{\text{Zr}}(\text{Pt}) \\ & 9,02 \cdot 10^{-16} \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s}) & < 2,2 \cdot 10^{-14} \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s}) \\ a(\text{O}_2) = 0,21 & 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \cdot D_{\text{O}}(\text{Pt}) & > c_{\text{Zr}} \cdot D_{\text{Zr}}(\text{Pt}) \\ & 4,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s}) & > 2,2 \cdot 10^{-14} \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s}) \end{array}$$

Die Experimente unter den reduzierenden Bedingungen führen demnach im Gegensatz zu den Experimenten an Luft zur äußeren Oxidation unter Bildung von Zirkoniumdioxid. Warum aber steigt die Zirkoniumkonzentration im eigentlichen Reaktionsschritt auf die beobachteten hohen Werte an?

Auch in der Literatur wird von einer für die eingestellte Sauerstoffaktivität viel zu hohen Metallaktivität im Platin berichtet. Der Vergleich bezieht die Stabilität des jeweiligen Metalloxids und die Stabilität der jeweiligen Metall-Platinlösung mit ein. An Platinclustern auf einer YSZ-Oberfläche hat Schindler [Schi89] im UHV ($a(\text{O}_2) \approx 10^{-9}$) bei Erhöhen der Temperatur bis auf 1300 K die Bildung metallischen Zirkoniums mit XPS verfolgt. Als sinnvollste Interpretation wurde in [Schi89] die Lösung des Zirkoniums im Platin angenommen, obwohl die Sauerstoffaktivität um mindestens sieben Größenordnungen oberhalb des Aktivitätsbereichs lag, dem eine mit XPS detektierbare Zirkoniumlöslichkeit entspricht. Springhorn analysierte nach Permeabilitätsmessungen durch Platin ($a(\text{O}_2) = 6,2 \cdot 10^{-7}$, $T = 1573 \text{ K}$) eine höhere Löslichkeit der Metallkomponente im Platin als thermodynamisch berechnet wird. Der Einsatz des Oxids TiO_2 mit den entsprechenden erhöhten Löslichkeiten im eng verwandten Ti-Pt System ist hier genannt [Spr97].

3.5.4 Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche und Keimbildung

Warum man – auch unter Berücksichtigung der Stabilität der Zirkoniumlösung – einen erstaunlich hohen Zirkoniumgehalt im Platin findet, soll im Folgenden diskutiert werden. Zu den Ursachen kann eine Barriere in dem sauerstoffionenleitenden Oxid gehören, die die Einstellung der Atmosphärensauerstoffaktivität an der Grenzfläche verhindert. Ein anderer Gedankengang geht davon aus, daß das Platinvolumen bei den hohen Reaktionstemperaturen Sauerstoff aufnehmen muß, um ins Gleichgewicht mit der Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche zu gelangen. Eine kinetisch bestimmte Sauerstoffaktivität kann sich an der Grenzfläche dann niedrig einstellen, wenn der Abtransport des Sauerstoffs durch die Eindiffusion in das Platinvolumen schneller ist als der Antransport. Außerdem wird die Keimbildungshemmung in der Platinmatrix angesprochen, die für die Metastabilität der mit Zirkonium übersättigten Platinlösung steht.

Zuerst wird vom Ausbleiben der Sauerstoff-Gleichgewichtseinstellung zwischen der Gasatmosphäre und der Grenzfläche ausgegangen. Dazu wird der Blick auf die Keramik gelenkt, um zu hinterfragen, ob es eine Zone mit stark herabgesetztem chemischen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs gibt. Solange die Permeabilität für Sauerstoff hoch ist, werden Reaktionen an der Grenzfläche zu einer schnellen Relaxation der Sauerstoffaktivität

führen. So relaxiert der Sauerstoff in einer ebenen 100 μm dicken Schicht an Luft innerhalb von drei Stunden, dies sind jedoch im Kationengitter die Zeiten für den Ausgleichsvorgang in einer um drei bis vier Größenordnungen dünneren Schicht (Tabelle 2). Es können sich also Inhomogenitäten im Kationenuntergitter aufbauen.

Tabelle 2 Relaxationszeiten τ in einer 100 μm bzw. 1 μm breiten Schicht, $T = 1823 \text{ K}$

Relaxation von ↓	Schichtdicke	a(O ₂)	YSZ mit ... mol% YO _{1,5}		
			22,7mol%		30mol%
			D[cm ² /s]	τ	τ
½ O ₂	100 μm	0,21	$2,2 \cdot 10^{-9}$	6,4 h	6,3 h
½ O ₂	100 μm	$7 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	6 min	7 min
Yttrium	1 μm		$1,4 \cdot 10^{-14}$	4 d	
Zirkonium	1 μm		$5,7 \cdot 10^{-15}$	10 d	

Der Ladungsausgleich an der Keramikgrenzfläche erfolgt innerhalb des Sauerstoffuntergitters. Zur Berechnung der diffusiven Raumladungszone an der Grenzfläche soll die Debye-Hückel Theorie herangezogen werden, obwohl die Ladungsdichte in dem Elektrolyten so hoch ist, daß die Voraussetzung ($z_i e \phi \ll kT$)¹¹ zur Reihenentwicklung der Ladungsdichte nicht mehr erfüllt wird. Mit der errechneten Debye-Länge ($\epsilon = 12,5$; $T = 1823 \text{ K}$; $x_Y = 0,228$) kommt man auf eine etwa eine Atomlage dicke diffuse Raumladungszone. Auch wenn das Ergebnis nur qualitativ gedeutet werden kann, kommt eine diffuse Raumladungszone als Sauerstoffbarriere offensichtlich nicht in Frage.

Aufgrund des Elektronenangebots im Metall muß von einer nucleophilen Grenzfläche gesprochen werden, deren Ladungsausgleich durch eine erhöhte Leerstellenkonzentration in der Helmholtz-Schicht erfolgt. Weil der Leerstellenfluß $j(V_O^{\bullet\bullet})$ an die Grenzfläche über die Elektroneutralität mit dem Fluß einer negativen Ladung gekoppelt sein muß, kann man als negative Ladung zum Beispiel das Strukturelement $Y_{Zr'}$ in Betracht ziehen. Die von Winnubst et al. [Win83] und Schindler [Schi89] bei Versuchstemperaturen von etwa 1000 K in einer leerstellenreichen Oberflächenatomlage beobachtete Yttriumsegregation kann mit der Stabilität des Assoziats aus Yttrium mit einer Leerstelle [$Y_{Zr'} V_O^{\bullet\bullet}$] erklärt werden. In [Win83] wird bei Zusatz von 2,3mol% Bi₂O₃ eine yttriumverarmte Randzone der YSZ-Körner mit der Struktur von monoklinem ZrO₂ und einer erhöhten Bismuthkonzentration in den ZrO₂-Korngrenzen gefunden. Auch die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente zeigten eine Yttriumanreicherung an der Grenzfläche bzw. hinter der entstandenen monoklinen ZrO₂-Zwischenschicht ($\{2\}$ in Abb. 13 ,{4}). In diesen Fällen hat vor allem der verstärkte Abtransport von Zirkonium in das Platinvolumen zur Yttriumanreicherung geführt. Aufgrund der kleinen Transportkoeffizienten der Metallkomponenten wird dagegen bei den in situ Experimenten aus Kapitel 5 mit Versuchstemperaturen um 973 K keine Zwischenschichtbildung erwartet. Ein Segregationsvorgang kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Mit der Anreicherung von Yttrium ist auch eine Änderung der Aktivierungsenergien für die Sauerstoffionenleitfähigkeit verbunden. Nach [Bau84] ist diese Aktivierungsenergie bei einem

¹¹ z_i = Ladungszahl

Gehalt von 17,4mol% $\text{YO}_{1,5}$ am geringsten. Weil aber nicht nur die Sauerstoffionenleitfähigkeit abnimmt, sondern auch die elektronische Überföhrungszahl zunimmt, ist die Änderung der Sauerstoffpermeabilität nur gering (Tabelle 2).

Nach der Yttriumanreicherung kann die experimentell beobachtete Platindotierung auf dem Kationenuntergitter des Oxids als Ursache für den Aufbau einer Sauerstoffbarriere im YSZ diskutiert werden. Während die Yttriumanreicherung eine Erhöhung der elektronischen Überföhrungszahl zur Folge hat, wird bei einer Platindotierung von der Verringerung der Elektronenkonzentration ausgegangen. Die Platindotierung wurde in den beiden an Luft verschweißten Proben analysiert. Wie Abbildung 26 zeigt, gilt dies im Langzeitexperiment für einen 20 nm - 100 nm breiten Randbereich im YSZ. Über die Form, in der das Platin vorliegt, ist nichts bekannt, so daß den folgenden Überlegungen die Annahme einer vierwertigen ionischen Form voransteht. Das Dotierungskation mit einer besonders hohen Elektronenaffinität wirkt als „Trap“ für die Elektronen. Um die „Trap“-Energie auszuwerten, soll die Valenzbandoberkante im YSZ mit der Lage des Valenzbands im Platin aus den UPS-Messungen in [Schi89] verglichen werden. Als Bezugspunkt gilt im Elektronengleichgewicht das Fermipotential, zu dem relativ die Bindungsenergien angegeben werden. Die 2p-Elektronen des Sauerstoffs bilden das Valenzband im YSZ mit der Valenzbandoberkante bei 5 eV. Die 5d-Elektronen bilden das Valenzband im Platin mit Maxima der Zustandsdichte bei 4 eV und 1,3 eV. Werden nun in den einzelnen im YSZ gelösten Platinkationen leere 5d-Orbitale mit einer mittleren Bindungsenergie der Elektronen von 2,5 eV angenommen, so stellen diese Kationen Akzeptorzentren dar. Mit einer „Trap“-Energie von 2,5 eV und einem Plattingehalt von 1at% kann die Konzentration der freien Elektronen berechnet werden. Wenn bei $a(\text{O}_2) = 0,21$ eine durch die Platindotierung um fünf Größenordnungen verkleinerte Elektronenkonzentration berechnet wird, bedeutet das gleichzeitig einen Abfall des chemischen Diffusionskoeffizienten um drei Größenordnungen. Die experimentell abgesicherte Beobachtung einer platinhaltigen Zone im YSZ führt demnach zu einer elektronenverarmten Zone, die als Widerstand für den Sauerstofftransport angesehen werden kann.

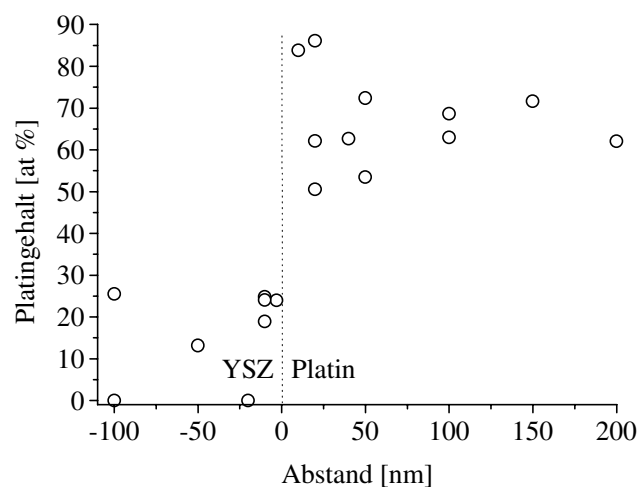


Abbildung 26 Plattingehalt im YSZ (Versuch 1)

Bevor in der weiteren Diskussion näher auf den An- und Abtransport des Sauerstoffs eingegangen wird, soll die treibende Kraft einer Grenzflächenreaktion umrissen werden. Wenn von einer Anfangsaktivität des Sauerstoffs im Platin von nahezu null ausgegangen wird, ist die treibende Kraft für den Sauerstoffdurchtritt in das Platinvolumen innerhalb einer kurzen Relaxationszeit enorm groß. Die Elektronen der abreagierenden Sauerstoffionen stehen dabei zur Reduktion der Kationen in der Keramik zur Verfügung. Das sich einstellende lokale Gleichgewicht wird aber durch den Abtransport von Sauerstoff und Zirkonium in das Platinvolumen hinein stets gestört. Im kinetischen Sinne handelt es sich um eine für die Elektronen blockierende, für die Sauerstoffpermeation jedoch durchlässige Grenzfläche.

Der Antransport des Sauerstoffs konnte in Tabelle 2 oder nach dem Absenken der Elektronenkonzentration, die durch eine Platindotierung für möglich gehalten wird, in Form des chemischen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im YSZ quantifiziert werden. Auch auf der Seite des Platins kann bei der hohen Temperatur von einer nicht vernachlässigbaren Sauerstoffpermeabilität gesprochen werden, weil sich aus der Arrhenius-Abhängigkeit (Gleichung (6)) ein Sauerstoffdiffusionskoeffizient im Volumen von $4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1823 K) berechnet. Wenn ferner an der Grenzfläche von lokalem Gleichgewicht ausgegangen wird, unterscheidet sich der Transportkoeffizient für Sauerstoff in den beiden benachbarten Phasen nur im Diffusionskoeffizienten. In einem Vergleich der Transportgrößen kommt man bei den an Luft behandelten Proben zu etwa gleichen Transportgrößen in beiden Phasen bzw., unter Berücksichtigung des Widerstands für den Sauerstofftransport durch die Platindotierung des Elektrolyten, zu einem schnelleren Sauerstoffabtransport im Platinvolumen. Bei schnellerem Abtransport kann die Sauerstoffaktivität der Grenzfläche nicht mehr auf die Atmosphärenaktivität relaxieren, sie stellt sich kinetisch auf einen niedrigen Wert ein.

Störend bei dieser kinetischen Einstellung wirkt sich der, mit der Grenzflächendiffusion beschriebene, Sauerstofffluß parallel zur Grenzfläche aus. In Poren, die nicht gegenüber der Umgebungsatmosphäre abgeschlossen sind, und in den Grenzflächenbereichen um solche Poren herum bleibt eine der umgebenden Sauerstoffatmosphäre vergleichbar hohe Sauerstoffaktivität eingestellt. Die entlang der Grenzfläche fließende Sauerstoffmenge wird allerdings durch das Einsickern in das Platin verbraucht. Dieser Vorgang beschreibt die Breite der Grenzflächenbereiche um die angesprochenen Poren herum. Damit ist eine mögliche Erklärung dafür gefunden, daß die Querschnittsanalysen immer wieder quantitativ nicht miteinander zu vergleichende Verläufe von Zirkoniumkonzentrationen im Platin ergaben.

Außerhalb der elektrolytischen Domäne, wenn die elektronische Überföhrungszahl bei niedriger Atmosphärensauerstoffaktivität für eine hohe Sauerstoffpermeabilität des Elektrolyten sorgt, kann die Sauerstoffaktivität der Grenzfläche nicht kinetisch bedingt absinken. Die Relaxation der Sauerstoffaktivität ist in diesem Fall so schnell, daß auch während des gesamten Abköhlvorgangs an der Grenzfläche eine ausreichend hohe Sauerstoffaktivität für Keimbildung und Wachstum von ZrO_2 vorherrscht.

Um den entscheidenden Unterschied der Ausbildung einer Oxidschicht unter reduzierenden Bedingungen im Vergleich zu den Experimenten an Luft zu erklären, muß man sich mit der Keimbildung beschäftigen. Denn nur wenn die Keimbildung gehemmt ist, kann man erklären, daß trotz ausreichend hoher Sauerstoffaktivität in der Platinmatrix keine Ausscheidung von ZrO_2 beobachtet wird. Der metastabile Zustand wird erst in den stabilen übergehen, wenn eine

Übersättigungsschwelle überschritten wird und Keimbildungszentren entstehen. Die Zirkoniumkonzentration geht in diesem Fall auf die erwarteten, nicht analysierbaren Werte zurück.

Als Beispiel läßt sich die im reduzierenden Schritt des Versuchs 4 entstandene Zirkoniumlösung anführen, die bei einer Fortführung des Experiments an Luft {4a} bei derselben Versuchstemperatur eine Übersättigung darstellen muß. Der Keimbildung von ZrO_2 folgt tatsächlich über einen Zeitraum von 60 h das Wachstum des Keims. Die Akkumulation der Keramikkomponenten schreitet soweit fort, bis schließlich zwischen den Inneren Ausscheidungen nur noch vereinzelt Zirkonium nachweisbar ist.

Für eine schnelle Keimbildung sorgt im Fall der reduzierend behandelten Proben die hohe Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche während bei den an Luft behandelten Proben eine Übersättigung erst mit dem Abkühlen erreicht wird. Die Keimbildung ist im Platin stärker gehemmt als an der Grenzfläche, und zur Akkumulation evtl. vorhandener, im TEM aber nicht aufgelöster, Keime kommt nur ein Teil der Abkühlzeit in Betracht. Ein Hinweis auf ZrO_2 -Keime können die im Vorversuch gefundenen Moiré-Muster sein.

4 Transport von Indium im Platin

Die zur in situ Spektroskopie erforderliche Anreicherung der eingesetzten Indiumsonden an einer Grenzfläche soll durch eine hoch eingestellte Sauerstoffaktivität, gekoppelt mit der hohen Sauerstoffaffinität von Indium, erreicht werden. Durch ein Scale-up der in die Probe verbrachten Indiummenge sollte parallel zu den eigentlichen in situ Experimenten die Beweglichkeit sowie der Einfluß der Sauerstoffaktivität auf die Anreicherung von Indium zur Auswertung gelangen. Dazu wurde am Querschnitt von Sandwichschichten aus zwei Platinfolien und einem Indiumfilm die EMPA-Analyse sowie die Anschauung aus den Lichtmikroskop- und SE-Bildern eingesetzt. An gleichartigen Sandwichproben, in denen man lediglich die 10 µm - 20 µm dicken Platinfolien durch aufgedampfte nanokristalline Platinfilme mit Dicken im Mikrometermaßstab ersetzt hat, wurde die Analyse mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie durchgeführt. Die Auswertung der Diffusionskoeffizienten erfolgte nach der Methode der Diffusion in zwei unendliche Halbräume aus einer endlich dicken Scheibe. Der Einfluß der Sauerstoffaktivität auf die Anreicherung von Indium an exponierten Orten in der Platinmatrix, wie z.B. der Phasengrenze oder den Korngrenzen, konnte aus der Anschauung der Querschnitte entnommen werden. Vergleichbar zu den in situ Experimenten wurde die Sauerstoffaktivität durch die Atmosphäre und eine polarisierte Grenzfläche zum YSZ, welches jeweils als Substrat verwandt wurde, vorgegeben. Die Diffusionsmessungen wurden ergänzt durch solche an einem Diffusionspaar aus Platin und einer Platin-Indium Legierung (Pt₃In).

4.1 Experimente

4.1.1 Experimente zur Indiumdiffusion in Platinfolie

Vorbereitung

Die zur Einstellung der Sauerstoffaktivität eingesetzte Phasengrenze zwischen Platin und dem YSZ-Elektrolyten wurde durch Diffusionsverschweißen hergestellt. Beim Verschweißen wurde so vorgegangen, wie man es von dem Vorversuch aus Kapitel 3.1 her kennt. Abweichungen von den Verschweißparametern des Vorversuchs sind in Tabelle 3 eingetragen. Um in einem Verschweißexperiment bis zu fünf Grenzflächen gleichzeitig herzustellen, mußte zwischen den Platinfolien beidseitig poliertes, einkristallines MgO als Abstandshalter verwendet werden. Nach dem Verschweißen konnte das MgO zwischen den Platinschichten in kochender Salzsäure abgelöst werden. Weil sowohl in EDX-Analysen der zurückbleibenden Platinoberflächen als auch in EMPA-Analysen am Querschnitt des von Springhorn durchgeführten Permeationsexperiments [Spr97] keine Magnesiumverunreinigungen nachgewiesen wurden, wird mit einem Magnesiumanteil von weniger als 0,1at% gerechnet. Die lichtmikroskopische Charakterisierung der Phasengrenzen in Aufsicht weicht prinzipiell nicht von den Beschreibungen in Kapitel 3.2 ab.

Tabelle 3 An Luft verschweißte Verbunde für die Indiumdiffusionsexperimente

	Verschweißtemperatur [K]	Verschweißdauer [h]	Druck [kg / 25 mm ²]	Einfahr-, Ausfahr- Dauer [K /min]
Vorversuch (Tabelle 1)	1773	72	5	1,5
Verschweiß- parameter a	1673	36	5	0,75
Verschweiß- parameter b	1500	72	10	3,5

Die Platinoberfläche wurde in einem weiteren Arbeitsschritt mit Diamantpaste bis zu einer Körnung von 1 μm poliert. Ein 150 nm bzw. 650 nm dicker Indiumfilm wurde im Hochvakuum von 10^{-6} mbar in einer Univex 450 der Firma Leybold auf die polierte Platinoberfläche aufgedampft. Das Indium wurde aus einem durch Widerstandsheizern zur Rotglut erhitzten Wolframtiegel verdampft. Mit einer von außerhalb des Rezipienten steuerbaren Drehvorrichtung wurde das Substrat anschließend über die Platinkathode einer Sputtervorrichtung gedreht und mit einem ca. 1,1 μm dicken Platinfilm bedeckt, um den Indiumfilm gegen oberflächliche Oxidation an Luft zu schützen. Die Schichtdicken konnten mit einem entsprechend kalibrierten Schwingquarz bis auf einen mittleren Fehler von ± 50 nm bestimmt werden. Das Substrat befand sich während der Aufdampfprozedur auf Raumtemperatur.

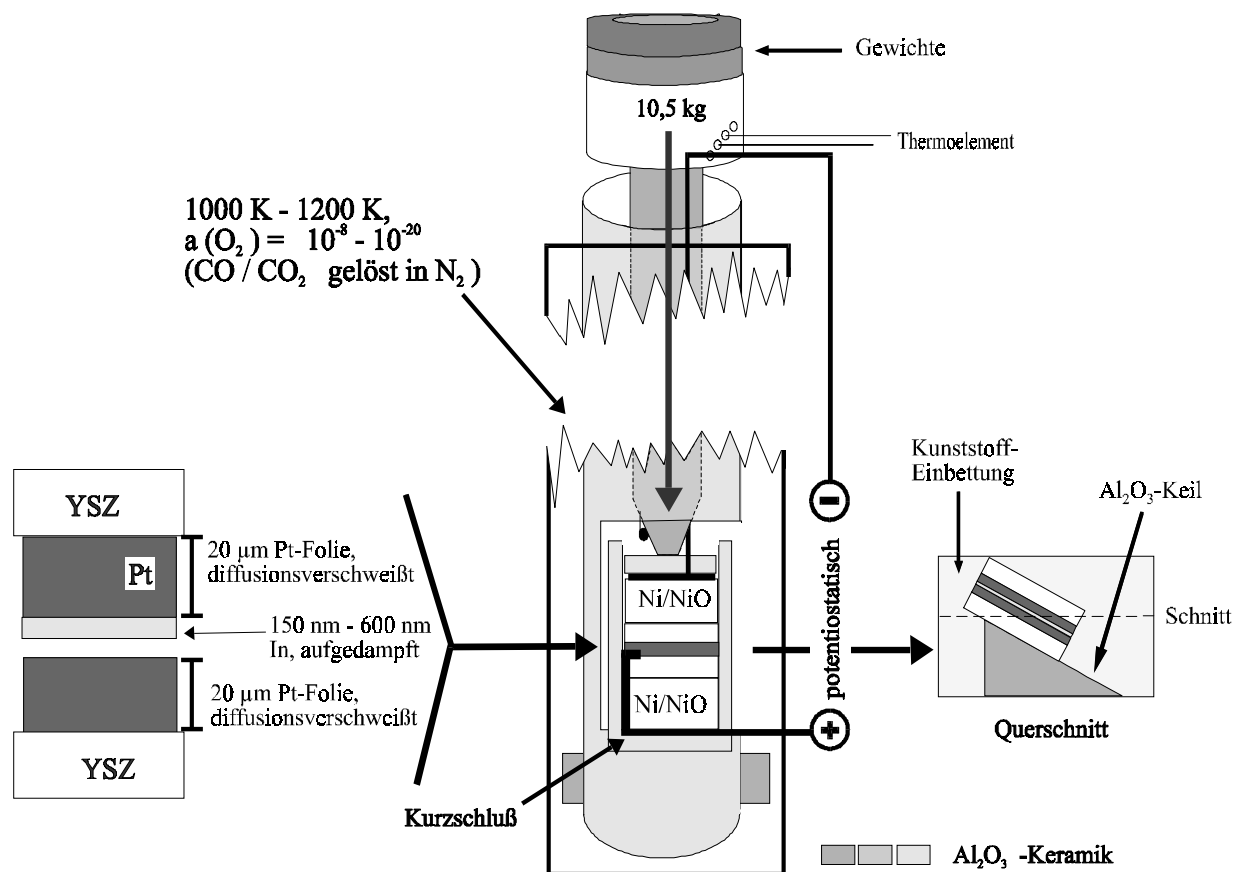


Abbildung 27 Skizzierter Versuchsablauf

Versuchsaufbau und Durchführung (Abbildung 27)

Die Bausteine der elektrochemischen Kette wurden in einem – wie in Abbildung 40 dargestellten – Al_2O_3 -Töpfchen gestapelt. Für das Töpfchen wurde in einen Al_2O_3 -Vollstab mit einem Ultraschallbohrer¹² ein viereckiges Loch gebohrt, das exakt die $5 \text{ mm} \cdot 5 \text{ mm}$ großen Proben aufnimmt. Die Bausteine der Kette wurden in der Reihenfolge

Ni/NiO-Plättchen, YSZ / Pt – aufgedampfter Indiumfilm – Pt / YSZ, Ni/NiO-Plättchen

in das Al_2O_3 -Töpfchen gelegt. Die Ni/NiO-Referenzelektroden wurden jeweils mit Platin kontaktiert, wobei eine Platinzuleitung mit der Platin-Indium Sandwichschicht kurzgeschlossen wurde. Das Al_2O_3 -Töpfchen wurde in ein einseitig durch einen Bolzen verschlossenes Al_2O_3 -Probenhalterrohr geschoben, und mit einem spitz zulaufenden Al_2O_3 -Vierkapillarrohr wurde auf die elektrochemische Kette gedrückt. Das Vierkapillarrohr diente gleichzeitig als Führung für die elektrischen Zuleitungen.

Die Proben wurden in einem Röhrenofen auf Temperaturen zwischen 1000 K und 1200 K gebracht und wurden dort einige Tage in einer gepufferten Sauerstoffatmosphäre aus CO_2/CO und N_2 belassen. Eine andere Sauerstoffaktivität wurde an einer der Grenzflächen eingestellt, indem diese gegenüber der Ni/NiO Referenzelektrode polarisiert wurde. Die konkreten Versuchsparameter der einzelnen Versuche können Tabelle 20 im Anhang II entnommen werden.

4.1.2 Experimente zur Indiumdiffusion in aufgedampften Platinfilmen

Eine Sandwich-Schichtenabfolge Platin-Indium-Platin wurde auch durch sukzessives Aufdampfen auf ein YSZ-Substrat hergestellt. Dazu befand sich das Substrat beim Aufdampfen des ersten Platinfilms auf einer erhöhten Temperatur von 700 K bzw. 900 K, während die zwei weiteren Schichten bei Raumtemperatur aufgedampft wurden. Die Makrostruktur solcher aufgedampfter Filme wurde bereits in Kapitel 3.4 beschrieben und in Abbildung 24 dargestellt, die Dicke der Filme kann man Tabelle 4 entnehmen.

Um die elektrochemische Kette zu vervollständigen, wurde an die YSZ-Seite der Probe eine Ni/NiO-Referenzelektrode mit einer Platinzuleitung gedrückt. Der elektrische Kontakt zur Metallschicht wurde in den Experimenten S2 - S4 durch Andrücken einer Platinfolie gewährleistet. Allerdings mußte der Kontakt für die Analyse mechanisch von der Probe getrennt werden, was nicht ganz zerstörungsfrei möglich war. Daher wurde in einer zweiten Meßserie (S5 / S6) der Kontakt über ein vierbeiniges Keramikstück mit einem festgesinterten Leitplatinüberzug hergestellt. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wurde die in einem Al_2O_3 -Töpfchen befindliche elektrochemische Kette über ein Vierkapillarrohr mit einem geringen Druck von ca. $1 \text{ kg} / (5 \text{ mm})^2$ zusammengehalten. Die Proben wurden potentiostatisch polarisiert, unter einer Gasatmosphäre mit reduzierter Sauerstoffaktivität gehalten und bei ca. 910 K oder 980 K einige Stunden getempert (Tabelle 4). Nach dem Versuch wurde die Kontaktierung der Metallschicht entfernt und durch Abtragen der Metallschicht in einem $200 \mu\text{m} \cdot 200 \mu\text{m}$ Bereich eine Analyse angefertigt. Dazu wurde die Metallschicht durch eine Blende mit $(^{32}\text{O}_2^+)$ -Ionen beschossen (12 kV Beschleunigungsspannung). Die aus der Schicht ausgetretenen Sekundärionen (SI) wurden

¹² KLN Diatron CN-150

massenspektrometrisch nachgewiesen, wobei alle 5 s die Masse einer Ionensorte jeweils 100 ms lang gemessen wurde. Mit Hilfe dieser dynamischen Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)¹³ konnten über die einige hundert Nanometer dicken Schichten Profile von SI-Ausbeuten auf einer Zeitskala erstellt werden (vgl. Graphen, Anhang III).

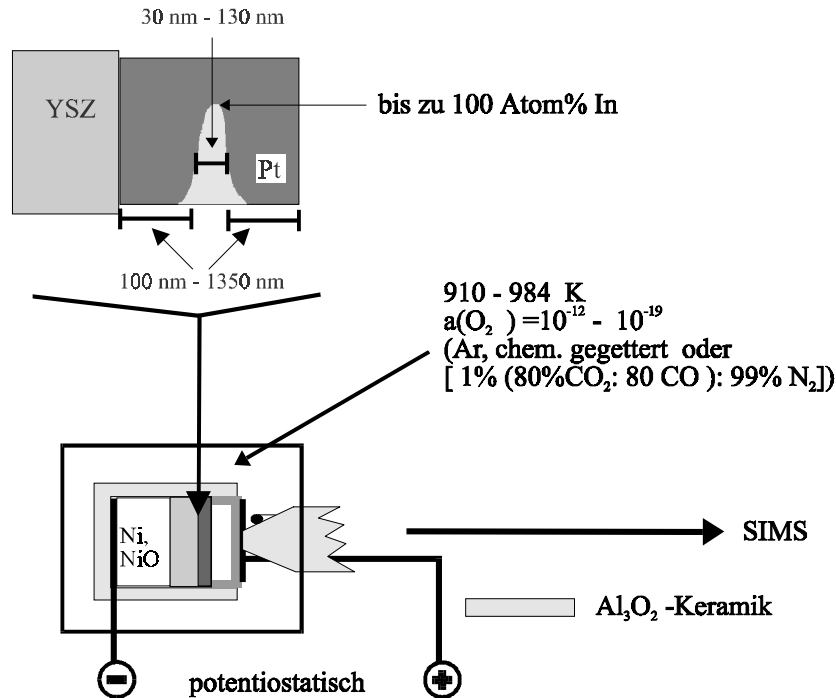


Abbildung 28 Skizzierter Versuchsablauf für die Filmschichten

Tabelle 4

Exp. Nr.	Dauer [h]	T [K]	$a(\text{O}_2)$	U_{pol} [mV]	Schicht (#): Pt/ In /Pt [nm]	Fehler [nm]
S1	17	984	10^{-3} , N_2	0 und 300	1900 mit 15-20% In	± 100
S_{blind}	-	-	-	-	1300/ 130 /2400	$\pm 300/ \pm 10 / \pm 300$
S2	24	978	$1,0 \cdot 10^{-15}$, (*)	0	1300/ 130 /2400	$\pm 300/ \pm 10 / \pm 300$
S3	24	982	$5,0 \cdot 10^{-16}$, (*)	487	1300/ 130 /2400	$\pm 300/ \pm 10 / \pm 300$
S4	11,25	973	$5,0 \cdot 10^{-16}$, (*)	870	1300/ 130 /2400	$\pm 300/ \pm 10 / \pm 300$
S5	6,2	918	$3,7 \cdot 10^{-12}$, (‡)	-400	100/ 30 /100	$\pm 5/ \pm 5 / \pm 5$
S6	6	916	$2,8 \cdot 10^{-11}$, (‡)	400	100/ 30 /100	$\pm 5/ \pm 5 / \pm 5$

(#) Weil die Schichten auf nebeneinanderliegende Substrate aufgedampft wurden, wird innerhalb der Probenserie (S_{blind} - S4 und S5 / S6) eines Aufdampfprozesses von gleichen Schichtdicken ausgegangen. Die Schichtdicken der Serie S5 / S6 wurden mittels RBS¹⁴ bestätigt.

(*) CO/CO_2 -Puffer, (‡) Ar, gegettert

¹³ Labor für Informationstechnologie, Universität Hannover (SIMS an einer Cameca MIQ 256), und Institut für Werkstoffwissenschaften I, Universität Erlangen-Nürnberg

¹⁴ RBS = Rutherford backscattering, in Zusammenarbeit mit der II. Physik, Universität Göttingen

4.1.3 Interdiffusionsexperimente

Um Interdiffusionsexperimente durchzuführen, sollte die gemäß dem Phasendiagramm in Abbildung 3 indiumärmste Legierung Pt_3In hergestellt werden. Dazu wurden Indiumspäne und Platinpulver mit 30at% Indium in der Einwaage miteinander vermischt und in eine Quarz-Ampulle unter einem Vakuum von 10 mbar eingeschweißt. Anschließend wurde 20 Tage bei 1100 K getempert, also weit oberhalb der Schmelztemperatur des Indiums ($T_{fus} = 440$ K). Das Produkt wurde in der Kugelmühle vermahlen, zu einer Tablette gepreßt und wieder in eine Quarzampulle unter 10 mbar Vakuum eingeschweißt. Die Tablette wurde drei Tage bei 1300 K gesintert und zu kleinen Würfeln mit 2 mm Kantenlänge gesägt.

Aus den gesägten indiumhaltigen Würfeln und ebenso großen Platinwürfeln wurden die Diffusionspaare für das eigentliche Experiment zusammengesetzt. Auf das Diffusionspaar wurde mit Federkraft ein Druck von $1 \text{ kg} / (5 \text{ mm})^2 - 2 \text{ kg} / (5 \text{ mm})^2$ ausgeübt. Wie in den vorherigen Experimenten wurde der Druck durch ein Vierkapillarrohr auf das Diffusionspaar in einem Al_2O_3 -Töpfchen übertragen. Um die Sauerstoffaktivität in diesen Versuchen durch ein Vakuum von 0,1 mbar vorzugeben, wurde der gesamte Al_2O_3 -Probenhalter in ein verschließbares Quarzrohr geschoben. Das den Probenhalter umgebende und evakuierte Quarzrohr wurde für einige Tage in einen Röhrenofen gebracht, wo die eigentliche Diffusionsreaktion bei 1100 K - 1300 K ablief. Nach dem Experiment wurde die Probe eingebettet und ein Querschnitt gesägt, um schließlich die Analyse an einer Elektronenstrahlmikrosonde¹⁵ durchzuführen.

4.2 Ergebnisse und Beobachtungen

4.2.1 Auswertung der Diffusionsdaten

Interdiffusionsexperimente

Das in den Interdiffusionsversuchen eingesetzte Probenpaar wurde konzeptioniert für die Auswertung der Diffusion in einem zweifach unendlichen Halbraum mit einer unendlich dicken Quelle. Man muß zusätzlich berücksichtigen, daß zwei unterschiedliche Phasen aneinandergedrückt werden und mit der Interdiffusion entsprechend die Bewegung der Phasengrenze verbunden ist. Das Diffusionsproblem wurde in Abbildung 29 skizziert und anlehnend an die Behandlung in der Monographie von Philibert [Phi91] gelöst.

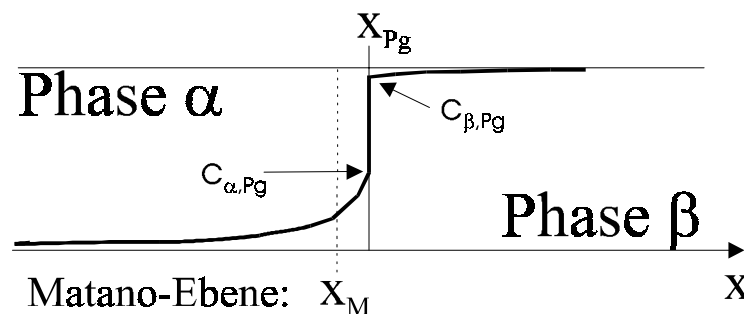


Abbildung 29 Skizze des Interdiffusionsproblems

¹⁵ Cameca Cambax

Unter der Voraussetzung konstanter Diffusionskoeffizienten in jeder Phase wurde für beide Phasen ein, einer Error-Funktion folgender, Konzentrationsverlauf angenommen. Die Phasengrenze als Ebene konstanter Konzentrationen bewegt sich mit \sqrt{t} :

$$(14) \quad x^{Pg} = 2 \cdot \gamma \sqrt{D_i \cdot t}, \quad \gamma = \text{Wachstumskonstante, } D_i = \text{Diffusionskoeffizient in der Phase } i$$

Als Randbedingung steht die Massebilanz an der sich bewegenden Phasengrenze zur Verfügung. Danach ist der Materiefluß durch die Grenzfläche in einem bestimmten Zeitraum gerade so groß wie die Differenz der Flüsse in den beiden Phasen:

$$(15) \quad (c_{\alpha, Pg} - c_{\beta, Pg}) \cdot \frac{dx}{dt} = \left(D_{\beta} \frac{\partial c_{\beta}}{\partial x} \right)_{x_{Pg} (+)} - \left(D_{\alpha} \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial x} \right)_{x_{Pg} (-)}$$

Mit einem extrem schmalen Phasengebiet β ist die Konzentration in der Phase β in guter Näherung konstant. Dagegen erhält man für die Konzentration in der Phase α folgenden Ausdruck:

$$(16) \quad c_{\alpha} = \frac{c_{\alpha, Pg}}{1 + \operatorname{erf}(\gamma)} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha} t}} \right)$$

Nach dem Festhalten der Konzentration hat man es in Gleichung (16) mit der Diffusion in einen halbunendlichen Raum mit bewegter Phasengrenze zu tun. Die Grundlage dafür ist die im Pt-In Phasendiagramm erkennbare geringe Phasenbreite der Pt₃In-Legierungsphase, die auch aus dem Konzentrationsprofil in Abbildung 30 als nahezu unveränderliche Indiumkonzentration abgelesen werden kann. Als besonders mühsam hat es sich aber erwiesen, eine Phasengrenze zwischen Pt₃In und der α -Phase zu finden, weil die Pt₃In-Körner sich mit zunehmender Reaktionsdauer zugunsten der Bildung von In₂O₃ entmischten (vgl. Kapitel 4.2.5). Das führte dazu, daß die Legierungskörner zum Teil bis in die Kernbereiche entmischt waren und nur noch aus der α -Phase bestanden. Wurde eine Phasengrenze zwischen der Legierung und dem Platindiffusionspartner gefunden, hatten die Pt₃In-Körner einen Durchmesser von höchstens 50 μm . Die Konzentrationsprofile wurden außerdem nur dort aufgenommen, wo eine planare Phasengrenze beobachtet wurde.

Die gemessenen Konzentrationsprofile wurden in Abbildung 30 eingetragen. Betrachtet man das Profil in der α -Phase, kann man anhand der unterschiedlichen Steigungen im Verlauf eines Profils zu der Vermutung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten gelangen. Tatsächlich führt das Anpassen der gemessenen Profile mit der Gleichung (16) nicht zum Erfolg.

Da es für den Fall eines allgemeinen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten keine analytische Lösung gibt, kann man sich zur Anpassung der Konzentrationsprofile mit der Kombination von Gleichung (16) und einer Exponentialfunktion behelfen [Lan95]. Man erhält die Funktion in Gleichung (17), mit der auch die Anpassungen an die Meßwerte erstellt wurden. In Abbildung 30 läßt sich die Genauigkeit der Anpassung erkennen (Varianz: $\chi^2 \approx 10^{-5}$). Hinter der Gleichung (17) steht aber keine Erweiterung des Gleichung (16) zugrundeliegenden Diffusionsmodells, vielmehr handelt es sich alleine um eine

mathematische Beschreibung der beobachteten Profile. Führt man nun mit den Konzentrationswerten aus Gleichung (17) eine Boltzmann-Matano-Analyse durch, kommt man zu der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

$$(17) \quad c_{\alpha} = \frac{c_{\alpha, P_0}}{1 + \operatorname{erf}(\gamma)} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x - x_0}{2\sqrt{D_{\alpha} t}} \cdot \exp(q \cdot (x - x_0)) \right] \right)$$

q = Verstärkungsfaktor, x_0 = Position der Verschweißebene

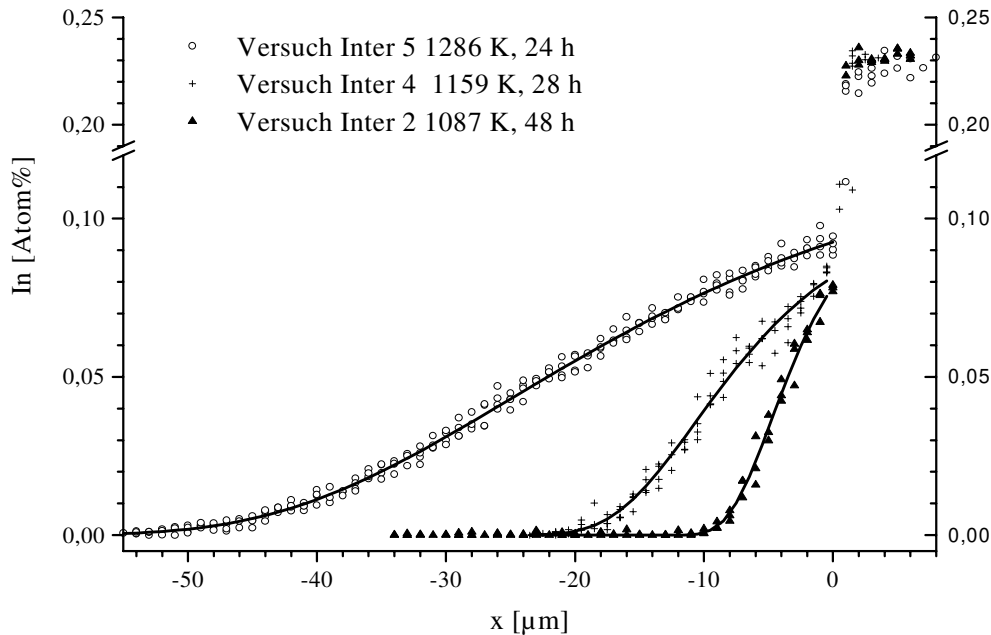


Abbildung 30 Mit Gleichung (17) angepaßte Interdiffusionsprofile

Um das Interdiffusionsprofil allein auf die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zurückzuführen, geht man näherungsweise von idealen Randbedingungen aus. Dazu gehört eine planare Phasengrenze genauso, wie das Festlegen des Zeitpunkts für das Verschweißen auf den Zeitnullpunkt. In die folgende Boltzmann-Matano-Analyse fließt als weitere Näherung die Vernachlässigung der Volumenänderung der Platinmatrix als Funktion des Indiumgehalts ein.

Die Boltzmann-Transformation, bei der als Variable $y = x/\sqrt{t}$ eingeführt wird, dient dazu, aus der partiellen Differentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes eine gewöhnliche Differentialgleichung zu erstellen. Nach der in [Schm81] beschriebenen Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung und der Rücktransformation erhält man für den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten mit den Randbedingungen $c(x=+\infty, t) = c_0$, $c(x=-\infty, t) = 0$:

$$(18) \quad \tilde{D}(c) = \frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{dx}{dc} \right) \cdot \int_c^{c_0} (x - x_M) dc,$$

wobei x_M die Koordinate der Matano-Ebene zu einem beliebigen Nullpunkt auf der x-Achse ist. „Matano-Ebene“ wird die Ebene genannt, für die aufgrund der Massenerhaltung gilt:

$$(19) \quad \int_0^{c_0} (x - x_M) dc = 0$$

Wird Gleichung (19) nach x_M aufgelöst und in Gleichung (18) eingesetzt, erhält man einen von der Lage der Matano-Ebene unabhängigen Ausdruck für den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten (Gleichung (20)). Für Gleichung (21) wurde der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient in einen von der Ortskoordinate x abhängigen transformiert, wobei dieser Ansatz ohne Fixierung der Matano-Ebene auf den Ursprung auskommt und in jedem beliebigen Koordinatensystem gilt. Solange die Annahmen einer nicht veränderlichen Konzentration in der Pt_3In -Phase (Phase β der Abbildung 29, $c(x > 0, t) = c_0$) und einer ortsfesten Matano-Ebene zutreffen, kann das Diffusionsprofil so gegen das äußere Referenzsystem verschoben werden, daß die Koordinate der Phasengrenze (x_{Pg}) auf dem Ursprung liegt und somit die Summanden in den eckigen Klammern der Gleichung (22) für positive x -Werte immer null werden.

$$(20) \quad \tilde{D}(c) = \frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{dx}{dc} \right) \cdot \left[\int_c^{c_0} x dc - \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot \int_0^{c_0} x dc \right]$$

$$(21) \quad \tilde{D}(x) = \frac{1}{2t \cdot c_0} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)^{-1} \cdot \left[c \cdot \int_x^{\infty} (c_0 - c) dx + (c_0 - c) \cdot \int_{-\infty}^x c dx \right]$$

$$(22) \quad \tilde{D}(x) = \frac{1}{2t \cdot c_0} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)^{-1} \cdot \left[c \cdot \int_x^{x_{Pg}=0} (c_0 - c) dx + (c_0 - c) \cdot \int_{-\infty}^x c dx \right]$$

Für die Boltzmann-Matano-Auswertung wird die aus der Anpassung erhaltene Funktion aus Gleichung (17) in Gleichung (22) eingesetzt und den beschriebenen Rechenoperationen unterworfen. Man erhält einen ortsabhängigen chemischen Diffusionskoeffizienten. Durch Rücktransformation der unabhängigen Variablen x in die unabhängige Variable c erhält man den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration, wie in Abbildung 31 dargestellt.

In Abbildung 31 sind die Diffusionskoeffizienten aus zwei unter nahezu identischen Versuchsbedingungen, abgesehen von der Reaktionszeit, durchgeführten Experimenten aufgenommen. In diesem Fall unterscheiden sich die erhaltenen Diffusionskoeffizienten etwa um den Faktor 1,5 bis 2 voneinander. Aus den ebenfalls vergleichbaren Experimenten Inter 3 und Inter 4 erhält man Diffusionskoeffizienten, die sich kaum voneinander unterscheiden. Die Auftragung $\tilde{D}(c)$ vs c ergibt für alle in Tabelle 5 eingetragene Versuche solche Verläufe, wie sie in Abbildung 31 dargestellt sind. Entscheidend bei der Konzentrationsabhängigkeit ist der immer wieder beobachtete Anstieg des chemischen Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Indiumgehalt. Die Konzentrationsabhängigkeit ist so ausgeprägt, daß die

Diffusionskoeffizienten von der indiumarmen Seite zur indiumreichen Seite der α -Phase auf das zwei- bis sechsfache ansteigen. Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist im Zusammenhang mit der Aufweitung des Platingitters mit zunehmendem Indiumgehalt zu sehen. Zu den indiumreicheren Legierungen hin ist eher mit der Fortsetzung dieses Trends zu rechnen, wie auch aus der Abnahme des Schmelzpunkts der jeweiligen festen Phasen in derselben Richtung geschlossen werden kann.

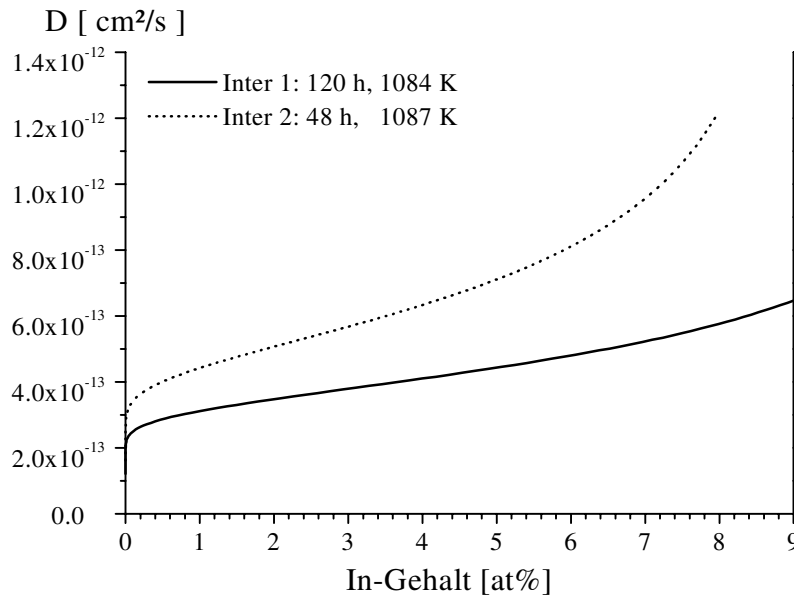


Abbildung 31 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_{\text{In}}(\text{Pt})$

Tabelle 5

Versuch	Dauer [h : min]	Temperatur [K]	$\tilde{D}_{\text{In}}(\text{Pt}), 0,1\text{at\% In}$ [10 ⁻¹³ cm²/s]	$\tilde{D}_{\text{In}}(\text{Pt}), 8\text{at\% In}$ [10 ⁻¹³ cm²/s]
Inter1	120 : 15	1084	2,5	5,8
Inter2	48 : 5	1087	3,4	12
Inter3	11 : 50	1152	27	77
Inter4	28	1159	27	91
Inter5	24	1286	72	470

Atmosphäre: Vakuum von 0,1 mbar - 1 mbar

Diffusion im Schichtenaufbau

Wird das Indium als 30 nm - 700 nm dicke Schicht zwischen zwei Platinschichten gebracht, ändert sich auch die Methode, mit der aus den gemessenen Konzentrationsprofilen die Diffusionskoeffizienten ausgewertet werden. Angewandt wird das Modell der Diffusion in zwei unendliche Halbräume aus einer endlich dicken Schicht, die die Quelle für einen Diffusanten bildet [Cra75]. Mit der halben Dicke dieser Schicht (h) und der Anfangskonzentration des in dieser Schicht vorgegebenen Diffusanten (c_0) kann man die Modellfunktion zum Anpassen der Meßwerte folgendermaßen formulieren:

$$(23) \quad \underline{t=0}: c = c_0; -h < x < h \quad \text{und} \quad c = 0; x < -h, h < x$$

$$c = \frac{c_0}{2} \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

Mit Hilfe der Funktion (23) lassen sich die Meßwerte soweit anpassen, bis eine Varianz (χ^2) von 0,05 - 0,001 erreicht ist. Drei Anpassungen mit den in Tabelle 6 aufgelisteten Parameterwerten sind in Abbildung 32 dargestellt. Die Parameterwerte der Anpaßfunktion zu allen Experimenten mit der Kennziffer „Z“ sind in Tabelle 20 im Anhang II eingetragen. Dieser Auswertung liegt jedoch eine Idealisierung des Diffusionsproblems zugrunde. Im Folgenden soll hervorgehoben werden, welche realen Eigenschaften des Systems vernachlässigt wurden.

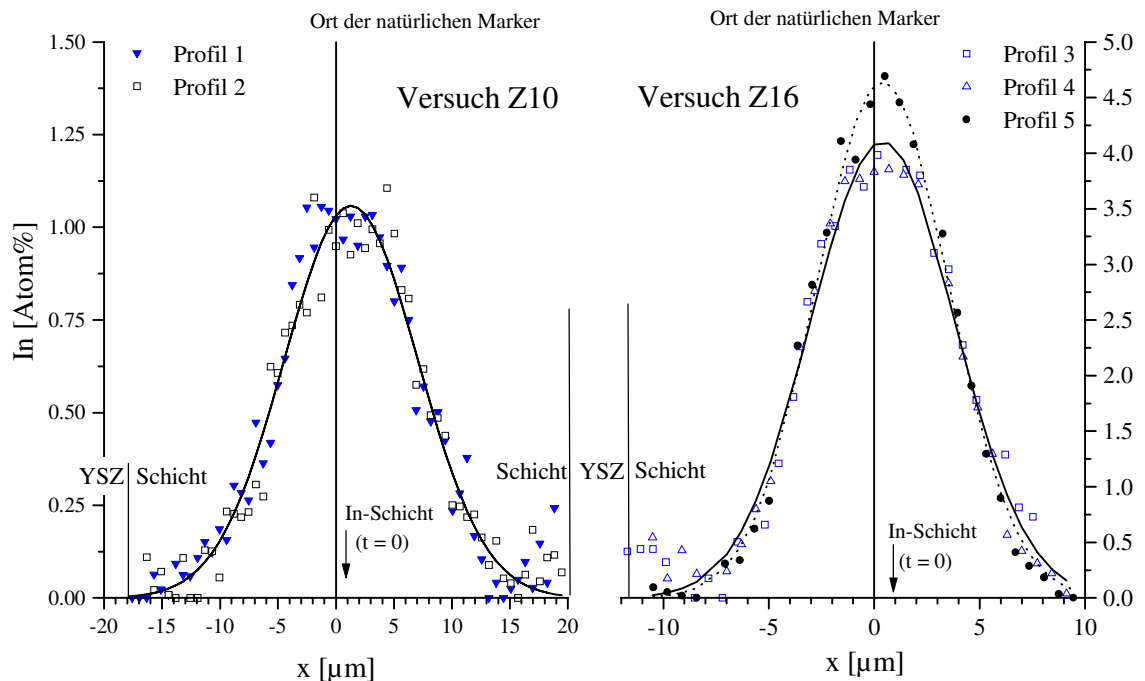


Abbildung 32 Mit der Modellfunktion (23) angepaßte Profile

Tabelle 6 Parameter der in Abbildung 32 dargestellten Anpaßfunktionen

Versuch	Temperatur [K]	Dauer [d]	D [10^{-12} cm ² /s]	ΔD [10^{-12} cm ² /s]	$2 \cdot h$ [nm]	$2 \cdot \Delta h$ [nm]	χ^2
Z10, Profil 1,2	1073	5	0,408	0,014	162	2	0,0075
Z16, Profil 3,4	1155	0,5	1,360	0,053	352	6	0,0495
Z16, Profil 5	1155	0,5	1,137	0,037	366	5,5	0,0210

Bereits aus der Anschauung der Konzentrationsprofile in Abbildung 32 wird deutlich, daß es sich keineswegs um einen zweifach unendlichen Halbraum handelt. An den Grenzen des Systems beobachtet man mit dem Konzentrationsanstieg die Reflexion des Diffusionsverlaufs in umgekehrter Richtung. Ebenso wenig kann von einer Spiegelsymmetrie mit der

Spiegelebene am Ort der aufgedampften Indiumschicht die Rede sein. Neben der experimentell durch Polarisation nur der einen Grenzfläche zum YSZ-Substrat eingebrachten Asymmetrie, ist bereits der Schichtenaufbau an sich nicht symmetrisch: Die Indiumschicht wurde auf die Platinfolie der einen Sandwichhälfte aufgedampft (vgl. Abbildung 27) und ist somit von der anderen Sandwichhälfte durch den aufgedampften ca. 1 μm dicken Platinfilm und die zu verschweißende Kontaktfläche zwischen den Sandwichhälften getrennt. Der Ort der Verschweißfläche ist auch nach der Diffusionsreaktion an einer Kette aneinandergereihter Poren erkennbar, die als natürliche Marker der Verschweißfläche dienen.

Ein weiteres Problem dieser Auswertung ist die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Da von einem Kontakt der reinen Metalle ausgegangen wird, nimmt der chemische Diffusionskoeffizient die zur gesamten Konzentrationsbreite gehörenden Werte an. In der zeitlichen Abfolge des Diffusionsvorgangs entsteht jedoch innerhalb eines Bruchteils der gesamten Versuchsdauer die Pt_3In -Legierung ($t_{25\text{at}\%}$), und in einem weiteren relativ kurzen Zeitraum bildet sich aus der Legierung die indiumreiche α -Phase ($t_{10\text{at}\%}$). Den zeitlichen Verlauf der Konzentration am Ursprung ($x = 0$) kann man durch Einsetzen der beim Anpassen gewonnenen Parameter in Gleichung (23) berechnen, und die Zeiten $t_{25\text{at}\%}$ bzw. $t_{10\text{at}\%}$ bestimmen:

Tabelle 7 Zahlenwerte zur zeitlichen Konzentrationsabnahme bei $x = 0$

Versuch	$a(\text{O}_2)$	T[K]	$D^*[\text{nm}^2/\text{s}]$	$2h^* [\text{nm}]$	$t_{25\text{at}\%} / t_{\text{ges}}$	$t_{10\text{at}\%} / t_{\text{ges}}$
Z13	$\approx 10^{-20}$	1003	0,029	196	1%	6%
Z7	$\approx 10^{-15}$	1073	0,635	150	0,2%	0,8%
Z16	$\approx 10^{-20}$	1155	1,36	352	2,5%	16%

* h, D aus Tabelle 20 im Anhang II

Der chemische Diffusionskoeffizient ist bei dieser Berechnung über den gesamten Indiumkonzentrationsbereich konstant. Zusammen mit dem Wissen um die Zunahme des chemischen Diffusionskoeffizienten mit höheren Indiumgehalten müssen die erhaltenen Zeiten demnach als obere Grenzwerte angesehen werden. Selbst unter Berücksichtigung dieser konservativ abgeschätzten Zeiten spielen im Vergleich zum Gesamtprozeß die chemischen Diffusionskoeffizienten bei Gehalten $> 25\text{at}\%$ Indium keine Rolle, so daß nur noch die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in dem Konzentrationsbereich der α -Phase berücksichtigt werden muß. Nach dem schnellen Versiegen der Pt_3In -Quelle werden die Konzentrationen im indiumreichen Bereich der α -Phase abgebaut. Somit erfolgt die unweigerlich vorgenommene Mittelung des ausgewerteten Diffusionskoeffizienten nur über die $\tilde{D}(c)$ in einem niedrigen Konzentrationsbereich bis etwa $5\text{at}\%$ Indium. Über welchen Konzentrationsbereich gemittelt wird und welcher chemische Diffusionskoeffizient aus der konzentrationsabhängigen Boltzmann-Matano-Auswertung zum Vergleich in einem Arrhenius-Plot herangezogen werden muß, ist nicht genau bestimmbar. Für die in Abbildung 33 dargestellte Arrhenius-Auswertung wurde der chemische Diffusionskoeffizient für einen Indiumgehalt von $1,5\text{at}\%$ herangezogen. Die starke Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten macht sich auch bei den gemittelten Werten bemerkbar. So erhält man bei Versuchen, die sich nur in ihrer Dauer unterscheiden, den niedrigeren Diffusionskoeffizienten aus dem Versuch längerer Versuchsdauer (vergleiche in Tabelle 20

im Anhang II die Versuche Z2 mit Z3 und Z9 bzw. Z10 mit Z7). Wenn unterschiedlich dicke Indiumquellen vorgegeben werden, liefern die Proben mit der niedrigeren Indiummenge den kleineren Diffusionskoeffizienten. So sind die Versuche Z2 - Z4 zwar mit in die Arrhenius-Auftragung aufgenommen, sie werden jedoch nicht zur Auswertung herangezogen.

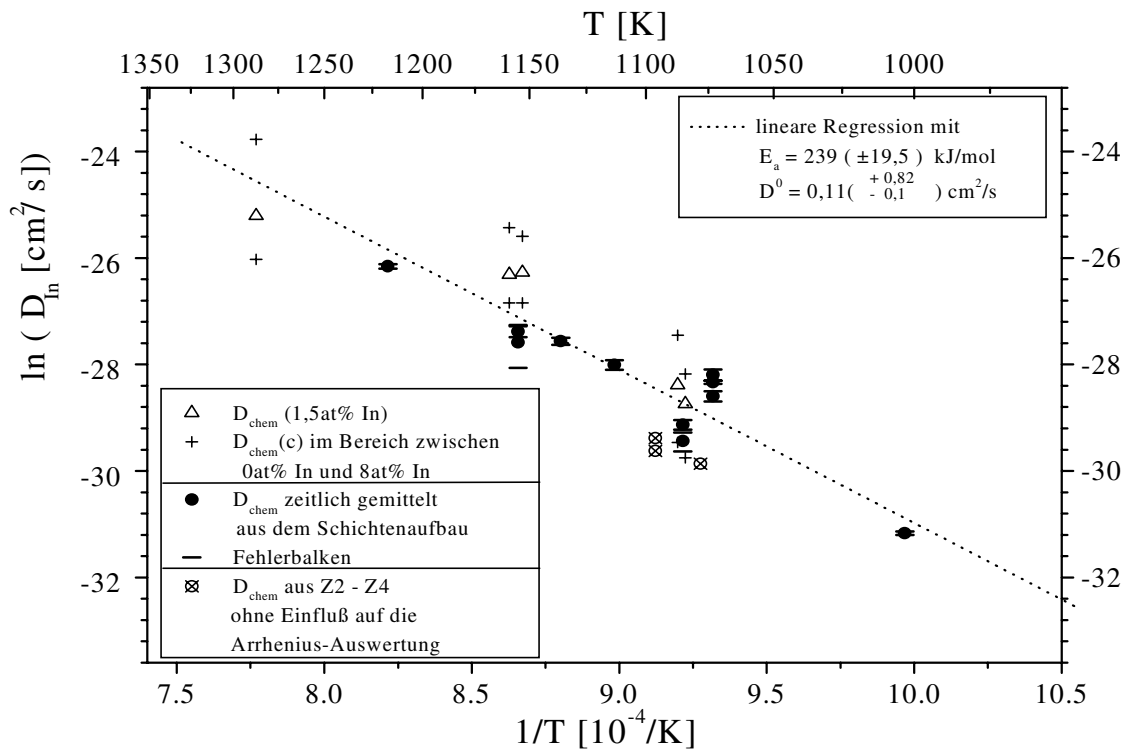


Abbildung 33 Arrhenius-Auftragung der Diffusionsdaten

Die für die Diffusionsreaktion zur Verfügung stehende Indiummenge wird aber nicht nur von der Dicke der aufgedampften Indiumschicht bestimmt, sondern auch von dem Verlust durch Indiumoxidbildung und Abdampfen des Indiums in der Form des Suboxids In_2O (vgl. Kapitel 2.2). So ergibt sich aus der Anpassung die Dicke der Indiumschicht, die für die beobachteten Daten vorgelegt werden müßte, wenn es keine weitere Senke für Indium im System gäbe. Diese „imaginäre Indiumschicht“ ist – abhängig von der Sauerstoffaktivität – nur 1/5 bis 1/2 mal so groß wie die Dicke der tatsächlich vorgegebenen Indiumschicht (vgl. Tabelle 20, Anhang II). Nur wenn man von der fehlenden Indiummenge annimmt, daß sie gleich zu Beginn der Reaktion in Form der leicht verdampfenden Suboxide bzw. durch Indiumsesquioxidbildung der Diffusionsreaktion entnommen wurde, sind die Anfangsbedingungen bekannt. Die in Gleichung (23) eingesetzte Höhe (h) entspricht dann der halben Dicke der „imaginären Indiumschicht“ aus reinem Indium ($c_0 = 100\text{at}\%$). Gleichzeitig wird mit der vorausgesetzten Indiumentnahme zu Beginn der Diffusionsreaktion die Randbedingung der „Diffusion mit Reaktion“ ausgeschlossen. Wie das folgende Kapitel zeigen wird, werden aber sowohl die In_2O_3 -Bildung gleich zu Beginn der Reaktion als auch die Indiumentnahme an Senken innerhalb der Platinmatrix beobachtet. Zu den Senken gehören die Korngrenzen mit einer im Vergleich zum Platinvolumen wesentlich höheren Sauerstoffaktivität.

4.2.2 Indiumanreicherung an Grenzflächen

In diesem Kapitel wird näher auf die Ursachen der geringen in den Konzentrationsprofilen wiedergefundenen Indiummenge eingegangen. Wie im letzten Kapitel erwähnt, gibt es einen Zusammenhang zwischen der Indiummenge, die sich aus der Integration der Konzentrationsprofile ergibt und der Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre. Aus dem Vergleich der in Tabelle 20 (Anhang II) eingetragenen „imaginären Indiumschichtdicken“ geht tatsächlich das Experiment Z16, in dem die Sauerstoffaktivität in der Gasatmosphäre besonders niedrig eingestellt war, als das Experiment mit der größten Schichtdicke hervor. Über diesen qualitativen Vergleich hinaus können keine weiteren Rückschlüsse angestellt werden, weil die Dicke der aufgedampften Indiumschicht mit einem Fehler von ± 50 nm nicht ausreichend genau angegeben werden kann. Die unterschiedlichen in den Konzentrationsprofilen einer Probe wiedergefundenen Indiummengen sind eine Folge der unterschiedlichen zur Verfügung stehenden Sauerstoffmengen oder der variierenden Dicke der Indiumschicht einer einzelnen Probe. Denn beim Aufdampfen entsteht ein leicht gewölbter Film, dessen Dicke in der Mitte der Probe maximal ist. Außerdem wächst die Front der mit dem Sesquioxid im Gleichgewicht stehenden Sauerstoffaktivität vom Rand der Indiumschicht her so schnell wie die Oxidbildung in Richtung der Schichtmitte. Damit steht in der Schichtmitte weniger Sauerstoff für eine Indiumoxidation zur Verfügung, es sei denn, es gibt einen Kurzschlußpfad für den Sauerstoffantransport.

Die Oxidation des Indiumfilms schon im Anfangsstadium der Diffusionsreaktion konnte in Versuch Z1 beobachtet werden. Dieser Versuch wurde bei besonders hoher Sauerstoffaktivität durchgeführt, was zu der vollständigen Oxidation des Indiumfilms im Anfangsstadium der Diffusionsreaktion führte. In Abbildung 34 ist der oxidierte Indiumfilm in etwa $2,5 \mu\text{m}$ Abstand zum Spalt an der Kontaktfläche zu erkennen. Mit der Korrektur, die sich unter Berücksichtigung des schrägen Anschliffs des Querschnitts ergibt, ist der oxidierte Indiumfilm ca. $1,25 \mu\text{m}$ vom Spalt der Kontaktfläche entfernt. Das entspricht in guter Näherung der Dicke des zum Schutz auf die Indiumschicht gedampften Platinfilms.

Zur Auswertung der Diffusionskoeffizienten wurde die Oxidation des Indiums im Anfangsstadium des Diffusionsvorgangs vorausgesetzt und alle Vorgänge, die zu einer „Diffusion mit Reaktion“ führen, vernachlässigt. Tatsächlich gibt es mit den Korngrenzen aber auch Senken innerhalb der Platinmatrix. Querschnittsbetrachtungen, z.B. in Abbildung 34, zeigen solche Korngrenzen, die mit Oxidausscheidungen dekoriert sind. Bestätigt wird die Beobachtung durch die Analysen der Elektronenstrahlmikrosonde mit einem hohen Indiumgehalt in der Korngrenze und einer etwa einen Mikrometer großen, an Indium verarmten Zone um die Korngrenze herum (vgl. Abb. 35, links). In einigen Versuchen kann man die mit Indiumoxidausscheidungen dekorierten Korngrenzen bis zu den Durchtrittslinien der Platinkorngrenze auf die Phasengrenze beobachten. In diesem Fall sieht man um die Durchtrittslinien in lichtmikroskopischer Aufsicht auf die Phasengrenze den in Abbildung 36 gezeigten Kranz aus Indiumoxidausscheidungen.

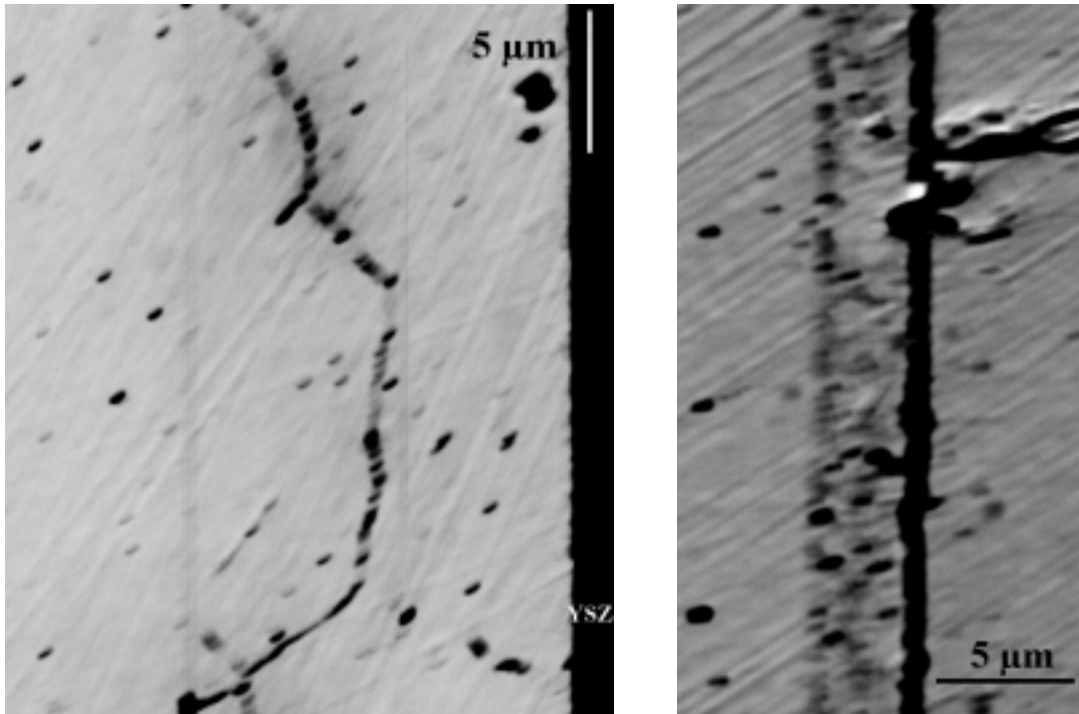


Abbildung 34 Links: Mit Indiumoxid dekorierte Korngrenze (Versuch Z7)
 Rechts: Nicht verschweißter Kontakt zwischen den Sandwichhälften und parallel zu dem Spalt ein Band mit schwarzen Punkten aus In_2O_3 (Versuch Z1)

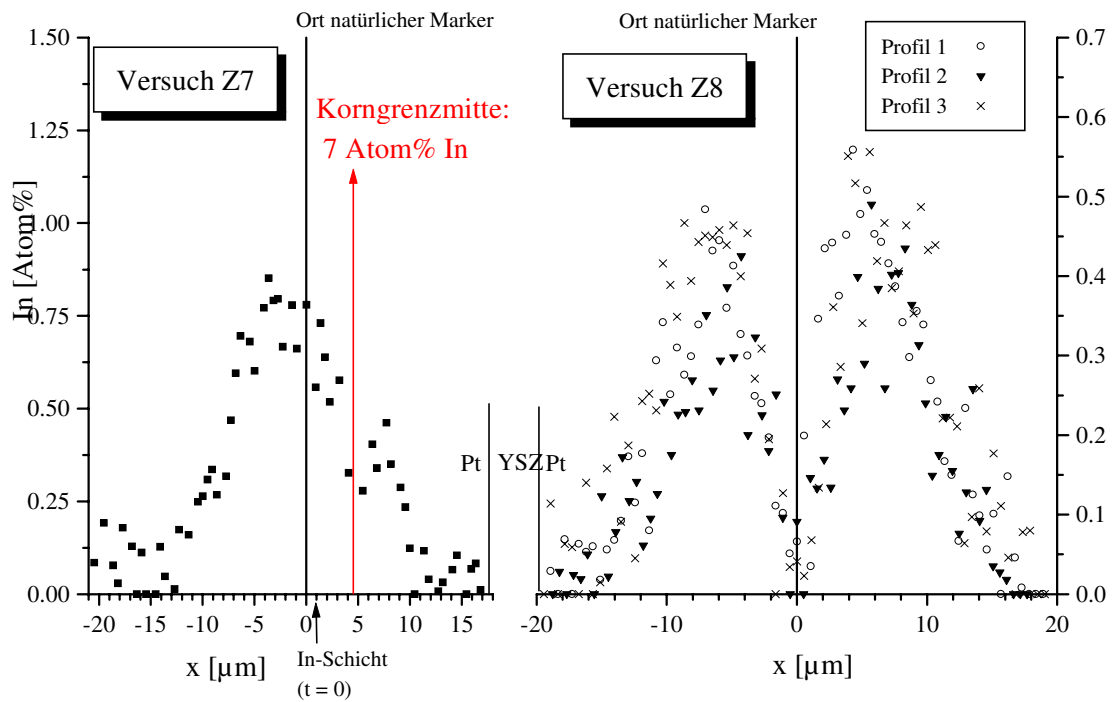


Abbildung 35 Links: An einer Korngrenze ist im Konzentrationsprofil eine Verarmung an Indium zu erkennen.
 Rechts: Die anhand natürlicher Marker (= Poren) erkennbare Verschweißfläche wirkt nach dem Anfangsstadium der Diffusionsreaktion als Indiumsenke. Das führt zum charakteristischen „M-Profil“

Auch nahe einer nicht zusammengewachsenen Verschweißfläche ließ sich eine dem Diffusionsvorgang überlagerte Reaktion feststellen. Als Anzeichen dafür wird das „M-Profil“ in Abbildung 35 gewertet. Die Erklärung für diese Form des Konzentrationsprofils geht davon aus, daß im Anfangsstadium der Diffusionsreaktion die Indiumschicht als Quelle beider Sandwichhälften dient. Wenn mit fortschreitender Reaktion die Sauerstoffaktivität im Spalt zwischen den Sandwichhälften ansteigt, muß der Spalt an der Verschweißfläche als Indiumsenke angesehen werden. Für diese Erklärung spricht das besonders stark ausgeprägte „M-Profil“ in Versuch Z8 mit anfangs niedriger Sauerstoffaktivität, die im weiteren Versuchsverlauf durch Luft ersetzt wird. Bei anderen Versuchen kann die Sauerstoffaktivität in einem Spalt an der Verschweißfläche mit der Zeit ansteigen, wenn der Spalt Kontakt zur umgebenden Atmosphäre hat und im Laufe der Zeit in den Kontaktwegen die Getterwirkung des Indiums nachläßt.

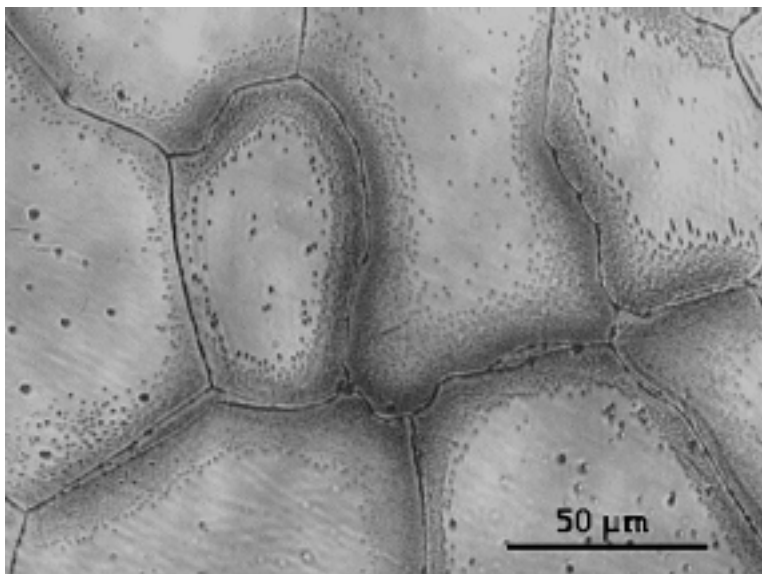


Abbildung 36 Blick mit dem Lichtmikroskop durch das transparente YSZ-Substrat auf die Grenzfläche: an den Durchtrittslinien der Platinkorn Grenzen auf die Phasengrenze haben sich In_2O_3 -Ausscheidungen gebildet (Versuch Z9)

4.2.3 Polarisation am Schichtenaufbau mit dünnen Platinfilmern

Die Versuche zur Indiumdiffusion in einer $10\ \mu\text{m}$ - $20\ \mu\text{m}$ dicken Platinfolie haben den Einfluß der eingestellten Sauerstoffaktivität in Form der mit Indiumoxid dekorierten Korngrenzen gezeigt, wobei die Dekoration sich teilweise bis an die Phasengrenze zum Substrat fortsetzte. Der Einfluß der anodischen Polarisation an der Grenzfläche konnte anhand der Beobachtungen nicht von dem Einfluß der Atmosphärensauerstoffaktivität getrennt werden. Auch an den Indiumkonzentrationsprofilen ist keine Asymmetrie erkennbar, die auf die veränderte Sauerstoffaktivitätseinstellung an der Grenzfläche zurückführbar ist. Um den Einfluß der anodisch polarisierten Grenzfläche aufzuzeigen, wurde die Dicke des Schichtenaufbaus verkleinert, um daran ein besser aufgelöstes Tiefenprofil mit Hilfe der dynamischen Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) zu messen.

Bei der SIMS-Methode wird während des Sputterabtrags zunächst nur die Zeitabhängigkeit der SI-Ausbeuten gemessen. Zum Übertrag der Zeitskala auf eine Tiefenskala müssen die Sputterraten in den analysierten Schichten bekannt sein. Von den SI-Ausbeuten einer Komponente soll angenommen werden, daß sie sich proportional zu der Konzentration dieser Komponente verhält, solange der Sputterabtrag innerhalb einer Phase erfolgt. Der Wechsel zu einer anderen Phase dient in dem Pt-YSZ System dazu, die Zeit zu bestimmen, bei der durch das Absputtern die Phasengrenze erreicht wird. Da die Keramik ein Isolator ist, lädt sie sich im Beschuß der geladenen ($^{32}\text{O}_2^+$)-Ionen auf, was die Sputterrate und damit auch die SI-Ausbeute selbst der Komponenten aus der Keramik auf nahezu null sinken läßt (Abbildung 37). Die Grenzfläche der Metallschicht zur Keramik gehört genau zu dem Bereich auf der Zeitskala, in dem das Sinken der Ionenausbeuten beobachtet wird. Bei konstanten Sputterraten könnte mit diesen Angaben die gesamte Zeitskala auf die Tiefenskalierung umgerechnet werden, wenn gleichzeitig die Dicke der Metallschicht aufgrund einer Referenzmessung bekannt ist. Allerdings variieren die Sputterraten, vor allem wenn die „Kraterausbildung“ in die Nähe der Phasengrenze kommt. Hier steigt die Sputterrate der Komponenten aus der Metallschicht im allgemeinen an, weil das Abtragen der letzten Metallinseln auf der Keramik weniger Energie erfordert. Auf die Rauigkeit des Metallfilms läßt der Anstieg der Zirkoniumionenausbeute vor Erreichen der Phasengrenze zum YSZ-Substrat schließen. Die unterschiedliche Dicke des Metallfilms führt dazu, daß der Film in einigen Bereichen bereits vollständig abgetragen ist, während andere Bereiche noch SI aus dem Metallfilm nachliefern. Solange Ladungen aufgrund eines geringen lateralen Abstands zu perkolierenden Metallinseln noch abgeführt werden können, macht sich der Isolatoreffekt nicht bemerkbar, und auch die Ausbeute an SI aus der Keramik steigt an.

Weil eine Kalibrierung der SI-Ausbeuten und der Sputterraten auf das analysierte System nicht vorgenommen werden konnte, werden die folgenden Experimente nur qualitativ ausgewertet.

Besonders eindrucksvoll kann in **Versuch S1** mit einem Platinfilm konstanten Indiumgehalts die Wirkung der Grenzflächen als Indiumsenke präsentiert werden (Abbildung 37): im Inneren der Schicht kann ein konstanter Indiumgehalt beobachtet werden, der zu den Grenzflächen hin erst abfällt. Die SI-Ausbeute beschreibt einen Verlauf, der typisch ist für die Ausdiffusion aus einer endlich dicken Ebene mit Rändern konstanter Aktivität. Als Zeichen für die Indiumoxidbildung wird das schnelle Anwachsen der Indium-SI am Rand der Metallschicht gedeutet.

Das Experiment wurde vorbereitet, indem in einer kleinen Vakuumkammer eine Pt_3In -Tablette als Kathode im Plasma zerstäubt und auf dem YSZ-Substrat niedergeschlagen wurde. Dabei ist eine Schicht entstanden, deren Indiumgehalt EDX-analytisch zu 15% - 20% bestimmt wurde. Dies muß laut Phasendiagramm einem Gemisch aus der Platin α -Phase und der Pt_3In -Legierung entsprechen. Das Phasengemisch hatte über die Dicke der Schicht einen konstanten Indiumgehalt. Eine Verarmung an Indium ist nach der Reaktion (17 h, 984 K, N_2 , vgl. Tabelle 4) zur Oberfläche und zur Phasengrenze des Films hin zu erkennen. Da die Analyse einer unpolarisierten, gleich behandelten zweiten Legierungsschicht fehlgeschlagen ist, kann nicht entschieden werden, ob die Indiumverarmung an der Phasengrenze eine Folge der zu höherer Sauerstoffaktivität führenden Polarisation ist. Die Sauerstoffaktivität an der

Phasengrenze stellt sich nämlich auch dann hoch ein, wenn der Indiumfluß aus der Platinmatrix an die Phasengrenze kleiner ist als der Sauerstofffluß entlang der Phasengrenze. Für einen hohen Sauerstofffluß spricht der große Aktivitätsgradient zwischen der Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit Indium an Orten innerhalb der Phasengrenze und der Sauerstoffaktivität an den Tripelgrenzen.

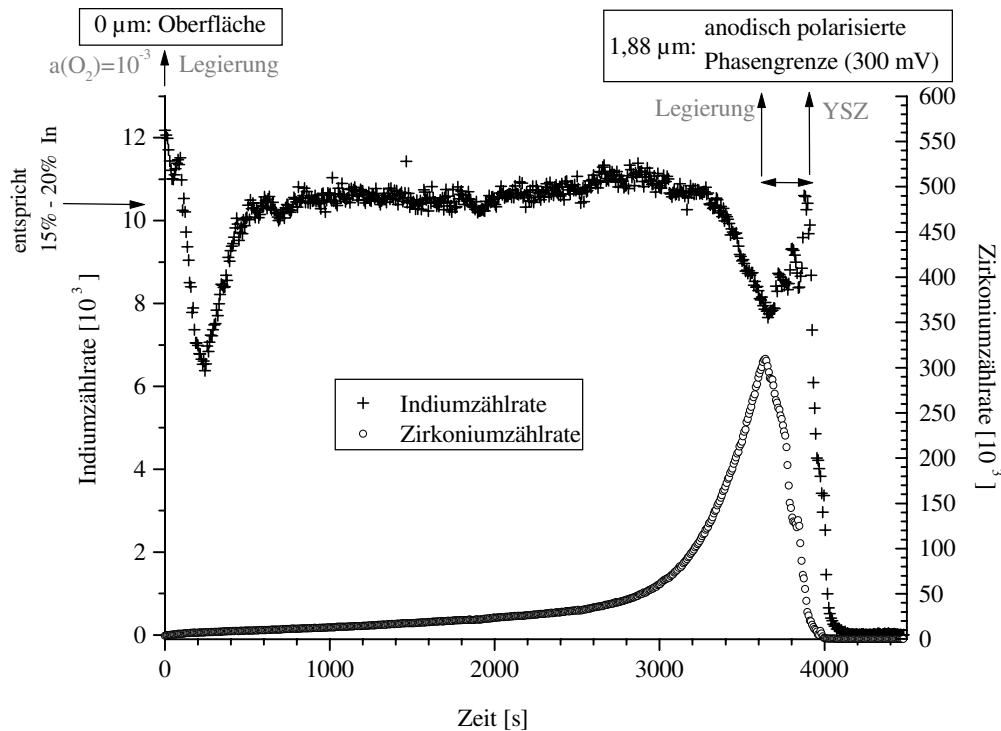


Abbildung 37 In Experiment S1 konnte in der SIMS-Analyse die Wirkung beider Grenzflächen als Indiumsenske gezeigt werden. Aufgetragen ist die Sekundärionenausbeute in Abhängigkeit von der Dauer des Sputtervorgangs.

Der Schichtenaufbau, wie er in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurde, liegt den Experimenten S2 - S6 zugrunde. Im Vergleich der **Experimente S2 bis S4** wurde eine unbehandelte Probe herangezogen, um den Zustand vor der Diffusionsreaktion zu verdeutlichen (Abbildung 38). Die in Abbildung 38 dargestellten Profile wurden auf die Größe des Blindprobenspektrums normiert (Anhang III). Nach der Normierung liegen die Profile der Messungen S2 und S3 übereinander, so daß eines dieser Profile (S2) der Übersichtlichkeit halber aus dem Graphen herausgelassen wurde. Obwohl nur bei dem Experiment S3 die Grenzfläche polarisiert wurde, konnte kein Effekt der Grenzflächenpolarisation nachgewiesen werden. Erst mit einer höheren Polarisationsspannung von 870 mV im Experiment S4 werden neue Beobachtungen gemacht: Beim mechanischen Lösen der kontaktierenden Platinfolie wird der Metallfilm zu einem Teil an der Grenzfläche zum YSZ abgetrennt und bleibt an der Folie haften.

Die Analyse liefert einen auffallend großen Anstieg der Indiumsekundärionen in der Nähe der Phasengrenze, der auf die Polarisation der Grenzfläche zurückgeführt werden kann. Der

Anstieg der Sekundärionen in Phasengrenznahe ist sogar so groß, daß die zugehörige Peakfläche größer ist als die des zweiten Peaks, der die am Ort der Indiumquelle oxidierten Ionen widerspiegelt.

Man beobachtet diesen Anstieg der Indiumsekundärionen zwar auch in den Experimenten S2 und S3, allerdings in einem wesentlich geringeren Ausmaß. Die Anreicherung ist eine Folge der Diffusions- und der Oxidationreaktion der Komponenten Indium und Sauerstoff im Platin. In Anbetracht der geringen Beweglichkeiten dieser Komponenten im Platinvolumen und der hohen Korngrenzichte in den aufgedampften Filmen kann mit einem Reaktionsablauf in den Korngrenzen gerechnet werden.

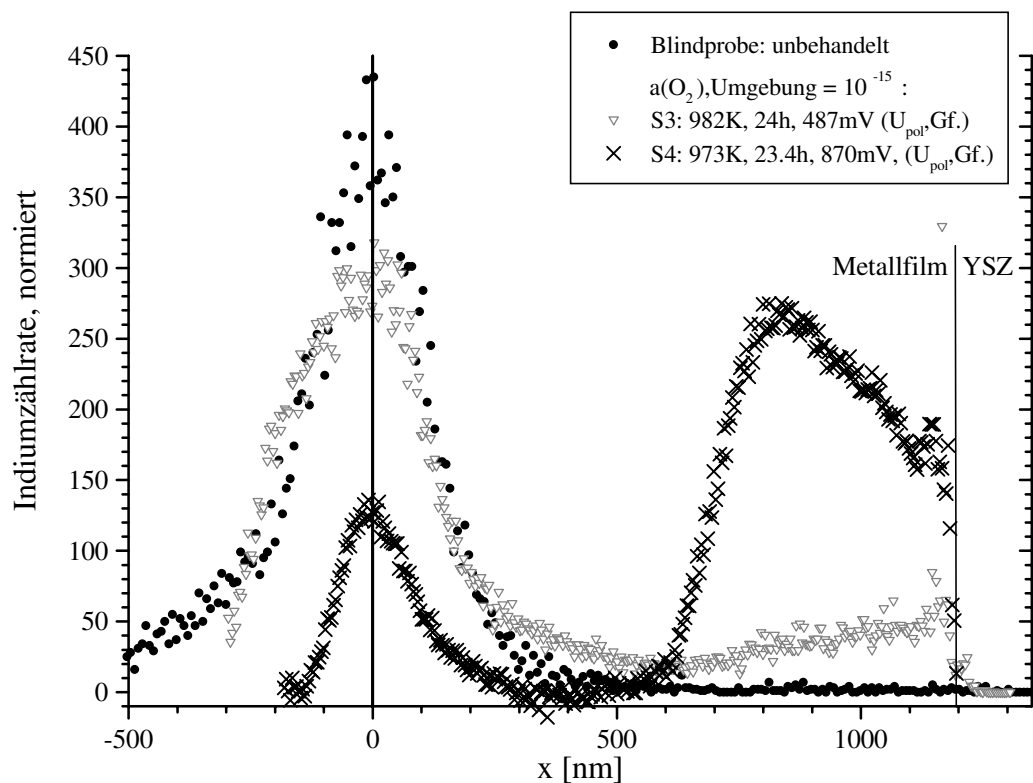


Abbildung 38 SIMS-Analyse der Blindprobe und der Experimente S3 und S4 im Vergleich zueinander (nach Normieren der Peakflächen und der Zeitskalen, Anhang III).

Die mit dünnen Metallschichten versehenen Proben für die **Experimente S5 und S6** zeigen vor allem eine viel geringere Verbreiterung des Dopants Indium als mit dem auf die Reaktionstemperatur extrapolierten Diffusionskoeffizienten errechnet wird. Der Indiumsekundärionenpeak im Fall des Versuchs S5 kann nur mit der kompletten Oxidation der kaum diffusionsverbreiterten Indiumquelle erklärt werden. Damit ist ein weiterer Hinweis auf eine schnelle Oxidationsreaktion zu Beginn der Diffusionsreaktion gegeben. Im Experiment S6 wurde der Diffusionsprozeß zu einem späteren Zeitpunkt mit einer deutlich asymmetrischen Profilform eingefroren. Für einen schnellen Oxidationsprozeß innerhalb des Platinfilms spricht die hohe Sauerstoffaktivität der Umgebung und die geringe Schichtdicke der Filme.

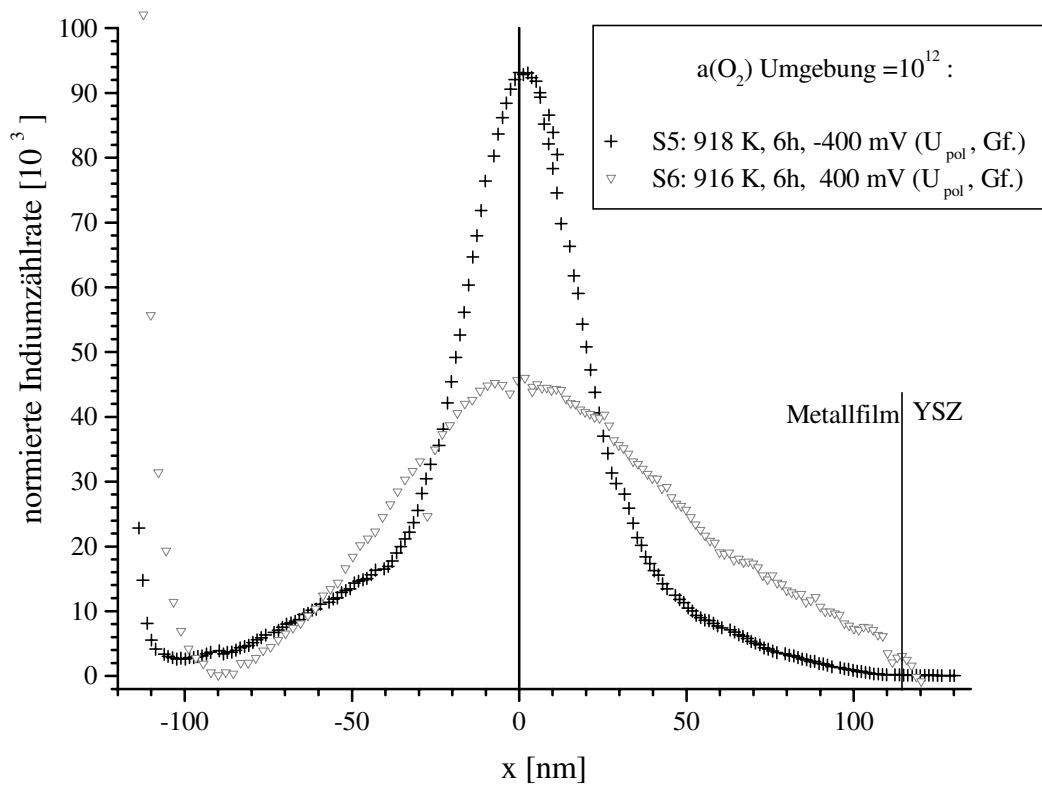


Abbildung 39 SIMS-Analyse der Experimente S5 und S6 im Vergleich zueinander (nach Normieren der Peakflächen und der Zeitskalen, Anhang III).

4.2.4 Der Informationsgehalt aus den Strommessungen

Die Messung des Stroms über die Kette kann Information über den Indiumfluß an die Phasengrenze liefern, wenn dort die einzige sauerstoffverbrauchende Reaktion die Oxidation des Indiums ist. Die Reaktion wird in diesem System auch nicht durch die Oxidbildung gehemmt, weil das Indiumoxid seinerseits eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt. Eine vor allem bei den tiefen Temperaturen zu bemerkende Nebenerscheinung ist die Relaxation des Sauerstoffionenleiters in den stationären Zustand, welcher im Versuchsraum durch die Sauerstoffaktivität und die Temperatur vorgegeben ist. Ein weiteres Problem ist mit dem Sauerstofffluß entlang der Grenzfläche verbunden. Abhängig von der Güte der Verbundgrenzflächen, also der Menge der Poren bzw. Nichtkontaktflächen zwischen den diffusionsverschweißten Partnern, existieren Tripelphasengrenzlinien, die wiederum auf der anodisch polarisierten Seite katalytische Bereiche für die Sauerstoffbildung darstellen. Es wurde versucht, den Sauerstoffausbau zu minimieren, indem man die Austauschreaktion mit der umliegenden Gasatmosphäre unterbindet. Dazu wurde der Versuch unternommen, die elektrochemische Kette in ein Glas einzubetten. Das Glas sollte, während die Probe etwa eine Stunde 200 K oberhalb der Versuchstemperatur gehalten werden, schmelzen und bei der anschließend eingestellten Versuchstemperatur im festen Zustand vorliegen. Besonders wichtig war das Benetzen des Durchtritts der Phasengrenze an die Oberfläche der Probe. Zu diesem Zweck wurde ein Al_2O_3 -Töpfchen am Ultraschallbohrer gebohrt, welches die

elektrochemische Kette in der Mitte hält, aber um die Kette herum das Einfüllen von Glaspulver zuläßt (Abbildung 40). Die Versuche haben aber gezeigt, daß es mit den eingesetzten Duran[®]- und Supremax[®]-Glaspulvern nicht gelungen ist, die Grenzfläche mit dem Glas zu benetzen.

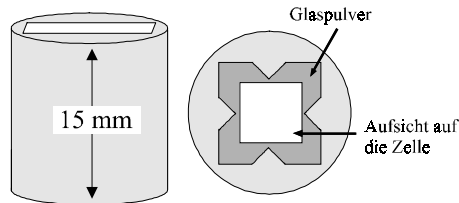


Abbildung 40 Al₂O₃-Töpfchen zur Halterung der elektrochemischen Kette mit einem Rand zur Einbettung der Kette in Glas

4.2.5 Entmischung der Pt₃In-Legierung

Der Herstellung der Pt₃In-Legierung und der Auswertung der Diffusionsdaten, die aus einem Diffusionspaar der Pt₃In-Legierung mit Platin gewonnen wurden, sind bereits frühere Kapitel gewidmet (Kapitel 4.1.3, 4.2.1). Unerwähnt blieb bisher, daß nach dem Herstellungsprozeß in den gesinterten Tabletten mittels EDX-Analysen ein Indiummangel nachgewiesen werden konnte. Auf der Tablettenoberfläche wurden in einer Mittelung über große Bereiche 16,7at% - 17at% und im Tabletteninneren 17at% - 18at% Indium analysiert. Das Rückstreuerelektronen-Bild der Legierung in Abbildung 41 weist darauf hin, daß die inhomogenen, mit 25at% im Zentrum bis 20at% zum Rand hin, mit Indium dotierten, hellen Bereiche mit einer dunkler erscheinenden Zone fast ohne Indiumgehalt umgeben sind.

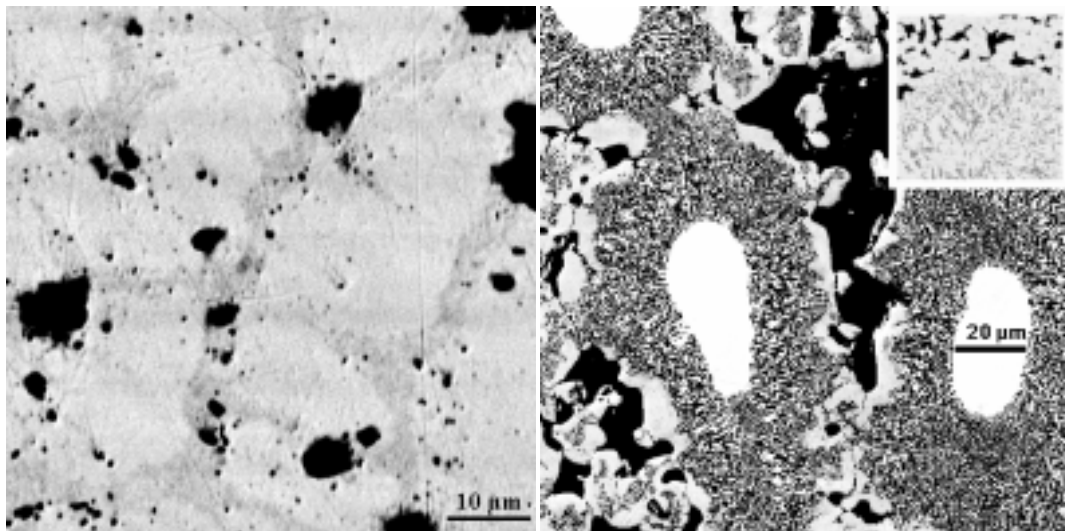


Abbildung 41 Entmischung der Legierung, links nach Herstellung der Pt₃In-Legierung mit dunkleren indiumarmen Bereichen (vermutlich Korngrenzbereiche) rechts nach dem Interdiffusionsversuch mit der fingerartigen Strukturierung um den Pt₃In-Kern. Rechts oben ist ein anderer Ausschnitt gezeigt, der anhand des stark aufgehellten BSE-Bilds deutlich zwischen den mit Indiumoxid gefüllten Kanälen und den Hohlräumen unterscheidet.

Da das Interdiffusionsexperiment unter konstant gehaltenem Vakuum von 0,1 mbar durchgeführt wurde und die Sauerstoffaktivität dementsprechend ausreichend hoch für die In_2O_3 -Bildung ist, muß mit ständigem Abdampfen des Indiumsuboxids In_2O sowie mit der Sesquioxidbildung gerechnet werden. Das rechte Rückstreuелеktronenbild in Abbildung 41 bestätigt die Erwartungen. Um den Kernbereich eines Kornes herum haben sich fingerartige Strukturen ausgebildet. Auf dem Bild nicht erkennbar ist die hellgraue Schattierung im Inneren des Kernbereichs, die als Pt_3In identifiziert werden konnte. Nach außen hin wird der Kernbereich des Kornes immer ärmer an Indium. Die Analysen der umgebenden dunklen Kanäle der fingerartigen Struktur ergeben hohe Indiumkonzentrationen von 40at% - 85at%. Allerdings summierten sich in den Kanälen die Metallatomanteile nicht zu 100Gew% auf, was als Hinweis auf Oxidbildung gelten kann. An der eingesetzten Elektronenstrahlmikrosonde konnte der direkte Nachweis auf Sauerstoff zwar nicht geführt werden, aber der fehlende Anteil bei den Metallatomen zusammen mit der dunklen Schattierung in den Rückstreuелеktronenbildern können als deutlicher Hinweis auf die In_2O_3 -Bildung in den Kanälen gewertet werden. Das Indiumoxid ist in den Kanälen mit Platin vermischt. Die Entmischung der Legierung wirkt in den Interdiffusionsexperimenten der Ausbildung guter Kontaktflächen zwischen der Legierung Pt_3In und dem Diffusionspartner Platin entgegen. So konnten immer nur an einzelnen, direkt mit dem Platin verschweißten Pt_3In -Körnern auswertbare Interdiffusionsprofile gemessen werden. In einem unter schlechterem Vakuum durchgeführten Versuch wurde kein direkt mit dem Platin verschweißtes Korn gefunden.

4.3 Diskussion

4.3.1 Zusammenfassung der Beobachtungen

Im Temperaturbereich zwischen 1000 K und 1300 K erhält man aus der Regression in einer Arrhenius-Auftragung die Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von Indium in der α -Phase des Platins:

$$(24) \quad \tilde{D}_m(\text{Pt}) = 0,112_{-0,1}^{+0,82} \cdot \exp\left(\frac{239(\pm 19)\text{kJ}}{RT}\right)$$

Die nach einer Boltzmann-Matano-Analyse ausgewerteten Interdiffusionsexperimente haben eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ergeben. Bei den Interdiffusionsexperimenten wurde die Entmischung der Pt_3In -Legierung infolge der Indiumoxidation an den Rändern der Körner beobachtet. Als Folge des Oxidationsvorgangs konnten nur da Kontaktflächen des Diffusionspaars Platin / Pt_3In -Legierung gefunden werden, wo sie durch die umgebende Matrix vom oxidierenden Einfluß an den Rändern des Kornes abgeschirmt wurden. Bei der Auswertung der Experimente mit einem Sandwichaufbau und endlich dicker Indiumquelle mußten verschiedene Abweichungen von einem idealen System berücksichtigt werden:

- Im Schichtenaufbau konnte nicht von der Diffusion in unendliche Halbräume ausgegangen werden.
- Weil ein unbestimmter Teil der Indiumquelle zu Beginn der Diffusionsreaktion oxidiert wurde, kann nicht von festgelegten Anfangsbedingungen gesprochen werden.
- Weil mit sinkendem Indiumgehalt der chemische Diffusionskoeffizient immer weiter abnimmt, wird die Reaktion bestimmt durch die Diffusion bei geringen Indiumgehalten. So erhält man als Diffusionskoeffizienten einen gemittelten Wert über solche chemische Diffusionskoeffizienten, die man bei Indiumgehalten kleiner als etwa 5at% beobachtet.

Während des Diffusionsvorgangs werden parallel ablaufende Reaktionen vernachlässigt, obwohl Indiumoxidausscheidungen an Korngrenzen teilweise bis hin zu den Durchtrittslinien dieser Korngrenzen auf die Phasengrenze deutlich auf Nebenreaktionen hinweisen. Der zusätzlich durch Polarisierung einer Grenzfläche über die Platinschicht angelegte Sauerstoffpotentialgradient hatte keine meßbaren Auswirkungen auf das diffusiv verbreiterte Indiumprofil, solange mit einer einige Mikrometer dicken Platinfolie gearbeitet wurde. Daher wurden dünne aufgedampfte Platinfilme eingesetzt. Es wurde in drei Experimenten eine Indiumanreicherung in Phasengrenznähe beobachtet. Zweimal lag eine polarisierte Phasengrenze vor, aber nur im Fall der höheren Polarisierung war der Anstieg der Indiumsekundärionen deutlich ausgeprägter. Auch in den Filmen kann ein Transportprozeß entlang der Korngrenzen mit der sich daraus ergebenden, auf die Korngrenzen lokalisierten Oxidation diskutiert werden. Die Versuche in dünnen Platinfilmen liefern verstärkt Hinweise auf die Indiumoxidation zu Beginn der Diffusionsreaktion. Besonders deutlich wird der Effekt hoher Sauerstoffaktivität an den Rändern einer aufgedampften Legierung. An diesem Beispiel konnte mit Hilfe der SI-Massenspektrometrie die Verarmung im Randbereich zugunsten der Oxidbildung am Rand einer Legierungsschicht nachgewiesen werden.

Zu den beiden zentralen Ergebnissen der kinetischen Experimente zählt zum einen der Diffusionskoeffizient $D_{In}(Pt)$ und zum anderen der Einfluß der Sauerstoffaktivität auf die Indiumoxidation innerhalb der Platinmatrix. Diese Kernpunkte werden im Folgenden noch näher diskutiert.

4.3.2 Diffusion in einer Platinlösung im Vergleich

Für die Besetzung von Substitutionsgitterplätzen im Platingitter durch die Indiumatome spricht Hägg's Kriterium, wonach erst dann eine Zwischengitterlöslichkeit gefunden wird, wenn $a(\text{Gelöstes}) / a(\text{Lösungsmittel}) < 0,59$ ist. So kann im Platin für die Indiumdiffusion und für die Diffusion der anderen in Tabelle 8 aufgeführten Metalle von einem Leerstellenmechanismus ausgegangen werden. Nur für die Fremddiffusion von Bor mit einem Teilchengrößenverhältnis zum Platin von 0,58 bis 0,65 kann die Aussage zugunsten des Leerstellenmechanismus angezweifelt werden.

Ein mikroskopischer Ansatz für die Diffusion nach dem Leerstellenmechanismus soll beim Vergleich der Vorfaktoren und der Aktivierungsenergien zur Hilfe herangezogen werden. Im mikroskopischen Ansatz ergibt sich der Diffusionskoeffizient aus der Sprungfrequenz, dem Quadrat der Sprungweite, dem Korrelationsfaktor, einem Geometriefaktor und der Freien Aktivierungsenthalpie eines Sprungs (Gleichung (25)). Weil für einen Platzwechsel auch eine

Leerstelle in der Nachbarschaft benötigt wird, addiert sich zu der Aktivierung eines Sprungs die Freie Bildungsenthalpie der Leerstellen im reinen Lösungsmittel $\Delta_f G(V)$. Man kann auch sagen, daß damit die Proportionalität zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Leerstellenkonzentration eingeführt wurde.

Um die Indiumdiffusion in der Platinmatrix zu diskutieren, interessieren die Zusammenhänge für die Fremddiffusion. Zu diesem Zweck wird der Einfachheit halber von einer stark verdünnten Lösung der Fremdatome ausgegangen. In der verdünnten Lösung kann der chemische Diffusionskoeffizient mit dem Diffusionskoeffizienten der Fremdatome (B) im Lösungsmittel (A) gleichgesetzt werden, der nur im Fall einer idealen verdünnten Lösung mit dem Tracerdiffusionskoeffizienten der Fremdatome identisch ist. Die für den Fremddiffusionskoeffizienten formulierte Gleichung (25) geht in eine Gleichung für den Selbstdiffusionskoeffizienten über, wenn die Freie Bildungsenthalpie der Assoziante zwischen Fremdatomen und Leerstellen herausgenommen wird und wenn die freie Aktivierungsenthalpie für den Sprung eines Fremdatoms mit der für den Sprung eines Lösungsmittelatoms ausgetauscht wird.

$$(25) \quad D_B(A) = \underbrace{v_{Debye} \cdot a^2 \cdot f_2 \cdot \frac{Z}{6} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_f S(V) + \delta_f s + \Delta_m S_2}{k}\right)}_{D^0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_f H(V) + \delta_f h + \Delta_m H_2}{k \cdot T}\right)$$

$\Delta_f G(V) = \Delta_f H(V) - T\Delta_f S(V)$ Freie Bildungsenthalpie von Leerstellen im reinen Lösungsmittel

$\Delta_m G_2 = \Delta_m H_2 - T\Delta_m S_2$ Freie Aktivierungsenthalpie für einen Platzwechsel zwischen Fremdatom und Leerstelle

$\delta_f g = \delta_f h - T\delta_f s$ Die Freie Bildungsenthalpie für die Fremdatom-Leerstellen-

$\delta_f g = \Delta_f G^B(V) - \Delta_f G^A(V)$ Assoziante, setzt sich zusammen aus der Differenz der Freien Bildungsenthalpie der Leerstellen am Fremdatom (B) vermindert um die im reinen Lösungsmittel (A).

f_2 = Korrelationsfaktor für einen Platzwechsel zwischen Fremdatom und Leerstelle

v_{Debye} = Debyefrequenz, Z = Koordinationszahl, D^0 = Vorfaktor (Entropie-Term)

Tabelle 8 Diffusion verschiedener Metalle in Platin

Metall	Metallatom-radius [Å]	T_{fus} [K]	E_a [kJ/mol]	D^0 [cm ² /s]	Referenz
Pt	1,39	2045	285,6	0,33	[Kid58]
Ni	1,24	1726	180,5	$7,8 \cdot 10^{-4}$	[Kub44]
Cu	1,28	1356	233	$4,8 \cdot 10^{-2}$	[Kub44]
Si	1,176	1683	177,4	$4,5 \cdot 10^{-7}$	[Eis96]
B	0,8 - 0,9	2352	117,5	$4 \cdot 10^{-8}$	[Ket95]
Al	1,43	933	133	$4 \cdot 10^{-7}$	[Lap84]
Al			193,3	$7 \cdot 10^{-8}$	[Kre95]
In	1,67	430	239	0,112	[diese Arbeit]

Die folgende Diskussion wird anhand der Größen aus dem Modell der verdünnten Lösung geführt, während die diskutierten Größen Aktivierungsenergie und Vorfaktor aus der Anpassung an die chemischen Diffusionskoeffizienten mit einem Fremdatomgehalt von bis zu 5at% entnommen werden (Gleichung (24)):

Die mit der Bildung der Leerstellen verbundene **Entropieerhöhung** ist in dem wohlgeordneten kubischen Reinmetall größer als in den Legierungen. In den Legierungen minimiert die durch Leerstellenassoziation entstehende Ordnung die mit einem anwachsenden Leerstellenanteil verbundene Mischungsentropie ($\delta_f s < 0$). Daher wird der Vorfaktor der Selbstdiffusion im allgemeinen den größten Wert aufweisen. Attraktive Wechselwirkungen zwischen Fremdatomen und Leerstellen führen zu einem kleineren **Korrelationsfaktor** (f_2) und beeinflussen die Größe des Vorfaktors somit in dieselbe Richtung. Tatsächlich wird, verglichen mit der Platinselbstdiffusion, ein kleinerer Vorfaktor für die Indiumdiffusion gefunden. Das Größenverhältnis dieser beiden Vorfaktoren kann jedoch auch umgekehrt sein, wenn der in Gleichung (24) angegebene Fehler mit positivem Vorzeichen berücksichtigt wird. Selbst unter Einbeziehung des angegebenen negativen Fehlers kann aber festgestellt werden, daß der Vorfaktor der Indiumdiffusion größer ist als der Vorfaktor für die Fremddiffusion der anderen in Tabelle 8 aufgelisteten Fremdmetalle. Solche Variationen können mit der **Bindungsstärke** der Fremdatome zu den Leerstellen und zu den Lösungsmittelatomen begründet werden. Attraktive Wechselwirkungen zwischen Leerstelle und Fremdatom gehen mit dem Term $\delta_f h$ direkt in die Aktivierungsenergie ein. Attraktive Leerstelle-Fremdatom-Wechselwirkungen beeinflussen aber auch den Vorfaktor, weil sie zu einem kleineren Korrelationsfaktor f_2 führen. Die Bindungsstärke zwischen dem Fremdatom und den Lösungsmittelatomen steht in der Debye-Frequenz, die proportional zur Wurzel aus der Kraftkonstanten und umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Masse ist. Bei ansonsten gleichen mikroskopischen Konstanten würde also ein anwachsender Vorfaktor mit anwachsender Bindungsstärke beobachtet. Die größere Stabilität der Platin-Aluminium Bindung [Scha78] im Vergleich mit der Indium-Bindung ist also gleichbedeutend mit einer größeren Debye-Frequenz. Weil nur die Quadratwurzel der Kraftkonstanten in den Vorfaktor eingeht, wird sie vernachlässigbar. Einen größeren Einfluß auf den Vorfaktor hat der exponentielle Term mit den **Entropien** der Leerstellenbildung am Fremdatom und der Leerstellenbewegung. Für die Entropieterme der Leerstellenbildung in Fremdatom-nachbarschaft und im ungestörten Lösungsmittel gilt nach dem Vergleich im letzten Absatz $\delta_f s < 0$. Im Vergleich der Vorfaktoren für Fremddiffusion untereinander soll aber vielmehr auf die Bewegungsentropie eingegangen werden. Sie spiegelt den Entropiebeitrag im aktivierten Komplex des Sprungs eines Fremdatoms auf den benachbarten Leerstellenplatz wider. Dieser Entropiebeitrag ist umso größer, je größer das Fremdatom ist. Der Entropiebeitrag $\Delta_m S_2$ kann demnach einen hohen Vorfaktor im Falle der Indiumdiffusion bewirken.

In den Aktivierungsenergien für die Diffusion können Eigenschaften der Fremdmetalle wie Schmelztemperatur und Atomgröße reflektiert werden. Verglichen werden die in Tabelle 8 aufgeführten Aktivierungsenergien mit allgemeinen Tendenzen, die aus empirischen Regeln folgen, aber keinen Anspruch auf Exaktheit haben. So hat die Selbstdiffusion im allgemeinen eine höhere Aktivierungsenergie als die Fremddiffusion in dem Metall ($E_a(\text{Pt}) = \text{maximal}$). Die Aktivierungsenergie nimmt ab, je kleiner der Schmelzpunkt des betrachteten

Fremdmetalls ist ($E_a(\text{Ni, Cu}) > E_a(\text{Al})$) und je kleiner der Atomradius des Fremdmetalls ist ($E_a(\text{In}) > E_a(\text{Al}) > E_a(\text{B})$). Man muß auf diese empirischen Vergleiche zurückgreifen, weil die direkt in die Aktivierungsenergie eingehende Wechselwirkung zwischen Leerstelle und Fremdatom ($\delta_f h$) sowie die Bewegungsenthalpien der unterschiedlichen Fremdatome ($\Delta_m H_2$) nicht bekannt sind. Lediglich für das Fremdatom Indium kann mit Gleichung (35) eine über mehrere unterschiedliche Leerstellenassoziate gemittelte Wechselwirkungsenthalpie bestimmt werden.

4.3.3 Sauerstoffdiffusion und Indiumoxidation in den Platinkorngrenzen

Beim Auswerten der Experimente zu den Indiumdiffusionskoeffizienten wurde immer wieder die zur Diffusion parallel ablaufende Indiumoxidation in den internen Grenzflächen des Platins vernachlässigt. Es gab in der linken Graphik der Abbildung 35 auch Hinweise auf die Indiumverarmung in der korngrenznahen Zone des Platinvolumens. Der Hinweis kann indirekt bestätigt werden, wenn man die SIMS-analytisch nachgewiesene Verarmungszone an der Grenzfläche einer Platinschicht mit ca. 20at% Indium zu hoher Sauerstoffaktivität betrachtet (Abbildung 37).

Im Gegensatz zu den beobachteten Oxidausscheidungen in den Korngrenzen gibt es keine Anzeichen für Indiumoxidausscheidungen im Volumen der Platinmatrix. Das Platin mit einem sehr kleinen Sauerstofftransportkoeffizienten im Volumen wurde aber genau unter dem Aspekt als Metallkomponente für den Metall / Keramik-Verbund ausgesucht, die Innere Oxidation des Indiums im Volumen der Metallkomponente zu vermeiden (vgl. Kap. 2). Der Transport entlang der internen Platingrenzflächen wurde in [Mog86] zu der Größe $c_0 \sqrt{D_0}$ ausgewertet (vgl. Kap. 2.5, Abbildung 6), die im Temperaturbereich um 1000 K etwa drei bis fünf Zehnerpotenzen über der entsprechenden Größe im Platinvolumen liegt. Hinter der Steigung (m) und dem Achsenabschnitt (b) der Arrhenius-Auftragung finden sich die Aktivierungsenergien bzw. die Vorfaktoren der Diffusion und der Lösungsbildung:

$$-m \cdot R = E_a(\text{Lösung}) + \frac{1}{2} E_a(\text{Diff.}), \quad b = \ln(\sqrt{D^0} \cdot c^0 \cdot \sqrt{p^{\text{TPg}}(\text{O}_2)})$$

D^0, c^0 = Vorfaktoren, $p^{\text{TPg}}(\text{O}_2)$ = Sauerstoffpartialdruck an der Tripelgrenze

Damit steht in der Aktivierungsenergie die Diffusionsaktivierung neben den Freien Standardreaktionsenthalpien der einzelnen Prozesse beim Lösen von Sauerstoff, das sind die adsorptive Dissoziation (vgl. Kap. 2.4) und der Durchtritt in die Korngrenzphase. Um allein die Aktivierungsenergie der Diffusion zu erhalten, wird die Aktivierung der Diffusion von atomar adsorbiertem Sauerstoff durch eine Schicht aus gesinterter Platinpaste mit einem Wert von 172 kJ/mol eingesetzt. Diese Energie wird in [Miz87] mit der Aktivierung der Oberflächendiffusion interpretiert, so daß alle in der späteren Diskussion damit berechneten Korngrenz-Diffusionskoeffizienten ein oberes Limit angeben.

Der Vorfaktor für die Sauerstoffdiffusion entlang einer Korngrenze soll dagegen anhand der mikroskopischen Betrachtungsweise der Zwischengitterdiffusion so klein wie möglich eingeschätzt werden. Als mathematische Beschreibung wird Gleichung (25) ohne die Leerstellenbildungsterme und mit einem Korrelationsfaktor von eins herangezogen. Die Migrationsentropie und die Debye-Frequenz sollen nach einer Theorie von Zener wie folgt ausgewertet werden [Phi91]:

$$\Delta_m S = \chi \cdot \frac{\Delta_m H}{T_{fus}}, \quad \chi = \frac{d(\varepsilon/\varepsilon(0K))}{d(T/T_{fus})}, \quad \varepsilon = \text{Elastizitätsmodul}, \quad \chi(\text{Kg}) \approx 0$$

$$v_{Debye} = \sqrt{\frac{\Delta_m G}{a^2 \cdot m}}$$

Wenn weiterhin in der Korngrenze die mittlere Koordinationszahl (Z) mit 9 und die Sprungweite (a) mit $8 \cdot 10^{-10}$ m angegeben werden, erhält man einen Vorfaktor von $D^0 = 0,028$ cm²/s.

Der aus D_0 und E_a berechnete Diffusionskoeffizient ist mehr als 10^5 (10^3)¹⁶ mal größer als der Volumendiffusionskoeffizient von Sauerstoff. Daraus resultieren unter Verwendung der Versuchszeiten und Reaktionstemperaturen einiger Experimente die in Tabelle 9 eingetragenen 10^2 - 10^3 mal größeren Quadratwurzeln der mittleren Verschiebungsquadrate in den Korngrenzen. Betrachtet man die Dicken der Platinschichten in denselben Versuchen, muß man sogar mit dem Fortschreiten der Sauerstoffdiffusionsfront durch die gesamte Schicht in einigen Minuten oder wenigen Stunden rechnen.

Tabelle 9 Abschätzung der mittleren Verschiebungsquadrate $\langle x^2 \rangle$ der Sauerstoffdiffusion in den Korngrenzen oder im Volumen verschiedener Sandwichproben.

Exp.	T [K]	D [cm ² /s]	$\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ [μm] (*)	Zeit
Z7,Z9,Z10	1073	Vol.: $1,65 \cdot 10^{-15}$	0,338	4 d
Z7,Z9,Z10	1073	Kg.: $1,42 \cdot 10^{-10}$	99	4 d
S5-S6	918	Vol.: $2,44 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,25 d
S5-S6	918	Kg.: $4,59 \cdot 10^{-12}$	4,451	0,25 d
S5-S6 (#)	918	Kg.: $4,59 \cdot 10^{-12}$	0,23	1 min
Z7,Z9,Z10 (#)	1073	Kg.: $1,42 \cdot 10^{-10}$	20	4 h

(*) $\langle x^2 \rangle = 2 D_0 \cdot t$

(#) Hier wird der Frage nachgegangen, wie lange es in den Korngrenzen dauert, bis die Wurzel aus dem mittleren Verschiebungsquadrat des Sauerstoffs einmal durch die gesamte Schicht fortgeschritten ist.

Aufgrund des hohen Sauerstofftransportkoeffizienten muß in den Korngrenzen die Einstellung chemischen Gleichgewichts mit der Gasumgebung erwartet werden. Danach kann das chemische Potential des Sauerstoffs in der Gasphase gemäß $2\mu^{\text{Kg}}(\text{O}) = \mu^{\text{Gas}}(\text{O}_2)$ in das mit den Standardzuständen bei 1073 K eingestellte Bildungsgleichgewicht von In_2O_3 eingesetzt werden. Gibt man unter diesen Voraussetzungen die Gleichgewichtsaktivität von Indium vor, berechnet man zum Beispiel für eine Schicht aus reinem Indium eine Sauerstoffaktivität von etwa 10^{-27} , die unterschritten werden muß, um deren Oxidation zu vermeiden. Bei höheren Sauerstoffaktivitäten kann die Oxidation durch Verdünnung des Indiums in der Platinmatrix unterbunden werden. Die Aktivitätskoeffizienten zur Umrechnung der Indiumaktivität in den

¹⁶ Setzt man für die Aktivierungsenergie einen Wert ein, der den Mittelwert aus E_a (Oberflächendiff.) und E_a (Volumendiff.) bildet, erhält man einen Korngrenz-Diffusionskoeffizienten am unteren Limit. Der Vergleichswert in Klammern bezieht sich auf dieses untere Limit.

entsprechenden Indiumgehalt wurden [Scha78] entnommen. Eine kontinuierliche Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten vom Molenbruch erhält man unter der Annahme einer linearen Näherung für den Proportionalitätsfaktor α , der aus dem Modell der regulären Lösung stammt (vgl. Anhang I). Wiederum bei 1073 K ergeben sich für die Sauerstoffaktivitäten 10^{-4} , 10^{-15} und 10^{-20} Gleichgewichtswerte von 0,1%, 3% und 10% Indium in der Platinmatrix. Aus diesen Gleichgewichtswerten lassen sich verschiedene Schlüsse ziehen:

- Die Sauerstoffaktivität war in keinem der Experimente ausreichend klein, um die Oxidation der anfangs vorliegenden Indiumschicht zu vermeiden.
- Nachdem in einer relativ kurzen Versuchszeit die Indiumgehalte entsprechend abgesunken sind, muß mit keiner Indiumoxidbildung mehr gerechnet werden. Gemäß Tabelle 7 passiert das im Fall der Experimente Z13 und Z16 mit $a(\text{O}_2) \approx 10^{-20}$ in einem Bruchteil der Gesamtversuchsdauer von 6% bzw. 16%, im Fall des Experiments Z7 mit $a(\text{O}_2) \approx 10^{-15}$ ist der Indiumgehalt nach 9% der Gesamtversuchsdauer überall kleiner als 3%.
- Bei Indiumgehalten kleiner als 0,1% muß $a(\text{O}_2) > 10^{-4}$ eingestellt werden, bis die Bildung von Indiumoxid erwartet wird. Tatsächlich war die Sauerstoffaktivität höher eingestellt, wenn in den PAC-Experimenten des Kapitels 5.3.2.2 eine Änderung des Spektrums festgestellt wurde.

Infolge des schnellen Sauerstofftransports, der Sauerstoffaktivität im Gleichgewicht mit der Gasatmosphäre und der kleinen Indiumaktivität gilt für die Transportkoeffizienten am Ort der Korngrenzen: $c_{\text{O}}^{\text{Kg}}(\text{Pt}) \cdot D_{\text{O}}^{\text{Kg}}(\text{Pt}) > c_{\text{In}}^{\text{Kg}}(\text{Pt}) \cdot D_{\text{In}}^{\text{Kg}}(\text{Pt})$, während im Volumen genau das Gegenteil zutrifft. Im Platinvolumen gelöstes Indium wird demnach einer äußeren Oxidation unterzogen, wohingegen innerhalb des Gefüges aus Korngrenzen von einer Inneren Oxidation gesprochen werden kann. Schnell hat sich aber im Korngrenzgefüge ein Sauerstoffgleichgewicht mit der Außenatmosphäre eingestellt, so daß sich der Vorgang innerhalb des Korngrenzgefüges nicht mehr von der Oxidation an der äußeren Grenzfläche unterscheidet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Indiumausdiffusion wurde in den eingangs erwähnten Experimenten gefunden und er wird im weiteren quantitativ beschrieben.

4.3.4 Einfluß der Korngröße

Findet man bei den Experimenten in der Platinfolie mit einem relativ großen mittleren Korndurchmesser von 50 μm Anzeichen für die Indiumanreicherung an den Korngrenzen, so kann man diese Beobachtung mit Sicherheit auf die aufgedampften Platinfilme übertragen. Die Ausdiffusion von Indium wird in den Platinfilmen mit mittleren Korndurchmessern von 50 nm (Abbildung 24) zu einer nahezu vollständigen Anreicherung des nicht im Anfangsstadium der Diffusionsreaktion oxidierten Indiumanteils an den Korngrenzen führen. Um den Prozeß auch quantitativ zu beschreiben, soll das Modell der Ausdiffusion mit konstantem Diffusionskoeffizienten aus einem, anfangs homogen mit Fremdatomen dotierten, kugelförmigen Korn eingesetzt werden:

$$\text{radiale Diffusion:} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

$$\text{homogene Dotierung:} \quad c(-d < r < d, t = 0) = c_0 = \text{konstant}$$

An den Korngrenzen soll über die gesamte Reaktionsdauer die Fremdatomkonzentration konstant sein. In dem betrachteten System wird dieser Randbedingung entsprochen, sobald die Sauerstoffaktivität in den Korngrenzen soweit angestiegen ist, daß sich Indiumoxid in den Korngrenzen ausscheidet. Gleichbedeutend mit der Indiumoxidbildung ist eine im Gleichgewicht damit stehende kleine Indiumaktivität, die man näherungsweise mit Null angeben kann:

$$c(r = \pm d, t > 0) = c^{\text{Kg}} = 0$$

Als Lösung erhält man die orts- und zeitabhängige Konzentration in dem Korn, aber auch die zeitabhängige relative Stoffmenge (N_t / N_∞), die im Laufe der Diffusionsreaktion aus der Kugel ausdiffundiert. Die entsprechenden mathematischen Ausdrücke in den Gleichungen (26) und (27) wurden der Monographie [Cra75] entnommen.

$$(26) \quad c = c_0 + (c^{\text{Kg}} - c_0) \cdot \left[1 + \frac{2d}{\pi r} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i} \cdot \sin \frac{i\pi r}{d} \cdot \exp\left(-\frac{D i^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \right]$$

$$(27) \quad \frac{N_t}{N_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} \cdot \exp\left(-\frac{D i^2 \pi^2 t}{d^2}\right)$$

Das Modell wird jetzt angewandt, um die Wirkung der Korngröße auf die Indiumverarmung im Korninneren zu verdeutlichen. Beispielhaft sollen zwei homogen mit 10at% Indium dotierte Körner mit 25 μm bzw. 25 nm Radius betrachtet werden. Eine auch in den Experimenten eingestellte Reaktionstemperatur von 1073 K bzw. 916 K wird zur Bestimmung des Indiumdiffusionskoeffizienten gemäß Gleichung (24) zugrunde gelegt. Die Ausdiffusion geht von der sofortigen Einstellung von $c^{\text{Kg}} = 0$ aus. Die Dauer der Einstellung hoher Sauerstoffaktivität in den Platinkorngrenzen wird bei den vorgegebenen Zeiten nicht berücksichtigt. In Abbildung 42 kann man die grundsätzlich unterschiedlichen Zeitskalen ablesen, in denen die Platinkörner entleert werden. Aus Gleichung (27) läßt sich die Zeit für die vollständige Indiumentleerung im Fall des Nanokorns zu 20 min bestimmen. Aus dem 1000 mal größeren Korn diffundieren dagegen innerhalb von fünf Tagen nur 40% der gesamten gelösten Indiummenge.

Mit Hilfe dieser am Modell durchgeführten Rechnung kann die Einschätzung der vollständigen Indiumanreicherung in den Korngrenzen bestätigt werden. Eine grundlegende Voraussetzung ist jedoch eine dauerhaft hohe, von der Löslichkeit in den Platinkorngrenzen bestimmte $a^{\text{Kg}}(\text{O})$. Dem kann entsprochen werden, wenn der Sauerstofftransport in den Korngrenzen nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

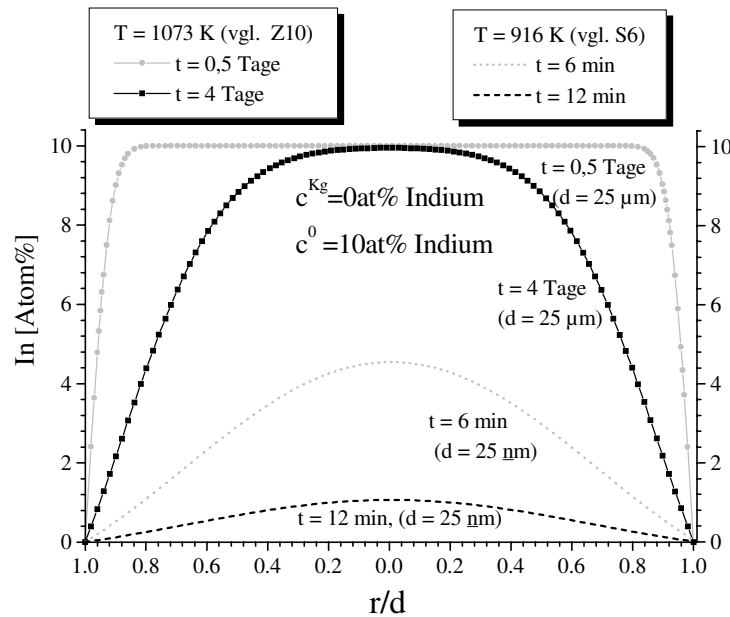


Abbildung 42 Ausdiffusion von Indium aus einem homogen mit Indium dotierten sphärischen Platinkorn. Zum einen wird ein Korn mit einem Radius von $25 \mu\text{m}$ betrachtet, zum anderen ein Korn mit einem 1000 mal kleineren Radius ($d = 25 \text{ nm}$).

In den Platinfilmen kann man von einem hohen Sauerstofffluß entlang der Korngrenzen sprechen, weil die hohe Dichte an zweidimensionalen Fehlern gleichzeitig einen großen Korngrenzquerschnitt liefert. Mit den mittleren Korndurchmessern von 50 nm im aufgedampften Film und $50 \mu\text{m}$ in der Platinfolie läßt sich der Querschnitt der Korngrenzen auf einer $5 \text{ mm} \cdot 5 \text{ mm}$ Fläche berechnen. Wenn die Körner für diese Abschätzung mit einem quadratischen Querschnitt angenähert werden und die Korngrenzdicke mit typischerweise drei Atomschichten ($\approx 1 \text{ nm}$) angegeben wird, erhält man im Platinfilm einen 1000 mal größeren Korngrenzquerschnitt, der ca. $1/12$ des Gesamtquerschnitts ausmacht. Demnach ist in den Filmen auch der Sauerstofffluß 1000 mal größer als in der Platinfolie. Wie das „Einfrieren“ des Indiumprofils während der ablaufenden Diffusionsreaktion in Versuch S6 zeigt, spricht in den Experimenten mit aufgedampften Filmen auch vom Standpunkt des Sauerstoffantransports nichts gegen die vollständige Oxidation des Indiums in den Korngrenzen. Das trifft insbesondere dann zu, wenn wie in S5 und S6 die Platinfilme extrem dünn waren (vgl. Tabelle 9).

5 Die in situ Meßmethode

Im Kapitel zur Ex situ Untersuchung der Platin / YSZ-Grenzfläche wurden Beobachtungen am Gefüge der Platinfilme gemacht und die Reaktivität der Grenzfläche unter extremen Bedingungen festgehalten. Es hat sich gezeigt, daß die Grenzfläche nur nach dem Diffusionsverschweißen der Verbundpartner für die ex situ Beobachtung im TEM herauspräpariert werden konnte. Solche präparativen Schwierigkeiten und die nachträgliche Veränderung der Grenzfläche durch Abkühl- und Präparationsvorgänge haben an einem Beispiel die Vorteile einer in situ Spektroskopie aufgezeigt.

Für die in situ Spektroskopie sollen atomare Sonden aus ^{111}In zunächst in eine Wirtsmatrix aus Platin eingebracht werden. Ein „scale up“ dieses Schichtenaufbaus auf Dimensionen, die das System chemischen Analysemethoden zugänglich macht, wurde im vorangegangenen Kapitel über den Transport von Indium im Platin unternommen. So konnten unabhängig von den PAC-Messungen kinetische Untersuchungen, die zu einem Indiumdiffusionskoeffizienten im Platin ausgewertet wurden, und Beobachtungen zur Anreicherung an Grenzflächen mit hoher Sauerstoffaktivität angestellt werden.

Die Anreicherung des ^{111}In an fest / fest-Grenzflächen ist auch eine Voraussetzung für deren in situ Spektroskopie mit Hilfe atomarer Sonden. Die Sondenanreicherung und die Empfindlichkeit der Messung der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (PAC) sollen die monoatomare Grenzfläche mit ihrer geringer Teilchenzahl spektroskopisch sichtbar machen, ohne die Flächenkonzentration der Sonden soweit zu erhöhen, daß die Grenzflächenstruktur beeinflußt wird. Daß dieses Vorhaben nicht unmöglich ist, wurde bereits in unterschiedlichen Arbeiten zur PAC-Untersuchung an zweidimensionalen Fehlern gezeigt. An Metalloberflächen [Scha89] und einer Phasengrenze zwischen zwei Metallschichten [Neu96] wurden für PAC-Untersuchungen die Sonden durch direktes Aufdampfen angereichert. Die schnelle Korngrenzdiffusion wurde dagegen in [Bai93] ausgenutzt, um die Korngrenzen von FCC-Metallen mit den PAC-Sonden zu dekorieren und zu untersuchen.

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Hintergründe der kernphysikalischen Spektroskopiemethode behandelt, wobei auf die Ausführungen in [ScW92] und [Bod72] zurückgegriffen wurde. Nachdem dann der Meßaufbau und die Präparation der Proben beschrieben sind, kann der Blick auf die Spektren gelenkt werden. Das Kapitel mit den PAC-Spektren einzelner Phasen des Pt-YSZ Systems steht unter dem Vorzeichen, zwischen diesen Phasen differenzieren zu können. Im Fall der metallischen Wirtsmatrix wird die PAC-Untersuchung unterteilt in die Untersuchung einkristalliner Platinproben und polykristalliner bis nanokristalliner aufgedampfter Platinfilme. In den Platinfilmen kann schließlich von der Spektroskopie einer fest / fest-Grenzfläche ausgegangen werden, weil verschiedene Hinweise auf die Anreicherung der Sonden an den Korngrenzen gefunden wurden. In den abschließenden zwei Unterkapiteln wird an Metall / Keramik-Komposites und einem Metall / Keramik-Schichtenaufbau der Versuch unternommen, die Sonden präparativ an der Phasengrenze anzureichern.

5.1 Die Gestörte γ - γ -Winkelkorrelation (PAC)

Die PAC (perturbed angular correlation) gehört wie die Messung des Mößbauereffektes oder der Kernspinresonanz zu den Spektroskopiemethoden der nuklearen Festkörperphysik, die Hyperfeinwechselwirkungen ausnutzen. Von Hyperfeinwechselwirkungen spricht man bei einer Wechselwirkung zwischen einem (magnetischen oder elektrischen) Moment der Kernladungsverteilung mit Feldern, die die eigene Atomhülle am Kernort hervorruft. Da die Atomhülle von nächsten Nachbarn beeinflusst wird, kann man Aussagen über die direkte Nachbarschaft der Probe gewinnen.

Die Hyperfeinwechselwirkung wird im Falle der PAC-Spektroskopie aus einer zeit- und winkelabhängigen Messung zweier nacheinander aus einem Atomkern emittierter γ -Quanten erhalten. Entscheidend für die Hyperfeinwechselwirkung mit äußeren statischen Feldern ist hier das elektrische und magnetische Moment des Zwischenzustands der γ - γ -Kaskade. Bei einer endlichen Lebensdauer dieses Zwischenzustands führt die Wechselwirkung zu einer zeitlichen Modulation der Winkelverteilung, deren Frequenzen Informationen über Art und Stärke der Felder liefern.

PAC-Messungen werden in erste Linie mit den Sondenkernen ^{111}In und ^{181}Hf durchgeführt. Die gebräuchlichste und auch in dieser Arbeit verwendete Sonde ist das ^{111}In -Isotop. Wie im Zerfallsschema der Abbildung 43 dargestellt, hat es eine Halbwertszeit von 2,83 Tagen und bestimmt damit das chemische Verhalten der Sonde. Nach dem Elektroneneinfang durch das Mutterisotop entsteht ein angeregter ^{111}Cd -Kern, der über eine 171 keV - 245 keV γ - γ -Kaskade in den ^{111}Cd -Grundzustand zerfällt. Der Zwischenzustand der Kaskade hat eine Halbwertszeit von 85 ns.

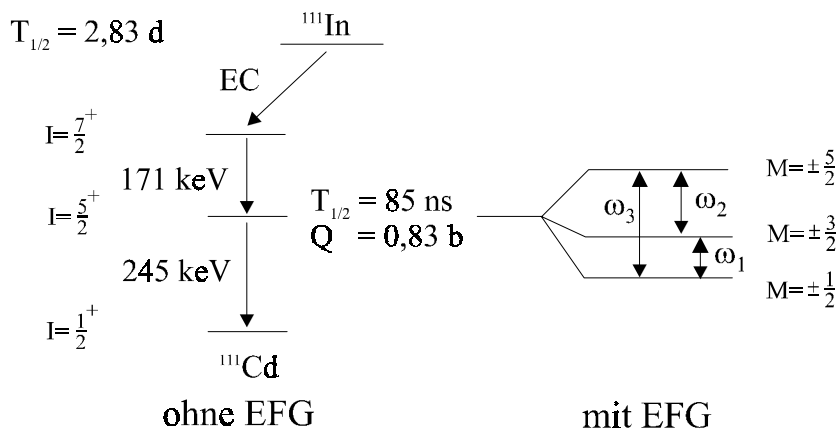


Abbildung 43 Zerfallsschema von ^{111}In

Ein Kernzustand wird durch seinen Drehimpuls I und seine magnetische Quantenzahl M beschrieben. Die Hyperfeinwechselwirkung des Kernquadrupolmoments im $5/2^+$ -Niveau der Sonde mit einem EFG hebt die Entartung der magnetischen Unterzustände auf (Abbildung 43). Der in Kapitel 5.1.1 näher beschriebene elektrische Feldgradient (EFG) ist die zweite Ableitung des elektrischen Potentials nach dem Ort. Es sollen zunächst Sondenkerne auf Plätzen ohne EFG betrachtet werden. Aus dem $7/2^+$ -Niveau der Kaskade mit einer

gleichverteilten Besetzung der Unterzustände wird das erste γ -Quant ausgestrahlt. Das Photon hat bestimmte Quantenzahlen ℓ, M . Die Drehimpulsquantenzahl ℓ kann im Fall eines Kernzerfalls nicht nur Werte mit $\ell = 1$ sondern auch höhere Werte mit $\ell = 2, 3 \dots$ einnehmen (Multipolarität). Dazu gehören dann die magnetischen Quantenzahlen $-\ell \leq M \leq \ell$. Das erste γ -Quant der Kaskade wird in einem Detektor nachgewiesen, der damit eine ausgezeichnete Richtung definiert. Man selektiert also durch den Nachweis in einem bestimmten Detektor Photonen mit definiertem magnetischen Unterzustand. Der Zerfall des zweiten γ -Quants findet jetzt aus einem ungleich besetzten $5/2^+$ -Niveau statt. Deshalb ist die Emissionsrichtung dieses zweiten γ -Quants im Vergleich zur Emissionsrichtung des ersten nicht mehr isotrop. Man erhält die in Abbildung 44 dargestellte ungestörte Winkelkorrelation, die gemäß Gleichung (28) beschrieben wird.

$$(28) \quad W(\theta) = \sum_{k \text{ gerade}}^{k \text{ max}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos\theta)$$

$P_k(\cos\theta)$ sind Legendrepolynome.

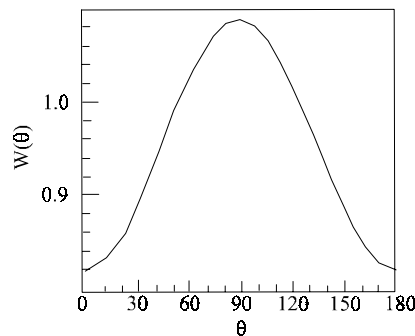


Abbildung 44 ungestörte Winkelkorrelation

Unter der Einwirkung eines elektrischen Feldgradienten wird eine zeitliche Umbesetzung der ungleich besetzten M -Unterzustände während der Lebensdauer des $5/2^+$ -Niveaus beobachtet. Dessen Zerfall erfolgt demnach nicht aus den durch den ersten γ -Quant besetzten magnetischen Unterzuständen, sondern aus einer gemäß dem Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ umsortierten Verteilung der magnetischen Kernzustände. Der Zeitentwicklungsoperator fließt in den Störoperator $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ ein, der durch ein statisches Feld verursacht wird.

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{M_a M_b} \left\{ (-1)^{2I+M_a+M_b} \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \right. \\ \left. \langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M'_b | \Lambda(t) | M'_a \rangle \right. \\ \left. \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_a & -M_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_b & -M_b & N_2 \end{pmatrix} \right\}$$

mit

θ = Winkel zwischen den emittierten γ -Quanten

$A_{kk} = A_k(1) A_k(2)$, Anisotropiekoeffizient

$k_i \leq 2 \ell$ und $k = \text{gerade}$, $i = 1, 2$

$$|N_i| \leq k_i$$

M_a, M_b bezeichnen die M-Unterszustände des Zwischenniveaus, während

M_a', M_b' die durch den Zeitoperator gestörten M-Unterniveaus sind

In polykristallinen texturfreien Proben weisen die Hauptachsen der EFG's aller Sonden isotrop in alle Richtungen. Deshalb muß der Störoperator über alle Orientierungen der Hauptachsen gemittelt werden und vereinfacht sich zu:

$$G_{kk}(t) = (2k+1)^{-1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t)$$

Mit dieser Vereinfachung erhält man für die gestörte Winkelkorrelation:

$$(29) \quad W(\theta, t) = \sum_{k=\text{gerade}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta)$$

Die Anisotropiekoeffizienten A_{kk} sind für die γ - γ -Übergänge der PAC-Sondenkerne aus der Literatur bekannt. In guter Näherung ergibt sich die Störung der Winkelkorrelation nur aus $G_{22}(t)$ mit dem Anisotropiekoeffizienten $A_{22} = -0,1763$ (für $^{111}\text{Indium}$ im $5/2^+$ -Niveau).

5.1.1 Die Störfunktion bei elektrischer Quadrupolwechselwirkung

Einen Kern umgebende elektrische Ladungen rufen am Kernort ein Potential $\phi(\vec{r})$ hervor. Die Energie einer Kernladungsverteilung $\rho(\vec{r})$, welche mit diesem elektrischen Potential wechselwirkt, läßt sich berechnen:

$$E_{\text{elektr}} = \int \rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d^3 r$$

Um das Potential als Funktion von \vec{r} auszudrücken, wird eine Taylorentwicklung um den Kernort vorgenommen:

$$E_{\text{elektr}} = \phi_0 \int \rho(\vec{r}) d^3 r + \sum_{a=1}^3 \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_a} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_a d^3 r + \sum_{a,b=1}^{a,b=3} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_a \partial x_b} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_a x_b d^3 r + \dots$$

Der erste Term stellt dabei die Coulombwechselwirkung dar, der zweite die elektrische Dipolwechselwirkung, welche bei Kernübergängen verschwindet. Um die Hyperfeinwechselwirkungen zu verstehen, muß der dritte Term mit der zweiten Ableitung des Potentials, das ist der elektrische Feldgradient (EFG), genauer untersucht werden. Nach einer Diagonalisierung des EFG fallen die gemischten Ableitungen weg, es bleiben nur die homogenen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_a^2} \right)_0 =: \phi_{aa} \quad \text{mit} \quad (\Delta \phi)_0 = \sum_{a=1}^{a=3} \phi_{aa} .$$

Der folgende Schritt beinhaltet die Trennung des dritten Terms mit den diagonalisierten EFG in einen Monopolterm und einen Quadrupolterm. Die elektrischen Wechselwirkungen erfolgen in der PAC mit dem Kernquadrupolmoment Q_{aa} , weshalb der Quadrupolterm von entscheidender Bedeutung ist.

$$\frac{1}{2} \sum_{a=1}^3 \phi_{aa} \int \rho(\vec{r}) x_a^2 d^3r = \frac{1}{6} \sum_{a=1}^3 \phi_{aa} \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3r + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^3 \phi_{aa} \int \rho(\vec{r}) \left(x_a^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3r$$

$$\Rightarrow E_{Monopol} \qquad \qquad \qquad \Rightarrow E_Q = \frac{e}{6} \sum_a V_{aa} Q_{aa}$$

In dem Quadrupolterm kann die diagonalisierte Matrix, die den elektrischen Feldgradienten beschreibt, durch den spurlosen¹⁷ Tensor des elektrischen Feldgradienten V_{aa} ersetzt werden, weil die Spur keinen Beitrag zur Energie liefert.

Üblicherweise ordnet man die Beträge der Einzelkomponenten gemäß $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ und gibt die Stärke des EFG proportional zu V_{zz} mit der Quadrupolkopplungskonstanten v_Q an. Die z-Richtung ist durch die Richtung des Detektors bestimmt, der das erste γ -Quant nachgewiesen hat. Für die Abweichung des EFG von der Axialsymmetrie in z-Richtung definiert man einen Asymmetrieparameter η .

$$v_Q = \frac{eQ}{h} V_{zz} \qquad v_Q = \text{Quadrupolkopplungskonstante}$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1 \qquad \eta = \text{Asymmetrieparameter}$$

Der oben beschriebene Störoperator nimmt im Fall der Hyperfeinwechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem am Kernort wirkenden Potential folgende Form an:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 s_{2n}(\eta) \cdot \cos [g_{2n}(\eta) \cdot v_Q \cdot t]$$

$$g_{2n}(\eta) \qquad \text{Frequenzfaktoren}$$

$$g_{2n}(\eta) v_Q = \omega_n \qquad \text{Übergangsfrequenzen (vgl. Abb. 43)}$$

$$s_{2n}(\eta) \qquad \text{Übergangsamplituden mit } \sum_{n=0}^3 s_{2n}(\eta) = 1$$

Mit der umgekehrten Proportionalität des Potentials zum Abstand erhält man für die zweite Ableitung des Potentials eine r^{-3} **Abhängigkeit**. Aus dieser Abnahme des EFG's in dritter Potenz mit dem Abstand folgt, daß im wesentlichen die Wechselwirkung mit Atomen der nächsten Nachbarschaft (evtl. noch der weiter entfernten Nachbarschaft) die Atomhülle und damit die Ladungsverteilung am Kernort beeinflusst. Die PAC ist also eine lokale Spektroskopie mit den sich daraus ergebenden Vor- und Nachteilen:

¹⁷ spurlos: $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$

Mit der **atomaren Auflösung** ist die spektroskopische Beobachtung von eindimensionalen, an die Sonden gebundenen Kristallfehlern möglich. Bei einer hohen Konzentration solcher Punktdefekte führt eine Assoziation dieser Defekte an die Sonde jedoch schnell zu einer großen Zahl unterschiedlicher Umgebungen. In diesem Fall ist die atomare Sicht der Sonde nachteilig, weil mehrere Sondenanteile mit unterschiedlichem EFG eine breite, nicht mehr in einzelne Signale auflösbare, Verteilung der Frequenzen ergeben. Eine ebensolche breite Verteilung der Frequenzen im Spektrum ergibt sich, wenn die Nahumgebung der Sonden zwar nicht variiert, aber in zweiter und weiter entfernter Nachbarschaft die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für weitere Defekte hoch ist. Im Ergebnis sieht man ein – unter Umständen – stark verbreitertes Signal aus einem EFG. Diese beiden Möglichkeiten der Signalverbreiterung sind nicht unterscheidbar.

Außerdem ist mit der atomaren Auflösung von Sondenumgebungen kaum eine Information über den makroskopischen Aufenthaltort verbunden. Solche **ortsaufgelösten Informationen** über lokale Sondenumgebungen erhält man nur infolge von experimentellen Vorgaben. Beim Aufdampfen der ^{111}In Sonden zwischen zwei Schichten einer Substanz oder zweier Substanzen, bleibt der Ort in lateraler Ausrichtung vollkommen unbestimmt, während die Tiefenverteilung der Sonden sich auf nahezu eine Monolage beschränkt. Im Fall der Fe / Ag-Phasengrenze erlaubte die Kenntnis der Spektren in den einzelnen Matrixmaterialien eine Zuordnung der EFG's zu Grenzflächenplätzen. Nach dem Aufdampfen unmittelbar an die Grenzfläche konnte mit einem Sondenanteil von 87% auf solchen Grenzflächenplätzen eine enorm geringe Tiefenverteilung bestätigt werden [Neu96].

5.1.2 Praxis der PAC-Messungen

Üblicherweise werden vier Detektoren im rechten Winkel zueinander auf einer Probenebene aufgebaut. In den aus einem NaJ Szintillatorkristall und einem Photomultiplier bestehenden Detektoren löst das γ -Quant ein Signal aus, dessen steile Anstiegsflanke in einem Constant Fraction Diskriminator (CFD) zur Bestimmung der exakten Signalzeit verwandt wird. Das Energiesignal wird direkt an einer Dynode des Photomultipliers abgegriffen, geteilt und an zwei Einkanaldiskriminatoren geschickt. Das Energiefenster eines Diskriminators ist auf 171 keV und das des anderen auf 245 keV eingestellt. Nach der Verarbeitung des Energiesignals, wird es mit dem zwischendurch verzögerten Zeitsignal zusammengeführt (slow-fast Prinzip), so daß man ein Signal erzeugt hat, welches sowohl die zeitliche als auch die energetische Information beinhaltet. Das Signal des den Zwischenzustand besetzenden γ -Quants mit 171 keV startet eine elektronische Uhr (time pulse converter), während das Signal des entvölkernden Quants sie wieder stoppt. Die Zeitdifferenz wird digitalisiert und ihrem Wert entsprechend erhöht sich in einem von 1024 Kanälen die Zahl der Ereignisse um eins. Für jede der zwölf Detektorkombinationen gibt es einen 1 Kbyte langen Speicherbereich, der sich als Koinzidenzzählratenspektrum mit der Koinzidenzzählrate $N(\Theta, t)$ darstellen läßt (30). Die Information, in welchen dieser Speicherbereiche das Ereignis geschrieben wird, liefert eine Routing-Einheit, die die Detektorkombination für Start- und Stoppsignal registriert hat.

Eine durch ein 171 keV Ereignis gestartete Meßapparatur wartet mehr als zehn Halbwertszeiten lang nur auf ein 245 keV Ereignis in einem anderen Detektor, welches die Apparatur stoppt. In dieser Zeit kann die Apparatur auch durch eine zufällige Koinzidenz

gestoppt werden. Um den Anteil der zufälligen Koinzidenzen so klein wie möglich zu halten, darf nur eine begrenzte Sondenaktivität in die Probe gebracht werden. Solche zufälligen Koinzidenzen bilden im Koinzidenzzählratenspektrum einen näherungsweise konstanten Untergrund (B).

$$(30) \quad N(\Theta, t) = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_N}\right) \cdot W(\Theta, t) + B \quad , W(\Theta, t) \text{ gemäß Glg. (29)}$$

Nach Abzug des Untergrunds (B) aus den vier unter 180° gemessenen Koinzidenzzählraten und den acht unter 90° gemessenen Koinzidenzzählraten wird jeweils das geometrische Mittel gebildet. Jetzt wird die Störfunktion so errechnet, daß sich die Ansprechwahrscheinlichkeit einzelner Detektoren herauskürzt:

$$(31) \quad R(t) = 2 \left[\frac{\bar{N}(180^\circ, t) - \bar{N}(90^\circ, t)}{\bar{N}(180^\circ, t) + 2\bar{N}(90^\circ, t)} \right]$$

Diese rechnerisch aus zwölf Koinzidenzzählratenspektren gewonnene Störfunktion und ihre Fouriertransformierte wird in den folgenden Spektren dargestellt.

5.1.3 Parametrisierung der Störfunktion

Die Störfunktion ergibt sich theoretisch aus der Wechselwirkung eines statischen EFG mit dem Kernquadrupolmoment des $5/2^+$ -Niveaus, und praktisch wie in Gleichung (32) dargestellt aus der experimentellen Störfunktion $R(t)$, die mathematisch aus den Störungen der Koinzidenzzählraten erhalten wird.

$$(32) \quad R(t) = 2 \cdot \left[\frac{\overline{W(180^\circ, t)} - \overline{W(90^\circ, t)}}{\overline{W(180^\circ, t)} + 2 \cdot \overline{W(90^\circ, t)}} \right] = A_{22}^{\text{eff}} \sum_i f_i G_{22}^{(i)}(t)$$

Mit dem Sondenanteil f_i werden wenige unterschiedliche für die Besetzung mit Sondenatomen energetisch günstige Gitterplätze beschrieben, die jeweils einen charakteristischen EFG liefern. Für jeden dieser EFG's muß ein separater Störoperator berücksichtigt werden, so daß in der Störfunktion die Summe all dieser mit den Sondenanteilen gewichteten Störoperatoren steht. Als Faktor vor dieser Summe ist in Gleichung (32) der effektive Anisotropiekoeffizient angegeben. Er hat einen kleineren Wert als der oben für die betrachtete Kaskade angegebene A_{22} . Weil die Strahlung aus einem endlichen Winkelbereich in die Detektoren fällt, läßt sich der A_{22}^{eff} für die im Versuchsaufbau gegebenen geometrischen Bedingungen berechnen oder experimentell bestimmen.

Im Folgenden betrachtet man nur **einen** Sondenanteil. Nicht jede Sonde aus diesem Anteil wird exakt dem gleichen durch eine Richtung und eine Stärke beschreibbaren EFG ausgesetzt sein. Deshalb lassen sich die Spektren mit Verteilungen von EFG's um einen mittleren Wert erklären. Die Verteilung der EFG's um einen mittleren Wert drückt sich in den experimentellen Störfunktionen durch die zeitliche Abnahme der Modulationsamplituden aus

und führt im Fourierspektrum zu einer Verbreiterung der Signale. Mathematisch wird dieser Dämpfung durch den Einbau eines exponentiellen Gliedes gemäß der Lorentz- oder der Gaussverteilung entsprochen. Ein zweiter Exponentialterm beschreibt die Dämpfung durch die endliche Zeitauflösung (τ_r) der Apparatur. Sie liegt bei 3 ns - 3,5 ns, wenn mit dem slow-fast-Prinzip und NaJ-Szintillatoren gearbeitet wird. Die Zeitauflösung läßt sich im Koinzidenzzählratenspektrum ($N(\Theta, t)$ vs t) daran erkennen, daß nahe bei $t = 0$ die Spitze, die der Häufigkeit der frühesten Koinzidenzereignisse entspricht, abgerundet ist.

Gleichung (33)

$$A_{22} G_{22}(t) = A_{22}^{\text{eff}} \cdot \left[s_{20} + \sum_{n=1}^3 s_{2n}(\eta) \cdot \cos(g_{2n}(h) \cdot n_Q \cdot t) \cdot \exp\left(\frac{(-g(\eta)\delta_Q t)^a}{b}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(\omega\tau_r)^2}{16 \cdot \ln 2}\right) \right]$$

Lorentzverteilung ($b = 1$), Gaußverteilung ($b = 2$)

Man nennt einen EFG gut definiert, wenn die Verteilungsbreite (δ_Q) in Gleichung (33) nur eine Größe von 2% - 3% der Quadrupolkopplungskonstanten ν_Q annimmt. In [For73] ist gezeigt, daß für Verteilungsbreiten mit $\delta_Q/\nu_Q > 30\%$ unabhängig vom wirklichen Asymmetrieparameter des EFG nur noch ein Asymmetrieparameter von $\eta \approx 0.5$ erhalten wird.

Leider kann die Dämpfung einer Störfunktion nicht allein mit Frequenzverteilungen bei statischem EFG erklärt werden. Fluktuationen der Hyperfeinfelder innerhalb der Lebendauer des Zwischenniveaus können zu den gleichen Beobachtungen im Spektrum führen. Dynamische Effekte können unter der Voraussetzung, daß das ungestörte Gitter kubische Symmetrie besitzt und ein Defekt mit einer Rate $< 0,2 \cdot \nu_Q$ auf äquivalenten Plätzen um die Sonde springt, mit dem exponentiellen Abfall der Anisotropie parametrisiert werden:

$$(34) \quad G_{22}^{\text{dyn}}(t) = e^{-\lambda t} G_{22}(t)$$

Der Umkehrschluß vom Spektrum auf dynamische Wechselwirkungen ist nur eindeutig, wenn die Störfunktion unter den Wert $A_{22}^{\text{eff}} \cdot s_{20}$, den sogenannten Hardcorewert, fällt. Ansonsten muß, um von der Frequenzverteilung bei statischem EFG zu unterscheiden, eine Reihe von Messungen durchgeführt werden.

Häufig variiert man dazu die Temperatur. Wird z.B. bei ansteigender Temperatur das Eintreten einer Dämpfung beobachtet, die bei noch höherer Temperatur dem ungestörten Gitterspektrum weicht, kann man auf einen dynamischen Effekt schließen. Denn elektronische oder strukturelle Störungen, die sich an der Sonde vorbeibewegen, erreichen mit zunehmender Temperatur Sprungfrequenzen, die in der Größenordnung der reziproken Lebensdauer des Zwischenniveaus liegen und die Dämpfung des Spektrums bewirken. Mit noch höherer Temperatur wird die Sprungfrequenz der Störungen so groß, daß die Sonden während ihrer „Beobachtungszeit“ nur einen Mittelwert für den EFG der Umgebung liefern. Das kann der EFG des ungestörten Gitters sein (z.B. in [Eve90]).

Das „Hin- und Herspringen“ zwischen zwei gleichgerichteten, aber unterschiedlich starken EFG wird in einer Untersuchung von Cr_2O_3 gefunden [Neu95] und auf verschiedene Ladungszustände eines Defektassoziiats zurückgeführt. Dabei erhält man für kleine Veränderungsraten der Stärke des EFG eine Überlagerung beider EFG und für große Raten

einen scharfen EFG, der sich aus dem mit der Besetzungswahrscheinlichkeit gewichteten Mittelwert der zwei unterschiedlichen Feldgradientenstärken ergibt.

Ein anderer dynamischer Effekt hängt mit dem radioaktiven Zerfall des Mutterisotops der Sonden zusammen. Dieser Zerfall läuft über einen Elektroneneinfang ab und hat eine Störung des elektronischen Gleichgewichts in der Sondenumgebung zur Folge. Wenn die Relaxation von elektronischen Strukturen in Halbleitern oder Isolatoren langsam ist, dann wird der Relaxationsprozeß der Sondenumgebung noch in das Zeitfenster der PAC-Beobachtung hineinfallen. Dieser dynamische Effekt ist unter dem Namen „after effect“ bekannt.

Neben den dynamischen Effekten wurde in diesem Kapitel auf den Einfluß der statischen Verteilung und die Berücksichtigung verschiedener Sondenanteile eingegangen. Einzeln wurden diese Phänomene in den Gleichungen (32), (33) und (34) mathematisch beschrieben. Zusammengenommen spannen diese Gleichungen einen Parametersatz auf, mit dem man die experimentell ermittelte Störfunktion $R(t)$ anpassen kann.

5.2 Probenpräparation und Versuchsdurchführung

Zur Präparation des Metall / Keramik-Verbunds wurde auf Aufdampfmethoden zurückgegriffen. Es wurden aber auch Komposites aus polykristallinen Pulvermischungen gepresst. Beim Aufdampfen wurde die Keramik als Substrat zugrundegelegt und bei unterschiedlichen Substrattemperaturen gehalten. Besonders wichtig ist die Zugabe geringer Mengen ^{111}In zur Wirtsmatrix. Das geschieht durch Implantation und Aufdampfen im Fall des Schichtenaufbaus und durch Eintrocknen der $^{111}\text{InCl}_3$ -Urlösung auf den Komposit-Tabletten.

Für die Messungen wurden die Proben in einem Zangenaufbau oder einem Stempelaufbau zusammengehalten und in einen Meßofen gebracht. Dieser Meßofen muß einen möglichst geringen γ -Quanten Intensitätsverlust zwischen Probenort und umgebenden Detektoren gewährleisten und gleichzeitig bei hohen Temperaturen bis 1273 K die Einstellung der Sauerstoffaktivität mit Hilfe eines Gasgemischs ermöglichen.

5.2.1 Herstellung der Proben

Platinfilme

Platinfilme wurden im Hochvakuum von 10^{-6} mbar durch thermische Verdampfermethoden oder Sputtern auf einkristallines YSZ hergestellt. Als Hochvakuumanlage mit den genannten Verdampfungsanlagen standen zwei „Univex“-Anlagen der Firma Leybold zur Verfügung. Eine dieser Anlagen steht im radiochemischen Labor der II. Physik in Göttingen, um das Verdampfen radioaktiver Substanzen zu ermöglichen, die zweite steht im Institut für Physikalische Chemie in Hannover. Platinfilme, die ohne Heizen des Substrats mittels einer thermischen Verdampfermethode aufgebracht wurden, wellten sich oder platzten ganz von ihrer Unterlage ab. Diese Beobachtung wurde auch dann gemacht, wenn ein erster auf das YSZ-Substrat aufgedampfter Platinfilm mit einer oberflächlichen Submonolage der Sonde mit dem zweiten Platinfilm abgedeckt werden sollte. Daher mußte dazu übergegangen werden, mit Hilfe der UHV-tauglichen Substratheizung „HT-02“ der Firma „tectura“ das Substrat zu heizen.

Als Substrat diente eine 0,5 mm dicke und 5 mm · 5 mm große einkristalline YSZ-Scheibe. Die Scheiben mit einer (100)-orientierten polierten Oberfläche wurden vor dem Experiment einige Tage bei 1823 K in Luft equilibriert (vgl. Kap. 3.1). Eine dieser Scheiben wurde direkt auf die Substratheizung gelegt und mit einer Al_2O_3 -Maske so abgedeckt, daß die Substratoberfläche durch ein Fenster in der Maske schaut. Nach dem Festklemmen der Maske wurde der gesamte Substrathalteraufbau in der Hochvakuumkammer mit nach unten gerichteter Probe an einem von außen drehbaren Arm gehängt. Die Platinquelle des Elektronenstrahlverdampfers wurde mit 99,9% Platin beschickt. Sind die Platinquelle und die ^{111}In -Quelle (siehe unten) eingerichtet, kann die Hochvakuumkammer geschlossen und evakuiert werden. Bei erreichtem Endvakuum wurde das Substrat eine Stunde bei 973 K ausgeheizt. Das Aufdampfen des Platins erfolgte mit Aufdampfraten von etwa 4 nm/min bei jeweils einer Substrattemperatur von 973 K. Das Aufdampfen des Indiums auf ein etwa 373 K heißes Substrat war nach einigen Sekunden abgeschlossen. Um ein Abdampfen des Indiums beim Hochheizen des Substrats zu vermeiden, wurde die Submonolage ebenfalls bei 350 K mit einer 2 nm - 3 nm dicken Platinschicht versehen. Für alle Prozeduren, die mit einem Hochheizen oder Abkühlen des Substrats verbunden sind, wurden Temperaturänderungen von 5 K/min - 6 K/min in Kauf genommen. Es wurden aber nicht alle Filmschichten aufgedampft, ohne die Probe aus dem Hochvakuum zu nehmen: bei den Versuchen 1 bis 4 aus Tabelle 12 wurde eine wenige Mikrometer dicke Platinschicht mit einer Rate von 20 nm/min - 60 nm/min in der Aufdampfkammer in Hannover aufgesputtert. Die Oberfläche der gesputterten Platinschicht mußte der Atmosphäre ausgesetzt werden, bevor die Sonden in diese Schicht implantiert bzw. auf diese Schicht aufgedampft wurden. Abschließend wurde die zweite Platinschicht aufgedampft.

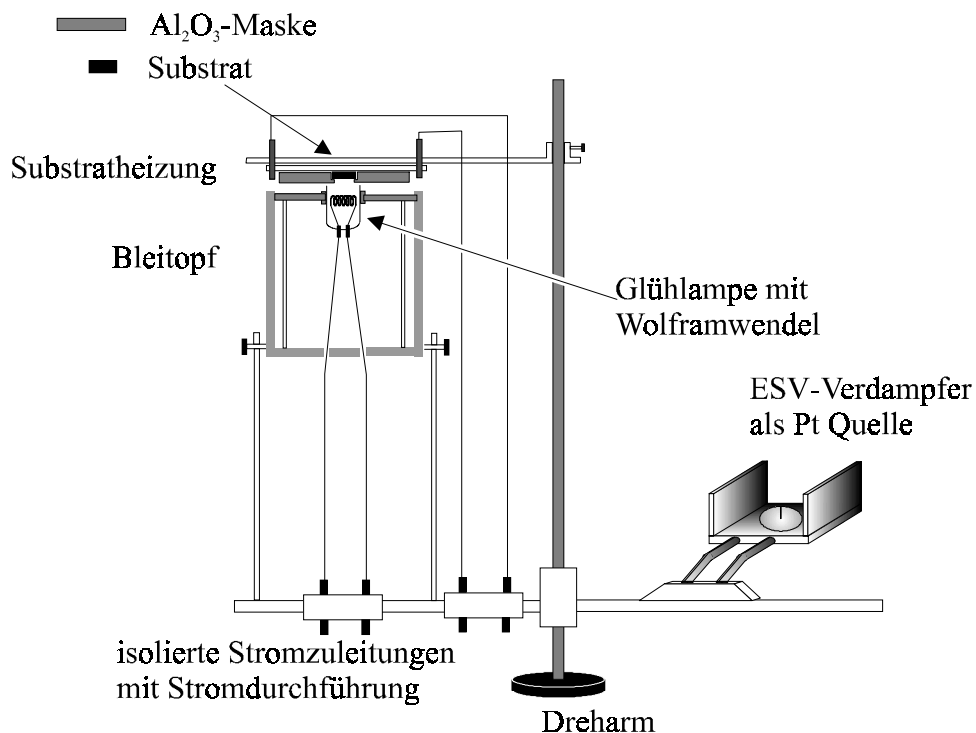


Abbildung 45 Die Einrichtung der Hochvakuumanlage in Göttingen [Uhr98]

Komposit-Tabletten

Die Komposit-Tabletten wurden aus Platin- und YSZ-Pulver hergestellt (vgl. Anhang VI). Nach mehrstündigem Vermischen in der Kugelmühle wurden die Pulver mit einer Kristallitgröße von etwa 2 μm - 20 μm kaltgepreßt. Aus den entstandenen Tabletten wurden etwa 1 mm dicke Scheiben gesägt, die anschließend quadratisch mit einer Kantenlänge von 5 mm zugesägt wurden. Nach dem Planschliff mit einer 15 μm „Winter“-Schleifscheibe waren diese Komposit-Plättchen noch etwa 0,5 mm dick. Die hergestellten Tabletten unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung und wurden anschließend auch unterschiedlichen Sinterprozeduren unterworfen.

Tabelle 10

Tablette	Pt : YSZ [Vol%]	Dichte [% der theoretischen Dichte]
I	50 : 50	96,8
II	50 : 50	99
III	25 : 75	89,4

So wurden zwei Tabletten mit einem Pt zu YSZ Volumenverhältnis von 50 : 50 hergestellt. Eine Tablette davon wurde in Platinfolie eingepackt und vier Tage zwischen 1473 K und 1573 K gesintert, die zweite Tablette wurde bei 1313 K und 430 bar heißgepreßt. Anschließend hatten sie theoretische Dichten von 96,8% bzw. von 99%.

In einer dritten Tablette wurden Platin und YSZ im Volumenverhältnis 25 : 75 zueinander gemischt. Sie wurde bei 3 bar Druck 6 h auf 1873 K und 3,5 Tage auf 1773 K gehalten. Es ist eine Tablette mit 89,4% theoretischer Dichte entstanden, die sich im Gegensatz zu den ersten beiden Tabletten wie eine keramische Probe sägen und schleifen ließ. Die keramischen Eigenschaften machten sich auch darin bemerkbar, daß die Plättchen aus dieser Tablette hohe Brüchigkeit und schlechte Sintereigenschaften aufwiesen.

5.2.2 Dotieren mit der Sonde

PAC-Messungen sind nur möglich, wenn sich die radioaktiven Sondenkerne **in** der Probe befinden. Für die hier beschriebenen Experimente wurden die Sonden entweder implantiert oder thermisch verdampft oder direkt von der Oberfläche aus eindiffundiert. Dazu wurde ausschließlich eine käuflich erworbene trägerfreie $^{111}\text{InCl}_3$ -Lösung eingesetzt (vgl. Anhang VI).

Für die in [Uhr98] beschriebene Implantation wird die Lösung in ein Edelstahlröhrchen getropft und eingetrocknet. Das Edelstahlröhrchen wird in die Ionenquelle des Göttinger Ionenimplantators IONAS eingebaut. Im Hochvakuum von 10^{-5} mbar werden die Ionen aus der geheizten Quelle mit insgesamt 400 kV durch einen Massenseparator auf die Probe beschleunigt. Als Ergebnis erhält man eine Probe mit 10^{12} Sondenatomen innerhalb eines Strahlflecks mit etwa 4 mm Durchmesser. In diesem Bereich liegt einer Simulation der ^{111}In -Tiefenverteilung mit dem Programm TRIM95 [Bie80] zufolge das Maximum der Verteilung bei 45 nm.

Andererseits wurde die Sonde auch durch sukzessives thermisches Verdampfen im Hochvakuum als Submonolage zwischen zwei Platinfilme gebracht (siehe 5.2.1). Als ^{111}In Quelle dient eine als Widerstandsheizung eingesetzte Wolframwendel einer aufgeschnittenen Glühlampe [Uhr98]. Sie wurde im Hochvakuum ausgeheizt und anschließend mit 5 μl - Tröpfchen einer wässrigen $^{111}\text{InCl}_3$ Lösung beschickt. Bei dieser Lösung handelt es sich um den in Wasser aufgenommenen Rückstand aus der eingedampften $^{111}\text{InCl}_3$ Urlösung. Für diese Lösung wurde eine Aktivität von 50 MBq - 55 MBq zur Verfügung gestellt. Die aufgeschnittene Glühlampe mit der Wolframwendel befindet sich in einem nur nach oben geöffneten Bleitopf (Abb. 45). Beim Einrichten der Quelle wurde darauf geachtet, das Substrat mit Hilfe des Dreharms so plazieren zu können, daß es nur einige Millimeter direkt oberhalb der Glühlampenöffnung steht. Wurde eine Ausbeute von üblicherweise etwa 10% erreicht, hatte die Probe zu Beginn des Experiments – mehr als zwei Tage nach dem Präparieren der Wolframwendel – eine Aktivität von ca. 3 MBq ($\approx 10^{12}$ Sondenkerne).

Im Falle der Komposit-Plättchen wurde die Aktivität direkt aus der wässrigen $^{111}\text{InCl}_3$ Lösung auf die Oberfläche getropft, bis eine Aktivität von etwa 8 MBq erreicht ist. Die radioaktive Oberfläche eines Plättchens wird mit einem zweiten Plättchen abgedeckt. Dieses Paar wird in Platinfolie eingewickelt und im Meßofen in einer [3% (80% CO_2 : 20% CO) : 97% N_2]-Atmosphäre in unter Druck bei 1273 K zusammengesintert.

5.2.3 Versuchsaufbau und Durchführung

In einem speziellen PAC- Meßofen wurden die eigentlichen in situ Messungen durchgeführt. Der Meßofen ist ein kleiner, wassergekühlter, senkrechtstehender Röhrenofen mit einem gasdicht abschließbaren Probenraum. Der Abstand der Detektoren vom Probenort wird dank eines Ofendurchmessers von insgesamt nur 7 cm klein gehalten außerdem wird mit einem stickstoffumspülten Bornitridheizrohr für einen geringen γ -Quanten-Einfangquerschnitt gesorgt. Mit diesem Heizrohr wird in der heißen Zone eine Temperatur von 1273 K erreicht. Die Wasserkühlung in der äußeren Stahlhaut sorgt dafür, daß die Temperatur an den vier Detektoren auf Raumtemperatur abgesunken ist, obwohl sich die Detektoren in der Höhe der heißesten Zone befinden.

Um die Proben in der in Abbildung 1 dargestellten elektrochemischen Kette zusammenzuhalten, wurde der in Abbildung 46 gezeigte Zangenaufbau aber teilweise auch der ebenfalls gezeigte Stempelaufbau eingesetzt. Dahingegen wurde in jedem Fall mit dem Stempelaufbau gearbeitet, wenn ein Probenpaar miteinander verschweißt werden sollte. Durch die Al_2O_3 -Vierkapillarrohre, aus denen die Zangenarme bzw. die Stempelzuleitungen bestehen, laufen die Platindrähte zum Thermoelement und zu den Platinplättchen, mit denen die elektrochemische Kette kontaktiert wird. Die Spitze eines Zangenarms besteht jeweils aus einer 5 mm \cdot 5 mm Al_2O_3 -Fläche. Auf den einander zugewandten Flächen befindet sich der Platinkontakt, zwischen diese Flächen wird die elektrochemische Kette geklemmt. Beim Stempelaufbau sind diese Stempelflächen anstatt parallel zur Ofenachse senkrecht dazu gerichtet, so daß über eine Feder ein wesentlich größerer Druck von ein bis fünf Kilogramm pro Probenfläche ausgeübt werden kann.

Durch eine den Probenraum oben gasdicht abschließende Glaskuppel führen alle elektrischen Zuleitungen und die Gaszufuhr. Das zugeführte Gas besteht aus einem CO_2/CO

Sauerstoffpuffer. Zur Einstellung der gewünschten Sauerstoffaktivität in der Gasatmosphäre kann das Durchflußverhältnis der beiden Gase zueinander variiert werden. Der Sauerstoffpuffer wird mit Stickstoff gemischt, so daß der Puffer ein Anteil am gesamten Gasfluß von 2% - 10% hat (Anhang V).

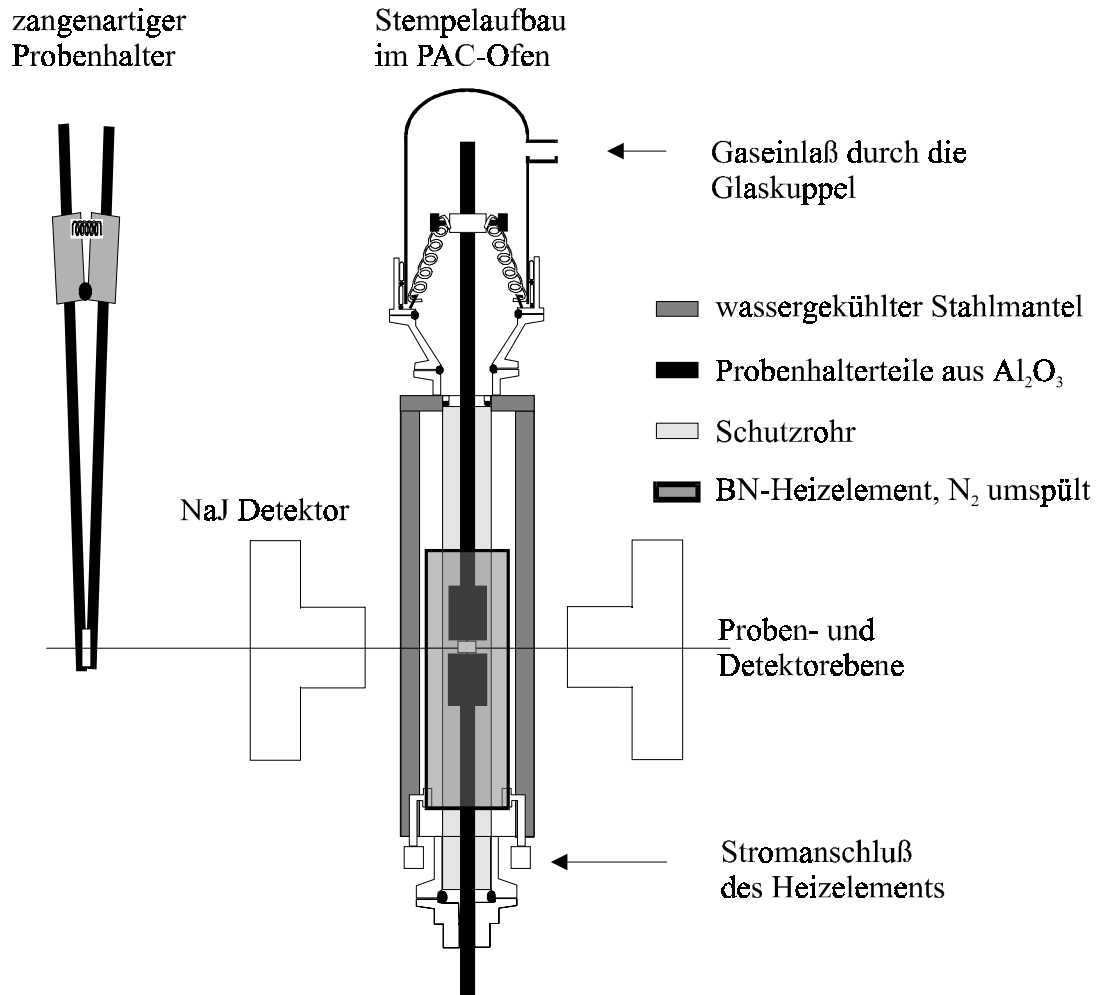


Abbildung 46 Meßofen und Probenhalter

Die elektrochemische Kette, in die die Probe eingebaut wird, besteht aus den Platinkontakten, einem Ni/NiO Sauerstoffreservoir (Anhang IV) und der eigentlichen Probe mit der Grenzfläche zwischen Platin und YSZ. Die Kette kann über die angesprochenen Zuleitungen mit einer Präzisionsspannungsquelle verbunden werden. Somit soll mittels Einstellung der Polarisationsspannung eine variable Sauerstoffaktivität am Ort der Grenzfläche eingeführt werden. Der Parametersatz der Versuche umfaßt damit die Temperatur, die Sauerstoffaktivität der Gasatmosphäre und die Sauerstoffaktivität am Ort der Grenzflächen.

Die Versuchzeit wird durch den ^{111}In -Zerfall bestimmt, die Dauer einer PAC-Messung durch die Statistik in dem PAC-Spektrum. So wird eine Meßserie mit derselben Probe in zwei Wochen aufgenommen, wobei die Dauer einer einzelnen PAC-Messung von 24 h auf etwa 72 h ansteigt. Somit werden etwa sieben $R(t)$ -Funktionen aus einer Probe gewonnen.

5.3 Versuchsergebnisse

Die Messungen wurden an einem Platin / YSZ-Verbund durchgeführt. Zuerst wurden polykristallines und einkristallines YSZ, einkristallines Platin und Platinfilme getrennt voneinander untersucht, um die Störfunktion der beteiligten Phasen kennenzulernen. Andere Phasen, die sich in dem System ausbilden können, werden diskutiert und gegebenenfalls werden aus der Literatur bekannte PAC-Daten vorgestellt.

Die Motivation der Versuche war die Anreicherung der Indiumsonden an einer fest / fest-Grenzfläche. Dazu sollte die Segregation der im Platin gelösten Indiumsonden an Orten hoher Sauerstoffaktivität mit der großen freien Bildungsenthalpie des In_2O_3 als Triebkraft eingesetzt werden. An der Phasengrenze zwischen Platin und dem Sauerstoffionenleiter YSZ kann die Sauerstoffaktivität zu diesem Zweck elektrochemisch gesteuert werden. Der Wirkung der Sauerstoffaktivität in Platinschichten mit einer Dicke in der Größenordnung von Mikrometern wurde bereits das Kapitel 4 gewidmet. Die Ergebnisse dort zeigten im Mikrometermaßstab keine Wirkung der Grenzflächenpolarisation auf die Indiumdiffusion, aber eine Indiumanreicherung an Korngrenzen innerhalb der Platinmatrix. Die Anreicherung in dem „scale up“ Aufbau und das Gefüge des Platinfilms (vgl. Abbildung 24) sprechen für eine Segregation und Anreicherung der Indiumsonden aus den nanokristallinen Körnern an die Korngrenzen. Die Grenzfläche zur Keramik wird in den Betrachtungen des Platinfilms nicht berücksichtigt, weil die Indiumdotierung in einem einige Mikrometer großen Abstand von der Phasengrenze erfolgte und weil aus Gleichung (24) bei 973 K nur eine kleine Indiumbeweglichkeit im Platin hervorgeht.

Im nächsten Schritt wurden die Indiumsonden durch eine gezielte Präparation dicht an die Metal / Keramik-Grenzfläche gebracht. In den durch Pressen zu Komposit-Tabletten verdichteten Pulvermischungen kann von einem erhöhten Grenzflächenanteil ausgegangen werden, weil die Pulver aus nur einige Mikrometer großen Platin- und YSZ-Körnern bestehen. Zusätzlich sorgte in diesen Experimenten das diffusive Dotieren der Komposites mit den Phasen- und Korngrenzen als Kurzschlußpfaden der Diffusion für eine Verteilung der Sonden von den Grenzflächen her. In einem letzten Schritt wurde durch gezieltes Dotieren ein Anfangszustand mit einer stark bevölkerten Phasengrenze zwischen einem orientierten YSZ-Substrat und dem Platinfilm geschaffen. Die Indiumsubmonolage wurde dazu direkt oder nur einige Atomabstände von der Phasengrenze entfernt aufgedampft.

5.3.1 PAC-Untersuchung der einzelnen Phasen des Pt / YSZ-Systems

Den Versuchsergebnissen soll eine Betrachtung der aus der Literatur bekannten PAC-Messungen an den einzelnen Phasen des Systems voranstellen. Auch eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messung an dem zum Einsatz kommenden YSZ wird erwähnt. Dem Leser wird auffallen, daß einige Produkte zwischen den fünf Komponenten (Zr, O, Pt, Y und In) des Systems unberücksichtigt bleiben. Das sind vor allem die Platin-Zirkonium Legierungen sowie die Platinoxide, aber auch die Indium- und Yttriumverbindungen außer dem jeweiligen Sesquioxid.

Die in Kapitel 2.4 beschriebenen **Platinoxide** sind selbst unter Standardbedingungen ($a(\text{O}_2) = 1$) nur bis 773 K stabil. Unter den PAC-Versuchsbedingungen mit 973 K und einer Ni/NiO Referenzelektrode ($a(\text{O}_2)$, 973 K = 10^{-17}) muß eine Polarisationsspannung von 842 mV angelegt werden, um an einer völlig blockierenden Pt / YSZ-Grenzfläche eine Sauerstoffaktivität einzustellen, die die Bildung von PtO ermöglicht. Setzt man an der blockierenden Grenzfläche die Sauerstoffaktivität mit dem realen Sauerstoffpartialdruck gleich, müßte man diesem hohen Druck entsprechend ein Abplatzen des Platinfilms beobachten. Sowohl die zu erwartende lange Tripelphasengrenze an der Grenzfläche des Elektrolyten zu dem nanokristallinen Film als auch das Ausbleiben des Abplatzens der Platinfilme weisen auf den Sauerstoffaustausch an der Phasengrenze hin. Daher ist nicht mit der Einstellung so hoher Sauerstoffaktivitäten zu rechnen, daß sich thermodynamisch stabile Platinoxide bilden könnten. Vielmehr wird sich die Produktbildung innerhalb des Pt-O Systems auf gelösten und dissoziativ adsorbierten Sauerstoff beschränken. Die Stabilität des dissoziativ chemisorbierten Sauerstoffs wurde im Kapitel über das Pt-O System (Kap. 2.4) erwähnt und in Kapitel 3.5.4 herangezogen, um den Mechanismus der Sauerstofflösung in das Platin plausibel zu machen. Hinweise auf das Lösen von Sauerstoff in die Platinmatrix auch bei Temperaturen bis 1000 K können aus der oberflächenanalytischen Beobachtung von „Subsurface“-Oxide gewonnen werden. Diese Platinoxide bilden sich nämlich beim Abschrecken als metastabile Produkte infolge der Sauerstoffrückdiffusion nachdem die Proben bei Temperatur einem Sauerstoffdruck ($\approx 10^{-6}$ mbar) ausgesetzt wurden [Sal81]. Verbindungen zwischen Platin und Sauerstoff können also nur an der Grenzfläche erwartet werden. Sauerstoff-Indium Assoziate sollen durch die Auswahl der Wirtsmatrix mit einem kleinen Transportkoeffizienten für Sauerstoff [Vel72] verhindert werden.

Die **Platin-Zirkonium** Legierungen werden ausgeschlossen, weil bei anodischer Polarisation die Grenzflächensauerstoffaktivität hoch eingestellt wird. Der bei 1823 K in Kapitel 3.5.2 erhaltene Diffusionskoeffizient für Zirkonium im Platin ist darüberhinaus so klein, daß nach dessen Extrapolation auf die geringe PAC-Versuchstemperatur von 973 K nur mit der Bildung einer ungeordneten Platin-Zirkonium Lösung gerechnet wird ($D_{\text{Zr}}(\text{Pt}) \approx 10^{-17}$ cm²/s). Dies gilt umso mehr, wenn die hohen nicht zu einer geordneten Mischphasenbildung führenden Zirkoniumkonzentrationen im Platin der diffusionsverschweißten Proben betrachtet werden.

Ebenso erscheint die Bildung geordneter Mischphasen der Komponenten **Indium** und **Yttrium** in der Platinmatrix aufgrund der geringen Beweglichkeit und der geringen Konzentration eher unwahrscheinlich. In der oxidischen Matrix können geringe Konzentrationsschwankungen dieser dreiwertigen Komponenten die gefundene breite Frequenzverteilung nicht beeinflussen. Dies geht auch aus den näheren Erläuterungen im Zusammenhang mit den PAC-Messungen im ZrO₂-Y₂O₃-System hervor. Die Sesquioxide der dreiwertigen Komponenten sollen berücksichtigt werden, einerseits weil in den Untersuchungen am Ni-YSZ System [Wag92] Yttrium zwischen den gebildeten Produktschichten als weitere Phase vorliegt, andererseits weil die hohe Sauerstoffaffinität des Indiums zur Oxidation und infolge dessen zur Akkumulation an Orten geringer Keimbildungsenergie führen kann. Die Sesquioxide kristallisieren in der Bixbyte-Struktur mit einer in erster Näherung oktaedrischen Sauerstoffumgebung der Kationen. Es gibt in dem

Sauerstoffuntergitter jedoch zwei Typen von Oktaederlücken unterschiedlicher Symmetrie respektive zwei Kationensorten mit unterschiedlicher Umgebung. Ablesen läßt sich das Verhältnis der Kationensorten und die Symmetrie ihrer Umgebung an den Parametern f und η , zu denen nähere Angaben in Tabelle 11 gemacht wurden.

Tabelle 11

Phase [Referenz]	$T_m \approx 298 \text{ K}$			$T_m \approx 973 \text{ K}$			Erklärung
	ν_Q [MHz]	η	f [%]	ν_Q [MHz]	η	f [%]	
Platin [Ple78]/[Col90] (diese Arbeit)	0^{a)} (26)			ab	480 K	$f = 0$	3V (Abb. 49)
	60/55 (64)	<0,2/0	10 (2,0)	ab	380 K/ 420 K	$f = 0$	4V (Abb. 49)
	100/94 (106)	<0,2/0	10 (5,6)	ab	480 K/ 500 K	$f = 0$	1V (Abb. 49)
	200/226 (210)	<0,1/0	10 (12,6)	ab	420 K/ 380 K	$f = 0$	lineare Doppelleerstelle/ 2V (Abb. 49)
ZrO ₂ [Lut97]	112	0,64	70	85	0,6	75	ungestörter Zr-Platz
	190	0,33	15	175	0,4	10	O _o [•]
	165	0,26	0	165	0,4	5	O _o ^{••}
YSZ [Bau81] diese Arbeit	133	0,6	100	(1400 K) 60	0,4	100	Breite Verteilungen ¹⁸¹ Hf-Sonde
	155	0,58	100	96	0,58	100	¹¹¹ In-Sonde
Y ₂ O ₃ [Bar91]	150	0	25	(750 K) 149,6	0	25	reg. Oktaederplatz.
	89	0,77	75	(750 K) 87,9	0,77	75	unreg. Oktaederplatz.
In ₂ O ₃ [Bar91]	154	0	25	(750 K) 154,4	0	25	reg. Oktaederplatz
	118	0,69	75	(750 K) 118,4	0,705	75	unreg. Oktaederplatz

^{a)} identifiziert durch „Trappen“ mit Wasserstoff

Messungen im ZrO₂-Y₂O₃ System

Die folgende Betrachtung des ZrO₂-Y₂O₃ Systems soll sich nicht auf das stabilisierte ZrO₂ beschränken, weil die TEM-Messungen der bei hoher Temperatur diffusionsverschweißten Grenzflächen an Yttrium verarmte aber auch an Yttrium angereicherte Bereiche gezeigt haben.

Das bis 1443 K **monokline ZrO₂** mit siebenfach koordinierten Kationenplätzen wurde temperaturabhängig in [Lut97] beschrieben. Die auf einem Kationenplatz lokalisierten Sonden lassen neben dem ungestörten Gitterplatz auf zwei weitere Anteile mit unterschiedlichem EFG schließen. Sie werden einem effektiv einfach bzw. doppelt geladenen Sauerstoffplatz der direkten Sondennachbarschaft zugeordnet. Das Verschwinden dieser Anteile bei

Temperaturen von 200 K - 400 K hat die Möglichkeit der einfach oder zweifach geladenen Sauerstoffleerstelle in direkter Nachbarschaft unwahrscheinlich werden lassen. Zur Schlußfolgerung des Einfangs eines oder zweier Defektelektronen an einem bestimmten regulären Sauerstoffplatz führt vor allem die Überlegung, daß die Defektelektronen auch bei niedrigen Temperaturen noch eine hohe Beweglichkeit besitzen.

Dotiert man dem reinen Zirkondioxid geringe Mengen **Yttrium (0,1at% - 0,5at%)** zu, entsteht eine stark verdünnte Lösung. Weil bei Temperaturänderungen im Stabilitätsbereich der tetragonalen Phase (1273 K - 1673 K) die Dämpfung im Spektrum dieser Lösung mit ansteigender Temperatur abnimmt, bis zuletzt der tetragonal verzerrte Gitter-EFG deutlich erscheint, kann die Dämpfung mit dynamischen Wechselwirkungen gedeutet werden. Dagegen kann bei starker Verdünnung der Yttrium-Fremdionen die Verbreiterung des Spektrums durch zufällige Wechselwirkungen mit den Sonden offensichtlich vernachlässigt werden. In [Eve90] werden die Spektren mit dem Modell der Orientierungsfluktuation der EFG's erfolgreich angepasst und in [Su90] wird die Fluktuation mit dem Springen von Sauerstoffgitterleerstellen in übernächster Nachbarschaft zum Sondenort interpretiert¹⁸. Mit veränderter Temperatur wird eine Frequenzverschiebung beobachtet, weil der Mittelwert des statischen EFG und des fluktuierenden EFG erst nach der Wichtung mit der Einfangwahrscheinlichkeit einer Sauerstoffleerstelle den gemessenen EFG liefert [Su90]. So erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der Dämpfung die Aktivierungsenergie für den Sprung einer Sauerstoffleerstelle im ZrO_2 ($E_{\text{Sprung}} = 0,8 \text{ eV}$) und aus der Temperaturabhängigkeit der Frequenzverschiebung die Bindungsenergie zwischen der In-Sonde und der Sauerstoffleerstelle ($E_{\text{trap}} = 0,44 \text{ eV}$).

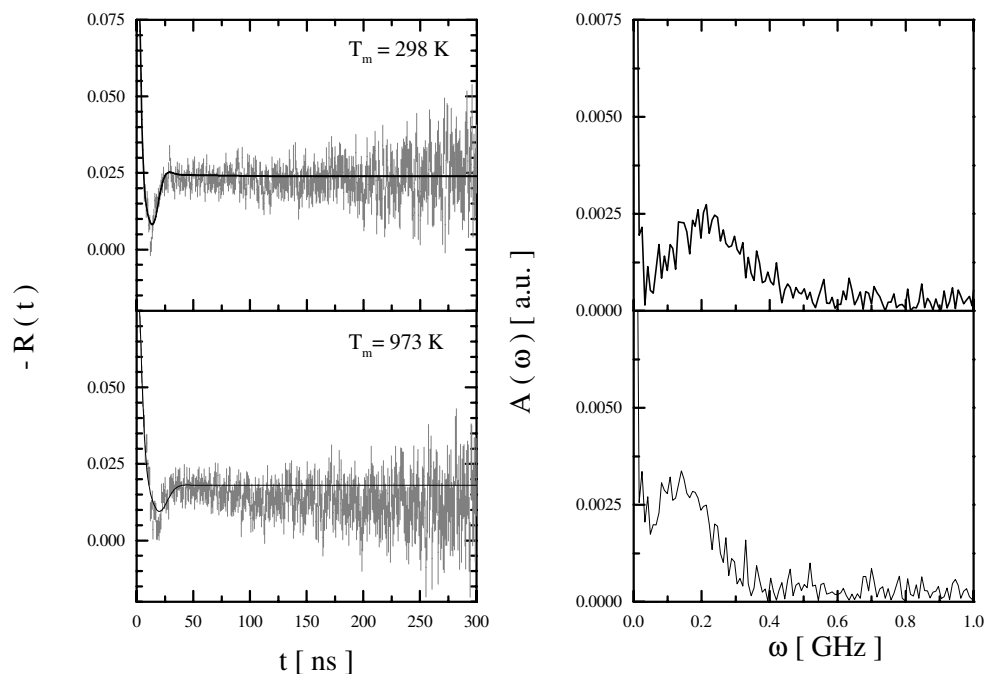


Abbildung 47 Signal der YSZ-Matrix, gemessen mit ^{111}In -Sonden

¹⁸ Die Existenz von $V_{\text{O}}^{\circ\circ}$ im Gegensatz zur Interpretation im monoklinen ZrO_2 kann mit dem Einbau von Yttrium zusammenhängen (vgl. Einbaugleichung (4))

Bei Untersuchungen mit einem höheren Gehalt von etwa 20at% Yttrium ist das Zirkondioxid in der kubischen Fluorit-Struktur stabilisiert (YSZ). Die mit ^{181}Hf -Sonden gemessenen Spektren aus [Gar88], [Bau81] und die im Rahmen dieser Arbeit mit ^{111}In -Sonden gemessenen Spektren zeigen jeweils eine breite Verteilung der EFG's. Mit steigender Meßtemperatur wird in beiden Fällen die V_{zz} -Komponente der EFG's kleiner, während das $R(t)$ -Spektrum immer stärker gedämpft wird (Abb. 47). Beide Entwicklungen können ganz parallel zu den Erläuterungen am tetragonalen ZrO_2 gesehen werden, nur daß die Wechselwirkungen mit den konzentriert auftretenden Substitutionsfehlern und Sauerstoffleerstellen zu einer sehr breiten Verteilung der EFG's und somit zu einem Verlust der Anisotropie nach einigen Nanosekunden führt. Diese statistische Verbreiterung beobachtet man, ohne daß die dynamische Dämpfung berücksichtigt werden müßte, selbst in der Raumtemperaturmessung. Die ab 623 K stärker werdende dynamische Dämpfung λ gemäß Gleichung (34), soll bei 1023 K einen Maximalwert annehmen [Gar88]. Eine solche dynamische Ursache könnte die mit höherer Temperatur stärker werdende Dämpfung erklären.

5.3.2 PAC-Messungen an Platin

PAC-Untersuchungen wurden an verschiedenen Platinmaterialien durchgeführt. Den Versuchsergebnissen folgend wird unterschieden zwischen den aufgedampften Platinfilmern mit 50 nm - 100 nm großen Körnern (Abbildung 24) und der Platinfolie bzw. dem Platineinkristall, die aus mindestens 500 mal größeren Körnern bestehen. Im Folgenden soll die Platinfolie mit Korngrößen von mehr als 50 μm ebenfalls als Platineinkristall bezeichnet werden. Die voneinander abweichenden Beobachtungen an den PAC-Spektren wurden trotz der gleichbleibenden atomaren Struktur der Platinmatrix und trotz der nur auf nächste Nachbarn beschränkten Wechselwirkung der Sonden gemacht. Das Unterscheidungsmerkmal der Materialien ist ihre Makrostruktur und hier insbesondere das Verhältnis von Kornvolumen zu Korngrenzvolumen. Dies sei veranschaulicht an zwei $(5\text{ mm})^2 \cdot 100\ \mu\text{m}$ großen Volumina aus näherungsweise würfelförmigen Körnern mit einer drei Atomlagen dicken Grenzschicht ($\approx 1\text{ nm}$ in Platin). Das eine Volumen bestehe aus Körnern mit 100 nm Kantenlänge, das zweite aus solchen mit 10 μm Kantenlänge. In dem Volumen aus den kleineren Körnern befinden sich 6% aller Teilchen in der Grenzschicht, während es bei dem Volumen aus den größeren Körnern nur 0,06% aller Teilchen sind. Der Einfluß der Korngröße auf die Diffusion von Indium aus dem Patinkorn und der Korngrenzdicke auf die Sauerstoffdiffusion wurde in der Diskussion in Kapitel 4.3 angesprochen. Mit dem dort beschriebenen Modell anfänglich homogener Sondenverteilung in einem kugelförmigen Korn mit einer idealen Senke an der Korngrenze läßt sich auch die Verteilung der PAC-Sonden im Platin mit unterschiedlicher Korngröße veranschaulichen. Verwendet man Gleichung (27), errechnet sich für die nahezu vollständige Anreicherung von Sonden am Rand des 100 nm großen Kornes eine Zeit von 0,5 h. Im zweiten Korn mit einem 10^6 mal größerem Kornvolumen sind dagegen selbst nach zwei Tagen erst 30% aller Sonden aus dem Korn herausdiffundiert. Den Überlegungen zur Anreicherung der Sonden an den Korngrenzen muß eine treibende Kraft vorangestellt werden, die die Segregation der Sonden an die Korngrenzen bewirkt. Im betrachteten System mit Indiumsonden ist ein Sauerstoffpotentialgradient die treibende Kraft, wobei eine hohe Sauerstoffaktivität an den Korngrenzen über die Gasatmosphäre, in Kapitel 5.3.5 aber auch

über die Polarisierung der Phasengrenze zum YSZ-Elektrolyt, eingestellt wird. Für Proben mit Indiummengen im Prozentbereich wurde der experimentelle Nachweis für die Indiumausdiffusion in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 gezeigt (vgl. Abbildung 35 und 37). Es stellt sich die Frage, ob dieses Ergebnis auf die Proben übertragen werden kann, in denen Indium nur in Spuren vorliegt. Der Unterschied in den Spektren des Platineinkristalls zu denen der Platinfilme kann als Hinweis auf die Effektivität der Segregation gedeutet werden. Dann können die Spektren der Platinfilme mit Sondenanteilen nahe den Korngrenzen interpretiert werden. Sie stehen damit im Gegensatz zu den Spektren der Platinfolie und des Platineinkristalls, die Informationen über das Platinvolumen liefern.

5.3.2.1 PAC-Messungen an Platineinkristallen

In der kubischen Matrix des Platingitters ist die Winkelkorrelation von PAC-Sonden ungestört, wenn sie sich auf regulären Gitterplätzen befinden und mit den Sonden assoziierte Gitterfehler ausgeheilt sind. Wie hoch der Sondenanteil mit einer ungestörten kubischen Matrix ist, läßt sich direkt an der Höhe der Störfunktion ablesen. Im Platineinkristall findet man nach 12 h Tempern bei 973 K und niedriger Sauerstoffaktivität über die Meßdauer gemittelt 80% - 90% der Sonden und nach weiteren 12 h nahezu alle Sonden in kubischer Umgebung. Letzterem entspricht die Höhe der unteren Störfunktion in Abbildung 48 bei $|R(t)| = 0.11$ ($= A_{22}^{\text{eff}} \cdot s_{20}$ in Gleichung 33). Direkt nach der Implantation fällt die Störfunktion noch langsam von dem Wert $|R(t)| = 0.11$ ab. Der langsame Abfall wird auf weiter von den Sonden entfernte Defekte zurückgeführt, im Gegensatz zu den Assoziation mit Defekten in nächster Nachbarschaft, die die Oszillationen in der Störfunktion bewirken. Im zugehörigen Fourierspektrum sieht man dann für die weiter entfernten Defekte eine breite Verteilung bei 0 „MHz“, und vor allem die Übergangsfrequenzen zu drei bekannten EFG's und einem unbekanntem EFG mit Sondenanteilen zwischen 2% und 12,6% (Tabelle 11). In Abbildung 49 wurde dargestellt, wie die EFG's mit Assoziaten jeweils aus einer Sonde und ein, zwei, drei oder vier Leerstellen erklärt werden können. Dabei sitzt die Indiumsonde auf einem regulären Gitterplatz oder sie ist aus diesem Gitterplatz relaxiert. Aus der bei Pleiter [Ple78] und Collins [Col90] gemessenen Temperaturabhängigkeit der Sondenanteile wurden die in Tabelle 11 eingetragenen Temperaturen für das Verschwinden des jeweiligen Anteils entnommen.

Nach Ausheilen der Strahlenschäden (1273 K, $a(\text{O}_2) = 10^{-20}$) und weiterem viertägigem Tempern bei 973 K ($a(\text{O}_2) = 10^{-20}$), befinden sich alle Sonden in kubischer Umgebung (Abbildung 48, unten). Jetzt sollte der Einfluß einer hohen Sauerstoffaktivität getestet werden. Die mehrtägige Behandlung der Probe an Luft (973 K) führte jedoch zu keiner Veränderung des Spektrums. Dagegen wird im folgenden Kapitel beschrieben, daß in Platinfilmen eine Erhöhung der Sauerstoffaktivität immer eine Verringerung des Anteils der Sonden in ungestört kubischer Umgebung zur Folge hat.

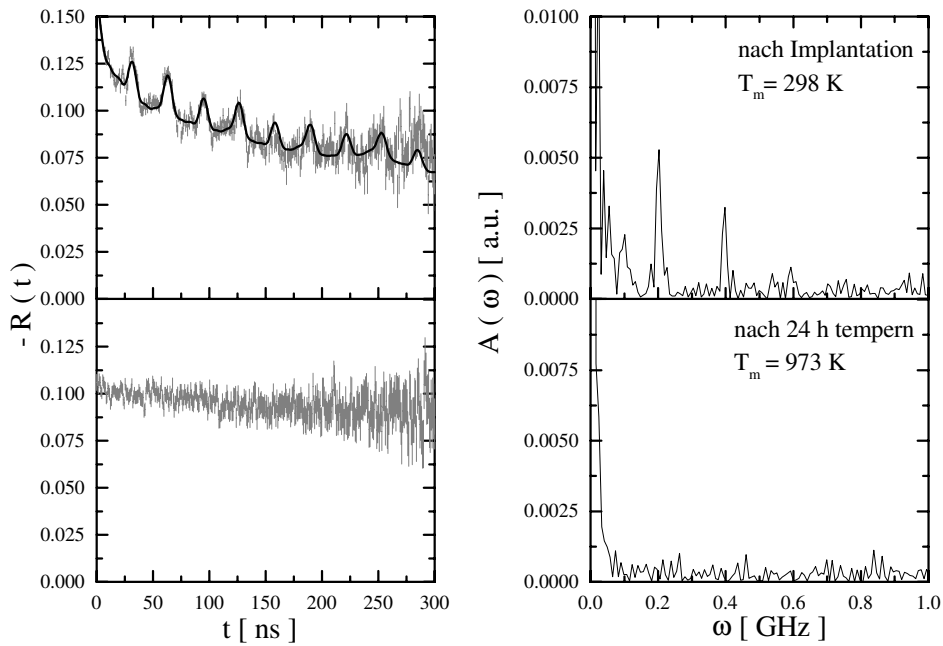


Abbildung 48 Implantieren und Ausheilen im Platineinkristall

1V-Assoziat $\nu_Q = 94 \text{ MHz}$	2V-Assoziat $\nu_Q = 226 \text{ MHz}$	3V-Assoziat $\nu_Q = 0 \text{ MHz}$	4V-Assoziat $\nu_Q = 55 \text{ MHz}$
○ = Pt, □ = Leerstelle, ● = In als Substitutionsfehler auf einem Gitterplatz, bzw. daraus relaxiert			

Abbildung 49 Indiumleerstellenassoziate im Platin nach [Col90]

5.3.2.2 PAC-Messungen an Platinfilmen

Wie im Präparationskapitel 5.2.2 beschrieben, wurden die Platinfilme mit mittleren Korngrößen um 100 nm, durch Bedampfen eines YSZ-Substrat im Hochvakuum hergestellt. Gemäß der skizzierten Schichtenabfolge in Abbildung 50 war die Sondenaktivität zu Beginn einer Meßserie weiter von der Pt / YSZ-Grenzfläche als von der Oberfläche des Films entfernt. Die Wahl dieses Schichtenaufbaus sollte dazu dienen, die Einflußnahme durch die äußeren Grenzflächen zugunsten der inneren Grenzflächen im Platinfilm zurückzudrängen.

Die Unterscheidung zwischen Platineinkristallen und Platinfilmen erscheint zunächst konstruiert, sie wird jedoch allein durch eine kurze Anschauung der in situ bei $T_m = 973 \text{ K}$ aufgenommenen Störfunktionen in Abbildung 48 und Abbildung 54 gestützt. Während in Platineinkristallen das Anlassen auf Temperaturen von 973 K ein komplettes Ausheilen der durch Implantation eingebrachten Strahlenschäden bewirkt, wird die Störfunktion in den Platinfilmen nach einem schnellen Abfall der Anisotropie auf maximal $|R(t)| = 0.075$

angehoben. Neben dem kubischen Anteil zeigen sich selbst bei 973 K noch die Signale der Defektassoziate im Platinfilm, obwohl dieselben Assoziate im Platineinkristall schon im Temperaturbereich von 400 K - 500 K ausheilen (Tabelle 11). Der kubische Anteil nimmt noch kleinere Werte an, wenn das Tempern nach der Implantation im Stickstoffstrom durchgeführt wird. In Abbildung 52 kann nach ersten kurzen Temperschritten und einer anschließenden Raumtemperaturmessung sogar der Rückgang des kubischen Anteils von 40% auf 0% abgelesen werden.

Nachdem hier die Widersprüche zu den Platineinkristall Spektren schon hervorgehoben wurden, soll in den folgenden Absätzen näher auf die vier in Platinfilmen aufgenommenen Meßserien eingegangen werden. Dazu werden werden zuerst die Spektren unmittelbar nach dem Einbringen der Sonden vorgestellt. Dann werden in zwei weiteren Absätzen die Meßserien unterteilt in solche, die im Stickstoffstrom durchgeführt wurden und solche, in denen die Proben niedriger oder variabler Sauerstoffaktivität ausgesetzt wurden. Die im Versuch eingestellten Sauerstoffaktivitäten und die Daten zur Präparation der Platinfilme können Tabelle 12 entnommen werden.

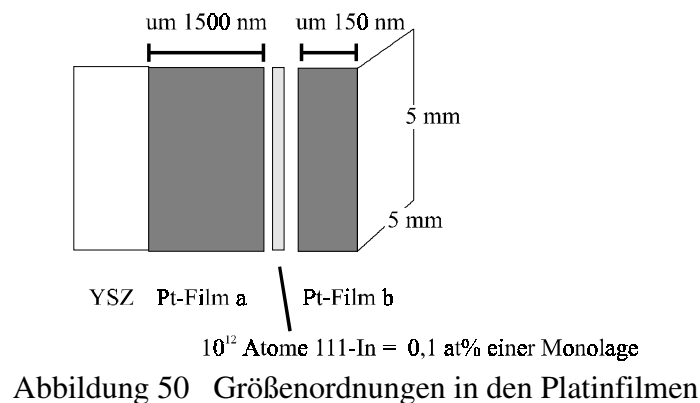


Tabelle 12 Präparation der Platinfilme

Experiment	Pt-Film a (vgl. Abb. 50)			10^{12} Atome ^{111}In	Pt-Film b (vgl. Abb.50)			$a(\text{O}_2)$
	Nr.	Dicke [nm]	Methode		Substrat- temperatur [K]	Dicke [nm]	Methode	
1.	1300	sp	298	implantiert	35	th	298	10^{-3}
2.	1300	sp	298	th	35	th	298	10^{-3}
3.	1000	sp	298	implantiert	150	esv	298	10^{-22}
4.	2500 +90	sp +esv	298 +973	th	300	esv	973	variabel

sp = gesputtert, th = thermisch verdampft, esv = Elektronenstrahlverdampfen

Nach dem Sputtern muß die Probe aus dem HV genommen werden

Tabelle 13 Parameter aus den Implantationsspektren in Platin

Korngröße > 50 μm (Folie, Einkristall)				Korngröße \approx 100 nm (Film, Exp. 3.)			
ν_Q [MHz]	η	δ [MHz]	f	ν_Q [MHz]	η	δ [MHz]	f
0	0	1,9	70,0	0	0	8	50,7
26	0	3,0	9,8				
64	0	16,6	2,0				
107	0	2,9	5,6	106	0,22	21	20
211	0	3,0	12,6	211	0,13	11	17
				280	0,24	36	12

Tabelle 14 Breite Verteilung im Spektrum nach oxidierender Behandlung

Exp.	Versuchsbedingungen, $T_m = 298$ K	ν_Q [MHz]	η	δ/ν_Q [%]	ω_1 [MHz]	Anteil, f
[Bol87]	Folie, 0,25 h : Luft + $T_a = 973, 1073, 1173$ K	128	0,68	27	168	20, 45, 58
1.	2,5 h : $N_2 + T_a = 973$ K	127	0,68	45	165	99,7
1.	2 h : $N_2 + T_a = 1200$ K	126	0,68	53	164	86
1.	$N_2 + T_m = 973$ K	110	0,54	60	133	85
2.	„Korngrenzspektrum“, Abbildung 51	130	0,6	27	160	75

Platinfilm nach dem Implantieren bzw. Aufdampfen

Vorangestellt wird die Situation unmittelbar nach dem Eintrag der Sonden in den Platinfilm. Stellvertretend für die zwei Platinfilmproben mit **implantierten** Sonden ist in Abbildung 54 und in Tabelle 13 nur das Ergebnis aus Experiment Nr. 3¹⁹ festgehalten. Da die Sonden des Ionenstrahls aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie im Volumen der Platinkörner abgebremst werden, kann man für die lokalen Sondenumgebungen im Platinfilm eine ähnliche Situation erwarten wie im Einkristall. So sind die Implantationsspektren des Platinfilms und des Platineinkristalls in Abbildung 54 und 48 vergleichbar. Zu diesem Vergleich sind in Tabelle 13 die Anpaßparameter der beiden Spektren einander gegenübergestellt. Die Signale, die in beiden Spektren bei gleicher Frequenz erscheinen, haben im Platinfilm eine deutlich größere Verteilungsbreite. Im Implantationsspektrum des Films sind außerdem die Anteile mit gestörter Umgebung auf Kosten des kubischen Anteils generell höher. Nicht aus der Anschauung im Spektrum aber aus der Anpassung gehen auch unterscheidbare Sondenumgebungen hervor, wie man an den nur im Einkristall zur Anpassung hinzugezogenen Quadrupolkopplungskonstanten bei 26 MHz bzw. 64 MHz und der nur im Platinfilm hinzugezogenen bei 280 MHz erkennt. Nach wie vor zeigen aber in den beiden Spektren noch etwa 85% der Sonden Umgebungen an, die sich in beiden Gastgebermatrizes wiederfinden. Mit dieser Einschränkung zeigen die Implantationsspektren im Vergleich grundsätzlich dieselben Sondenumgebungen an, charakterisieren den Platinfilm aber als eine viel stärker gestörte Wirtsmatrix.

¹⁹ Die Nummern der Experimente entsprechen denen aus Tabelle 12

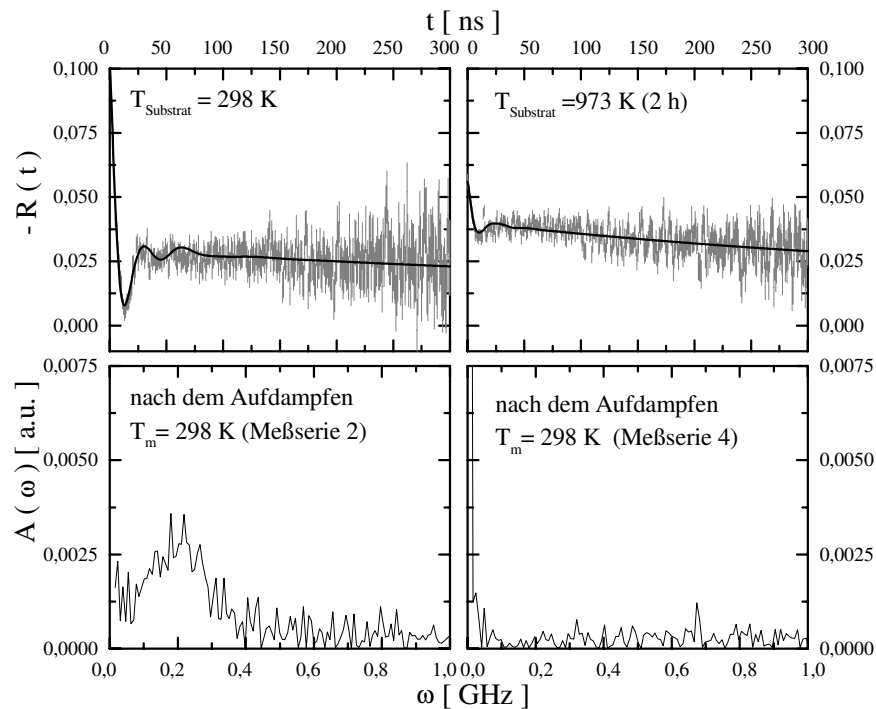


Abbildung 51 Aufdampfspektren der Experimente 2 und 4. Aufgrund fehlender thermischer Aktivierung wird im Experiment 2 davon ausgegangen, daß die Sonden an den Korngrenzen lokalisiert sind.

Im Gegensatz zum Einbringen der Indiumionen durch Implantation befinden sich die Sonden nach dem **Aufdampfen** an der Oberfläche der Probe. Das kann jedenfalls geschlossen werden, wenn man mit dem in Kapitel 5.1.1 erwähntem Experimenten an den Fe/Ag-Metallschichten vergleicht. Hier lieferten nach dem Aufdampfen 87% der Sonden ein Grenzflächensignal [Neu96]. Für das Verbleiben der Sonden auf der Oberfläche der Probe spricht auch die geringe kinetische Energie der Sonden beim Verdampfen. Wird die Quelle zum Verdampfen der ^{111}In Sonden auf eine Temperatur von 2500 K geheizt, ist die maximale kinetische Energie der zu verdampfenden Sonden 0,21 eV. Im Vergleich mit der kinetischen Energie von $4 \cdot 10^5$ eV beim Implantationsprozeß und gegenüber der Aktivierungsenergie von 2,5 eV für die Indiumdiffusion treffen die Sonden beim Verdampfen mit einer sehr kleinen Energie auf die Probe. Solange keine weitere Energie von außen zugeführt wird, z.B. durch Temperatureinwirkung, können die Indiumsonden ihre Plätze nicht verlassen und befinden sich nach dem erneuten Bedampfen mit Platin zwischen den aufgedampften Platinschichten und somit zwischen den Körnern, die diese Schichten aufbauen. Das zugehörige in Abbildung 51 links dargestellte Spektrum soll im Folgenden „Korngrenzenspektrum“ genannt werden. Im Vergleich dazu ist rechts daneben ein Aufdampfspektren nach Zufuhr von thermischer Energie abgebildet. Zum Aufdampfen der bedeckenden Platinschicht wurde das Substrat YSZ / Pt / ^{111}In im Hochvakuum geheizt. Vergleicht man die Fitparameter der Proben findet man nach thermischer Behandlung 60% statt 25% kubischen Sondenanteil und keine Frequenzverteilung im Fourierspektrum. Der kubische Anteil, der gleichbedeutend mit dem Anteil im ungestörten Platinvolumen ist, wächst auf Kosten der breiten auch im Fourierspektrum zu sehenden

Frequenzverteilung. Eine solche breite Frequenzverteilung kann typisch für das Signal der Sonden zwischen den Körnern sein.

Platinfilme im Stickstoffstrom

Die Experimente Nr. 1 und 2 wurden während einer Temperaturbehandlung einem Stickstoffstrom und somit einer relativ hohen Sauerstoffaktivität von ca. 10^{-3} ausgesetzt.

Im **Experiment 1** sollte durch Anlassen auf 973 K die strahlengeschädigte Probenmatrix ausheilen. Wie in Abbildung 52 skizziert ist mit zweistündigem Tempern der Probe zu Beginn der Messung ein rapider Abfall des kubischen Sondenanteils verbunden. Aus dem Spektrum nach der Implantation ist ein Spektrum entstanden, welches dem „Korngrenzspektrum“ der Abbildung 51 sehr nahe kommt und auch mit vergleichbaren Fitparametern angepaßt wird. Der schnelle und vollständige Abfall der Anisotropie ist eine Folge der breiten Frequenzverteilung um $\nu_Q = 127$ MHz. Breite Verteilungen mit fast der gleichen Quadrupolkopplungskonstanten sind in Tabelle 14 aufgelistet. Auch ein von Bolse [Bol87] gemachtes Experiment ist angegeben. Als Wirtsmatrix diente eine Platinfolie, die durch Implantation mit Indiumsonden dotiert und anschließend unter Vakuum (10^{-6} mbar) für eine Stunde bis 1223 K geheizt wurde. Die Probe wurde in isochronischer Versuchsführung 15 min lang an Luft unterschiedlichen Anlaßtemperaturen ausgesetzt. Von 580 K - 1180 K ist alle 100 K ein Meßpunkt aufgenommen worden. Erst bei 980 K zeigt sich der erste Meßpunkt mit einer breiten Verteilung ($f = 20\%$). Dieses Experiment soll im Folgenden als Bolse-Experiment bezeichnet werden.

Das Bolse-Experiment wurde in Tabelle 14 eingetragen, weil es ein weiteres Beispiel für die Oxidation von solchen Sonden ist, die durch Implantation in der Nähe²⁰ einer Grenzfläche lokalisiert wurden. Dementsprechend kann die Vergleichbarkeit der breiten Frequenzverteilungen in den Spektren als Hinweis auf das „Trappen“ der Sonden in ähnlichen Umgebungen gedeutet werden. In der Diskussion wird ein Vergleich mit dem „Korngrenzspektrum“ angestellt.

Einer näheren Begutachtung soll anhand der Abbildung 52 die mit unterschiedlicher Anlaßtemperatur verbundene Entwicklung des kubischen Anteils unterworfen werden. Das Anlassen bei 973 K führte zu der unter dem Aspekt der Oxidation beschriebenen breiten Verteilung im Spektrum. Ein Anlassen der Probe auf 1200 K erhöht den kubischen Anteil auf Kosten der breiten Verteilung auf 14%. Diese ersten Messungen der Meßserie 1 erfolgten jedoch bei Raumtemperatur, so daß die Verfälschung der Sondenverteilung durch den „Einfrierprozeß“ in Kauf genommen wurde. Vermieden wird dieser Nachteil durch in situ Aufnahme des PAC-Spektrums. Die Dauer einer solchen Messung ist im Allgemeinen ausreichend lang, um von der Beobachtung einer Gleichgewichtsverteilung zwischen Sonden in ungestörten und gestörten Plätzen auszugehen. In Abbildung 52 erkennt man aber an den letzten beiden Messungen mit $T_m = 973$ K, daß der Verteilungsprozeß im Laufe der ersten Messung, d.h. in den 24 h nach der Behandlung bei $T_m = 1200$ K, nicht abgeschlossen war und sich in der darauffolgenden Messung bei 973 K noch eine Änderung des kubischen

²⁰ Maximum der Sondenverteilung im Platin nach Implantation : 45 nm

$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}$ Wurzel aus dem mittleren Verschiebungsquadrat bei 1000 K : 80 nm

Anteils eingestellt hat. Um den kubischen Anteil, wie in Abbildung 52 geschehen, über die Meßserie hinweg zu verfolgen, ist also nicht nur die Temperaturbehandlung ein wichtiger Parameter, sondern auch die Dauer der Temperaturbehandlung. Relaxationen in der hier gefundenen Größenordnung von ein bis zwei Tagen können als Hinweis auf Diffusionsvorgänge gewertet werden.

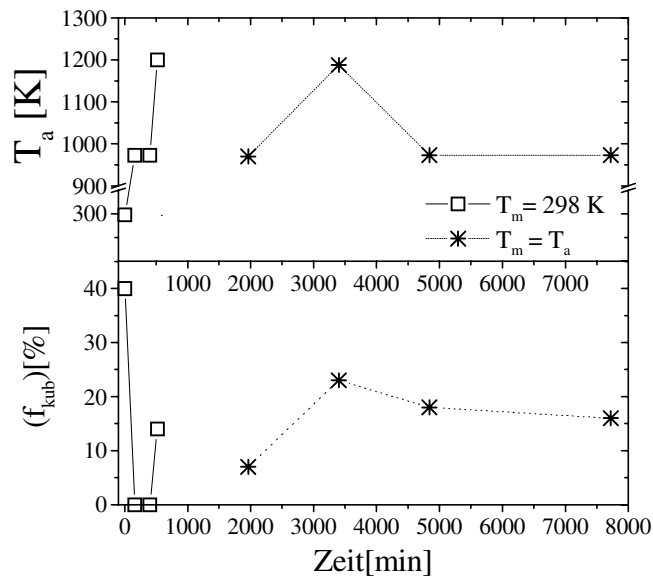


Abbildung 52 Parallel zu der im oberen Graphen aufgetragenen Anlaßtemperatur ändert sich der aus dem jeweiligen Spektrum ausgewertete kubische Anteil (Meßserie 1).

Das Aufdamfsspektrum des **Experiments 2** vor der Temperaturbehandlung mit einer breiten Frequenzverteilung um $\nu_Q = 130$ MHz wurde in Abbildung 51 gezeigt. Wenn diese Probe im Stickstoffstrom eine Stunde lang bei 973 K getempert wird, erhält man das obere Spektrum der Abbildung 53. Aus den in Tabelle 15 festgehaltenen Fitparametern läßt sich ablesen, daß zwei Sondenanteile mit den Quadrupolkopplungskonstanten $\nu_Q = 200$ MHz und $\nu_Q = 280$ MHz zu den Übergangsfrequenzen gehören. In Tabelle 13 mit den Eintragungen der EFG-Parameter aus den Implantationsspektren finden sich unter anderem diese Quadrupolkopplungskonstanten. Daraus läßt sich schließen, daß Sondenumgebungen, die im strahlengeschädigten Platinvolumen anhand der gemessenen EFG's immer wieder nachgewiesen wurden, auch auf dem Wege des Temperns einer auf einen Platinfilm gedampften Submonolage entstehen können.

Das untere Spektrum der Abbildung 53 wurde in situ bei einer Meßtemperatur von 973 K gemessen und weist deutliche Änderungen gegenüber den vorherigen Messungen auf. Ca. 75% der Sonden befinden sich in einer Umgebung mit gedämpftem EFG, der durch die Quadrupolkopplungskonstante $\nu_Q \approx 150$ MHz beschrieben wird. Daneben existiert noch ein kubischer Anteil von etwa 15%. In anschließenden Raumtemperaturmessungen ändert sich nur noch die relative Breite der Verteilung bei 150 MHz von 66% auf 36%. Wobei unter der relativen Breite das Verhältnis der Breite der Verteilung zum Schwerpunkt der Verteilung δ/ν_Q verstanden wird.

Die Wechselwirkung mit der zugehörigen stark gedämpften ersten Übergangsfrequenz bei 150 MHz entspricht der Wechselwirkung einer Sonde im regelmäßigen Oktaederplatz des In_2O_3

mit der in Tabelle 11 vorgestellten Übergangsfrequenz. Es ist nur dann sinnvoll, die Bildung von Indiumoxidausscheidungen anzunehmen, wenn eine starke Anreicherung der geringen Indiumkonzentration z.B. durch Segregation ermöglicht wird. Denkbar ist auch eine Bindung der Indiumsonden an die Verunreinigungen auf der Platinoberfläche. Insbesondere bei dem Experiment 2 kommt diese Möglichkeit in Betracht, weil die Indiumsubmonolage auf eine erst aufgesputterte und anschließend der Luft ausgesetzten Platinfilmoberfläche aufgedampft wurde. Nach dem Calcinieren der adsorbierten Wassermoleküle bei Reaktionstemperatur würden dann die beobachteten Indiumoxidausscheidungen zurückbleiben.

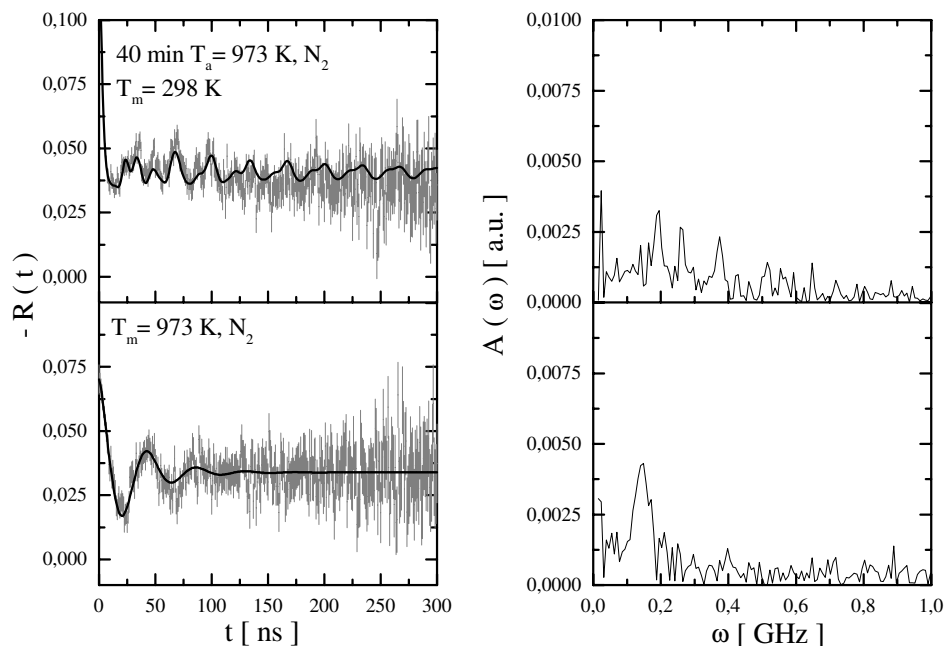


Abbildung 53 Messungen aus Experiment 2:

Oben: Ein Spektrum mit EFG's zu Sondenumgebungen, die auch vom strahlengeschädigten Platinvolumen her bekannt sind. Unten: Die breite Frequenzverteilung in der Fourier-Darstellung des in situ aufgenommenen Spektrums kann auf In_2O_3 -Bildung zurückgeführt werden.

Platinfilme bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten

Die folgenden zwei Versuche mit ^{111}In -Sonden im Platinfilm wurden bei niedriger Sauerstoffaktivität unternommen:

Abbildung 54 zeigt einige PAC-Messungen der Meßserie aus **Experiment 3**. Hier sollte die nach der Ionenbestrahlung gestörte Umgebung der Sonden durch Anlassen ausgeheilt werden. Ohne Erfolg bleibt ein einstündiges Anlassen auf 1100 K. Auch nach mehrfacher in situ Messung von PAC-Spektren bei 973 K, lassen sich in jedem dieser Spektren bestimmte EFG's wiedererkennen. Die Anpassung von vier Hochtemperaturspektren und vier Raumtemperaturspektren dieser Meßserie ergibt ν_Q -Werte, die leicht voneinander abweichen. Das erklärt die hohen Fehler der zu den EFG's gehörigen Quadrupolkopplungskonstanten. In den Raumtemperaturmessungen findet man $\nu_Q = 280 (\pm 5)$ MHz und $\nu_Q = 200 (\pm 5)$ MHz. In

Tabelle 15 werden diese Quadrupolkopplungskonstanten verglichen mit den bei 973 K gefundenen von $\nu_Q = 240 (\pm 5)$ MHz und $\nu_Q = 180 (\pm 5)$ MHz. Dieser Vergleich wird unter dem Aspekt der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten in den „Interpretationen zu den Messungen im Platin“ behandelt (Kap. 5.3.3).

Wie bei den Experimenten 1 und 2 mit hoher Sauerstoffaktivität ist bei diesem Experiment der kubische Anteil temperaturabhängig. Bei einer Meßtemperatur von 973 K ist $f_{\text{kub}} = 37 (\pm 1)\%$ während in einer eingeschobenen Raumtemperaturmessungen dieser Anteil bei nur $32 (\pm 1)\%$ liegt. Die qualitativ gleiche Tendenz zum Rückgang des kubischen Anteils bei niedrigerer Meßtemperatur, wird jedoch begleitet von der Tatsache, daß im Fall niedrig eingestellter Sauerstoffaktivität jeweils etwa 20% höhere kubische Anteile gefunden werden.

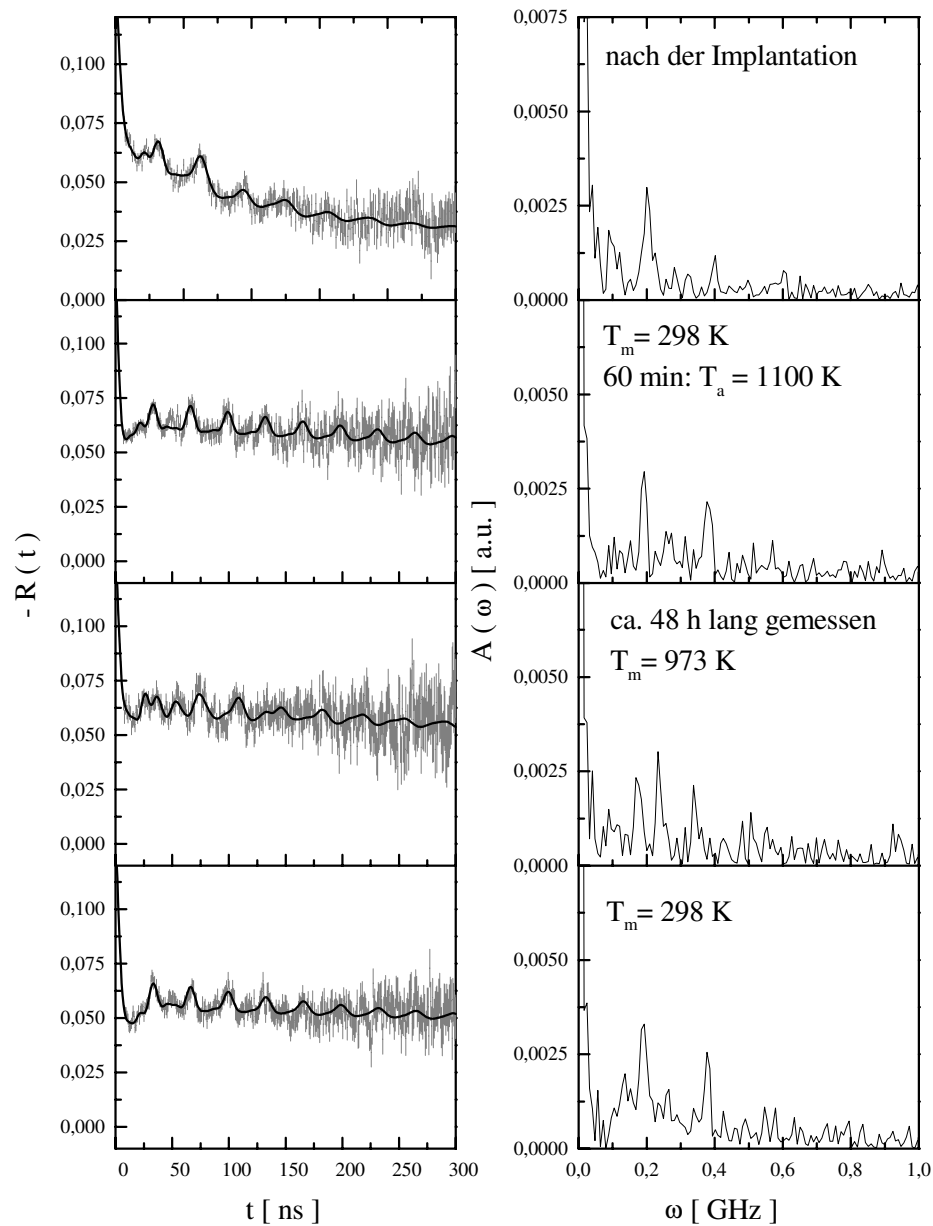


Abbildung 54 Eindeutige EFG's nach Tempere bei niedriger Sauerstoffaktivität: $a(\text{O}_2) = 10^{-22}$ (Meßserie aus Experiment 3)

Um den Einfluß der Sauerstoffaktivität der umgebenden Gasatmosphäre näher zu untersuchen, wurde sie an der durch Aufdampfen präparierten Schicht der Meßserie aus **Experiment 4** variiert. Tatsächlich wird schon bei 973 K ein Großteil der Sonden (80%) in kubischer Umgebung beobachtet (Abbildung 55). Verglichen mit den Anfangsbedingungen nach dem Aufdampfen bedeutet das einen Anstieg des f_{kub} um 20%. Dagegen lief in der vorher beschriebenen Meßserie das Tempern nach der Implantation auf einen stabilen aber niedrigeren f_{kub} hinaus.

Beachtenswert ist die in Abbildung 56 dargestellte Entwicklung des kubischen Anteils, der bei den hohen Sauerstoffaktivitäten in Stickstoff oder Luft zurückgeht, während gleichzeitig mindestens zwei EFG's erscheinen (vgl. Tab. 15 und Abb. 55). Fast im gleichen Maße wie der kubische Anteil abgesunken ist und die EFG's erschienen sind, steigt f_{kub} bzw. verschwinden die EFG wieder, wenn die Sauerstoffaktivität niedrig auf etwa 10^{-20} eingestellt wird.

Bei Aktivitäten $a(\text{O}_2) > 0.5 \cdot 10^{-16}$ bilden sich demnach Sauerstoff-initiiert bevorzugte Sonden-Defekt Assoziate. Die EFG's der Sonden-Defekt Assoziate mit Quadrupolkopplungskonstanten von 240 MHz und 150 MHz wurden bei einer Meßtemperatur von 973 K gemessenen. Sie sind vergleichbar mit den zuvor in den Experimenten Nr. 2 und 3 gefundenen EFG's. Neben den wenigen Sonden-Defekt Assoziaten mit einem so hohen Anteil, daß sich die zugehörigen EFG's der Störfunktion aufprägen, ist ein gleichbleibender Anteil von 15 (± 4)% mit vielen unterschiedlichen EFG's anzutreffen.

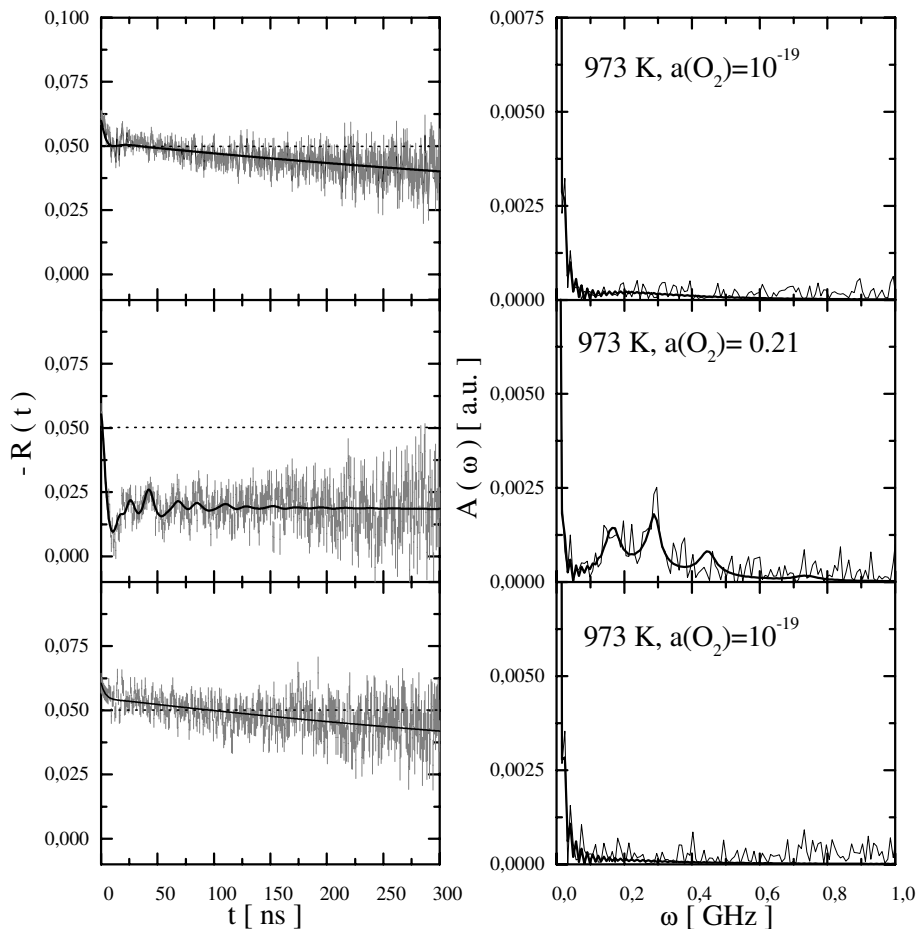


Abbildung 55 PAC-Spektren bei unterschiedlicher Sauerstoffaktivität (Experiment 4)

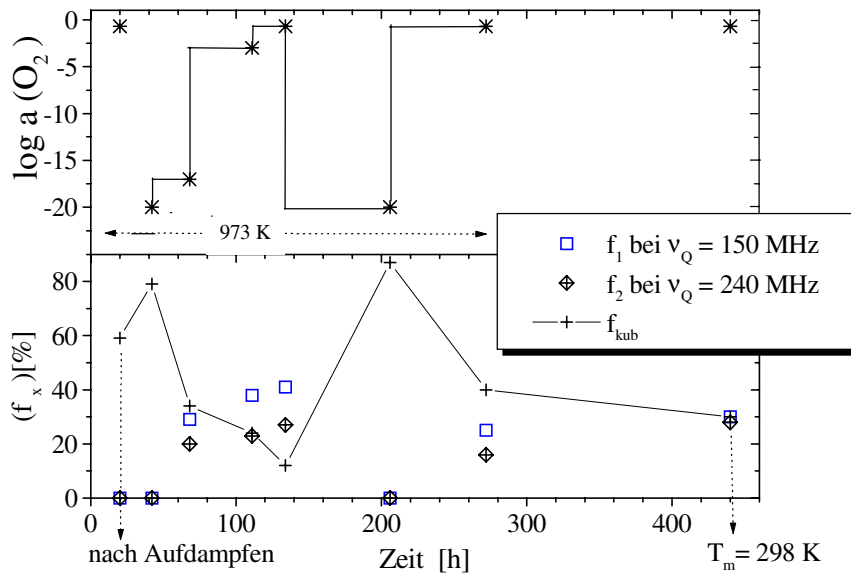


Abbildung 56 Sondenanteile bei unterschiedlicher Sauerstoffaktivität in der Gasumgebung

Tabelle 15 Zusammenstellung der beobachteten EFG

Versuchsbedingungen	getempert, $T_m = 300\text{ K}$				in situ, $T_m = 973\text{ K}$				Bemerkung
	ν_Q [MHz]	η	δ_{\max}/ν_Q [%]	f_{\max}	ν_Q [MHz]	η	δ_{\max}/ν_Q [%]	f_{\max}	
Exp. 2									aufgedampft
$a(\text{O}_2) = 10^{-3}$	280	0,1	12	30,4	-	-	-	-	2V
$t_{\text{ges}} < 6\text{ h}$	200	0 - 0,1	5	14	-	-	-	-	
$a(\text{O}_2) = 10^{-3}$, $t_{\text{ges}} > 26\text{ h}$	150	0	36	75	140	0	66	73	In ₂ O ₃ ?
Exp. 3									implantiert
$a(\text{O}_2) = 10^{-22}$	280	0,1-0,3	24	20	240	0,1-0,2	12	24	2V
	200	0,1	4	17	180	0,1	3	14	
Exp. 4									aufgedampft
aufgedampft	-		-	-	240	0,5	9	27	In ₂ O ₃ ?
$a(\text{O}_2) > 10^{-17}$	-		-	-	150	0,3-0,5	16	42	

5.3.3 Interpretationen zu den Messungen im Platin

Die Wechselwirkung der Sonden mit Sauerstoff

Ein zentraler Punkt der vorgestellten Experimente ist die Wechselwirkung der Indiumsonden mit Sauerstoff. Dabei wird infolge einer in der Gasumgebung hoch eingestellten Sauerstoffaktivität jedesmal ein Absinken des kubischen Anteils gefunden, es sei denn die Sonden haben sich nach der Implantation durch längeres Tempern unter niedriger Sauerstoffaktivität diffusiv im ungestörten Volumen eines Platineinkristall verteilt. Auf Kosten des kubischen Anteils wird das Wachsen nur eines Sondenanteils mit breiter Verteilung bei $\nu_Q \approx 128\text{ MHz}$

im Bolse-Experiment und im Experiment 1 beobachtet. Zusätzlich werden bestimmte EFG's in den Experimenten 2 und 4 beobachtet. Als Möglichkeiten, wie sich eine hohe Sauerstoffaktivität in dem polykristallinen Platinfilm auswirken kann, werden die Indiumsegregation an Korngrenzen und das Eindringen des Sauerstoffs in das Platinkorninnere angesprochen.

Das Hauptaugenmerk wird zuerst auf den Anteil der Sonden mit einer breiten Verteilung der EFG's gelegt. Für einen hohen Anteil der Sonden von 75% findet man im Spektrum der Abbildung 51 eine breite Frequenzverteilung um $\nu_Q = 130$ MHz mit $\eta = 0,6$. Weil den Sonden in der aufgedampften und nur bei Raumtemperatur behandelten Probe zu keiner Zeit die Energie zum Verlassen ihrer Plätze zwischen den Körnern zugeführt wurde, wird dieses Spektrum als „Korngrenzspektrum“ verstanden. In [Bai93] wird davon berichtet, wie Sonden bei niedrigen Diffusionstemperaturen (673 K) und niedriger Sauerstoffaktivität (H_2 -Atmosphäre) durch Korngrenzdifusion an den Korngrenzen von Platindraht oder Platinfolie angereichert wurden. Das daraufhin gemessene Spektrum ist mit dem „Korngrenzspektrum“ dieser Arbeit vergleichbar. Demzufolge konnte die Messung der Sondensignale von Platinkorngrenzen durch die Anreicherung der Sonden mittels Korngrenzdifusion und mittels der hier vorgestellten Aufdampfmethodemöglichkeit ermöglicht werden.

Geht man aus den genannten Gründen davon aus, daß die Sondensignale von Platinkorngrenzen gemessen wurden, dann spiegelt die breite Frequenzverteilung in den Spektren die große Anzahl verschiedener lokaler Umgebungen an den Korngrenzen wider. Hinter den unterschiedlichen lokalen Umgebungen kann die Orientierung der Körner zueinander oder die Orientierung der Körner zu Poren innerhalb des Films gesehen werden. Die Korngrenzen lassen sich aber auch einfach als Orte höherer Punktdefektkonzentrationen ansehen. Dazu kann eine höhere Leerstellenkonzentration in der Cotrell-Atmosphäre der Grenzfläche aber auch die Verunreinigung der Korngrenzphasen infolge von Segregation oder Aufnahme von Sauerstoff führen.

Tabelle 16 Anpaßparameter der Platinkorngrenzsignale aus [Bai93]

Reinheit [%]	T_m [K]	ν_Q [MHz]	η	δ [MHz]	f [%]
99,9995 Pt	77	80	0	7	35
99,998 Pt	77	80	0	70	60

So wird in [Bai93] davon berichtet, daß in einer polykristallinen Platinfolie mit 99,9995% Reinheit ein konkreter EFG gefunden wird. Dieses Signal ist wesentlich breiter, wenn das eingesetzte Platin nur eine Reinheit von 99,998% besitzt, und das Spektrum muß zusätzlich mit einer nicht näher bezeichneten breiten Verteilung bei $\nu_Q = 100$ MHz -150 MHz angepaßt werden. In dieser Arbeit wurde ein Platinfilm, dessen Reinheit durch bevorzugtes Abdampfen von Verunreinigungsbestandteilen zusätzlich herabgesetzt sein kann, aus einer Platinquelle mit 99,9% Reinheit hergestellt. Das „Korngrenzspektrum“ des Platinfilms kann mit einer breiten Verteilung um $\nu_Q = 130$ MHz (f = 75%) neben einem kubischen Anteil ($f_{kub} = 25\%$) angefüllt werden (Tabelle 14).

Frequenzverteilungen, die sich ebenfalls mit den Fitparametern des „Korngrenzspektrums“ anpassen lassen, erscheinen in Meßserie 1 nach dem Tempern in Stickstoffatmosphäre und auch bei Bolse [Bol87], wenn er eine Platinfolie bei über 1100 K in Luft heizt und anschließend bei Raumtemperatur eine PAC-Messung durchführt.

Der mögliche Vergleich mit dem Spektrum der Korngrenzen weist darauf hin, daß die sauerstoffinitiierte Änderung der Sondenumgebung nicht nur auf den von Bolse [Bol87] beschriebenen Einbau von Defekten in die Platinmatrix, sondern auch auf die Segregation der Sonden an Grenzflächen zurückgeführt werden kann. Für die **Segregation** spricht die Nähe²¹ der Platinoberfläche im Bolse-Experiment bzw. die hohe Dichte zweidimensionaler Fehler in den Platinfilmen, die man in der Abbildung 24 erkennen kann. Sowohl diese hohe Dichte an Korngrenzen als auch eine naheliegende Oberfläche sind gleichbedeutend mit einem hohen Anteil an Indiumsonden mit kurzen Diffusionswegen zu der jeweiligen Grenzfläche. Das System wurde ferner unter dem Gesichtspunkt ausgesucht, gemäß einem kleinen Sauerstofftransportkoeffizient im Platin ($c_O(\text{Pt}) \cdot D_O(\text{Pt})$) [Vel72] nur die Bildung äußeren Oxidationsprodukts zuzulassen. Diese Betrachtung geht allerdings von makroskopischen Ausscheidungen aus und kann nicht grundsätzlich die Reaktion zu metallographisch nicht nachweisbaren Sonden-Sauerstoff Assoziaten im Korninneren ausschließen. Die Ausdiffusion von Indium und die äußere Oxidation konnte in den Proben mit einem Indiumgehalt im Atomprozentbereich bestätigt werden. In diesen Proben wurde die Ausscheidung von Indiumoxid an den Korngrenzen im SE-Bild beobachtet (Abbildung 34) und röntgenanalytisch nachgewiesen.

Bezüglich der Bildung von Sondenassoziaten mit Atomen, die über das Zwischengitter diffundierenden, gibt es Untersuchungen mit Wasserstoff als Diffusanten [Shr93]. Danach werden die mit einem Gehalt von etwa 10^{-3}at\% vorhandenen kleinen Zwischengitterteilchen nur an Sonden-Leerstellenassoziaten eingefangen. Dieses Ergebnis soll auf die Sauerstoffdiffusion im Zwischengitter übertragen werden, also einem Diffusanten mit etwa doppelt so großem Kovalenzradius. Berücksichtigt man den großen Platzbedarf einer Indiumsonde auf einem Substitutionsgitterplatz, werden die im Vergleich zu den Wasserstoffatomen größeren Sauerstoffatome nur an Indium-Leerstellenassoziaten „getrappt“. Da mit der Zwischengitterdiffusion des Sauerstoffs aber keine zusätzlichen Gitterdefekte in das Platingitter hineingetragen werden, müßte im Fall einer ausschließlich im Inneren des Platinvolumens erfolgenden Assoziatbildung der Anteil mit gestörter Umgebung konstant bleiben. In den Versuchen wurde jedoch ein Ansteigen des Anteils an Sonden-Fehlstellen Assoziaten gemessen (Abbildung 56). Im Platinvolumen würde die Dekoration von Leerstellenassoziaten mit Sauerstoffatomen zu einer geringen Anzahl konkreter Sondenumgebungen mit eindeutigen EFG's führen. Dem widerspricht die große Verteilungsbreite einzelner Sondensignale. Eine solche Verbreiterung der Sondensignale wird in [Bai93] auf die Segregation von Verunreinigungen an die Grenzfläche zurückgeführt, die zu einer hohen Punktdefektkonzentration in einer Grenzfläche beiträgt.

Abgesehen vom unterschiedlichen Kovalenzradius ist auch die Konzentration der Zwischengitterteilchen im Fall der Sauerstofflösung bei 973 K im Gleichgewicht mit Luft klein. Um den Sauerstoffgehalt einzuschätzen, kann man an der unteren Temperaturschranke (1673 K), für die die Gleichung (7) gilt, einen Sauerstoffgehalt von $5,7 \cdot 10^{-4}\text{at\%}$ an der Grenzfläche zu einer Atmosphäre aus Luft errechnen. Dagegen soll der Sondengehalt in einem Bereich von 3 mm Durchmesser mit der Dicke eines Kornes von 100 nm gehalten werden, der sich zu $2 \cdot 10^{-3}\text{at\%}$ berechnet. Nur bei vollzogener Gleichgewichtseinstellung mit der

²¹ vgl Fußnote 20

Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche ließen sich im Inneren des Platinvolumens 25at% der Sonden mit einem Sauerstoffatom assoziieren. Der wirkliche Anteil dieser Sonden wird weit niedriger liegen, weil bei geringerer Temperatur die Sauerstofflöslichkeit kleiner ist.

In den Experimenten 2 und 4, die mit einer aufgedampften Indiumsubmonolage präpariert wurden, kann ein bei hoher Sauerstoffaktivität entstehender Sondenanteil mit $\nu_Q = 150$ MHz den Plätzen im In_2O_3 zugeordnet werden. Der im Spektrum gefundene EFG spricht ebenso wie die hohe Sauerstoffaktivität für eine Indiumoxidbildung, auch wenn aufgrund der geringen Indiumkonzentration eine unwahrscheinlich hohe Akkumulation an Indiumsonden vorausgesetzt werden muß. Der Einfluß, den beim Aufdampfen auf eine Filmoberfläche eventuell vorhandene Verunreinigungen haben können, wurde im Experiment 2 beschrieben. Die mit Wasser und Kohlenstoffoxiden an der Außenatmosphäre verunreinigte und bedampfte Filmoberfläche kann demnach von Beginn der Meßserie an als Senke fungiert haben. Anschließend wird dann über Zwischenprodukte bei hoher Temperatur und hoher Sauerstoffaktivität im Stickstoffstrom das stabile Indiumoxid entstehen. Das Tempern der Filmoberfläche im Hochvakuum und das Abdecken dieser Fläche mit einem elektronenstrahlverdampften Platinfilm, der ohne lange Expositionszeiten der SONDENSCHICHT im Hochvakuum mit den Folgeschichten versehen wird, sollten das „Trappen“ der Sonden an Verunreinigungen verhindern (Experiment 4). Durch diese Maßnahmen sollte sichergestellt werden, daß die zur Bildung des Oxids notwendige Indiumanreicherung in erster Linie auf den Prozeß der Sondensegregation an die Grenzflächen zurückgeführt werden kann. Tatsächlich wurde in Experiment 4 wieder das Anwachsen eines Sondenanteils mit $\nu_Q = 150$ MHz beobachtet. Das Anwachsen dieses Sondenanteils neben einem zweiten bei $\nu_Q = 240$ MHz erfolgte auf Kosten des kubischen Sondenanteils in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität der Gasumgebung. In Abbildung 56 ist die Entwicklung der drei angesprochenen Sondenanteile im Vergleich zur eingestellten Sauerstoffaktivität aufgetragen. An dieser Entwicklung kann abgelesen werden, daß mit sinkender Sauerstoffaktivität der Prozeß umgekehrt werden kann und die kubischen Sondenanteile wieder größer werden.

Überraschend ist die beobachtete Reversibilität des „oxidierenden Vorgangs“ insofern, als vom Standpunkt der in der Gasumgebung eingestellten Sauerstoffaktivität her zu jeder Zeit das Indiumoxid die stabilste aller bekannten Verbindungen im Pt-In-O System ist. Die Metallkomponente des stabilen Oxids hat bei der eingestellten Sauerstoffaktivität also eine zu hohe Löslichkeit in der Platinmatrix. Eine solche Beobachtung wurde auch in Kapitel 3.5.3 am Pt-Zr-O System hervorgehoben. Im Fall der hier gebildeten kleinen Ausscheidungskörner geht die Erklärung von einem Korngrößeneffekt aus. Denn aufgrund der geringen Indiummengen wird das Mittel aus der Größenverteilung der entstandenen Ausscheidungskörner dicht bei der kritischen Korngröße liegen. Die Gibbs-Thomson Beziehung (Gleichung 13) beschreibt für die Komponenten dieser Ausscheidungskörner mit kleinem Krümmungsradius den Anstieg des chemischen Potentials gegenüber einem Korn mit $r = \infty$. Die Ausscheidungen werden sich dementsprechend bei höheren Sauerstoffaktivitäten auflösen können, als es der Gleichgewichtsaktivität über makroskopischen Körnern aus In_2O_3 entspricht. Auch eine Änderung der Grenzflächenenergie in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität kann dazu führen, daß die kritische Korngröße unter die mittlere Größe der Ausscheidungen herabgesetzt wird.

Quadrupolkopplungskonstanten bei 200 MHz und 280 MHz

Der aus dem strahlengeschädigten Platineinkristall bekannte und mit einer Doppelleerstelle interpretierte EFG bei 200 MHz erscheint nach einer Temperaturbehandlung auch in Experiment 2, bei dem die Indiumsonden aufgedampft wurden (Tabelle 15). Die Leerstellen-„Atmosphäre“ wird im Fall des strahlengeschädigten Platins infolge der Ionenbestrahlung bei der Implantation geschaffen und kann als Nichtgleichgewichtsform wieder ausheilen. Andere Spannungszustände sind mit der Existenz höher dimensionaler Fehler verbunden. Ein solcher Spannungszustand wirkt sich auch auf das chemische Potential einzelner Bauelemente aus. So wird z.B. in einem Bereich mit einer gedehnten Kristallstruktur der Aktivitätskoeffizient von Leerstellen kleiner. Um das chemische Gleichgewicht bis zur Grenzfläche zu wahren, bildet sich eine sogenannte Cottrell-Atmosphäre mit einer erhöhten Leerstellenkonzentration aus (Segregation von Leerstellen). Die in Experiment 2 und 3 beobachtete Stabilität der Doppelleerstelle bis zu hohen Temperaturen von 973 K hin kann mit einer hohen Leerstellenkonzentration im Grenzflächenbereich verstanden werden. In den Platinfilmen mit ihrer hohen Korngrenzdicke wird erst ein Anlassen der Probe zur Verteilung der Sonden mit einem Anteil in der korngrenznahen Cottrell-Atmosphäre führen. Da die Leerstellenkonzentration in der Cottrell-Atmosphäre eine Gleichgewichtsgröße ist, heilen bei einer Temperaturbehandlung weder die Leerstellen noch die sich daraus bildenden Leerstellenassoziate aus. Die Beobachtung stressbedingter Leerstellenassoziate, die auch als Strahlenschäden nach der Implantation entstehen, ist nicht ungewöhnlich. In [Col90] werden dieselben Leerstellenassoziate, die in dieser Arbeit und bei [Ple78] als Strahlenschaden infolge der Implantation entstanden sind, durch plastische Deformation bei 77 K erzeugt.

Die Defekte können z.B. im Experiment 3 an den Quadrupolkopplungskonstanten $\nu_Q = 280$ (± 5) MHz und $\nu_Q = 200$ (± 5) MHz wiedererkannt werden. Diese bei Raumtemperatur gemessenen Kopplungskonstanten sollen verglichen werden mit den anschließend bei 973 K gemessenen ($\nu_Q = 240$ (± 5) MHz und $\nu_Q = 180$ (± 5) MHz, Tabelle 15). Aus der thermischen Expansion der Platingitterkonstanten um 0,67% [TPR75] errechnet man ein viel geringeres Absinken von ν_Q im Fall des Temperaturanstiegs auf 973 K²². Diese Berechnung wurde einfach aus der Kenntnis gewonnen, daß die zur Stärke der EFG proportionalen Quadrupolkopplungskonstanten sich wie die dritte Potenz der reziproken Gitterkonstanten verhalten. Für nicht-kubische Metalle wird auch häufig eine empirische $T^{3/2}$ -Abhängigkeit der Form $V_{zz}(T) = V_{zz}(0) (1 - B T^{3/2})$ gefunden. Sie wird der Temperaturabhängigkeit lokaler Gitterschwingungsmoden zugeschrieben [ScW92]. Wird die $T^{3/2}$ -Abhängigkeit auf die bei zwei Temperaturen gemessenen EFG angewendet, erhält man die in Tabelle 17 dargestellten Werte. Ein in der Tabelle ebenfalls unternommener Vergleich mit den Konstanten für In_3Pt_2 [Mar93] hebt die Ähnlichkeit des jeweils zuerst aufgeführten EFG hervor. Der im In_3Pt_2 mit einem größeren Anteil gemessene zweite EFG wird jedoch nicht in dem Platinfilm gefunden. Abgesehen davon erscheint in Anbetracht der geringen eingebrachten Indiummenge die Bildung einer indiumreichen Legierung eher unwahrscheinlich. Eine Legierungsbildung wäre, wie zuvor die Indiumoxidbildung, nur im Fall starker lokaler Anreicherungen von Sonden erklärbar. Demnach muß die endgültige Interpretation des ebenfalls mit hoher

²² berechnet: $\nu_Q(298 \text{ K}) = 280 \text{ MHz} \rightarrow \nu_Q(973 \text{ K}) = 274 \text{ MHz}$

Sauerstoffaktivität anwachsenden Sondenanteil bei 280 MHz offen bleiben. Im Experiment Nr. 3 wurde dieser Anteil zusätzlich zu den bereits im Einkristall bekannten Strahlenschäden schon nach der Implantation nachgewiesen.

Tabelle 17 Temperaturabhängigkeit der EFG

ν_Q (298 K) [MHz]	η	ν_Q (973 K) [MHz]	η	B [$10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$]	ν_Q (0 K) [MHz]
Experiment 3					
280	0,1 - 0,3	240	0,1 - 0,5	0,55	288
200	0,1	180	0,1	0,39	204
In_3Pt_2 [Mar93]					
277	0	259	0	0,26	281
177	0	166	0	0,26	180

Der Sondenanteil in kubischer Umgebung

Der Anteil der Sonden in ungestörter, kubischer Umgebung wird durch die Temperatur, die Temperdauer und die Sauerstoffaktivität der Gasumgebung verändert. So findet man bei geringerer Temperatur jeweils auch den geringeren kubischen Anteil. In der Meßserie zum Experiment 1 (Abbildung 52) ergibt sich nach längerem Messen in Stickstoffatmosphäre bei 973 K (1200 K) ein kubischer Anteil von $f_{\text{kub}} = 16 (\pm 2)\%$ ($f_{\text{kub}} = 24 (\pm 1)\%$). Wird eine Gleichgewichtsverteilung der Sonden angenommen, kann die mittlere Energie (E_{trap}) zum Lösen einer Sonde aus den unterschiedlichen Sonden-Defekt Assoziaten berechnet werden. Die Einfangwahrscheinlichkeit (P) einer Probe an den Defekten ist abhängig von der Konzentration der Defekte, von der Temperatur und von der Sauerstoffaktivität.

$$(35) \quad P(c, T, a(\text{O}_2) = \text{konstant}) = \left[\left(\frac{1}{Z_c} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{trap}}}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}$$

Die Einfangwahrscheinlichkeit ist identisch mit dem nicht kubischen Anteil der Messungen. Die Zahl der nächsten Nachbarn (Z) um eine Sonde ist in dem kubisch flächenzentrierten Gitter gerade 12. Die Defektkonzentration c wird gleichgesetzt mit dem Anteil der Teilchen, die sich bei würfelförmigen Körnern mit 100 nm Kantenlänge in einer Grenzschicht von drei Atomlagen befinden. Dieser Anteil wurde in der Einleitung von Kapitel 5.3.2 zu 6% berechnet. Damit erhält man aus den zwei Werten der Einfangwahrscheinlichkeit, die bei 973 K und bei 1200 K bekannt sind, eine Bindungsenergie von $E_{\text{trap}} = 0,16 \text{ eV}$. Diese Bindungsenergie bewirkt beim Abkühlen der Probe ein Kondensieren der Indiumsonden an „Traps“ innerhalb des Kristalls (z.B. Grenzflächenplätze). Auf das „Trappen“ der Sonden kann man den geringen Sondenanteil mit kubischer Umgebung zurückführen, wenn man eine zwei Stunden auf 973 K oder 1200 K angelassene Probe bei Raumtemperatur mißt (vgl. Abbildung 52). Allerdings muß auch die Dauer der Einstellung der Gleichgewichtsverteilung berücksichtigt werden. Diese Relaxationszeit kann durchaus in der Größenordnung von einigen Stunden liegen, wie die abschließenden zwei in Abbildung 52 dargestellten Messungen zeigen.

5.3.4 PAC-Messungen in Pt / YSZ-Kompositen

Als grundlegendes Problem der Grenzflächenanalyse wurde der geringe Teilchenanteil in einer monoatomaren Lage bereits hervorgehoben. Der Grenzflächenanteil wird erhöht, wenn man die Komponenten in Form kleiner Körnern zu einem Komposit verdichtet. Dies wird deutlich, wenn man sich den in Kapitel 1.1 angesprochenen Kubus mit 1 cm Kantenlänge und $3 \cdot 10^{-6} \%$ Grenzflächenteilchen in einem Gedankenexperiment aus $1,25 \cdot 10^{11}$ kleinen würfelförmigen Körnern mit 2 μm Kantenlänge zusammengesetzt denkt. Die eine Hälfte der Körner soll aus Platin bestehen, die andere Hälfte aus YSZ. Dementsprechend erhält man bei optimaler Vermischung der Körner eine innere Phasengrenze von $1,5 \text{ m}^2$. An dieser Grenzfläche befinden sich $1,67 \cdot 10^{19}$ Platinteilchen, was einen prozentualen Anteil von $3,6 \cdot 10^{-1} \%$ aller Platinteilchen ausmacht. Man erhält also einen etwa 10^5 mal größeren Anteil an Grenzflächenteilchen.

In den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 sind die Präparation dieser Kompositen und das Dotieren mit den Indiumsonden näher beschrieben. Nach dem Dotieren wurde ein in Platinfolie eingewickelter Paar aus zwei Komposit-Plättchen im Stempelaufbau bei 1273 K und niedriger Sauerstoffaktivität in der Gasatmosphäre ($a(\text{O}_2) = 10^{-20}$) zusammengeschweißt. Anschließend wurde die Probe im Zangenaufbau kathodisch mit Platin und anodisch mit dem Sauerstoffionenleiter der Kette YSZ / NiO / Pt kontaktiert und ein elektrischer Potentialgradient angelegt. Diese anodische Polarisation der für den Durchtritt von Ladung irreversiblen Grenzfläche zwischen Platin und dem Sauerstoffionenleiter läßt die Sauerstoffaktivität am Ort der Grenzfläche ansteigen. Das präparierte Komposit wird jedoch im ganzen Volumen von diesen Grenzflächen durchzogen. Ist die Perkolationsschwelle sowohl für Elektronenleitung als auch für Sauerstoffionenleitung überschritten, werden die Grenzflächen im gesamten Komposit polarisiert. Grenzflächen, die zufällig nur von Körnern der jeweils anderen Phase umgeben und somit isoliert sind, werden nicht polarisiert. Die erhöhte Sauerstoffaktivität an den polarisierten Grenzflächen hat den Sauerstofftransport entlang dem Aktivitätsgradienten z.B. in Richtung von Poren oder Korngrenzen zur Folge. Da bei den folgenden in situ Messungen ($T = 973 \text{ K}$ und $a(\text{O}_2)$, Gasatmosphäre = 10^{-20}) eine anodische Polarisierungsspannung zu einer Erhöhung der Sauerstoffaktivität an den Phasengrenzen des Kompositen führt, erwartet man ganz ähnliche Auswirkungen auf die Indiumsonden wie in den Messungen des Kapitels 5.3.2.2. Eine dieser Auswirkungen war das Absinken des kubischen Anteils mit dem Erhöhen der Sauerstoffaktivität.

Die PAC-Messungen zu diesen Proben werden im Folgenden nur anhand des kubischen Anteils der Sonden diskutiert, da die anderen beim Anpassen der Störfunktion erhaltenen Sondenanteile weniger dazu dienen, bestimmte Sondenumgebungen zu charakterisieren als vielmehr den beobachteten Verlust der Anisotropie zu liefern.

Zunächst soll verdeutlicht werden, was beim **Verschweißen der Komposit-Plättchen**, die aus unterschiedlichen Tabletten (Tabelle 10 Nr.I-III) hergestellt wurden, bis zum Erreichen des Zustands mit kubischem Anteil nahe 100% passiert. Bei zwei Proben wurde der Anstieg des kubischen Anteil der diffusiv verteilten Sonden zeitlich festgehalten, für eine der Proben sind die entsprechenden Störfunktionen in Abbildung 58 ablesbar. Man rufe sich in Erinnerung, daß das PAC-Spektrum nach dem Aufdampfen die Situation mit einem Großteil der Sonden in den Platinkorngrenzen widerspiegelte. Diese Annahme gilt genauso für die als

Lösung aufgetragenen Sonden, die sich in dem Komposit an einer größeren Zahl unterschiedlicher Grenzflächen aufhalten. Mit zunehmender thermischer Energie erwartet man Grenzflächendiffusion und das „Einsickern“ der Sonden in die Platinmatrix. Als Ergebnis präsentiert sich dem Beobachter die ideal kubische Umgebung des Platins mit einem Anteil von nahezu 100%. Die erreichte thermodynamisch stabile Verteilung der Sonden zwischen Grenzflächenplätzen und ungestörten Plätzen im Platinvolumen beinhaltet den nach wie vor geringen Anteil an Grenzflächenplätzen ($3,6 \cdot 10^{-1} \%$) und die Stabilität der Platzsorten Grenzflächenplatz und Platinsubstitutionsplatz bei der entsprechenden Temperatur. Wird allerdings der Anteil der Platinmatrix in der Komposit-Probe auf 25 Vol% verringert (Tablette III, Tabelle 10), so nimmt der Prozeß des „Einsickerns“ in die Platinmatrix eine längere Zeit in Anspruch. Selbst nachdem die Tabletten der Probe bereits im Stempelaufbau bei 1273 K zusammengeschweißt worden sind, steigt der kubische Anteil in der Messung, die im Zangenaufbau bei 973 K vorgenommen wurde, noch an. Der Anstieg des kubischen Anteils im Zeitraum zwischen 24 h - 48 h nach Beginn des Ausheilens wurde in Abbildung 58 festgehalten. In drei Referenzproben dagegen fällt der beim Zusammenschweißen gemessene und nach dem Einbau in die Zange im gleichen Zeitraum aufgenommene kubische Anteil auf einen geringeren Wert ab²³.

Kann man sich so sicher sein, daß die Sonde nicht in das YSZ Volumen eindringt? Das Argument des kleinen Kationendiffusionskoeffizienten im YSZ [Kil97] kann in diesem Zusammenhang nicht allein stehen bleiben, weil die PAC-Sonden nur die nächste Nachbarschaft detektieren und selbst dann ein YSZ-Signal liefern, wenn ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Sonden nur in die ersten Atomlagen des YSZ eindringen ist. Die Möglichkeit, Sondeninformationen aus den ersten Atomlagen des YSZ-Substrat zu erhalten, kann jedoch ausgeschlossen werden, da man beim diffusiven Verteilen der Sonden immer einen

kubischen Anteil von nahezu 100% findet, der nur dem Platinspektrum entsprechen kann. Einen Anteil der Sonden im YSZ erhält man nach Implantation in Tablette I und erkennt man an dem Abfall der Anisotropie in den ersten 15 ns auf $R(t) = -0,05$. Diese $R(t)$ -Funktion ergibt sich, wenn man die mit 0,5 gewichteten Störfunktionen im Platin bzw. im YSZ zu einer Störfunktion summiert. D.h., man erwartet und findet Sondenanteile von jeweils 50%, wenn die schnellen Sonden aus dem Ionenstrahl in einem 50 : 50 Komposit abgebremst werden (Abb. 57).

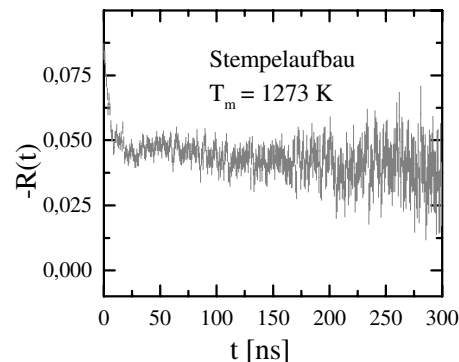


Abbildung 57

Implantiert in ein 50 :50 Komposit

Im Folgenden soll der **Einfluß der Polarisationsspannung** anhand einer Messung an einem gesinterten 50 : 50 Komposit (Tablette I) verfolgt werden (Abb. 59). Wie oben erwähnt, werden nach dem anfänglichen Verschweißen der beiden Komposit-Plättchen die ¹¹¹Indiumsondenkerne in kubischer Umgebung beobachtet. Wird die Probe anschließend im

²³ Der geringere kubische Anteil ist im Zusammenhang mit dem Symmetriewechsel und der damit verbundenen Änderung des effektiven Anisotropiekoeffizienten (A_{22}^{eff}) zu sehen.

Zangenaufbau bei 973 K weiterbehandelt und eine Polarisationsspannung von 800 mV angelegt, geht der kubische Anteil um 40% zurück. Eine vergleichbare Probe hat gezeigt, daß die Änderung des kubischen Anteils zumindest teilweise auf die angelegte Polarisationsspannung zurückzuführen ist. An dieser Probe wurden nämlich abgesehen von der Polarisationsspannung dieselben Änderungen vorgenommen, aber ein Absinken des kubischen Anteils um nur 10% festgestellt.

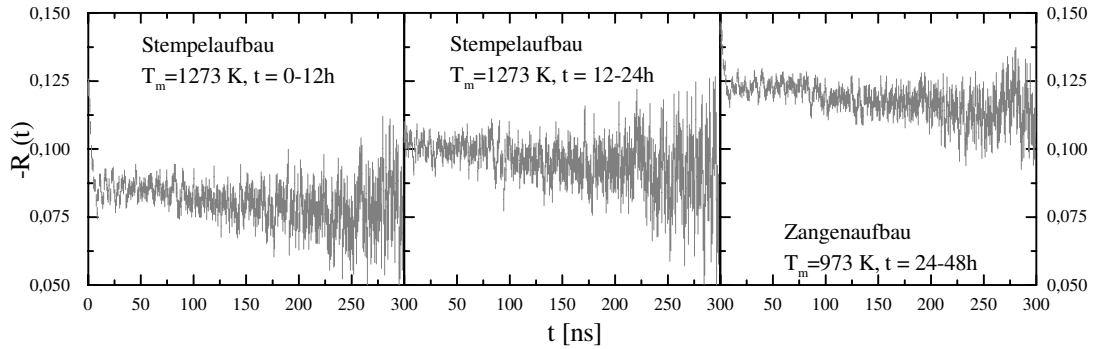


Abbildung 58 Anstieg des kubischen Anteils im Komposit mit 25Vol% Pt

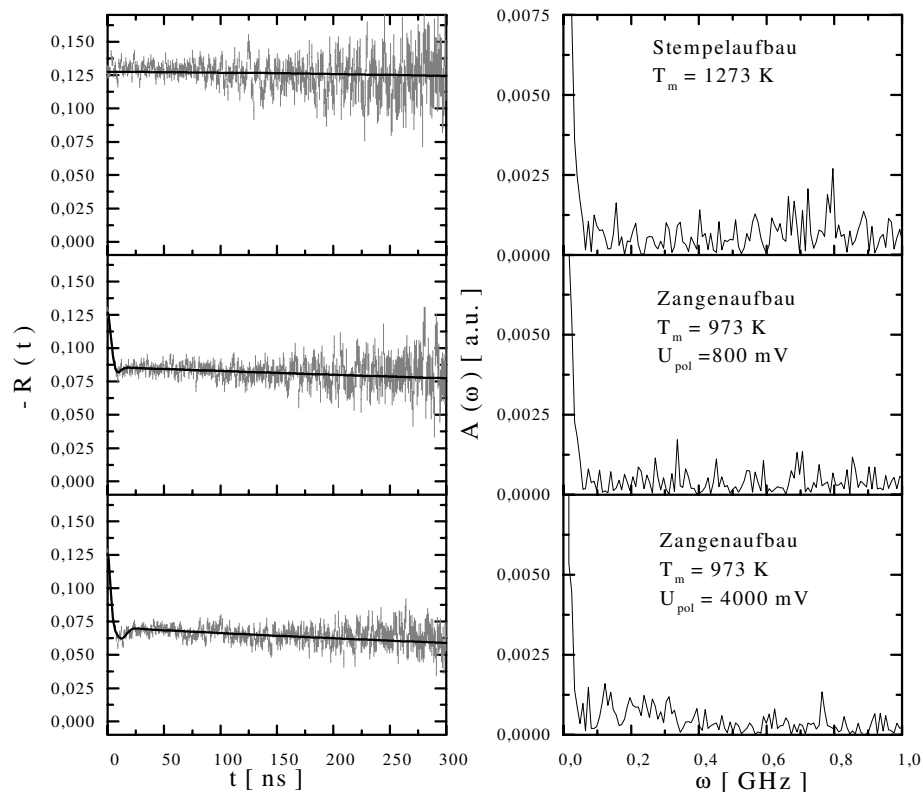


Abbildung 59 gesinterter 50:50 Komposit

Beide Proben wurden anschließend Polarisationsspannungen zwischen -1500 mV und 1500 mV ausgesetzt, ohne daß es zu einer weiteren erwarteten Änderung des kubischen Anteils kam. Erst nachdem eine anodische Polarisationsspannung größer als die Zersetzungsspannung eingestellt wurde, sinkt der kubische Anteil um weitere 15% (Abbildung 59 unten). Wird das

Komposit-Paar aus der Tablette II hergestellt, führen weder angelegte Polarisationsspannungen zwischen -1500 mV und 1500 mV zu einer Änderung des kubischen Anteils, noch kann der Effekt, den eine Polarisationsspannung größer als die Zersetzungsspannung auf den kubischen Anteil hat, bestätigt werden. Dasselbe gilt zwar auch für die Proben die aus der Tablette III gesägt wurden, das ist aber nicht überraschend, weil mit 25 Vol% Platin gemäß [Gog85] die Perkolationsschwelle für die Elektronenleitung nicht überschritten wurde, weshalb nur Grenzflächen nahe am Platinkontakt polarisiert werden konnten.

5.3.5 Die Sonde an der Pt / YSZ-Grenzfläche

Ein Zusammenhang zwischen einer thermodynamischen Grenzflächenvariablen und dem PAC-Sondensignal wäre ein experimenteller Nachweis für einen Aufenthalt der Sonden an der Phasengrenze und somit ein „Meilenstein“ auf dem Weg zu einer in situ Grenzflächenspektroskopie. Demnach liegt es nahe, die Sonden unmittelbar an die Phasengrenze zu bringen und wiederum die Auswirkungen unterschiedlicher Grenzflächenpolarisation zu beobachten.

Dazu wurde eine (100)-orientierte in Luft equilibrierte und im Hochvakuum ausgeheizte Substratoberfläche aus einkristallinem YSZ verwendet. Die Sonde wurde auf die YSZ-Oberfläche aufgedampft bzw. im Fall von Experiment Pg3 nur durch eine ca. 2 nm dicke Platinschicht von der Phasengrenze zum YSZ getrennt (vgl. Tabelle 18). Die Sondenatome wurden zunächst bei niedriger Temperatur von ungefähr 373 K mit wenigen Nanometern Platin abgedeckt. Dann mußte zum Aufdampfen der eigentlichen Platinschicht das Substrat für ca. 1 h - 2 h auf 973 K geheizt werden, um das Abplatzen der aufgedampften Platinschicht vom YSZ-Substrat zu vermeiden (zur Präparation siehe auch Kapitel 5.2.1).

Nach der Aufdampfprozedur wurde jeweils bei Raumtemperatur eine erste Messung durchgeführt. Diese Messung liefert eine Störfunktionen mit einer in den ersten 5 ns abfallenden Anisotropie und einem kubischen Anteil von ungefähr 30% - 40%, unabhängig davon ob die Sonden auf die Phasengrenze oder auf einen dünnen Platinfilm gedampft wurden. Dieser hohe kubische Anteil folgt aus der Verbreiterung der Sondenverteilung, die nach der Zufuhr von thermischer Energie erwartet werden kann. Eine erste im Anschluß bei 973 K aufgenommene in situ Messung zeigt eine geringfügige Veränderung des kubischen Anteils. In den zwei Experimenten Pg1 und Pg2 mit der direkt auf das Substrat aufgedampften Indiumsubmonolage steigt der kubische Anteil an, während er in Experiment Pg3 mit der 2 nm dicken Platinzwischenschicht konstant bleibt.

Tabelle 18 Versuchparameter der Experimente mit der Sonde an der Phasengrenze

Exp. Nr.	Pt-Schicht a ²⁴ [nm]	Pt-Schicht b [nm]	a(O ₂) Gasumgebung
Pg1	0	150	10 ⁻²⁰
Pg2	0	70	2,5 · 10 ⁻¹⁹
Pg3	2	150	22,5 · 10 ⁻¹⁹

²⁴ Buchstaben a,b vergleiche Abbildung 50

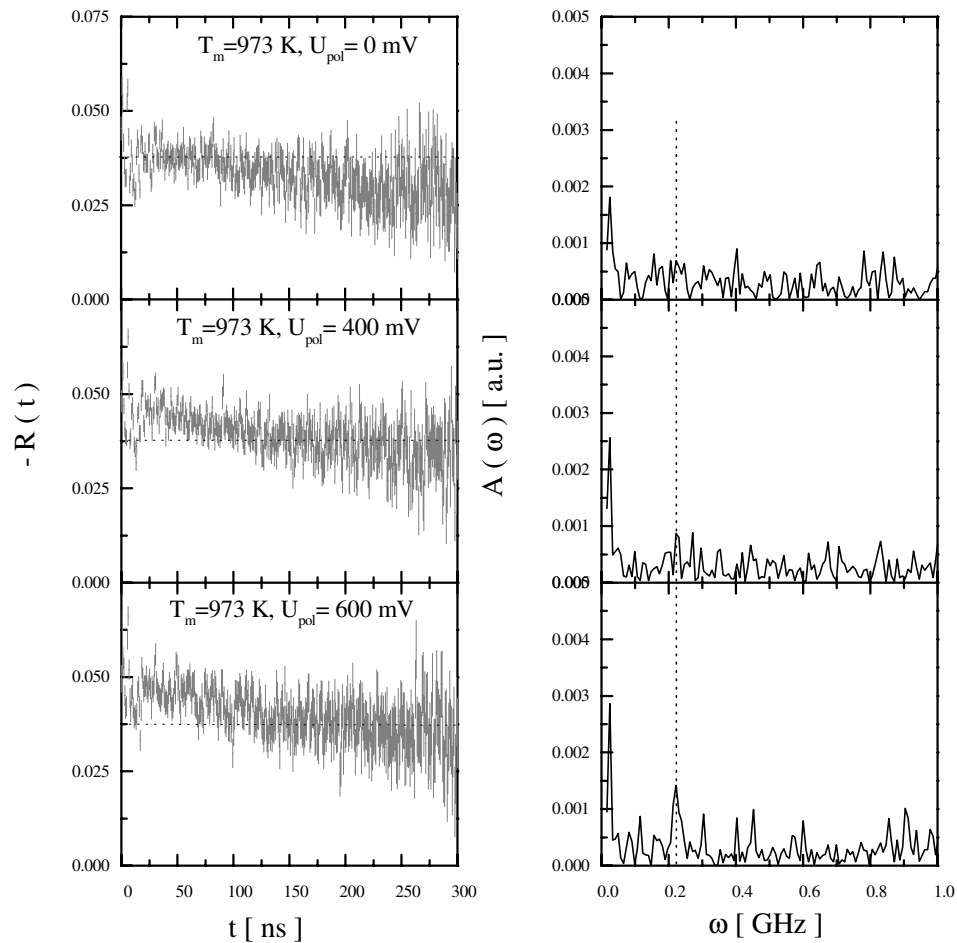


Abbildung 60 Der Einfluß der Grenzflächenpolarisation in Experiment Pg3

Besonderes Interesse wird dem Einfluß der **anodischen Grenzflächenpolarisation** auf die Sondenumgebung entgegengebracht. Dabei wurden die Experimente in einer Gasumgebung niedriger aber immer gleicher Sauerstoffaktivität durchgeführt. Sie können jedoch nur schwer gedeutet werden, weil aufgrund des schnellen Abfalls der Anisotropie fast nur die Betrachtung des in Tabelle 19 festgehaltenen kubischen Anteils sinnvoll ist.

In der ersten Meßserie (**Pg1**) war der elektrische Potentialgradient über der Kette bereits eingerichtet, während noch die Temperatur erhöht wurde. Nach Erreichen der Versuchstemperatur von 973 K wurde eine erste Messung durchgeführt, die eine auf den Temperaturanstieg zurückzuführende Erhöhung des kubischen Anteils von 40% auf 60% anzeigte. Die folgende Messung bei höherer Polarisationsspannung ergab einen um ca. 5% niedrigeren kubischen Anteil.

Ein kleinen Anstieg des kubischen Anteils von ca. 5% erhielt man im zweiten Hochtemperaturspektrum, welches nach Einschalten der anodischen Polarisationsspannung in Experiment **Pg3** aufgenommen wurde.

Im zweiten Versuch (**Pg2**) bleiben selbst diese geringfügigen Variationen aus.

Tabelle 19 Der kubische Anteil in Abhängigkeit von Temperatur und Polarisationsspannung

Exp. No.	A22	298 K		973 K		
		$f_{\text{kub}} [\%]$	$f_{\text{kub}} [\%]$	$U_{\text{pol}} = 400 \text{ mV}$ $f_{\text{kub}} [\%]$	$U_{\text{pol}} = 600 \text{ mV}$ $f_{\text{kub}} [\%]$	$U_{\text{pol}} = 800 \text{ mV}$ $f_{\text{kub}} [\%]$
Pg1	-0,12	40	----->	60	----->	55
Pg2	-0,060	60	85	85	85	-
Pg3	-0,075	40	40	45	45	-

Neben den geringfügigen Variationen des kubischen Anteils kann das in den Spektren der Abbildung 60 erkennbare Anwachsen eines Sondenanteils mit $\nu_Q(f_2) \approx 200 \text{ MHz}$ als zweiter Hinweis auf einen Einfluß der Grenzflächenpolarisation gewertet werden. Diese mit zunehmender Dauer des Polarisationszustands eintretende Entwicklung wird auch von den Anpassungsparametern der Störfunktionen angezeigt. So wird die Störfunktion mit dem kubischen Anteil und drei weiteren Sondenanteilen mit großer Verteilungsbreite ($\delta/\nu_Q > 0,3$) angepaßt. Abbildung 61 zeigt genau den Anstieg des Anteils f_3 , der auf $\nu_Q \approx 200 \text{ MHz}$ zuläuft, und die Abnahme der Verteilungsbreite bis auf 10% der Quadrupolkopplungskonstanten.

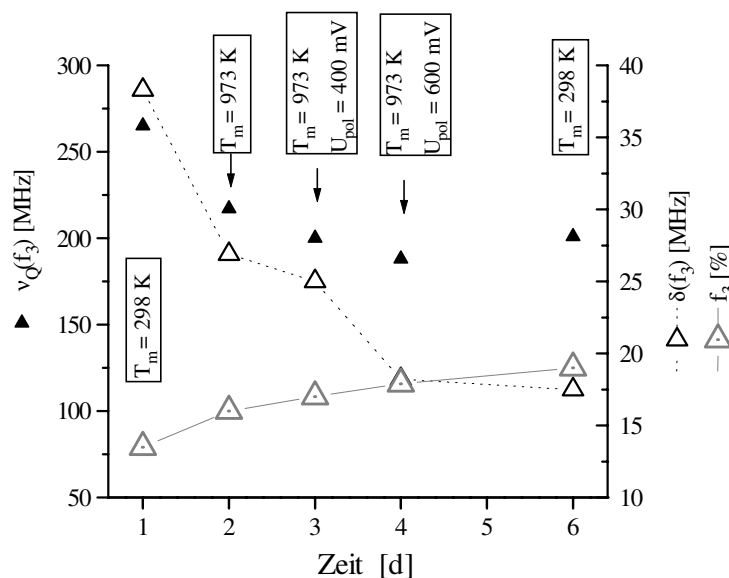


Abbildung 61 Parameter eines nicht-kubischen Anteils aus Experiment Pg3

5.3.6 Interpretationen zu den Grenzflächenmessungen

Die Spektren der Experimente Pg1 - Pg3 gleichen sich vor allem in dem schnellen Abfallen der Anisotropie. Wie in Abbildung 62 dargestellt, wurde ein **schnelles Abfallen der Anisotropie** im Rahmen dieser Arbeit dann gefunden, wenn die Sonden auf Korngrenzplätzen zwischen den kleinen Körnern des Platinfilms angenommen werden müssen oder wenn sie in ein Material mit hoher Punktfehlstellenkonzentration (YSZ) gebracht werden und nun auch nachdem man die ^{111}In Indiumatome nahe der Phasengrenze lokalisiert.

Zur Interpretation der breiten Verteilung wurde bei den Sonden signalen an Korngrenzen davon ausgegangen, daß die Kornorientierung und die Verunreinigung der Grenzflächenphase die Ursachen für das Auftreten einer Reihe unterschiedlicher Sonden umgebungen sind. Dieses

Bild kann auf die Phasengrenzen übertragen werden, allerdings müssen andere Akzente gesetzt werden. Denn durch Auswahl einer niedrig indizierten einkristallinen YSZ-Oberfläche wird die Anzahl unterschiedlicher Kornorientierungen und das Auftreten von Stufen und Kinken an der Grenzfläche unterdrückt. Dagegen müssen Verunreinigungen beachtet werden, die bei der Behandlung im Vakuum von 10^{-6} mbar nicht von der Keramikoberfläche entfernt werden können. Von entscheidender Bedeutung ist die einem Elektrolyten zueigene und im Volumen des YSZ beobachtete hohe Punktfehlerkonzentration. Wenn nun den in [Stu93] beschriebenen Beobachtungen folgend (vgl. Kapitel 1.2) die Defektthermodynamik auch auf die Grenzflächenphase des Elektrolyten übertragen wird, muß mit einer von Natur aus hohen Defektkonzentration der Phasengrenze gerechnet werden. Also kann selbst bei idealer Präparation der Metall / Elektrolyt-Phasengrenze die hohe Punktfehlerkonzentration in der Grenzflächenphase des Elektrolyten für die Beobachtung einer großen Anzahl unterschiedlicher Sondenumgebungen im Grenzflächenspektrum sorgen.

Bei der idealen Präparation wird selbstverständlich auch von einer Indiumanreicherung in der Phasengrenzmonolage ausgegangen. Solange die Sonden aber im Experiment nicht allein in der Phasengrenze angereichert sind, ist der Verlust der Anisotropie zusätzlich auf solche Sondenanteile zurückzuführen, die an Korngrenzen und an Korngrenzbereichen lokalisiert sind. Dabei ist eine Unterscheidung dieser Sondenanteile nicht möglich.

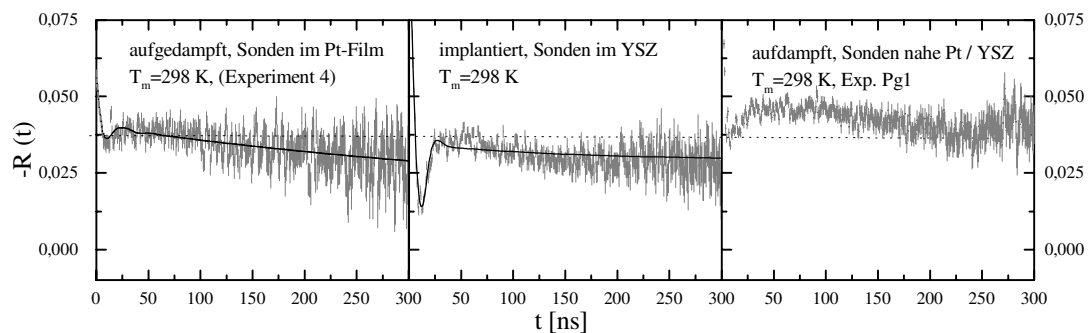


Abbildung 62 Schneller Abfall der Anisotropie nach unterschiedlicher Präparation

In den Spektren der phasengrenznahen Umgebung läßt sich mit Sicherheit nur ein Sondenanteil einer konkreten Sondenumgebung zuordnen, das ist der kubische Anteil. Obwohl die Indiumsubmonolage in den Experimenten Pg1 und Pg2 direkt auf das YSZ aufgedampft wurde, muß auch das direkt nach dem Aufdampfprozeß aufgenommene Raumtemperaturspektrum mit einem kubischen Anteil angepaßt werden. Der nicht zu vernachlässigende kubische Anteil hängt mit dem zweistündigem Heizen der Probe während des Aufdampfprozesses zusammen. Die Wirkung der thermischen Energie wurde auch am Beispiel der zwischen einzelnen Platinkörnern lokalisierten PAC-Sonden aufgezeigt und in Abbildung 51 eindrucksvoll dargestellt. So erhält man mit dem Indiumdiffusionskoeffizienten (Gleichung (24)) bereits nach dem Aufdampfprozeß aus der Quadratwurzel des mittleren Verschiebungsquadrats eine Halbwertsbreite des Diffusionsprofils von 80 nm. Von einer Lokalisierung der Sondenatome an der Phasengrenze kann man nur noch dann reden, wenn die thermodynamische Aktivität der Indiumatome an der Phasengrenze durch eine hohe

Stabilität der Grenzflächenplätze herabgesetzt ist und die Aktivierungsenergie zum Verlassen dieser Plätze höher ist als die zugeführte thermische Energie.

Die größte Änderung des kubischen Anteils ist zwischen der Raumtemperaturmessung nach der Aufdampfprozedur und der ersten in situ Messung bei 973 K feststellbar. Von einer solchen Erhöhung des kubischen Anteils wurde auch bei den Platinfilmen und in den Komposites berichtet. Die Sondenverteilung auf Plätze an denen die Sonden zum einen gebunden an Gitterdefekte zum anderen gelöst im ungestörten Platinvolumen sind, wird bei höherer Meßtemperatur dadurch bestimmt, daß die thermische Energie offensichtlich ausreichend hoch für das Loslösen der Sonde von den Gitterdefekten ist und der mit der Lösungsbildung im Platin verbundene Entropiegewinn die Richtung der Reaktion vorgibt. Für Sonden in unmittelbarer Grenzflächennähe, stellt sich temperaturabhängig das Nernstsche Verteilungsgleichgewicht zwischen den gebundenen und den gelösten Sonden ein. Geht man weiter davon aus, daß die Umgebungen der Sonden an der Grenzfläche nicht kubisch sind, dann steigt der kubische Anteil, wenn sich im Anfangszustand ein Überschuß der Sonden direkt an der Grenzfläche befindet (Exp. Pg1, Pg2). Andersherum fällt er, wenn sich ein Überschuß der Sonden nahe der Grenzfläche im Platinfilm befindet (f_{kub} bleibt gleich im Falle von Exp. Pg3).

Die Beobachtung eines Sondenanteils mit $\nu_Q \approx 200$ MHz muß als Folge der anodischen Grenzflächenpolarisation angesehen werden. Die Quadrupolkopplungskonstante läßt auf das Assoziat von Indium mit einer Doppelleerstelle im Platin schließen. Dieser Defekt wurde als typischer Strahlenschaden im Platin vorgestellt. Der Defekt ist aber auch entstanden, nachdem Sonden in den Platinfilm gebracht wurden und die Probe bei hoher Temperatur der Sauerstoffaktivität im Stickstoffstrom ausgesetzt wurde (Exp. 2 in Tabelle 15). Parallel zu diesen Beobachtungen war auch in Experiment Pg3 eine Defektbildung infolge einer erhöhten Sauerstoffaktivität möglich. Im Unterschied zu den Versuchen mit erhöhter Sauerstoffaktivität der Gasumgebung muß hier jedoch die polarisierte Phasengrenze als Quelle für eine ansteigende Sauerstoffaktivität angesehen werden. Geht man wiederum von einer erhöhten Leerstellenkonzentration in gestreßten Grenzflächenbereichen aus, ist die Leerstellenassoziat-Bildung ein Produkt der Indiumsegregation in einen solchen Bereich. Es läßt sich aber nicht entscheiden welche Grenzflächenbereiche mit Indiumsonden angereichert wurden. Einerseits kann es sich um die unmittelbar an die Phasengrenze anschließenden Bereiche handeln, andererseits ist eine Anreicherung auch an den Korngrenzen wahrscheinlich, in denen von der Phasengrenze aus die Sauerstoffaktivität erhöht wird. Andere Defekte, die im Platinfilm bei hoher Sauerstoffaktivität auftreten und der Tabelle 15 entnommen werden können, werden an dieser Probe nicht beobachtet.

5.4 Zusammenfassung der PAC-Ergebnisse

PAC-Messungen wurden zunächst an den einzelnen Komponenten des Systems vorgenommen. Dabei wurde in dem **Elektrolyten YSZ** mit seiner hohen Punktdefektkonzentration ein Spektrum mit schnellem Abfall der Anisotropie und einer breiten Frequenzverteilung gemessen. Bei der Betrachtung der Metallmatrix ist es erforderlich, auch die Korngröße in dieser Matrix zu berücksichtigen. Im **Platinvolumen** wurden nach Implantation der

Indiumsonden EFG's gemessen, die in der Literatur schon bekannt sind ([Ple78], [Col90]). Drei gemessene EFG's werden mit drei verschiedenen Assoziaten aus einer Sonde und Leerstellen interpretiert. Die Strahlenschäden heilen in dieser Arbeit in mehrstündiger Temperaturbehandlung bei 973 K ($a(\text{O}_2)$, Gasatmosphäre $\approx 10^{-20}$) aus. Nach diesem Ausheilprozeß wurde auch nach mehrtägigem Tempern an Luft ein unveränderter kubischer Anteil von ca. 100% vorgefunden.

Die im Platinvolumen gemessenen Assoziante findet man auch nach Implantation in einen **Platinfilm** mit Körnern in der Größenordnung von einigen 10 nm wieder, nur heilen die Strahlenschäden in verschiedenen Temperaturbehandlungen nicht aus. Vielmehr bilden sich sogar nach dem sukzessiven Aufdampfen von Platin einer Indiumsubmonolage und Platin Defekte mit gleichen EFG's. Die Bildung der Defekte wird in diesen Fällen durch Tempern in einer Gasumgebung mit hoher Sauerstoffaktivität initiiert und kann durch ein Absenken der Sauerstoffaktivität wieder rückgängig gemacht werden. Der kubische Anteil in diesen Proben verhält sich genau umgekehrt. Der kubische Anteil erreicht in allen Messungen am Platinfilm aber höchstens einen Wert von 60% - 70%. Daneben ist immer eine breite Verteilung von Frequenzen zu beobachten, die eine große Anzahl verschiedener lokaler Umgebungen widerspiegelt. Besonders hoch ist der zur breiten Verteilung beitragende Sondenanteil unmittelbar nach dem Aufdampfprozeß, wenn den Sonden keine thermische Energie zugeführt wird und die Sonden demnach ihre Plätze zwischen den Körnern beibehalten haben. Das gemessene Spektrum kann direkt mit dem Spektrum der Korngrenzen in polykristallinem Platin mit 99,998% Reinheit verglichen werden [Bai93]. Bai hat die Indiumsonden in den Korngrenzen mittels Korngrenzdifusion bei niedrigen Temperaturen in H_2 -Atmosphäre angereichert. SONDENSIGNALE, die denjenigen aus der Korngrenze entsprechen, erhält man nach der oxidierenden Behandlung von Proben mit grenzflächennahen Indiumsonden (Vergleich mit einem Bolse-Experiment [Bol87]). Das hat zur Annahme der Segregation von Indiumsonden an die Korngrenzen geführt. Läßt man eine mit dem Segregationsvorgang verbundene starke Anreicherung von Indium zu und sieht die Vergleichbarkeit zwischen dem aus Messungen am reinen In_2O_3 bekannten EFG und dem in den PAC-Spektren von oxidierten Platinfilmen gefundenen EFG, kann man noch weiter gehen und von der Bildung kleiner In_2O_3 -Ausscheidungen an den Korngrenzen reden. Ferner wird das Ausbleiben des Ausheilprozesses mit der erhöhten Leerstellenkonzentration in der Cottrell-Atmosphäre von Versetzungen und Grenzflächen begründet. Die Breite der Verteilungen kann mit einer solchen Anreicherung von Punktdefekten (Leerstellen, Sauerstoff, Verunreinigungen) an den Korngrenzen und auch mit unterschiedlichen Kornorientierungen erklärt werden. In [Bai93] wird z.B. berichtet, daß ein Korngrenzsignal im Platin sich stark verbreitert, wenn Platin geringerer Reinheit eingesetzt wird.

Um den Einfluß der Phasengrenze zu erhöhen, wurden auch **Pt / YSZ-Komposites** mit einer Korngröße von 2 μm - 20 μm und mit 50at% bzw. 25at% Platin hergestellt. Nach der Implantation in eine Komposit-Tablette stimmt das Verhältnis der unterschiedlichen für die Phasen charakteristischen SONDENSIGNALE mit dem Stoffmengenverhältnis der Phasen überein und ändert sich mit der Temperatur oder der Grenzflächenpolarisation nicht mehr. Das bei 973 K erfolgende diffusive Verteilen der Sonden in das Komposit läuft auf einen Sondenanteil von 100% in der kubischen Umgebung der Platinmatrix hinaus. Allerdings dauert der Vorgang etwa einen Tag länger, wenn das Komposit weniger Platin enthält. Die anodische

Polarisation der internen Phasengrenzen in den Komposit-Tabletten mit 50at% Platin führt in zwei Messungen zu einer Verkleinerung des kubischen Anteils. An einer anderen Probe der gleichen Zusammensetzung konnte dieses Ergebnis jedoch nicht bestätigt werden, während bei der Probe mit 25at% Platin davon ausgegangen wird, daß die Perkolationschwelle für die elektronische Leitung nicht erreicht wurde.

In einem letzten Schritt wurden die Indiumsonden in einem Aufdampfprozeß unmittelbar an die **Pt / YSZ-Phasengrenze** gebracht. Mit der Zufuhr von thermischer Energie ist allerdings das Lösen der Sonden von den Phasengrenzplätzen verbunden, was an der Erhöhung des kubischen Anteils erkannt werden kann. Vor allem ist der schnelle Abfall der Anisotropie charakteristisch für die Spektren dieser Proben. Der schnelle Abfall der Anisotropie wird immer dann gefunden, wenn den Sonden eine Vielzahl von Defekten angeboten wird (punktdefektreiches YSZ, Elektrolytgrenzfläche, Korngrenzen). Der einzige Hinweis auf den Einfluß der Grenzflächenpolarisation ist das Wachsen eines Anteils mit $\nu_Q = 200$ MHz. Dies kann nicht nur mit der Sondenanreicherung direkt an der Phasengrenze sondern auch mit dem Abtransport des Sauerstoffs entlang der Korngrenzen im Platin und der damit verbundenen Sauerstoff initiierten Bildung von Sonden-Defektassoziaten an den Korngrenzen interpretiert werden.

6 Schlußfolgerungen und Ausblick

Etablierte Methoden zur Spektroskopie von fest / fest-Grenzflächen können nicht unter thermodynamisch definierten Bedingungen auch atomare Strukturen bestimmen. So wird sich die thermodynamische Stabilität und damit auch die Struktur einer Grenzfläche im Laufe der Präparation für die ex situ messende Transmissionselektronenmikroskopie verändern. Das kann an dem Beispiel der mit dem Abkühlprozeß verbundenen Ausdiffusion von Zirkonium aus einer übersättigten Platinprobe unter Bildung einer tetragonalen später monoklinen ZrO_2 -Schicht festgemacht werden (Kap. 3.3.3). Andererseits kann gerade bei der Betrachtung der Platin / YSZ Grenzfläche auf viele in situ Messungen zurückgegriffen werden, die mit elektrochemischen Methoden arbeiten. Mit Hilfe von Gleichstrompolarisationsmessungen, Impedanzspektroskopie oder Cyclovoltametrie konnten Grenzflächeneigenschaften wie der Grenzflächenwiderstand oder die Doppelschichtkapazität in Abhängigkeit von äußeren Parametern wie der Temperatur, der Sauerstoffaktivität, der Überspannung oder dem Platingefüge bestimmt werden. Diese phänomenologischen Meßgrößen lassen allerdings keinen Schluß auf atomare Strukturen zu. Eine in situ Spektroskopie für fest / fest-Grenzflächen ist demnach unerlässlich, wenn kinetische und strukturelle Informationen auf einer atomaren Skala unter thermodynamisch definierten Bedingungen gewonnen werden sollen. Mit einer solchen Methode können Fragen beantwortet werden, die das Ineinandergreifen von Struktur und Kinetik aufdecken:

Kann von der Einstellung des Defektgleichgewichts in einer Grenzflächenphase ausgegangen werden? Bisher konnte die Gültigkeit des Defektgleichgewichts nur für Oberflächen aufgeklärt werden (Kapitel 1.2, [Stu93]).

Wie hängt das Defektgleichgewicht und damit auch der Grenzflächentransport mit der Orientierung der Kristalle an der Grenzfläche zusammen?

Können die Transporteigenschaften entlang einer Grenzfläche verändert werden, wenn man die Grenzfläche aus dem lokalen Gleichgewicht auslenkt? Bei einer Elektrode / Elektrolyt-Grenzfläche kann die Störung des lokalen Gleichgewichts durch ihre elektrochemische Polarisation bewirkt werden. Der Versuch entlang einer Grenzfläche durch diese elektrochemische Steuerung die Fremdionendiffusion zu beeinflussen, hat keinen anhand der Diffusionsprofile meßbaren Effekt aufzeigen können [Spr97].

Um eine in situ Spektroskopiemethode an einer fest / fest-Grenzfläche zu etablieren, wurde in dieser Arbeit die besonders empfindliche Messung der gestörten Winkelkorrelation zweier γ -Quanten vorgestellt. Als eines der größten Probleme mußte die kleine an die Grenzflächen anzureichernde Sondenmenge angesehen werden. Die kleine Sondenmenge ergibt sich einerseits aus dem ohnehin geringen Anteil, den Grenzflächenteilchen an der Gesamtprobe haben, andererseits aus der Anforderung, die Grenzflächenstruktur nicht durch die Anwesenheit der PAC-¹¹¹Indiumsonden zu stören. An Proben mit einer Indiummenge im Prozentbereich konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, als treibende Kraft für die Anreicherung in Korngrenzen die Sauerstoffaffinität des Indiums einzusetzen. Bei den PAC-Proben stellte sich allerdings die Frage, ob die geringen Sondenmengen (10^{12} Sonden) und das

dementsprechend kleine chemische Potential mit thermodynamischen Überlegungen überhaupt richtig eingeschätzt werden können. Um die Frage zu beantworten, kann die in den PAC-Spektren erkennbare Reaktion auf Sauerstoffaktivitätsänderungen angeführt werden. Danach ist bei hoher Sauerstoffaktivität der kubische Sondenanteil beachtlich gesunken, während der Anteil von einzelnen Signalen mit einer großen Verteilungsbreite um bis zu 40% ansteigt. Die zu diesen EFG's gehörigen Sonden-Defekt-Assoziate können sich bilden, wenn die Sonden an die Korngrenze segregieren, während die Defektbildung in der Platinmatrix aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich ist. Genannt wurde der geringe Gehalt an Sauerstoff-zwischengitterteilchen, deren bevorzugtes „Trappen“ an Indium-Leerstellen Assoziaten und die große Verteilungsbreite einzelner Sondensignale. Der geringe Sauerstoffgehalt führt bei Abreagieren aller Sauerstoffatome mit jeweils einer Sonde zu einem Sondenanteil an diesem einen Reaktionsprodukt von maximal 26%. Der Platzbedarf der Indiumsonde auf dem Substitutionsgitter und der Sauerstoffatome auf dem Zwischengitter läßt aber bevorzugt Sauerstoffassoziate mit Indium-Leerstellen Clustern entstehen. Bei einer ausschließlich mit Leerstellenbeteiligung im Inneren des Platinvolumens erfolgenden Assoziatbildung bliebe der Sondenanteil in gestörter Umgebung sogar konstant, da mit der Zwischengitterdiffusion des Sauerstoffs keine zusätzlichen Gitterdefekte in das Platingitter hineingetragen werden. Im Platinvolumen würde die Dekoration von Leerstellenassoziaten mit Sauerstoffatomen zu einer geringen Anzahl konkreter Sondenumgebungen mit eindeutigen EFG's führen. Dem widerspricht die große Verteilungsbreite einzelner Sondensignale. Eine solche Verbreiterung der Sondensignale wird in [Bai93] auf die Segregation von Verunreinigungen an eine Grenzfläche zurückgeführt, die zu einer hohen Punktdefektkonzentration in der Grenzfläche beiträgt. Im Extremfall kann an einer Korngrenze nur noch ein Signal mit einer relativen Verteilungsbreite von mehr als 30% um eine Quadrupolkopplungskonstante bei 130 MHz angepaßt werden. Unter einem Grenzflächenbereich wird aber nicht allein eine monoatomare Grenzflächenlage verstanden, sondern vielmehr eine Grenzflächenphase, in der sich gemäß den spannungsbedingten Änderungen der Aktivitätskoeffizienten andere Verunreinigungs-, Sauerstoff- und Leerstellenkonzentrationen (Cottrell-Atmosphäre) einstellen als im Platinvolumen.

Der Nachweis der Sondenanreicherung wurde bisher ausschließlich auf die Korngrenzen in einem Platinfilm beschränkt. Auf die hohe Dichte dieser Korngrenzen werden auch die Unterscheide zwischen einem aufgedampften und als nanokristallin charakterisierten Platinfilm und dem Platineinkristall zurückgeführt. So konnten im Einkristall die als Strahlenschäden eingebrachten Leerstellen als Assoziat mit einer Indiumsonde beobachtet und bei einer Temperatur von 973 K vollständig ausgeheilt werden. Dagegen werden in den Platinfilmen selbst nach tagelanger Behandlung bei 973 K neben einem auf höchstens 70% ansteigendem kubischen Sondenanteil und dem breiten Signal mit $\nu_Q \approx 130$ MHz EFG's mit den Quadrupolkopplungskonstanten 150 MHz, 200 MHz und 280 MHz gefunden. Der Reihe nach werden sie mit einem In_2O_3 -Signal, dem Doppelleerstellen-Assoziat im Platin und einer noch unbekanntem Umgebung in Verbindung gebracht. Das In_2O_3 -Signal deutet auf eine Clusterbildung infolge starker Indiumanreicherung mit höchster Wahrscheinlichkeit an der Korngrenze hin. Die starke Anreicherung wird aber auch im Zusammenhang mit dem Aufdampfprozeß und der oberflächlichen Bindung der Sonden in einem adsorbierten

Wasserfilm gesehen. Das Doppelleerstellen-Assoziat bildet sich nach Implantation oder nach einer ersten Temperaturbehandlung der zwischen die Platinschichten aufgedampften Indiumsubmonolage. Die Stabilität dieses Assoziats wird im Zusammenhang mit der Cottrell-Atmosphäre der Korngrenzphase gesehen, hier verschiebt eine stark erhöhte Leerstellenkonzentration das Bildungsgleichgewicht auf die Seite des Assoziats.

Fügt man die Metall / Elektrolyt-Grenzfläche als Elektrodengrenzfläche in eine galvanische Festkörperkette ein (Abbildung 1), so besteht die Möglichkeit, thermodynamische Potentiale der Komponenten und im Gefolge die Grenzflächenstruktur durch Variation der angelegten elektrischen Spannung zu verändern. Allerdings wird diese Eigenschaft des Verbunds nur durch die Einführung einer hohen Fehlstellenkonzentration an der Phasengrenze zum Elektrolyt ermöglicht. Aufgrund dieser hohen Fehlstellenkonzentration muß auch unter sonst idealen Bedingungen an der Phasengrenze von einer Vielzahl unterschiedlicher Sondenumgebungen ausgegangen werden. Beim Aufdampfprozeß wurde darauf geachtet, einen kleinen Diffusionsweg der Sonden zur Phasengrenze einzuhalten, um die Sondensegregation zu begünstigen. Denn eine langreichweitige Steuerung von atomaren Sonden durch thermodynamische Vorgaben ist nicht möglich, wie aus der fehlenden Anreicherung der Indiumsonden in den Platineinkristallversuchen abgelesen werden konnte. Nachdem die Indiumkonzentration in das Platinvolumen eingesickert ist und sich dort verteilt hat, läßt sich kein nachweisbarer Sondenanteil mehr mit Hilfe einer hohen Sauerstoffaktivität anreichern. Es muß weiterhin festgehalten werden, daß eine hohe Konzentration an Punktdefekten sowie ein- und zweidimensionalen Fehlern in der Wirtsmatrix die Sonden an diese „Traps“ bindet und weniger die gezielte Belegung eines bestimmten Fehlers (z. B. der Phasengrenze) betrieben werden kann. Daher wurde das Diffusionsverschweißen einer einkristallinen Platinfolie mit der Keramik vorgesehen, um von der Gefügestruktur der Wirtsmatrix abzusehen. Dieses Vorgehen führte auf folgende Probleme:

- Weil mit dem Diffusionsverschweißen auch das diffusive Verteilen der Indiumsonde in der Wirtsmatrix verbunden ist, kann der Diffusionsweg der Sonden zur Phasengrenze nicht ausreichend klein gehalten werden.
- Durch das Diffusionsverschweißen entsteht eine in lateraler Betrachtung vielfältige Phasengrenze mit Poren, Tripelphasengrenzen, Durchtrittslinien von Korngrenzen usw.
- Es konnte nachgewiesen werden, daß die als unreaktiv angenommene Phasengrenze unter den Bedingungen beim Diffusionsverschweißen reaktiv ist.

Als Voraussetzung zur Grenzflächenspektroskopie mit Hilfe atomarer Sonden wurde deren Anreicherung an die Grenzfläche genannt. Ein Teilerfolg ist demzufolge die Sauerstoff-initiierte Indiumsegregation an Korngrenzen, die für Indiummengen im Prozentbereich chemisch nachgewiesen werden konnte und auf die im Fall der 10^{12} Indiumsonden hingewiesen werden konnte. Hinweise aus der Verteilungsbreite und dem Sondenanteil in den PAC-Spektren verbunden mit Systemeigenschaften wie der Sauerstofflöslichkeit ließen die Sonden-Sauerstoff Assoziatbildung im Inneren der Wirtsmatrix unwahrscheinlich erscheinen. Das Ziel, allein anhand der PAC-Spektren Grenzflächensignale von solchen in den Volumina der benachbarten Phasen zu unterscheiden, konnte allerdings nicht erreicht werden. Das Hindernis auf diesem Weg ist die große Verteilungsbreite der PAC-Signale, die sich auf eine

Vielzahl lokal unterschiedlicher Sondenumgebungen in defektreichen Gastgebermatrizes zurückführen läßt. Im Metall konnte die hohe Korngrenzdicke und der Gehalt an Verunreinigungen für eine hohe Defektkonzentration verantwortlich gemacht werden. Im Oxid und auch an seinen Grenzflächen bringt eine hohe Defektkonzentration durch Fremddotierung erst die Elektrolyteigenschaften hervor. Um aber konkrete von den Volumensignalen unterscheidbare Grenzflächensignale mit Hilfe einer PAC fest / fest-Grenzflächen-Spektroskopie zu erhalten, sind möglichst atomar glatte Substratoberflächen mit einer geringfügigen Punktfehlordnung und hochreine Verbundpartner mit einem Mindestmaß an Gitterfehlern Voraussetzung.

Die Auswahl eines Metall / Keramik-Systems muß auf kohärente Grenzflächen mit einer kleinen Gitterfehlpassung eingeschränkt werden. Gleichzeitig darf die Fehlordnung der benachbarten Volumenphasen nicht zu hoch werden. Auf der Seite des Metalls wäre ein epitaktisch auf der Keramik wachsender hochreiner Metallfilm günstig, während auf der Keramikseite ein undotiertes Gitter möglichst geringer intrinsischer Fehlordnung ausgesucht werden sollte. Diesen Anforderungen genügen die gut untersuchten Grenzflächen Ag / MgO und Nb / Al₂O₃ [Ern95]. In jedem Fall verliert man die Möglichkeit, eine thermodynamische Zustandsgröße wie die Sauerstoffaktivität elektrochemisch zu steuern.

7 Literaturverzeichnis

- [Bac97] M. Backhaus, persönliche Mitteilung
- [Bai93] B. Bai, G.S. Collins
Hyp. Int. 79, 761 - 764 (1993)
- [Bar91] A. Bartos, Dissertation, Universität Göttingen (1991)
- [Bar97] G. B. Barbi, G. Chiodelli, A. Magistris, A. Manara
Ber. Bunsenges. 101, 59 - 64 (1997)
- [Bau81] A. Baudry, P. Boyer, A.L. de Oliveira
Hyp. Inter. 10, 1003 - 1008 (1981)
- [Bau84] J.F. Baumard, P. Abelard
Science and Technology of zirconia II, Hrsg.: N. Claussen, M. Rühle
Advances in Ceramics Vol.12, 555 - 571 (1984)
- [Bay97] L. Bay, T. Jacobsen
Sol. Stat. Ionics 93, 201 - 206 (1997)
- [Bie80] J.P. Biersack, L.G. Haggmark
Nucl. Instr. and Meth. 174, 257 ff (1980)
- [Bod72] E. Bodenstedt
Experimente der Kernphysik und ihre Deutung, (1972)
- [Bol87] W. Bolse, M. Uhrmacher, K.P. Lieb
Phys. Rev. B 36(4), 1818 - 1830 (1987)
- [Car98] H.V. Carstanjen
DFG-Abschlußkolloquium zum Schwerpunktprogramm
„Hochtemperaturkorrosion“, Bad Honnef (1998)
- [Cha91] T. Chao, K. J. Walsh, P. S. Fedkiw
Sol. Stat. Ionics 47, 277 - 285 (1991)
- [Cra75] J. Crank
The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 2nd Edition (1975)
- [Col90] G.S. Collins, S. L. Shropshire, J. Fan
Hyp. Inter. 62, 1 - 34 (1990)

- [Deg88] S.A. Degtyarev, G.F. Voronin
CALPHAD 12(1), 589 - 592 (1988)
- [Die77] R. Dieckmann, H. Schmalzried
Ber. Bunsenges. 81 (34), 414 (1977)
- [Du91] Y. Du, Z. Jin, P. Huang
J. Am Ceram. Soc. 74(7), 1569 - 1577 (1991)
- [Eis96] J. Eisheh, Diplomarbeit, Universität Kiel (1996)
- [Ern95] F. Ernst
Mat. Sci. Eng. R14 (3), 97 - 156 (1995)
- [Eve90] W.E. Evenson, J.A. Gardner, R. Wang, H-T. Su, A.G. McKale
Hyp. Inter. 62, 283 ff (1991)
- [Far78] R. Farhi, G. Petot-Ervas
J. Phys. Chem. Sol. 39, 1169 - 1173 (1978)
- [Fic84] B. Horn, E. Koch, D. Fick
Phys. Rev. Lett. 53, 364 - 367 (1984)
- [For73] M. Forker
Nucl. Inst. and Meth. 106, 121 ff (1973)
- [Gar70] R. C. Garvie
in Refractory Materials Vol. 5 High Temperature Oxides II.,
Academic Press (1970)
- [Gar88] J. Gardener, H. Jaeger, H.T. Su, W. H. Warnes, J. C. Haygarth
Physica B 150, 223 - 229 (1988)
- [Gla80] J.L. Gland, B.A. Sexton, G.B. Fisher
Surface Science 95, 587 ff (1980)
- [Gog85] M. Goge, D. Especel, K. Heggstad, M. Gouet
In: Transport Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors
Eds.: F.W. Poulsen
Intern. Symp. on Metallurgy and Mater. Sci. 6th, 291 - 296 (1985)
- [Gra85] J. Korecki, U. Gradmann
Phys. Rev. Lett. 55 (22), 2491 - 2494 (1985)

- [Jon71] H. Jones
Met. Sci. Journal 5, 15 ff (1971)
- [Ket95] M. Ketzner, Dissertation, Universität Kiel (1995)
- [Ki197] M. Kilo, G. Borchardt
Ber. Bunsenges. 9, 1361 - 1365 (1997)
- [Kid58] Kidson
Radioisotopes in Scientific Research, Vol.1
1.Proc. (UNESCO) Intern. Conf. 1958
- [Kre95] C. Krey, Diplomarbeit, Universität Kiel (1995)
- [Kub44] O. Kubaschewski, H. Ebert
Z. Elektrochem. 50, 138 ff. (1944)
- [Kub91] O. Kubaschewski, K. Hesselmann, O. Knacke
Thermodynamic properties of inorganic substances, Springer Verlag (1991)
- [Kum89] J. Kumar, R. Saxena
J. Less Com. Met. 147, 59 - 71 (1989)
- [Lan95] F. Lange, Dissertation, Universität Hannover, (1995)
- [Lap84] R. Lappalainen, A. Anttila
Appl.Phys. A 35, 131 - 134 (1984)
- [Lut97] J. Luthin, Diplomarbeit, Universität Göttingen, (1997)
- [Mar93] M. Marszalek, B. Wodniecka, P. Wodniecki, A.Z. Hryniewicz
Hyp. Inter. 80, 1029 ff (1993)
- [Mas90] Th. Massalski, Binary Phase Diagrams
Metals Park Ohio, ASM-International (1990)
- [Mes77] P. J. Meschter, W. L. Worrell
Metall. trans. A 8A, 503 - 509 (1977)
- [Miz87] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki
Sol. Stat. Ionics 22, (Part I +II) 313-330 (1987)
- [Mog86] F.K. Moghadam, D.A. Stevenson
J. Electrochem. Soc. 133, 1329 - 1332 (1986)

- [Neu95] M. Neubauer, A. Bartos, K.P. Lieb, D. Lupascu, M. Uhrmacher und Th. Wenzel
Europhys. Lett. 29(2), 175 - 180 (1995)
- [Neu96] M. Neubauer, Dissertation, Universität Göttingen (1996)
- [Now88] J. Nowotny, M. Sloma, W. Weppner
Sol. Stat. Ionics 28 - 30, 1445 - 1450 (1988)
- [Par89] J-H. Park, R.N. Blumenthal
J. Electrochem. Soc. 136 (10), 2867 - 2876 (1989)
- [Phi91] J. Philibert
Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids,
Les Éditions de Physique (1991)
- [Ple78] F. Pleiter, W. Z. Venema, A. R. Arends
Hyp. Inter. 4, 693 - 695 (1978)
- [Rhe75] S.K. Rhee
J. Am. Ceram. Soc. 58, 540 (1975)
- [Rob91] S. Roberts, R.J. Gorte
J. Phys. Chem. 95, 5600 - 5604 (1991)
- [Rot87] R.S. Roth, J.R. Denis, H.F. McMurdie
in Phase Diagrams for Ceramists Vol VI , 183 (1987)
- [Sal81] M. Salmeron, L. Brewer, G.A. Somorjai
Surf. Sci. 112, 207 - 228 (1981)
- [Sam73] G.V. Samsonov
The Oxide Handbook, IFI / Plenum (1973)
- [Scha76] H.J. Schaller
Ber. Bunsenges. 80, 999 - 1002 (1976)
- [Scha78] H.J. Schaller
Z. Phys. Chem. NF 112, 85 - 99 (1978)
- [Scha79] H.J. Schaller
Z. Metallkde. 70, 318 - 321 (1979)
- [Scha89] G. Schatz, R. Fink, T. Klas, G. Krausch, R. Platzer, J. Voigt, R. Wesche
Hyp. Inter. 49 (1-4), 395 - 406 (1989)

- [Schi89] K. Schindler, Dissertation, Universität Tübingen (1989)
- [Schm75] H. Schmalzried, A. Navrotsky
Festkörperthermodynamik, VCH (1975)
- [Schm81] H. Schmalzried
Solid State Reactions, VCH (1981)
- [Scho87] E.J.L. Schouler, M. Kleitz
J. Electrochem. Soc. 134(5), 1045 - 1050 (1987)
- [ScW92] G. Schatz, A. Weidinger
Nukleare Festkörperphysik, Teubner Stuttgart, (1992)
- [Shr93] S.L. Shropshire, G.S. Collins
Hyp. Int. 79, 749 - 753 (1993)
- [Sol91] H. Solmon, J. Chaumont, C. Dolin, C. Monty
Ceramics Transactions 24, 175 - 184 (1991)
- [Spr97] C. Springhorn, Dissertation, Universität Hannover (1997)
- [Stu93] V.S. Stubican
Phil. Mag. A 68 (4), 809 - 818 (1993)
- [Su90] H. T. Su, R. Wang, H. Fuchs, J. A. Gardener
J. Am. Ceram. Soc. 73 (11), 3215 - 3219 (1990)
- [TPR75] TPRC: Thermophysical Properties Research Center, New York
Hrsg.: Y.S. Touloukian, Thermophysical Properties of Matter Vol. 12:
Thermal Expansion: Metallic Elements (1975)
- [Uhr98] M. Uhrmacher, M. Neubauer, W. Bolse, L. Ziegler, K.P. Lieb
Nucl. Inst. and Meth., in press (1998)
- [Vel72] L.R. Velho, R.W. Bartlett
Metall. trans. 3, 65 - 71 (1972)
- [Ver83] M.J. Verkerk, A.J. Burggraaf
J. Electrochem. Soc. 130(1), 78 - 84 (1983)
- [Wag92] T. Wagner, R. Kirchheim, M. Rühle
Acta metall. mater. 40 Suppl., S85 - S93 (1992)

- [Wep77] W. Weppner
J. Electroanal. Chem. 84, 339 - 350 (1977)
- [Win83] A.J.A. Winnubst, P.J.M. Kroot, A.J. Burggraaf
J. Phys. Chem. Solids 44(10), 955 - 960 (1983)
- [Wit75] J.H.W. De Wit
J. Sol. Stat. Chem. 13, 192 - 200 (1975)
- [Yok95] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya
Sol. Stat. Ionics 78, 203 - 210 (1995)

8 Anhang

Anhang I

Die Phasendiagramme der ersten Art wurden aus den Platin-Zirkonium Daten von Meschter et al. [Mes77] und Barbi et al. [Bar97] und den ZrO_2 - Y_2O_3 Daten aus [Du91] und [Deg88] ausgewertet. Theoretische Hintergründe können in der Monographie „Festkörperthermodynamik“ [Schm75] nachgelesen werden.

Meschter und Worrel haben für die Platin-Zirkonium-Mischphasen das Modell der streng regulären Lösung verwandt. Der Aktivitätskoeffizient in einer Mischung aus zwei Komponenten A und B kann in diesem Modell beschrieben werden mit

$$\ln f_A = \alpha \cdot x_B^2.$$

Mit Hilfe eines Gibbs-Duhem Ansatzes kann auch der Aktivitätskoeffizient der zweiten Komponente berechnet werden:

$$x_A \cdot \frac{\partial \ln f_A}{\partial x_A} + x_B \cdot \frac{\partial \ln f_B}{\partial x_B} = 0$$

$$\ln f_B = \int_0^{x_A} \frac{\ln f_A}{(1-x_A)^2} dx_A - \frac{x_A}{1-x_A} \ln f_A$$

Wenn nun für den Proportionalitätsfaktor α eine lineare Abhängigkeit vom Molenbruch der einen Substanz in der Form $m x_A + b$ aufgestellt werden kann, so erhält man mit dem oben beschriebenen Gibbs-Duhem Ansatz : $\ln f_B = x_A^2 (m x_A - m/2 + b)$.

Auf diese Art und Weise können die partiellen molaren Freien Mischungsenthalpien für Zirkonium bei bekannten Zusammensetzungen, wie sie aus Messungen in [Mes77] hervorgehen, in die partiellen molaren Freien Mischungsenthalpien des Platins umgerechnet werden. Damit kann für die verdünnten Lösungen das Aktivitätsverhältnis a_{Pt}/a_{Zr} bestimmt

werden. Für die geordneten Legierungen ergeben sich die Platin- und Zirkoniumaktivitäten und deren Verhältnis aus der Freien Bildungsenthalpie der jeweils betrachteten Legierung. Im Pt_3Zr ergibt sich z.B. :

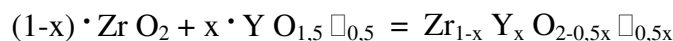
$$a_{\text{Zr}} = \left(\frac{a_{\text{Pt}}}{a_{\text{Zr}}} \right)^{-3/4} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_f G_{\text{Pt}_3\text{Zr}}^{\circ}}{4RT} \right)$$

Durch Gleichsetzen der Zirkoniumaktivitäten aus dem Gleichgewicht mit der Legierung und aus der Bildungsreaktion des ZrO_2 kann eine Verbindung zum oxidischen System etabliert werden. Durch Zumischen von Y_2O_3 wird die Aktivität des Zirkoniumdioxids in der Bildungsreaktion des ZrO_2 jedoch herabgesetzt. Zur Berechnung der Komponentenaktivitäten im quasibinären ZrO_2 - Y_2O_3 System werden die Arbeiten von Du et al. [Du91] und Degtyarev et al. [Deg88] herangezogen. In diesen Arbeiten wird ein theoretisch berechnetes Phasendiagramm an die experimentellen Werte angepaßt, indem die systemspezifischen Variablen der relativen integralen Freien Mischungsenthalpie, in die auch die Stabilität der unterschiedlichen Gitterstrukturen einfließt, variiert werden. Die auf den Standardzustand bezogene relative integrale Freie Mischungsenthalpie ist:

$$\Delta G^{\text{mix},\circ} = \sum_i x_i \left(\Delta^{l \rightarrow v} \mu_i^* - \Delta^{l \rightarrow \circ} \mu_i^* \right) - T\Delta S^{\text{mix}} + G^E$$

$\Delta^{l \rightarrow v} \mu_i^*$ ist die Gitterstabilität der vorliegenden Modifikation v extrapoliert auf die reine Komponente i (Kryptomodifikation) und $\Delta^{l \rightarrow \circ} \mu_i^*$ die Gitterstabilität des Standardzustands der reinen Komponente.

Die Mischungsentropie berechnet sich aus den Konfigurationsentropien des Kationen- und des Anionenuntergitters, vermindert um die im reinen Yttriumsesequioxid, welches als Fluoritgitter mit Leerstellen im Sauerstoffuntergitter beschrieben werden kann:



$$\Delta S^{\text{mix}} = -R \left[\left\{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + \left(\frac{2-0,5x}{2} \right) \ln \left(\frac{2-0,5x}{2} \right) + \frac{0,5x}{2} \ln \left(\frac{0,5x}{2} \right) \right\} - \underbrace{\left\{ x \left(\frac{1,5}{2} \ln \frac{1,5}{2} + \frac{0,5}{2} \ln \frac{0,5}{2} \right) \right\}}_{=x \cdot S_{\text{YO}_{1,5}}^*} \right]$$

Die Freie Exzeßenthalpie der Mischung wird einem Zentralatomansatz folgend in Polynomen ähnlich dem Margules-Ansatz entwickelt:

$$G^E = x(1-x) \sum_i {}^i L \cdot (x - (1-x))^i \quad \text{mit} \quad {}^i L = {}^i a + {}^i b T$$

i : Laufzahl

Bricht man die Reihe nach dem zweiten Glied ab, reduziert sich die Anpassung auf zwei Wechselwirkungsparameter L mit maximal vier Koeffizienten. Beschreibt man die Gitterstabilitäten der Komponenten in der jeweiligen Modifikation ebenfalls mit einem linearen Ansatz, erhöht sich die Zahl der Koeffizienten um mindestens vier. Die Angaben zu diesen Koeffizienten wurden der Phasendiagrammberechnung von [Du91] entnommen.

Die partiellen molaren Größen wurden aus den integralen gemäß

$$\overline{X}_A = X^{mix} + (1 - x_A) \left(\frac{\partial X^{mix}}{\partial x} \right)$$

berechnet. So erhält man z.B. für die relative partielle molare Freie Mischungsenthalpie der Komponente ZrO_2 :

$$\mu_{ZrO_2}^v - \mu_{ZrO_2}^\circ = -T \overline{\Delta S_{ZrO_2}^{mix}} + \Delta^\circ \rightarrow {}^v \mu_i^* + \overline{G_{ZrO_2}^E}$$

$$\begin{aligned} \mu_{ZrO_2}^v - \mu_{ZrO_2}^\circ &= RT \ln(1-x) + \underbrace{RT \cdot \ln\left(\frac{1}{4} \cdot (2-0,5x)^2 \right)}_{=RT \cdot \ln(a_{ZrO_2})} + \Delta^\circ \rightarrow {}^v \mu_i^* + x^2 \cdot [{}^0L + (4x-3) \cdot {}^1L] \\ &= RT \cdot \ln(a_{ZrO_2}) \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Mischungsgröße läßt sich die Aktivität der jeweiligen Komponente in der ZrO_2 - Y_2O_3 Mischung angeben und damit auch eine Aussage über die Änderung der Freien Bildungsenthalpie dieser Komponente aus den Elementen machen:

$$\overline{\Delta_f G_{ZrO_2}^{mix}} = RT \ln a_{ZrO_2} + \Delta_f G_{ZrO_2}^\circ$$

Die beschriebenen Zusammenhänge lassen bei vorgegebener Sauerstoffaktivität die Berechnung der Zirkoniumdioxidaktivität, die im Gleichgewicht mit dem im Platin gelösten Zirkoniummetall steht, zu. Aus der bekannten Zirkoniumdioxidaktivität wird das Verhältnis der Aktivitäten $a(YO_{1,5}) / a(ZrO_2)$ iterativ bestimmt.

Anhang II

Reaktions- und Diffusionsdaten aus den Experimenten im Schichtenaufbau

Tabelle 20

Exp Nr.	Dauer	Temp. [K]	a(O ₂)	U _{pol} [mV]	2h [†] [nm]	D [10 ⁻¹² cm ² /s]	ΔD _{fit} [10 ⁻¹² cm ² /s]	χ ² [10 ⁻³]	Profile *)	D _{Mittel} [#] [10 ⁻¹² cm ² /s]
Z1	3 d	1088	2 · 10 ⁻⁸	1000	Oxidation der Indiumschicht ohne Diffusionsverbreiterung					
Z2	2 d	1096	6 · 10 ⁻¹⁵	0	45	0,173	0,010	4,8	4	
Z3	3 d	1096	4 · 10 ⁻¹⁴	-400	28	0,136	0,010	3,95	4	
Z4	3 d	1078	1,8 · 10 ⁻¹⁴	-1000	38	0,089	0,005	4,3	3	0,107
Z4					40	0,160	0,013	2,5	1	±0,036
Z5	4 d	1085	1,2 · 10 ⁻¹²	-1500	147	0,147	0,005	10,0	2	0,164
Z5					180	0,198	0,008	9,85	1	±0,029
Z6	4 d	1085	5 · 10 ⁻¹¹	-1500	175	0,223	0,020	39,0	1	
Z7	4 d	1073	7 · 10 ⁻¹⁶	800	122	0,526	0,027	9,5	3	0,570
Z7					150	0,635	0,064	8,2	2	±0,060
Z8	2,5 d	1136	1,7 · 10 ⁻¹⁵ dann 0,21	0	194	1,070	0,070	5,0	2	
Z9	5 d	1073	5 · 10 ⁻¹⁶	830	180	0,495	0,016	3,9	2	
Z10	5 d	1073	4 · 10 ⁻¹⁶	880	162	0,408	0,014	7,5	3	0,381
Z10					178	0,340	0,014	10,9	2	±0,037
Z11	12 h	1217	3 · 10 ⁻¹³	0	132	4,310	0,160	6,0	4	4,37
Z11					264	4,360	0,200	10,8	2	±0,173
Z12	3,5 d	1113	2 · 10 ⁻¹⁶	0	156	0,660	0,020	7,8	4	0,687
Z12					252	0,796	0,040	10,4	1	±0,061
Z13	20 d	1003	3 · 10 ⁻¹⁹	0	196	0,029	0,001	21	3	
Z14	4,5 d	1113	2,5 · 10 ⁻¹⁷	900						
Z15	12 h	1155	4 · 10 ⁻¹⁵	0	286	1,050	0,040	45,4	3	
Z16	12 h	1155	10 ⁻²⁰	0	352	1,360	0,053	49,5	2	1,286
Z16					362	1,137	0,037	21,0	1	±0,129

Verschweißparameter (Tabelle 3) Z1 - Z6: a Z7 - Z16: b

Druck: bis inklusive Z6 ≈ 3,5 kg/ 25 mm², ab Z7 10 kg/ 25 mm²

Dicke der aufgedampften Indiumschicht: bis inklusive Z4 ≈ 150 nm, ab Z5 ≈ 650 nm

Dicke des aufgedampften Platinfilms (zum Schutz des Indiumfilms) ≈ 1100 nm

†) Die Dicke der „imaginären Indiumschicht“ (vgl. Kap. 4.2.1) kann mit einem relativen Fehler von 2% angegeben werden. Nach der Auswertung unterschiedlicher Konzentrationsprofile einer Probe lassen sich jedoch teilweise erhebliche Unterschiede zwischen den „imaginären Schichtdicken“ entdecken.

- *) In dieser Spalte wird die Zahl der Profile angegeben, die gleichzeitig mit einer Funktion angepaßt wurden.
- #) Der Mittelwert wird gebildet, wenn Profile unterschiedlich angepaßt werden mußten. Dazu wird der Diffusionskoeffizient einer Anpassung mit der Anzahl der angepaßten Konzentrationsprofile gewichtet. Als Fehler wird die Standardabweichung eingesetzt.

Anhang III

Die Bearbeitung der Rohdaten aus den SIMS-Spektren

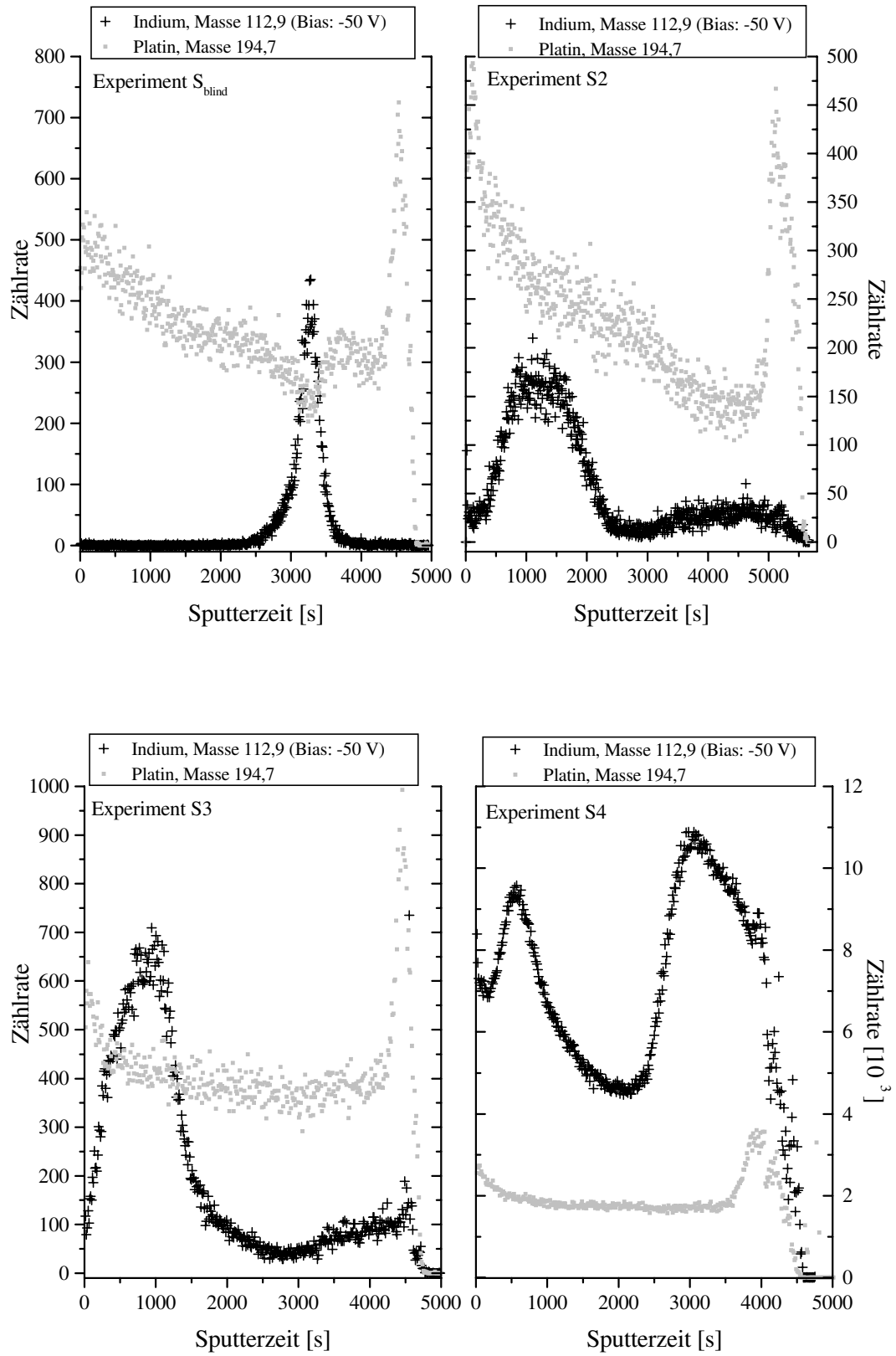
Die in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Daten aus den SIMS-Analysen sind aus den Originaldaten durch Transformation der Zeitskala auf eine Längenskala und Normierung auf eine einheitliche Peakfläche entstanden. Die Originaldaten sowie die Vorgehensweise beim Normieren sollen im Folgenden vorgestellt werden.

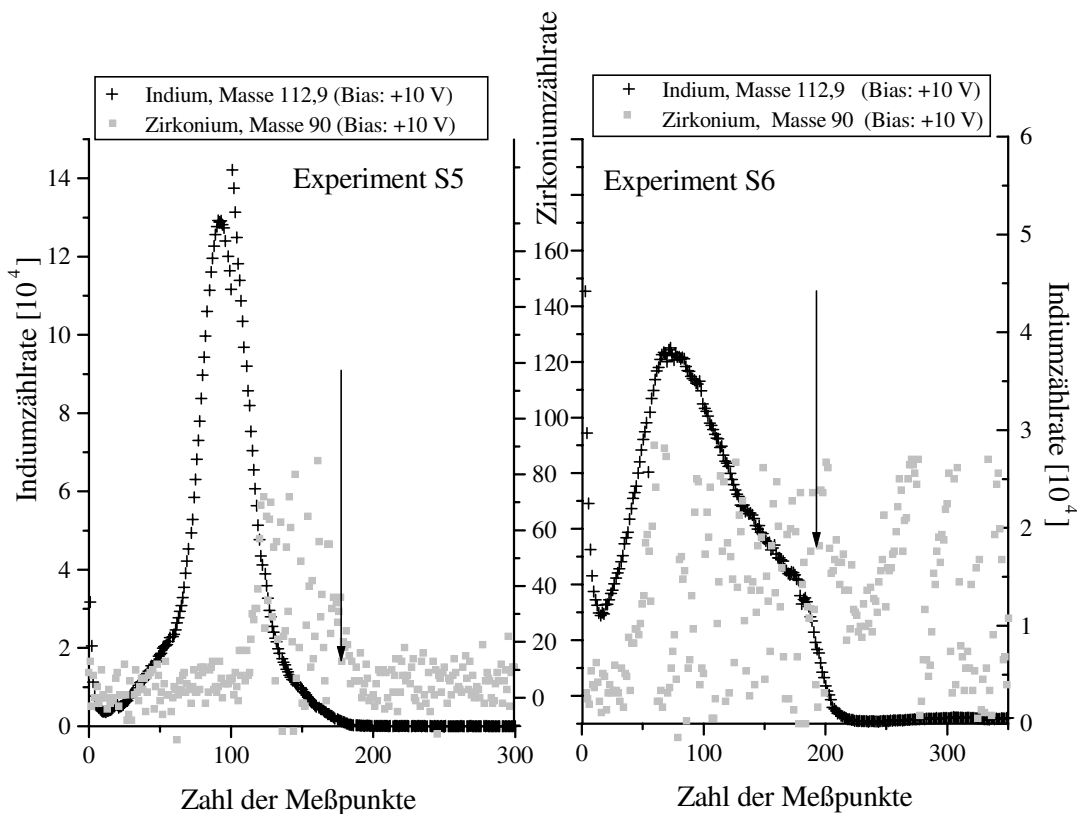
Zum Normieren der Zeitskala wurde die Übereinstimmung des ersten Peakmaximums in allen Proben mit dem Peakmaximum in der Blindprobe angenommen. Dieser Annahme liegt die Idee zugrunde, daß ein Teil der Indiumquelle zu Beginn der Reaktion oxidiert wurde und demnach am ursprünglichen Ort der aufgedampften Indiumschicht eine maximale Indium SI-Ausbeute gefunden wird. Derselbe Gedanke mußte zur Diffusionskoeffizienten-Auswertung der in Tabelle 20 (Anhang II) eingetragenen Experimente herangezogen werden. Aufgrund der Oxidation der Indiumquelle kann nur von einer geringen Menge metallischen Indiums ausgegangen werden, welches für die Diffusionsreaktion zur Verfügung steht und für eine SI-Ausbeute im Platininneren sorgt. Als zweiten Fixpunkt der Zeitskala setzt man den Beginn der rapide abfallenden SI-Ausbeute des Zirkoniums oder des Platins mit dem Ort der Phasengrenze gleich. In der Serie $S_{\text{blind}} - S4$ kann dieser Abstand nur mit großem Fehler zu 1300 (± 300) nm angegeben werden. Die Platinschicht zwischen Indiumquelle und Oberfläche fehlt nach der Diffusionsreaktion. Es muß daher angenommen werden, daß sie an der Platinfolie haften geblieben ist, die zur elektrischen Kontaktierung diente und nach Versuchsende mechanisch abgetrennt werden mußte. Beim Abtrennen werden die Schichten an Sollbruchstellen, z.B. einer Grenzfläche zwischen Platinfilm und oxidiertem Indiumschicht, getrennt. In der Serie $S5 / S6$ konnte auch der Platinfilm zur Oberfläche hin analysiert werden. An diesen Proben wurden die Schichtdicken sehr genau mit dem kalibrierten Quarz der Aufdampfanlage gemessen und mit RBS¹⁴ bestätigt. Als problematisch erwies sich in den Experimenten $S5 / S6$ vielmehr das Fixieren des Zeitraums in dem die Grenzfläche abgesputtert wird. Im Experiment $S5$ konnte der Zeitraum wie zuvor am Rückgang der Zirkonium-SI erkannt werden, während er im Experiment $S6$ auf den Knick im Indium-SI Verlauf allein zurückgeführt werden mußte.

Um die an den Ordinaten ablesbaren SI-Ausbeuten untereinander zu vergleichen, wurden die integrierten Peakflächen auf eine bestimmte Größe normiert. In der ersten Meßserie ($S_{\text{blind}} - S4$) wurde auf die Blindprobe normiert, in der zweiten ($S5 / S6$) auf die Probe $S5$.

Folgende Graphiken ...

zeigen die gemessenen, nicht normierten SIMS-Daten. Die Meßserien $S_{\text{blind}} - S4$ und $S5 / S6$ wurden an verschiedenen Apparaten durchgeführt. Um die SI-Zählraten zu optimieren, konnte an den Probenhalter eine Targetspannung angelegt werden (Bias).





Anhang IV

Darstellung der Ni / NiO Tabletten

4 g NiO und 3 g Nickelpulver werden vermischt und ca. eine Stunde in einer Kugelmühle vermahlen. In einer Kaltpresse wird das Pulver in einer Pressmatrize mit 1 cm Durchmesser mit einem Gewicht von ca. 5 to belastet und zu einer ca. 10 mm hohen Tablette verdichtet. Die Tablette wird in Platinfoolie eingewickelt und sechs Tage bei 1473 K gesintert. Die Tablette wird schließlich an einer Isomet-Säge der Firma Buehler zu 5 mm · 5 mm · 0,5 mm großen Plättchen gesägt.

Anhang V

Sauerstoffaktivität in CO₂/CO Puffermischungen

Der Sauerstoffpartialdruck in den Puffermischungen stellt sich gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht ein. Entsprechend dem durch Wösthoff-Pumpen oder einer elektrischen Gasflußkontrollanlage eingestellten Verhältnis der Gase CO₂ und CO läßt sich die Sauerstoffaktivität gemäß folgender empirischer Formel berechnen:

$$\log(a(O_2)) = 2 \cdot \log \frac{p(CO_2)}{p(CO)} - \frac{29532K}{T[K]} + 9,188$$

Das Zumischen eines Inertgases hat im Idealfall keine Auswirkung auf dieses Gleichgewicht. Da das gewählte Inertgas Stickstoff jedoch selbst mit Sauerstoff verunreinigt ist, wird die Sauerstoffaktivität im Probenraum größer sein als mit der empirischen Formel errechnet. Mit einer Lambda-Sonde konnten die Sauerstoffaktivitäten gemessen werden.

Anhang VI

Liste der verwandten Chemikalien

$^{111}\text{InCl}_3$ in 0,04 m HCl		Amersham-Buchler bzw. Dupont		6 Monate Abklinglager, Radiochemie Göttingen
Indium*			10 g	gesammelt zur Wiederaufarb.
Pt-Pulver	99,9%	STREM Chemicals	5 g	gesammelt zur Wiederaufarb.
Pt [†] -Folie	99,95%	Degussa	200 g	gesammelt zur Wiederaufarb.
YSZ-Pulver	99,95%	STREM Chemicals	30 g	verworfen
YSZ**-Einkristall	99,8%	Kelpin	200 g	verworfen
HCl	37%		ca. 1l	verdünnt und verworfen
NiO	>99%	Merck	12 g	gesammelt zur Wiederaufarb.
Ni-Pulver	>99,5%	Merck	9 g	gesammelt zur Wiederaufarb.
MgO-Einkristall			20 g	verworfen
* Indium:	$3 \cdot 10^{-3} \% - 4 \cdot 10^{-3} \% \text{ Hg}, 5 \cdot 10^{-3} \% \text{ Tl}, 1 \cdot 10^{-3} \% \text{ Ni}, 5 \cdot 10^{-3} \% \text{ Fe}, 2 \cdot 10^{-3} \% \text{ Pb}$			
** ZrO ₂ (Y ₂ O ₃):	12,8 (± 0,24)at% Y ₂ O ₃ entsprechend 22,7 (± 0,37)at% YO _{1,5} ²⁵ Verunreinigungen größer 60 ppm (Angaben der Firma Kelpin) ²⁶ : Si: 200 ppm, Ca: 100 ppm, Hf: 500 ppm, SO ₄ : 640 ppm, Mg: 65 ppm			
† Platin:	Verunreinigungen größer 10 ppm (Analyse durch die Firma Degussa): Pd: 20 ppm, Ir: 50 ppm, Rh: 20 ppm, K: 40 ppm, Si: 50 ppm			

²⁵ EMPA-Analysen

²⁶ analysiert vor dem Ziehen des Einkristalls

Lebenslauf

Name: Götz Langer

Wohnort: Mathildenstraße 17
30451 Hannover

Geburtsdatum: 14. September 1968 in Peine

Eltern: Karl Langer, geboren am 20.07.1939
Ilse Langer (geb. Meurer),
geboren am 24.08.1941

Schulausbildung: 1974 - 1978 Grundschule, Peine/Vöhrum
1978 - 1987 Ratsgymnasium Peine

Schulabschluß: Juni 1987 allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr: 1987 - 1988 Heereskaserne Braunschweig
5. Panzergrenadiereinheit

Studium: Oktober 1988 - 1990 Grundstudium Chemie, Universität
Hannover
Oktober 1990 Vordiplomprüfung
Oktober 1990 - 1993 Hauptstudium Chemie, Universität
Hannover
Juni 1993 Diplomprüfung
Juni 1993 - Jan.1994 Diplomarbeit am Institut für Physikalische
Chemie und Elektrochemie der Universität
Hannover zu dem Thema: „Innere
Reaktionen auf Oberflächen“

Dissertation: März 1994 - Juli 1998 Arbeiten für die Dissertation

Beruf: seit März 1994 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Physikalische Chemie und
Elektrochemie der Universität Hannover.