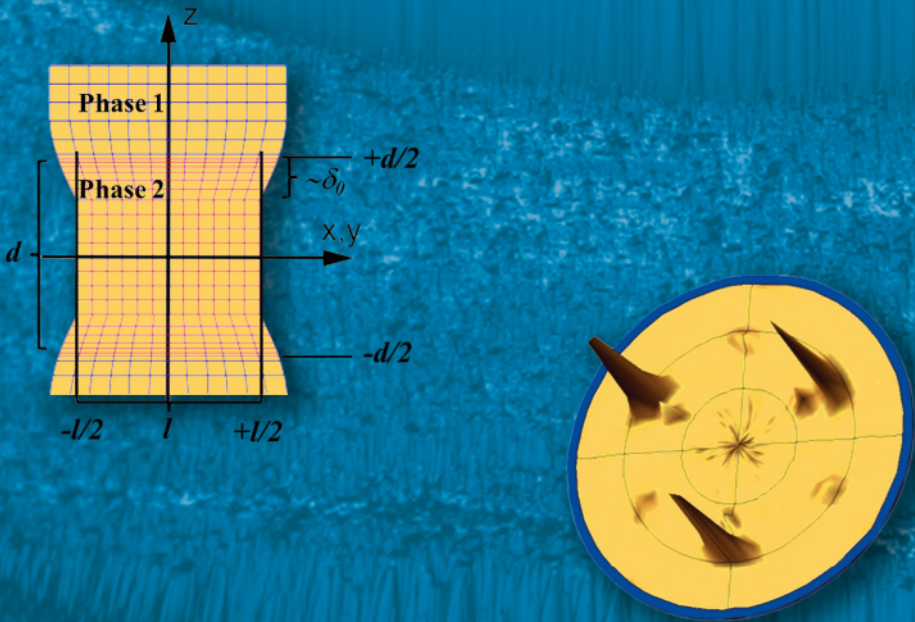


# Einfluss fehlpassungsinduzierter Spannungsfelder auf den Transportprozess bei ionischer Leitfähigkeit

Johannes Keppner



Energie & Umwelt/  
Energy & Environment  
Band/ Volume 335  
ISBN 978-3-95806-171-2





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

# Einfluss fehlpassungsinduzierter Spannungsfelder auf den Transportprozess bei ionischer Leitfähigkeit

Johannes Keppner

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 335

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-171-2

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb:           Forschungszentrum Jülich GmbH  
                                  Zentralbibliothek, Verlag  
                                  52425 Jülich  
                                  Tel.:    +49 2461 61-5368  
                                  Fax:    +49 2461 61-6103  
                                  E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
                                  [www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung:    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:               Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 335

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-171-2

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),  
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

# **Einfluss fehlpassungsinduzierter Spannungsfelder auf den Transportprozess bei ionischer Leitfähigkeit**

von Johannes Keppner

## **Kurzfassung**

Auf der Suche nach maßgeschneiderten Funktionskeramiken ist in den letzten zwei Dekaden die gezielte elastische Störung des Kristallgitters durch Grenzflächenspannungen in den Fokus der Forschung gerückt. Ziel dieser Arbeit war es den Einfluss fehlpassungsinduzierter Grenzflächenspannungen auf den Transportprozess der Sauerstoffionen in yttriumdotiertem Zirkoniumdioxid YSZ besser zu verstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein analytisches Modell entwickelt, um die Grenzflächenspannung und -dehnung in kolumnaren Dünnschichten zu beschreiben. Hierdurch können die schichtdickenabhängige Leitfähigkeit und in Röntgenstrukturuntersuchungen bestimmten mittleren Netzebenenabstände beschrieben und die Ausdehnung der verspannten Grenzfläche abgeschätzt werden.

Als Modellsystem wurden (111)-orientierte Multischichten aus YSZ und einem Seltenerdsesquioxid  $SE_2O_3$  ( $SE = Dy, Y, Er$  und  $Sc$ ) auf (0001)  $Al_2O_3$ -Substraten mittels gepulster Laserdeposition hergestellt. Die Grenzflächendehnung wurde durch Wahl des  $SE_2O_3$  und die Textur durch Wahl der Depositionsparameter variiert.

Die Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen eindrucksvoll den Abbau der Grenzflächendehnung. Die Ausdehnung des verspannten Bereichs variiert je nach Textur der Proben zwischen 3 nm und 10 nm. Je stärker die Filme texturiert sind, desto weiter ausgedehnt ist die verspannte Grenzfläche. Die ionische Leitfähigkeit, welche durch Impedanzspektroskopie bestimmt wurde, reagiert im gleichen Maße sensibel auf die Grenzflächenspannung wie auf Textureffekte und beide Effekte können nicht eindeutig voneinander getrennt werden. Proben mit nur einer azimuthalen Vorzugsorientierung weisen eine unerwartete, anisotrope Leitfähigkeit auf, welche in Proben mit einer Fasertextur aufgrund einer geometrischen Mittlung nicht auftritt. Hoch texturierte Schichten zeigen die höchste Steigerung der ionischen Leitfähigkeit um bis zu 400 % bei einer Schichtdicke von etwa 100 nm, allerdings zeigen sie keine monotone Änderung der Leitfähigkeit mit weiter abnehmender Schichtdicke. Filme mit einer weniger stark ausgeprägten Textur zeigen die erwartete monotone Änderung der Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke. Die hieraus abgeschätzte Ausdehnung der Grenzfläche stimmt gut mit den Röntgen-Spannungsmessungen überein.

Die Entwicklung des Modells und die texturabhängigen, experimentellen Untersuchungen bilden einen weiteren Grundstein zum besseren Verständnis von Grenzflächenspannungen und deren physikochemischen Einflüssen. Es konnte gezeigt werden, dass neben materialbedingten Eigenschaften vor allem präparationsbedingte Eigenschaften, wie die Textur und der mittlere Durchmesser der kolumnaren Kristallite  $l$  entscheidenden Einfluss auf den Spannungsabbau und die ionische Leitfähigkeit besitzen.

# Influence of Mismatch Induced Strain Fields on the Ionic Conductivity

by Johannes Keppner

## Abstract

Over the last two decades a new route for tailor made functional ceramics has been found in elastic strain engineering. The aim of this thesis was the investigation of the effect of mismatch induced interface strain on the oxygen ion conductivity in yttria stabilized zirconia YSZ.

Therefore an analytic model is proposed to describe the elastic strain and stress in columnar thin films. Hereby it is possible to describe the ionic conductivity and the mean lattice plane distance from XRD strain measurements as a function of the layer thickness, and therefore, an estimate of the width of the strained interface region can be given.

As a model system (111)-oriented multilayers of YSZ and a rare earth sesquioxide  $\text{SE}_2\text{O}_3$  (SE = Dy, Y, Er und Sc) have been prepared on (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -substrates by pulsed laser deposition. By using different  $\text{SE}_2\text{O}_3$  the interface strain and by changing the deposition parameters the texture of the films can be varied.

By measuring the mean lattice distance as a function of the layer thickness using X-Ray diffraction the interface strain release can be nicely visualized. It was able to show that the width of the strained interface region strongly depends on the texture of the films. Values between 3 nm and 10 nm have been determined. The width of the interface increases with increasing degree of texture.

The ionic conductivity was determined using electrochemical impedance spectroscopy. However, it needs to be pointed out that the ionic conductivity is both sensitive to the interface strain as well as texture effects and cannot be unequivocally deconvoluted. Samples with only one azimuthal variant showed an unexpected anisotropic conductivity. Samples with a fiber texture did not show this due to a geometric averaging. These highly textured samples exhibited the highest increase in ionic conductivity of up to 400 % when moving down to a film thickness of 100 nm, however the ionic conductivity did not increase monotonously upon a further decrease of the film thickness. Films with a smaller degree of texture showed the expected monotone change of the ionic conductivity with decreasing film thickness. The width of the strained interface region from these measurements is in accordance with results from the XRD strain measurements.

The development of the model in combination with the texture dependent measurements build a foundation for a better understanding of interfacial strain and its impact on the physicochemical properties of functional ceramics. It was shown that besides the material's properties the preparation conditions play a crucial role for the strain relaxation and the ionic conductivity, namely in form of the texture and the mean diameter of the columnar crystallites  $l$ .

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>3</b>
2.1	Schichtdickenabhängige Messungen der Grenzflächeneinflüsse auf die ionische Leitfähigkeit . . . . .	5
2.1.1	Leitfähigkeitsänderung in Einzelschichten . . . . .	6
2.1.2	Leitfähigkeitsänderung in Multischichten . . . . .	9
2.2	Fazit . . . . .	12
2.3	Motivation der vorliegenden Arbeit . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Theoretische Überlegungen</b>	<b>15</b>
3.1	Ionentransport in Festkörpern - Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid . . . . .	15
3.1.1	Eigenschaften von Zirkoniumdioxid $ZrO_2$ . . . . .	15
3.1.2	Eigenschaften von Yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid YSZ . . . . .	16
3.1.3	Ionische Transportprozesse: Leitfähigkeit und Diffusion . . . . .	18
3.2	Beschreibung von Grenzflächen zwischen Festkörpern . . . . .	20
3.2.1	Beschreibung von Korngrenzen . . . . .	20
3.2.2	Beschreibung heteroepitaktischer Grenzflächen . . . . .	23
3.3	Modelle zur Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit und Diffusion in Grenzflächen . . . . .	28
3.3.1	Beschreibung von Raumladungszonen . . . . .	29
3.3.2	Beschreibung der Leitfähigkeit in Korngrenzen und Versetzungen . . . . .	31
3.4	Modell zur Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit als Funktion der Grenzflächen- spannung . . . . .	33
3.4.1	Beschreibung der Spannung und Dehnung in kolumnaren Dünnschichten . . . . .	33
3.4.2	Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit als Funktion der Grenzflächen- spannung . . . . .	37
3.4.3	Bestimmung der Grenzflächenausdehnung mittels Röntgendiffraktometrie . . . . .	40
3.5	Modellsystem zur Bestimmung des Einflusses von Spannungsfeldern auf die Grenz- flächenleitung . . . . .	42



<b>4</b>	<b>Verwendete Methoden</b>	<b>45</b>
4.1	Die Gepulste Laser Deposition PLD zur Herstellung orientierter Multischichten . . .	45
4.1.1	Beschreibung der Nukleation und des Wachstums dünner Schichten . . . . .	47
4.1.2	Beschreibung des Wachstums dicker Schichten . . . . .	47
4.1.3	Vor- und Nachteile der PLD . . . . .	48
4.2	Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie XRD . . . . .	49
4.2.1	Beschreibung der Bragg-Brentano-Geometrie . . . . .	50
4.2.2	Bestimmung der Textur einer Probe . . . . .	50
4.3	Strukturuntersuchungen mittels Elektronenmikroskopie . . . . .	52
4.3.1	Beschreibung der Rasterelektronenmikroskopie REM . . . . .	52
4.3.2	Beschreibung der Transmissionselektronenmikroskopie TEM . . . . .	53
4.4	Messung der ionischen Leitfähigkeit mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie EIS . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Experimentelle Arbeiten</b>	<b>58</b>
5.1	Präparation der Targets für die PLD . . . . .	58
5.2	Präparation der Multischichten per PLD . . . . .	58
5.3	Bestimmung der Schichtdicke der Einzellagen im REM . . . . .	59
5.4	Bestimmung der Struktur und Textur der Multischichten mittels Röntgenbeugung .	61
5.5	Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Strukturuntersuchungen der <math>SE_2O_3</math>/YSZ-Multischichten</b>	<b>63</b>
6.1	Strukturuntersuchung der Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	63
6.1.1	Struktur der $Y_2O_3$ /YSZ-Multischichten . . . . .	64
6.1.2	Struktur der $Er_2O_3$ /YSZ-Multischichten . . . . .	67
6.2	Strukturuntersuchung der Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	69
6.2.1	Struktur der $Sc_2O_3$ /YSZ-Multischichten . . . . .	69
6.2.2	Struktur der $Er_2O_3$ /YSZ-Multischichten . . . . .	72
6.2.3	Struktur der $Dy_2O_3$ /YSZ-Multischichten . . . . .	74
6.3	Texturcharakterisierung der $SE_2O_3$ /YSZ-Multischichten . . . . .	77
6.3.1	Textur der Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	77
6.3.2	Textur der Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	80
6.4	Diskussion der Ergebnisse der Struktur- und Texturuntersuchungen . . . . .	82
6.4.1	Diskussion der Textur . . . . .	82
6.4.2	Diskussion der Halbwertsbreiten . . . . .	86
6.4.3	Bestimmung der Grenzflächenausdehnung der $SE_2O_3$ /YSZ-Multischichten	86

6.5	Vergleich der Ergebnisse . . . . .	93
6.6	Zusammenfassung . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Leitfähigkeitsuntersuchungen der SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ YSZ - Multischichten</b>	<b>99</b>
7.1	Leitfähigkeitsmessungen an Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	99
7.1.1	Schichtdickenverteilung in Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	100
7.1.2	Leitfähigkeit von Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ-Multischichten mit Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Epitaxievermittler . . .	100
7.1.3	Leitfähigkeit von Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ-Multischichten ohne Epitaxievermittler . . .	107
7.2	Leitfähigkeitsmessungen an Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	111
7.2.1	Leitfähigkeit von Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ-Multischichten . . . . .	112
7.2.2	Leitfähigkeit von Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ-Multischichten . . . . .	116
7.2.3	Leitfähigkeit von Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ-Multischichten . . . . .	118
7.3	Fehlerbetrachtung der Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	120
7.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	121
7.4.1	Zuordnung der einzelnen Prozesse im Impedanzspektrum . . . . .	121
7.4.2	Leitfähigkeitsänderung als Funktion der Schichtdicke in Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	123
7.4.3	Leitfähigkeitsänderung als Funktion der Schichtdicke in Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie . . . . .	128
7.4.4	Diskussion des Korngrenzeinflusses auf die Leitfähigkeit . . . . .	130
7.4.5	Diskussion der Aktivierungsenergie als Funktion der Schichtdicke . . . . .	131
7.4.6	Vergleich der Ergebnisse . . . . .	132
7.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	134
<b>8</b>	<b>Diskussion und Vergleich der Ergebnisse</b>	<b>136</b>
8.1	Bestimmung der Grenzflächenausdehnung . . . . .	136
8.2	Vergleich des Einflusses des Kristallitdurchmessers auf Messgrößen . . . . .	139
8.3	Diskussion weiterer Einflussgrößen auf das Mechanisches Spannungsmodell . . .	141
8.4	Zusammenfassung . . . . .	143
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>144</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>149</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>157</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>159</b>

# Abkürzungsverzeichnis

CGO	Gadoliniumdotiertes Ceroxid
CPE	Constant-Phase-Element
CSZ	Calciumdotiertes Zirkoniumdioxid
CZO	Zirkoniumdotiertes Ceroxid
FWHM	Halbwertsbreite Röntgenreflex Full Width at Half Maximum
GSZ	Gadoliniumdotiertes Zirkoniumdioxid
MBE	Molekularstrahl Epitaxie
MOSFET	Metal-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren
PLD	Gepulste Laser Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDC	Samariumdotiertes Ceroxid
SE2O3	Seltenerdoxid
STO	Strontiumtitanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid
YDZ	Yttriumdotiertes Ceroxid

# Variablen & Konstanten

$\alpha$	Dimensionslose Größe aus mechanischem Spannungsmodell
$\beta$	Winkel zwischen Versetzungslinie und Burgersvektor
$\beta_{2\theta}$	Reflexverbreiterung Röntgen
$\beta_i$	Geometriefaktor
$\Delta G^\#$	Freie Aktivierungsenthalpie
$\Delta H^\#$	Migrationsenthalpie
$\Delta S^\#$	Migrationsentropie
$\Delta V^\#$	Aktivierungsvolumen
$\Delta V^f$	Aktivierungsvolumen der Defektbildung
$\Delta V^m$	Aktivierungsvolumen des Sprungprozesses
$\delta_0$	Ausdehnung des verspannten Grenzflächenbereichs
$\Delta_F G^0$	Freie Standardenthalpie der Defektformation
$\ell_i$	Sprungweite der Spezies i
$\varepsilon_0$	Grenzflächendehnung
$\varepsilon_{ij}$	Dehnung
$\varepsilon_r, \varepsilon_0$	Relative Permittivität, Elektrische Feldkonstante $8,8542 \cdot 10^{-12}$ F/m
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$\lambda_D$	Debye-Länge
$\lambda_L$	Lamé Konstante
$\nu$	Poissonverhältnis
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega_0$	Resonanzfrequenz
$\omega_i$	Sprungfrequenz
$\omega_i^0$	Versuchsfrequenz
$\varphi$	Azimutwinkel
$\psi$	Polarwinkel
$\phi$	Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung
$\sigma_{ij}$	Mechanische Spannungskomponenten
$\sigma_{int}$	Leitfähigkeit der Grenzfläche
$\sigma_{tot}$	Gesamtleitfähigkeit
$\sigma_{vol}$	Leitfähigkeit der Volumenphase
$\sigma_0$	Präexponentieller Faktor
$\tau$	Relaxationszeit $1/\omega_0$
$\theta_{gb}$	Korngrenzwinkel
$\theta$	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

## Inhaltsverzeichnis

$A$	Fläche des Leiters
$B$	Breite des Leiters
$C$	Kapazität
$\vec{b}$	Burgers-Vektor
$c_i$	Konzentration der Spezies $i$
$d$	Schichtdicke
$d_{hkl,i}$	Netzebenenabstand des Materials $i$
$D_i$	Diffusionskoeffizient
$E$	Elastizitätsmodul, E-Modul
$e$	Elementarladung $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$E_{elast}$	Elastische Energie
$E_{KG}$	Energie einer Korngrenze
$E_a$	Aktivierungsenergie
$F$	Faraday-Konstante $96485 \text{ C/mol}$
$f$	Frequenz
$f_{ij}$	Fehlpassung zweier Materialien $i$ und $j$
$G$	Schubmodul
$H$	Gesamtschichtdicke des Leiters
$I_c$	Ionenstärke
$k$	Boltzmannkonstante $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
$K_F$	Gleichgewichtskonstante der Defektbildung
$K_S$	Scherrerkonstante
$l$	Kristallitdurchmesser
$L$	Länge des Leiters
$m$	Exponent des Constant-Phase -Elements
$M_i$	Biaxiales Modul der Phase $i$
$n$	Natürliche Zahl
$N_A$	Avogadro-Zahl $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$p$	Isostatischer Druck
$Q$	Vorfaktor des Constant-Phase-Elements
$R$	Ideale Gaskonstante $8,3145 \text{ J/(mol K)}$
$R$	Widerstand
$R_{VS}$	Länge einer Versetzung
$r_0$	Radius des Versetzungskerns
$S$	Versetzungsabstand
$T$	Temperatur in K
$t$	Zeit
$u_i$	Elektrische Mobilität der Spezies $i$
$\vec{u}$	Deformationsvektor
$V$	Volumen
$V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$	Sauerstoffleerstelle
$x_i$	Molenbruch
$Y_i$	Leitwert der Spezies $i$
$Z_i$	Impedanz
$z_i$	Ladung der Spezies $i$
$2\delta s_{\sigma}$	Leitfähigkeitsänderung
$F_{00}, F_{70}$	Ausgleichskonstante aus mechanischem Spannungsmodell

# 1 Einleitung

Die Suche nach Werkstoffen mit verbesserten mechanischen, physikalischen oder chemischen Eigenschaften setzt traditionell bei der Zusammensetzung und der Struktur der Materialien an. In den letzten 10 bis 20 Jahren wurde jedoch auch der gezielte Einsatz von Spannungen und Dehnungen des Kristallgitters zur Anpassung der gewünschten Eigenschaften als mögliche Route entdeckt. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn die eingesetzten Bauteile kontinuierlich bis in den Nanometerbereich hinein kleiner werden und Grenzflächeneffekte an Bedeutung gewinnen. Nach dem Leitsatz "kleiner ist stärker" werden so zum Beispiel "Ultra-Harte"-Materialien entwickelt. Diese können weit über den mechanischen Spannungen, bei denen in makroskopischen Materialien plastische Verformung oder Zerstörung einsetzt, betrieben werden [1, 2].

Der gezielte Einsatz von elastischen Grenzflächenspannungen hat in der Halbleitertechnologie wohl zu den größten (auch kommerziellen) Erfolgen geführt [3]. In dünnen gedehnten Silizium-Schichten ( $< 100$  nm) in Metal-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MOSFET) steigt die Ladungsträgermobilität um mehrere 100 %. Dies machte Mikrochips, wie sie derzeit in Computern und Handys eingesetzt werden erst möglich [4, 5].

Die gezielte Störung des Kristallgitters durch Spannung und Dehnung zur Steigerung der Eigenschaften in Funktionskeramiken ist erst später in den Fokus der Forschung gerückt. Dieses Feld ist vor allem im Hinblick auf den Einsatz der Materialien in Sensoren, Hochtemperatursupraleitern und Hochtemperaturbrennstoffzellen interessant. In Hochtemperaturbrennstoffzellen zum Beispiel werden Keramiken mit ionen- und halbleitenden Eigenschaften als Elektrolyte oder Kathoden eingesetzt. Die Optimierung dieser Materialien zielt besonders auf eine niedrigere Betriebstemperatur und eine höhere Langzeitstabilität. Dabei werden auch die eingesetzten Bauteile stetig dünner um geometrische Widerstände zu minimieren. Dieser Ansatz gipfelt im Moment in der Entwicklung von mikro-Hochtemperaturbrennstoffzellen für mobile Anwendungen, in denen Elektrolyte mit einer Dicke von gerade mal 100 nm eingesetzt werden sollen [6]. Damit stößt man in Gebiete vor, in denen Grenzflächeneffekte eine immer stärkere Rolle spielen.

Die vorliegende Arbeit zielt darauf das Verständnis für einen Aspekt der Grenzflächeneffekte auf die ionische Leitfähigkeit in keramischen Materialien zu verbessern. Es wird gezielt der Einfluss von fehlpassungsinduzierten Grenzflächenspannungen in Yttriumstabilisiertem-Zirkoniumdioxid YSZ auf den Sauerstoffionentransport untersucht. Dafür wurden Multischichtstrukturen aus YSZ und einem Seltenerdsesquioxid  $SE_2O_3$  auf Saphir-Einkristallen mittels Gepulster Laser Deposition PLD hergestellt. Durch die Wahl des Seltenerdsesquioxids wird fehlpassungsinduziert eine definierte Grenzflächenspannung im YSZ generiert. Der Einfluss der Grenzflächenspannung auf die

Struktur wird durch Röntgenbeugungsexperimente analysiert. Der Einfluss auf die Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie untersucht.

Im nächsten Kapitel wird eine umfangreiche Literaturstudie zu Grenzflächeneffekten in dotierten Ionenleitern mit einer Fluoritstruktur vorgestellt. Die gemessenen Effekte werden anhand ihrer Größenordnung bestimmten Ursachen zugeordnet. Als Abschluss des Kapitels wird die Motivation für diese Arbeit näher ausgeführt.

In Kapitel 3 werden die Grundlagen für diese Arbeit gelegt. Es wird zunächst das untersuchte Material näher beleuchtet. Anschließend werden thermisch angeregte Transportprozesse betrachtet, bevor verschiedene Grenzflächen in Festkörpern beschrieben werden. Als nächster Punkt werden bestehende Theorien zu Grenzflächentransportprozessen vorgestellt. Den Hauptteil dieses Kapitels macht das Modell zur Beschreibung von elastischen Grenzflächenspannungen und deren Auswirkungen auf den Ionentransport aus. Im folgenden wird noch ein in dieser Arbeit entwickeltes Modell zur Bestimmung von Grenzflächendehnungen mittels Röntgenspannungsmessungen vorgestellt. Zum Schluss wird das verwendete Modellsystem beschrieben, welches die Kernaspekte der literaturbekannten Theorien berücksichtigt.

In Kapitel 4 und 5 werden die verwendeten Methoden beziehungsweise die experimentelle Durchführung erläutert.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen für verschiedene  $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Systeme in Abhängigkeit der Textur der Filme werden in Kapitel 6 beziehungsweise 7 vorgestellt. Die Ergebnisse werden zunächst für sich diskutiert. Mit Hilfe des Modells zur Beschreibung von elastischen Grenzflächenspannungen wird die Ausdehnung des verspannten Bereichs in den Multischichten abgeschätzt.

In Kapitel 8 werden die Ergebnisse aus den beiden vorherigen Kapiteln verglichen. Des Weiteren wird das mechanische Spannungsmodell mit Blick auf die verwendeten Parameter diskutiert.

Die Hauptaspekte dieser Arbeit werden in Kapitel 9 zusammengefasst. Darüber hinaus werden kritische Parameter genannt, die berücksichtigt werden müssen, wenn die ionische Leitfähigkeit durch Grenzflächenspannungen gesteuert werden soll.

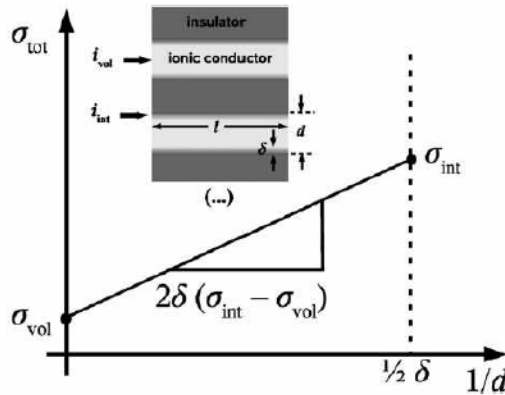
## 2 Literaturübersicht

Der gezielte Einsatz von elastischen Spannungen und Dehnungen des Kristallgitters zur Kontrolle der ionischen Leitfähigkeit in keramischen Materialien ist ein viel versprechender Ansatz zur Steigerung der Leitfähigkeit in diesen Materialien. Dies könnte einen Beitrag zur Senkung der Betriebstemperatur, von zum Beispiel Festoxidbrennstoffzellen, liefern, da die ohmschen Verluste über den Elektrolyten reduziert werden. Des Weiteren könnte eine Steigerung der ionischen Leitfähigkeit die Aktivität von gemischt ionisch und elektronisch leitenden Materialien, die als Kathoden in Festoxidbrennstoffzellen verwendet werden, erhöhen [7]. In den letzten zehn Jahren hat es eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten zu den Einflüssen von Grenzflächen- und Spannungseffekten in keramischen Materialien gegeben. Außerdem wurden mehrere Übersichtsartikel zu diesem Thema geschrieben [8–12]. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich hauptsächlich um dotierte Ionenleiter mit einer Fluoritstruktur wie zum Beispiel dotiertes  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{CeO}_2$ .

Die Filme wurden durch verschiedenen Abscheidungsverfahren aus der Gasphase hergestellt (PLD, MBE, Sputtern, etc.). Diese Verfahren haben den Vorteil, dass die gewachsenen Filme in den meisten Fällen eine definierte Textur und dadurch eine definierte Grenzfläche aufweisen. Die Grenzflächen- und Spannungseinflüsse wurden meist durch Variation der Schichtdicke des ionenleitenden Materials untersucht, wobei sowohl Einzelschichten als auch Multischichten vermessen wurden. Darüber hinaus gibt es Studien, die den Einfluss einer uniaxialen Zugspannung auf die Leitfähigkeit analysiert haben [13–15]. Die gemessenen Leitfähigkeitsänderungen mit abnehmender Schichtdicke variieren in einem Bereich von  $1 - 10^8$ . Im Folgenden werden nur dotierte Ionenleiter mit einer Fluoritstruktur besprochen. Es werden hauptsächlich Studien verglichen, bei denen die ionische Leitfähigkeit oder Diffusion als Funktion der Schichtdicke untersucht wurde. Die Studien werden in Messungen an Einzel- und Multilag unterschieden.

Der Vergleich der absoluten Leitfähigkeit ist schwierig, da diese eine Funktion der eingesetzten Materialien, der Struktur, der Textur und weiterer geometrischer Parameter ist. Um die Messungen und gefundenen Effekte untereinander besser vergleichbar zu machen, wird die relative Änderung der Leitfähigkeit betrachtet. Es wird angenommen, dass in den Filmen zwei unabhängige, parallele Leitungspfade durch das Volumen und die Grenzfläche vorliegen, die sich in ihrer Leitfähigkeit  $\sigma_{vol}$  und  $\sigma_{int}$  unterscheiden (siehe Abbildung 2.1) [16, 17]. Die Proben bestehen aus  $n$  Schichten des Ionenleiters und  $n + 1$  Schichten eines Isolators. Die Schichten haben die Dicke  $d$ , die Breite  $B$  und die Länge  $L$ . Die Ausdehnung der Grenzfläche ist  $\delta$ . Strom fließt nur durch den ionischen Leiter, dessen Leiterquerschnitt  $A_{tot}$  in einen Volumen- und einen Grenzflächenbereich ( $A_{vol}$  und





**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Gesamtleitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  in ionenleitenden Multischichten. Der Einschub stellt die geometrischen Annahmen bezüglich der Grenzflächenleitfähigkeit als getrennten Leitungspfad dar [17].

$A_{int}$ ) geteilt wird.

$$A_{tot} = A_{vol} + A_{int} \quad (2.1)$$

$$A_{vol} = n(d - 2\delta)B \quad (2.2)$$

$$A_{int} = 2n\delta B \quad (2.3)$$

Der gesamte Strom  $I_{tot}$  durch die leitenden Schichten ist nach dem Ohmschen Gesetz:

$$I_{tot} = (\sigma_{tot} A_{tot}) \frac{U}{L} = (\sigma_{vol} A_{vol} + \sigma_{int} A_{int}) \frac{U}{L} \quad (2.4)$$

Die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma_{tot}$  kann dann als Summe der Grenzflächenleitfähigkeit  $\sigma_{int}$  und der Volumenleitfähigkeit  $\sigma_{vol}$  geschrieben werden:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{vol} + 2\delta(\sigma_{int} - \sigma_{vol}) \frac{1}{d} \quad (2.5)$$

Solange der Film dicker als die doppelte Grenzflächendicke  $\delta$  ist, sollte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der reziproken Schichtdicke einstellen. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass sich die Volumen- und die Grenzflächenleitfähigkeit nicht gegenseitig beeinflussen. Die relative Änderung der Leitfähigkeit erhält man nach Division der gemessenen

Leitfähigkeit durch die Leitfähigkeit des ungestörten Volumens  $\sigma_{vol}$ :

$$\frac{\sigma_{tot}(d)}{\sigma_{vol}} = 1 + 2\delta \underbrace{\left( \frac{\sigma_{int}}{\sigma_{vol}} - 1 \right)}_{s_{\sigma}} \frac{1}{d} \quad (2.6)$$

Eine positive Steigung  $2\delta s_{\sigma}$  entspricht einer Leitfähigkeitssteigerung mit abnehmender Schichtdicke. Eine negative Steigung entspricht demnach einer Abnahme der Leitfähigkeit in dünnen Schichten. Eine analoge Beziehung kann auch für den Diffusionskoeffizienten  $D$  hergeleitet werden. Die Steigungen bei Betrachtung des Diffusionskoeffizienten  $2\delta s_D$  und der Leitfähigkeit  $2\delta s_{\sigma}$  sollten direkt miteinander vergleichbar sein, da beide Größen über die Nernst-Planck-Beziehung verknüpft sind.

Im Grunde gilt diese Betrachtung nur für ionenleitende Schichten, die zu beiden Seiten die gleiche Grenzfläche aufweisen, wie in gekapselten Einzelschichten oder Multilag. Als einfachster Ansatzpunkt, der die größtmögliche Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messungen bietet, wird er jedoch im Folgenden auch für Einzelschichten mit einer freien Oberfläche verwendet.

## 2.1 Schichtdickenabhängige Messungen der Grenzflächeneinflüsse auf die ionische Leitfähigkeit

Es wurden alle dem Autor der vorliegenden Arbeit bekannten Studien zu schichtdickenabhängigen Leitfähigkeitsänderungen in dotierten Ionenleitern mit einer Fluoritstruktur nach Gleichung 2.6 untersucht. Die Studien wurden hinsichtlich der verwendeten Materialien und Strukturen analysiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3 und Abbildung 2.2 zusammengefasst. Die gemessene Leitfähigkeit innerhalb einer Messreihe wurde als Funktion der Schichtdicke ausgewertet und, wenn möglich und physikalisch sinnvoll, linear auf eine unendlich dicke Schicht extrapoliert. Auf diesen Wert wurde dann im Gegensatz zu vielen Studien die relative Leitfähigkeitsänderung bezogen. Es wurde bewusst darauf verzichtet, die Leitfähigkeitsänderung auf angegebene Referenzproben zu beziehen, da diese häufig eine andere Struktur und Textur besitzen, weshalb die tatsächliche Änderung der Leitfähigkeit überbewertet wird. In einzelnen Messreihen wurden eine negative Leitfähigkeit für eine unendlich dicke Schichten erhalten. In diesen Fällen wurde die Leitfähigkeit der dicksten gemessenen Schicht als Referenz gewählt. Entsprechende Anmerkungen sind den Tabellen zu entnehmen. Die Leitfähigkeitsänderung wurde für eine bestimmte Temperatur verglichen, da auffiel, dass die relative Leitfähigkeitsänderung von der Temperatur abhängt. Als letzter Punkt wurde untersucht, wie sich die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Vorfaktor aus der Arrhenius-Gleichung als Funktion der Schichtdicke verändern. Die Studien wurden in Messungen an Einzelschichten und Multischichten unterteilt und werden im Folgenden näher besprochen.

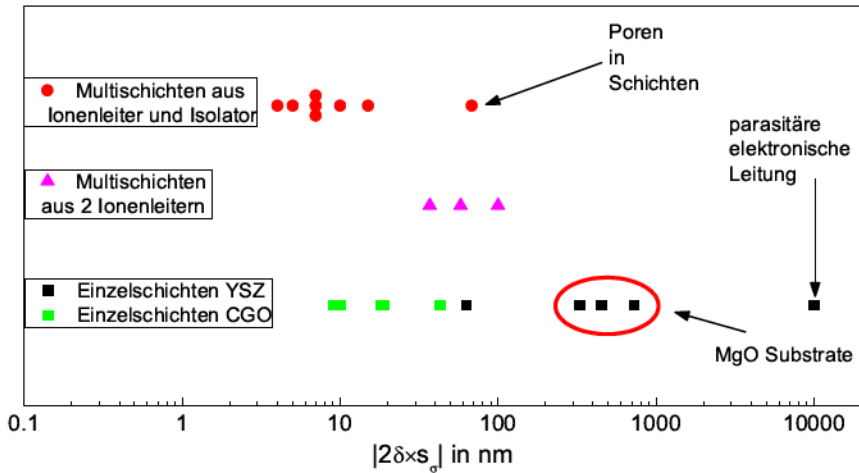


Abbildung 2.2: Betrag der relativen Leitfähigkeitsänderung  $2\delta s_{\sigma}$  beziehungsweise des Diffusionskoeffizienten  $2\delta s_D$  aller untersuchten Studien.

### 2.1.1 Leitfähigkeitsänderung in Einzelschichten

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Messungen der schichtdickenabhängigen ionischen Leitfähigkeit an Einzelschichten. In der Regel werden texturierte Filme mit einer definierten Geometrie auf einem elektrisch isolierendem Substrat temperaturabhängig vermessen. An Einzelschichten werden mit abnehmender Schichtdicke des Ionenleiters fast ausnahmslos Verbesserungen der Leitfähigkeit gemessen [18, 22–25, 27, 29, 30]. Es wurden nur zwei Veröffentlichungen gefunden, die von Leitfähigkeitsabnahmen berichten [26, 28].

Die berichteten Leitfähigkeitsänderungen erstreckt sich über 4 Größenordnungen. Die mit Abstand größte Leitfähigkeitssteigerungen um vier Größenordnungen innerhalb der Messreihe und sogar um acht Größenordnungen im Vergleich zu einkristallinem YSZ wurde an YSZ-Einzelschichten zwischen zwei 10 nm dicken STO-Schichten gemessen [18]. Nach einer langen Debatte der Ergebnisse in der Literatur scheint diese kolossale Leitfähigkeitssteigerung jedoch eher durch eine elektronische Leitung über das Substrat erklärt werden zu können als durch eine tatsächliche Steigerung der Sauerstoffionenmobilität [19–21].

Weiterhin ist auffallend, dass die Leitfähigkeitssteigerung für Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) bei Verwendung von MgO Substraten um eine Größenordnung höher ausfällt, als in den anderen Studien an Einzelschichten. Die hohe Leitfähigkeitssteigerung wurde sowohl für texturierte als auch polykristalline Proben bestimmt. Zwischen YSZ und MgO liegt je nach Dotierungsgrad des YSZ bei einer angenommenen 1:1 Kommensurabilität der dichtest gepackten Gitterebenen eine relativ hohe Fehlpassung von circa -18 % vor. Diese hohe Fehlpassung hat zur Folge, dass in texturierten Filme keine kohärenten Grenzflächen entstehen können. Im YSZ werden Fehlpassungsversetzungen in der Grenzfläche eingebaut, die die biaxiale Dehnung reduzieren, aber als schnelle Leitungspfade dienen können. In den hochauflösenden TEM Aufnahmen dieser

**Tabelle 2.1:** Experimentelle Studien zur Leitfähigkeitsänderung in dünnen Einzelschichten. Die Leitfähigkeitssteigerung wurde, wenn möglich, durch lineare Extrapolation der Leitfähigkeit auf eine unendlich dicke Schicht bestimmt. \* Studien wurden auf die dickste gemessene Schicht normiert. ↗:  $2\delta s_G$  steigt mit abnehmender Temperatur. ↘:  $2\delta s_G$  sinkt mit abnehmender Temperatur. Δ: präexponentieller Vorfaktor  $\ln\sigma_0$  steigt mit abnehmender Schichtdicke. ∇: präexponentieller Vorfaktor  $\ln\sigma_0$  sinkt mit abnehmender Schichtdicke. Δ∇: kein Zusammenhang mit Schichtdicke.

Substrat/Film	Orientierung und Grenzflächenstruktur	vermessene Schichtdicke $d$	gemessener Temperaturbereich	Leitfähigkeitsänderung $2\delta s_G$ @560 °C	Änderung Aktivierungsenergie
STO/STO <sub>10nm</sub> /8YSZ/STO <sub>10nm</sub> [18]	(100) STO    (100) STO    (100) YSZ kohärent	62 nm – 1 nm	60 – 400 °C	$10^4 * a$ ↗ wahrscheinlich elektronische Leitung [19–21]	konstant 0,74 ± 0,02 eV Δ
MgO/9.5YSZ [22, 23]	(100) MgO    (100) YSZ Fehlpassungsversetzungen in Grenzfläche	2 μm – 15 nm	400 – 800 °C	120 (bis 58 nm) 330 (bis 15 nm) ↗	konstant bis 58 nm bei 1,11 eV sinkt auf 0,92 eV bei 15 nm Δ
MgO/9.5YSZ [24]	polykristallin tetragonal & kubisch	210 nm – 17 nm	700 – 940 °C	450 <sup>a</sup> ↗	kein Zusammenhang 1,25 ± 0,15 eV Δ∇
MgO/8.7YSZ [25]	(110) MgO    (110) YSZ Fehlpassungsversetzungen in Grenzfläche	194 nm – 58 nm	150 – 500 °C	726 * <sup>a</sup> ↘	kein Zusammenhang 1,24 ± 0,05 eV Δ
MgO/10CGO [26]	polykristallin (100) MgO    (111) & (100) CGO keine Angaben	430 nm – 39 nm	550 – 700 °C	-9 <sup>b</sup> @ 700 °C	steigt 0,87 eV – 0,93 eV
MgO/STO/10CGO [27]	(100) MgO    (100) STO    (100) CGO $\epsilon = 0,7/1,5/1,9$ %	250 nm CGO varierende STO Schicht 50/20/10 nm	400 – 900 °C	$\sigma_{\alpha}$ steigt um Faktor 4 bei einer maximalen Verspannung von 1,9 % <sup>c</sup> ↗	steigt linear 1,02 eV – 1,06 eV Δ

Fortsetzung auf nächster Seite...

<sup>a</sup>Die Leitfähigkeit wurde aus den Arrhenius-Diagrammen auf eine Temperatur von 560 °C extrapoliert.

<sup>b</sup>keine Arrhenius Diagramme gezeigt. Nur Leitfähigkeitsdaten bei 700 °C als Funktion der Schichtdicke

<sup>c</sup>Die Schichtdicke des CGO war konstant bei 250 nm. Eine biaxiale Verspannung wurde durch die Dicke der STO Pufferschicht eingestellt. Keine Auswertung nach Gleichung 2.6 möglich.

...Fortsetzung Tabelle 2.1

Substrat/Film	Orientierung und Grenzflächenstruktur	vermessene Schichtdicke $d$	gemessener Temperaturbereich	Leitfähigkeitsänderung $2\delta_{5g}$ @ 560 °C	Änderung Aktivierungsenergie
$\text{Al}_2\text{O}_3/10\text{CGO}$ [28]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) CGO keine Angaben	384 nm – 45 nm	550 – 700 °C	-10 <sup>b</sup> @ 700 °C	konstant 0,7 ± 0,01 eV
$\text{Al}_2\text{O}_3/10\text{CGO}$ [26]	polykristallin (1 $\bar{1}$ 02) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) & (200) CGO keine Angaben	310 nm – 45 nm	550 – 700 °C	-19 <sup>b</sup> @ 700 °C	steigt 0,69 eV – 0,75 eV
$\text{Al}_2\text{O}_3/10\text{CGO}$ [29]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) CGO keine Angaben	405 nm – 52 nm	500 – 700 °C	18 * $\searrow$	steigt linear 0,72 eV – 1,11 eV $\Delta$
$\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{YSZ}$ [30]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) YSZ Versetzungen nahe Korngrenzen	100 nm – 6 nm	300 – 650 °C	63 $\nearrow$	sinkt 0,98 eV – 0,79 eV $\nabla$
$\text{SiO}_2/10\text{CGO}$ [28]	polykristallin (0001) $\text{SiO}_2$    (111) & (100) CGO keine Angaben	345 nm – 55 nm	550 – 700 °C	-43 <sup>b</sup> @ 700 °C	steigt 0,97 eV – 1,22 eV

Studien sind Abstände der Fehlpassungsversetzungen von etwa 1 nm zu entnehmen [23, 25]. Über die Grenzfläche in den polykristallinen Proben können keine Aussage gemacht werden [24].

Darüber hinaus existiert noch eine Veröffentlichung, die von einer Leitfähigkeitsabnahme in polykristallinen Cer-Gadolinium-Oxid (CGO) Schichten auf MgO berichtet [26].

Für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor für Einzelschichten auf MgO-Substraten wird kein einheitliches Verhalten als Funktion der Schichtdicke festgestellt. Genauso ändert sich auch die Leitfähigkeitänderung mit der Temperatur nicht einheitlich. In einigen Studien nimmt die Leitfähigkeitänderung  $2\delta s_\sigma$  mit abnehmender Temperatur zu und in einigen nimmt sie ab.

Werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Einkristalle als Substrate verwendet, sind die relativen Leitfähigkeitsänderungen deutlich kleiner ( $\approx 10^2$ ) [26, 28–30]. Für CGO auf (0001) Saphir existieren zwei Studien, die genau entgegengesetzte Effekte beobachten. Einmal nimmt die Leitfähigkeit ab und einmal nimmt sie zu. Für YSZ auf (0001) Saphir wird eine Verbesserung der Leitfähigkeit berichtet. In den hochauflösenden TEM Aufnahmen der YSZ Filme auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten ist ein scharfer Übergang zwischen beiden Materialien zu erkennen [30]. Es wird von keinen Fehlpassungsversetzungen in der Grenzfläche berichtet. Es wurden lediglich Stufenversetzungen in der Nähe der Korngrenzen gefunden. Die Studien zu CGO-Schichten bieten leider keine HR-TEM- Aufnahmen [26, 28, 29]. Für das CGO wird eine konstante oder ansteigende Aktivierungsenergie mit Abnahme der Schichtdicke festgestellt. Die Studie mit YSZ als Ionenleiter beobachtet ein Absinken der Aktivierungsenergie mit der Schichtdicke [30].

Eine weitere Studie zum Einfluss von Spannungsfeldern in Einzelschichten wählte einen anderen Ansatz für die Charakterisierung [27]. Sie verwendeten ebenfalls MgO Substrate und CGO als Ionenleiter. Da das CGO jedoch nur polykristallin auf dem Substrat aufwuchs, wurde eine  $\text{SrTiO}_3$  (STO) Pufferschicht auf dem MgO gewachsen, wodurch ein orientiertes Wachstum von CGO auf MgO möglich wurde. Je nach Dicke der STO-Schicht, nahm das CGO eine unterschiedlich gedehnte Gitterkonstante an. Die Dehnung nahm mit abnehmender STO Schichtdicke zu. Es wurden CGO Schichten mit einer konstanten Schichtdicke von 250 nm auf unterschiedlich dicken STO Schichten untersucht. So wurden Dehnungen von 0,7 %, 1,5 % und 1,9 % untersucht. Extrapoliert man die gemessenen Leitfähigkeiten als Funktion der Dehnung linear auf den ungedehnten Zustand, so kommt man auf eine Leitfähigkeitssteigerung von einem Faktor 4 bis zur maximal gemessenen Dehnung. Die Aktivierungsenergie innerhalb der gedehnten Schichten steigt leicht von 1,02 eV (0,7 %) auf 1,05 eV (1,9 %). Ebenso steigt der präexponentielle Faktor um 7%.

### 2.1.2 Leitfähigkeitsänderung in Multischichten

Neben schichtdickenabhängigen Messungen der Leitfähigkeit an Einzelschichten, existieren auch einige Messungen der ionischen Leitfähigkeit in Multischichten als Funktion der Schichtdicke [16, 17, 31–39, 42]. In der Regel wird die Gesamtschichtdicke der gewachsenen Filme konstant gehalten und nur die Anzahl und die Dicke der Einzelschichten variiert. Hierdurch bleibt der Gesamtquerschnitt des ionischen Leiters konstant. Dies hat vor allem den Vorteil, dass der Widerstand der Proben nicht aufgrund eines sinkenden Leiterquerschnitts kontinuierlich zunimmt. Die Mes-

**Tabelle 2.2:** Experimentelle Studien zur Leitfähigkeitsänderung in Multischichten aus zwei dotierten Ionenleitern. Die Leitfähigkeitssteigerung wurde, wenn möglich, durch lineare Extrapolation der Leitfähigkeit auf eine unendlich dicke Schicht bestimmt. \* Studien wurden auf die dickste gemessene Schicht normiert.  $\nearrow$ :  $2\delta\sigma$  steigt mit abnehmender Temperatur.  $\searrow$ :  $2\delta\sigma$  sinkt mit abnehmender Temperatur.  $\Delta$ : präexponentieller Vorfaktor  $\ln\sigma_0$  steigt mit abnehmender Schichtdicke.  $\nabla$ : präexponentieller Vorfaktor  $\ln\sigma_0$  sinkt mit abnehmender Schichtdicke.

Substrat/Multischicht	Orientierung und Grenzflächenstruktur	vermessene Schichtdicke $d$	gemeinsamer Temperaturbereich	Leitfähigkeitsänderung $2\delta\sigma$ @ 560 °C	Änderung Aktivierungsenergie
$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{6GSZ/CGO})_n$ [31–33]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) GSZ    (111) CGO semikohärent Versetzungsabstand 7 nm	80 nm – 10 nm	300 – 800 °C	100 (bis 16 nm) $\nearrow$ Abnahme bei 10 nm	1,07 eV – 0,93 eV $\Delta$
$\text{MgO/STO}(\text{8YSZ/SDC})_n$ [34]	(100) MgO    (100) YSZ    (100) SDC keine Angaben	26 nm – 4 nm	500 – 800 °C	58 $\nearrow$	steigt linear 0,85 eV – 1,16 eV $\Delta$
$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{8YSZ/Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_n$ [35]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) YSZ    (111) $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ kohärent	100 nm – 5 nm	300 – 500 °C	37 * $\searrow$	steigt linear 0,95 eV – 1,20 eV $\Delta$

<sup>a</sup>Die Leitfähigkeit wurde aus den Arrhenius-Diagrammen auf eine Temperatur von 560 °C extrapoliert.

**Tabelle 2.3:** Experimentelle Studien zur Leitfähigkeitsänderung in Multischichten aus einem Ionenleiter und einem elektrischen Isolator. Die Leitfähigkeitssteigerung wurde, wenn möglich, durch lineare Extrapolation der Leitfähigkeit auf eine unendlich dicke Schicht bestimmt. \* Studien wurden auf die dickste gemessene Schicht normiert.  $\nearrow$ :  $2\delta s_{\sigma}$  steigt mit abnehmender Temperatur.  $\searrow$ :  $2\delta s_{\sigma}$  sinkt mit abnehmender Temperatur.  $\Delta$ : präexponentieller Vorfaktor  $\ln s_0$  steigt mit abnehmender Schichtdicke.  $\nabla$ : präexponentieller Vorfaktor  $\ln s_0$  sinkt mit abnehmender Schichtdicke.

Substrat/Multischicht	Orientierung und Grenzflächenstruktur	vermessene Schichtdicke $d$	gemessener Temperaturbereich	Leitfähigkeits-/ Diffusionsänderung $2\delta s_{\sigma} / 2\delta s_D$ @560 °C	Änderung Aktivierungsenergie
$\text{Al}_2\text{O}_3/(8.7\text{CSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ [16]	CSZ polykristallin $\text{Al}_2\text{O}_3$ amorph, Poren in Schichten	780 nm – 51 nm	400 – 650 °C	68 $\nearrow$	sinkt 1,41 eV – 1,02 eV $\nabla$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/(8\text{YSZ}/\text{SiO}_2)_n$ [36]	polykristallin tetragonal & kubisch $\text{SiO}_2$ amorph	33 nm – 3,3 nm	650 – 900 °C	7 <sup>a</sup> $\nearrow$	konstant 1,50 $\pm$ 0,04 eV $\Delta$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/(9.5\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3)_n$ [17]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) $\text{Y}_2\text{O}_3$    (111) YSZ kohärent	260 nm – 24 nm	350 – 700 °C	7 $\nearrow$	sinkt linear 1,14 eV – 1,02 eV $\nabla$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/(9.5\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3)_n$ [37]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) $\text{Y}_2\text{O}_3$    (111) YSZ kohärent	1000 nm – 12 nm	520 °C	15 <sup>b</sup>	keine Angaben
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sc}_2\text{O}_3/(9.5\text{YSZ}/\text{Sc}_2\text{O}_3)_n$ [38]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) $\text{Sc}_2\text{O}_3$    (111) YSZ kohärent	250 nm – 11 nm	400 – 750 °C	-7 $\nearrow$	steigt linear 1,11 eV – 1,15 eV $\Delta$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sc}_2\text{O}_3/(9.5\text{YSZ}/\text{Sc}_2\text{O}_3)_n$ [39]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) $\text{Sc}_2\text{O}_3$    (111) YSZ kohärent	1000 nm – 13 nm	550 °C	-10 <sup>b</sup>	keine Angaben
$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Er}_2\text{O}_3/\text{CGO})_n$ [40]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) $\text{Er}_2\text{O}_3$    (111) CGO keine Angaben	280 nm – 7 nm	350 – 600 °C	-4 $\nearrow$	steigt linear 0,74 eV – 1,06 eV $\Delta$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CZO}/(\text{YDC}/\text{CZO})_n$ [41]	(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$    (111) $\text{CZO}$    (111) YDC keine Angaben	33 nm – 5 nm	350 – 650 °C	-5 $\nearrow$	steigt 0,84 eV – 0,95 eV $\nabla$

<sup>a</sup>Die Leitfähigkeit wurde aus den Arrhenius-Diagrammen auf eine Temperatur von 560 °C extrapoliert.

<sup>b</sup><sup>18</sup>O Tracer Diffusions-Messungen. Es wurde nicht temperaturabhängig gemessen.



sung sehr hoher Widerstände bis in den  $G\Omega$ -Bereich stellt hohe Anforderungen an die Messtechnik und die verwendeten Materialien um parasitäre Kriechströme und äußere Einflüsse zu vermeiden [43].

Die Änderung der Leitfähigkeit  $2\delta_{s\sigma}$  in Multischichten aus zwei Ionenleitern liegt im zweisteligen Bereich. Die stärkste Zunahme wird für das System  $Al_2O_3/(6GSZ/CGO)_n$  beschrieben [31–33]. Hier wurden jedoch Fehlpassungsversetzungen im Abstand von circa 7 nm in den Grenzflächen zwischen den Schichten gefunden. Die beiden anderen Studien berichten entweder von kohärenten Grenzflächen [35] oder machen keine Angaben zur Grenzflächenstruktur [34]. Es bietet sich kein einheitliches Bild, mit dem die Leitfähigkeitssteigerung erklärt werden könnte. In zwei Studien wird ein Ansteigen der Aktivierungsenergie beobachtet, in einer nimmt die Aktivierungsenergie ab. Die Abnahme könnte auf die Versetzungsstellen zurückgeführt werden, allerdings ändert sich in den beiden anderen Studien die Leitfähigkeitssteigerung unterschiedlich mit der Temperatur. In einem Fall nimmt sie mit der Temperatur zu, im anderen Fall ab. Die einzige Gemeinsamkeit in den drei Studien ist eine Zunahme des präexponentiellen Faktors  $\ln\sigma_0$  mit abnehmender Schichtdicke. Innerhalb der Studien an Multischichten und Isolatoren fällt eine auf, bei der die Leitfähigkeitsänderung größer ist als bei den anderen. Es könnte sich hierbei um Effekte durch eine offene Porenstruktur innerhalb der Schichten handeln [16]. Da es sich um polykristalline Schichten handelt, ist es schwierig Aussagen über die Grenzflächenstruktur zu treffen.

Die verbleibenden Studien berichten von Änderungen im einstelligen Bereich. Über den Einfluss der Grenzfläche in polykristallinen Proben kann keine Aussage getroffen werden, da die Grenzflächenstruktur nicht bekannt ist [36]. Die YSZ/ $Y_2O_3$ -Multischichten sind kohärent. Das YSZ besitzt die kleinere Gitterkonstante, weshalb es in der Grenzfläche in einem biaxialen dilativen Dehnungszustand vorliegt. In YSZ/ $Sc_2O_3$ -,  $Er_2O_3/CGO$ - und Yttriumdotierten Ceroxid (YDC)/Zirkoniumdotierten-Ceroxid (CZO)-Multischichten unterliegt der Ionenleiter einer biaxialen kompressiven Dehnung. Für eine positive Dehnung wird ein Absinken der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors berichtet. Für eine negative Dehnung wird meist das umgekehrte Verhalten berichtet. Für das YSZ/ $Y_2O_3$ - und das YSZ/ $Sc_2O_3$ -System wurden zusätzlich  $^{18}O$ -Tracerdiffusionsmessungen durchgeführt [37, 39]. Diese Messungen lieferten analoge Ergebnisse bezüglich der Leitfähigkeitsänderung, allerdings waren die absoluten Änderungen in beide Richtungen größer als in den Leitfähigkeitsuntersuchungen.

## 2.2 Fazit

Mögliche Ursachen für die Leitfähigkeitsänderung sind Raumladungszonen, ausgedehnte Versetzungsnetzwerke als schnelle Leitungspfade, eine erhöhte Leitfähigkeit entlang von Oberflächen und eine Störung des Kristallgitters aufgrund von Grenzflächenspannungen. Raumladungszonen sollten wegen der hohen Dotierung der betrachteten Ionenleiter keine Rolle spielen. Die Debye Länge in solchen Systemen beträgt etwa 1 Å und ist damit vernachlässigbar [17]. Eine erhöhte Leitfähigkeit entlang von ausgedehnten Versetzungsnetzwerken ist in der Literatur für Metalle

schon länger bekannt und auch für ionische Materialien wurden entsprechende Studien schon veröffentlicht [44–46]. Die abgeschätzte Steigerung der Leitfähigkeit in Versetzungen liegt zwischen 3 und 4 Größenordnungen [47]. Eine erhöhte Leitfähigkeit entlang von Oberflächen ist für Metalle bekannt. Für ionische Materialien existieren diesbezüglich weit weniger Studien. Häufig wird die Oberflächenleitung mit der Ausbildung einer Raumladungszone und einer veränderten Defektkonzentration verknüpft [48]. Eine Abschätzung reiner Spannungseinflüsse liefert Leitfähigkeitsänderungen um maximal ein oder zwei Größenordnungen. Durch die Dehnung verändert sich der Druck innerhalb Systeme. Nimmt man ein thermisch aktiviertes Hopping Modell für die Leitfähigkeit an, so sind die Leitfähigkeit und der Druck über das Aktivierungsvolumen für den Sauerstofftransport verknüpft. Das Aktivierungsvolumen liegt für die meisten Materialien in einem Bereich zwischen 1 und 10 cm<sup>3</sup>/mol [49–53]. Bei maximal möglichen Dehnungen von etwa 5 % und einem E-Modul von etwa 200 GPa in keramischen Materialien ergeben sich keine höheren Änderungen der Leitfähigkeit.

Vergleicht man die bisher abgeschätzten Leitfähigkeitsänderungen mit den Ergebnissen der Literaturstudie, kann man davon ausgehen, dass die hohen Leitfähigkeitssteigerungen von YSZ-Einzelschichten auf MgO-Substraten ( $2\delta s_\sigma = 10^2 - 10^3$ ) den eingebauten Versetzungsnetzwerken in der Grenzfläche zwischen Film und Substrat zugeordnet werden können. Die weiterhin berichteten Änderungen der Leitfähigkeit von Einzelschichten im Bereich von  $2\delta s_\sigma = 10^1 - 10^2$  könnten auf einen Übergangsbereich zwischen Spannungseffekten in der Grenzfläche zusammen mit Oberflächeneffekten zurückzuführen sein. Unklar sind in diesem Zusammenhang jedoch die berichteten Zu- beziehungsweise Abnahmen der Leitfähigkeit für identische beziehungsweise ähnliche Systeme.

Die Änderung der Leitfähigkeit in Multischichten aus einem Ionenleiter und einem Isolator sind am geringsten und liegen zwischen  $2\delta s_\sigma = 10^0 - 10^1$ . Dieser Bereich lässt sich sehr gut durch reine Spannungs- und Dehnungseffekte erklären. Auch die gemessenen Zu- und Abnahmen für eine positive beziehungsweise negative Grenzflächendehnung passen mit dem einfachen Modell zusammen.

Welche zusätzlichen Effekte in Multischichten aus zwei Ionenleitern für die höhere Leitfähigkeitssteigerung verantwortlich sind, verbleibt unklar. Es liegen hier sowohl positive wie auch negative Spannungen in den Ionenleitern vor, so dass man meinen könnte, beide Effekte würden sich kompensieren. Dieser Fall wurde ebenfalls schon berichtet [42]. Auch mögliche Oberflächeneffekte scheinen unwahrscheinlich, da die Gesamtschichtdicke konstant ist und daher die Oberfläche keinen zunehmenden Einfluss bei abnehmender Schichtdicke der Einzelschichten haben sollte.

Innerhalb der Literaturstudie konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie, dem präexponentiellen Faktor, der Schichtdicke und der Leitfähigkeitsänderung gefunden werden. Der Einfluss der Schichtdicke und der Grenzfläche auf die beiden Parameter aus der Arrhenius-Gleichung verbleibt unklar.

### 2.3 Motivation der vorliegenden Arbeit

Um in der zukünftigen Materialentwicklung tatsächlich gezielt Grenzflächeneffekte auszunutzen ist ein tieferes Verständnis der Materie, als es bisher vorliegt, notwendig. Die Analyse der Literatur hat gezeigt, dass trotz der vielen Studien die gemessenen Effekte noch unzureichend verstanden sind. Es existiert nicht nur der eine Grenzflächeneffekt, sondern eine Vielzahl, wie etwa Versetzungen, Spannungen und Dehnungen, darüber hinaus auch Raumladungszonen und zusätzliche Struktureffekte, die sich alle gegenseitig beeinflussen. Es fehlen vergleichbare Modellsysteme um gezielt nur einen Parameter zu variieren und zu studieren. Ein erster Schritt in diese Richtung scheint mit den Messungen von Ionenleiter/Isolator-Multischichten zur Bestimmung von fehlpassungsinduzierten Spannungseinflüssen getätigt worden zu sein. Die gemessene Größenordnung liegt im Bereich der abgeschätzten Leitfähigkeitsänderung durch reine Spannungseinflüsse. Daneben ist die Richtung der Leitfähigkeitsänderung bezüglich positiver und negativer Grenzflächenspannungen in sich konsistent.

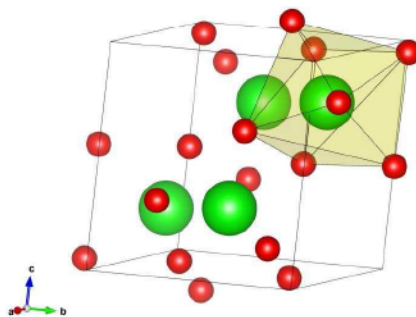
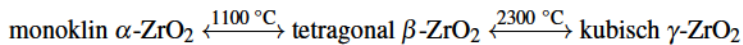
Bisher existierten nur qualitative Überlegungen zur Änderung der Leitfähigkeit aufgrund von fehlpassungsinduzierten elastischen Spannungen in der Grenzfläche. Erste Ansätze für ein quantitatives Modell verknüpften die Leitfähigkeitsänderung mit einer Änderung der freien Aktivierungsenthalpie [17]. Die freie Aktivierungsenthalpie wird über das Aktivierungsvolumen aus dem Sprungmodell für Sauerstoffleerstellen mit den Grenzflächendehnungen verknüpft. Es fehlt jedoch noch ein Modell zur Beschreibung der Grenzflächenspannung und deren lokalen Relaxation in dünnen Filmen. Des Weiteren existiert noch kein Modell, welches die Leitfähigkeit quantitativ mit den Spannungsfeldern in der Grenzfläche verknüpft. An dieser Stelle möchte die vorliegende Arbeit anknüpfen. Es wird ein Modell vorgestellt, welches den Spannungsabbau in der Grenzfläche beschreibt und mit dem ionischen Transport verknüpft. Das Modell wird durch eigene Struktur- und Leitfähigkeitsuntersuchungen und Daten aus vorangegangenen Studien überprüft.

# 3 Theoretische Überlegungen

## 3.1 Ionentransport in Festkörpern - Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid

### 3.1.1 Eigenschaften von Zirkoniumdioxid $ZrO_2$

Zirkoniumdioxid  $ZrO_2$  kommt in der Natur als Baddeleyit beziehungsweise Zirkonerde vor.  $ZrO_2$  ist ein polymorphes Oxid. Unter Normalbedingungen kristallisiert es in der monoklinen Baddeleyit-Struktur ( $\alpha$ - $ZrO_2$ ). Hierbei handelt es sich um eine stark verzerrte  $CaF_2$ -Struktur, bei der jedes  $Zr^{4+}$ -Ion von sieben  $O^{2-}$ -Ionen koordiniert ist (vergleiche Abbildung 3.1). Ab einer Temperatur von  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  wandelt sich das monokline  $\alpha$ - $ZrO_2$  in die tetragonale  $\beta$ - $ZrO_2$ -Struktur um. Ab circa  $2300\text{ }^\circ\text{C}$  wird das kubische  $\gamma$ - $ZrO_2$  stabil, welches in einer  $CaF_2$ -Struktur kristallisiert [54, S. 1538 f.].



**Abbildung 3.1:** Die monokline Baddeleyit-Struktur. Jedes  $Zr^{4+}$ -Ion ist von sieben  $O^{2-}$ -Ionen koordiniert.

Zirkoniumdioxid wird als Weißpigment hauptsächlich für Porzellan eingesetzt. Aufgrund seiner guten thermischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit wird es aber vornehmlich als Kera-

### 3. Theoretische Überlegungen

mik im Ofenbau zur Herstellung von Schmelztiegeln oder Auskleidungen verwendet. Es wird jedoch nicht mit monoklinem  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> gearbeitet. Dieses würde sich bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C unter Volumenkontraktion in die tetragonale Phase umwandeln und so das keramische Gefüge zerstören. In diesen Fällen wird mit stabilisiertem kubischen  $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub> gearbeitet. Die Stabilisierung der kubischen Phase für Temperaturen unter 2300 °C erfolgt durch Dotierung mit CaO, MgO oder Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tabelle 3.1 fasst die strukturellen Daten für die drei Phasen des ZrO<sub>2</sub> zusammen.

**Tabelle 3.1:** Strukturdaten von Zirkoniumdioxid

Phase		Temperaturbereich	Gitterparameter	
monoklin	$\alpha$ -ZrO <sub>2</sub> [55]	< 1100 °C	a = 5.1450 Å b = 5.2075 Å c = 5.3107 Å	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99.23^\circ$
tetragonal	$\beta$ -ZrO <sub>2</sub> [56]	1100 - 2300 °C	a = b = 3.5960 Å c = 5.1841 Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kubisch	$\gamma$ -ZrO <sub>2</sub> [57]	> 2300 °C	a = b = c = 5.0900 Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

#### 3.1.2 Eigenschaften von Yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid YSZ

Eine Möglichkeit die kubische Struktur des ZrO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zu stabilisieren ist die Dotierung mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eine Mischung aus Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von Walther Nernst für die Nernstlampe verwendet [54, S. 1539 f.]. Diese Lampe gibt bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C ein blendend weißes Licht ab. Im Gegensatz zu den damals gebräuchlichen Kohlenfadenlampen hatte die Nernst-Lampe den Vorteil, dass sie ohne Vakuum oder eine Schutzgasatmosphäre auskam. Sie musste sogar an Luft beziehungsweise einer Sauerstoffatmosphäre betrieben werden.

Die elektrische Leitfähigkeit dieser "Nernst-Masse" wurde schon damals einer Beweglichkeit von Sauerstoffionen im Kristallgitter zugeschrieben. Durch den Einbau von niedervalenten Y<sup>3+</sup> auf Gitterplätze des Zr<sup>4+</sup> werden Anionendefekte im Kristallgitter erzeugt, um die elektrische Neutralität des Kristalls zu gewähren. Das Defektgleichgewicht wird folgendermaßen in Kröger-Vink-Notation beschrieben:



Durch den Einbau von Sauerstoffleerstellen werden Punktdefekte im Gitter erzeugt. Die Sauerstoffleerstellen können sich thermisch aktiviert durch das Gitter bewegen und so elektrische Ladung transportieren. Die elektrische Leitfähigkeit von YSZ ist jedoch abhängig vom Dotierungsgrad und der sich dadurch einstellenden kristallinen Phase. Ein geringer Einbau von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt zunächst zu einer Stabilisierung der tetragonalen Phase. Ab circa 8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spricht man von voll

stabilisiertem YSZ, welches eine stabile kubische Phase ausbildet. Abbildung 3.2 stellt den Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante des YSZ und dem Dotierungsgrad dar. Mit steigendem  $Y_2O_3$ -Gehalt steigt die Gitterkonstante der a- und b-Achse, wobei gleichzeitig die Gitterkonstante der c-Achse kleiner wird. Ab circa 8 %  $Y_2O_3$  ist die kubische Phase stabilisiert. Mit einer weiteren Zunahme von  $Y_2O_3$  steigt die Gitterkonstante weiter an, da das  $Y^{3+}$  einen größeren Ionenradius besitzt als das  $Zr^{4+}$ -Ion.

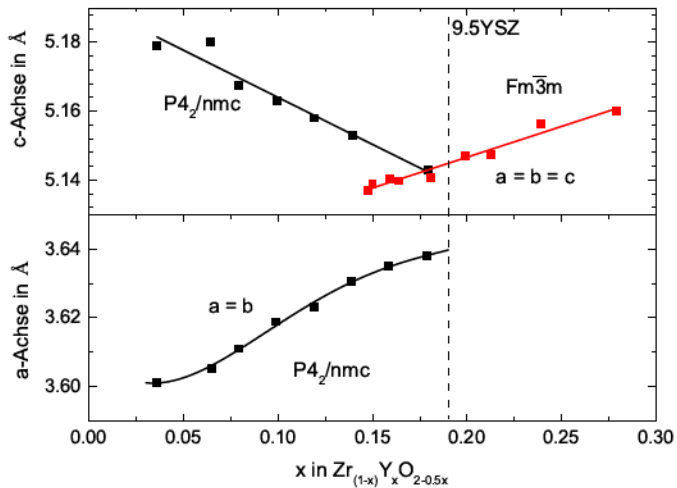


Abbildung 3.2: Gitterkonstante von YSZ in Abhängigkeit des Y-Dotierungsgrades [58, S. 90].

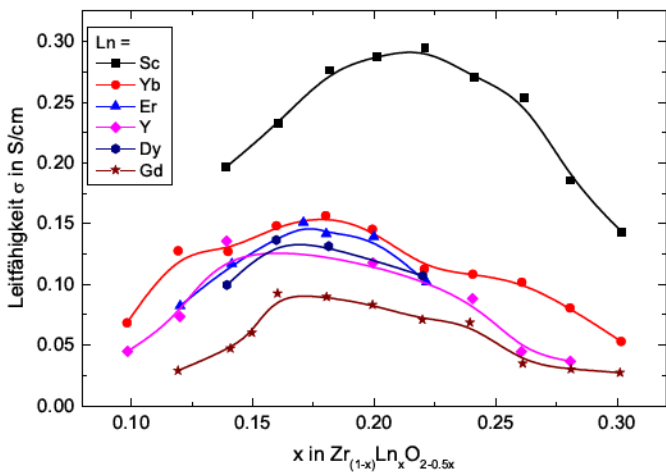


Abbildung 3.3: Die Leitfähigkeit von stabilisiertem Zirkoniumdioxid in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Leitfähigkeitsdaten für 1000 °C [59].

### 3. Theoretische Überlegungen

---

Durch den Einbau von  $Y_2O_3$  wird nicht nur die kubische Phase stabilisiert, sondern auch die Anzahl von Defekten erhöht. Dies führt, wie in Abbildung 3.3 gezeigt, zu einem Anstieg der Leitfähigkeit. Ab einem Dotierungsgrad von circa 8 - 10 %  $Y_2O_3$  nimmt die Leitfähigkeit jedoch nicht weiter zu, wie es der weitere Einbau von Defekten vermuten ließe, sondern erreicht ein Maximum und nimmt schließlich wieder ab [59].

Durch den Einbau von  $Y_2O_3$  in das  $ZrO_2$ -Gitter werden Sauerstoffleerstellen  $V_O^{\ddot{}}$  erzeugt. Da der Kristall elektrisch neutral sein muss, sind die Konzentrationen von  $V_O^{\ddot{}}$  und  $Y'_{Zr}$  direkt miteinander verknüpft.

$$[Y'_{Zr}] = 2 \cdot [V_O^{\ddot{}}] \quad (3.2)$$

Die Konzentration der freien Ladungsträger und die Leitfähigkeit nehmen jedoch nicht einfach linear zu, wie aus Abbildung 3.3 ersichtlich ist. Neben der Bildung von Sauerstoffleerstellen spielt noch ein weiteres Gleichgewicht eine entscheidende Rolle. Zwischen den beiden Defekten  $V_O^{\ddot{}}$  und  $Y'_{Zr}$  herrscht aufgrund ihrer formalen Ladung im Kristallgitter eine coulombsche Anziehung, was zu einer Assoziatbildung führt. Hierdurch werden Sauerstoffleerstellen gebunden und die Konzentration der freien Ladungsträger nimmt ab [60–66].

$$Y'_{Zr} + V_O^{\ddot{}} \rightleftharpoons (Y'_{Zr}V_O^{\ddot{}}) \quad (3.3)$$

#### 3.1.3 Ionische Transportprozesse: Leitfähigkeit und Diffusion

Der perfekte Kristall ist "ein toter Kristall" [67, S. 8]. Häufig ermöglichen Defekte im Kristallgitter erst bestimmte physikalische Eigenschaften. Die einfachsten Defekte sind Punktdefekte, die durch Frenkel oder Schottky Fehlordnung im Kristall entstehen. Getrieben durch die Entropy  $S$  werden Zwischengitterplätze oder Fehlstellen im Kristall durch Erhöhung der Temperatur erzeugt (vergleiche Abbildung 3.4).

Diese Fehlstellen ermöglichen eine Bewegung von Atomen oder Ionen durch das Kristallgitter. Im einfachsten Falle geht man von einem sogenannten "Hopping-Mechanismus" aus. Hierbei springt ein Atom oder Ion auf eine benachbarte Leerstelle beziehungsweise auf einen Gitterplatz (vergleiche Abbildung 3.5). Die ionische Leitfähigkeit  $\sigma$  (Ionen transport angeregt durch ein äußeres elektrisches Feld) ist analog zur elektrischen Leitfähigkeit definiert:

$$\sigma = z_i F c_i u_i \quad (3.4)$$

Hier beschreibt  $z_i$  die Ladung,  $c_i$  die Konzentration,  $F$  die Faraday-Konstante und  $u_i$  die elektrische Mobilität des Ladungsträgers  $i$ . Die Leitfähigkeit eines Materials ist damit hauptsächlich durch die

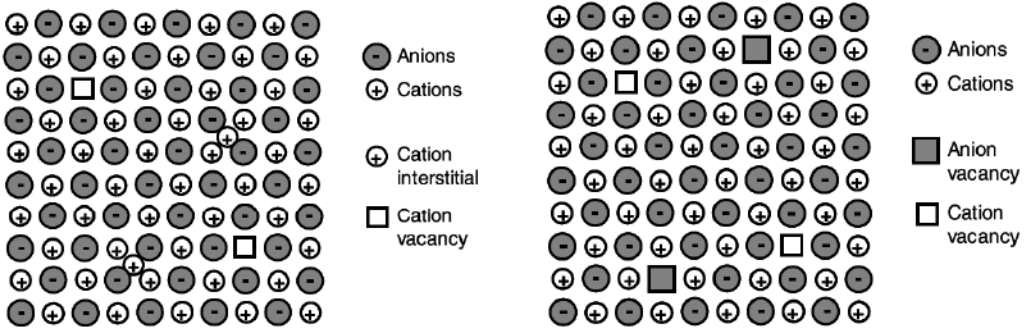


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung von Frenkel- und Schottky-Defekten [67].

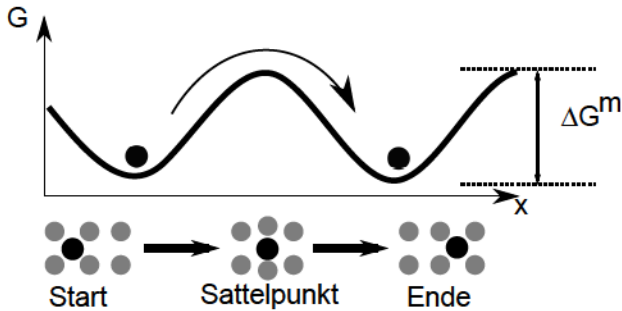


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des thermisch aktivierten Sprungprozesses: das schwarze Atom bewegt sich aus seiner Ausgangsposition (links) in seine Endposition (rechts), wobei es sich durch die "Sattelpunkt"-Konfiguration (Mitte) bewegen muss.

Anzahl der freien Ladungsträger, sowie deren Mobilität im Kristallgitter bestimmt.

Die Mobilität ist wiederum direkt abhängig von der Sprungfrequenz  $\omega_i$ , welche angibt, wie häufig ein Atom oder Ion auf einen freien, benachbarten Platz springt. Nach der Theorie des aktivierten Komplexes erhält man einen exponentiellen Ausdruck für die Sprungfrequenz eines Punktdefektes:

$$\omega_i = \omega_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \omega_i^0 \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.5)$$

wobei  $\Delta G^\ddagger$  den Unterschied in der freien Enthalpie zwischen dem Grundzustand und dem Sattelpunkt angibt.  $\Delta S^\ddagger$  ist die Migrationsentropie und  $\Delta H^\ddagger$  ist die Migrationsenthalpie des Sprungprozesses.  $\omega_i^0$  ist die Versuchsfrequenz und gibt die Zahl der Sprungversuche pro Sekunde an und liegt im Bereich der Frequenz der Gitterschwingungen (Debye-Frequenz:  $10^{12} - 10^{13}$  Hz).  $R$  und  $T$  sind die ideale Gaskonstante und die Temperatur.

Die Bewegung von Punktdefekten im Kristallgitter ist die Folge mehrerer aufeinanderfolgender Sprünge auf nächste Gitterplätze und folgt ohne Anliegen eines äußeren elektrischen Feldes oder



eines Konzentrationsgradienten einem Random-Walk.

Führt man die Gleichungen 3.4 und 3.5 zusammen so kommt man zum Arrheniusgesetz für die Leitfähigkeit.

$$\sigma = \frac{(z_i F)^2}{RT} \beta_i \ell_i^2 \omega_i^0 c_i \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Der sogenannte präexponentielle oder Frequenzfaktor  $\sigma_0$  enthält alle Informationen über die Zahl der Ladungsträger, die Sprungfrequenz und die Sprungweite  $\ell_i$ . Darüber hinaus beinhaltet er einen Geometriefaktor  $\beta_i$  und einen Ausdruck für die Entropie. In Festkörpern kann man annehmen, dass Volumenänderungen über weite Temperaturbereiche sehr klein sind. Dadurch kann die bisher verwendete Enthalpie ( $H = E + pV$ ) annähernd mit der Aktivierungsenergie  $E_a$  gleichgesetzt werden.

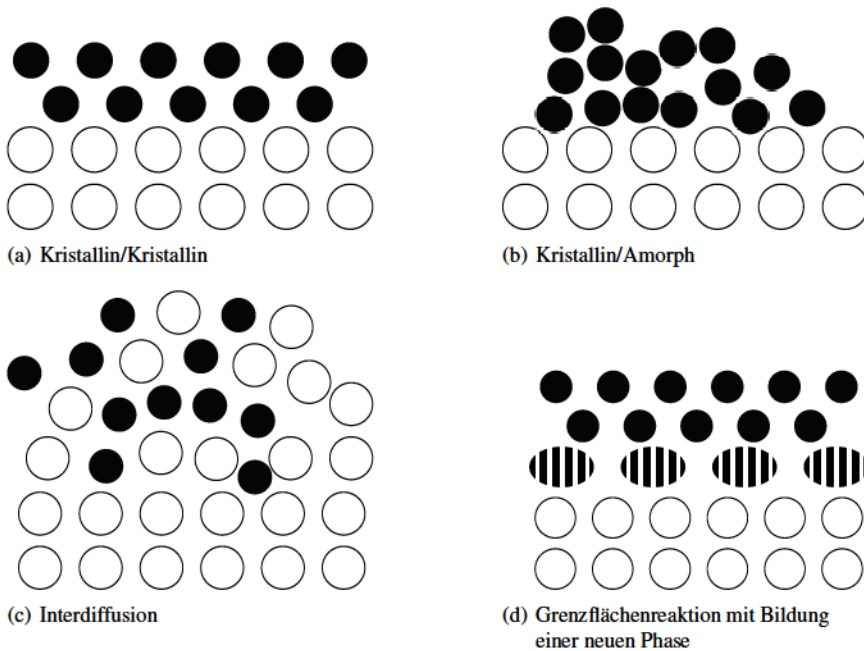
## 3.2 Beschreibung von Grenzflächen zwischen Festkörpern

Die Beschreibung von fest-fest-Grenzflächen fängt bei der Beschreibung der atomaren Struktur der Grenzfläche an [68, S. 83 ff]. Es kann sich entweder um eine Grenzfläche zwischen zwei kristallinen Phasen handeln oder um eine amorphe Phase auf einer kristallinen. Es werden weiterhin Grenzflächen unterschieden, bei denen der atomare Übergang abrupt verläuft, beziehungsweise solche, bei denen es eventuell zu Interdiffusion zwischen den beiden angrenzenden Phasen oder gar zu einer Reaktion an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen gibt. Abbildung 3.6 stellt diese vier Fälle schematisch dar. Im folgenden werden nur Grenzflächen zwischen kristallinen Phasen mit abrupten Übergängen betrachtet.

Ein weiterer Aspekt, der berücksichtigt werden muss, ist die Frage, ob es sich um eine Homophasengrenze (Phasengrenze zwischen zwei identischen kristallinen Phasen mit unterschiedlicher Orientierung, z.B. Korngrenzen) oder um eine Heterophasengrenze (Phasengrenze zwischen zwei unterschiedlichen kristallinen Phasen) handelt.

### 3.2.1 Beschreibung von Korngrenzen

Zunächst wird der Fall einer Homophasengrenze beziehungsweise einer Korngrenze betrachtet. Frühe Modelle Anfang des 20. Jahrhunderts betrachteten Korngrenzen als einen glasartigen Übergang zwischen identischen kristallinen Phasen mit unterschiedlichen Orientierungen. Dieses Modell konnte jedoch schnell wieder verworfen werden, da man feststellte, dass sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Korngrenzen, je nach Orientierung der beiden Phasen zueinander, stark unterscheiden. Dies führte zu dem Schluss, dass auch in Korngrenzen ein gewisser Ordnungszustand vorliegt, der die Eigenschaften bestimmt [69, S. 397 ff].

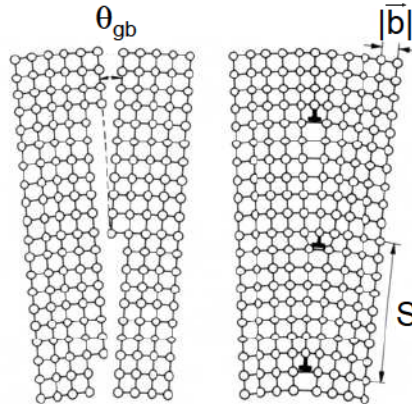


**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Fest-Fest-Grenzflächen auf Substraten. Substrat-Atome sind als offene Kreise dargestellt, Film-Atome schwarz. (a) + (b) stellen Grenzflächen mit abruptem Übergang dar. Reaktionsprodukte (d) sind gestreift gezeichnet.

Die Energie einer Korngrenze ist immer eine Funktion der Orientierung der beiden Körner zueinander (drei Freiheitsgrade) und der Orientierung der Grenzfläche zwischen den Körnern zu den Körnern (2 Freiheitsgrade). Liegen nur kleine Orientierungsunterschiede zwischen beiden Körnern vor, kann eine Korngrenze als regelmäßige Anordnung von Versetzungen beschrieben werden. Der einfachste Fall einer Korngrenze ist die symmetrische Kleinwinkelkippkorngrenze, bei der sich die Orientierung beider Phasen um maximal  $10^\circ$  unterscheidet und die nicht gegeneinander rotiert sind. Abbildung 3.7 zeigt schematisch die Erzeugung einer solchen Kleinwinkelkippkorngrenze. Zwei kubische Gitter, die jeweils um  $+\theta_{gb}/2$  und  $-\theta_{gb}/2$  aus der kubischen Ebene verkippt wurden, bilden zusammen eine Reihe von Stufenversetzungen. Der Abstand der Stufenversetzungen  $S$  ist direkt mit dem Burgersvektor  $\vec{b}$  und dem Kippwinkel  $\theta_{gb}$  verknüpft.

$$\frac{1}{S} = \frac{2 \sin \theta_{gb}/2}{|\vec{b}|} \quad (3.7)$$

Die Energie einer solchen Anordnung von Stufenversetzungen  $E_{KG}$  pro Einheitsfläche in einem



**Abbildung 3.7:** Erzeugung einer symmetrischen Kleinwinkelkippkornengrenze in einem einfachen kubischen Gitter. Zwei gegeneinander im Winkel  $\theta_{gb}$  verkippte Kristallite bilden parallel im Abstand  $D$  Stufenversetzungen.

unendlich ausgedehnten, kubischen und isotropen System ist [70]:

$$E_{KG} = E_0 \theta_{gb} (A_0 - \ln \theta_{gb}), \quad \text{mit} \quad E_0 = \frac{G|\vec{b}|}{4\pi(1-\nu)} \quad \text{und} \quad A_0 = 1 + \ln \left( \frac{|\vec{b}|}{2\pi r_0} \right) \quad (3.8)$$

$G$  ist der Schubmodul und  $\nu$  ist das Poissonverhältnis.  $r_0$  ist der Radius des Versetzungskerns und ergibt sich aus der Bestimmung der elastischen Energie einer Versetzung. Die Integration der elastischen Energie einer Versetzung in einem Intervall  $r_0$  bis  $R$  (Länge der Versetzung) gibt die gesamte Energie der Versetzung wieder, auch die Energie, die sich im Inneren der Versetzung (dem "Kern") befindet.  $r_0$  ist somit eine künstlich eingeführte Größe zur Beschreibung von Versetzungen. Ihr Wert liegt im Bereich des Burgers-Vektor  $\vec{b}$  und wird über verschiedene Methoden abgeschätzt [70, 71]. Die Gesamtenergie einer Kornengrenze setzt sich aus den Anteilen für die Energie der Versetzung und der Energie der elastischen Verspannung um die Versetzung zusammen. Mit steigender Verkipfung der Körner steigt auch die Kornengrenzenergie. Genau genommen, kann diese Gleichung nur für kleine Fehlorientierungen angewendet werden, da sich in Großwinkelkornengrenzen das Konzept der geordneten Versetzungen nicht mehr problemlos anwenden lässt. Es lassen sich jedoch auch für größere Fehlorientierungen gewisse Aussagen treffen. Die Energie einer Kornengrenze ist keine gleichmäßige Funktion der Verkipfung. Die Versetzungen müssen im Abstand von Vielfachen der Gitterkonstante angeordnet sein. Daher wird die Kornengrenzenergie eine Kurve mit mehreren Minima und Maxima beschreiben (vergleiche Abbildung 3.8).

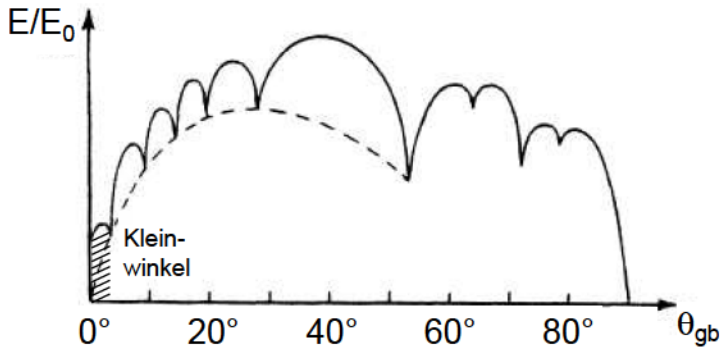


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der Korngrenzenergie zwischen (010)-Ebenen vom Verkipfungswinkel  $\theta_{gb}$ . Das lokale Minimum bei  $53^\circ$  stellt die Energie einer Zwillingskorngrenze dar [70].

### 3.2.2 Beschreibung heteroepitaktischer Grenzflächen

Der zweite angesprochene Fall stammt aus der Heteroepitaxie. Hier bilden zwei definierte kristalline Phasen eine (atomar geordnete) Grenzfläche. In der Regel liegt eine Gitterfehlpassung zwischen beiden Materialien vor. Die Fehlpassung zwischen beiden Materialien bestimmt die Art der Epitaxie. Eine Möglichkeit, die geometrische Beziehung zwischen beiden Materialien zu beschreiben, ist die Kommensurabilität. Zwischen bestimmten Gitterebenen beider Materialien kann es zur Deckungsgleichheit kommen, wenn die Netzebenenabstände Vielfache voneinander sind beziehungsweise durch Multiplikation kleiner ganzer Zahlen zur Deckung gebracht werden können. In der Regel kommt es jedoch nicht vor, dass es zu einer perfekten Deckung zwischen den beiden Phasen kommt. In solchen Fällen werden Spannungsfelder beziehungsweise Versetzungen in der Grenzfläche erzeugt. Eine Kommensurabilitätsbeziehung zwischen beiden Materialien ist jedoch Voraussetzung für ein epitaktisches Filmwachstum.

Die Fehlpassung  $f_{12}$  der Netzebenenabstände  $d_{hkl,i}$  zwischen zwei Materialien 1 und 2 zusammen mit den elastischen Eigenschaften und geometrischen Faktoren beider kristalliner Phasen bestimmt die Struktur der Grenzfläche. Für eine 1:1 Kommensurabilität gilt:

$$f_{12} = \frac{d_{hkl,2} - d_{hkl,1}}{d_{hkl,1}} \quad (3.9)$$

Man unterscheidet je nach Anzahl von Versetzungen und Ordnungszustand der Grenzfläche kohärente, semi-kohärente und inkohärente Grenzflächen (vergleiche Abbildung 3.9). Man spricht von kohärenten Grenzflächen, wenn alle Netzebenen ungestört durch die Grenzfläche verlaufen. Entsteht an der Grenzfläche ein regelmäßiges Netzwerk von Versetzungen, spricht man von einer semikohärenten Grenzfläche. Das Fehlen von Versetzungen und ein ungeordneter Übergang zwischen den Phasen charakterisiert eine inkohärente Grenzfläche (vergleiche Abbildung 3.9).

Die Entstehung von Versetzungsnetzwerken ist direkt mit der Spannung und Dehnung des Kristallgitters in der Grenzfläche verknüpft. Beschrieben wird der Zusammenhang im einfachsten Fall

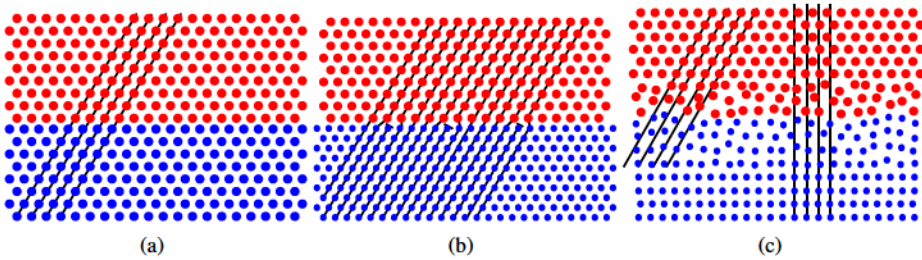


Abbildung 3.9: Das Konzept der Kohärenz für Grenzflächen

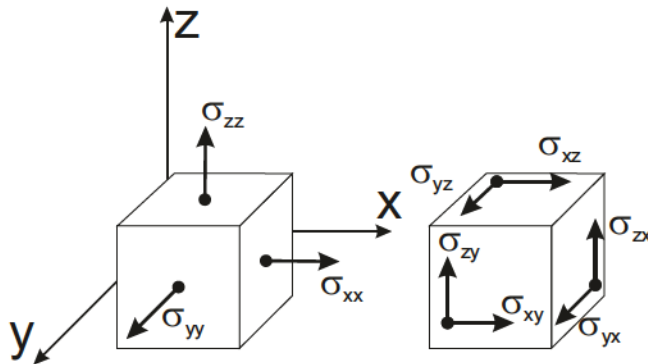


Abbildung 3.10: Normal- und Scherspannungskomponenten in einem Volumenelement

über die lineare Elastizitätstheorie. Die auf ein Volumenelement wirkenden Spannungskomponenten werden mit  $\sigma_{ij}$  bezeichnet. Wenn kein Drehmoment vorliegt, gilt aufgrund der Rotationssymmetrie:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad i, j = x, y, z \quad (3.10)$$

Die Spannungen  $\sigma_{ij}$  werden so bezeichnet, dass der Index  $i$  die Kraft pro Einheitsfläche in Richtung  $i$  auf eine Fläche, deren Normale in  $j$ -Richtung zeigt, angibt (siehe Abbildung 3.10). Für den Fall  $i = j$  spricht man von Normalspannung und für  $i \neq j$  spricht man von der Scherspannung. Ein Körper reagiert auf die Spannung, indem er sich verformt. Die Verschiebung eines Punktes wird durch den Deformationsvektor  $\vec{u} = (u_x + u_y + u_z)$  beschrieben. Die Dehnung  $\epsilon_{ij}$  ist die erste Ableitung der Verschiebung:

$$\epsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad \epsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y}, \quad \epsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (3.11)$$

Für die Scherdehnung wird die halbe Dehnung  $\gamma$  aus den Ingenieurwissenschaften definiert:

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad (3.12)$$

$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) \quad (3.14)$$

Die Dehnung des Körpers hat eine Änderung des Volumens von  $V$  auf  $V + \Delta V$  zur Folge:

$$\frac{\Delta V}{V} = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (3.15)$$

Betrachtet man nur kleine Dehnungen  $\varepsilon_{ij}$ , so sind diese linear mit der Spannung  $\sigma_{ij}$  verknüpft. Der Zusammenhang wird durch das Hooke'sche Gesetz beschrieben. Für isotrope, kubische Materialien kann der Zusammenhang über zwei Elastizitätskonstanten beschrieben werden:

$$\sigma_{xx} = 2G\varepsilon_{xx} + \lambda_L (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (3.16)$$

$$\sigma_{yy} = 2G\varepsilon_{yy} + \lambda_L (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (3.17)$$

$$\sigma_{zz} = 2G\varepsilon_{zz} + \lambda_L (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (3.18)$$

$$\sigma_{xy} = 2G\varepsilon_{xy} \quad (3.19)$$

$$\sigma_{xz} = 2G\varepsilon_{xz} \quad (3.20)$$

$$\sigma_{yz} = 2G\varepsilon_{yz} \quad (3.21)$$

$$(3.22)$$

$\lambda_L$  ist die Lamé-Konstante und  $G$  der Schubmodul. Anstelle dieser beiden Konstanten werden auch häufig der Elastizitäts-Modul  $E$  und das Poissonverhältnis  $\nu$  verwendet:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = 2G(1 + \nu) \quad \nu = \frac{\lambda_L}{2(G + \lambda_L)} \quad (3.23)$$

Durch die Dehnung ändert sich die Energie des Systems. Diese ist definiert als das Integral der verrichteten Arbeit über das Volumen. Unter der Annahme einer isothermen, reversiblen Dehnung ohne zusätzliche Effekte wie z.B. durch elektrische Polarisierung oder Piezoelektrizität, ist die elastische Energie  $E_{elast}$

$$E_{elast} = \frac{1}{2} \int \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV \quad (3.24)$$

#### Bestimmung der kritischen Schichtdicke durch Bildung von Fehlpassungsversetzungen

Wie in der vorangegangenen Betrachtung gezeigt, steigt die Energie eines Systems durch elastische Spannungen an. Die Energie ist darüber hinaus abhängig vom Volumen des verspannten Bereichs. Beim epitaktischen Wachstum ist ab einer gewissen Schichtdicke der Punkt erreicht, ab dem die elastische Energie größer als die Energie einer Versetzung ist. Da das kristalline System bestrebt ist seine Energie zu minimieren, werden in diesem Fall Versetzungen in das Kristallgitter eingebaut, anstatt die Fehlpassung weiter durch eine elastische Dehnung zu kompensieren.

Betrachtet wird hier ein isotroper, kubischer Film  $F$  auf einem Substrat  $S$ . Zwischen beiden Materialien liegt eine Gitterfehlpassung  $f_{F,S}$  vor, die gleich der Verspannung durch die Fehlpassung  $\varepsilon_m$  ist [72–74]:

$$f_{F,S} = \frac{d_{hkl,S} - d_{hkl,F}}{d_{hkl,F}} = \varepsilon_m \quad (3.25)$$

Des Weiteren wird von einer homogenen biaxialen Verspannung in der Grenzfläche ausgegangen. Daraus folgt dann:

$$\varepsilon_F - \varepsilon_S = \varepsilon_m \quad (3.26)$$

Wenn keine weitere äußere Kraft auf die Ebenen senkrecht zur Grenzfläche vorliegt, muss im Gleichgewicht gelten:

$$\sigma_F d_F + \sigma_S d_S = 0 \quad (3.27)$$

wobei  $d_i$  die Dicke des Films beziehungsweise des Substrats ist. Hieraus kann mit den biaxialen Spannungen

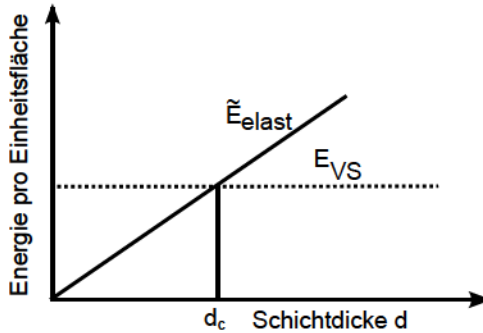
$$\sigma_{xx,i} = \sigma_{yy,i} = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon_i = M_i \varepsilon_i \quad (3.28)$$

die Verspannung in beiden Phasen berechnet werden.  $M_i$  wird auch biaxiales Modul genannt.

$$\varepsilon_F = \frac{\varepsilon_m}{1 + \frac{M_F d_F}{M_S d_S}} \quad (3.29)$$

$$\varepsilon_S = -\frac{\varepsilon_m \frac{M_F d_F}{M_S d_S}}{1 + \frac{M_F d_F}{M_S d_S}} \quad (3.30)$$

Die Energie, welche in dem kohärent verspannten Filmen gespeichert ist, kann nach Gleichung



**Abbildung 3.11:** Schematische Darstellung der elastischen Energie als Funktion der Schichtdicke in dünnen Filmen. Ab einer Schichtdicke  $d_c$  wird es energetisch günstiger, Versetzungsstellen einzubauen [68, S.87].

3.24 zusammen mit Gleichung 3.28 berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 E_{elast} &= \frac{1}{2} \sum_i (\sigma_{xx,i} \epsilon_{xx,i} + \sigma_{yy,i} \epsilon_{yy,i}) A d_i \\
 &= \frac{M_F \epsilon_m^2 d_F}{1 + \frac{M_F d_F}{M_S d_S}} A
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Die Energie in dem verspannten System ist also direkt linear abhängig von der Schichtdicke des Films und der Grenzfläche zwischen dem Film und dem Substrat. Für den Grenzfall eines sehr viel dickeren Substrats im Vergleich zum Film ( $d_s \rightarrow \infty$ ) vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\tilde{E}_{elast,FP} = \frac{E_{elast}}{A} = M_F \epsilon_m^2 d_F \tag{3.32}$$

Die Gesamtenergie des Systems wird durch Lokalisierung der elastischen Energie in Versetzungslinien minimiert. Zusätzlich überlagern sich die elastischen Felder zwischen mehreren Versetzungen und heben sich gegenseitig auf, wodurch die Energie weiter minimiert wird. Abbildung 3.11 skizziert den Verlauf der elastischen Energie des System. Ab einer bestimmten Schichtdicke wird der Einbau von Versetzungslinien energetisch günstiger.

Für das Aufwachsen einer halb-unendlichen Schicht auf einer einfachen kubischen Struktur wie z.B. einer (100) Diamant-Oberfläche ist die Energie einer Versetzung gleich [75, 76]:

$$E_{elast,VS} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left( 1 + \frac{R_{VS}}{r_0} \right) \tag{3.33}$$

$R_{VS}$  ist die Länge einer Versetzungslinie.



Für die Bestimmung der kritischen Schichtdicke  $d_c$  gibt es mehrere Ansätze. Zu den bekanntesten gehören die von Van-der-Merwe [77–79] und Matthew und Blakeslee [80–83].

Van-der-Merwe betrachtete die totale Energie in der Grenzfläche, welche sich als Summe aus der elastischen Energie durch die Fehlpassung und der elastischen Energie der Versetzungen additiv zusammensetzt und minimierte diese. Der Wert für die kritische Schichtdicke lässt sich dann für eine kubische Oberfläche berechnen:

$$d_c = \frac{b}{8\pi(1+\nu)f_{FS}} \left[ 1 + \ln \left( \frac{2d_c}{r_0} \right) \right] \quad (3.34)$$

Matthew und Blakeslee wählten als Ansatz zur Beschreibung der kritischen Schichtdicke ein mechanisches Gleichgewicht, in dem alle wirkenden Kräfte ausgeglichen sind. Sie betrachten die Kraft, die man benötigt, um eine Fehlpassungsversetzung in der Grenzfläche zu erzeugen. Für die kritische Schichtdicke ergibt sich dann [76]:

$$d_c = \frac{1 - \nu \cos^2 \beta}{4\pi(1+\nu)} \frac{b}{f_{FS}} \ln \left( \frac{4d_c}{b} \right) \quad (3.35)$$

$\beta$  ist der Winkel zwischen der Versetzungslinie und dem Burgersvektor  $\vec{b}$ .

Beide Theorien unterschätzen die tatsächliche, experimentelle kritische Schichtdicke. Dies liegt vor allem daran, dass beide Theorien von Gleichgewichtszuständen ausgehen und die Kinetik der Bildung einer Fehlpassungsversetzung vernachlässigen.

## 3.3 Modelle zur Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit und Diffusion in Grenzflächen

Wie gezeigt unterscheiden sich Grenzflächen in ihrer Struktur vom Volumenmaterial. Diese unterschiedliche Struktur ist häufig Ursache neuer oder gesteigerter physikalischer Eigenschaften. Herbert Kroemer sagte "the interface is still the device"[84]. Noch interessanter wird es, wenn man zwei unterschiedliche Materialien miteinander in Kontakt bringt. Neben einer Grenzfläche, die sich in der Struktur vom Volumen unterscheidet, sind nun auch noch zwei Materialien mit unterschiedlichem chemischen Potential in Kontakt miteinander. Hierdurch kann es zu Segregations- oder Anreicherungseffekten in der Grenzfläche kommen, die wiederum die physikalischen Eigenschaften bestimmen. Zu den Segregationseffekten gehören vor allem die Raumladungszonen, welche durch An- oder Abreicherung der Ladung transportierenden Spezies in der Grenzfläche die Gesamtleitfähigkeit bestimmen. Aber auch die Grenzflächenstruktur mit ihren Spannungsfeldern und Fehlpassungsversetzungen kann sich entscheidend auf die Leitfähigkeit eines Bauteils auswirken.

### 3.3.1 Beschreibung von Raumladungszonen

Raumladungszonen können an vielen verschiedenen Grenzflächen entstehen. Hierzu zählen unter anderem Grenzflächen zwischen ionischen Leitern und Isolatoren, die Grenzfläche zwischen zwei ionischen Leitern, Korngrenzen, aber auch Oberflächen [85]. Raumladungszonen wurden erstmals zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Gemischen von Halbleitern genutzt [86]. Anschließende Arbeiten zur Leitfähigkeitssteigerung von Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zwei-Phasen-Systemen, zeigten noch einmal die Signifikanz von Raumladungszonen auf [87]. Eine detaillierte Beschreibung des Raumladungszonenmodells wurde später entwickelt [85, 88–90].

Betrachtet wird das Defektgleichgewicht eines frenkelfehlgeordneten Kristalls ( $M^+X^-$ ) [88]:



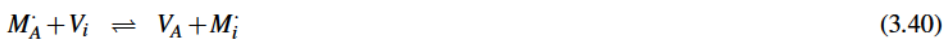
Für die Molenbrüche  $x_v$  und  $x_i$  der Defektbausteine ( $V_M' - M_M^x$ ) und ( $M_i - V_i^x$ ) lässt sich das Massenwirkungsgesetz folgendermaßen beschreiben:

$$x_i x_v = K_F = \exp[-\Delta_F G^0 / kT] \quad (3.37)$$

wobei  $K_F$  und  $\Delta_F G^0$  die Gleichgewichtskonstante und die freie Standardenthalpie der Reaktion sind und  $k$  die Boltzmannkonstante ist. Die Molenbrüche der einzelnen Spezies im Volumen lassen sich aus der Defektbildungskonstante berechnen.

$$x_{i,\infty} = x_{v,\infty} = \sqrt{K_F} = \exp[-\Delta_F G^0 / (2kT)] \quad (3.38)$$

Nahe einer Grenzfläche stellt sich jedoch ein neues chemisches Gleichgewicht ein. Dies wirkt sich auf die Defektkonzentrationen nahe einer Grenzfläche aus. Betrachtet wird nun wieder der frenkelfehlgeordnete Kristall, diesmal jedoch in Kontakt mit einer anderen kristallinen Phase A. Die Bildung von Defekten, wird mit einer Reaktion in der Grenzfläche verbunden:



Das Metallion wird zunächst auf einen freien Platz in der Grenzfläche (A) transportiert, bevor es sich auf einen Zwischengitterplatz (i) bewegt. Durch diese Betrachtungsweise wird sichergestellt, dass eine eventuelle Wechselwirkung zwischen den Metallaktionen und der Grenzfläche berücksichtigt wird. Für beide Reaktionen kann der Defektmolenbruch in der Grenzfläche bei  $x = 0$  bestimmt werden:

### 3. Theoretische Überlegungen

$$x_{v,0} = \exp \left[ -\Delta_{vA} G^0 / (kT) \right] \quad (3.41)$$

$$x_{i,0} = \exp \left[ -\Delta_{iA} G^0 / (kT) \right] \quad (3.42)$$

Ist die freie Energie der ersten Reaktion kleiner als die der zweiten, so sammeln sich mehr Metallkationen (positiv geladen) in der Grenzfläche an und gleichzeitig werden vermehrt Leerstellen (formal negativ geladen) nahe der Grenzfläche gebildet. Im umgekehrten Fall kommt es zu einer stärkeren Ausprägung von Zwischengitterionen. In jedem Fall ändert sich der Molenbruch ( $x_i \neq x_v$ ) in der Grenzfläche im Vergleich zum Volumen. Die Breite dieses Bereiches wird von der Debye-Länge  $\lambda_D$  bestimmt

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2N_A e^2 I_c}} \quad \text{mit} \quad I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{i,\infty} \quad (3.43)$$

$\epsilon_r$  ist die relative Permittivität,  $\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante,  $N_A$  ist die Avogadro-Zahl,  $e$  ist die Elementarladung und  $I_c$  ist die Ionenstärke im Volumen.

Die Wechselwirkung zwischen der Grenzfläche und dem Metallkation kann jetzt sowohl anziehender als auch abstoßender Natur sein, wodurch es zu einer Stabilisierung beziehungsweise Destabilisierung kommt. Im Falle einer stabilisierenden Wirkung auf das Kation durch die Grenzfläche werden weitere Kationen in die Grenzfläche gezogen. Hierdurch kommt es zu einem Anstieg der Kationenleerstellen. Liegt eine destabilisierende Wechselwirkung vor, so werden die Metallkationen vermehrt auf Zwischengitterplätze transportiert. In beiden Fällen steigt eine Defektkonzentration an und trägt so zur Leitfähigkeit bei.

Der Leitwert des Systems  $Y_{i\sigma}$  parallel zur Grenzfläche ist nun die Summe der einzelnen Beiträge:

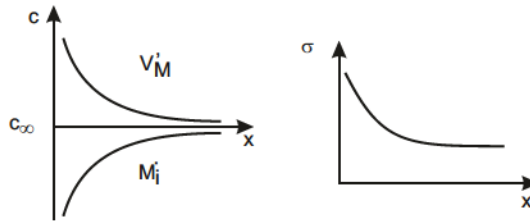
$$Y_{i\sigma} = Y_A + Y_\infty + \Delta Y \quad (3.44)$$

$Y_A$  ist der Leitwert der kristallinen Phase A,  $Y_\infty$  ist der Leitwert des kristallinen Phase MX und  $\Delta Y$  gibt den Leitwert der Grenzfläche wieder.

Nimmt man an, dass zum Beispiel das Metallkation in der Grenzfläche zusätzlich stabilisiert wird ( $\Delta_{vA} G^0 < \Delta_{iA} G^0$  und daraus  $c_{v0} \gg c_\infty \gg c_{i0}$ ), so kann der Leitwert  $\Delta Y$  recht einfach mit der Beweglichkeit der Leerstellen  $u_v$  nach folgender Gleichung bestimmt werden [88]:

$$\Delta Y \simeq (\Delta Y)_v \simeq e(2\lambda_D) u_v \sqrt{c_{v0} c_{v\infty}} \quad (3.45)$$

In Abbildung 3.12 wird dieser Sachverhalt schematisch dargestellt. Raumladungszonen wirken sich besonders auf intrinsische Ionenleiter aus, da hier die natürliche Defektkonzentration klein ist und die Debye-Länge dementsprechend groß. Die Überlegungen wurden für einen Kationenleiter



**Abbildung 3.12:** Schematische Darstellung einer Raumladungszone in einem Kationenleiter MX mit Frenkel-Fehlordnung. Links: Spezifische Adsorption von Kationenleerstellen. Die Leerstellenkonzentration nimmt zu, während die Konzentration der besetzten Zwischengitterplätze abnimmt. Rechts: Leitfähigkeitssteigerung in der Raumladungszone.

angestellt, können jedoch auch auf Anionenleiter wie YSZ angewendet werden. Allerdings ist die Dotierung in YSZ so hoch, dass aufgrund der kleinen Debye-Länge ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) Raumladungszonen nur eine untergeordnete Rolle spielen [17].

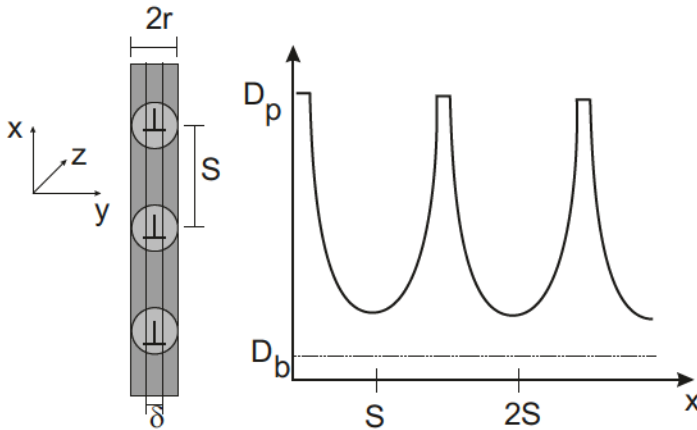
### 3.3.2 Beschreibung der Leitfähigkeit in Korngrenzen und Versetzungen

Korngrenzen stellen aufgrund ihrer speziellen Struktur besondere Leitungspfade dar, in denen häufig schneller Transport von Ionen oder Atomen entlang der Korngrenze stattfindet [91, 92]. Für Metalle wurde dieses Verhalten schon früh untersucht. So fand man zum Beispiel einen klaren Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten von Nickel in Aluminium vom Kippwinkel einer (011) Kippkorngrenze [93]. Der Diffusionskoeffizient besitzt genau wie die Energie der Korngrenze Minima und Maxima.

Die Änderung der Leitfähigkeit ist auf das Versetzungsnetzwerk in der Korngrenze zurück zu führen. In Kleinwinkelkorngrenzen ist das Gitter um die Versetzungen zwar verspannt, aber ansonsten relativ perfekt [92]. Entlang der Versetzungslinie bildet sich nun formal eine Röhre (engl. pipe) aus, durch die die Atome oder Ionen schneller wandern können (vergleiche Abbildung 3.13). Man spricht daher auch von "pipe diffusion". Die Diffusion entlang eines solchen Pfades zwischen zwei kubischen Gittern kann folgendermaßen beschrieben werden [94]:

$$D_b \delta = D_p \left( \frac{\pi r^2}{S} \right) = D_p \pi r^2 \left[ \frac{2 \sin(\theta_{gb}/2)}{b} \right] \quad (3.46)$$

Der scheinbare Diffusionskoeffizient der Korngrenze wird als Produkt aus dem Korngrenzdifusionskoeffizient  $D_b$  und der effektiven Korngrenzbreite  $\delta$  beschrieben.  $D_p$  ist der Diffusionskoeffizient entlang der Röhre mit Radius  $r$ . Die Röhren sind im Abstand  $S$  (vergleiche Gleichung 3.7) angeordnet. Für Kleinwinkelkorngrenzen folgt daraus, dass die Diffusion entlang der Korngrenze mit dem Kippwinkel  $\theta_{gb}$  linear ansteigt, wenn der Diffusionskoeffizient  $D_p$  unabhängig von  $\theta_{gb}$  ist, was auch für die Diffusion in Silberkorngrenzen für kleine Verkipnungen bestätigt werden konnte



**Abbildung 3.13:** Schematische Darstellung der gesteigerten Leitfähigkeit in Korngrenzen. Links: Schematische Konstruktion der "pipe diffusion". Rechts: angenommene Änderung des Diffusionskoeffizienten in  $z$ -Richtung als Funktion der Position  $x$  in der Korngrenze.

[94]. Ab einer Verkippung von  $\theta_{gb} = 20^\circ$  steigt die Aktivierungsenergie des Diffusionskoeffizienten jedoch an. Es stellt sich außerdem ein anisotroper Effekt ein, nachdem die Diffusion entlang der Korngrenze zwar sehr schnell abläuft, senkrecht dazu jedoch gehindert ist und langsamer abläuft. Bei größeren Kippwinkeln ist diese Näherung nicht mehr gültig, da hier das Versetzungsmodell seine Gültigkeit verliert [92].

In ionischen Materialien ist die Beschreibung der Diffusionseigenschaften von Korngrenzen schwieriger, da sich hier neben den strukturellen Änderungen auch Raumladungszonen ausbilden [95–98]. Des Weiteren unterscheidet man zwischen dem Transport über eine Korngrenze hinweg und dem Transport entlang einer Korngrenze. Der Transport über die Korngrenze ist in der Regel blockierend [97, 99]. Trotzdem sind "pipe diffusion" Phänomene auch für solche Systeme beschrieben [44–47]. So wurden zum Beispiel durch mechanische Verformung von YSZ Einkristallen künstliche Versetzungsnetzwerke im Kristall eingebaut und festgestellt, dass die Leitfähigkeit mit steigender Verspannung und damit dem Einbau von Versetzungsnetzwerken ansteigt. Erklärt wird dieses Verhalten mit einer gesteigerten Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen entlang der Versetzungslinien [44, 47].

## 3.4 Modell zur Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit als Funktion der Grenzflächenspannung

Im nachfolgenden wird ein analytisches Modell präsentiert, welches elastische Spannungseffekte auf den ionischen Transport in kolumnaren Dünnschichten beschreibt. Die Ausführungen wurden in ähnlicher Weise publiziert [100]. Es wird ein Modellsystem betrachtet, welches aus zwei kristallinen Phasen besteht (siehe Abbildung 3.14). Zwischen beiden Phasen liegt eine Gitterfehlpassung  $f_i$  vor, welche durch elastische Verspannung in der Grenzfläche kompensiert wird. Der Kristallitdurchmesser  $l$  ist dabei klein genug, dass die elastische Spannung rein durch Scherung und ohne den Einbau von Versetzungen abgebaut wird, so dass sich an der Phasengrenze eine kohärente Grenzfläche bildet. Es werden zunächst die Spannungen und Dehnungen in der Grenzfläche beschrieben, bevor im Anschluss eine Näherungslösung für die ionische Leitfähigkeit eines solchen Modellsystems hergeleitet wird.

### 3.4.1 Beschreibung der Spannung und Dehnung in kolumnaren Dünnschichten

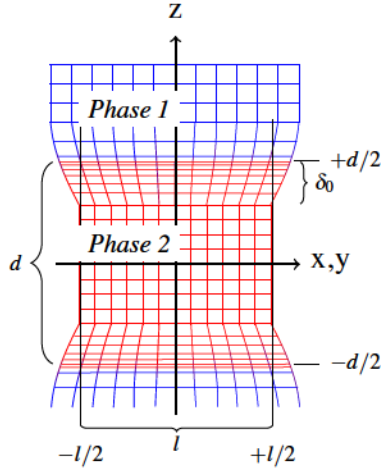
In Abbildung 3.14 ist ein Ausschnitt eines Kristalliten des Modellsystems gezeigt. Der Kristallit hat in  $x$ - und  $y$ -Richtung den Durchmesser  $l$  und bei  $\pm d/2$  befinden sich die Grenzflächen. Beide Phasen können elastisch verformt werden. Zwischen den Phasen 1 und 2 liegt eine Gitterfehlpassung  $f_i$  vor, welche durch die Netzebenenabstände  $d_{hkl,i}$  bestimmt wird.

$$f_{1/2} = \frac{d_{hkl,2} - dhkl,1}{d_{hkl,1}} \quad f_{2/1} = \frac{d_{hkl,1} - dhkl,2}{d_{hkl,2}} \quad (3.47)$$

$f_{1/2}$  gibt dabei die Fehlpassung von Phase 1 relativ zu Phase 2 wieder und  $f_{2/1}$  die Fehlpassung von 2 relativ zu 1. Die betrachteten Fehlpassungen sind klein ( $\pm 5\%$ ). Im mechanischen Gleichgewicht nehmen beide Phasen in der Grenzfläche die gleiche Gitterkonstante  $d_{hkl,0}$  an:

$$f_{1/2} \approx -f_{2/1} \approx \frac{d_{hkl,0} - d_{hkl,1}}{d_{hkl,1}} - \frac{d_{hkl,0} - d_{hkl,2}}{d_{hkl,2}} \approx \varepsilon_{0,1} - \varepsilon_{0,2} \quad (3.48)$$

wobei  $\varepsilon_{0,i}$  die maximale Dehnung der Materialien in der Grenzfläche beschreibt. Es wird von einem biaxialen Spannungszustand in der Grenzfläche ausgegangen. Beide Phasen besitzen in etwa gleiche mechanische Eigenschaften, wodurch die Spannung zu gleichen Teilen in beiden Phasen abgebaut wird. Für die Dehnungen ergibt sich dann:



**Abbildung 3.14:** Schematische Darstellung eines kolumnaren Kristalliten mit elastisch verspannter Grenzflächenregion.

$$\varepsilon_{0,1} \approx \varepsilon_{0,2} \quad (3.49)$$

$$f_{1/2} \approx -f_{2/1} \approx 2\varepsilon_{0,1} = -2\varepsilon_{0,2} = \varepsilon_0 \quad (3.50)$$

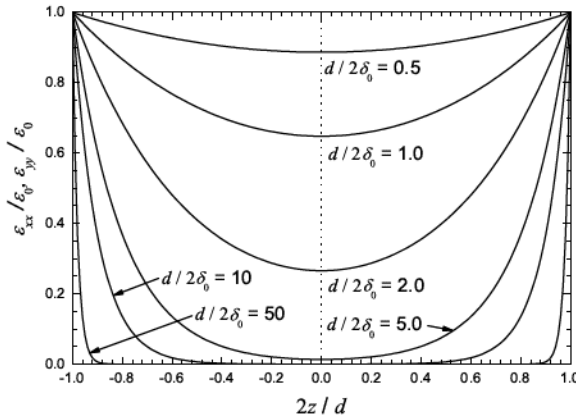
Es wird angenommen, dass der Abbau der Grenzflächenspannung einen exponentiellen Verlauf annimmt. Ähnliche Ansätze für die Beschreibung von Spannungszuständen wurden schon für das epitaktische Inselwachstum auf Siliziumsubstraten gewählt [101–105]. Die einzelnen Volumenelemente können nur parallel zur x- und y-Achse verschoben werden. Die Dehnung nimmt innerhalb einer Schicht in der xz- und yz-Ebene linear zu den Grenzen  $\pm l/2$  zu. Bei  $x = 0$  und  $y = 0$  sind die Deformationen in x- beziehungsweise y-Richtung null. Die Verschiebung in z-Richtung ist nur abhängig vom Abstand von der xy-Ebene. Die maximalen Verschiebungen findet man bei  $z = \pm d/2$  an den Grenzen der Kristallite bei  $x = \pm l/2$  und  $y = \pm l/2$ . Bei kleinen Schichtdicken überlappen beide Spannungsfelder. Diese Randbedingungen werden von folgenden Gleichungen erfüllt:

$$u_x = \frac{\varepsilon_0 x}{1 + e^{-d/\delta_0}} \left( e^{\frac{z-d/2}{\delta_0}} + e^{-\frac{z+d/2}{\delta_0}} \right) = \varepsilon_0 x \frac{\cosh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.51)$$

$$u_y = \varepsilon_0 y \frac{\cosh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.52)$$

$$u_z = u_z(z) \quad (3.53)$$

Der Parameter  $\delta_0$  beschreibt den Abstand zur Grenzfläche, bei dem die Dehnung auf einen Wert



**Abbildung 3.15:** Relative Dehnung  $\varepsilon_{xx}$  und  $\varepsilon_{yy}$  als Funktion der relativen Position  $2z/d$  im Film. Dargestellt sind die Dehnungen für verschiedene Verhältnisse  $d/2\delta_0$ . Ein Überlappen beider Dehnungsfelder ist schon für  $d/2\delta_0 = 5$  zu beobachten.

$1/e$  abgefallen ist. Die Dehnungen lassen sich aus den Verschiebungen  $u_i$  nach der linearen Elastizitätstheorie berechnen<sup>1</sup>:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_0 \frac{\cosh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.55)$$

$$\varepsilon_{yz} = \frac{\varepsilon_{0y}}{2\delta_0} \frac{\sinh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.56)$$

$$\varepsilon_{xz} = \frac{\varepsilon_{0x}}{2\delta_0} \frac{\sinh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.57)$$

$$\varepsilon_{xy} = 0 \quad (3.58)$$

Abbildung 3.15 zeigt den Verlauf der Dehnungsfelder für  $\varepsilon_{xx}$  und  $\varepsilon_{yy}$  als Funktion der Position  $z$  im Film.

Die einzelnen Spannungskomponenten können nach dem Hook'schen Gesetz berechnet werden. Um das Modell zu vereinfachen wird von isotropen Materialien ausgegangen. Es wird ein biaxialer Spannungszustand angenommen ( $\sigma_{zz} = 0$ )<sup>2</sup>:

<sup>1</sup>

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 2\varepsilon_{xy} & 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} & 2\varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) & \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

<sup>2</sup> Die Dehnungskomponenten  $\varepsilon = (\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, 2\varepsilon_{yz}, 2\varepsilon_{xz}, 2\varepsilon_{xy})$  und die Spannungskomponenten



### 3. Theoretische Überlegungen

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_0 \frac{\cosh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.60)$$

$$\sigma_{yz} = \frac{E}{1+\nu} \frac{\varepsilon_0 y}{2\delta} \frac{\sinh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.61)$$

$$\sigma_{xz} = \frac{E}{1+\nu} \frac{\varepsilon_0 x}{2\delta} \frac{\sinh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.62)$$

$$\sigma_{xy} = 0 \quad (3.63)$$

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_0 \frac{\cosh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.64)$$

Die Dicke der Grenzfläche wird an dem Punkt minimaler elastischer Energie bestimmt. Setzt man alle Spannungs- und Dehnungskomponenten in Gleichung 3.24 ein und integriert über das Volumen in den Grenzen  $x/y = -l/2 \dots +l/2$  und  $z = -d/2 \dots +d/2$ , erhält man folgenden Ausdruck:

$$E_{\text{elast}} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_0^2 \frac{l^2 d}{2} \left[ \frac{2\delta_0}{d} \tanh \frac{d}{2\delta_0} \left[ 1 + \frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu} \left( \frac{l}{4\delta_0} \right)^2 \right] + \frac{1}{\cosh^2 \frac{d}{2\delta_0}} \left[ 1 - \frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu} \left( \frac{l}{4\delta_0} \right)^2 \right] \right] \quad (3.65)$$

Setzt man die Ableitung von Gleichung 3.65 nach  $\delta_0$  gleich null, erhält man nur eine physikalisch sinnvolle Lösung für die Grenzflächendicke:

$$\delta_0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu}} \cdot l \quad (3.66)$$

$\sigma = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}, \sigma_{xy})$  sind folgendermaßen miteinander verknüpft (Voigt-Notation):

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} 1 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & 1 & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & -\nu & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) \end{pmatrix} \sigma \quad (3.59)$$

### 3.4.2 Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit als Funktion der Grenzflächenspannung

Es wird angenommen, dass die Grenzflächenspannung und -dehnung lokal den isostatischen Druck  $p$  beeinflussen. Der isostatische Druck setzt sich aus den drei Normalspannungen zusammen.

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (3.67)$$

Unter Verwendung von Gleichung 3.60 und  $\sigma_{zz} = 0$  erhält man:

$$p(z) = -\frac{2}{3} \frac{E}{1-\nu} \epsilon_0 \frac{\cosh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad (3.68)$$

Wie zuvor beschrieben (Kapitel 3.1.3) handelt es sich bei dem Transportprozess um einen aktivierten Sprungprozess. Die Änderung der ionischen Leitfähigkeit als Funktion der Spannung erhält man durch Ableitung von Gleichung 3.6 nach dem Druck bei konstanter Temperatur. Es wird angenommen, dass die Änderung der Debye-Frequenz, der Defektkonzentration, des Geometriefaktors und der Sprungdistanz mit dem Druck klein ist. Weiterhin wird angenommen, dass sich auch die Entropie nicht als Funktion des Drucks ändert und daher der präexponentielle Vorfaktor in der Arrhenius Gleichung konstant ist [106, 107]. Die ionische Leitfähigkeit ist über das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\#$  für den Sprungprozess mit dem Druck verknüpft:

$$\left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\#}{RT} \quad (3.69)$$

Dieses Aktivierungsvolumen ist die Summe aus dem Volumen für den Sprungprozess  $\Delta V^m$  und dem Volumen zur Bildung eines Punktdefekts  $\Delta V^f$ . Da mit dotierten ionischen Leitern gearbeitet wird, wird angenommen, dass die Änderung der Defektkonzentration klein ist und somit nur das Migrationsvolumen des Sprungprozesses beeinflusst wird:

$$\Delta V^\# = \Delta V^m + \Delta V^f \approx \Delta V^m \quad (3.70)$$

Im weiteren Verlauf wird nur die Leitfähigkeit parallel zu den Phasengrenzen betrachtet. Die Leitfähigkeit im ungestörten Gitter wird mit  $\sigma_{vol}$  bezeichnet. Unter der Annahme, dass  $\Delta V^m$  eine Konstante ist, kann Gleichung 3.69 in den Grenzen  $\sigma_{vol} \dots \sigma(z)$  und  $0 \dots p(z)$  integriert werden und man erhält die lokale Ionenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Position  $z$  im Gitter.

$$\ln \frac{\sigma(z)}{\sigma_{vol}} = -\frac{\Delta V^m}{RT} p(z) \quad (3.71)$$

### 3. Theoretische Überlegungen

Setzt man nun Gleichung 3.68 in Gleichung 3.71 ein so erhält man die relative Änderung der Leitfähigkeit an der Stelle  $z$  als Funktion der Schichtdicke  $d$ :

$$\ln \frac{\sigma(z)}{\sigma_{\text{vol}}} = \alpha \varepsilon_0 \frac{\cosh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \quad \text{mit } \alpha = \frac{2 \Delta V^m}{3} \frac{E}{RT} \frac{1}{1-\nu} \quad (3.72)$$

$\alpha$  ist eine dimensionslose Größe, welche die Materialkonstanten Elastizitätsmodul  $E$ , Poissonverhältnis  $\nu$  und Sprungvolumen  $\Delta V^m$  beinhaltet. Als weitere Parameter sind auch die Temperatur  $T$  und die allgemeine Gaskonstante  $R$  enthalten.

Die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma_{\text{tot}}$  parallel zu den Grenzflächen als Funktion der Schichtdicke ist das Integral über  $\sigma(z)$  in den Grenzen  $z = -d/2 \dots d/2$ :

$$\frac{\sigma_{\text{tot}}(d)}{\sigma_{\text{vol}}} = \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \sigma(z) dz = \frac{2}{d} \int_0^{d/2} \sigma(z) dz = \frac{2}{d} \int_0^{d/2} \exp\left(\alpha \varepsilon_0 \frac{\cosh z/\delta_0}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}}\right) dz \quad (3.73)$$

Dieses Integral kann durch die Einführung eines dimensionslosen Parameter für die Schichtdicke  $d^* = d/2\delta_0$  und eine neue Integrationsvariable  $z' = z/\delta_0$  vereinfacht werden:

$$\frac{\sigma_{\text{tot}}(d^*)}{\sigma_{\text{vol}}} = \frac{1}{d^*} \int_0^{d^*} \exp\left(\alpha \varepsilon_0 \frac{\cosh z'}{\cosh d^*}\right) dz' \quad (3.74)$$

Integrale der Form  $\int \exp[a \cosh(t)] dt$  können analytisch nicht gelöst werden. Abbildung 3.16 zeigt eine numerische Lösung des Integrals für typische Materialparameter keramischer Materialien.

#### Näherungslösung für dicke Filme

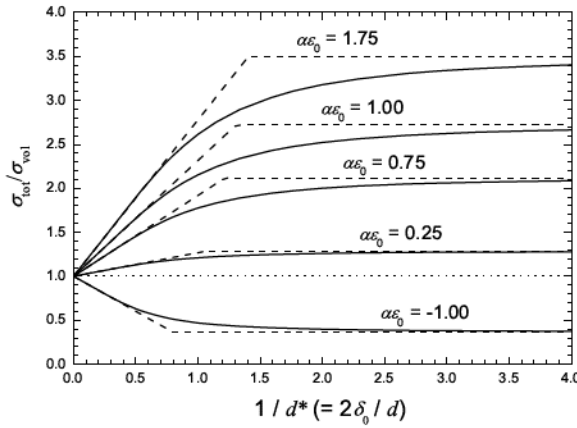
Für sehr dicke Schichten kann der Überlapp beider Dehnungsfelder vernachlässigt werden. Das Integral in Gleichung 3.74 kann für  $d \gg 2\delta_0$  und  $d^* \gg 1$  vereinfacht werden<sup>3</sup>:

$$\frac{\sigma_{\text{tot}}(d^* \gg 1)}{\sigma_{\text{vol}}} \approx \frac{1}{d^*} \int_0^{d^*} \exp[\alpha \varepsilon_0 \exp(z' - d^*)] dz' \quad (3.76)$$

Dieses Integral wiederum kann analytisch gelöst werden, wenn man eine Exponentialintegralfunk-

<sup>3</sup> Für  $d^* \gg 1$  kann  $\cosh d^* \approx 1/2 e^{d^*}$  angenommen werden. Da die Integrationsvariable  $z'$  nur zwischen 0 und  $d^*$  läuft, kann der Exponent in Gleichung 3.74 geschrieben werden als:

$$\frac{\cosh z'}{\cosh d^*} \approx e^{z'-d^*} + e^{-z'-d^*} \approx e^{z'-d^*} \quad (3.75)$$



**Abbildung 3.16:** Relative Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{tot}}/\sigma_{\text{vol}}$  als Funktion von  $1/d^*$ . Durchgezogene Linie: numerische Lösung für Gleichung (3.74). Gestrichelte Linie: Anfangssteigung (Gl. 3.81) und Grenzwert (Gl. 3.83) für die Leitfähigkeitsänderung. Für  $\alpha$  und  $\epsilon_0$  wurden typische Werte von keramischen Materialien verwendet ( $Y = 200 \text{ GPa}$ ,  $\nu = 0,3$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $\Delta V^m = 2,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $\epsilon_0 = -1,8\% \dots 2,2\%$ ).

tion  $\text{Ei}(x)$  nutzt<sup>4</sup>:

$$\frac{\sigma_{\text{tot}}(d^* \gg 1)}{\sigma_{\text{vol}}} \approx \frac{1}{d^*} \left[ \text{Ei}(\alpha\epsilon_0) - \text{Ei}(\alpha\epsilon_0 e^{-d^*}) \right] \quad (3.78)$$

Für den Grenzfall  $d^* \gg 1$  kann weiter vereinfacht werden<sup>5</sup>:

$$\frac{\sigma_{\text{tot}}(d^* \gg 1)}{\sigma_{\text{vol}}} \approx 1 + [\text{Ei}(\alpha\epsilon_0) - \ln|\alpha\epsilon_0| - \gamma] \frac{1}{d^*} \quad (3.80)$$

Für dicke Schichten erhält man so eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der reziproken Schichtdicke, solange sich die Dehnungsfelder nicht überlappen. Setzt man für den Schichtdicken-

<sup>4</sup>Mit  $\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$  erhält man:

$$\int_0^x e^{at} dt = \text{Ei}(ae^x) - \text{Ei}a \quad (3.77)$$

<sup>5</sup>Die Exponentialintegralfunktion wird in einer Taylor-Reihe entwickelt werden. Der Summenterm kann vernachlässigt werden, wenn der Nenner klein ist:

$$\begin{aligned} \text{Ei}(\alpha\epsilon_0 e^{-d^*}) &= \gamma + \ln|\alpha\epsilon_0 e^{-d^*}| + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha\epsilon_0 e^{-d^*})^n}{n \cdot n!} \\ &\approx \gamma + \ln|\alpha\epsilon_0| - d^* \quad \text{für } d^* \gg 0 \\ &\text{mit } \gamma = 0.577215665 \dots \quad (\text{Euler - Mascheroni - Konstante}) \end{aligned} \quad (3.79)$$

### 3. Theoretische Überlegungen

parameter  $d^*$  wieder die Schichtdicke und die Grenzflächendicke ein, kann aus einer Auftragung der relativen Leitfähigkeitsänderung gegen die reziproke Schichtdicke die Grenzflächendicke  $\delta_0$  aus der Steigung bestimmt werden.

$$\frac{\sigma_{\text{tot}}(d^* \gg 1)}{\sigma_{\text{vol}}} \approx 1 + 2\delta_0 [\text{Ei}(\alpha \varepsilon_0) - \ln |\alpha \varepsilon_0| - \gamma] \frac{1}{d} \quad (3.81)$$

#### Näherungslösung für dünne Filme

In sehr dünnen Filmen überlappen beide Dehnungsfelder stark. Für  $d \ll 2\delta_0$  und  $d^* \ll 1$ , kann die Funktion aus Gleichung 3.74 genähert werden<sup>6</sup>:

$$\frac{\sigma_{\text{tot}}(d^* \ll 1)}{\sigma_{\text{vol}}} \approx \frac{1}{d^*} \int_0^{d^*} \exp(\alpha \varepsilon_0) dz' = \exp(\alpha \varepsilon_0) \quad (3.83)$$

und man erhält den Grenzwert der Leitfähigkeit für sehr dünne Schichten.

#### Näherungslösung für die Gesamtleitfähigkeit

Eine Näherungslösung für Gleichung 3.74 erhält man über die Grenzwerte für sehr dünne und sehr dicke Schichten<sup>7</sup>:

$$\frac{\sigma_{\text{tot}}(d^*)}{\sigma_{\text{vol}}} \approx \frac{1}{d^*} \left( \text{Ei} \frac{\alpha \varepsilon_0}{1 + e^{-2d^*}} - \text{Ei} \frac{\alpha \varepsilon_0}{1 + e^{2d^*}} \right) + \exp \frac{\alpha \varepsilon_0}{2 \cosh d^*} \left( \exp \frac{\alpha \varepsilon_0}{2 \cosh d^*} - 2 \right) \quad (3.85)$$

### 3.4.3 Bestimmung der Grenzflächenausdehnung mittels Röntgendiffraktometrie

Teile dieses Kapitels wurden in ähnlicher Weise publiziert [108, 109]. Die Röntgendiffraktometrie ist eine Standardmethode zur Bestimmung von Spannungen und Dehnungen in einer Probe. Am

<sup>6</sup> Für  $|d^*| \ll 1$  wird  $\cosh d^* \approx 1$  angenommen. In diesem Fall ist der Ausdruck  $\frac{\cosh z'}{\cosh d^*}$  in den Grenzen  $z' = 0$  und  $z' = d^*$  gleich eins und konstant:

$$\frac{\cosh(z' = 0)}{\cosh d^*} \approx \frac{1}{1} = 1 \quad \frac{\cosh(z' = d^*)}{\cosh d^*} = 1 \quad (3.82)$$

<sup>7</sup> Die Lösung des Integrals  $\int_0^x e^{a \cosh t} dt$  wird aus den Grenzen des Coshinushyperbolicus gebildet. Für  $t \rightarrow \pm\infty$  konvergiert dieser zu  $1/2e^{\pm t}$  und für  $t \rightarrow 0$  gegen 1. Die Steigung im Punkt  $x \rightarrow 0$ , das heißt  $d/dx \int_0^x e^{a \cosh t} dt$  sollte  $e^a$  sein. Die Näherung erfolgt also für  $x \rightarrow \pm\infty$  durch eine Exponentialintegralfunktion und für  $x \rightarrow 0$  durch eine lineare Funktion:

$$\int_0^x e^{a \cosh t} dt \approx \text{Ei} \left( \frac{a}{2} e^x \right) - \text{Ei} \left( \frac{a}{2} e^{-x} \right) + e^{\frac{a}{2}} \left( e^{\frac{a}{2}} - 2 \right) x \quad (3.84)$$

Diese Näherungsfunktion weicht um maximal 5 % ab.

einfachsten lässt sich dies aus der Bragg-Gleichung herleiten [110, S. 9]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.86)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung,  $n$  eine natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt,  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand und  $\theta$  der Beugungswinkel ist. Ist diese Gleichung erfüllt, kommt es zu einer konstruktiven Beugung der Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der Atome im Gitter und man erhält ein Signal.

Da der Beugungswinkel direkt von dem Netzebenenabstand abhängt, an dem gebeugt wird, kann man schon kleine Deformationen des Kristallgitters in einer Probe analysieren. Verformungen von  $< 0.1 \%$  führen schon zu Verschiebungen des Winkels von  $0.01^\circ$  bis  $0.5^\circ$  [111]. Es existiert daher eine Vielzahl von Methoden zur Bestimmung von Spannungen und Dehnungen mittels Röntgendiffraktometrie. Die meisten Methoden sind jedoch für polykristalline Proben oder epitaktische Einzellagen mit einer gewissen Schichtdicke ( $> 1 \mu\text{m}$ ) entwickelt worden und nicht auf vergleichsweise dünne epitaktische Multischichten anwendbar (10 - 100 nm Dicke der Einzellagen). Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, wirken sich die Deformationen durch die Fehlpassungen schon bei Schichtdicken von  $d = 10\delta_0$  auf die gesamte Schicht aus. Es wird angenommen, dass die Position und die Form des Röntgenreflexes für Schichtdicken  $> 10 \text{ nm}$  eine Funktion der Verspannung der Einzellagen ist. Bei Schichtdicken  $< 10 \text{ nm}$  dominieren Überstrukturreflexe das Beugungsbild. Die Position des Röntgenreflexes wird von den Netzebenen mit dem größten Volumenanteil an der Probe bestimmt. Die Verteilung der Netzebenenabstände in der Probe bestimmt die Form des Röntgenreflexes. In Abbildung 3.17 wird dieser Sachverhalt schematisch dargestellt.

Mit Hilfe der Gleichungen 3.64 und 3.55 können die Netzebenenabstände parallel und senkrecht zur Substratoberfläche als Funktion der Position  $z$  im Film bestimmt werden:

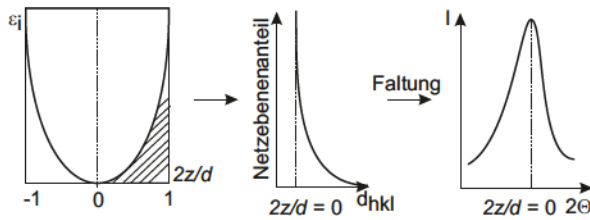
$$d_{hkl,\parallel} = d_{hkl} (1 + \varepsilon_{zz}) = d_{hkl} \left( 1 - \frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_0 \frac{\cosh \frac{z}{\delta_0}}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \right) \quad (3.87)$$

$$d_{hkl,\perp} = d_{hkl} (1 + \varepsilon_{xx/yy}) = d_{hkl} \left( 1 + \varepsilon_0 \frac{\cosh \frac{z}{\delta_0}}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \right) \quad (3.88)$$

Betrachtet man Abbildung 3.15 und die Gleichungen 3.87 und 3.88 befinden sich um die Stelle  $z = 0$  die meisten Netzebenen mit gleichen Netzebenenabstand, da hier die Steigung gegen null geht. Damit folgt für die gemessenen Netzebenenabstände:

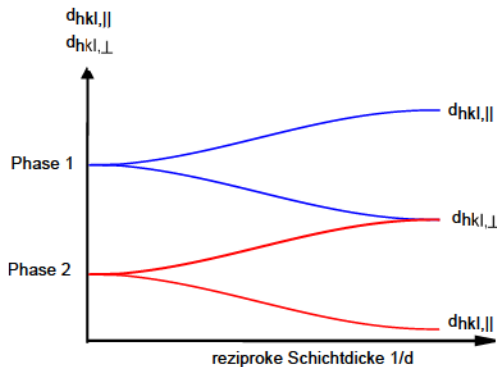
$$d_{hkl,\parallel} = d_{hkl} \left( 1 - \frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_0 \frac{1}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \right) \quad (3.89)$$

$$d_{hkl,\perp} = d_{hkl} \left( 1 + \varepsilon_0 \frac{1}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \right) \quad (3.90)$$



**Abbildung 3.17:** Schematische Darstellung des Einflusses der Dehnung auf die Lage und die Form eines Röntgenreflexes für eine dilatativ verspannte Schicht. Die Netzebenen mit dem größten Volumenanteil bestimmen die Lage des Reflexes und die Netzebenenverteilung bestimmt nach der Faltung mit dem Geräteprofil seine Form. Es werden durch die Verteilung theoretisch asymmetrische Reflexe gemessen.

Aus einer Auftragung des gemessenen Netzebenenabstands gegen die reziproke Schichtdicke lässt sich die Grenzflächendicke  $\delta_0$  bestimmen. Abbildung 3.18 zeigt schematisch den Verlauf der Netzebenenabstände mit der Schichtdicke. Die dilatativ verspannte Phase (rot) zeigt senkrecht zur Grenzfläche eine Vergrößerung des Netzebenenabstands. Aufgrund der Querkontraktion nimmt der Netzebenenabstand parallel zur Grenzfläche ab. Für die kompressiv verspannte Phase (blau) wird genau der umgekehrte Verlauf festgestellt. Für dünne, vollständig verspannte Schichten nehmen beide Phasen senkrecht zu den Grenzflächen den gleichen Netzebenenabstand an.



**Abbildung 3.18:** Schematischer Verlauf der Netzebenenabstände mit der reziproken Schichtdicke  $1/d$ . Blau: kompressiv verspannte Phase, Rot: dilatativ verspannte Phase.

### 3.5 Modellsystem zur Bestimmung des Einflusses von Spannungsfeldern auf die Grenzflächenleitung

Für die gezielte Untersuchung von Grenzflächenspannungen auf den Transportprozess in Ionenleitern wird ein Modellsystem bestehend aus YSZ (9.5 mol%  $Y_2O_3$ ) und einem Seltenerdsesquioxid  $SE_2O_3$  (SE = Sc, Er, Y, Dy...) gewählt. Das YSZ kristallisiert in einer kubischen  $CaF_2$  Struktur.

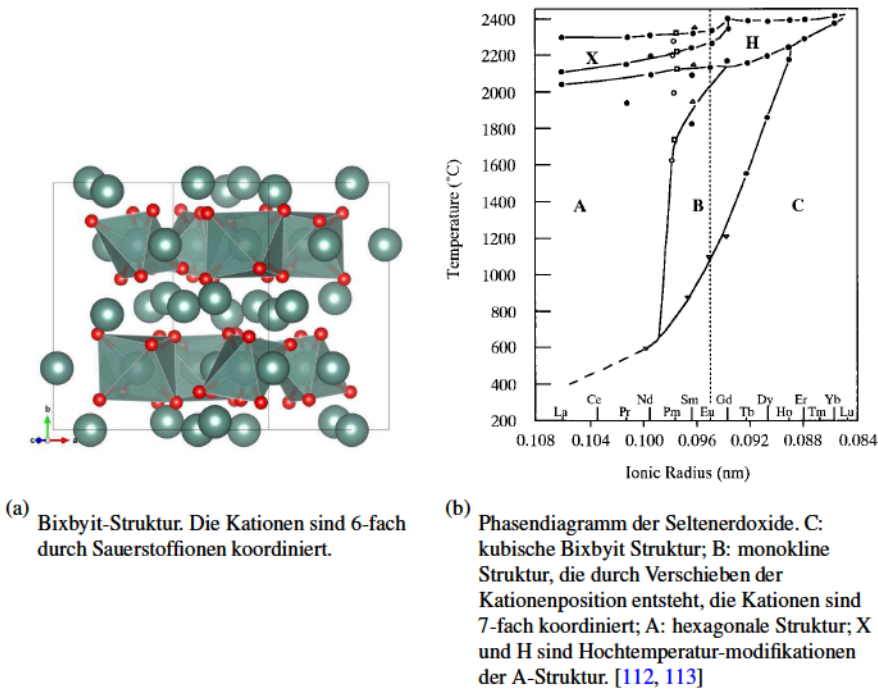


Abbildung 3.19: Struktur und Phasendiagramm der Seltenerdoxide.

Die gewählten Seltenerdsesquioxide kristallisieren alle in der Bixbyit-Struktur. Zwischen beiden Strukturen besteht eine enge Verwandtschaft. Die Bixbyitstruktur lässt sich aus der  $\text{CaF}_2$ -Struktur herleiten. Es wird die Gitterkonstante verdoppelt und  $1/4$  der Sauerstoffionen entfernt. Gegenüber der idealen Fluoritstruktur sind die Anionen- und Kationenpositionen noch leicht verschoben, so dass in der Bixbyite-Struktur die Kationen nicht mehr achtfach, sondern sechsfach durch Sauerstoffionen koordiniert sind (vergleiche Abbildung 3.19(a)) [114]. Aus der Verwandtschaft beider Strukturen lässt sich auch die einfache Kommensurabilitätsbeziehung zwischen beiden Materialien verstehen. Mit einem Verhältnis der Gitterkonstanten von circa 1:2 sind es ideale Ausgangsmaterialien, um (semi-) kohärente Grenzflächen zu erzeugen. Alle gewählten Seltenerdsesquioxide sind weiterhin bis Temperaturen von mindestens  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  stabil und behalten ihre kubische Phase (vergleiche Abbildung 3.19(b)). Die gewählten Seltenerdsesquioxide sind mit Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-8}\text{ S/cm}$  bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  als elektrische Isolatoren anzusehen [115, 116].

Als Substrat werden Saphir Einkristalle gewählt, welche parallel zur (0001)-Ebene geschnitten sind ( $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ ). Für die gepulste Laser Deposition PLD und andere physikalische Depositionsverfahren ist eine starke strukturelle Orientierungsbeziehung zwischen den  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und dem  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  dokumentiert. So ist vielfach beschrieben, dass  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit der (111)-Ebene parallel zur Substratoberfläche aufwächst [17, 117–119]. Für  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  wurde ein analoges Wachstum auf  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  dokumentiert [38]. Die Orientierungsbeziehung zwischen dem  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und dem  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  wird auch an das YSZ übertragen, so dass man Proben mit einer wohl definierten Struktur und Orientierung



erhält.

Filme die mittels PLD aufgewachsen werden, zeigen kolumnares Wachstum. Die Kolumnenbreite liegt dabei im Bereich von 50 - 200 nm. Bei solch kleinen Querschnitten sollte es möglich sein, die Verspannung durch die Gitterfehlpassung beider Materialien hauptsächlich durch elastische Deformation des Gitters abzubauen. Ein Einbau von Versetzungen sollte nicht erfolgen. So wurden für  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten nur eine geringe Anzahl von Versetzungen gefunden und man kann von kohärenten Grenzflächen zwischen  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und YSZ sprechen [38].

In hochdotierten Ionenleitern spielen Raumladungszonen nur eine untergeordnete Rolle. Die Ausbreitung der Raumladungszone wird mit circa  $1 \text{ \AA}$  abgeschätzt [17] und ist somit gegenüber dem verspannten Bereich (circa 13 - 15 % der Kolumnenbreite für  $\nu = 0.3 - 0.4$ ) zu vernachlässigen.

Mit Hilfe dieses Modellsystems ist es möglich gezielt den Einfluss von Spannungsfeldern auf den Ionen-transport zu untersuchen. Durch die Wahl des  $\text{SE}_2\text{O}_3$  mit einer definierten Fehlpassung zum YSZ können nun unterschiedlich stark ausgeprägte Deformationen des YSZ Gitters untersucht werden. Unter der Annahme, dass die Spannungsfelder keinen Einfluss auf die Korngrenzleitfähigkeit zwischen den Kolumnen haben, kann durch Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Schichtdicke auch die Ausbreitung des verspannten Bereichs  $\delta_0$  nach Gleichung 3.83 für unterschiedliche Fehlpassungen abgeschätzt werden.

## 4 Verwendete Methoden

### 4.1 Die Gepulste Laser Deposition PLD zur Herstellung orientierter Multischichten

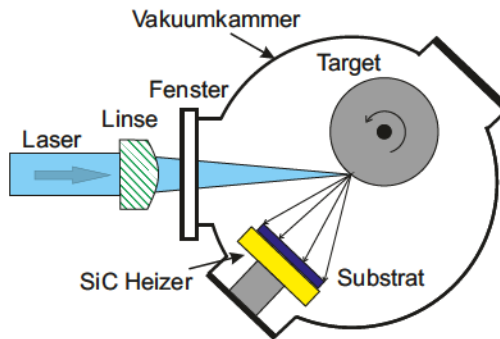
Die gepulste Laser Deposition (Pulsed Laser Deposition PLD) hat sich zu einem Standardverfahren für die Herstellung dünner kristalliner und orientierter Filme entwickelt. 1965 wurden erstmals dünne dielektrische und halbleitende Schichten mit Hilfe eines Rubinlasers hergestellt [120]. Mit der Weiterentwicklung der Lasertechnologie wurde schließlich auch die PLD weiter entwickelt, da nun leistungsstarke und kurzwellige Laser zur Verfügung standen. Nachdem gezeigt wurde, wie man stöchiometrische  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO)-Schichten durch gepulste Laser Deposition herstellen kann, fand die PLD weitere Verbreitung [121]. Kaum ein anderes Verfahren bietet eine solche leichte Kontrolle bei der Herstellung stöchiometrischer multinärer Verbindungen.

Das Prinzip der PLD ist einfach. Durch hochenergetische Laserpulse wird ein festes Targetmaterial im Hochvakuum oder mit einem Hintergrundgas im Bereich von  $1 - 10^{-3}$  mbar in die Gasphase überführt und auf ein nah gelegenes Substrat abgeschieden. Im Gegensatz zu Verfahren, die auf thermischer Verdampfung basieren (Elektronenstrahlverdampfen, Widerstandsheizung, etc.) finden die dabei ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse jedoch fern von einem thermodynamischen Gleichgewicht statt. Aufgrund der Komplexität der Prozesse erfolgt die Anpassung der Prozessparameter (Ablationsenergie, Gasdruck, Substratabstand, Substrattemperatur) bei der PLD häufig empirisch, da eine vollständige analytische Beschreibung sehr kompliziert ist.

Der Aufbau einer PLD Anlage ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Der Laserstrahl fällt in einem Winkel von ca.  $45^\circ$  auf das Target. Das beheizte Substrat befindet sich direkt gegenüber (on-axis Geometrie). Der PLD Prozess lässt sich grob in vier Phasen unterteilen:

- Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Targetmaterial und dessen Verdampfung
- Räumliche Ausbreitung der Ablationsprodukte und Bildung eines Plasma
- Wechselwirkung der Ablationsprodukte mit dem Substrat
- Nukleation und Filmwachstum auf dem Substrat

Die Ablation des Targetmaterials hängt von dessen Materialeigenschaften und den Eigenschaften des Lasers, wie der Wellenlänge, der Pulsenergie und der Pulsdauer ab. Der Mechanismus der Ablation bewegt sich zwischen einem rein thermischen und einem nicht-thermischen Prozess. Im



**Abbildung 4.1:** Schematischer Aufbau einer PLD Anlage in on-axis Geometrie.

ersten Fall wird die Photonenenergie absorbiert und in Wärme umgewandelt. Es können Heizraten auf der Targetoberfläche von bis zu  $10^8$  K/s erreicht werden. Das gesamte Material in der Oberfläche wird instantan verdampft und es kommt zu keiner Aufteilung der Komponenten nach dem Dampfdruck. Dies erklärt auch, warum durch PLD gewachsene Filme nahezu die gleiche Stöchiometrie wie das Targetmaterial haben.

Eine nicht-thermische Ablation ist zum Beispiel die Emission von Atomen, Molekülen oder Ionen, die durch ein Aufbrechen von Bindungen durch Photonenanregung freigesetzt werden. In diesem Fall spricht man auch von Desorption durch elektronische Übergänge.

Zunächst bildet sich in direkter Umgebung des Targets ein Gas aus Atomen, Molekülen, Ionen, freien Elektronen und teilweise sogar größeren Partikeln. Steigt die Konzentration der geladenen Teilchen weiter an, erhält man direkt an der Oberfläche des Targets ein Plasma. Die Dicke dieser Plasmawolke hängt vom Umgebungsdruck ab und liegt im Bereich einiger Mikrometer. Die Zeitskala für diesen Prozess liegt im Nanosekundenbereich. Nach wenigen Nanosekunden ( $\approx 10$  ns) ist das Plasma so dicht, dass der Laserstrahl es nicht mehr durchdringen kann. Das Plasma wird weiter aufgeheizt. Innerhalb des Plasmas können Temperaturen bis 5000 K und ein Druck von 1 - 100 bar erreicht werden [122]. Die anschließende Expansion des Plasmas findet im Hochvakuum nahezu adiabat statt. Die Expansionsdauer liegt bei einigen Mikrosekunden. Es werden Geschwindigkeiten von mehreren Kilometern pro Sekunde gemessen. Die kinetischen Energien der Teilchen liegen zwischen 1 - 100 eV. Je nach Energie der Teilchen kann es auf dem Substrat zu ungewollten Sputtereffekten kommen, durch die das Schichtwachstum gebremst wird.

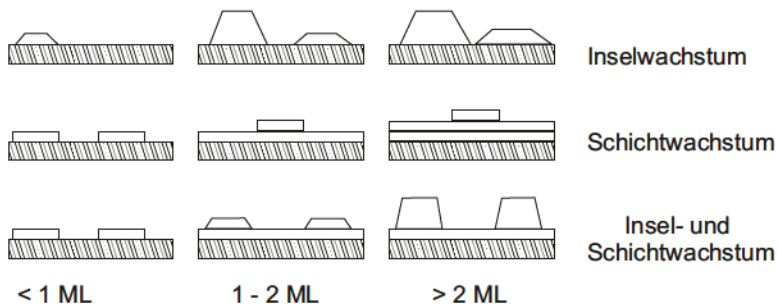
Wichtige Faktoren für die Ausbreitung der Plasmawolke sind das Hintergrundgas und der Druck. Durch Streuung an Gasmolekülen wird die Geschwindigkeit sowie die Anzahl der am Substrat ankommenden Teilchen reduziert. Des Weiteren kann das Hintergrundgas auch mit den Spezies im Plasma reagieren. So wird zum Beispiel häufig Sauerstoff als Hintergrundgas verwendet um die Sauerstoffstöchiometrie in Oxiden zu gewährleisten.

Die Ausbreitung des Plasmas findet immer senkrecht zur Targetoberfläche statt und folgt dabei einer engen Winkelverteilung. Inhomogen gewachsene Schichten lassen sich oft auf die Targetoberfläche zurückführen. Auf rauen Targetoberflächen ist die eingetragene Energieverteilung inhomogen und daher auch die Verdampfungsrate. Durch den Beschuss mit dem Laser können sich

Krater auf dem Target bilden. Die räumliche Ausdehnung durch Verdampfung aus einem Krater ist enger, als auf einer glatten Oberfläche und auch die Ausbreitungsrichtung kann sich während dem Verdampfungsprozess ändern. Dies wirkt sich direkt auf die Homogenität der gewachsenen Schichten aus [123].

### 4.1.1 Beschreibung der Nukleation und des Wachstums dünner Schichten

Der Wachstumsprozess auf dem Substrat hängt von der kinetischen Energie der Teilchen, sowie der Temperatur des Substrats ab. Das Anfangsstadium wird klassischerweise in drei Kategorien eingeteilt, je nach Verhältnis der Oberflächenenergie der ersten Atomlagen der Schicht und der Grenzflächenenergie zwischen dem Substrat und der Schicht. Reines Inselwachstum nach Volmer-Weber findet statt, wenn das Wachstum durch die Grenzflächenenergie bestimmt wird. Zunächst bilden sich Inseln, die im weiteren Verlauf zusammen wachsen. Überwiegt die Oberflächenenergie der Schicht, so bilden sich nach Frank-van der Merwe sofort deckende Schichten, die anschließend lagenweise weiter wachsen. Darüber hinaus ist auch eine Mischform beider Wachstumsmoden nach Stranski-Krastanov beschrieben [68]. Abbildung 4.2 fasst die drei Wachstumsmodell schematisch zusammen.



**Abbildung 4.2:** Die drei Wachstumsmodi nach Volmer-Weber (oben), Frank-van der Merwe (mitte) und Stranski-Krastanov (unten). Die Abkürzung "ML" steht für Monolage.

### 4.1.2 Beschreibung des Wachstums dicker Schichten

Das weitere Wachstum wird durch Strukturzonenmodelle beschrieben. Das erste und einfachste Strukturzonenmodell stammt von Movchan-Demchishin und beschreibt nur den Einfluss der Substrattemperatur  $T_{sub}$  im Vergleich zur Schmelztemperatur  $T_m$  der Schichten auf die Wachstumsmorphologie. Erweitert wurde dieses Model zum Beispiel von Thornton und später Mahieu um auch Sputtereffekte durch die kinetische Energie der auftreffenden Teilchen zu beschreiben [124, 125].

**Zone I** ( $T_{sub}/T_m < 0.3$ ): Bei niedrigen Substrattemperaturen hängt das Wachstum der Kristallite fast ausschließlich von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen ab. Eine Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche ist nicht möglich. Haben die Teilchen nur kleine Energien, so bleiben sie an der Stelle haften, an der sie ankommen. Dieser Mechanismus wird auch "Hit and Stick"-Mechanismus genannt. Hierdurch bilden sich sehr viele Nukleationszentren und nur kleine Kristallite, die zudem viele Gitterbaufehler aufweisen. Zwischen den Kristalliten bilden sich kleine Hohlräume wodurch die Dichte der gewachsenen Schichten kleiner als die des Volumenmaterials ist. Die entstehenden Filme sind polykristallin oder amorph. Eine höhere kinetische Energie, zum Beispiel durch eine höhere Laserenergie oder einen niedrigeren Druck, führt zu sogenannten "Dominoeffekten". Die hochenergetischen Teilchen treffen auf die Oberfläche der Kristallite und stoßen haftende Partikel auf nebenliegende Gitterpositionen. Hierdurch werden die Lücken zwischen den Kristalliten aufgefüllt und der Film wird dichter. Ein orientiertes Wachstum ist nicht möglich.

**Zone II** ( $0.3 T_{sub}/T_m < 0.5$ ): In diesem Bereich wird Oberflächendiffusion der Teilchen möglich. Die Teilchen können sich jedoch nicht über Korngrenzen hinweg bewegen. Die Kristallite wachsen mit flacher Oberfläche teilweise durch die ganze Schicht auf. Sie besitzen nur wenige Gitterfehler, meist im Bereich der Grenzflächen. Die Korngrenzen sind frei von Hohlräumen. Die Größe der Kristallite steigt mit der Substrattemperatur.

**Zone III** ( $T_{sub}/T_m > 0.5$ ): In diesem Bereich wird auch Volumendiffusion möglich und Teilchen können sich über Korngrenzen hinweg bewegen. Ebenso werden Rekristallisationen möglich. Der Film ist nahe einem thermodynamischem Gleichgewichtszustand und hat annähernd die Eigenschaften des Volumenmaterials.

### 4.1.3 Vor- und Nachteile der PLD

Die Vorteile der PLD begründen sich in der guten Steuerung der Stöchiometrie der wachsenden Filme, sowie der teilweise hohen Wachstumsgeschwindigkeiten. Durch Einstellung der Substrattemperatur sowie des Umgebungsdrucks lassen sich während des Ablationsprozesses das Wachstum und dadurch die physikalischen Eigenschaften der Schichten steuern. Auch die Abscheidung von Multischichten ist vergleichsweise einfach und schnell. Man benötigt lediglich einen verstellbaren Laserfokus oder bewegliche Targetträger um zwischen den Materialien während der Abscheidung zu wechseln.

Ein Nachteil dieser Technik ist zum einen, dass nur kleine Oberflächen bedampft werden können und die ablaufenden Prozesse nicht vollständig verstanden sind. Die Suche nach den optimalen Parametern für die Abscheidung verläuft häufig nur über empirische Versuche. Zum anderen können sich während des Ablationsprozesses auch Schmelztröpfchen und größere Partikel bilden, die sich auf den Schichten absetzen, und so die Qualität der wachsenden Schichten negativ beeinflussen. Den Einfluss dieser morphologischen Verunreinigungen kann man durch veränderte PLD Aufbauten im Vergleich zur Standard on-Axis-Geometrie minimieren.

## 4.2 Strukturuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie XRD

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Methode zur Untersuchung kristalliner Strukturen und basiert auf der Streuung elektromagnetischer Strahlung an periodischen Gittern. In Kristallen oder Molekülen liegen die interatomaren Abstände im Bereich von 0.15 - 0.4 nm und damit im Bereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlung (Photonenenergie  $\approx 3 - 8$  keV). Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, so kommt es zu Wechselwirkungen mit den Elektronenhüllen der Atome:

- Inelastische Streuung
  - Photoionisation: Elektronen nehmen die Energie und den Impuls des Photons auf und werden freigesetzt
  - Compton Streuung: Energie wird auf ein Elektron übertragen ohne es freizusetzen
- Elastische Streuung
  - Thomson Streuung: Die Elektronen werden zur Oszillation angeregt. Sie schwingen wie ein Hertz-Dipol mit der Frequenz der einfallenden Strahlung und werden so selbst zu Strahlern. Die Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Strahlung wird konserviert

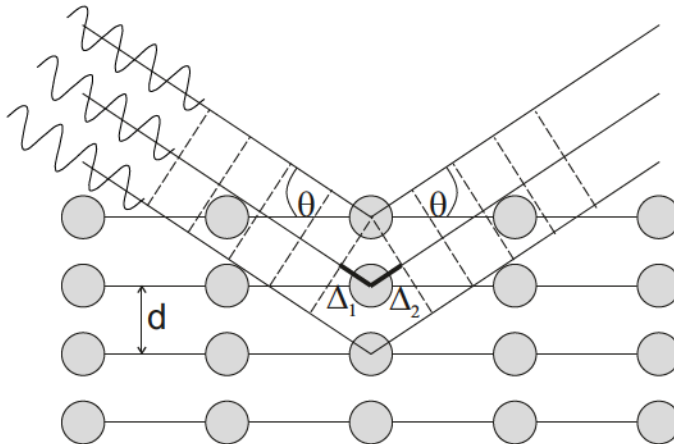


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Bragg-Beziehung.

Bei der Röntgenbeugung wird die elastische Streuung an den Elektronenhüllen genutzt. Es wird allerdings nicht die Streuung eines einzelnen Elektrons beobachtet, sondern die Summe aller angeregter Elektronen der Atome im Verbund. Für die Herleitung der geometrischen Interferenzbedingung der Röntgenbeugung wird angenommen, dass sich alle Streuzentren in den Mittelpunkten der Atompositionen befinden. Da die Streuzentren selber Strahler mit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung sind, kann dieser Prozess auch als Beugung des Röntgenstrahls in diesen Punkten

angesehen werden. In Abbildung 4.3 ist dieser Prozess noch einmal schematisch dargestellt. Ein Röntgenstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda$  trifft in einem Winkel  $\theta$  auf eine Netzebenenschar mit dem Abstand  $d$ . Durch die Beugung des Röntgenstrahls an den Gitterpunkten erfährt dieser eine Phasenverschiebung um  $\Delta_1 + \Delta_2$ . Zwischen den gebeugten Strahlen kommt es zu einer konstruktiven Interferenz, wenn die Phasenverschiebung genau einem vielfachen der eingestrahlten Wellenlänge entspricht. Dieser einfache geometrische Zusammenhang begründet die Bragg-Gleichung:

$$\Delta_1 + \Delta_2 = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Daraus resultiert, dass man nur für bestimmte Kombinationen aus Einstrahlwinkel und Netzebenenabstand ein Messsignal erhält, da sich in allen anderen Fällen die Strahler gegenseitig auslöschen (destruktive Interferenz). In der Praxis wird die Bragg-Gleichung jedoch nicht mit Vielfachen der Wellenlänge verwendet, sondern mit den kristallographischen Netzebenenscharen  $d_{hkl}$ :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (4.2)$$

In dieser Form ist die Gleichung für alle Gitterstrukturen gültig und eine notwendige Bedingung für ein Messsignal.

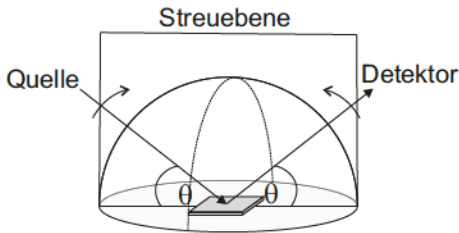
In der Realität werden die Röntgenstrahlen nicht an einem starren Gitterpunkt gebeugt, sondern an den Elektronenhüllen der Atome, die zusätzlichen Gitterschwingungen unterworfen sind, gestreut. Hierdurch erhält man als Signal nicht eine einzelne Linie, sondern eine Verteilung, da es auch eine Verteilung der Phasenverschiebungen gibt.

### 4.2.1 Beschreibung der Bragg-Brentano-Geometrie

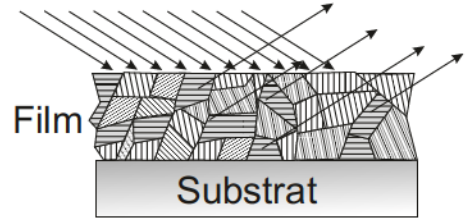
Die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme erfolgt in dieser Arbeit in einer Bragg-Brentano Geometrie. Das Bragg-Brentano-Verfahren wurde ursprünglich für die Pulverdiffraktometrie entwickelt, kann aber auch auf andere Proben typen angewendet werden. Während der Messung wird der Abstand zwischen Röntgenquelle, Probe und Detektor konstant gehalten. Die Röntgenquelle und der Detektor stehen beide in einem Winkel  $\theta$  zur Probenoberfläche (siehe Abbildung 4.4(a)). Während der Messung bewegen sich beide aufeinander zu und variieren so den Winkel  $2\theta$ . In diesem Messaufbau werden nur Netzebenen gemessen, die parallel zur Substratfläche liegen (vergleiche Abbildung 4.4(b)). Orientierte Proben, deren Kristallite alle mit der gleichen Netzebene parallel zum Substrat gewachsen sind, zeigen daher weniger Signale.

### 4.2.2 Bestimmung der Textur einer Probe

Die Textur einer Probe gibt die räumliche Orientierung der Kristallite wieder und kann durch Polfigurmessungen untersucht werden. Es wird die räumliche Verteilung eines bestimmten Git-



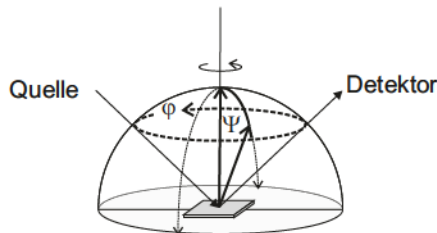
(a) Schematische Darstellung des  $\theta/2\theta$ -Scans.



(b) Nur Netzebenen, die parallel zur Substratfläche stehen, werden gemessen.

**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung der Bragg-Brentano Geometrie und Auswahlregeln für Netzebenen, die die Bragg-Gleichung erfüllen.

tervektors untersucht, wodurch man die Orientierungsdichtefunktion (ODF) der (polykristallinen) Probe erhält. Dazu wird der Winkel zwischen Quelle, Probe und Detektor auf den charakteristischen  $2\theta$ -Wert der zu untersuchenden Gitterebene eingestellt. Anschließend werden der azimutale Winkel  $\varphi$  und der Polarwinkel  $\psi$  variiert (siehe Abbildung 4.5). Aus der Intensitätsverteilung dieser Messung können Aussagen über die Textur getroffen werden. Wird zum Beispiel eine homogene Intensitätsverteilung über alle Winkel gemessen, so liegt eine polykristalline Probe ohne Vorzugsorientierung vor. Wird nur bei einem bestimmten  $\psi$ -Winkel eine homogene Intensitätsverteilung um  $\varphi$  gemessen, so liegt eine Fasertextur vor. In diesem Fall sind alle Kristallite mit der gleichen Netzebene parallel zum Substrat aufgewachsen. Die Kristallite sind jedoch statistisch auf der Substratoberfläche gedreht. Werden nur an bestimmten Winkeln  $\varphi$  und  $\psi$  diskrete Signale gemessen, so besitzen die Kristallite sowohl eine Vorzugsorientierung parallel zur Substratoberfläche wie auch in der Rotation.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung der Aufnahme einer Polfigur. Der Beugungswinkel  $2\theta$  wird fest eingestellt. Während der Messung werden der Azimutwinkel  $\varphi$  und der Polarwinkel  $\psi$  variiert.



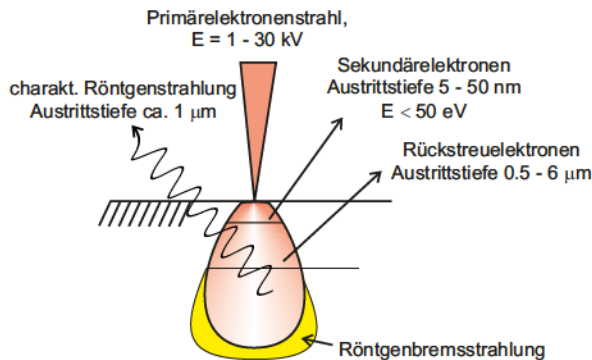
## 4.3 Strukturuntersuchungen mittels Elektronenmikroskopie

### Elektronenmikroskopie

Das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen ist durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts begrenzt und liegt derzeit bei maximal 200 nm. Elektronenmikroskope verwenden hoch beschleunigte Elektronen mit sehr kleinen Wellenlängen (im sub-Nanometerbereich) und ermöglichen so Auflösungen von bis zu 0,1 nm. Mit Hilfe dieser hochenergetischen Elektronen ist es möglich Informationen über die Oberfläche wie auch aus dem Inneren der Probe zu erhalten. Außerdem kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Probe und auch diese können als Messsignal ausgewertet werden.

#### 4.3.1 Beschreibung der Rasterelektronenmikroskopie REM

In einer Elektronenkanone werden Primärelektronen mit Energien zwischen 1 - 30 kV erzeugt. Der Elektronenstrahl wird über elektromagnetische Linsen und eine Apertur gebündelt und über die Probe gerastert. Trifft der Elektronenstrahl auf Materie, so kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen auf der Probenoberfläche, aber auch innerhalb eines gewissen Wechselwirkungsvolumen in der Probe. Abbildung 4.6 stellt die Wechselwirkungsprodukte des Elektronenstrahls mit der Probe schematisch dar.



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungsprodukte eines Elektronenstrahls mit Materie.

Die meisten REMs besitzen verschieden Detektoren um unterschiedliche Signale zu messen. Für einfache Aufnahmen der Oberflächentopographie stehen vor allem die Sekundärelektronen zur Verfügung. Hierbei handelt es sich um emittierte Elektronen aus der äußeren Elektronenhülle der Atome der Probe. Sie besitzen nur eine geringe Energie und werden ungerichtet emittiert. Aufgrund ihrer geringen Energie können nur Sekundärelektronen, die nahe der Oberfläche emittiert werden, die Probe verlassen und detektiert werden. Durch lokale Zählung der emittierten Sekundärelektronen wird ein Bild der Oberfläche erstellt. Der Sekundärelektronendetektor befindet sich

im Vergleich zur Probe auf einem positiven Potential um die Sekundärelektronen in Richtung des Detektors abzuziehen.

Die Detektion von rückgestreuten Primärelektronen erlaubt es einen Materialkontrast innerhalb der Probenoberfläche darzustellen. Die Primärelektronen werden innerhalb des Wechselwirkungsbereichs elastisch an den Atomkernen gestreut und wieder freigesetzt. Die Anzahl der rückgestreuten Elektronen ist stark abhängig von der Ordnungszahl der Atomkerne. Je schwerer ein Element ist, desto größer ist die Ausbeute an rückgestreuten Elektronen und desto heller ist dieser Bereich.

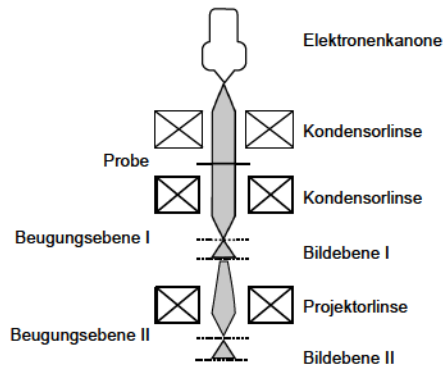
Werden in der Probe kernnahe Elektronen der Atome durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl herausgelöst, so fallen aus den höheren Schalen Elektronen runter und emittieren dabei eine für den Elektronenübergang und das Material charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Strahlung wird in der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt um Materialzusammensetzungen und lokale Elementverteilungen zu bestimmen.

#### 4.3.2 Beschreibung der Transmissionselektronenmikroskopie TEM

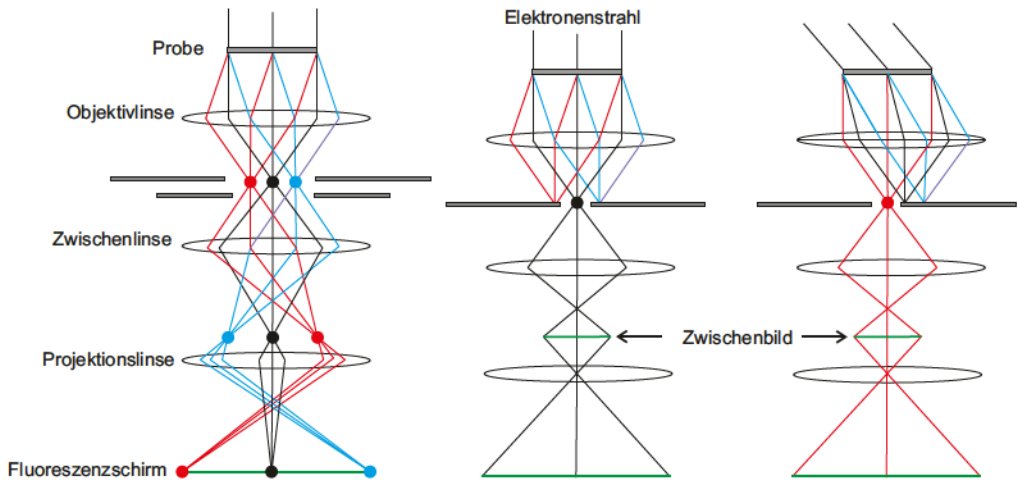
Die Transmissionselektronenmikroskopie unterscheidet sich grundlegend von der Rasterelektronenmikroskopie. Der schematische Aufbau eines TEMs ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Elektronen werden mit einer sehr hohen Beschleunigungsspannung erzeugt (mehrere hundert Kilovolt). In einer ersten Kondensorlinse wird der Elektronenstrahl gebündelt. Die Probe befindet sich im Strahlengang. Damit die Probe durchstrahlt werden kann darf sie eine maximale Dicke, welche vom Material abhängt, nicht überschreiten. In der Regel sind die Proben 200 - 300 nm dick. Innerhalb der Probe werden die Elektronen gebeugt beziehungsweise inelastisch gestreut. Das anschließende Linsensystem dient der weiteren Vergrößerung des Bildausschnitts. Es können verschiedene Blenden eingebracht werden, die bestimmte gebeugte Elektronen durchlassen oder abschirmen. Hierdurch erhält man unterschiedliche Beugungskontraste. Am Fuß des TEMs werden durch fluoreszierende Schirme oder CCD-Kameras die Bilder aufgenommen.

Die Elektronenbeugung folgt den gleichen Gesetzen wie die Röntgenbeugung. Da die Wellenlänge der eingesetzten Elektronen jedoch viel kleiner als die von Röntgenstrahlung ist, sind nach der Bragg-Gleichung die Beugungswinkel auch viel kleiner. Ein Elektronenbeugungsbild (Selected Area Electron Diffraction SAED) ist eine direkte Abbildung des reziproken Gitters an einem bestimmten Punkt der Probe. Hierdurch können analog zur Röntgenbeugung Aussagen über die Kristallstruktur der Probe und zum Beispiel kristallographischer Orientierungen getroffen werden. Der Unterschied zwischen der Röntgenbeugung und der Elektronenbeugung ist, dass bei XRD Untersuchungen über makroskopische Längen gemittelt wird, wohingegen bei der SAED lokale Strukturen untersucht werden.

Für die Bildaufnahme werden nur Elektronen verwendet, die elastisch an den Atomkernen der Probe gebeugt werden. Inelastisch gebeugte Elektronen erfahren einen Energieverlust und verändern so ihre Wellenlänge, was anschließend durch chromatische Abberation zu unscharfen Bildern führt. Dies wird durch geeignete Linsen und Aperturen verhindert. Durch die Beugung der Elektronen erhält man wie auch im REM einen Materialkontrast, der abhängig von der Ordnungszahl



**Abbildung 4.7:** Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskop mit Anordnung der Linsen und Fokalebene.



**Abbildung 4.8:** TEM Strahlengang im Beugungs- (links), Hellfeld- (mitte) und Dunkelfeld-Modus (rechts).

der Elemente ist.

In sogenannten Hellfeldaufnahmen werden nur Elektronen verwendet, die die Probe ungebeugt verlassen haben. Der Kontrast hängt vom Verhältnis zwischen gebeugten und ungebeugten Elektronen ab. Sogenannte Dunkelfeld-Aufnahmen erhält man, wenn man nur Elektronen verwendet, die in einem bestimmten Winkel von der Probe gebeugt werden. Der Elektronenstrahl fällt dabei nicht senkrecht auf die Probe, sondern in einem Winkel, so dass die gebeugten Elektronen anschließend senkrecht durch die Apperturblenden auf den Detektor treffen. Durch die reduzierte Zahl an verwendeten Elektronen erscheinen die Bilder dem Namen nach dunkler. Dafür sind die Beugungs- kontraste zwischen unterschiedlich orientierten Kristalliten höher. Dunkelfeldaufnahmen werden genutzt um Phasengrenzen und Spannungsfelder in der Umgebung von Versetzungsnetzwerken sichtbar zu machen. Die Strahlengänge für die drei Aufnahmemethoden sind in Abbildung 4.8 schematisch gezeigt.

## 4.4 Messung der ionischen Leitfähigkeit mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie EIS

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine vielseitiges Instrument zur in-situ-Messung von elektrochemischen Prozessen. Sie basiert auf dem unterschiedlichen Verhalten elektrochemischer Prozesse auf einen zeitlich veränderlichen Strom  $I(t)$  oder einer zeitlich veränderlichen Spannung  $V(t)$ . Die Probe wird mit einem Wechselstrom oder einer Wechselspannung konstanter Amplitude angeregt und die Antwort des Systems frequenzabhängig analysiert. Der Strom ist dabei um den Phasenwinkel  $\phi$  im Vergleich zur Spannung verschoben. Das untersuchte System muss sich in einem stationären Zustand befinden und sich linear verhalten. Analog zu Gleichstrommessungen, bei denen der Widerstand das Verhältnis aus Spannung und Strom ist, ist die Impedanz als Verhältnis von Wechselspannung und Wechselstrom definiert. In komplexer Schreibweise wird die Impedanz folgendermaßen definiert ( $\omega = 2\pi f$  Kreisfrequenz):

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \exp^{i\omega t}}{I_0 \exp^{i\omega t - \phi}} = Z_0 \exp^{i\phi} = Z_0 (\cos \phi - i \sin \phi) \quad (4.3)$$

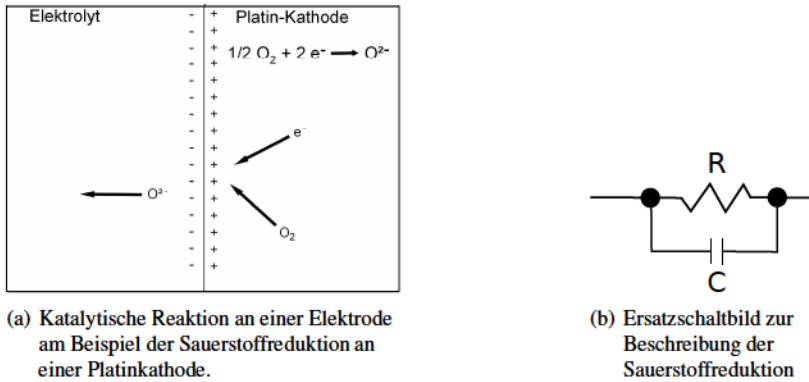
und kann in einen Real- und einen Imaginärteil geteilt werden:

$$Z_{Real} = Z_0 \cos(\phi) \quad (4.4)$$

$$Z_{Imag} = -Z_0 \sin(\phi) \quad (4.5)$$

Die Impedanz eines Widerstandes ist unabhängig von der Frequenz und damit gilt  $Z_{Imag} = 0$ , da

## 4. Verwendete Methoden



**Abbildung 4.9:** Schematische Beschreibung der Sauerstoffreduktion mittels eines RC-Elements.

$\phi = 0$ . Die Frequenzantwort eines Kondensators hingegen ist nur durch den Imaginärteil bestimmt:

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (4.6)$$

mit

$$I(t) = C \frac{d(V_0 \exp^{i\omega t})}{dt} = C(i\omega) V_0 \exp^{i\omega t} \quad (4.7)$$

folgt

$$Z_C = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \exp^{i\omega t}}{C(i\omega) V_0 \exp^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C} \quad (4.8)$$

Die Stärke (und gleichzeitig die Schwäche) der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist die Möglichkeit physikalische Prozesse durch elektrische Ersatzschaltbilder aus Widerständen  $R$ , Kondensatoren  $C$  oder Spulen  $L$  zu beschreiben. Die katalytische Reaktion auf einer Elektrode kann man zum Beispiel im einfachsten Fall durch Parallelschaltung eines Widerstandes mit einem Kondensator beschreiben. Der Widerstand  $R$  ist ein Maß für die katalytischen und kinetischen Effekte auf der Elektrode und der Kondensator ist ein Maß für die entstehende elektrische Doppelschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt. Schematisch ist dieser Sachverhalt in Abbildung 4.9 dargestellt.

Die Impedanz des Ersatzschaltbildes in Abbildung 4.9 wird beschrieben durch:

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (4.9)$$

Die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  ist der Punkt an dem der Imaginärteil sein Maximum erreicht:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (4.10)$$

Impedanzdaten werden meist in einem Nyquist-Diagramm dargestellt. Es wird der Imaginärteil  $Z_{imag}$  gegen den Realteil  $Z_{real}$  aufgetragen (siehe Abbildung 4.10). Die Parallelschaltung eines RC-Elements resultiert in einem Halbkreis, aus dessen Durchmesser der Widerstand bestimmt werden kann. Aus der Resonanzfrequenz wird die Kapazität berechnet. Generell werden die gemessenen Punkte durch die Kombination mehrerer Ersatzschaltbilder beschrieben. Hierin liegt die Schwäche der Impedanzspektroskopie. Man kann ein und dasselbe Spektrum mit vielen verschiedenen Ersatzschaltbildern anpassen, die physikalische Interpretation der Ersatzschaltbilder ist die eigentliche Aufgabe. Generell sollte mit möglichst wenigen Freiheitsgraden gearbeitet werden und einfache Ersatzschaltbilder sind zu bevorzugen.

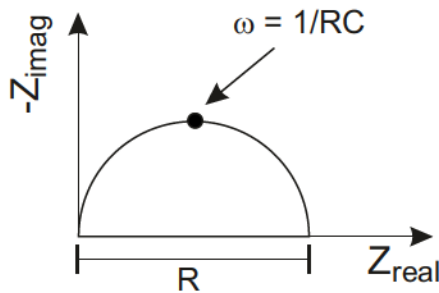


Abbildung 4.10: Nyquist Diagramm eines parallelen RC-Ersatzschaltbildes.

In vielen Experimenten werden keine perfekten Halbkreise beobachtet, sondern eher unterdrückte und aufgeweitete Halbkreise gemessen. Ein Kondensator beschreibt idealisierte elektrochemische Reaktionen. Reaktionen mit räumlich inhomogenen Eigenschaften werden über "Constant-Phase-Elements"(CPE) beschrieben. Die Impedanz eines CPE ist definiert als:

$$Z_{CPE} = Q(i\omega)^m \quad (4.11)$$

$Q$  ist der Vorfaktor des CP-Elements und  $m$  ist eine Zahl zwischen 0 und 1. Für  $m = 1$  ist  $Q$  mit der Kapazität eines Kondensators gleichzusetzen. Für Werte von  $m < 1$  kann die Kapazität des Prozess wie folgt berechnet werden:

$$C = R^{\frac{1-m}{m}} \cdot Q^{\frac{1}{m}} \quad (4.12)$$

# 5 Experimentelle Arbeiten

Im folgenden Abschnitt wird die Präparation der YSZ/SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Multischichten behandelt. Es wird zunächst erläutert wie die Targets für die PLD hergestellt werden und bei welchen Bedingungen die Multischichten abgeschieden werden. Des Weiteren wird gezeigt, wie die Schichtdicke der Proben durch Rasterelektronenmikroskopie bestimmt wird. Im Anschluss wird dargestellt, wie die Struktur und Textur der Proben durch Röntgenbeugung bestimmt wird. Anhand dieser Messungen wird in Kapitel 6 die Ausdehnung des verspannten Bereichs als Funktion der Schichtdicke und der Textur bestimmt. Abschließend werden die Impedanzmessungen zur Bestimmung des Einflusses der Grenzflächenspannung und der Textur auf die ionische Leitfähigkeit beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Kapitel 7 dargestellt.

## 5.1 Präparation der Targets für die PLD

Die Pulver wurden verwendet wie sie geliefert wurden. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Partikelgröße circa 2 μm, 99,999 % Chempur, Karlsruhe, Deutschland) und Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Partikelgröße circa 8 μm, 99,999 % Chempur, Karlsruhe, Deutschland) werden mit 3 Gew.-% Binder (Optapix PAF35, Zschimmer und Schwarz GmbH & Co KG) und etwas Wasser zu einem Brei verrieben. Das Gemisch wird über Nacht getrocknet. Das getrocknete Pulver/Binder-Gemisch wird fein auf gemörsert und in einer Pressform mit 24 mm Durchmesser uniaxial mit einer Kraft von 35 kN für 2 min. gepresst. Anschließend werden die Presslinge in Gummifinger überführt, evakuiert, verknotet und isostatisch in einer „Öl-Press“ für 10 min bei 400 kN gepresst. Die Grünkörper haben einen Durchmesser von circa 22 mm und eine Höhe von circa 5 mm. Die Grünkörperdichte beträgt > 60 % der theoretischen Dichte. Der Binder wird bei 600 °C für 12 h verbrannt. Die entbinderten Körper werden bei 1500 °C gesintert (Aufheizen: 2 K/min, 12 h Haltezeit bei 1500 °C, Abkühlen 1 K/min). Die gesinterten Körper besitzen eine Dichte von 80 %.

## 5.2 Präparation der Multischichten per PLD

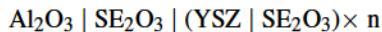
Die alternierenden Multischichten aus Yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ, 9.5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Crystek, Deutschland) und einem Seltenerdsesquioxid SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SE = Dy, Y, Er, Sc) werden mittels gepulster Laserdeposition hergestellt. Als Substrate dienen Saphir Einkristalle (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),

welche entlang der (0001)-Achse geschnitten und einseitig poliert sind (CrysTec GmbH, Berlin, Deutschland oder MaTeCK GmbH, Jülich, Deutschland).

Es werden Proben mit zwei verschiedenen Parametersätzen hergestellt. Zum einen werden Proben mit  $Y_2O_3$  und  $Er_2O_3$  als Gegenmaterial zu YSZ bei  $700\text{ °C}$  (4 A Heizstrom, SiC-Meander-Heizung) und einem Sauerstoffdruck von  $10^{-3}$  mbar hergestellt. Es wird ein Excimer Laser ( $\lambda = 248\text{ nm}$ ,  $\tau = 25\text{ ns}$ ,  $1,2\text{ J}$ ,  $10\text{ Hz}$ ) verwendet. Die Depositionsrate in diesem Aufbau beträgt circa  $1\text{ nm/s}$  für alle Materialien.

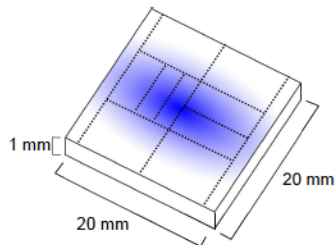
Weitere Proben mit  $Dy_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  und  $Sc_2O_3$  werden bei etwa  $400\text{ °C}$  und einem Sauerstoffdruck von 6 mbar hergestellt. Es wird ebenfalls ein Excimer Laser ( $\lambda = 248\text{ nm}$ ,  $\tau = 25\text{ ns}$ ,  $0,2\text{ J}$ ,  $10\text{ Hz}$ ) verwendet. Die Depositionsrate beträgt circa  $0,20\text{ nm/s}$  für die Seltenerdoxide und  $0,12\text{ nm/s}$  für YSZ. Im folgenden werden die Proben aus den beiden Abscheidungen als Proben aus der "schnellen" oder "langsamen" Abscheidung bezeichnet.

Die Multischichten haben den folgenden Aufbau.



Die  $Er_2O_3$  Multischichten werden sowohl mit als auch ohne eine  $Y_2O_3$ -Epitaxievermittlerschicht zwischen dem Substrat und den Dünnschichten hergestellt, was zu wohl texturierten Schichten und solchen mit einer Fasertextur führt. Im Anschluss an die Deposition werden die Proben 48 - 96 h bei  $800\text{ °C}$  ausgelagert. Die Heiz- und Abkühlraten betragen je  $2\text{ K/min}$ .

Für die elektrischen Messungen werden die Proben mit Hilfe einer Niedertourensäge nach Abbildung 5.1 geschnitten.



**Abbildung 5.1:** Probengeometrie. Die Proben werden entlang der gestrichelten Linien aus dem Substrat herausgeschnitten. Der angedeutete Farbverlauf soll die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat visualisieren. In der Mitte der Probe sind die Schichten am dicksten und werden nach außen hin dünner

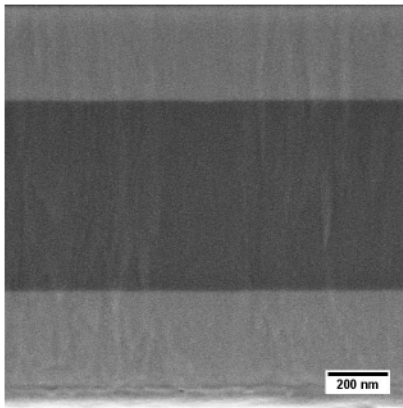
## 5.3 Bestimmung der Schichtdicke der Einzellagen im REM

Die Schichtdicke der Proben wird mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Für die Messung müssen die Seitenflächen der Multischichten plan sein. Die Proben werden mit Hilfe eine

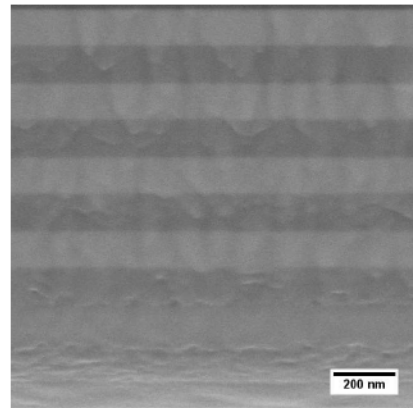


## 5. Experimentelle Arbeiten

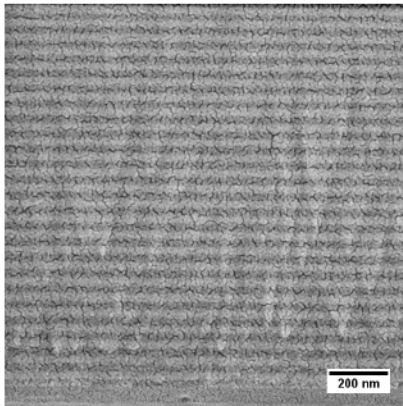
Ionenpolierers (SM-09010, JEOL USA, Inc, Peabody, MA, USA) bei einer Spannung von 5 kV und einem Strom von etwa 100  $\mu\text{A}$  für 1 h poliert. Dadurch wird eine planpolierte Stelle von etwa 2 mm Länge und 0,5 mm Tiefe produziert. Die Bilder werden mit dem In-Lense- und dem ASB- (Angle Selective Backscattering) Detektor aufgenommen, da diese den besten Materialkontrast liefern. Auf diese Weise können Schichtdicken bis etwa 30 - 20 nm aufgelöst werden. Noch dünnere Schichten werden durch Extrapolation der Ablationszeit bestimmt. In Abbildung 5.2 sind einige Beispielbilder gezeigt. Die lineare Anpassung der bestimmten Schichtdicken als Funktion der Ablationszeit liefert eine Ablationsrate von  $1,17 \pm 0,01 \text{ nm/s}$  (siehe Abbildung 5.2(d)).



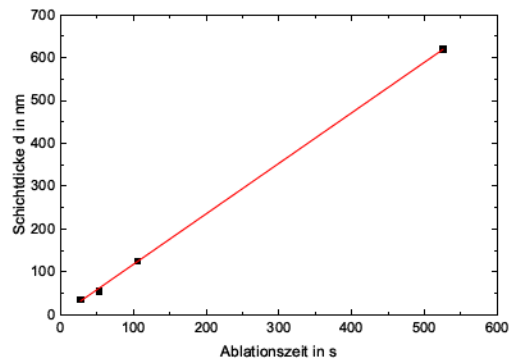
(a) 3 Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 620 \text{ nm}$ ;  $d_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 300 \text{ nm}$



(b) 9 Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 125 \text{ nm}$ ;  $d_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 110 \text{ nm}$



(c) 51 Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 26 \text{ nm}$ ;  $d_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 26 \text{ nm}$



(d) Gemessene Schichtdicke als Funktion der Ablationszeit. Die rote Linie gibt die lineare Anpassung der Daten wieder.

**Abbildung 5.2:** REM Aufnahmen (a - c) von  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der schnellen Abscheidung und gemessene YSZ Schichtdicke als Funktion der Ablationszeit (d). Die hellen Schichten sind  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Schichten und die dunklen sind YSZ Schichten.

## 5.4 Bestimmung der Struktur und Textur der Multischichten mittels Röntgenbeugung

Die Struktur- und Texturuntersuchungen werden mit einem Philips X'Pert MRD 3050/65 (Cu  $K\alpha$ ) durchgeführt. Die Strukturuntersuchungen werden in einer einfachen Bragg-Brentano Geometrie aufgenommen. Der gemessene Bereich erstreckt sich von  $15 - 120^\circ$ . Die Diffraktogramme wurden mit einer Schrittweite von  $0.05^\circ$  und die Polfiguren in  $5^\circ$ -Schritten in  $\varphi$  und  $\psi$  gemessen.

Für die Spannungsmessungen werden Diffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie bei Kippwinkeln von  $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 70.5^\circ$  aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Winplotr.

In Abbildung 5.3 sind die Winkelbeziehungen zwischen den (111)- und (100)-Ebenen dargestellt, welche in den Polfiguren gemessen wurden.

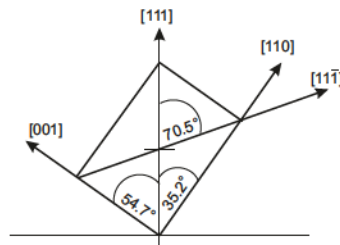


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Winkelbeziehungen zwischen Ebenen im kubischen Kristall.

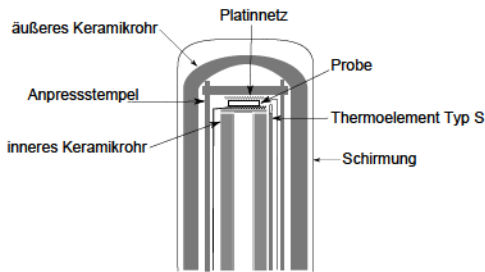
## 5.5 Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Als Messaufbau dienen ein Probostat<sup>TM</sup> der Firma NorECs Norwegian Electro Ceramics AS und ein Carbolite Röhrenofen VST12/400.

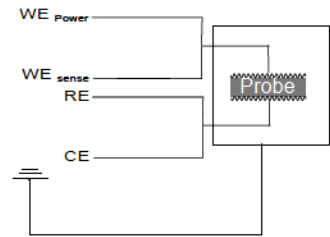
Der Probostat<sup>TM</sup> besteht hauptsächlich aus einem inneren und einem äußeren Keramikrohr (siehe Abbildung 5.4(a)). Die Probe wird zwischen dem inneren Keramikrohr und einem Anpressstempel eingeklemmt und über zwei Platinnetze kontaktiert. Auf Höhe der Probe befindet sich ein Thermoelement des Typs S, welches eine direkte Kontrolle der Temperatur um die Probe ermöglicht. Geschützt wird dieser Aufbau durch das äußere Keramikrohr. Da es sich um sehr hochohmige Proben ( $> 100 \text{ k}\Omega$ ) handelt wird der Aufbau zusätzlich durch ein Metallrohr aus hochtemperaturfestem Stahl vor äußeren Störungen abgeschirmt.

Als Impedanzbrücke dient die Electrochemical Workstation Zennium (ZÄHNER-elektrik I. Zahner-Schiller GmbH & Co. KG, Kronach, Deutschland). Es wird in einem Zwei-Elektroden-Aufbau

## 5. Experimentelle Arbeiten



(a) Schematischer Aufbau des Probostats mit Probe



(b) Schematische Darstellung der Verbindung der Impedanzbrücke mit der Probe und der elektromagnetischen Abschirmung.

**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Leitfähigkeitsbestimmung von Multischichten.

mit äußerer Schirmung gemessen (siehe Abbildung 5.4(b)). Die Proben werden an den Stirnflächen kontaktiert. Hierzu werden die Proben von beiden Seiten zunächst mit Platin (40 mA, 120 s) und anschließend mit einer Gold-Palladium-Legierung (40 mA, 40 s) bedampft. Die Bedampfung erfolgt in einem Magnetron Sputter Coater für die REM Probenpräparation (Q150T, Quorum Technologies Ltd, East Grinstead, UK). Um einen möglichst guten Kontakt zu den groben Platinnetzen herzustellen werden die Proben noch zwei mal auf beiden Seiten mit Platinpaste bestrichen und für je 10 min. bei 130 °C getrocknet.

Die so präparierten Proben werden in den Probostat™ eingebaut und über Nacht bei 700 ° ausgelagert. Die Impedanzmessungen werden in einem Temperaturbereich von 700 °C bis 450 °C in 50 °C-Schritten durchgeführt. Es wird mit einer Anregungsamplitude von 100 mV in einem Frequenzbereich von  $10^{-1}$  -  $10^6$  Hz gemessen.

Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte mit dem Programm ZView (Scribner Associates, Inc, USA). Aus den so bestimmten Widerständen  $R$  wurden die Leitfähigkeit  $\sigma$  mit den Abmaßen der Proben bestimmt.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{B \cdot H} \quad (5.1)$$

$L$  ist die Länge des Leiters,  $B$  die Breite und  $H$  die Gesamtschichtdicke des Leiters ( $H = n \cdot d$ ,  $d$  ist die Schichtdicke einer Einzellege)

# 6 Strukturuntersuchungen der $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

In Kapitel 3.4.1 wurde ein analytisches Modell entwickelt, welches die Spannung und Dehnung in kolumnaren Dünnschichten als Funktion der Fehlpassung und der mechanischen Eigenschaften der Schichtmaterialien beschreibt. Das Modell wurde in Kapitel 3.4.3 erweitert um die durch Röntgenspannungsmessungen gemessene Dehnung beider Materialien zu beschreiben. Die Ausdehnung des verspannten Bereichs  $\delta_0$  kann nun durch schichtdickenabhängige Messung der Verschiebung der Netzebenenabstände bestimmt werden.

Um das Modell zu überprüfen, wurden 6 Multischichtsysteme mit variierender Fehlpassung und Textur auf (0001)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten per PLD hergestellt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen vorgestellt. Je nach kombiniertem Seltenerdoxid  $\text{SE}_2\text{O}_3$  wird eine unterschiedliche Grenzflächendehnung  $\varepsilon_0$  eingestellt. Neben den Seltenerdoxiden wurden auch die Abscheidebedingungen variiert, welche die Textur der Proben stark beeinflussen.

Es werden zunächst die Ergebnisse aus den  $\theta/2\theta$ -Scans für verschiedene Materialkombinationen und Abscheidebedingungen beschrieben und die Texturmessungen betrachtet. Zum Abschluss werden die Ergebnisse verglichen und diskutiert. Durch Anwendung des mechanischen Spannungsmodells auf die Messdaten wird die Ausdehnung des verspannten Grenzflächenbereichs  $\delta_0$  für die unterschiedlichen Materialkombinationen und Abscheidebedingungen bestimmt.

## 6.1 Strukturuntersuchung der Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie

Dieser Abschnitt behandelt die Proben, die im Forschungszentrum Jülich hergestellt wurden. Die Filme wurden bei hohen Substrattemperaturen ( $\approx 700\text{ °C}$ ) und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ( $10^{-3}$  mbar) abgeschieden. Die Pulsenergie des Lasers lag bei 1,2 J. Die Abscheideraten aller Materialien bei diesen Bedingungen liegen bei etwa 1 nm/s.

Es wurden drei Multischichtsysteme hergestellt:

- $\text{Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Y}_2\text{O}_3 \mid (\text{YSZ} \mid \text{Y}_2\text{O}_3) \times n$   $\varepsilon_0 = 1,52 \%$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Y}_2\text{O}_3 \mid \text{Er}_2\text{O}_3 \mid (\text{YSZ} \mid \text{Er}_2\text{O}_3) \times n$   $\varepsilon_0 = 1,26 \%$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Er}_2\text{O}_3 \mid (\text{YSZ} \mid \text{Er}_2\text{O}_3) \times n$   $\varepsilon_0 = 1,26 \%$

Es werden die  $\theta/2\theta$ -Scans bei  $\psi = 0^\circ$  und bei  $\psi = 70,5^\circ$  vorgestellt. Bei  $\psi = 0^\circ$  wird die Verschiebung der Netzebenen parallel zur Substratoberfläche gemessen. Bei einem Kippwinkel von  $\psi = 70,5^\circ$  findet man in einem kubischen System mit (111)-Orientierung zur Substratebene weitere (111)-Ebenen. Die Änderung der Netzebenenabstände dieser Ebenen gibt (annähernd) die elastische Dehnung der xz- beziehungsweise yz-Ebene wider. Der Vergleich der Netzebenenverschiebung als Funktion der Schichtdicke in beiden Raumrichtungen zeigt, wie die biaxiale Fehlpassungsspannung zwischen dem Seltenerdoxid  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und dem YSZ abgebaut wird.

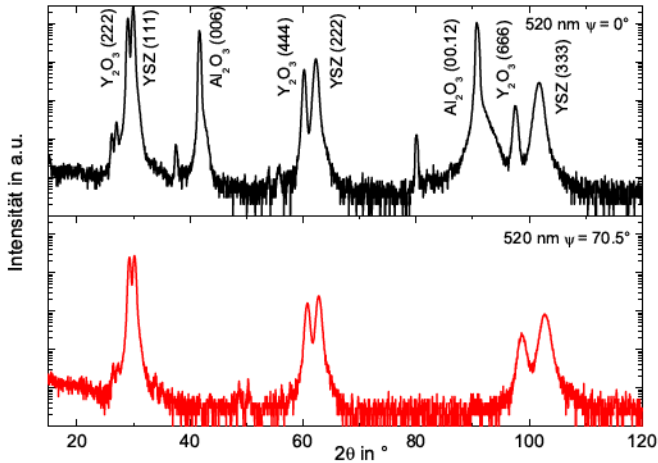
### 6.1.1 Struktur der $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

Alle Proben diesen Typs zeigen in den  $\theta/2\theta$ -Scans mit Kippwinkeln von  $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 70,5^\circ$  zur Substratnormalen nur Reflexe, die den (222)- beziehungsweise (111)-Netzebenen des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und YSZ zugeordnet werden können sowie deren Beugungen höherer Ordnung. Bei  $\psi = 0^\circ$  sieht man auch die Substratreflexe des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (006 und 00.12). Die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und die YSZ-Reflexe zeigen annähernd gleiche Intensität. Die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - Reflexe liegen aufgrund der größeren Netzebenenabstände immer bei kleineren  $2\theta$ -Werten als die YSZ-Reflexe.

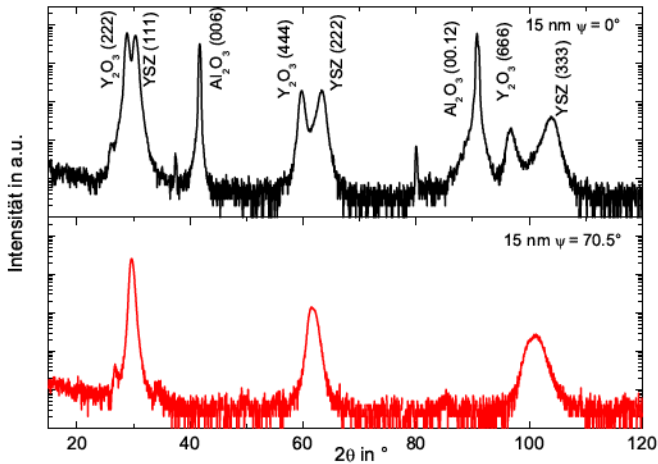
In Abbildung 6.1 werden die Diffraktogramme einer Probe mit insgesamt drei Schichten gezeigt, wobei die YSZ-Schicht 520 nm dick ist. In Abbildung 6.2 sind die Diffraktogramme einer Probe mit insgesamt 101 Schichten und einer Einzelschichtdicke des YSZ von 10 nm gezeigt. Für beide Proben sind sowohl die Messungen bei  $\psi = 0^\circ$  als auch bei  $\psi = 70,5^\circ$  dargestellt. Der Vergleich der Messungen bei  $\psi = 0^\circ$  und bei  $\psi = 70,5^\circ$  weist für die dicken YSZ- und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten in beiden Richtungen nur wenig Unterschied auf. Pro Beugungsordnung sind immer zwei getrennte Peaks zu erkennen. Die dünnen Schichten zeigen in der Messung bei  $\psi = 0^\circ$  eine Verschiebung des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Reflexes zu kleineren und des YSZ-Reflexes zu größeren  $2\theta$ -Werten. In den Messungen bei  $\psi = 70,5^\circ$  sind die Reflexe in die umgekehrte Richtung verschoben und fallen aufeinander, das heißt es sind nur noch drei Reflexe messbar.

Die Schichtdicke beeinflusst die Lage der Reflexe. In Abbildung 6.3 ist der Verlauf der Röntgenreflexe mit der Schichtdicke exemplarisch für vier Proben mit unterschiedlich dicken Einzellschichten dargestellt. Bei  $\psi = 0^\circ$  vergrößert sich der Reflexabstand zwischen  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und YSZ, je dünner die Schichten werden. Bei  $\psi = 70,5^\circ$  laufen die Reflexe aufeinander zu, bis bei sehr dünnen Schichten optisch nur noch ein überlagerter Reflex ohne trennbare Maxima zu sehen ist.

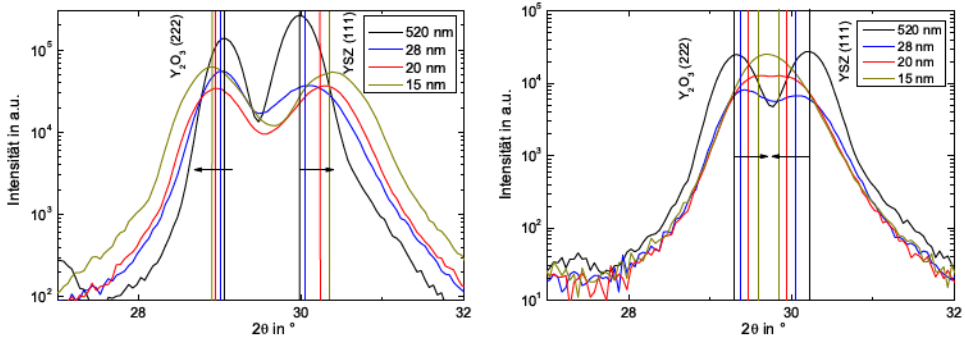
In Abbildung 6.4 ist die Halbwertsbreite der YSZ-(111)-Reflexe als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Die Halbwertsbreite variiert zwischen  $0,4^\circ$  und  $0,9^\circ$ . Mit abnehmender Schichtdicke steigt die Halbwertsbreite und nimmt für Schichtdicken kleiner 100 nm einen nahezu konstanten Wert an. Die Zunahme der Halbwertsbreite mit  $1/d$  ist in der unverkippten Messung bei  $\psi = 0^\circ$  größer als bei  $\psi = 70,5^\circ$ .



**Abbildung 6.1:** Diffraktogramme für eine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ-Multischicht aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit drei Schichten. Die YSZ-Schicht hat eine Dicke von 520 nm. Die beiden Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten sind 280 nm dick. Oben: Messung bei  $\psi = 0^\circ$ ; unten: Messung bei  $\psi = 70,5^\circ$ .



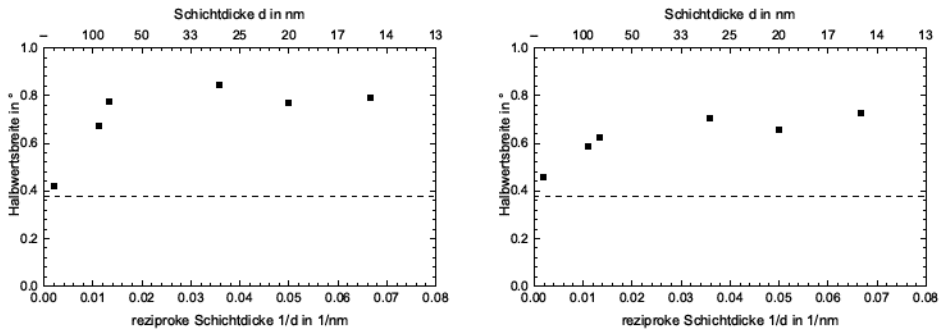
**Abbildung 6.2:** Diffraktogramme für eine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ-Multischicht aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit 101 Schichten. Die YSZ-Schichten haben eine Dicke von 10 nm. Die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten sind 10 nm dick. Oben: Messung bei  $\psi = 0^\circ$ ; unten: Messung bei  $\psi = 70,5^\circ$ .



(a)  $\psi = 0^\circ$

(b)  $\psi = 70,5^\circ$

**Abbildung 6.3:** Vergleich der Reflexlagen für  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit unterschiedlicher Schichtdicke. Die vertikalen Linien geben die Position der Schwerpunkte der Reflexe wieder, wie sie aus der Datenanpassung erhalten wurden. Die Pfeile verdeutlichen die Richtung, in die sich die Reflexe mit kleiner werdender Einzelschichtdicke bewegen.



(a)  $\psi = 0^\circ$

(b)  $\psi = 70,5^\circ$

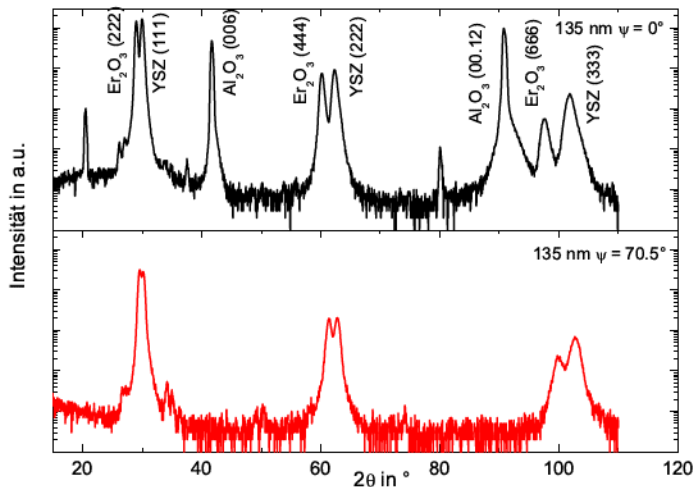
**Abbildung 6.4:** Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  für  $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an.

### 6.1.2 Struktur der $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

Zunächst werden die Multischichten mit einer  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittlerschicht besprochen. Analog zu den  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten werden nur Substratreflexe und Reflexe, die den (111)-Netzebenen der Schichtmaterialien zugeordnet werden, gemessen (siehe Abbildungen 6.5 und 6.6). Für beide Schichtmaterialien sind die Reflexintensitäten in etwa gleich. Für die einzelne  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht ist kein separater Reflex messbar.

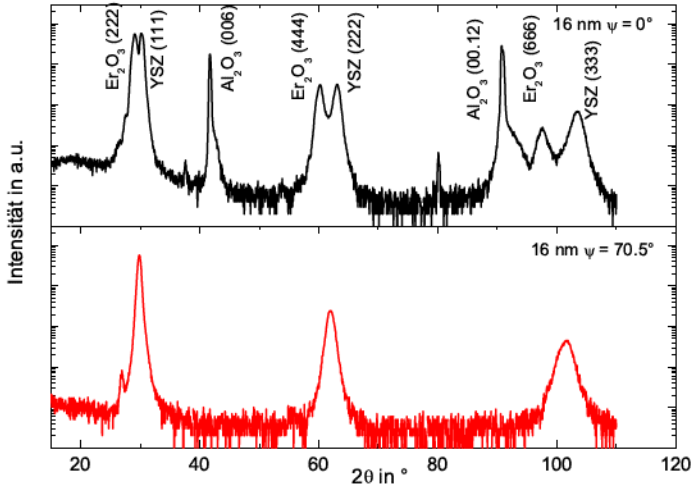
Die Verschiebung der Reflexlage als Funktion der Schichtdicke verläuft analog zu den  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten (vergleiche Abbildung 6.3), weshalb die Daten hier nicht nochmal gezeigt werden. Die Halbwertsbreiten der Reflexe (Abbildung 6.7) liegen zwischen  $0,4^\circ$  und  $0,7^\circ$ . Es wird in beiden Messrichtungen eine Verbreiterung der Peaks mit abnehmender Schichtdicke festgestellt, die für beide Messrichtungen annähernd gleich verläuft. Unterhalb von 100 nm Schichtdicke ist die Halbwertsbreite nahezu konstant.

Neben diesen Proben wurden auch Multischichten mit  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  ohne unterste  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittlerschicht gewachsen. Die Diffraktogramme unterscheiden sich nicht von den bisher gezeigten, weshalb diese hier nicht nochmal gezeigt werden. Die Halbwertsbreite der Multischichten ohne Epitaxievermittler liegt für dicke Schichten bei etwa  $0,5^\circ$  (siehe Abbildung 6.8). Mit abnehmender Schichtdicke steigt die Halbwertsbreite deutlich an.

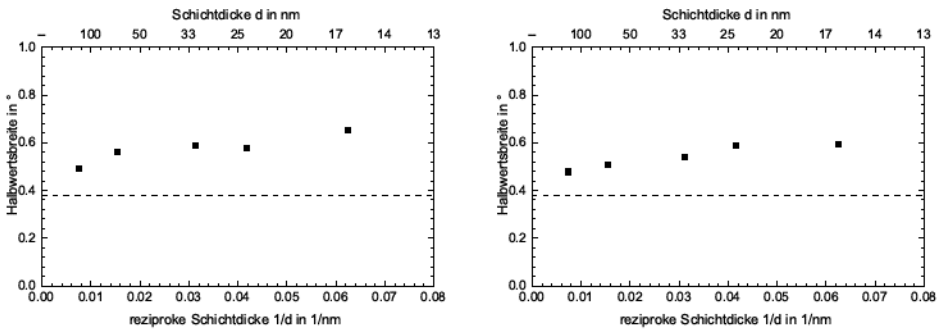


**Abbildung 6.5:** Diffraktogramme für eine  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit 12 Schichten. Die YSZ-Schichten haben eine Dicke von 135 nm. Die  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 65 nm dick. Die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittlerschicht ist 85 nm dick.





**Abbildung 6.6:** Diffraktogramme für eine  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit 68 Schichten. Die YSZ-Schichten haben eine Dicke von 16 nm. Die  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 12 nm dick. Die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittlerschicht ist 85 nm dick.



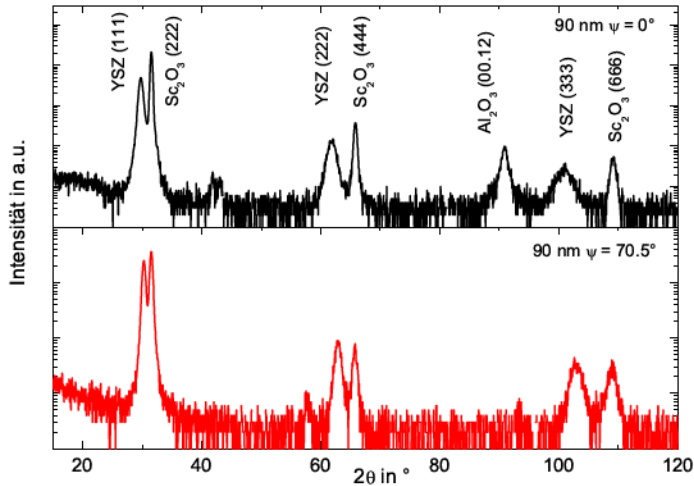
(a)  $\psi = 0^\circ$

(b)  $\psi = 70,5^\circ$

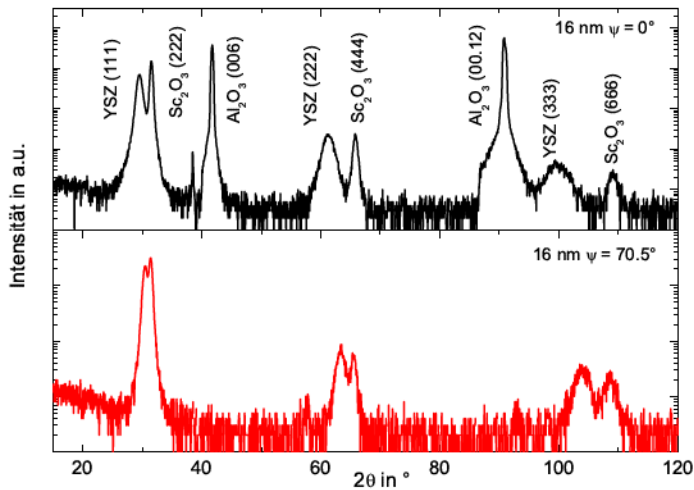
**Abbildung 6.7:** Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  für  $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an.



sind, wie die YSZ-Schichten.



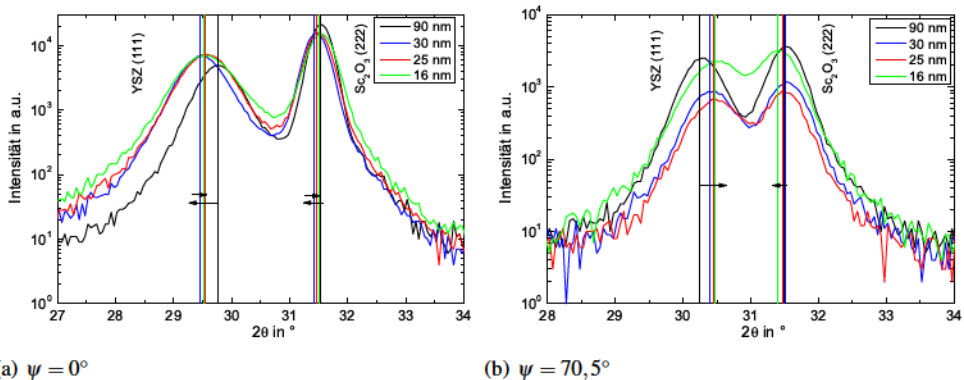
**Abbildung 6.9:** Diffraktogramme für eine  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit drei Schichten. Die YSZ-Schicht hat eine Dicke von 90 nm. Die  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 290 nm dick.



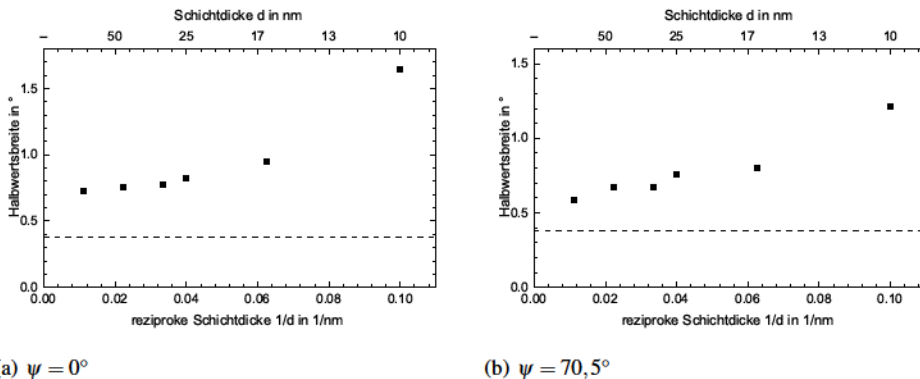
**Abbildung 6.10:** Diffraktogramme für eine  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit 33 Schichten. Die YSZ-Schichten haben eine Dicke von 16 nm. Die  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 30 nm dick.

Die Reflexlage verschiebt sich entgegengesetzt zu den zuvor besprochenen Systemen (siehe Abbildung 6.11). Bei  $\psi = 0^\circ$  verschieben sich die YSZ-Reflexlagen zu kleineren  $2\theta$ -Werten mit kleiner werdender Schichtdicke. Die Proben mit 25 nm und 16 nm YSZ-Schichtdicke erfahren entgegen

dem Trend wieder eine leichte Verschiebung zu größeren  $2\theta$ -Werten. Für das  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  wird kaum eine Veränderung beobachtet. Bei  $\psi = 70,5^\circ$  verschieben sich die Werte des YSZ einheitlich zu größeren  $2\theta$ -Werten. Das  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  erfährt wiederum kaum eine Änderung der Gitterkonstante. Analog zu den vorherigen Messungen steigen die Halbwertsbreiten der YSZ-Reflexe mit kleiner werdender Schichtdicke (siehe Abbildung 6.12). Für die dickste Schicht (90 nm) werden bei  $\psi = 0^\circ$  Werte um  $0,7^\circ$  beziehungsweise bei  $\psi = 70,5^\circ$  um  $0,6^\circ$  gemessen. Die Halbwertsbreiten steigen mit kleiner werdender Schichtdicke auf  $1,6^\circ$  beziehungsweise  $1,4^\circ$ .



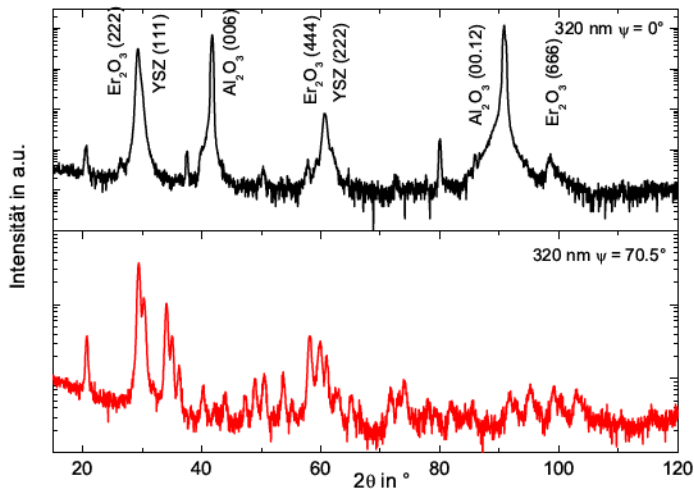
**Abbildung 6.11:** Vergleich der Reflexlagen für  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit unterschiedlicher Schichtdicke. Die vertikalen Linien geben die Position der Schwerpunkte der Reflexe wieder, wie sie aus der Datenanpassung erhalten wurden. Die Pfeile verdeutlichen die Richtung, in die sich die Reflexe mit kleiner werdender Einzelschichtdicke bewegen.



**Abbildung 6.12:** Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  für  $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an.

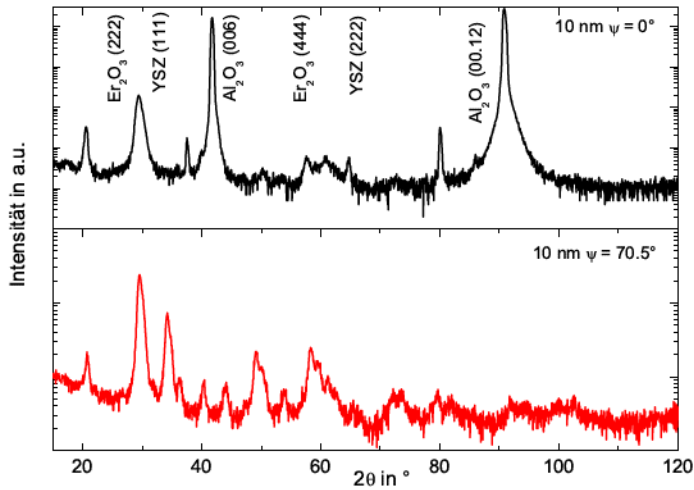
## 6.2.2 Struktur der $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

In den Abbildungen 6.13 und 6.14 werden Diffraktogramme für  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten, welche bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie hergestellt wurden, vorgestellt. Zunächst fällt auf, dass in der Messung bei  $\psi = 0^\circ$  zwischen  $2\theta$   $28^\circ$  und  $30^\circ$ , wo die (111)- und (222)-Reflexe beider Materialien auftauchen sollten, nur ein asymmetrischer Peak beobachtet wird. Analog wird bei den höheren Ordnungen ebenfalls nur ein Reflex aufgenommen. Die Messungen bei  $\psi = 0^\circ$  deuten auf ein orientiertes Wachstum der Schichten. Die Messungen, die unter einem Kippwinkel von  $70,5^\circ$  aufgenommen wurden, zeigen getrennte (222)- $\text{Er}_2\text{O}_3$ - und (111)-YSZ-Peaks. Darüber hinaus werden noch weitere Reflexe aufgenommen, deren Intensität in der Größenordnung der (222)- und (111)-Peaks liegt. Die Peaks können einer polykristallinen  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Probe zugeordnet werden, was im Gegensatz zu den Messungen bei  $\psi = 0^\circ$  steht.

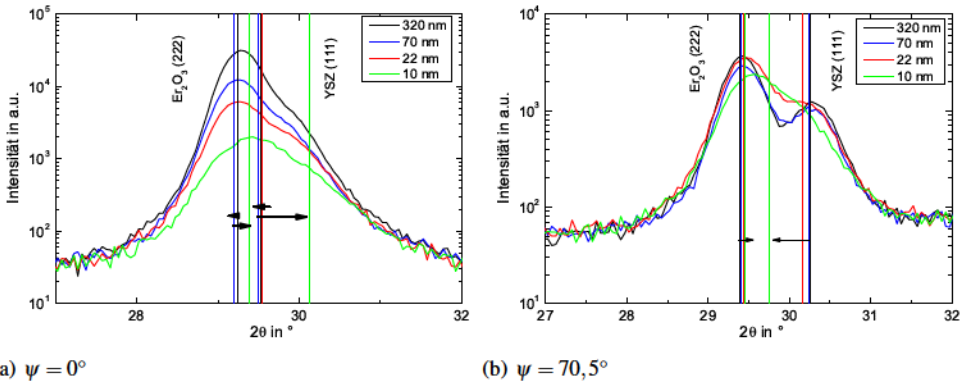


**Abbildung 6.13:** Diffraktogramme für eine  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit drei Schichten. Die YSZ-Schicht hat eine Dicke von 320 nm. Die  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 140 nm dick.

Die Änderung der Reflexlage zeigt keinen einheitlich Trend mit der Schichtdicke. Wie oben erwähnt ist bei  $\psi = 0^\circ$  scheinbar nur ein Reflex erkennbar. Die Anpassung der Daten erfolgte jedoch mit zwei Reflexen. In Abbildung 6.15 werden die Verschiebung der Reflexe für unterschiedlich dicke Filme gezeigt. Die  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Reflexe weisen fast keine Abhängigkeit von der Schichtdicke auf. Die YSZ-Reflexe zeigen ebenfalls kaum eine Abhängigkeit. Erst die Multischicht mit 10 nm dicken YSZ-Lagen, zeigt eine deutliche Verschiebung des Reflexes. In den Messungen bei  $\psi = 70,5^\circ$  wandern die Reflexe mit abnehmender Schichtdicke nur leicht aufeinander zu. Erst die dünnste Probe zeigt eine deutliche Verschiebung der YSZ-Reflexlage hin zu kleineren  $2\theta$  Werten.

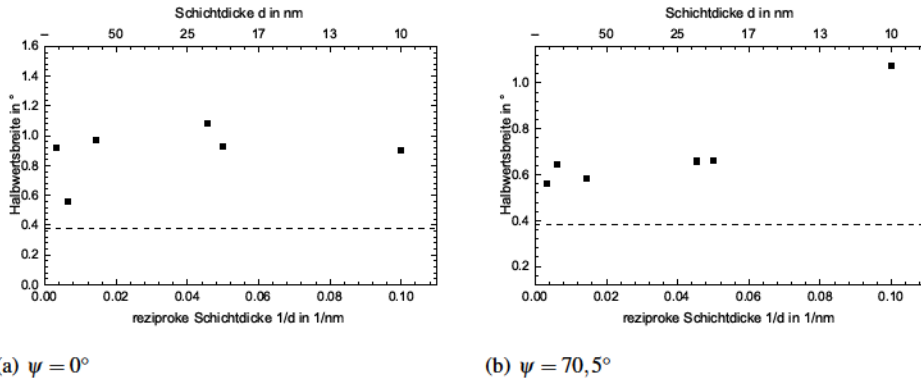


**Abbildung 6.14:** Diffraktogramme für eine  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit 41 Schichten. Die YSZ-Schichten haben eine Dicke von 10 nm. Die  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 13 nm dick.



**Abbildung 6.15:** Vergleich der Reflexlagen für  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit unterschiedlicher Schichtdicke. Die vertikalen Linien geben die Position der Schwerpunkte der Reflexe wieder, wie sie aus der Datenanpassung erhalten wurden. Die Pfeile verdeutlichen die Richtung, in die sich die Reflexe mit kleiner werdender Einzelschichtdicke bewegen.

Die Halbwertsbreiten ändern sich kaum mit der Schichtdicke (siehe Abbildung 6.16). Bei den unverkippten Proben werden mit Ausnahme der Probe mit 160 nm dicken YSZ-Schichten Halbwertsbreiten um  $1^\circ$  gemessen. Bei der verkippten Messung sind die Halbwertsbreiten nahezu konstant um  $0.6^\circ$ , erst die Probe mit 10 nm dicken YSZ-Schichten zeigt ein Ansteigen der Halbwertsbreite auf ca.  $1^\circ$ .



**Abbildung 6.16:** Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  für  $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an.

### 6.2.3 Struktur der $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

Die  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten zeigen getrennte Reflexe, die den (111)- und (222)-Netzebenen des YSZ und des  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden können (siehe Abbildungen 6.17 und 6.18).

Ähnlich wie bei den  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie werden aber auch bei  $\psi = 70,5^\circ$  wieder zusätzliche Reflexe gemessen, die einer polykristallinen Probe zugeordnet werden könnten.

Die Reflexlage verschiebt sich in den Messungen bei  $\psi = 0^\circ$  nicht einheitlich als Funktion der Schichtdicke (siehe Abbildung 6.19). Der YSZ-Reflex verschiebt sich zunächst zu größeren  $2\theta$ -Werten. Mit abnehmender Schichtdicke werden jedoch wieder kleinere  $2\theta$ -Werte gemessen. In den Messungen bei  $\psi = 70,5^\circ$  bewegen sich die Reflexe gleichmäßig aufeinander zu. Die Änderungen der Reflexlage bleiben jedoch relativ gering.

Die Halbwertsbreiten der Reflexe steigen in beiden Messrichtungen mit kleiner werdender Schichtdicke (Abbildung 6.20). Bei  $\psi = 0^\circ$  werden wieder Werte von  $1^\circ$  gemessen, wohingegen bei  $\psi = 70,5^\circ$  die Halbwertsbreiten nur auf ungefähr  $0,8^\circ$  ansteigen.

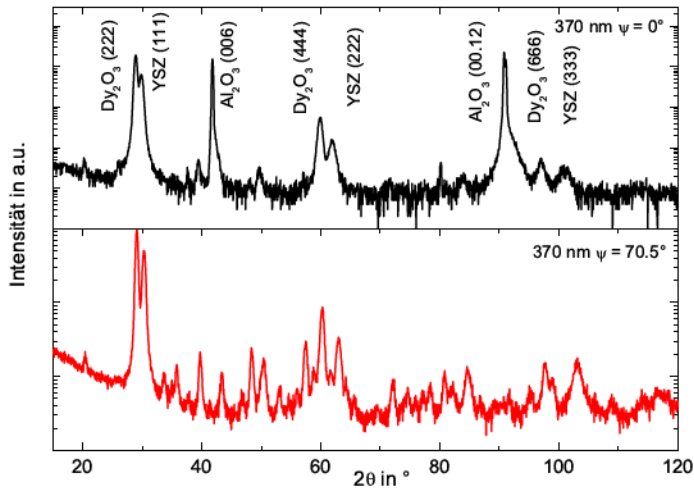


Abbildung 6.17: Diffraktogramme für eine  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit drei Schichten. Die YSZ-Schicht hat eine Dicke von 370 nm. Die  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 130 nm dick.

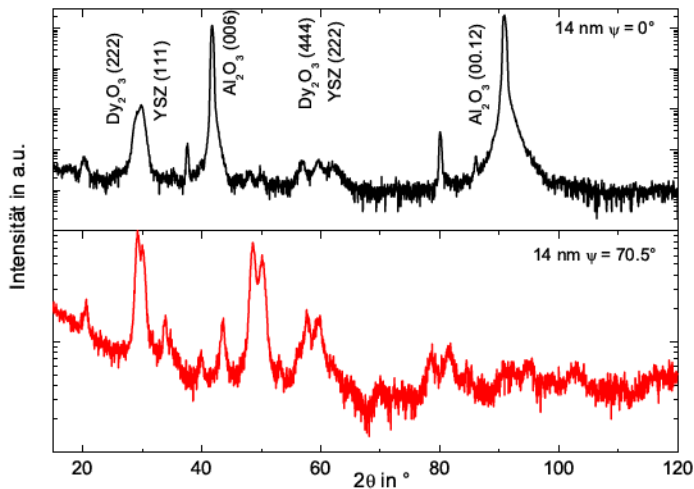
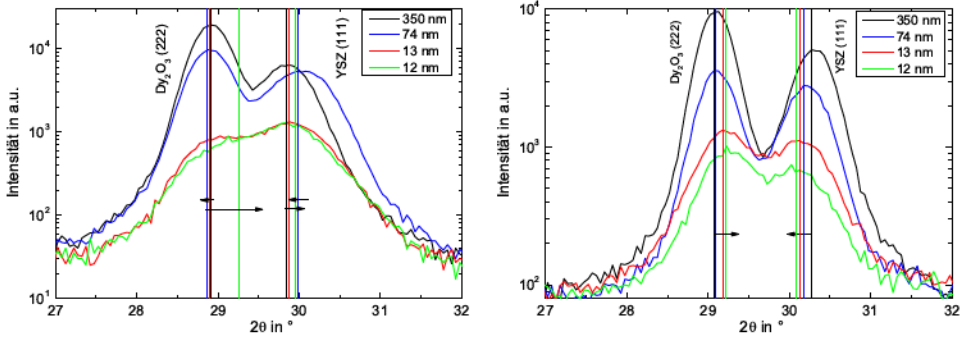


Abbildung 6.18: Diffraktogramme für eine  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit 41 Schichten. Die YSZ-Schichten haben eine Dicke von 14 nm. Die  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 14 nm dick.

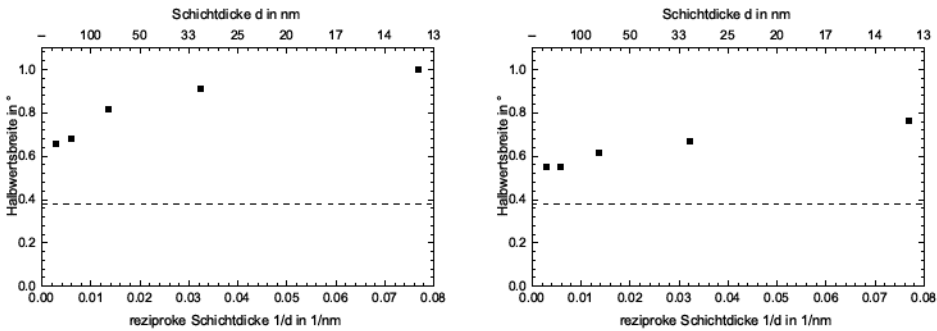




(a)  $\psi = 0^\circ$

(b)  $\psi = 70,5^\circ$

**Abbildung 6.19:** Vergleich der Reflexlagen für  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit unterschiedlicher Schichtdicke. Die vertikalen Linien geben die Position der Schwerpunkte der Reflexe wieder, wie sie aus der Datenanpassung erhalten wurden. Die Pfeile verdeutlichen die Richtung, in die sich die Reflexe mit kleiner werdender Einzelschichtdicke bewegen.



(a)  $\psi = 0^\circ$

(b)  $\psi = 70,5^\circ$

**Abbildung 6.20:** Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  für  $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an.

## 6.3 Texturcharakterisierung der $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

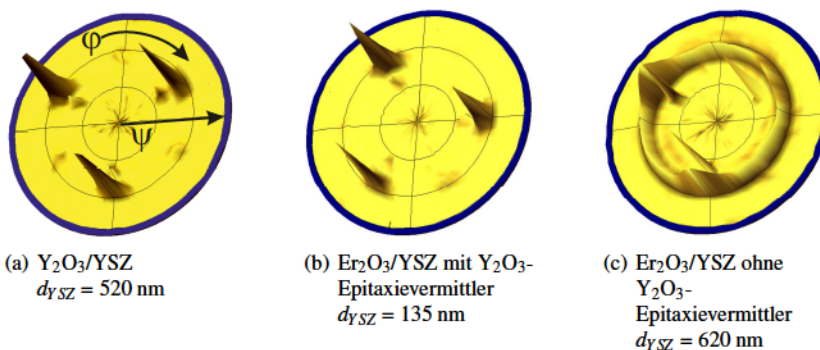
In diesem Abschnitt werden die Polfiguren der einzelnen Proben typen vorgestellt. Dabei wird die räumliche Orientierung der Kristallite in der Probe untersucht. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten  $\theta/2\theta$ -Scans werden hier deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben typen ersichtlich, welche durch die Abscheidebedingungen geprägt werden.

### 6.3.1 Textur der Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie

Zunächst werden die Proben, die in Jülich präpariert wurden, besprochen. In Abbildung 6.21 sind beispielhaft die YSZ-(200)-Polfiguren für die drei Multischichtsysteme dargestellt. Unabhängig von der Schichtdicke haben alle Proben eines Systems die gleiche Textur. Die Seltenerdoxid- und YSZ-Schichten sind identisch orientiert.

Die  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten, sowie die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittler, zeigen bei  $\psi = 54^\circ$  drei Peaks mit gleich hoher Intensität, die im Abstand  $\varphi = 120^\circ$  angeordnet sind. Zwischen den drei intensivitätsstärksten liegen noch drei schwache Peaks, deren Intensität um einen Faktor 10 kleiner ist. Diese können den räumlich diskret verteilten (200)-Ebenen der YSZ-Kristallite zugeordnet werden. Parallel zu den Hauptreflexen werden bei  $\Psi = 38^\circ$  noch zusätzliche Reflexe gemessen, die den  $(10\bar{1}4)$  Ebenen des Saphirsubstrats zugeordnet werden können.

Die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten ohne die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittlerschicht weisen ebenfalls die Saphirreflexe auf. Bei  $\psi = 54^\circ$  wird über den gesamten  $\varphi$ -Winkelbereich eine erhöhte Intensität gemessen, wobei bei den  $\varphi$ -Werten der Saphirreflexe ebenfalls Maxima auftreten.



**Abbildung 6.21:** YSZ-(200)-Polfiguren für  $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. In a) werden exemplarisch der Azimutwinkel  $\varphi$  und der Polarwinkel  $\psi$  gezeigt. Während der Messung werden  $\varphi$  von  $0 - 360^\circ$  und  $\psi$  von  $0 - 85^\circ$  variiert.

### **Einfluss der Substrattemperatur auf die Textur**

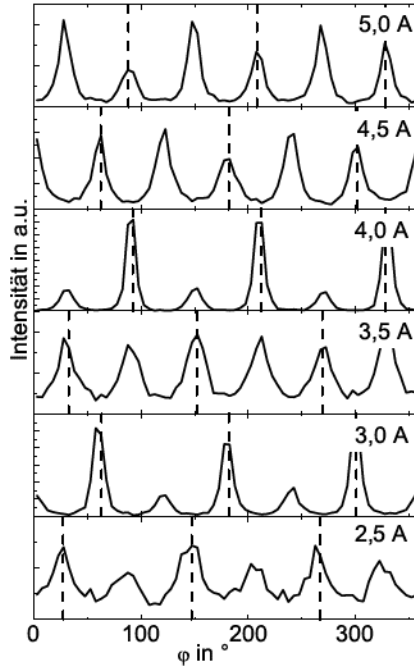
Für das System  $\text{Y}_2\text{O}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten wurde untersucht, wie sich die Textur in Abhängigkeit der Substrattemperatur bei konstantem Hintergrundgasdruck verändert. Hierzu wurden  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einzelschichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden. Der Heizstrom der SiC-Substratheizung wurde in einem Bereich von 2,5 A bis 5,0 A in 0,5 A Schritten variiert. Ein Heizstrom von 4,0 A entspricht den Standardbedingungen dieser Arbeit. Für diesen Punkt wird eine Substrattemperatur von 700 °C abgeschätzt. Die abgeschiedenen Schichten sind etwa 100 nm dick. Unabhängig von der Substrattemperatur sind alle Schichten (111) orientiert. Der Einfluss der Temperatur wird in den Polfiguren, sowie in den gemessenen Netzebenenabständen der Proben deutlich.

In Abbildung 6.22 werden die Phi-Scans des (222)- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Reflexes gezeigt. Bis zu einem Heizstrom von 4,5 A fallen die (10 $\bar{1}$ 4)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Peaks immer mit den Hauptreflexen des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zusammen. Bei einem Heizstrom von 5,0 A, liegen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Peaks auf den Nebenpeaks des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , die Hauptorientierung hat sich also um 60° gedreht.

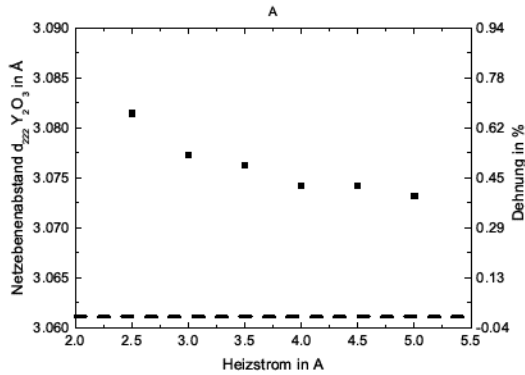
Die Substrattemperatur beeinflusst vor allem die Gitterkonstante. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner ist die gemessene Gitterkonstante (siehe Abbildung 6.23). Mit zunehmender Temperatur nähert sich die Gitterkonstante dem Wert einer ungestörten Volumenprobe an.

### **Einfluss des Hintergrundgasdrucks auf die Textur**

Für das System  $\text{Y}_2\text{O}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten wurde untersucht, wie sich die Textur in Abhängigkeit des Hintergrundgasdrucks während der Abscheidung bei konstanter Substrattemperatur verhält. Der Heizstrom wurde bei 3,0 A gehalten und der Druck im Bereich  $10^{-3}$  - 1 mbar variiert. Bei  $10^{-3}$  mbar und  $1,52 \cdot 10^{-2}$  mbar wurde die schon bekannte Orientierung reproduziert. Bei  $9,50 \cdot 10^{-2}$  mbar wurden neben den (111)-Reflexen auch andere Phasen gemessen (vornehmlich (100)-Kristallite) und bei 1 mbar wurde nur noch ein amorpher Film abgeschieden.



**Abbildung 6.22:** Phi-Scans des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -(222)-Reflexes in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einzelschichten auf (0001)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  für unterschiedliche Heizströme während der Abscheidung bei einer Abscheidengeschwindigkeit von  $1\text{ nm/s}$ .  $2\theta = 29,0^\circ$ ,  $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie zeigt die Position des  $(10\bar{1}4)$ -Reflexes des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

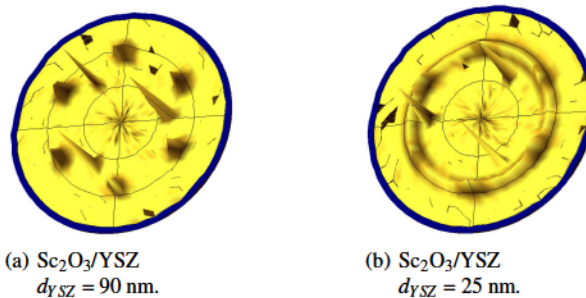


**Abbildung 6.23:** (222)-Netzebenenabstände des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Funktion des Heizstromes während der Abscheidung bei einer Abscheidengeschwindigkeit von  $1\text{ nm/s}$ . Die gestrichelte Linie zeigt den Literaturwert an [126].

### 6.3.2 Textur der Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie

In diesem Abschnitt werden die Proben besprochen, die in Gießen präpariert wurden. Zunächst werden die Polfigurmessungen für das  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System vorgestellt. In Abbildung 6.24 sind zwei YSZ-(200)-Polfiguren dargestellt. In Abbildung 6.24(a) wird die Polfigur der Probe mit einer 90 nm dicken YSZ-Schicht zwischen zwei  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Schichten gezeigt. Bei  $\psi = 54^\circ$  werden sechs Reflexe mit etwa gleicher Intensität gemessen, die im Abstand von  $\varphi = 60^\circ$  auftauchen. Bei  $\Psi = 38^\circ$  werden die Saphir ( $10\bar{1}4$ )-Reflexe gemessen. Die Saphir Reflexe sind relativ zum YSZ um  $\varphi = 30^\circ$  verschoben und liegen auf  $\varphi$ -Winkeln zwischen den YSZ-Reflexen.

In Abbildung 6.24(b) ist die Polfigur einer Probe mit insgesamt 17 Schichten dargestellt. Die YSZ-Schichten sind jeweils 25 nm dick. Bei dieser Probe und der Probe mit neun Schichten ( $d_{\text{YSZ}} = 30$  nm) wurden keine diskreten Reflexe gemessen, sondern bei  $\Psi = 54^\circ$  über den gesamten  $\varphi$ -Winkelbereich eine erhöhte Intensität. Im Abstand von  $\varphi = 60^\circ$  werden dennoch Intensitätsmaxima gemessen.

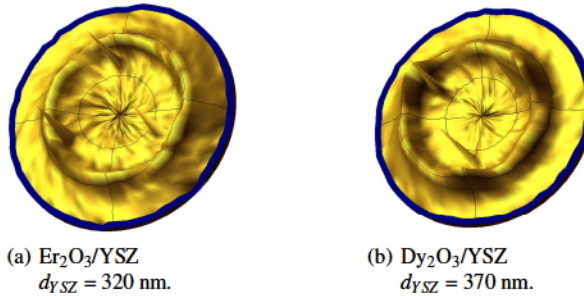


**Abbildung 6.24:** YSZ-(200)-Polfiguren in  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie.

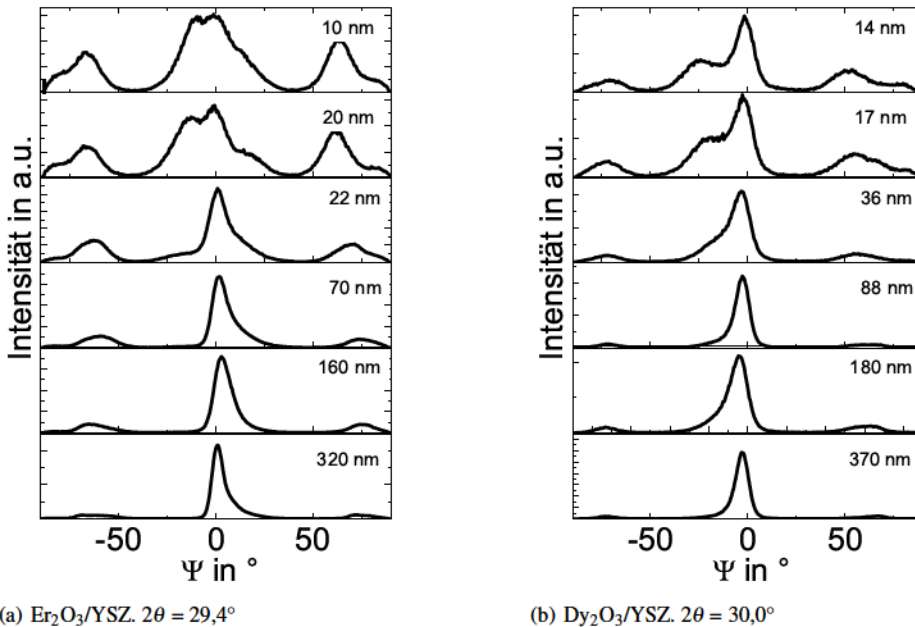
Die YSZ-(200)-Polfiguren der  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Proben zeigen ebenfalls keine diskreten Reflexe (siehe Abbildung 6.25). Bei  $\psi \approx 54^\circ$  wird über den gesamten  $\varphi$ -Winkelbereich ein Signal erhalten. An den  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Proben werden im Abstand von  $\varphi = 120^\circ$  Maxima gemessen, die sich an den gleichen  $\varphi$ -Winkeln, wie die ebenfalls auftretenden ( $10\bar{1}4$ )-Reflexe des Saphirs, befinden. Es ist weiterhin auffällig, dass die Polfiguren nicht absolut symmetrisch sind. Die ringförmige Intensitätsverteilung des YSZ-(200)-Signals zeigt keinen konstanten  $\psi$ -Winkel. Auf einer Seite sind die Intensitäten zu größeren  $\psi$  Winkeln verschoben auf der anderen Seite zu kleineren.

In Abbildung 6.26 werden Psi-Scans der (111)-Reflexe des YSZ für beide Materialkombinationen für unterschiedliche Schichtdicken gezeigt. Bei  $\psi = 0^\circ$  werden die YSZ-(111)-Ebenen parallel zum Substrat gemessen. Wie schon in den Polfiguren zu sehen, ist dieser Reflex nicht symmetrisch, sondern zeigen ein asymmetrisches Auslaufen um  $\psi = 0^\circ$ . Die Schulter des Reflexes prägt sich mit

abnehmender Schichtdicke zunehmend deutlicher aus. Darüber hinaus wird in den  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten für die beiden Proben mit Schichtdicken von 20 nm und 10 nm noch ein weiterer Reflex bei  $\psi \approx 12 - 14^\circ$  gemessen, der in etwa die gleiche Intensität wie der  $\psi = 0^\circ$  Peak hat.



**Abbildung 6.25:** YSZ-(200)-Polfiguren in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie.



**Abbildung 6.26:** Psi-Scans der YSZ-(111)-Reflexe von  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie.

## 6.4 Diskussion der Ergebnisse der Struktur- und Texturuntersuchungen

### 6.4.1 Diskussion der Textur

Die bisher gezeigten Ergebnisse verdeutlichen die ausgeprägte Orientierungsbeziehung zwischen den Seltenerdsesquioxiden, dem YSZ und dem Substrat c-Saphir. Aus den  $\theta/2\theta$ -Scans bei  $\psi = 0^\circ$  ist ersichtlich, dass alle untersuchten Materialien mit der (111)-Ebene parallel zur Substratoberfläche aufwachsen, da weitere Reflexe anderer Orientierungen fehlen. Dieses Verhalten wurde schon für die Systeme  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und YSZ auf c-Saphir in der Literatur beschrieben [17, 38, 117–119, 127, 128]. Die Seltenerdoxide  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  auf c-Saphir wurden bisher in der Literatur nicht untersucht, zeigen jedoch das gleiche Verhalten. Damit wird bestätigt, dass c-Saphir ein geeignetes Substrat ist, um orientierte Schichten aus Seltenerdsesquioxiden zu wachsen.

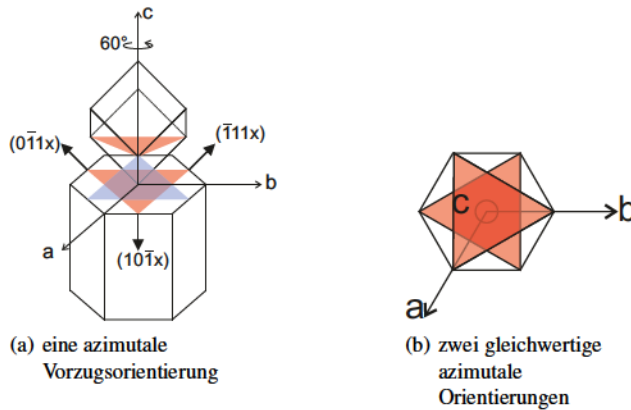
Neben der Wachstumsrichtung der Kristalle parallel zum Substrat beeinflusst auch die azimutale Orientierung der Kristallite auf dem Substrat die Eigenschaften. Die gemessene Textur der einzelnen Proben unterscheidet sich teilweise deutlich. Die Proben, die bei hohen Abscheidengeschwindigkeiten und Substrattemperaturen gewachsen wurden, sind besser orientiert als die Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie.

#### **$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie**

Die  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten zeigen epitaktisches Wachstum. Anhand der  $\theta/2\theta$ -Scans und der Polfiguren kann die Orientierung der Kristallite bestimmt werden (siehe auch Abbildung 5.3). YSZ und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zeigen nahezu identische Polfiguren und sind daher gleich orientiert. Beide Materialien wachsen in zwei azimutalen Varianten, die um  $\varphi = 60^\circ$  zueinander gedreht sind, auf dem c-Saphir auf. Aufgrund der Intensität der Reflexe der beiden Orientierungen lässt sich schließen, dass die Filme mit einer azimutalen Vorzugsorientierung aufwachsen, deren Anteil 10 mal höher ist als der der Nebenorientierung. In den YSZ-(200)-Polfiguren werden neben den YSZ-Reflexen noch die  $(10\bar{1}4)$ -Reflexe des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $\psi = 38^\circ$  gemessen. Dieser Winkel entspricht dem Winkel zwischen den (0001)- und den  $(10\bar{1}4)$ -Netzebenen im Korund ( $\psi = 38,23^\circ$ ). Die Reflexe liegen parallel zu den Hauptreflexen des YSZ. Hieraus lässt sich die Orientierung des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und des YSZ auf dem Substrat beschreiben (siehe auch Abbildung 6.27(a)):

Hauptorientierung (10-fach)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (001)    $\text{Y}_2\text{O}_3$ (111)    YSZ (111)
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $[\bar{1}10]$    $\text{Y}_2\text{O}_3$ $[1\bar{2}1]$    YSZ $[1\bar{2}1]$
Nebenorientierung (1-fach)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (001)    $\text{Y}_2\text{O}_3$ (111)    YSZ (111)
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $[1\bar{1}0]$    $\text{Y}_2\text{O}_3$ $[\bar{1}\bar{1}2]$    YSZ $[\bar{1}\bar{1}2]$

Die oben genannte azimutale Orientierungsbeziehung zwischen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , YSZ und dem c-Saphir wurde in dieser Form schon in der Literatur beschrieben [117–119]. Neben der hier gefundenen azimutalen Vorzugsorientierung wird in der Literatur noch eine weitere azimutale Variante mit



**Abbildung 6.27:** Schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung zwischen  $\text{SE}_2\text{O}_3$ , YSZ und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die (111)-Achse des Kristalliten ist parallel zur c-Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  orientiert. Das rote Dreieck symbolisiert die (111)-Ebene der Hauptorientierung. Das blaue Dreieck symbolisiert die Nebenorientierung. Haupt- und Nebenorientierung sind um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht.

zwei gleichwertigen Orientierungen der Kristallite beschrieben. In dieser Variante sind die Kristallite um  $30^\circ$  relativ zu den hier gefundenen Kristalliten auf dem Substrat gedreht und treten mit gleicher Intensität auf (siehe Abbildung 6.27(b)). Diese Orientierung wird wie folgt beschrieben [17, 35, 129]:

- |             |   |
|-------------|---|
| 1. Variante | $\text{Al}_2\text{O}_3 (001) \parallel \text{Y}_2\text{O}_3 (111) \parallel \text{YSZ} (111)$                   |
|             | $\text{Al}_2\text{O}_3 [\bar{1}10] \parallel \text{Y}_2\text{O}_3 [\bar{1}10] \parallel \text{YSZ} [\bar{1}10]$ |
| 2. Variante | $\text{Al}_2\text{O}_3 (001) \parallel \text{Y}_2\text{O}_3 (111) \parallel \text{YSZ} (111)$                   |
|             | $\text{Al}_2\text{O}_3 [1\bar{1}0] \parallel \text{Y}_2\text{O}_3 [1\bar{1}0] \parallel \text{YSZ} [1\bar{1}0]$ |

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, welcher Abscheidungsparameter den Ausschlag für den azimutalen Orientierungswechsel gibt. Dazu wurden der Einfluss der Substrattemperatur, des Drucks und der Laserleistung auf die Orientierung der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten analysiert.

Die Substrattemperatur spielt für die azimutale Orientierung der Kristallite nur eine untergeordnete Rolle. In einem Intervall des Heizstroms der Substratheizung zwischen 2,5 A und 5,0 A, wobei 4,0 A einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  entspricht, wurde stets eine azimutale Vorzugsorientierung gefunden. Allein die Richtung der Vorzugsorientierung änderte sich bei einem Heizstrom von 5,0 A relativ zum Substrat um  $\varphi = 60^\circ$  (vergleiche Abbildung 6.22). Die in der Literatur beschriebene Substrattemperatur, bei der die Vorzugsorientierung erhalten wurde, variiert zwischen  $600$  und  $735^\circ\text{C}$  [117–119]. Die Proben mit zwei gleichwertigen azimutalen Varianten wurden bei Temperaturen zwischen  $700$  und  $900^\circ\text{C}$  hergestellt [17, 35, 129].

Der Druck beeinflusst in erster Linie die Kristallinität der Schichten, aber nicht die Orientierung. So wurde bis ungefähr 0,01 mbar die Variante mit Vorzugsorientierung abgeschieden. Bei 0,1 mbar wurden zusätzliche Phasen und bei 1 mbar nur ein amorpher Film abgeschieden.

Als dritter Parameter, der die Orientierung beeinflussen könnte, wurde die mittlere Laserleistung



und damit die Abscheidegeschwindigkeit identifiziert. In dieser Arbeit betrug die mittlere Laserleistung standardmäßig 12 W. Der verwendete Laser konnte bis 4 Watt gedrosselt werden, was jedoch nicht zu einer Änderung der azimuthalen Orientierung führte. Ein Umbau des Lasers um noch niedrigere Leistungen zu ermöglichen war seitens des Kooperationspartners nicht möglich. Die in der Literatur beschriebenen Schichten wurden mittels PLD, Elektronenstrahlverdampfen oder Molekularstrahl-Epitaxie gewachsen. Für die mit PLD abgeschiedenen Schichten mit Vorzugsorientierung variiert die mittlere Laserleistung zwischen 5,5 und 22 W [117]. Für das Elektronenstrahlverdampfen wurde eine mittlere Leistung von 2,0 W abgeschätzt<sup>1</sup> [118]. Für die Schichten aus der Molekularstrahl-Epitaxie liegen keine Daten vor [119]. Die Schichten mit zwei gleichwertigen Orientierungsvarianten wurden bei mittleren Laserleistungen von 0,1 bis 2,0 W abgeschieden [17, 129], weshalb die niedrige Laserleistung als Grund für den Orientierungswechsel angesehen wird.

### **$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie**

Die reinen  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten weisen eine Fasertextur auf. Die (200)-Polfiguren des YSZ besitzen bei  $54^\circ$  über den gesamten  $\varphi$ -Winkelbereich eine erhöhte Intensität (siehe Abbildung 6.21(c)). Bei den gleichen  $\varphi$ -Winkeln wie für die (10 $\bar{1}$ 4)-Reflexe des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden zudem für das  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und das YSZ Maxima gemessen. Das bedeutet, dass neben der Fasertextur noch eine gewisse Vorzugsorientierung vorliegt, die nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten.

Durch Abscheidung einer 85 nm dicken  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht auf dem Substrat vor der Abscheidung der  $\text{Er}_2\text{O}_3$ - und YSZ-Schichten konnte die Vorzugsorientierung der  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten auch auf die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten übertragen werden. Die Polfiguren dieser Proben zeigen dieselbe Vorzugsorientierung wie die  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten (siehe Abbildung 6.21(b)). Die orientierte, unterste  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht prägt die Orientierung der darauf aufwachsenden Schichten und fungiert somit als Epitaxievermittler.

### **Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie**

Die  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie zeigen die aus der Literatur bekannte Textur mit zwei gleichwertigen azimuthalen Varianten (siehe Abbildung 6.27(b)) [38, 130]. Zwei Proben dieser Reihe weisen eine Fasertextur auf.

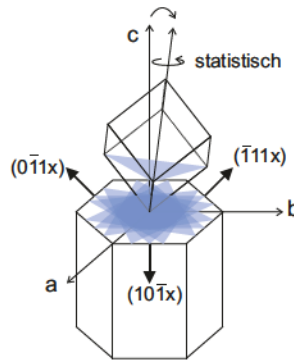
Die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und die  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie besitzen beide eine Fasertextur. Die Proben sind jedoch nicht so gut orientiert wie die entsprechenden Schichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Die Polfiguren und die  $\psi$ -Scans zeigen jeweils asymmetrische Signale. Daraus

---

<sup>1</sup>Elektronenstrahlverdampfen wird bei Spannungen zwischen 3 und 40 kV durchgeführt. Die angegebene Stromdichte beträgt  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Targetgröße wird auf  $1 \text{ cm}^2$  geschätzt und die Spannung mit 20 kV angenommen.  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \cdot 20 \text{ kV} \cdot 1 \text{ cm}^2 = 2,0 \text{ W}$

lässt sich schließen, dass die Kristallite nicht exakt parallel zur Substratoberfläche aufgewachsen sind, sondern alle in eine Richtung relativ zur (0001)-Achse des Saphir verkippt vorliegen (siehe Abbildung 6.28). Durch die gerichtete Verkipfung der Kristallite werden die asymmetrischen Signale erhalten. Wären die Kristallite statistisch um die c-Achse des Saphir verkippt, wäre ein symmetrisch verbreiteter Peak um  $\psi = 0^\circ$  zu erwarten. Des Weiteren nimmt die Orientierung mit abnehmender Schichtdicke weiter ab. Die Schulter des (111)-Peaks parallel zur Substratoberfläche prägt sich deutlicher aus. Es entwickelt sich zunehmend eine zweite kristalline Orientierung, die noch stärker verkippt ist.

Anhand der Polfiguren kann jedoch eine statistische Verteilung der Orientierung der Kristallite ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der  $\theta/2\theta$ -Messungen bei  $\psi = 70,5^\circ$  verbleiben in diesem Zusammenhang unklar.



**Abbildung 6.28:** Schematische Darstellung der Kristallitorientierung der  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Die (111)-Achsen der  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und des YSZ liegen nicht mehr parallel zur (0001)-Achse des Saphirs. Die Kristallite sind statistisch um ihre (111)-Achse gedreht.

Diese asymmetrischen Signale könnten auf eine nicht exakt ausgerichtete Geometrie während der Abscheidung hindeuten. Bei Sputterprozessen zum Beispiel ist bekannt, dass die Ausrichtung der Kristallite auf einem Substrat sensibel auf Prozessparameter wie den Neigungswinkel des Substrats, den Abstand und den Winkel zwischen Substrat und Target und den Druck reagiert [125]. Des Weiteren zeigen dickere Filme häufig eine bessere Orientierung als dünne Filme. In den ersten Stufen des Schichtwachstums bilden sich unterschiedlich kristallographisch orientierte Keime. Diese Keime wachsen jedoch nicht gleich schnell, sondern abhängig von der kristallographischen Facette, welche parallel zum Substrat liegt. So werden langsam wachsende Keime während des Dickenwachstums von schnell wachsenden Keimen überwachsen. Hierdurch steigt der Volumenanteil der gleich orientierten Kristallite in dicken Schichten und somit auch die Orientierung der Proben. Eine stärkere Orientierung mit steigender Schichtdicke konnte auch in den hier vermessenen Proben festgestellt werden.

### 6.4.2 Diskussion der Halbwertsbreiten

Nach Analyse der gemessenen Halbwertsbreite als Funktion der Schichtdicke kann der Einbau ausgedehnter Versetzungsnetzwerke in den Filmen ausgeschlossen werden. Die Zunahme der Reflexbreite kann auf die Abnahme des kohärent streuendes Bereichs zurückgeführt werden. Vergleicht man die gemessenen Werte, welche durch Abzug der natürlichen Geräteverbreiterung<sup>2</sup> korrigiert wurden, mit der theoretischen Halbwertsbreite aus der Scherrerformel, erhält man eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 6.29). Die theoretische Halbwertsbreite wurde nach folgender Formel berechnet:

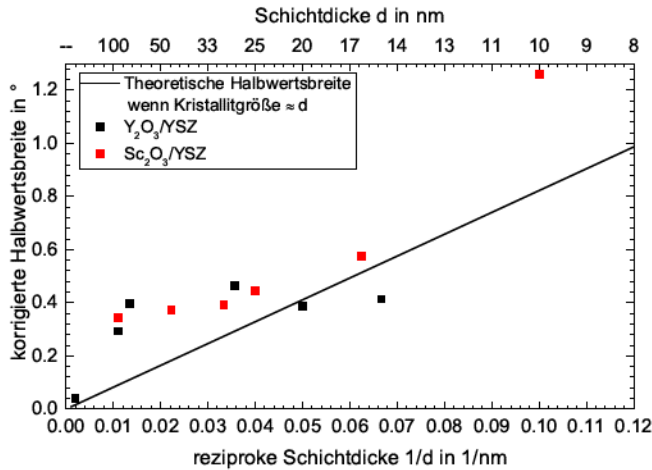
$$\beta_{2\theta} = \frac{K_S \lambda}{d \cos \theta} \quad (6.1)$$

wobei  $\beta_{2\theta}$  die Halbwertsbreite des Reflexes ist,  $K_S$  die Scherrerkonstante ( $K_S = 1$  für kubische Kristallite),  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406$ ) und  $\theta$  der Beugungswinkel des betrachteten Reflexes.

In den hier untersuchten Proben liegt die Halbwertsbreite der Peaks je nach Schichtdicke zwischen  $0,4$  und  $1,6^\circ$ . Die dicksten Schichten liefern Halbwertsbreiten, die nahe an der natürlichen Linienbreite des Gerätes liegen. Die anschließende Verbreiterung der Linien ist auf die abnehmende Schichtdicke zurück zu führen. Je dünner die Schichten werden, desto kleiner wird auch der kohärent streuende Bereich. Mikrospannungen, welche durch Versetzungstellen oder -netzwerke hervorgerufen werden, würden die Reflexbreite stärker erhöhen [110, S. 107 ff und S. 120 ff], [111, S. 75 ff und S. 305 ff].

### 6.4.3 Bestimmung der Grenzflächenausdehnung der $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die hergestellten Schichten, (111)-orientiert aufgewachsen sind. Durch Variation der Prozessparameter während der Abscheidung wurden unterschiedlich texturierte Proben hergestellt. Das Vorliegen ausgedehnter Versetzungsnetzwerke konnte durch Vergleich der gemessenen Halbwertsbreiten mit der theoretischen Linienverbreiterung durch die abnehmende Schichtdicke ausgeschlossen werden. Im folgenden Abschnitt wird untersucht, wie sich die Grenzflächendehnung  $\varepsilon_0$  durch die Fehlpassung zwischen den verwendeten Seltenerdoxid- und dem YSZ auf die Netzebenenabstände beider Materialien auswirkt. Durch Anpassung des mechanischen Spannungsmodells an die Daten wird  $\delta_0$  für die unterschiedlichen Systeme und Orientierungen abgeschätzt.



**Abbildung 6.29:** Vergleich der theoretischen Halbwertsbreite für kubische Kristallite nach der Scherrerformel mit den in dieser Arbeit gemessenen Halbwertsbreiten.  $K_S = 1$  für kubische Kristallite;  $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406$ ;  $2\theta = 30^\circ$ .

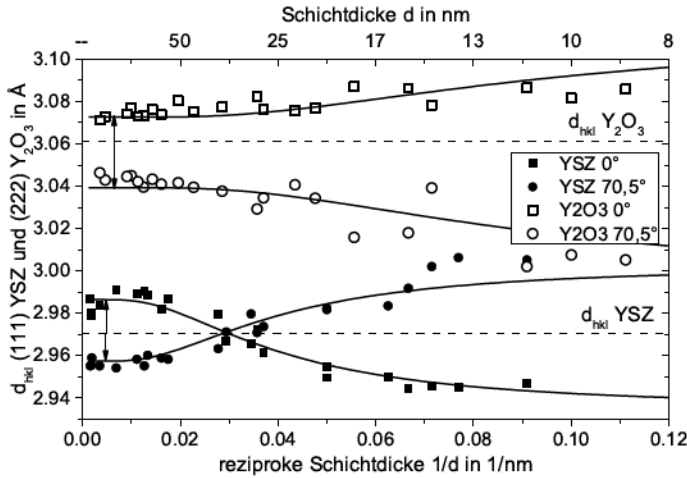
### $Y_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie

Die YSZ- und  $Y_2O_3$ -Schichten sind mit einer azimuthalen Vorzugsorientierung aufgewachsen. Die bestimmten Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  der (111)-YSZ und (222)- $Y_2O_3$ -Reflexe sind in Abbildung 6.30 als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  dargestellt. Für beide Materialien sind die Netzebenenabstände aus den Messungen bei  $\psi = 0^\circ$  und bei  $\psi = 70,5^\circ$  gezeigt. Die Messungen bei  $\psi = 0^\circ$  zeigen die Verschiebung der  $d_{hkl}$ -Werte parallel zum Substrat, also in z-Richtung des Modellsystems. Die Messungen bei  $\psi = 70,5^\circ$  sind ein Maß für die Veränderung der  $d_{hkl}$ -Werte in der im Modell definierten xz- beziehungsweise yz-Ebene (siehe auch Abbildung 3.14).

Zunächst fällt auf, dass für dicke Schichten nicht der Netzebenenabstand des unverspannten Gitters erreicht wird. Für beide Materialien werden in x- und y-Richtung zu kleine  $d_{hkl}$ -Werte gemessen und dementsprechend zu große in z-Richtung. Daraus lässt sich schließen, dass beide Materialien in einem biaxialen kompressiven Grundzustand auf dem Substrat aufwachsen. Durch Messung der  $Y_2O_3$ -Reflexlage als Funktion der Substrattemperatur konnte belegt werden, dass dieser Grundzustand von der Substrattemperatur während der Abscheidung abhängig ist (vergleiche auch Abbildung 6.23). Je höher die Substrattemperatur ist, desto näher liegen die Gitterkonstanten an denen des ungestörten Einkristalls. Dies lässt sich auf die steigende Mobilität der Atome auf dem Substrat mit der Temperatur zurückführen. Die Atome können sich auf energetisch günstigere Positionen bewegen, wodurch die Filme dem thermodynamischen Gleichgewicht näher kommen.

Im weiteren Verlauf wird mit abnehmender Schichtdicke eine zunehmende Dehnung des Kristallgitters beider Schichtmaterialien festgestellt. In z-Richtung nehmen die Netzebenenabstände des

<sup>2</sup>Die Halbwertsbreite wurde durch Messung des (116)-Reflexes ( $2\theta = 57,50^\circ$ ) eines polykristallinen Korundstandards (NIST SRM1976) bestimmt. FWHM =  $0,38^\circ$



**Abbildung 6.30:** Netzebenenabstände der (111)-YSZ- und (222) $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Reflexe in  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die gestrichelten Linien geben die unverspannten Netzebenenabstände  $d_{111}^{\text{YSZ}} = 2,9704 \text{ \AA}$  und  $d_{222}^{\text{Y}_2\text{O}_3} = 3,0611 \text{ \AA}$  wieder. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassungsfunktion aus dem mechanischen Spannungsmodell zur Bestimmung von  $\delta_0$ . Die verwendeten Parameter sind:  $\epsilon_0 = 0,0152$ ;  $\nu_{\text{YSZ}} = 0,360$ ;  $\nu_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 0,298$ .

YSZ von der dicksten Schicht bis zur dünnsten Schichten um 1,6 % ab, wohingegen sie in x- beziehungsweise y-Richtung um 1,8 % zunehmen. Für das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird der umgekehrte Fall beobachtet. Es erfährt in Grenzflächennähe eine kompressive Spannung, weshalb die Netzebenenabstände für dünne Schichten in x- und y-Richtung kleiner werden. Aufgrund der Querdehnung nehmen die Netzebenenabstände in z-Richtung für dünne Schichten zu. Die Änderung der Netzebenenabstände ist für das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kleiner als für das YSZ (0,5 % Zunahme in z-Richtung beziehungsweise 1,5 % Abnahme in x-/y-Richtung). In sehr dünnen Schichten nehmen  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und YSZ in x- und y-Richtung die gleichen Netzebenenabstände an. Die Schichten sind über ihre gesamte Dicke verspannt.

Mit Hilfe der Gleichungen 3.89 und 3.90 kann aus den Daten  $\delta_0$  abgeschätzt werden. Um die kompressive Grundspannung der Filme zu berücksichtigen, wurde in beiden Gleichungen eine Ausgleichskonstante  $F_i$  eingeführt. Die Gleichungen lauten dann wie folgt:

$$d_{hkl,\parallel} = (F_{00} + d_{hkl}) \left( 1 - \frac{2\nu}{1-\nu} \epsilon_0 \frac{1}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \right) \quad (6.2)$$

$$d_{hkl,\perp} = (F_{70} + d_{hkl}) \left( 1 + \epsilon_0 \frac{1}{\cosh \frac{d}{2\delta_0}} \right) \quad (6.3)$$

Aus der Anpassung des mechanischen Spannungsmodells an die Daten wurde  $\delta_0$  für beide Materia-

lien bestimmt. Für die Anpassung wurden folgende Daten verwendet:  $\varepsilon_0 = 0,0152$ ;  $\nu_{YSZ} = 0,360$  [131];  $\nu_{Y_2O_3} = 0,298$  [132]. Für das YSZ ergibt sich so eine Ausdehnung des verspannten Bereichs von  $\delta_0 = 9,12 \text{ nm} \pm 0,64 \text{ nm}$ . Im  $Y_2O_3$  beträgt die Ausdehnung des verspannten Bereichs  $\delta_0 = 3,75 \text{ nm} \pm 0,39 \text{ nm}$  und somit um einen Faktor 2,4 kleiner als im YSZ. Nach Gleichung 3.66, welche  $\delta_0$  als Funktion des Poissonverhältnisses und des mittleren Kristallitdurchmessers beschreibt, sollte die Ausdehnung der Grenzfläche des YSZ bei gleicher Kolumnengröße beider Materialien ungefähr 93 % der Grenzfläche des  $Y_2O_3$  betragen. Dies deutet darauf hin, dass die Spannung vornehmlich im YSZ abgebaut wird und nur zu einem geringen Teil im  $Y_2O_3$ .

Die Ausgleichskonstanten  $F_{00}$  und  $F_{70}$  geben die Dehnung des Netzebenenabstandes aufgrund der überlagerten kompressiven Makrospannung für unendliche Schichtdicken an. Für das  $Y_2O_3$  wurden aus dem mechanischen Spannungsmodell  $F_{00} = 0,012 \pm 0,002 \text{ \AA}$  und  $F_{70} = -0,022 \pm 0,002 \text{ \AA}$  erhalten. Dies entspricht Dehnungen in z-Richtung von 0,4 % beziehungsweise in x- und y-Richtung von -0,7 %. Die Dehnung des YSZ in z-Richtung beträgt  $F_{00} = 0,016 \pm 0,001 \text{ \AA}$  (0,5 %) beziehungsweise in x-/y-Richtung  $F_{70} = -0,013 \pm 0,001 \text{ \AA}$  (-0,4 %) und liegt damit im gleichen Rahmen wie die Dehnung des  $Y_2O_3$ .

Aus der bestimmten Dehnung des  $Y_2O_3$  kann die wirkende Spannung mit Hilfe des Elastizitätsmoduls berechnet werden. Mit  $E_{Y_2O_3} = 171 \text{ GPa}$  [132] wird eine kompressive Spannung von -1,2 GPa bestimmt. Für das YSZ wird mit  $E_{YSZ} = 168 \text{ GPa}$  ein Wert von 0,7 GPa erhalten. Mögliche Ursachen für die kompressive Vorspannung sind unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten des Substrats und der Schichtmaterialien, die Fehlpassung zwischen dem Substrat und der ersten Schicht und ein Defekteinbau durch Ionenbeschuss während der Abscheidung. Effekte aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung sollten jedoch zu vernachlässigen sein. Der Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten zwischen  $Y_2O_3$  und  $Al_2O_3$  ist so gering, dass sich bei einer Substrattemperatur von 700 °C theoretisch nur eine Dehnung von 0,03 % ergibt<sup>3</sup>, was eine Größenordnung unterhalb des gemessenen Effekts ist.

Die Fehlpassung zwischen  $Y_2O_3$  und dem  $Al_2O_3$  liegt im Bereich der gemessenen Vordehnung. Im  $Y_2O_3$  liegt ein dichtest gepacktes Kationengitter vor, welches sich relativ zu dem dichtest gepackten Anionengitter des  $Al_2O_3$  ausrichtet. Unter Berücksichtigung der Orientierungsbeziehung zwischen beiden Materialien können die nächsten Abstände der Kationen und Anionen bestimmt werden. Für das  $Y_2O_3$  entsprechen die kürzesten Abstände der Kationen in den (111)-Ebenen dem halben Netzebenenabstand  $d$  der ( $\bar{2}\bar{4}2$ )-Ebenen. Die Sauerstoffionen im  $Al_2O_3$  sind entlang der ( $\bar{1}10$ )-Ebenen angeordnet. Die sich einstellende Kommensurabilität ist nicht bekannt. Eine minimale Fehlpassung ergibt sich bei einer angenommenen 7:9 Kommensurabilität. Die Fehlpassung

<sup>3</sup>Unter der Annahme einer einfachen 1-Dimensionalen Dehnung ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit  $\alpha_{Y_2O_3@700^\circ C} = 8,2509e^{-6}K^{-1}$  [133, S. 71] und  $\alpha_{Al_2O_3@700^\circ C} = 7,8087e^{-6}K^{-1}$  [134] bei einer Substrattemperatur  $T = 700^\circ C$ :  
 $\varepsilon = (\alpha_{Y_2O_3} - \alpha_{Al_2O_3}) \cdot \Delta T = (8,2509e^{-6}K^{-1} - 7,8087e^{-6}K^{-1}) \cdot 700K = 0,03 \%$

beträgt dann -1,4 %, was dem doppelten der bestimmten Vordehnung entspricht.

$$f_{\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{7 \cdot d_{110}^{\text{Al}_2\text{O}_3} - 9 \cdot \frac{1}{2} d_{242}^{\text{Y}_2\text{O}_3}}{9 \cdot \frac{1}{2} d_{242}^{\text{Y}_2\text{O}_3}} = \frac{7 \cdot 2,377 - 9 \cdot \frac{1}{2} \cdot 3,749}{9 \cdot \frac{1}{2} \cdot 3,749} = -1,4 \% \quad (6.4)$$

Ein weiterer Effekt, der eine kompressive Spannung in PLD gewachsenen Filmen verursacht, ist ein Defekteinbau in den Schichten durch Wechselwirkung mit hochenergetischen Partikeln aus dem Plasma. Hierdurch werden zum einen Zwischengitterplätze besetzt und zum anderen können zusätzliche Sauerstoffleerstellen im Gitter erzeugt werden. Beide Prozesse führen zu einer Kompression des Gitters. Die gemessenen Spannungen betragen bis zu -2 GPa [135, 136], was im gleichen Rahmen liegt, wie die hier bestimmte Spannung. Des Weiteren wurde gezeigt, dass dieser Effekt abnimmt, je höher die Substrattemperatur während der Abscheidung ist. Durch die in-situ-Auslagerung der Filme werden Spannungen wieder abgebaut. Dieses Verhalten konnte auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet werden. In Abbildung 6.23 wurde gezeigt, dass die Dehnung des Gitters eine Funktion des Heizstroms während der Abscheidung ist.

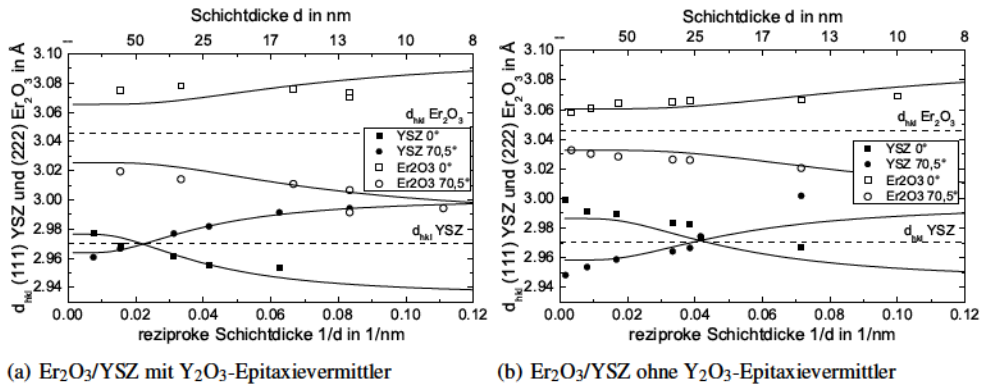
Da sich die gemessene Spannung für beide Schichtmaterialien unterscheidet, handelt es sich wahrscheinlich um einen kooperativen Mechanismus aus Fehlpassungsspannung und Defekteinbau, der für die Spannung verantwortlich ist.

### **$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie**

Die Netzebenenabstände der  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie werden in Abbildung 6.31 gezeigt. Es wurden Proben mit und ohne  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittler hergestellt, was zu orientierten Filmen mit einer azimutalen Vorzugsvariante oder mit einer Fasertextur führte. Qualitativ zeigen die Daten einen ähnlichen Verlauf wie die der  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten.

Für die Anpassung wurden folgende Daten verwendet:  $\varepsilon_0 = 0,0126$ ;  $v_{\text{YSZ}} = 0,360$  [131];  $v_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 0,292$  [132]. Die Ausdehnung des verspannten Bereichs des YSZ ergibt sich dann zu  $\delta_0 = 8,98 \text{ nm} \pm 1,12 \text{ nm}$  in den epitaktischen Multischichten. Für Multischichten mit einer Fasertextur erhält man  $\delta_0 = 7,06 \text{ nm} \pm 1,82 \text{ nm}$ . Für das  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ergibt sich eine Grenzflächenausdehnung von  $\delta_0 = 4,80 \text{ nm} \pm 1,96 \text{ nm}$  beziehungsweise  $\delta_0 = 3,56 \text{ nm} \pm 0,47 \text{ nm}$ . Die Grenzfläche des YSZ ist um einen Faktor 1,9 beziehungsweise 2,0 größer als die des  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Die Ausdehnung des verspannten Bereichs des YSZ ist kleiner, wenn eine Fasertextur vorliegt. Dies wird wahrscheinlich durch einen kleineren mittleren Kristallitdurchmesser hervorgerufen. Es wurde schon auf das konkurrierende Wachstum unterschiedlicher Kristallfacetten eingegangen. Falls in den Proben mit der Fasertextur die Wachstumsgeschwindigkeit aller statistisch gedrehter Kristallite gleich schnell ist, gibt es keine langsam wachsenden Kristallitorientierungen, die überwachsen werden. Dadurch würde die zweidimensionale Ausdehnung der Kristallite begrenzt werden. Der theoretische mittlere Kristallitdurchmesser, welcher nach Gleichung 3.66 aus  $\delta_0$  berechnet wird, beträgt für die epitaktischen Schichten  $l = 64 \text{ nm}$  beziehungsweise für die Schichten



**Abbildung 6.31:** Netzebenenabstände der (111)-YSZ- und (222)- $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Reflexe in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die gestrichelten Linien geben die unverspannten Netzebenenabstände  $d_{111}^{\text{YSZ}} = 2,9704 \text{ \AA}$  und  $d_{222}^{\text{Er}_2\text{O}_3} = 3,0455 \text{ \AA}$  wieder. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassungsfunktion aus dem mechanischen Spannungsmodell zur Bestimmung von  $\delta_0$ . Die verwendeten Parameter sind:  $\varepsilon_0 = 0,0126$ ;  $\nu_{\text{YSZ}} = 0,360$ ;  $\nu_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 0,292$ .

mit Fasertextur  $l = 50 \text{ nm}$ . Ein zusätzlicher Abbau der Grenzflächenspannungen in den Schichten mit Fasertextur durch den Einbau von Fehlpassungsversetzungen in der Grenzfläche oder in Korngrenzen wird nach Vergleich der Halbwertsbreiten der Proben mit Vorzugsorientierung und denen mit Fasertextur (siehe Abbildung 6.7 und 6.8) ausgeschlossen.

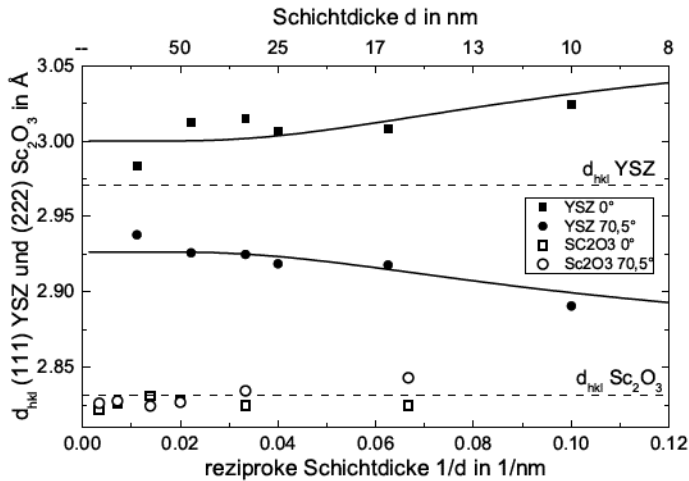
Die Ausdehnung des verspannten Bereichs des YSZ ist unabhängig von der Textur etwa um einen Faktor 2 größer als in den  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Schichten. Dies deutet darauf hin, dass die Fehlpassungsspannung unabhängig von der Textur rein durch elastische Deformation in den Kristalliten abgebaut wird.

### Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie

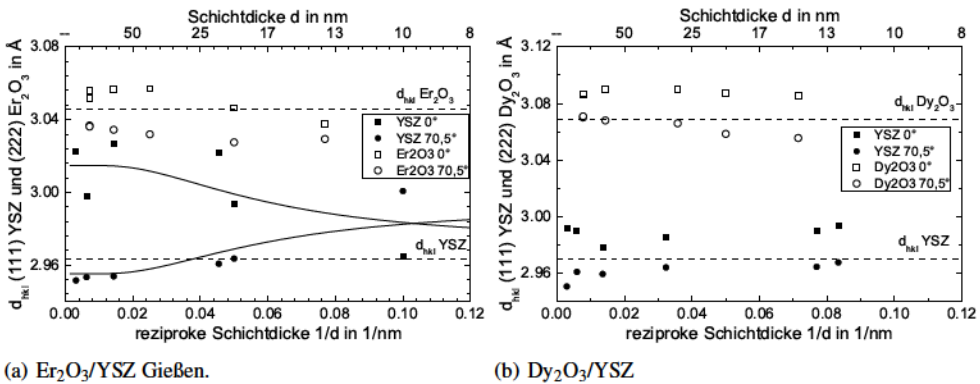
Die  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Schichten sind mit zwei gleichwertigen azimutalen Varianten aufgewachsen. Die Netzebenenabstände des YSZ verhalten sich genau umgekehrt zu den bisher betrachteten Systemen. Das  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  besitzt bei einer 1:2 Kommensurabilität eine kleinere Gitterkonstante als das YSZ ( $a_{\text{Sc}_2\text{O}_3}/2 = 4,905 \text{ \AA} < a_{\text{YSZ}} = 5,145 \text{ \AA}$ ). Daher erfährt das YSZ in der Grenzfläche eine kompressive Spannung. Die Netzebenenabstände in x- und y-Richtung werden kleiner, je dünner die Schichten werden. In z-Richtung nehmen sie aufgrund der Querdehnung zu. Für das  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  wird kaum eine Veränderung der Netzebenenabstände mit der Schichtdicke festgestellt, weshalb diese Daten nicht mit dem mechanischen Spannungsmodell angepasst wurden. Für die Anpassung des YSZ wurden folgende Parameter verwendet:  $\varepsilon_0 = -0,0233$  und  $\nu_{\text{YSZ}} = 0,360$ . Für das YSZ ergibt sich damit eine Grenzflächenausdehnung von  $\delta_0 = 3,37 \text{ nm} \pm 0,67 \text{ nm}$ .

In Abbildung 6.33 sind die Netzebenenabstände der  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Schichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der Schichtdi-





**Abbildung 6.32:** Netzebenenabstände der (111)-YSZ- und (222) $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Reflexe in  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die gestrichelten Linien geben die unverspannten Netzebenenabstände  $d_{111}^{\text{YSZ}} = 2,9704 \text{ \AA}$  und  $d_{222}^{\text{Sc}_2\text{O}_3} = 2,8319 \text{ \AA}$  wieder. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassungsfunktion aus dem mechanischen Spannungsmodell zur Bestimmung von  $\delta_0$ . Die verwendeten Parameter sind:  $\epsilon_0 = -0,0233$ ;  $\nu_{\text{YSZ}} = 0,360$ ; Die Daten des  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  wurden nicht angepasst.



(a)  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  Gießen.

(b)  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$

**Abbildung 6.33:** Netzebenenabstände der (111)-YSZ, (222)- $\text{Er}_2\text{O}_3$ - und (222)- $\text{Dy}_2\text{O}_3$ -Reflexe in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die gestrichelten Linien geben die unverspannten Netzebenenabstände  $d_{111}^{\text{YSZ}} = 2,9704 \text{ \AA}$ ,  $d_{222}^{\text{Er}_2\text{O}_3} = 3,0455 \text{ \AA}$  und  $d_{222}^{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 3,0686 \text{ \AA}$  wieder. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassungsfunktion aus dem mechanischen Spannungsmodell zur Bestimmung von  $\delta_0$ . Die verwendeten Parameter sind:  $\epsilon_0 = -0,0126$ ;  $\nu_{\text{YSZ}} = 0,360$ .

cke gezeigt. Beide Systeme sind mit einer verkippten Fasertextur aufgewachsen und stellen die am schlechtesten orientierten Proben dieser Arbeit dar. In den  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Schichten verlaufen die YSZ-Netzebenenabstände annähernd wie theoretisch erwartet, jedoch streuen die Werte relativ stark. Für das  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System ändern sich die Werte in beiden Messrichtungen kaum mit der Schichtdicke. Die Netzebenenabstände der Seltenerdoxide zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von der Schichtdicke und konnten nicht durch das mechanische Spannungsmodell angepasst werden. Das mechanische Spannungsmodell wurde mit folgende Parameter angepasst:  $\varepsilon_0 = 0,0126$  (für  $\text{Er}_2\text{O}_3$ );  $\varepsilon_0 = 0,0165$  (für  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ );  $\nu_{\text{YSZ}} = 0,360$ ;  $\nu_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 0,292$ ;  $\nu_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 0,313$ . Für das YSZ ergibt sich in Kombination mit  $\text{Er}_2\text{O}_3$  eine Grenzflächenausdehnung  $\delta_0 = 6,02 \text{ nm} \pm 2,36 \text{ nm}$ . Für das  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  ergibt die Anpassung der Daten keine sinnvollen Daten ( $\delta_0 \approx 1 \text{ nm}$ , 150 % Fehler).

## 6.5 Vergleich der Ergebnisse

Es wurden sechs Multischichtsysteme hergestellt, bei denen durch die Wahl unterschiedlicher Seltenerdsesquioxide die Fehlpassungsdehnung im YSZ und aufgrund unterschiedlicher Abscheidungsbedingungen die Textur der Schichten variiert wurde.

Zunächst fällt auf, dass Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie und niedrigem Sauerstoffpartialdruck besser orientiert sind als die Schichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie und hohen Sauerstoffpartialdrücken. Innerhalb der drei Systeme, die in der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie hergestellt wurden, zeigen die Proben, die mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als unterster Schicht auf dem c-Saphir gewachsen wurden, die strengste Textur. Sie sind mit nur einer azimutalen Vorzugsvariante aufgewachsen. Es konnte gezeigt werden, dass das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  seine Vorzugsorientierung auch auf die anderen Schichtmaterialien überträgt und somit als Epitaxievermittler wirkt.

Die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten ohne den Epitaxievermittler besitzen eine Fasertextur. Die Orientierungsbeziehung zwischen dem c-Saphir und dem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ist also stärker ausgeprägt als die zwischen dem c-Saphir und dem  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Die Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie sind nicht so streng orientiert. So zeigten die  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten zwei gleichwertige azimutale Orientierungen, die relativ zu den bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie hergestellten Schichten um  $30^\circ$  verdreht sind. Die am schlechtesten orientierten Proben stellen die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und die  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie dar. Beide sind mit einer verkippten Fasertextur auf dem Substrat aufgewachsen.

Alle Filme sind mit einer negativen Vordehnung aufgewachsen. Die Spannung, welche aus der Dehnung berechnet werden kann beträgt bis zu 2,5 GPa und wird wahrscheinlich durch ein Zusammenspiel zwischen der Fehlpassung von Substrat und Schicht und Wechselwirkungen zwischen dem Plasma und den Schichten während der Abscheidung bestimmt. Diese Vorspannung musste in ursprünglichen der Modellannahme berücksichtigt werden. Es konnte gezeigt werden,

**Tabelle 6.1:** Zusammenfassung der Grenzflächenausdehnung  $\delta_0$  und der Ausgleichskonstanten  $F_i$  für YSZ aus den Röntgenspannungsmessungen.

Abscheidung	System	Fehlpassung	Orientierung	$\delta_0$ in nm	$l$ in nm	$F_{00}$ in $10^{-3}\text{\AA}$	$F_{70}$ in $10^{-3}\text{\AA}$
$T_{\text{Substrat}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ mbar, $E = 1,2$ J	$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	3,04 %	1 Vorzugsorientierung	$9,12 \pm 0,64$	65	$16 \pm 1$ (0,5 %)	$-13 \pm 1$ (-0,4 %)
	$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	2,52 %	1 Vorzugsorientierung	$8,98 \pm 1,12$	64	$6 \pm 2$ (0,2 %)	$-7 \pm 2$ (-0,2 %)
	$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	2,52 %	Fasertextur	$7,06 \pm 1,82$	50	$16 \pm 5$ (0,5 %)	$-12 \pm 5$ (-0,4 %)
$T_{\text{Substrat}} < 400\text{ }^\circ\text{C}$ $p_{\text{O}_2} = 0,06$ mbar $E = 0,2$ J	$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	2,52 %	verkippte Fasertextur	$6,02 \pm 2,36$	43	$44 \pm 7$ (1,5 %)	$-15 \pm 7$ (-0,5 %)
	$\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	-4,66 %	2 azimutale Varianten	$3,37 \pm 0,67$	24	$30 \pm 5$ (1,0 %)	$-44 \pm 5$ (-1,5 %)
	$\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	3,30 %	verkippte Fasertextur	-	-	-	-

**Tabelle 6.2:** Zusammenfassung der Grenzflächenausdehnung  $\delta_0$  und der Ausgleichskonstanten  $F_i$  für die Seltenerdoxide aus den Röntgenspannungsmessungen.

Abscheidung	System	Fehlpassung	Orientierung	$\delta_0$ in nm	$F_{00}$ in $10^{-3}\text{\AA}$	$F_{70}$ in $10^{-3}\text{\AA}$
$T_{\text{Substrat}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ mbar, $E = 1,2$ J	$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	3,04 %	1 Vorzugsorientierung	$3,75 \pm 0,39$	$12 \pm 2$ (0,4 %)	$-22 \pm 2$ (-0,7 %)
	$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	2,52 %	1 Vorzugsorientierung	$4,80 \pm 1,96$	$20 \pm 7$ (0,7 %)	$-20 \pm 8$ (-0,7 %)
	$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	2,52 %	Fasertextur	$3,56 \pm 0,47$	$15 \pm 2$ (0,5 %)	$-13 \pm 2$ (-0,4 %)
$T_{\text{Substrat}} < 400\text{ }^\circ\text{C}$ $p_{\text{O}_2} = 0,06$ mbar $E = 0,2$ J	$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	2,52 %	verkippte Fasertextur	-	-	-
	$\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	-4,66 %	2 azimutale Varianten	-	-	-
	$\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	3,30 %	verkippte Fasertextur	-	-	-

dass die negative Vordehnung von der Substrattemperatur abhängt. Je höher diese ist, desto geringer ist die Vordehnung. Dies erklärt auch, weshalb die Vordehnung in den Proben, welche in Gießen bei einer niedrigen Substrattemperatur abgeschieden wurden, größer ist als in den Proben, die in Jülich bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie abgeschieden wurden.

Der Abbau der fehlpassungsinduzierten Grenzflächenspannung wurde für alle Systeme untersucht. Die Tabellen 6.1 und 6.2 fassen die aus der Anpassung des mechanischen Spannungsmodells an die Messdaten erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Bemerkenswert ist, dass die Ausdehnung des verspannten Bereichs  $\delta_0$  der YSZ-Schichten vor allem von der Textur der Proben beeinflusst wird, jedoch nicht von der Fehlpassung. Je besser die Schichten orientiert sind, desto größer ist die Ausdehnung des verspannten Bereichs. Die Textur der Proben beeinflusst maßgeblich den Kristallitdurchmesser  $l$ , welcher neben dem Poisson-Verhältnis  $\nu$  nach Gleichung 3.66 die Ausdehnung des verspannten Bereichs bestimmt. Je größer der mittlere Kristallitdurchmesser ist, desto größer ist auch die Ausdehnung des verspannten Bereichs. Zusätzlich spielt aber auch die Verkipfung der Kristallite eine Rolle, da hierdurch zusätzlich Spannungen abgebaut werden können.

Es wurde festgestellt, dass Systeme, die sich zwar in der fehlpassungsbedingten Grenzflächendehnung unterscheiden, aber die gleiche Struktur und Textur besitzen, die gleiche Ausdehnung des verspannten Bereichs aufweisen. Dies konnte durch Messung von  $Y_2O_3/YSZ$ - und  $Er_2O_3/YSZ$ -Multischichten, die beide mit einer azimutalen Vorzugsorientierung aufgewachsen sind, gezeigt werden. Die bestimmte Ausdehnung des verspannten Bereichs in beiden Systemen liegt bei etwa 9 nm und variiert nur um 1,5 %.

Es wurden weiterhin gut orientierte  $Er_2O_3/YSZ$ -Multischichten mit einer Fasertextur gewachsen, deren Grenzflächendehnung etwa 2 nm kleiner ist, als bei Vorliegen von nur einer azimutalen Vorzugsorientierung. Dies ist wahrscheinlich auf einen kleineren Kristallitdurchmesser zurück zu führen.

Liegt zusätzlich zu der Fasertextur noch eine Verkipfung der Kristallite vor, nimmt  $\delta_0$  weiter ab. Dies konnte durch Messung von  $Er_2O_3/YSZ$ -Multischichten, welche in Gießen präpariert wurden und eine verkippte Fasertextur aufweisen, gezeigt werden. Durch die Verkipfung der Kristallite wird zusätzlich zu der elastischen Dehnung Spannung abgebaut.

Die kleinste Grenzflächenausdehnung des YSZ zeigen die  $Sc_2O_3/YSZ$ -Multischichten mit zwei gleichwertigen azimutalen Orientierungen. Das YSZ unterliegt in diesem System einer kompressiven Grenzflächendehnung. Hier fehlen jedoch Daten für hohe Schichtdicken, die die Vordehnung und damit  $\delta_0$  aus der Anpassung noch beeinflussen könnten.

Die  $Dy_2O_3/YSZ$ -Multischichten zeigten in den Röntgenspannungsmessungen keinen Effekt. Dies ist wahrscheinlich auf die starke Verkipfung der Kristallite zurückzuführen, weshalb die Spannung nicht mehr durch elastische Dehnung des Kristallgitters abgebaut wird.

Die Seltenerdoxide zeigen nur einen eingeschränkten und teilweise keinen quantifizierbaren Effekt durch die Grenzflächendehnung. Dies deutet darauf hin, dass die Spannung nicht wie im Modell angenommen zu gleichen Teilen auf beide Schichtmaterialien verteilt wird, sondern verstärkt im YSZ abgebaut wird.

Der röntgenographisch bestimmte Spannungsabbau der Fehlpassung wird besonders von präparationsbedingten Parametern wie der Textur und dem mittleren Kristallitdurchmesser bestimmt. Dieser Spannungsabbau wird in früheren Studien über Grenzflächeneinflüsse auf die ionische Leitfähigkeit häufig als mögliche Ursache für eine veränderte Grenzflächenleitfähigkeit angeführt (siehe Literaturangaben in den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3). Eine systematische Untersuchung der Grenzflächendehnung, wie sie in der vorliegenden Arbeit als Funktion der Textur angestellt wurde, fehlt jedoch. Nur zwei Studien zeigen schichtdickenabhängige Messungen entweder der röntgenographisch bestimmten Netzebenenverschiebung oder der Verschiebung der Ramansignale [30, 40]. Es fehlte jedoch weiterhin ein Modell, wie es hier hergeleitet wurde, um diese Ergebnisse zu beschreiben und Informationen über die Ausdehnung des verspannten Bereichs zu erhalten. Die Textur der Proben, welche einen zusätzlichen Einfluss auf den Spannungsabbau hat, wird nur in etwa der Hälfte der Studien näher betrachtet [17, 22, 23, 25, 27, 29, 30, 35, 38]. Der mittlere Kristallitdurchmesser wurde in keiner Studie bestimmt. Die Befunde der vorliegenden Arbeit zusammen mit dem entwickelten Modell zum elastischen Spannungsabbau in kolumnaren Dünnschichten helfen die Streuung der Leitfähigkeitsänderung aus Kapitel 2 besser einzuordnen und zeigen wie wichtig eine vollständige Beschreibung der Struktur der Filme ist um gemessenen Effekte zu erklären.

### 6.6 Zusammenfassung

In Kapitel 3.4.1 wurde ein Modell entwickelt, welches die Spannung und Dehnung in kolumnaren Dünnschichten als Funktion der Fehlpassung und der mechanischen Eigenschaften der Schichtmaterialien beschreibt. Das Modell wurde erweitert um die lokale Dehnung beider Materialien durch Röntgenspannungsmessungen zu beschreiben.

Es wurden sechs Multischichtsysteme mit variierender Fehlpassung und Textur hergestellt. Durch systematische Messung der Verschiebung der Netzebenen in zwei Raumrichtungen konnte die fehlpassungsinduzierte Dehnung in den YSZ-Schichten gezeigt werden.

Es stellte sich heraus,

- dass die Multischichten aus YSZ und Seltenerdsesquioxiden orientiert auf  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufwachsen:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (001) ||  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (111) || YSZ (111).
- dass die Präparationsbedingungen und die erste aufgedampfte Schicht die azimutale Orientierung der Filme bestimmen.
  - Die Schichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie und niedrigem Sauerstoffpartialdruck sind besser orientiert als die Schichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie und hohem Sauerstoffpartialdruck.
  - $\text{Y}_2\text{O}_3$  besitzt eine ausgeprägte Orientierungsbeziehung zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei hoher Laserleistung wächst es mit nur einer azimutalen Vorzugsorientierung auf und gibt diese Vorzugsorientierung an die weiteren Schichtmaterialien weiter:

Hauptorientierung (10-fach)  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $[\bar{1}10]$  ||  $\text{Y}_2\text{O}_3$   $[1\bar{2}1]$  || ( $\text{Er}_2\text{O}_3$   $[1\bar{2}1]$  ||) YSZ  $[1\bar{2}1]$   
 Nebenorientierung (1-fach)  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $[1\bar{1}0]$  ||  $\text{Y}_2\text{O}_3$   $[\bar{1}\bar{1}2]$  || ( $\text{Er}_2\text{O}_3$   $[\bar{1}\bar{1}2]$  ||) YSZ  $[\bar{1}\bar{1}2]$

- Ein Vergleich mit Literaturmessungen ergab, dass eine niedrigere Laserleistung zu einer Verdrehung der azimutalen Orientierung um  $30^\circ$  führt, wobei zwei gleichwertige azimutale Varianten entstehen.
  1. Variante  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $[\bar{1}10]$  ||  $\text{Y}_2\text{O}_3$   $[\bar{1}10]$  || YSZ  $[\bar{1}10]$
  2. Variante  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $[1\bar{1}0]$  ||  $\text{Y}_2\text{O}_3$   $[1\bar{1}0]$  || YSZ  $[1\bar{1}0]$
- $\text{Sc}_2\text{O}_3$  besitzt eine ähnlich ausgeprägte Orientierungsbeziehung zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wie  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Bei niedriger Laserleistung abgeschieden, wächst es in den beschriebenen zwei azimutalen Varianten auf.
- $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  wachsen orientiert mit einer Fasertextur auf. Bei niedrigen Substrattemperaturen abgeschieden, zeigen beide Systeme eine deutliche Verkippung der Kristallite.
- dass die Schichten in einem kompressiven Grundzustand auf dem Substrat aufwachsen, welcher von der Substrattemperatur während der Abscheidung abhängt.
  - Je höher die Substrattemperatur ist, desto näher sind die Filme einem spannungsfreien Zustand. Es wurden kompressive Spannungen in den Filmen von bis zu 2,5 GPa abgeschätzt.
  - Durch Wechselwirkungen zwischen dem Plasma und den Schichten während der Präparation werden wahrscheinlich Defekte eingebaut, die durch in-situ Auslagern während der Abscheidung wieder ausgeheilt werden.
- dass die Ausdehnung des verspannten Bereichs besonders von präparationsbedingten Parametern, wie der Orientierung und dem mittleren Durchmesser der Kristallite, abhängt, nicht aber von der Fehlpassungsdehnung  $\varepsilon_0$ .
  - Je besser die Schichten orientiert und je größer die Kristallite sind, desto größer ist  $\delta_0$ .
  - Mit abnehmendem Grad der Orientierung wird die Grenzflächenspannung zusätzlich durch Verkippung der Kristallite abgebaut.
- dass die fehlpassungsinduzierte Spannung vornehmlich im YSZ abgebaut wird und der Spannungsabbau nicht wie im Modell angenommen auf alle Schichtmaterialien gleich verteilt wird.
  - Die Ausdehnung des verspannten Bereichs in den Seltenerdoxiden beträgt mit 3 - 5 nm nur etwa die Hälfte der Ausdehnung des verspannten Bereichs im YSZ.

Die ermittelten Werte von 7 - 9 nm für die Ausdehnung des verspannten Bereichs in gut orientierten Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie und die 3 - 6 nm für Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie decken sich

## 6. Strukturuntersuchungen der $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

---

mit ermittelten Werten aus Untersuchungen zur  $\text{O}^{2-}$ -Leitfähigkeit und  $^{18}\text{O}$ -Tracerdiffusion und bestätigen die Vorstellung lokalisierter Spannungsfelder in der Grenzfläche. Die hieraus ermittelten mittleren Kristallitdurchmesser von 20 - 70 nm stehen im Einklang mit TEM Untersuchungen an ähnlichen Systemen.

## 7 Leitfähigkeitsuntersuchungen der $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - Multischichten

In diesem Kapitel werden die Leitfähigkeitsmessungen an Multischichten aus YSZ mit verschiedenen Seltenerdesquioxiden vorgestellt. Das verwendete Seltenerdoxid bestimmt die Grenzflächendehnung  $\varepsilon_0$  des YSZ. Neben den Seltenerdoxid werden auch die Abscheidebedingungen variiert, was zu unterschiedlich texturierten Filmen führt. Es wird untersucht, wie sich die Grenzflächendehnung und die Textur auf die Leitfähigkeit der Sauerstoffionen in dünnen Filmen auswirkt. In einer abschließenden Diskussion werden die gemessenen Effekte miteinander verglichen. Durch Anwendung des mechanischen Spannungsmodells auf die Messdaten wird die Ausdehnung des verspannten Grenzflächenbereichs  $\delta_0$  für die unterschiedlichen Materialkombinationen und Abscheidebedingungen aus den Leitfähigkeitsdaten abgeschätzt.

Die gemessenen Proben besitzen alle die gleiche Geometrie. Sie wurden in etwa  $2 \times 8 \text{ mm}^2$  große Stücke geschnitten und an den langen Stirnseiten kontaktiert. Durch Magnetron-Sputtern wurde zunächst eine Platinschicht und anschließend eine Schicht aus einer Gold-Palladium-Legierung als Elektroden aufgebracht. Nach einer zusätzlichen Beschichtung mit Platin-Paste, folgten 10 min im Trockenschrank bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet und eine Auslagerung bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  im Messaufbau über Nacht. Die Impedanzmessungen fanden in einem Temperaturintervall von  $700 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  Schritten statt. Gemessen wurde mit einer Anregungsspannung von  $100 \text{ mV}$  in einem Frequenzintervall von  $100 \text{ MHz} - 1 \text{ MHz}$ , wobei in jeder Dekade 11 Punkte aufgenommen wurden.

### 7.1 Leitfähigkeitmessungen an Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie

Dieser Abschnitt behandelt die Proben, die am Forschungszentrum Jülich hergestellt wurden. Es wurde bei hohen Substrattemperaturen ( $\approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) abgeschieden. Die Pulsenergie des Lasers lag bei  $1,2 \text{ J}$ . Die Abscheideraten der Materialien bei diesen Bedingungen liegen bei etwa  $1 \text{ nm/s}$ .

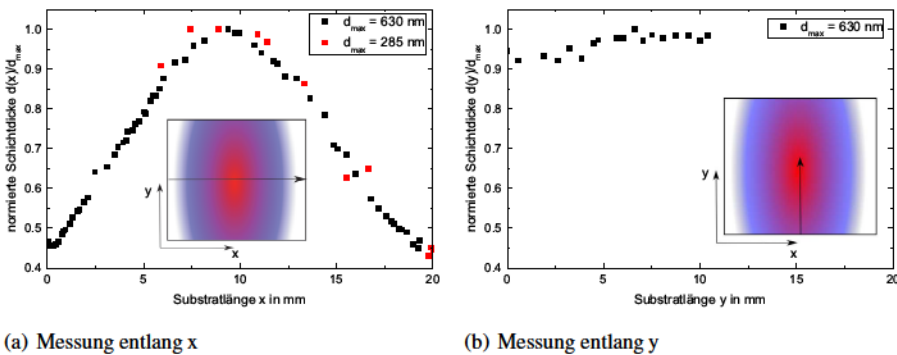
Es wurden Multischichten aus  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  mit und ohne Epitaxievermittler vermessen. Die Grenzflächendehnung ergibt sich für  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  zu  $\varepsilon_0 = 1,26 \%$ . Die Leitfähigkeit wurde parallel und



senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats untersucht.

### 7.1.1 Schichtdickenverteilung in Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie

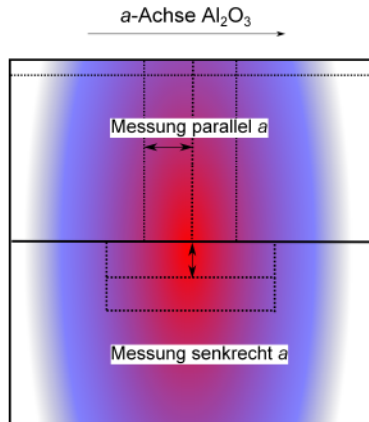
Die Schichtdicke der Proben ist nicht homogen. Ihre Verteilung wurde durch Messung an einer YSZ-Einzellage auf einem Silizium-Substrat bestimmt. Hierzu wurden zwei Proben mit einer maximalen Schichtdicke von 285 nm und 630 nm Schichtdicke im REM untersucht (siehe Abbildung 7.1). Entlang der  $x$ -Richtung variiert die Schichtdicke um mehr als 50 %. In  $y$ -Richtung variiert sie um maximal 10 % (vergleiche Abbildung 7.1).



**Abbildung 7.1:** Bestimmung der Schichtdickenverteilung der Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Die eingesetzten Bilder stellen schematisch die Messrichtung und die Schichtdickenverteilung dar.

### 7.1.2 Leitfähigkeit von $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittler

Diese Proben wurden mit einer  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittlerschicht hergestellt. Sie sind (111) orientiert und besitzen eine azimutale Vorzugsorientierung (siehe Kapitel 6.4.1). Es wurde mit markierten Substraten gearbeitet, die angeben, welche Substratkante parallel zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verläuft. Die Proben wurden, wie in Abbildung 7.2 dargestellt, aus dem Substrat herausgeschnitten. Eine Übersicht über die gemessenen Proben gibt Tabelle 7.1.



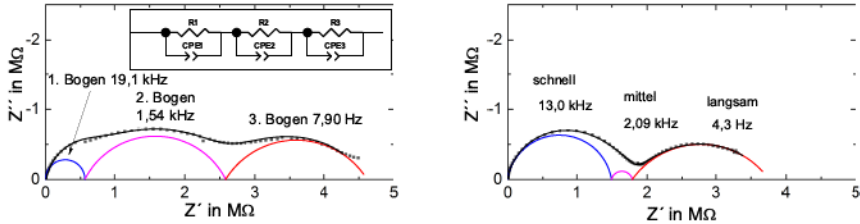
**Abbildung 7.2:** Schematische Darstellung der Probengeometrie und der Schichtdickenverteilung für  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Die Proben wurden entlang der gestrichelten Linien aus dem Substrat geschnitten.

**Tabelle 7.1:** Proben des Typs  $\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{Y}_2\text{O}_3 | \text{Er}_2\text{O}_3 | (\text{YSZ} | \text{Er}_2\text{O}_3) \times n$  mit Vorzugsorientierung. Die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Epitaxievermittlerschicht ist 85 nm dick.

Probenbezeichnung	$d_{\text{YSZ}}$ in nm	$d_{\text{Er}_2\text{O}_3}$ in nm	$n$
JK14-075	470	235	1
JK14-076	91	90	4
JK14-077	56	45	10
JK14-078	26	23	20
JK14-079	20	20	25
JK14-080	14	14	33
JK14-081	10	10	50

In Abbildung 7.3 sind Nyquist-Diagramme der Messungen parallel und senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für eine  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit drei Schichten und Epitaxievermittler dargestellt. Für alle Proben dieses Typs können drei verschieden schnelle Prozesse identifiziert werden, die den Gesamtwiderstand beeinflussen. Die Probe JK14-081 mit einer Einzelschichtdicke von 10 nm zeigte parallel zur  $a$ -Achse nur zwei Prozesse. Senkrecht dazu wurden immer drei Prozesse gemessen. Für die Anpassung der Spektren wurde ein Ersatzschaltbild aus drei  $R$ -CPE-Gliedern (Widerstand  $R$ , "Constant-Phase-Element" CPE) in Serie gewählt (siehe Einschub in Abbildung 7.3a)). Unabhängig von der Messrichtung zeigen beide Proben in etwa den gleichen Gesamtwiderstand. Die Aufteilung der Widerstände zeigt jedoch ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Parallel zur  $a$ -Achse bestimmen der zweite und dritte Prozess den Gesamtwiderstand. Senkrecht dazu dominieren der erste und dritte Prozess.

Die drei Prozesse können unabhängig von der Messrichtung und der Schichtdicke anhand ihrer Relaxationszeiten  $\tau$  getrennt werden ( $\tau = 1/\omega_0$ , vergleiche Abbildung 7.4). Die Relaxationszeit des mittleren Prozesses ist immer einen Faktor 10 größer als die des schnellen Prozesses (1. Bo-

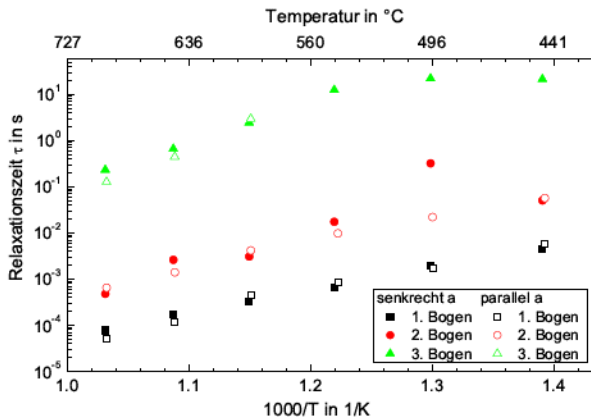


(a) parallel zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gemessen

(b) senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gemessen

**Abbildung 7.3:** Nyquist-Diagramme bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  für eine  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit drei Schichten und Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Das YSZ ist  $470\text{ nm}$  dick und die  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Schichten sind  $235\text{ nm}$  dick. Der Epitaxievermittler hat eine Dicke von  $85\text{ nm}$ . Die Punkte stellen die Messung dar. Die durchgezogenen Linien geben die Halbkreise der drei Prozesse wieder, wie sie aus der Anpassung mit drei  $R$ -CPE-Gliedern erhalten wurden. Der Einschub in (a) zeigt das verwendete Ersatzschaltbild.

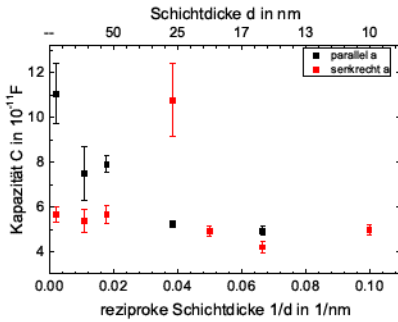
gen). Der langsame Prozess besitzt eine um circa 3 Größenordnungen höhere Relaxationszeit. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit zeigt ein Arrhenius-Verhalten, wonach sie mit der Temperatur exponentiell abnimmt.



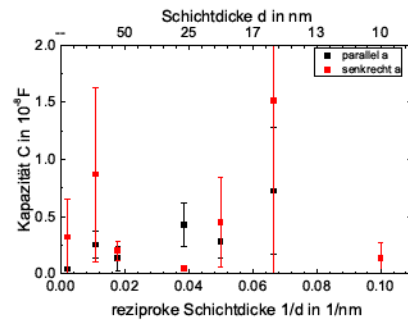
**Abbildung 7.4:** Relaxationszeiten der drei Prozesse senkrecht und parallel zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats für die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit drei Schichten und Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie.  $d_{\text{YSZ}} = 470\text{ nm}$ ,  $d_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 235\text{ nm}$ ,  $d_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 80\text{ nm}$ .

Aus den  $R$ -CPE-Gliedern kann die Kapazität der Prozesse nach Gleichung 4.12 bestimmt werden. In Abbildung 7.5(a) sind die Mittelwerte der bestimmten Kapazität des schnellen Prozesses über die Temperatur als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Die Kapazität ist temperaturunabhängig. Parallel zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nimmt die Kapazität zunächst mit der Schichtdicke ab. Senkrecht zur  $a$ -Achse ist die Kapazität mit Ausnahme der Probe mit einer Schichtdicke von  $26\text{ nm}$  über die Schichtdicke annähernd konstant bei circa  $55\text{ pF}$ . In dünnen Schichten wird in bei-

## 7.1. Leitfähigkeitmessungen an Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie



(a) Berechnete Kapazität des schnellen Prozesses.



(b) Berechnete Kapazität des mittleren Prozesses.

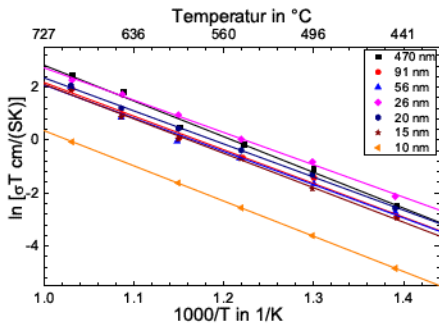
**Abbildung 7.5:** Kapazität des schnellen und mittleren Prozesses für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Dargestellt sind die Mittelwerte über die Temperatur als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.

den Messrichtungen die gleiche Kapazität gemessen.

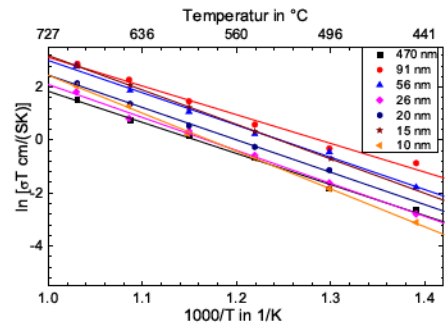
Die bestimmte Kapazität des mittleren Prozesses streut stark mit der Temperatur. In Abbildung 7.5(b) sind die Mittelwerte der Kapazität des mittleren Prozesses über die Temperatur als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar und liegen teilweise bei über 100 %. Es kann aufgrund der Streuung auf keine Abhängigkeit von der Schichtdicke geschlossen werden. Die Kapazität des mittleren Prozesses ist etwa einen Faktor 100 größer als die Kapazität des schnellen Prozess.

In Abbildung 7.6 ist die Leitfähigkeit des schnellen Prozesses der einzelnen Proben in beiden Messrichtungen als Arrhenius-Diagramm wiedergegeben. Die Leitfähigkeit variiert innerhalb einer Größenordnung. Einzig die Probe mit 10 nm Schichtdicke, welche parallel zur  $a$ -Achse gemessen wurde und nur zwei Prozesse aufwies, zeigt eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit als die anderen Proben.

Aus der linearen Anpassung der Arrhenius-Diagramme werden die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der präexponentielle Faktor  $\ln(\sigma_0)$  bestimmt. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 7.7 als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Die Aktivierungsenergie zeigt in beiden Messrichtungen ein unterschiedliches Verhalten. Parallel zur  $a$ -Achse sinkt die Aktivierungsenergie nahezu linear mit abnehmender Schichtdicke bis zu einer Schichtdicke von 26 nm von 1,16 eV (470 nm) auf 1,05 eV (26 nm). Gleichzeitig nimmt aber auch der präexponentielle Faktor  $\ln(\sigma_0)$  von 16,3 auf 14,9 ab. Im Bereich zwischen 26 nm und 10 nm Schichtdicke steigt die Aktivierungsenergie wieder annähernd linear auf den Ursprungswert an (1,15 eV bei 10 nm Schichtdicke). Der präexponentielle Faktor ändert sich kaum in diesem Bereich. Nur die Probe mit 10 nm Schichtdicke weist einen deutlich kleineren Wert von 13,6 auf. Senkrecht zur  $a$ -Achse nehmen beide Werte mit abnehmender Schichtdicke zu. Die Aktivierungsenergie steigt von 1,01 eV (470 nm) auf 1,23 eV (10 nm) an. Der präexponentielle Faktor  $\ln(\sigma_0)$  steigt von 13,57 auf 16,75.

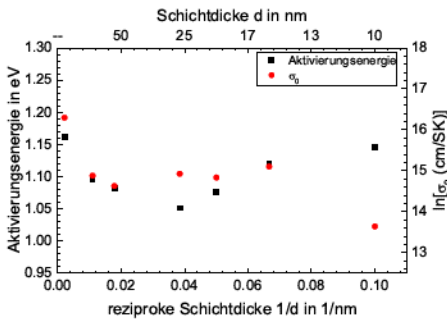


(a) parallel a

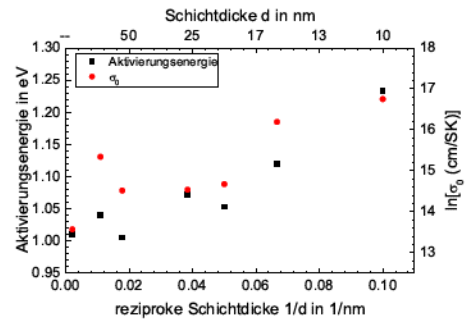


(b) senkrecht a

**Abbildung 7.6:** Arrhenius-Diagramme der Leitfähigkeit des schnellen Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Es werden die Daten parallel und senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezeigt. Die durchgezogenen Linien geben die lineare Anpassung der Daten wieder.



(a) parallel a



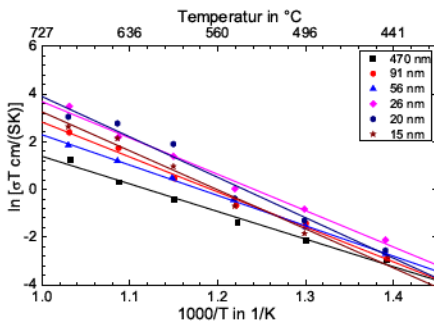
(b) senkrecht a

**Abbildung 7.7:** Aktivierungsenergie  $E_a$  und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des schnellen Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$ . Es werden die Daten parallel und senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezeigt.

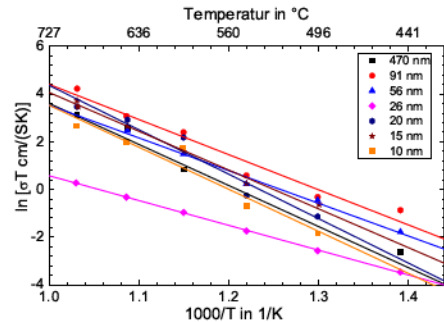
## 7.1. Leitfähigkeitmessungen an Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie

Die Leitfähigkeit des mittleren Prozesses ist in Abbildung 7.8 als Arrhenius-Diagramm für beide Messrichtungen gezeigt. Parallel zur  $a$ -Achse fehlen die Daten für die 10 nm Probe, da diese den mittleren Prozess nicht aufwies. Unterschiede zwischen beiden Messrichtungen werden vor allem im Temperaturverhalten sichtbar. Je höher die Temperatur ist, desto mehr spreizt die Leitfähigkeit in den Parallelmessungen auf. Senkrecht wird genau der umgekehrte Fall beobachtet. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner werden die Unterschiede der Leitfähigkeit. Eine Ausnahme bildet hier die Proben mit 26 nm Schichtdicke. Diese weist bei 700 °C eine um zwei Größenordnungen kleinere Leitfähigkeit als die anderen Proben auf.

Die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren des mittleren Prozesses sind in Abbildung 7.9 für beide Messrichtungen als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Parallel zur  $a$ -Achse steigt die Aktivierungsenergie annähernd linear von 1,00 eV (470 nm) bis 1,46 eV (20 nm). Senkrecht wird wiederum der umgekehrte Verlauf beobachtet. Die Aktivierungsenergie sinkt von 1,48 eV (470 nm) linear auf 0,90 eV (26 nm). Anschließend gibt es einen Sprung auf etwa 1,5 eV. Der präexponentielle Faktor steigt oder fällt in beiden Messrichtungen in gleicher Weise wie die Aktivierungsenergie und variiert in einem Bereich zwischen 10 und 25.



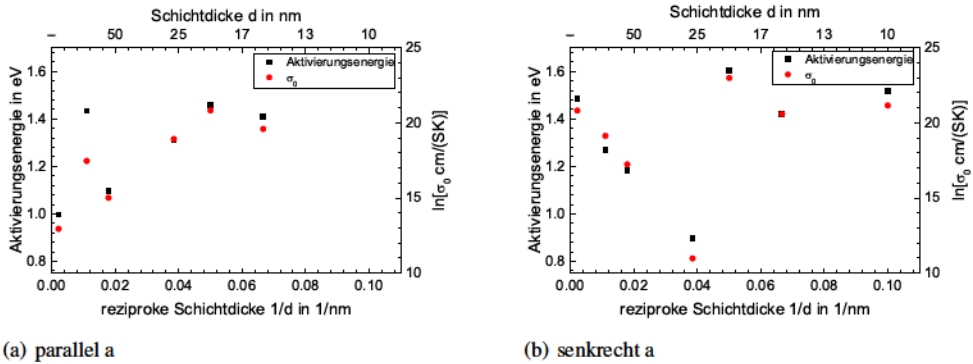
(a) parallel a



(b) senkrecht a

**Abbildung 7.8:** Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit des mittleren Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Es werden die Daten parallel und senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezeigt. Die durchgezogenen Linien geben die lineare Anpassung der Daten wieder.

## 7. Leitfähigkeitsuntersuchungen der $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - Multischichten

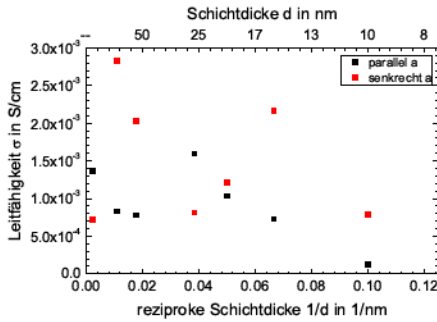


**Abbildung 7.9:** Aktivierungsenergie  $E_a$  und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des mittleren Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$ . Es werden die Daten parallel und senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezeigt.

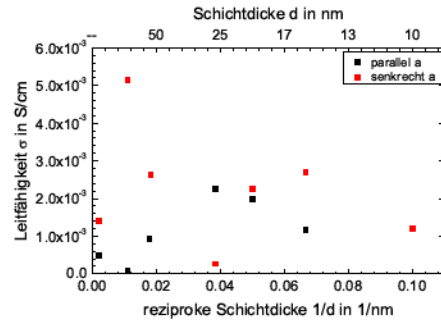
In Abbildung 7.10 ist die Leitfähigkeit des schnellen und mittleren Prozesses bei  $560^\circ\text{C}$  als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Die Leitfähigkeit des schnellen Prozesses liegt in einem Bereich zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $3 \cdot 10^{-3}$  S/cm. In beiden Messrichtungen streuen die Werte stark als Funktion der Schichtdicke. Die dickste Schicht zeigt parallel zur  $a$ -Achse in etwa die doppelte Leitfähigkeit wie parallel ( $1,4 \cdot 10^{-3}$  S/cm und  $7,2 \cdot 10^{-4}$  S/cm). Im weiteren Verlauf wird parallel zur  $a$ -Achse tendenziell eine Abnahme der Leitfähigkeit gemessen. Senkrecht zur  $a$ -Achse zeigen alle dünneren Proben eine höhere Leitfähigkeit als die dickste Schicht.

Die Leitfähigkeit des mittleren Prozesses variiert zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm und  $6 \cdot 10^{-3}$  S/cm und streut in gleicher Weise wie der schnelle Prozess. Für beide Messrichtungen steigt und sinkt die Leitfähigkeit in gleicher Weise wie für den schnellen Prozess.

## 7.1. Leitfähigkeitmessungen an Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie



(a) schneller Prozess



(b) mittlerer Prozess

**Abbildung 7.10:** Leitfähigkeit  $\sigma$  des schnellen und mittleren Prozesses bei 560 °C als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Dargestellt sind die Leitfähigkeiten des schnellen und mittleren Prozesses parallel und senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

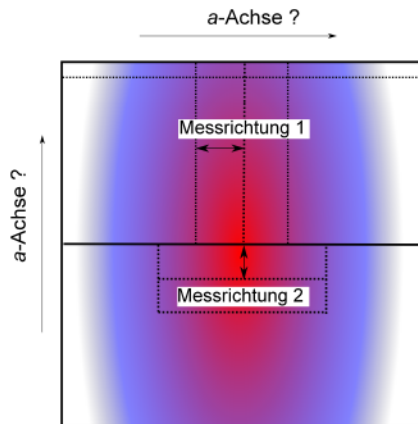
### 7.1.3 Leitfähigkeit von $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten ohne Epitaxievermittler

Diese Proben wurden ohne Epitaxievermittler hergestellt. Sie besitzen eine Fasertextur mit darunter liegender Vorzugsorientierung. Es wurde nicht mit markierten Substraten gearbeitet, weshalb bei diesen Proben nicht bekannt ist, welche Substratkante parallel zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verläuft. Die Proben wurden wie in Abbildung 7.11 aus dem Substrat geschnitten und entlang den Messrichtungen 1 und 2 gemessen. Für die einzelnen Proben kann jedoch nicht gesagt werden, ob Messrichtung 1 oder 2 parallel oder senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verläuft. Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über die gemessenen Proben.

**Tabelle 7.2:** Proben des Typs  $\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{Er}_2\text{O}_3 | (\text{YSZ} | \text{Er}_2\text{O}_3) \times n$  mit Fasertextur.

Probenbezeichnung	$d_{\text{YSZ}}$ in nm	$d_{\text{Er}_2\text{O}_3}$ in nm	$n$
JK13-053	620	300	1
JK13-054	125	110	4
JK13-055	60	58	10
JK13-056	30	30	20
JK13-057	26	26	25
JK13-058	24	14	33
JK13-059	14	10	50





**Abbildung 7.11:** Schematische Darstellung der Probengeometrie und der Schichtdickenverteilung für  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Die Proben wurden entlang der gestrichelten Linien aus dem Substrat geschnitten.

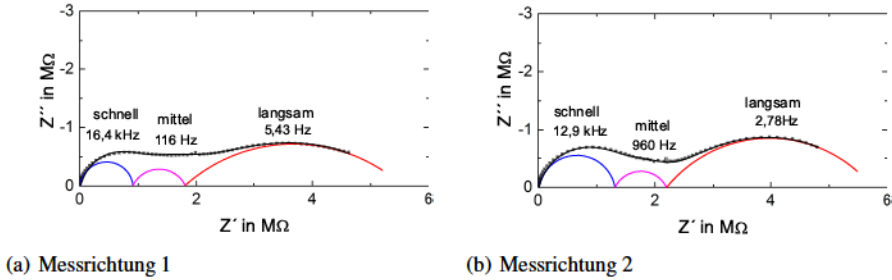
Die Impedanzspektren aller Proben weisen mit Ausnahme der Probe JK-13-059 mit den dünnsten Schichten, analog zu den Proben mit Epitaxievermittler, drei Prozesse auf. Die Probe JK13-059 mit einer Einzelschichtdicke von 14 nm weist in beiden Messrichtungen nur den schnellen und den langsamen Prozess auf. Die Nyquist-Diagramme der Probe mit drei Schichten sind in Abbildung 7.12 gezeigt. Die Anpassung der Spektren erfolgte mit drei in Reihe geschalteten  $R$ -CPE-Gliedern. Beide Proben zeigen in etwa den gleichen Gesamtwiderstand.

Die Relaxationszeiten der drei Prozesse weisen wie bei den texturierten Proben ein Arrhenius-Verhalten auf und unterscheiden sich durch 1-3 Größenordnungen (Daten nicht gezeigt). Die berechneten Kapazität des schnellen Prozesses liegt zwischen 45 und 70 pF (siehe Abbildung 7.13(b)). Die Kapazität des mittleren Prozesses schwankt deutlich stärker zwischen 10 und 120 nF. Für beide Werte wird kein Zusammenhang mit der Schichtdicke oder der Messrichtung festgestellt.

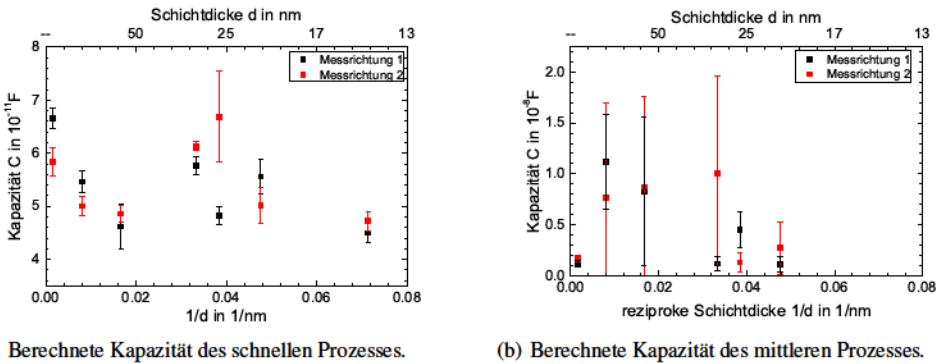
Die Arrhenius-Diagramme des schnellen Prozesses für beide Messrichtungen sind in Abbildung 7.14 gezeigt. Die Leitfähigkeiten der einzelnen Proben liegen innerhalb einer Größenordnung. Aus den Arrhenius-Diagrammen wurden die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der präexponentielle Faktor  $\ln(\sigma_0)$  für den schnellen Prozess bestimmt. Die Daten sind in Abbildung 7.15 als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  aufgetragen. Da nicht bekannt ist, welche Probe entlang welcher kristallographischen Orientierung gemessen wurde, werden die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor der beiden Messrichtungen direkt miteinander verglichen. Die Aktivierungsenergie der dicksten Schicht ist in beiden Messrichtungen etwa gleich groß und liegt bei 1,08 beziehungsweise 1,10 eV. Die Aktivierungsenergie steigt in beiden Messrichtungen mit der reziproken Schichtdicke auf einen Wert um 1,20 eV. Der präexponentielle Faktor steigt ebenfalls in beiden Messrichtungen mit der reziproken Schichtdicke an.

Aus den Arrheniusdiagrammen des mittleren Prozesses (siehe Abbildung 7.16) wurden die Ak-

## 7.1. Leitfähigkeitmessungen an Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie



**Abbildung 7.12:** Nyquist-Diagramme bei 700 °C für eine  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit drei Schichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Das YSZ ist 620 nm dick und die  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Schichten sind 300 nm dick. Die Punkte stellen die Messung dar. Die durchgezogenen Linien geben die Halbkreise der drei Prozesse wieder, wie sie aus der Anpassung mit drei  $R$ -CPE-Gliedern erhalten wurden.

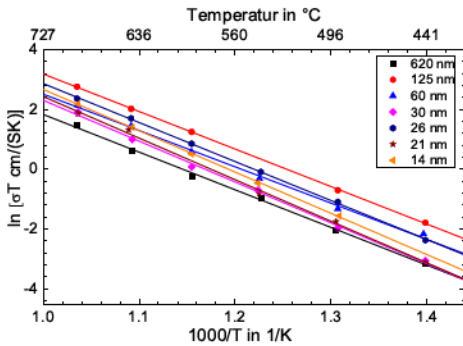


**Abbildung 7.13:** Kapazität des schnellen und mittleren Prozesses für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Dargestellt sind die Mittelwerte über die Temperatur als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.

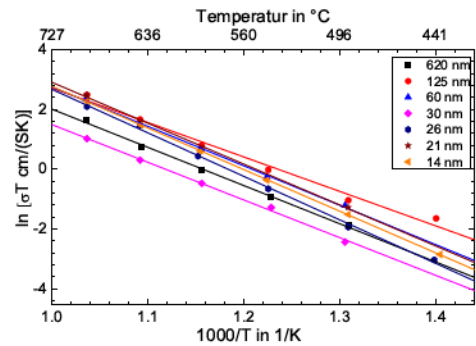
tivierungsenergie und der präexponentielle Faktor bestimmt. Beide steigen mit der reziproken Schichtdicke, streuen jedoch stark (siehe Abbildung 7.17). Die Aktivierungsenergie ändert sich in beiden Messrichtungen zwischen 0,8 und 1,5 eV. Der präexponentielle Faktor  $\ln(\sigma_0)$  steigt in beiden Messrichtungen zwischen 13 und 20.

Die Leitfähigkeit des schnellen und mittleren Prozesses ist in Abbildung 7.18 als Funktion der reziproken Schichtdicke bei 560 °C gezeigt. Beide Prozesse zeigen in beiden Messrichtungen sehr ähnliches Verhalten. Die Leitfähigkeit des schnellen Prozesses variiert in einem Bereich zwischen etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  S/cm und  $2,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Der mittlere Prozess zeigt Leitfähigkeiten zwischen  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm und  $1,2 \cdot 10^{-2}$  S/cm. Der schnelle Prozess zeigt in beiden Messrichtungen für die dickste Probe den annähernd gleichen Wert von  $6,5 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Fast alle dünneren Proben weisen eine höhere Leitfähigkeit auf ohne jedoch eine monotone Abhängigkeit von der Schichtdicke zu zeigen. Der mittlere Prozess zeigt die gleiche Abhängigkeit von der Schichtdicke wie der schnelle

Prozess.

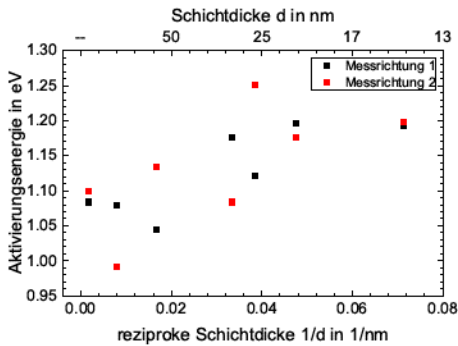


(a) Messrichtung 1

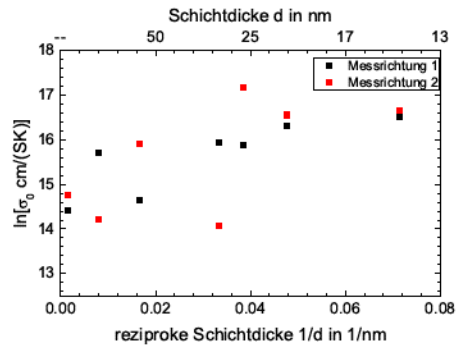


(b) Messrichtung 2

**Abbildung 7.14:** Arrhenius-Diagramme der Leitfähigkeit des schnellen Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Es werden die Daten für Messrichtung 1 und 2 gezeigt. Die durchgezogenen Linien geben die lineare Anpassung der Daten wieder.

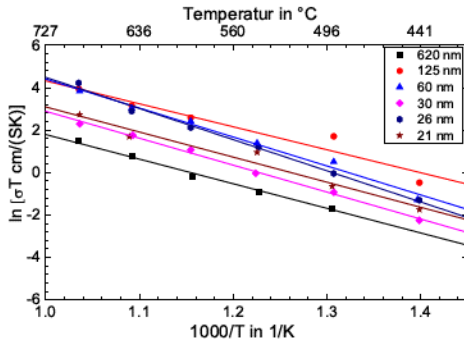


(a) Aktivierungsenergie  $E_a$

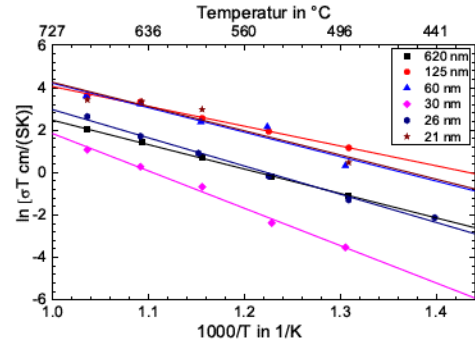


(b) Präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$

**Abbildung 7.15:** Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des schnellen Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$ .

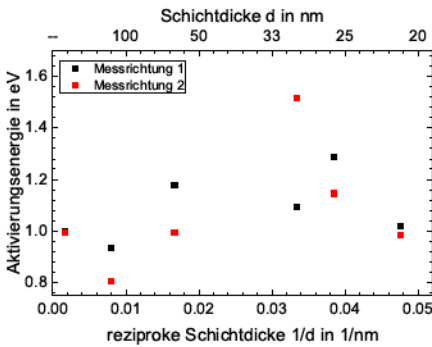


(a) Messrichtung 1

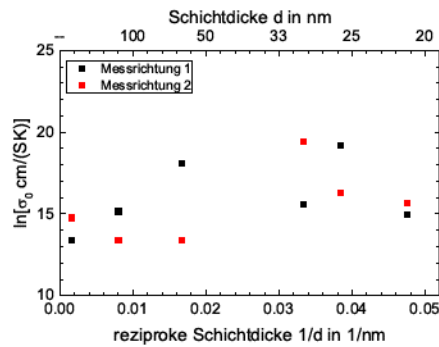


(b) Messrichtung 2

**Abbildung 7.16:** Arrhenius-Diagramme der Leitfähigkeit des mittleren Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Es werden die Daten für Messrichtung 1 und 2 gezeigt. Die durchgezogenen Linien geben die lineare Anpassung der Daten wieder.



(a) Aktivierungsenergie  $E_a$



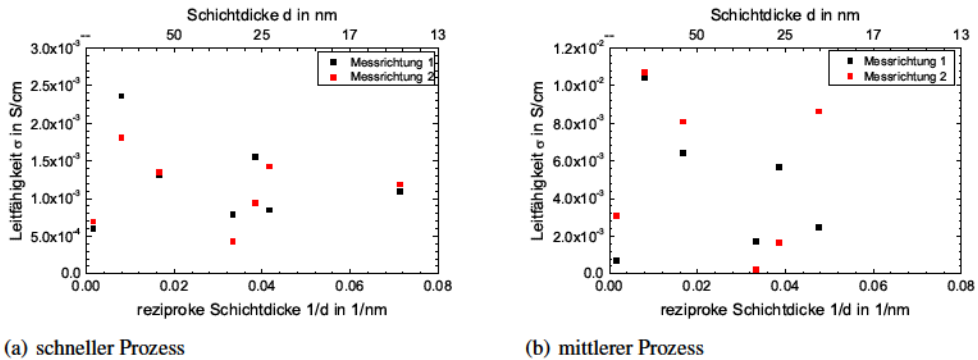
(b) Präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$

**Abbildung 7.17:** Aktivierungsenergie  $E_a$  und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des mittleren Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$ . Es werden die Daten für beide Messrichtungen gezeigt.

## 7.2 Leitfähigkeitsmessungen an Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie

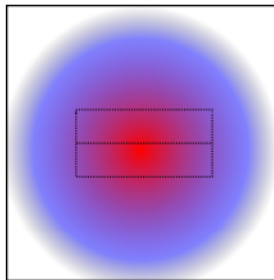
Dieser Abschnitt behandelt die Proben, die an der Justus-Liebig-Universität Gießen hergestellt wurden. Die Proben wurden bei niedrigen Temperaturen ( $\leq 400\text{ °C}$ ) und bei hohen Sauerstoffpartialdrücken ( $6 \times 10^{-2}$  mbar) hergestellt. Die Pulsenergie des Lasers betrug 0,2 J. Die so erreichten Abscheideraten betragen für die Seltenerdoxide ungefähr 0,2 nm/s und für YSZ 0,1 nm/s.

## 7. Leitfähigkeitsuntersuchungen der $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - Multischichten



**Abbildung 7.18:** Leitfähigkeit  $\sigma$  des schnellen und mittleren Prozesses bei  $560^\circ\text{C}$  als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichtsystem mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Dargestellt sind die Leitfähigkeiten des schnellen und mittleren Prozesses.

Es wurden Multischichten aus  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  auf (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten hergestellt. Als Grenzflächendehnung ergibt sich für die Kombination  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$   $\varepsilon_0 = -2,33\%$ , für die Kombination  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$   $\varepsilon_0 = 1,26\%$  und für die Kombination  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$   $\varepsilon_0 = 1,65\%$ . Diese Proben weisen zwei gleichwertige azimutale Orientierungen beziehungsweise eine Fasertextur auf (vergleiche Kapitel 6.4.1). Die Proben wurden, wie in Abbildung 7.19 gezeigt, aus dem Substrat geschnitten. Die Messungen erfolgen in analoger Weise zu den bisher vorgestellten. Da für diese Proben aus der Literatur kein anisotropes Leitungsverhalten bekannt ist, wurden sie nur in einer Messrichtung gemessen [8, 16, 17, 37–39, 130].



**Abbildung 7.19:** Schematische Darstellung der Probengeometrie der Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Die Proben wurden entlang der gestrichelten Linien aus dem Substrat geschnitten.

### 7.2.1 Leitfähigkeit von $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

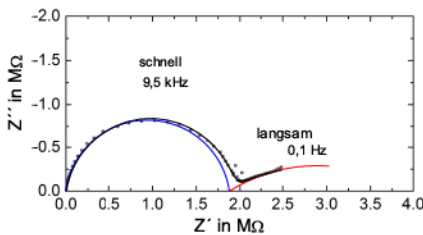
Die  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Proben besitzen mit zwei Ausnahmen zwei azimutale Vorzugsvarianten. Zwei Proben dieser Reihe wiesen eine Fasertextur auf. Tabelle 7.3 gibt eine Übersicht über die gemes-

senen Proben.

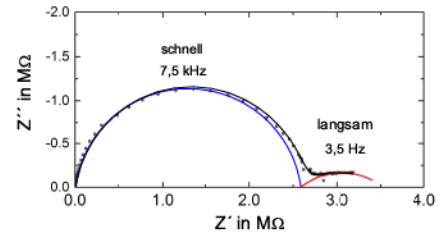
**Tabelle 7.3:** Proben des Typs  $\text{Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Sc}_2\text{O}_3 \mid (\text{YSZ} \mid \text{Sc}_2\text{O}_3) \times n$  mit zwei azimuthalen Varianten.  
\*Proben weisen Fasertextur auf

Probenbezeichnung	$d_{\text{YSZ}}$ in nm	$d_{\text{Sc}_2\text{O}_3}$ in nm	$n$
Hay13-1	90	300	1
Hay13-2	45	110	2
Hay13-3*	30	58	4
Hay13-4*	25	30	8
Hay13-5	16	26	16
Hay13-6	10	14	32

In Abbildung 7.20 sind zwei Nyquist-Diagramme für Proben unterschiedlicher Schichtdicke bei 700 °C gezeigt. Der Gesamtwiderstand nimmt von der Probe mit einer Einzelschichtdicke von 90 nm bis zu der mit 16 nm um ca. 33 % zu. Es können für diese Proben nur zwei Prozesse identifiziert werden, welche durch ihre Scheitelpunktsfrequenz eindeutig unterschieden werden können. Die Anpassung der Daten erfolgte mit 2  $R$ -CPE-Gliedern.



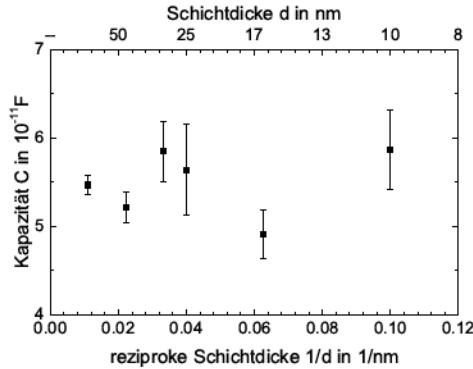
(a) drei Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 90$  nm,  $d_{\text{Sc}_2\text{O}_3} = 290$  nm



(b) 33 Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 16$  nm,  $d_{\text{Sc}_2\text{O}_3} = 30$  nm

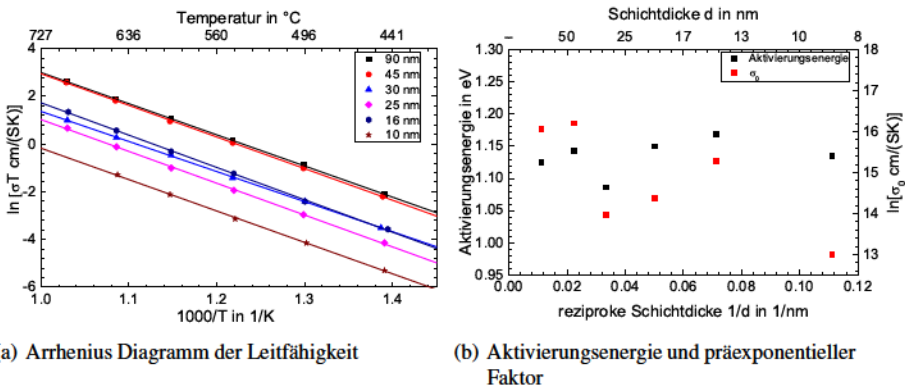
**Abbildung 7.20:** Nyquist-Diagramme bei 700 °C für zwei  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit zwei Orientierungen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Die Punkte stellen die Messung dar. Die durchgezogenen Linien geben die Halbkreise der zwei Prozesse wieder, wie sie aus der Anpassung mit zwei  $R$ -CPE-Gliedern erhalten wurden.

Die Kapazität des schnellen Prozesses ist temperatur- und schichtdickenunabhängig. In Abbildung 7.21 sind die Kapazitäten als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Es wird eine annähernd konstante Kapazität im Bereich von 55 pF gemessen.



**Abbildung 7.21:** Kapazität des schnellen Prozesses in  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichten mit zwei Orientierungen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Dargestellt sind die Mittelwerte über die Messtemperatur als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder und liegen bei maximal 10 %

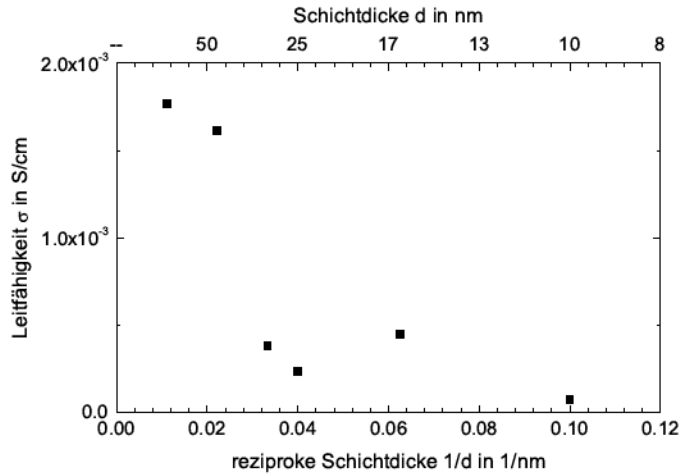
Die Leitfähigkeiten der  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Proben sind in Abbildung 7.22(a) als Arrhenius-Diagramm gezeigt. Die Leitfähigkeiten verlaufen annähernd parallel zueinander und nehmen mit der Schichtdicke ab. In Abbildung 7.22(b) sind die bestimmten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren als Funktion der reziproken Schichtdicke gezeigt. Die Aktivierungsenergie nimmt mit abnehmender Schichtdicke leicht zu. Der maximale Unterschied der Aktivierungsenergie liegt bei 7 %. Der präexponentielle Faktor  $\ln(\sigma_0)$  nimmt jedoch um fast 20 % mit der Schichtdicke ab.



**Abbildung 7.22:** Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit, Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des schnellen Prozess in  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichten mit zwei Orientierungen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie.

Die Leitfähigkeit des schnellen Prozesses bei 560 °C ist in Abbildung 7.23 als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Die Leitfähigkeit der dicksten gemessenen Schicht liegt bei  $1,7 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Leitfähigkeit kontinuierlich ab. Ausnahmen bilden die Proben mit 30 und 25 nm. Sie weichen von einer strikten linearen Abnahme

ab.



**Abbildung 7.23:** Leitfähigkeit  $\sigma$  des schnellen Prozesses bei 560 °C als Funktion der reziproken Schichtdicke für das  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit zwei Orientierungen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie.



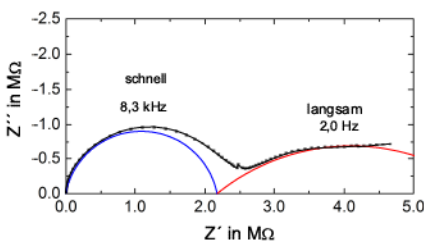
### 7.2.2 Leitfähigkeit von $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

Die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie besitzen eine Fasertextur. Die Proben sind jedoch nicht so gut orientiert, wie die aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Verkipfung der Kristallite aus der (111)-Ebene zu und es bildet sich eine weitere verkippte Orientierung aus (siehe Kapitel 6.4.1). Tabelle 7.4 stellt die gemessenen Proben zusammen. Die Proben JK14-061 - JK14-066 wurden innerhalb von zwei Tagen hergestellt und zwei mal gemessen. Die Proben JK14-083 - JK14-085 wurden zu einem späteren Zeitpunkt nachproduziert und nur einmal gemessen.

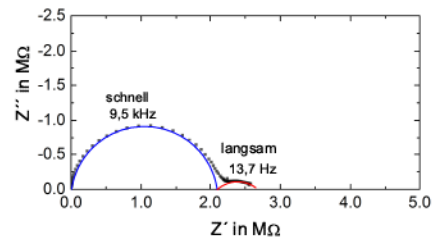
**Tabelle 7.4:** Proben des Typs  $\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{Er}_2\text{O}_3 | (\text{YSZ} | \text{Er}_2\text{O}_3) \times n$  mit verkippter Fasertextur.

Probenbezeichnung	$d_{\text{YSZ}}$ in nm	$d_{\text{Er}_2\text{O}_3}$ in nm	$n$
JK14-064	320	140	1
JK14-063	160	140	1
JK14-065	70	70	4
JK14-062	22	40	8
JK14-066	20	20	16
JK14-083	16	50	19
JK14-084	14	50	22
JK14-085	12	50	26
JK14-061	10	13	32

In Abbildung 7.24 sind zwei Nyquist-Diagramme von Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke bei  $700\text{ °C}$  gezeigt. Beide Proben zeigen einen ähnlichen Gesamtwiderstand, allerdings ist der Gesamtleiterquerschnitt der Probe mit 17 Schichten nur etwa halb so groß wie in der Probe mit drei Schichten. Für alle Proben diesen Typs können nur zwei Prozesse identifiziert werden, die den Gesamtwiderstand beeinflussen.



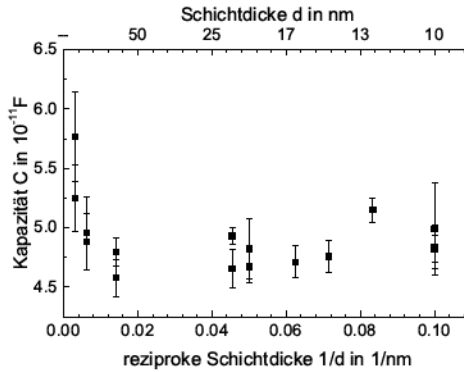
(a) drei Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 320\text{ nm}$ ,  $d_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 140\text{ nm}$



(b) 17 Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 22\text{ nm}$ ,  $d_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 40\text{ nm}$

**Abbildung 7.24:** Nyquist-Diagramme bei  $700\text{ °C}$  für zwei  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Die Punkte stellen die Messung dar. Die durchgezogenen Linien geben die Halbkreise der zwei Prozesse wieder, wie sie aus der Anpassung mit zwei  $R$ - $CPE$ -Gliedern erhalten wurden.

Die Kapazität des schnellen Prozesses liegt temperatur- und schichtdickenunabhängig bei etwa 47 pF (siehe Abbildung 7.25). Nur die Proben mit einer Schichtdicke von 320 nm liegt im Mittel etwas höher bei 55 pF.

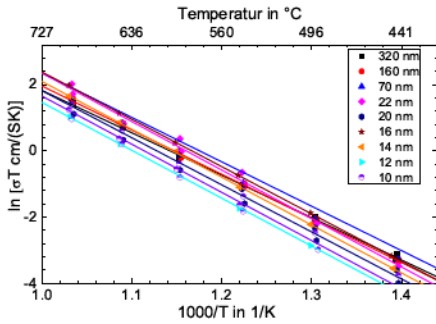


**Abbildung 7.25:** Kapazität des schnellen Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Dargestellt sind die Mittelwerte über die Messtemperatur als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder und liegen bei maximal 10 %.

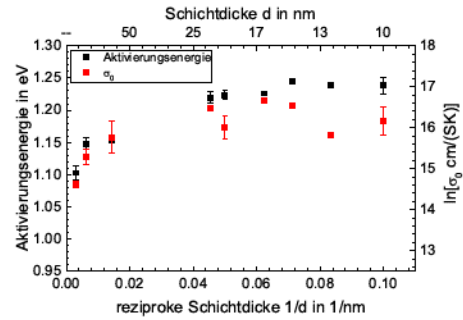
Die Leitfähigkeiten der einzelnen Proben umfassen etwa eine Größenordnung (siehe Abbildung 7.26(a)). In Abbildung 7.26(b) sind die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor als Funktion der reziproken Schichtdicke aufgetragen. Bis zu einer Schichtdicke von 22 nm steigt die Aktivierungsenergie von 1,10 bis 1,26 eV. Anschließend nimmt die Aktivierungsenergie einen fast konstanten Wert von 1,25 eV an. Für den präexponentiellen Faktor  $\ln(\sigma_0)$  wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Er steigt bis 22 nm um 2,5 Größenordnungen. Bis zu einer Schichtdicke von 10 nm nimmt er jedoch wieder um fast eine Größenordnung ab.

Die Leitfähigkeit des schnellen Prozesses ist in Abbildung 7.27 als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Die Leitfähigkeit ändert sich schichtdickenabhängig in einem Bereich zwischen  $2 \cdot 10^{-4}$  und  $8 \cdot 10^{-4}$  S/cm mit abnehmender Schichtdicke. Bis zu einer Schichtdicke von 16 nm steigt die Leitfähigkeit nahezu linear an. Ausnahme bildet die Probe mit einer Schichtdicke von 20 nm, welche eine kleinere Leitfähigkeit zeigt. Unterhalb von 16 nm wird immer eine kleinere Leitfähigkeit als die der dicksten Schicht gemessen.

## 7. Leitfähigkeitsuntersuchungen der $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - Multischichten

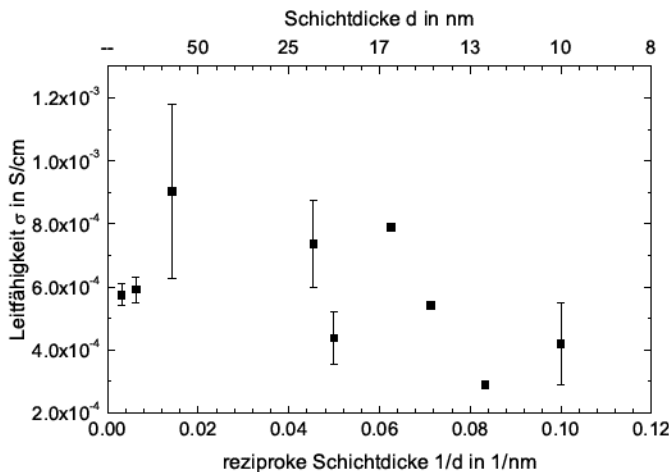


(a) Arrhenius Diagramm der Leitfähigkeit.



(b) Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor. Die Punkte stellen die Mittelwerte aus zwei Messungen dar. Die Fehlerbalken geben die Abweichung der Messungen wieder.

**Abbildung 7.26:** Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit, Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des schnellen Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie.



**Abbildung 7.27:** Leitfähigkeit  $\sigma$  des schnellen Prozesses bei  $560\text{ °C}$  als Funktion der reziproken Schichtdicke für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Die Punkte stellen die Mittelwerte aus zwei Messungen dar. Die Fehlerbalken geben die Abweichung der Messungen wieder.

### 7.2.3 Leitfähigkeit von $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten

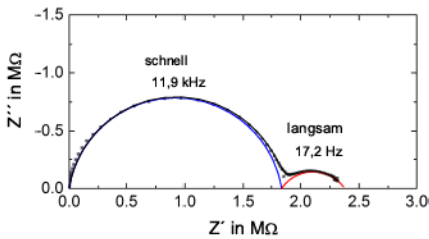
Die  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten besitzen ebenfalls eine Fasertextur. Die Proben weisen die gleiche Textur wie die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie auf (siehe Kapitel 6.4.1). Tabelle 7.5 gibt einen Überblick über die gemessenen

Proben.

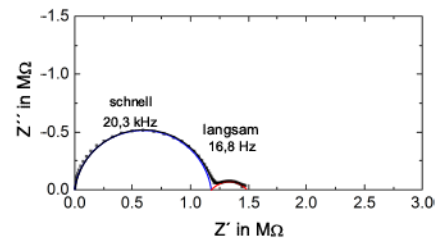
**Tabelle 7.5:** Proben des Typs  $\text{Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Dy}_2\text{O}_3 \mid (\text{YSZ} \mid \text{Dy}_2\text{O}_3) \times n$  mit verkippter Fasertextur.

Probenbezeichnung	$d_{\text{YSZ}}$ in nm	$d_{\text{Dy}_2\text{O}_3}$ in nm	$n$
JK14-067	350	130	1
JK14-068	170	130	2
JK14-069	74	70	4
JK14-070	31	28	8
JK14-071	13	20	16
JK14-072	12	14	32

In Abbildung 7.28 sind zwei Nyquist-Diagramme für zwei Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke bei  $700^\circ\text{C}$  dargestellt. Der Gesamtwiderstand der Proben unterscheidet sich um circa einen Faktor 1,7. Für alle Proben diesen Typs können nur zwei Prozesse identifiziert werden, die den Gesamtwiderstand der Proben beeinflussen. Die Proben wurden alle zweimal gemessen.



(a) drei Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 350$  nm,  $d_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 130$  nm

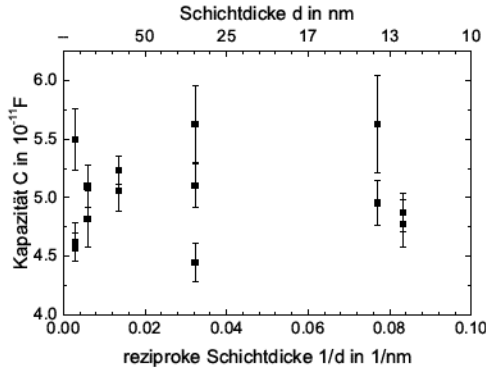


(b) 17 Schichten;  $d_{\text{YSZ}} = 31$  nm,  $d_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 20$  nm

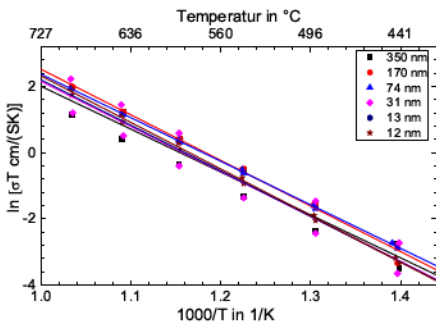
**Abbildung 7.28:** Nyquist-Diagramme bei  $700^\circ\text{C}$  für zwei  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Die Punkte stellen die Messung dar. Die durchgezogenen Linien geben die Halbkreise der zwei Prozesse wieder, wie sie aus der Anpassung mit zwei  $R$ - $CPE$ -Gliedern erhalten wurden.

Die Kapazität des schnellen Prozess ist in Abbildung 7.29 als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Die Werte schwanken um 50 pF. Die maximale Standardabweichung der Kapazität liegt bei 10 %.

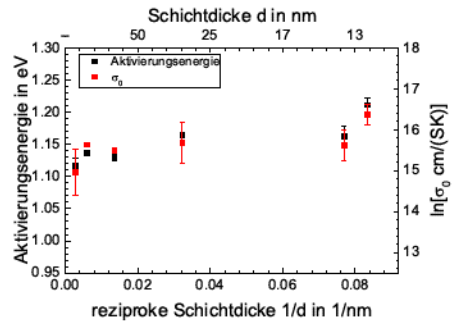
Die Leitfähigkeit des schnellen Prozesses ist in Abbildung 7.30(a) als Arrhenius-Diagramm dargestellt. Die Leitfähigkeit variiert mit der Schichtdicke innerhalb einer Größenordnung. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor des schnellen Prozesses sind in Abbildung 7.30(b) als Funktion der reziproken Schichtdicke gezeigt. Beide Parameter steigen mit der Schichtdicke um circa 10 %.



**Abbildung 7.29:** Kapazität des schnellen Prozess in  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Dargestellt sind die Mittelwerte über die Messtemperatur als Funktion der reziproken Schichtdicke. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder und liegen bei maximal 10 %.



(a) Arrhenius Diagramm der Leitfähigkeit



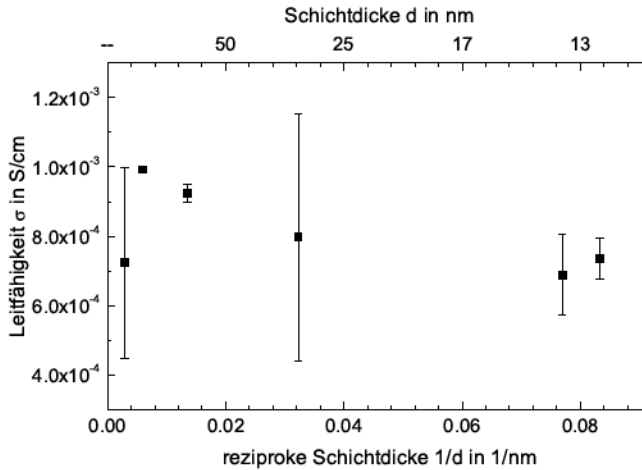
(b) Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor. Die Punkte stellen die Mittelwerte aus zwei Messungen dar. Die Fehlerbalken geben die Abweichung der Messungen wieder.

**Abbildung 7.30:** Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit, Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des schnellen Prozesses in  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie.

Die Leitfähigkeit des schnellen Prozesses bei  $560\text{ }^\circ\text{C}$  ist in Abbildung 7.31 als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt. Sie streut stark als Funktion der reziproken Schichtdicke. Bei 2 Proben unterschieden sich die Wiederholungsmessungen deutlich von den ersten Messungen. Es ist kein Trend zu erkennen.

### 7.3 Fehlerbetrachtung der Leitfähigkeitsmessungen

Der Fehler der Widerstandsbestimmung des schnellen und mittleren Prozesses aus der Anpassung der Impedanzdaten liegt in der Regel zwischen 1 und 10 %. In einzelnen Messungen, wenn beide



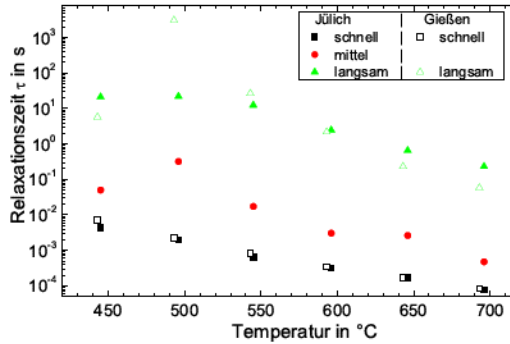
**Abbildung 7.31:** Leitfähigkeit  $\sigma$  des schnellen Prozesses bei 560 °C als Funktion der reziproken Schichtdicke für das  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Die Punkte stellen die Mittelwerte aus zwei Messungen dar. Die Fehlerbalken geben die Abweichung der Messungen wieder.

Prozesse nicht eindeutig voneinander zu trennen sind, liegt der Fehler des Widerstands bei bis zu 40 %. Dazu wurde ein Fehler der Bestimmung der Geometrie von maximal 10 % abgeschätzt (Bestimmung der Schichtdicke und Probenmaße). Die Anpassung der Leitfähigkeitsdaten als Funktion der Temperatur mit der Arrhenius-Gleichung lieferte jedoch einen maximalen Fehler von 10 % für den schnellen Prozess und 15 % für den mittleren Prozess. Die gemessene Streuung der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur ist klein und die Fehler werden daher überschätzt. Für die Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke wird ein Fehler von maximal 10 – 15 % angenommen.

## 7.4 Diskussion der Ergebnisse

### 7.4.1 Zuordnung der einzelnen Prozesse im Impedanzspektrum

In den Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie konnten drei Prozesse identifiziert werden, die den Gesamtwiderstand beeinflussen. Die Proben der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie wiesen nur zwei Prozesse auf. In Abbildung 7.32 werden die Relaxationszeiten der beiden Probentypen als Funktion der Temperatur verglichen. Der schnelle und langsame Prozess liegen in beiden Probentypen in der gleichen Größenordnung. In der logarithmischen Auftragung sind kaum Unterschiede zu erkennen. Die Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie zeigen also einen zusätzlichen Prozess.



**Abbildung 7.32:** Vergleich der Relaxationszeiten der Leitungsprozess in Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie und denen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Für die Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie ist eine epitaktische  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit drei Schichten und Epitaxievermittler gezeigt ( $d_{\text{YSZ}} = 470$  nm,  $d_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 235$  nm,  $d_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 80$  nm). Für die Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie ist eine  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit drei Schichten gezeigt ( $d_{\text{YSZ}} = 350$  nm,  $d_{\text{Dy}_2\text{O}_3} = 130$  nm).

Die Zuordnung der einzelnen elektrochemischen Prozesse zu bestimmten Leitungspfaden erfolgte aufgrund der in der Literatur wohl bekannten Einordnung der Leitfähigkeitsprozesse in einer polykristallinen Probe, dem "Brick-Layer-Model" [99, 137]. In diesem Modell wird die Widerstandsentwicklung als Prozess von drei in Reihe geschalteter RC-Gliedern beschrieben. Anstelle der Kondensatoren werden auch häufig Constant-Phase-Elemente verwendet um unterdrückte Halbkreise besser zu beschreiben. Der schnellste Prozess in dieser Anordnung wird der Ionenleitung im Volumen zugeschrieben. Die Impedanz der Volumenleitfähigkeit wird durch eine geometrische Kapazität beeinflusst. Diese hängt vom Messaufbau, der Elektrodengröße und dem Elektrodenabstand ab. In dieser Arbeit wurde im Mittel eine Kapazität von  $56 \pm 13$  pF für den schnellen Prozess ermittelt. Diese liegt im Bereich der ermittelten Kapazität des Messaufbaus von 30 pF. Daher wird der schnelle Prozess der Volumenleitung zugeschrieben.

Der mittlere Prozess wird im "Brick-Layer-Model" der Leitung entlang und über Korngrenzen zugeschrieben. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmte Kapazität des mittleren Prozesses schwankt in einem Bereich zwischen 1 und 100 nF. Die aus Impedanzmessungen bestimmte relative Korngrenzkapazität von voll stabilisiertem YSZ schwankt je nach Probenotyp und Korngröße zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-8}$  F/cm ( $C_{Kg} = 1/(R\omega_0)(L/A)$ ) [97, 99, 138]. Diese Werte beziehen sich allerdings auf Proben mit makroskopischen Abmaßen, deren Körner mehrere Mikrometer im Durchmesser betragen. In dünnen Filmen wird meist nur ein Prozess gemessen, der eine untrennbare Mischung aus Volumen- und Korngrenzleitung darstellt (vergleiche Literaturstellen aus den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3). Aufgrund der geringen Abmaße der Proben ist die absolute Kapazität der Korngrenzen in der Regel kleiner als die geometrische Kapazität des Messaufbaus und die Volumen- und Korngrenzleitung können nicht unterschieden werden. So wurden auch für die Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie nur ein untrennbarer Halbkreis

für die Volumen- und die Korngrenzleitung gemessen. Dieses Thema hat bisher kaum Beachtung in der Literatur gefunden hat. Nur eine Arbeit beschäftigte sich weiter mit diesem Thema [139]. Durch eine spezielle Elektrodengeometrie ist es gelungen, in epitaktischen 8YSZ-Filmen auf Saphir-Einkristallen die Korngrenz- von der Volumenleitfähigkeit zu trennen. Die dort bestimmte relative Kapazität von  $\approx 10^{-10}$  F/cm ist im Einklang mit den Werten an makroskopischen Proben. In der vorliegenden Arbeit liegt die relative Kapazität des mittleren Prozesses, bezogen auf die Abmaße des Ionenleiters ( $A_{\text{Elektrolyt}} \approx 4 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>,  $L \approx 0,2$  cm), bei circa  $10^{-5}$  F/cm. Welcher Effekt für die hohe Kapazität des mittleren Prozesses in den Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie verantwortlich ist, ist unklar. Der Prozess wird dennoch den Korngrenzen zugeordnet.

Der langsamste Prozess wird im "Brick-Layer-Model" stets durch die Polarisation der Elektrode hervorgerufen, deren Impedanz von der Elektrodengrenzfläche zum Elektrolyten und der katalytischen Reaktion an der Elektrode bestimmt wird [140–142]. In der Literatur wird die flächenspezifische Kapazität von Platinelektroden in einem Bereich von 0,1 - 100  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  angegeben [143–145]. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Kapazität von 0,01 - 1  $\mu\text{F}$  für den langsamen Prozess bestimmt. Rechnet man diesen Wert auf die kontaktierte Elektrolytfläche  $A_{\text{Elektrolyt}} \approx 4 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> um, so erhält man eine flächenspezifische Kapazität, die um drei Größenordnungen höher liegt. Wird jedoch die gesamte Elektrodenfläche  $A_{\text{Elektrode}} \approx 0,08$  cm<sup>2</sup> inklusive dem Substrat betrachtet, erhält man eine gute Übereinstimmung zwischen der hier bestimmten Kapazität und den Literaturwerten. Der langsame Prozess wird der Elektrode zugeordnet.

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Leitfähigkeit wurde für die Sauerstoffionenleitung durch das Volumen sowie entlang und über Korngrenzen untersucht.

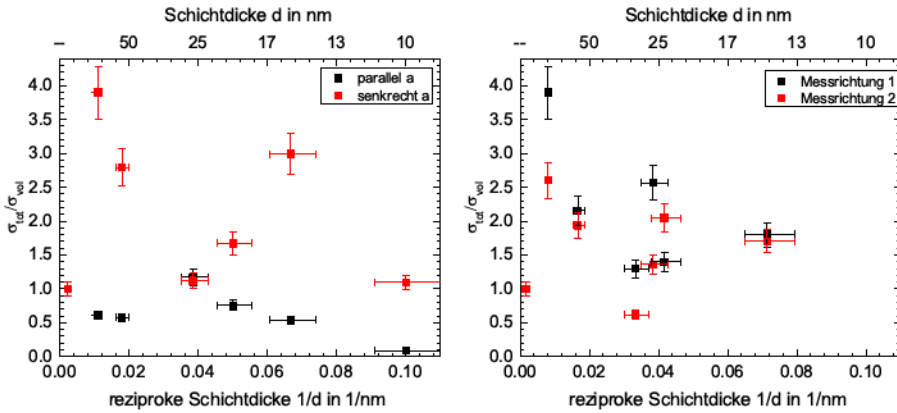
### 7.4.2 Leitfähigkeitsänderung als Funktion der Schichtdicke in Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie

Die relative Leitfähigkeitsänderung bezogen auf die dickste vermessene Schichte der beiden  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Systeme (mit und ohne Epitaxievermittler) aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie ist in Abbildung 7.33 dargestellt. Betrachtet man zunächst das System mit Epitaxievermittler (Abbildung 7.33(a)), so fällt auf, dass sich die relative Leitfähigkeit in beiden Messrichtungen unterschiedliche ändert. Die Leitfähigkeit parallel zur a-Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats nimmt tendentiell mit der Schichtdicke ab. Senkrecht zur a-Achse wird tendentiell eine Zunahme der Leitfähigkeit festgestellt. Die Multischichten, welche ohne den Epitaxievermittler abgeschieden wurden zeigen tendentiell in beiden Messrichtungen eine Zunahme der Leitfähigkeit.

In beiden Systemen nimmt die Leitfähigkeit jedoch nicht monoton zu, wie man es aufgrund der positiven Grenzflächendehnung zwischen  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und YSZ erwartet hätte. Bei einer Schichtdicke von etwa 100 nm wird jeweils das Maximum der Leitfähigkeit erreicht. Die Leitfähigkeit ist annähernd um einen Faktor 4 gestiegen. Im Bereich zwischen 100 nm und etwa 25 nm nimmt die Leitfähig-



keit wieder ab bis annähernd der Ursprungswert erreicht wird. Im Bereich zwischen 25 nm und 15 nm nimmt die Leitfähigkeit wieder zu und es wird wiederum eine Leitfähigkeitssteigerung um einen Faktor 3 gemessen.



(a) mit Epitaxievermittler, eine azimutale Vorzugsorientierung

(b) ohne Epitaxievermittler, Fasertextur

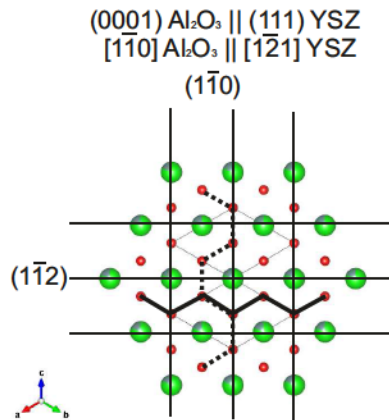
**Abbildung 7.33:** Relative Leitfähigkeit bei 560 °C als Funktion der reziproken Schichtdicke für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichtensystem aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Die relative Leitfähigkeit wurde auf die Leitfähigkeit der dicksten Schicht bezogen. Die Fehlerbalken geben eine 10 % Abweichung der Leitfähigkeit beziehungsweise der Schichtdicke wieder.

Mögliche Gründe für die Anisotropie der Leitfähigkeit und die nicht-monotone Änderung der Leitfähigkeit werden in den nachfolgenden Abschnitten besprochen. Eine Abschätzung der Ausdehnung des verspannten Bereichs mit Hilfe des mechanischen Spannungsmodells ist für diese Systeme nicht möglich.

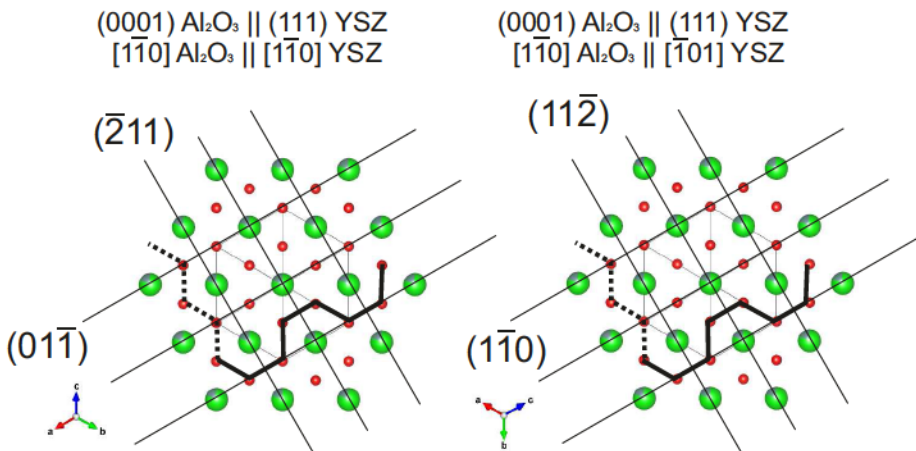
### Anisotropie der Leitfähigkeit in Proben mit einer azimutalen Vorzugsorientierung

In den Proben mit einer azimutalen Vorzugsorientierung ( $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multschichten mit Epitaxievermittler) aus der Abscheidung bei hoher Laserenergie wurde sowohl für die Volumen- als auch für die Korngrenzleitfähigkeit ein anisotropes Verhalten festgestellt. Die Anisotropie der Leitfähigkeit ist wahrscheinlich durch die strenge Textur der Proben bedingt, wobei hierfür sowohl unterschiedliche Leitungspfade abhängig von der Messrichtung als auch ein anisotroper Spannungsabbau in den Kristalliten verantwortlich sein könnten. Weiterhin könnten auch Effekte aufgrund der inhomogenen Schichtdickenverteilung eine Anisotropie vortäuschen.

Im YSZ mit einer Vorzugsorientierung entsprechen die Messrichtungen parallel zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats und senkrecht dazu den Richtungen  $[1\bar{1}0]$  beziehungsweise  $[11\bar{2}]$ . Abbildung 7.34 soll diese Überlegungen verdeutlichen. Dargestellt ist eine Aufsicht auf die  $(111)$ -Ebene des YSZ. Zusätzlich sind die  $(1\bar{1}0)$ - und  $(11\bar{2})$ -Ebenen eingezeichnet. Vergleicht man die Sprünge, die



**Abbildung 7.34:** Bewegungstrajektorie der Sauerstoffleerstellen in YSZ mit einer azimuthalen Vorzugsvariante. Gezeigt ist die Aufsicht auf die (111)-Ebene des YSZ. Grün dargestellt sind die Kationen und rot dargestellt die Sauerstoffionen. Die dicke schwarze Linie gibt die Bewegung parallel zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats wieder und die dicke gestrichelte Linie senkrecht dazu.



**Abbildung 7.35:** Bewegungstrajektorie der Sauerstoffleerstellen in YSZ mit zwei gleichwertigen azimuthalen Varianten. Gezeigt ist die Aufsicht auf die (111)-Ebene des YSZ. Grün dargestellt sind die Kationen und rot dargestellt die Sauerstoffionen. Die dicke schwarze Linie gibt die Bewegung parallel zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats wieder und die dicke gestrichelte Linie senkrecht dazu.

die Sauerstoffleerstellen für eine gerichtete Bewegung mit erhöhter Wahrscheinlichkeit vollführen müssen, so fallen Unterschiede auf. In Richtung  $[1\bar{1}0]$  können sich die Sauerstoffleerstellen relativ ungestört von den Kationen auf einem "zick-zack"-Weg bewegen. In Richtung  $[11\bar{2}]$  müssen die Kationen jedoch regelmäßig umgangen werden. Die Leitfähigkeit der dicksten Schicht, die ähnlich wie die des ungestörten Volumens sein sollte, besitzt in Richtung  $[1\bar{1}0]$  eine fast doppelt so hohe Leitfähigkeit wie in Richtung  $[11\bar{2}]$  (vergleiche Abbildung 7.10(a)). Zur Zeit findet man keine experimentellen Studien zu anisotropen Leitungseigenschaften in YSZ oder anderen Materialien mit Fluoritstruktur.

Führt man diese Überlegung weiter, so müssten auch die Proben, welche mit zwei azimutalen Varianten in der Abscheidung bei niedriger Laserenergie ( $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten) hergestellt wurden, eine anisotrope Leitfähigkeit aufweisen. Auch in dieser Orientierung liegen prinzipiell zwei unterschiedliche Leitungspfade vor, welche unabhängig von der azimutalen Drehung der Kristallite eine unterschiedliche Leitfähigkeit parallel und senkrecht zur a-Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats hervorrufen sollten (vergleiche Abbildung 7.35). Ein solches Verhalten wurde jedoch weder in der vorliegenden Arbeit festgestellt, noch wird in früheren Studien an ähnlichen Systemen ein solcher Effekt erwähnt [8, 16, 17, 37–39, 130], woraus geschlossen wird, dass die Leitungspfade keine Rolle spielen.

Der anisotrope Effekt mittelt sich offensichtlich schon bei Vorliegen von zwei gleichwertigen azimutalen Varianten wieder heraus und ist ebenso bei Vorliegen einer Fasertextur nicht zu beobachten. So zeigten die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie in beiden Messrichtungen einen ähnlichen Verlauf und generell eine Zunahme der Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke. Des Weiteren zeigte die Volumenprobe mit einer YSZ-Schichtdicke von 620 nm in beiden Messrichtungen annähernd die gleiche Leitfähigkeit (siehe Abbildung 7.18(a)). Der weitere Verlauf der Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke ähnelt stark dem gemessenen Verlauf senkrecht zur a-Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats in den  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit einer azimutalen Variante aus der Abscheidung bei hoher Laserenergie. Es wird in beiden Fällen ein Maximum der Leitfähigkeit bei einer Schichtdicke von etwa 100 nm gemessen. Im Bereich zwischen 100 und etwa 25 nm sinkt die Leitfähigkeit wieder bis auf den Wert der dicksten Probe ab (vergleiche Abbildung 7.33(b)). Als mögliche Ursache für diesen diskontinuierlichen Verlauf der Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke wurde der mittlere Kristallitdurchmesser identifiziert, welcher im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

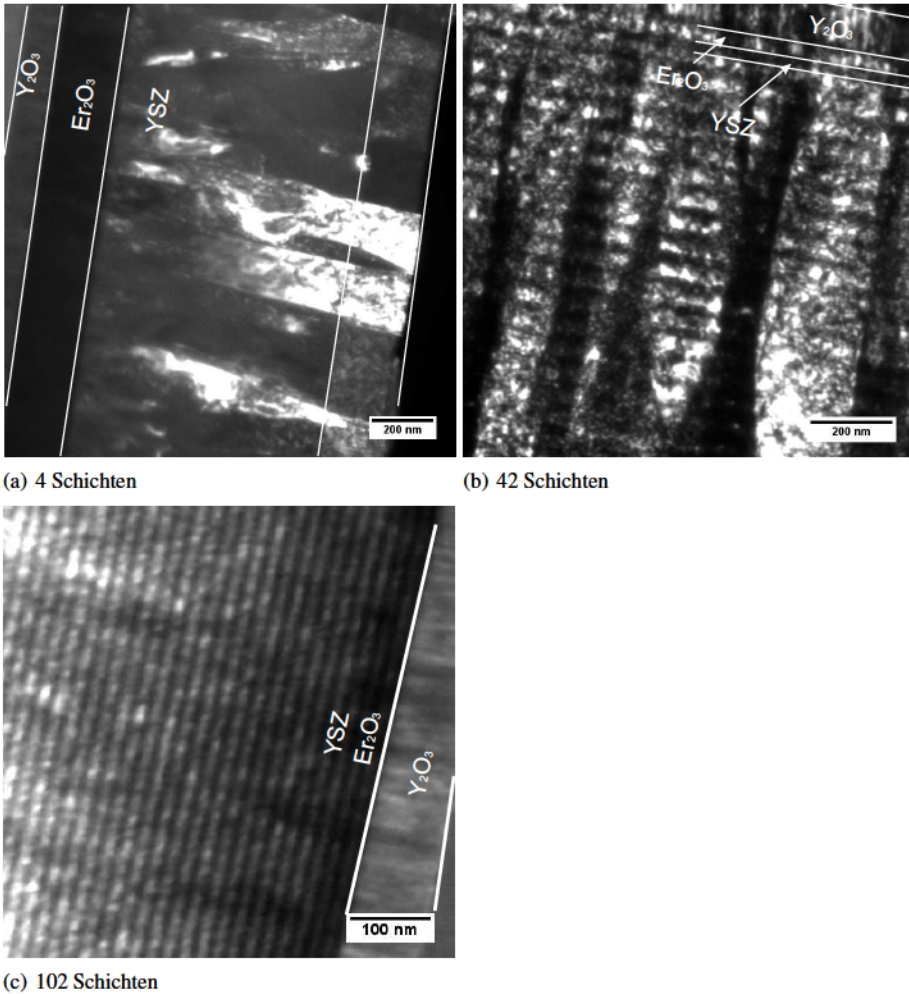
Da das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System mit Fasertextur keine anisotropen Eigenschaften aufweist, können Effekte durch die Schichtdickenverteilung, bedingt durch die Position und Ausrichtung der gesägten Probe bezüglich dem bedampften Substrat (vergleiche Abbildung 7.1) in den  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Proben mit einer Vorzugsorientierung ausgeschlossen werden. Beide Systeme wurde unter gleichen Bedingungen hergestellt und besitzen die gleiche Schichtdickenverteilung.

Damit verbleiben die anisotropen elastischen Eigenschaften des kubischen YSZ [146] als Ursache für die anisotrope Leitfähigkeit. Eine vollständige Beschreibung des anisotropen Spannungsabbaus übersteigt jedoch die Möglichkeiten des einfachen analytischen Modells zur Beschreibung der fehlpassungsinduzierten Grenzflächenleitfähigkeit.

### **Einfluss des mittleren Kristallitdurchmessers auf die Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke**

Als mögliche Ursache für den nicht-monotonen Anstieg der Leitfähigkeit in Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie wurde eine Änderung des mittleren Kristallitdurchmessers mit der Schichtdicke identifiziert. Von drei  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler wurden TEM-Aufnahmen gemacht. Es wurden Proben mit 4, 42 und 102 Schichten untersucht. Die Gesamtdicke der Proben mit 4 und 42 Schichten liegt bei circa  $1,3 \mu\text{m}$  und die der Probe mit 102 Schichten bei circa  $1 \mu\text{m}$ . In Abbildung 7.36 sind Dunkelfeldaufnahmen der drei Proben gezeigt. Die Probe mit 4 Schichten zeigt vornehmlich sehr breite Kristallite mit Durchmessern zwischen 100 nm und 300 nm. Die Probe mit 42 Schichten weist schon kleinere Kristallite mit einem Durchmesser zwischen 40 und 200 nm auf. In der Probe mit 102 Schichten sind keine Kristallite mehr zu erkennen. Man sieht jedoch regelmäßig im Abstand von circa 10 nm planare Defekte in den Schichten (scheckiges Muster). Die Befunde stützen die Annahme, dass der mittlere Kristallitdurchmesser in den Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit der Schichtdicke skaliert, weshalb keine kontinuierliche Zunahme der Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke beobachtet wird.

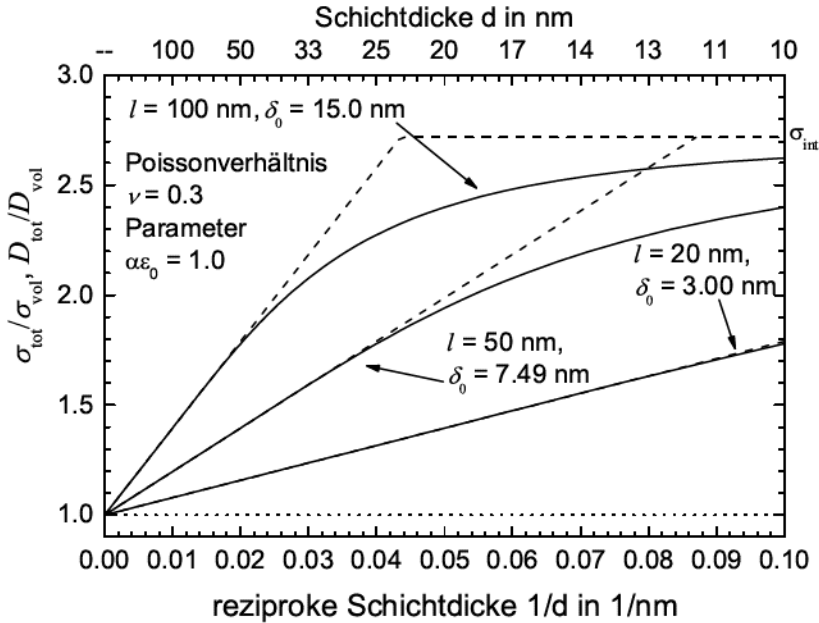
Der mittlere Kristallitdurchmesser beeinflusst direkt den Anstieg der Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke. In Abbildung 7.37 wird dieser Sachverhalt dargestellt. Es ist die relative Änderung der Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke für unterschiedliche mittlere Kristallitdurchmesser dargestellt. Die Leitfähigkeitsänderung ist von der Grenzflächenausdehnung  $\delta_0$  abhängig (siehe Gleichungen 3.81 und 3.85), welche wiederum nach Gleichung 3.66 eine Funktion des mittleren Kristallitdurchmessers  $l$  ist. Das bedeutet, je breiter die Kristallite sind, desto ausgedehnter ist auch die verspannte Grenzfläche und desto schneller steigt die Leitfähigkeit mit der reziproken Schichtdicke. Sinkt nun der mittlere Kristallitdurchmesser mit abnehmender Schichtdicke, so sinkt auch die Leitfähigkeitszunahme und die maximal mögliche Änderung der Leitfähigkeit wird erst in sehr dünnen Filmen  $< 5 \text{ nm}$  erreicht. Eine kontinuierliche Abnahme des mittleren Kristallitdurchmessers unterhalb einer Schichtdicke von 100 nm könnte erklären, weshalb die Leitfähigkeit zunächst bis 100 nm stark zunimmt und anschließend bis 25 nm wieder fast linear abnimmt (vergleiche Abbildung 7.33(a) und 7.33(b)).



**Abbildung 7.36:** TEM Dunkelfeldaufnahmen von  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. Die Schichtpakete sind zwischen 1 und 1,3  $\mu\text{m}$  dick.

### 7.4.3 Leitfähigkeitsänderung als Funktion der Schichtdicke in Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie

Die Leitfähigkeit des schnellen Prozesses der Systeme  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ , welche bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie hergestellt wurden, ändert sich dem Modell entsprechend mit der Schichtdicke. Im  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System nimmt die Leitfähigkeit aufgrund der negativen Gitterfehlpassung mit abnehmender Schichtdicke ab. Im  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System nimmt die Leitfähigkeit bis zu einer Schichtdicke von 20 bis 15 nm aufgrund der positiven Fehlpassung zu.

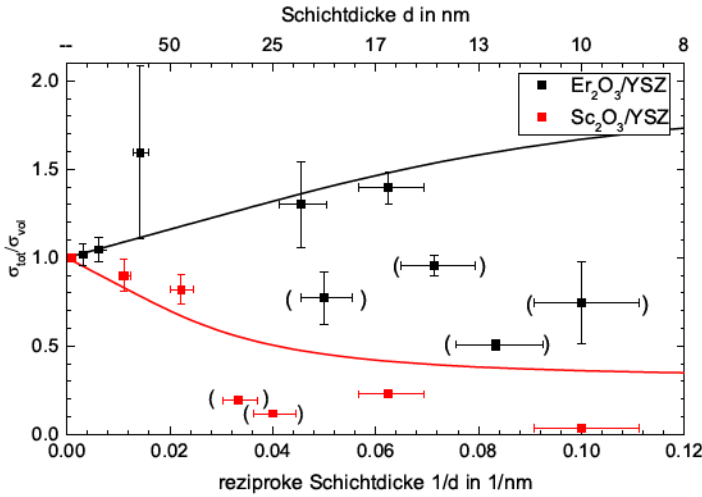


**Abbildung 7.37:** Änderung der relativen Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke für unterschiedliche mittlere Kristallitdurchmesser  $l$ .

Eine erneute Abnahme der Leitfähigkeit in Schichten unterhalb von 15 nm wurde schon berichtet [32]. Das  $Dy_2O_3/YSZ$ -System zeigt keinen einheitlichen Trend. Die Leitfähigkeitsdaten streuen zu stark und wurden daher nicht mithilfe des mechanischen Spannungsmodells angepasst.

In Abbildung 7.38 ist die relative Leitfähigkeit der  $Sc_2O_3/YSZ$ - und  $Er_2O_3/YSZ$ -Multischichten als Funktion der reziproken Schichtdicke gezeigt. Die Leitfähigkeit der beiden Systeme wurde linear auf die Leitfähigkeit einer unendlich dicken Schicht extrapoliert. Auf diesen Wert wurde dann die relative Leitfähigkeit bezogen. Die Anpassung der Daten erfolgte nach Gleichung 3.85. Für die Anpassung der Daten wurden folgende Punkte nicht berücksichtigt. Im  $Er_2O_3/YSZ$ -Multischichtsystem wurden die Punkte ausgeschlossen, die aufgrund ihrer Struktur (Bildung einer zweiten verkippten Orientierung, siehe Kapitel 6.4.1) zu stark von der idealisierten Struktur abweichen. Im  $Sc_2O_3/YSZ$ -Multischichtsystem wurde die Proben mit 30 und 25 nm Schichtdicke ausgeschlossen, da diese, im Gegensatz zu den anderen Proben mit zwei azimuthalen Orientierungen, eine Fasertextur aufweisen.

Für das System  $Er_2O_3/YSZ$  wird eine Ausdehnung des verspannten Bereichs von  $\delta_0 = 4,95$  nm bestimmt. Für das  $Sc_2O_3/YSZ$ -System ergibt sich  $\delta_0 = 8,63$  nm. In beiden Fällen liegt die Standardabweichung der Residuen bei 20 %.



**Abbildung 7.38:** Relative Leitfähigkeit bei 560 °C als Funktion der reziproken Schichtdicke für das  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit zwei Orientierungen und das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. Die geklammerten Datenpunkte wurde für die Anpassung des mechanischen Spannungsmodells nicht berücksichtigt. Die Fehlerbalken geben entweder die Abweichung der Wiederholungsmessung oder einen 10 % Fehler der Leitfähigkeit, sowie eine 10 % Unsicherheit der Schichtdicke wieder. Für die Anpassung wurden folgende Parameter verwendet:  $\epsilon_{0,\text{Er}_2\text{O}_3} = 0,0152$ ;  $\epsilon_{0,\text{Sc}_2\text{O}_3} = -0,0214$ ;  $\nu_{\text{YSZ}} = 0,370$  und  $E = 168 \text{ GPa}$  [131];  $\Delta V^m = 2,08 \text{ cm}^3$  [147];  $\alpha = 53,38$ .

#### 7.4.4 Diskussion des Korngrenzeinflusses auf die Leitfähigkeit

Korngrenzen besitzen häufig einen blockierenden Einfluss auf die Ionenleitung und erhöhen somit den Widerstand einer Probe [97, 143, 148]. Die Proben aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie zeigen nur zwei elektrochemische Prozesse, die den Gesamtwiderstand der Proben beeinflussen. Der schnelle Prozess wird analog zu Messungen aus der Literatur als untrennbare Mischung aus Volumen- und Korngrenzleitfähigkeit interpretiert. Dieser ändert sich annähernd stetig mit der Schichtdicke für die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Systeme. Daher lässt sich annehmen, dass eventuelle Änderung der Kristallitgröße in diesen beiden Systemen nur gering ausfallen, da mit einer Abnahme der Kristallitgröße der Widerstand durch die Korngrenzen zunehmen müsste. Der Einfluss der Korngrenzen lässt sich jedoch gut in den beiden  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Proben mit einer Schichtdicke von 30 und 25 nm erkennen, welche im Vergleich zu den anderen Proben dieser Reihe eine Fasertextur besitzen. Aufgrund der gestiegenen Anzahl der statistisch verteilten Korngrenzen in diesen Proben steigt auch der Widerstand der Proben beziehungsweise die Leitfähigkeit sinkt ab (vergleiche Abbildung 7.23). Die beiden Proben weichen deutlich vom Verlauf der anderen Proben dieser Reihe nach unten ab.

In den Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie können, außer in den dünnsten Proben, drei Prozesse identifiziert werden, die den Widerstand der Proben beein-

flussen. Der schnelle und mittlere Prozess wurden der Ionenleitung durch das Volumen und über die Korngrenzen zugeschrieben. Beide Prozesse lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Kapazität gut trennen. Die Leitfähigkeit beider Prozesse wird in gleicher Weise von der Schichtdicke beeinflusst. Dies steht im Gegensatz zu den Überlegungen aus dem mechanischen Spannungsmodell und dem daraus resultierenden Modellsystem. Es wurde angenommen, dass die Leitfähigkeit über die Korngrenzen unbeeinflusst ist. Der einzige Parameter, der die Korngrenzleitung beeinflussen sollte, ist die Kristallitgröße, da diese den Anteil der Korngrenzen in der Probe bestimmt. In der vorangegangenen Diskussion wurde schon dargestellt, dass die Korngröße in diesen Proben nicht konstant ist, sondern mit der Schichtdicke abnimmt. Dies müsste im Umkehrschluss für die Korngrenzleitung jedoch bedeuten, dass diese mehr oder weniger kontinuierlich abnimmt, da die Anzahl der Korngrenzen steigt. In der Praxis wurde jedoch analog zu der Leitfähigkeit des Volumens ein Verlauf mit Maxima und Minima gemessen. Der Ursprung und die genaue Interpretation dieses Prozesses verbleibt unklar.

#### 7.4.5 Diskussion der Aktivierungsenergie als Funktion der Schichtdicke

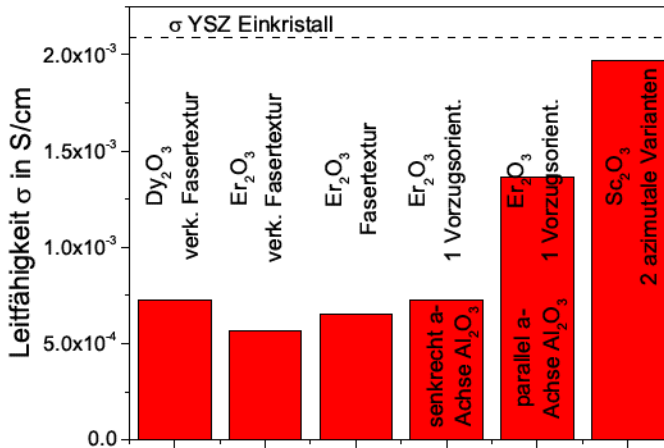
Die gemessenen Aktivierungsenergie des Sauerstoffionentransports durch das Volumen liegt in den dicksten Schichten zwischen 1,0 und 1,16 eV. Für 9.5YSZ-Einkristalle wird die Aktivierungsenergie des Volumentransports mit 1,1 eV angegeben [149], was eine gute Übereinstimmung zu den hier bestimmten Werten darstellt.

Unabhängig von der Probenherstellung und der sich ergebenden Textur zeigten die Messungen der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur und Schichtdicke einen gemeinsamen Effekt. Mit abnehmender Schichtdicke und zunehmender Verspannung der Schichten steigt die Aktivierungsenergie des Sauerstoffionentransports durch das Volumen. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Überlegungen aus dem mechanischen Spannungsmodell. Dort wurde ein Ausdruck hergeleitet, der die freie Aktivierungsenthalpie als Funktion der Dehnung im Kristallgitter beschreibt (siehe Gleichung 3.69). Beide Größen sind über das Aktivierungsvolumen des Sprungprozesses miteinander verknüpft. Es wurde angenommen, dass die Entropie keine Abhängigkeit von der Dehnung des Kristallgitters besitzt und daher die Aktivierungsenthalpie im Falle einer positiven Dehnung abnimmt, da sich das Aktivierungsvolumen vergrößert. In dieser Arbeit wurde jedoch fast durchweg ein Anstieg der Aktivierungsenergie in dünnen Schichten ermittelt.

In der Literatur wird meist ebenfalls von einem Anstieg der Aktivierungsenergie mit abnehmender Schichtdicke und dennoch einer Zunahme der Leitfähigkeit berichtet (vergleiche Tabelle 2.1, 2.2 und 2.3). Dies gilt vor allem für Messungen an Einzelschichten und an Multischichten aus zwei ionenleitenden Phasen. Einzig die Messungen an einem  $Y_2O_3/YSZ$ -Multischichtsystem auf Saphir-Einkristallen mit einer positiven Grenzflächendehnung ergaben ein Absinken der Aktivierungsenergie für dünne Schichten [17].

Der Anstieg der Aktivierungsenergie bedeutet, dass sich auch die Entropie des Sprungprozesses als Funktion der Dehnung ändert. Im Falle einer positiven Dehnung muss die Zunahme der Entropie





**Abbildung 7.39:** Vergleich der Leitfähigkeit Volumenproben bei 560 °C. Die gestrichelte Linie gibt die Leitfähigkeit eines YSZ Einkristalls wieder [149].

größer sein als die Zunahme des Aktivierungsvolumens. Im Falle einer negativen Dehnung muss die Abnahme der Entropie jedoch kleiner sein als die Abnahme des Aktivierungsvolumen um in beiden Fällen eine Zunahme der Aktivierungsenergie erklären zu können.

Die Zu- oder Abnahme der Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke und der Dehnung ist in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich auf die Änderung des präexponentiellen Faktors zurückzuführen. Welcher Parameter sich jedoch genau ändert, ist weiter unklar. Da mit dotierten Ionenleitern gearbeitet wird, sollte eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Dehnung nicht ins Gewicht fallen. Die Sprungdistanz ändert sich in der gleichen Größenordnung wie die Dehnung und sollte daher nur einen kleinen Einfluss auf den präexponentiellen Faktor haben. Der Geometriefaktor nimmt sowohl für eine positive wie für eine negative Dehnung ab, da nicht mehr alle Sprungrichtungen gleichwertig sind. Die Abhängigkeit der Sprungfrequenz von der Dehnung ist schwer abzuschätzen. Sie scheint jedoch die Größe zu sein, die am stärksten von der Dehnung beeinflusst wird um Leitfähigkeitsänderungen um eine Größenordnung zu erklären.

### 7.4.6 Vergleich der Ergebnisse

In Abbildung 7.39 ist die Leitfähigkeit der Volumenproben, also der Proben mit der dicksten vermessenen YSZ Schicht dargestellt. Es zeigt sich, dass die Textur der Proben auch die Leitfähigkeit der Volumenproben beeinflusst. So zeigen die Proben mit einer Fasertextur annähernd die gleiche Leitfähigkeit. Die  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Probe mit einer azimuthalen Vorzugsorientierung weist abhängig von der Messrichtung unterschiedliche Leitfähigkeiten auf. In einer Messrichtung ist die Leitfähigkeit fast doppelt so hoch wie in den Proben mit Fasertextur. In der anderen Messrichtung weist diese Probe die gleiche Leitfähigkeit wie die Fasertexturproben auf.

Weiterhin auffällig ist, dass das  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System mit zwei azimutalen Varianten eine sehr hohe Volumenleitfähigkeit hat, welche nahe an der eines YSZ-Einkristalls ist [149]. Ob dies neben der Textur zusätzlich auf eine Wechselwirkung zwischen dem YSZ und dem  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist, ist unbekannt. Zwar zeigt  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  dotiertes Zirkondioxid eine sehr hohe Leitfähigkeit (vergleiche auch Abbildung 3.3), jedoch konnte in früheren Studien an einem ähnlichen System keine Interdiffusion der Kationen zwischen den einzelnen Schichten festgestellt werden [38].

Über den Einfluss der Textur auf die Ausdehnung des verspannten Bereichs kann anhand der Impedanzdaten nur bedingt eine Aussage getroffen werden. Die sehr gut orientierten Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie weisen zwar insgesamt die höchste gemessene Leitfähigkeitssteigerung um einen Faktor 4 auf, jedoch steigt die Leitfähigkeit nicht monoton, sondern erreicht schon bei einer Schichtdicke von 100 nm ihr Maximum. Anschließend nimmt die Leitfähigkeit wieder ab. Anhand von TEM Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Kristallitbreite, welche bestimmt wie weit der gedehnte Grenzflächenbereich ist, mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls abnimmt. Dies führt neben einer Abnahme der Ausdehnung des verspannten Bereichs mit abnehmender Schichtdicke auch zu einer Änderung der Korngrenzstruktur, was zu einer großen Streuung der gemessenen Leitfähigkeit führt. Beide Effekte liegen in der gleichen Größenordnung und können nicht getrennt werden. Daher können die Leitfähigkeitsdaten dieser beiden Systeme nicht mithilfe des mechanischen Spannungsmodells angepasst werden um die Ausdehnung des verspannten Bereichs zu bestimmen.

Die Systeme  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  und  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie zeigten den erwarteten Verlauf der Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke. Im Falle einer positiven Grenzflächendehnung steigt die Leitfähigkeit nahezu monoton um 40 % bis zu einer Schichtdicke von etwa 15 nm. Im Falle einer negativen Grenzflächendehnung nimmt die Leitfähigkeit um 80 % ab. Aus der Anpassung des mechanischen Spannungsmodells an die Messdaten konnte die Ausdehnung des verspannten Bereichs abgeschätzt werden. Diese ist fast doppelt so hoch, wenn das System mit zwei azimutalen Varianten aufgewachsen ist im Vergleich zu dem System mit einer verkippten Fasertextur.

Das System  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  mit einer stark verkippten Fasertextur zeigte, wie auch in den Röntgenspannungsmessungen, keinen nennenswerten Effekt aufgrund der Grenzflächendehnung.

Die Leitfähigkeitsmessungen bestärken die Befunde aus Kapitel 6, dass die Textur und der Kristallitdurchmesser den Spannungsabbau und damit die Leitfähigkeitsänderung beeinflussen. Hierdurch wird auch verdeutlicht, weshalb die, in Kapitel 2 bestimmte, relative Leitfähigkeitsänderung früherer Studien nur innerhalb einer Messreihe ausgewertet wurde und nicht wie häufig in der Literatur auf Referenzproben bezogen wurde, die eine andere Textur aufwiesen oder gar polykristallin waren (siehe Literaturangaben in den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3). Mit Hilfe des entwickelten Modells zum elastischen Spannungsabbau in kolumnaren Dünnschichten ist es nun möglich anhand der Leitfähigkeitsänderung die Ausdehnung des verspannten Bereichs abzuschätzen. Das einfache geometrische Modell, welches in Kapitel 2 angewendet wurde um die relative Leitfähigkeitsänderung verschiedener Studien zu vergleichen, ist dazu nicht in der Lage. Das entwickelte Modell beschreibt jedoch nur ein ideales Leitungsverhalten und Textureffekte werden noch nicht von dem

Modell erfasst. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Leitfähigkeitsänderungen decken sich mit den vom Modell vorhergesagten Leitfähigkeitsänderungen um maximal eine Größenordnung, was verdeutlicht, dass reine Spannungseinflüsse keine größeren Leitfähigkeitsänderungen zulassen. Größere Leitfähigkeitssteigerungen [22–25] müssen dementsprechend durch weitere Effekte, wie zum Beispiel Versetzungsstellen in den Grenzflächen, ausgelöst werden.

### 7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

In Kapitel 3.4.1 wurde ein Modell entwickelt, welches die Spannung und Dehnung in kolumnaren Dünnschichten als Funktion der Fehlpassung und der mechanischen Eigenschaften der Schichtmaterialien beschreibt. Das Modell wurde erweitert um den Einfluss der Grenzflächendehnung auf die ionische Leitfähigkeit zu beschreiben. Es wurden fünf Multischichtsysteme mit variierender Fehlpassung und Textur hergestellt, deren ionische Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke untersucht wurde.

Es stellte sich heraus,

- dass die Präparationsbedingungen die Impedanz der Proben stark beeinflussen.
  - Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie zeigen drei elektrochemische Prozesse, die den Gesamtwideerstand der Proben beeinflussen.
  - Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie zeigen nur zwei elektrochemische Prozesse.
- dass stark texturierte Multischichten mit nur einer azimutalen Vorzugsorientierung aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie eine anisotrope Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzen.
  - In Multischichten mit einer Fasertextur oder zwei gleichwertigen azimutalen Orientierungsdomänen tritt diese Anisotropie aufgrund der räumlichen Mittelung nicht auf
- dass die Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie die höchste gemessene Leitfähigkeitssteigerung (400 %), aber keine monotone Änderung der Sauerstoffionenleitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke aufweisen.
  - Präparationsbedingt ändern sich wahrscheinlich der mittlere Kristallitdurchmesser und die Korngrenzstruktur mit der Einzelschichtdicke und überlagern die spannungsinduzierte Leitfähigkeitsänderung in der Grenzfläche. Dies gilt sowohl Multischichten mit nur einer azimutalen Vorzugsorientierung wie auch solche mit einer Fasertextur.
- dass Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie die erwartete Änderung der ionischen Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke zeigen.

- In  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit einer verkippten Fasertextur nimmt die Sauerstoffionenleitfähigkeit aufgrund der dilativen Grenzflächendehnung des YSZ bis zu einer Schichtdicke von 15 nm um 40 % zu. Die hieraus ermittelte Ausdehnung des verspannten Bereichs beträgt 4,95 nm.
  - Die  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit zwei azimutalen Orientierungen zeigen aufgrund der kompressiven Grenzflächendehnung eine Abnahme der Sauerstoffionenleitfähigkeit des YSZ um fast 80 % bis zu einer Schichtdicke von 15 nm. Die Ausdehnung des verspannten Bereichs beträgt 8,63 nm.
  - Die  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten zeigen aufgrund der starken Verkipfung der Kristallite, durch die ein Großteil der Grenzflächenspannung abgebaut wird, keine Zunahme der Leitfähigkeit.
- dass alle gemessenen Änderungen der ionischen Leitfähigkeit im Rahmen der vom Modell vorhergesagten Größenordnung von  $\sigma/\sigma_{vol} \approx 10^1 - 10^2$  liegen.
    - Größere Änderungen der ionischen Leitfähigkeit können nicht durch eine elastische Verspannung des Kristallgitters hervorgerufen werden, sondern müssen andere Ursachen wie etwa Oberflächeneffekte oder ausgedehnte Versetzungsnetzwerke haben.

## 8 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

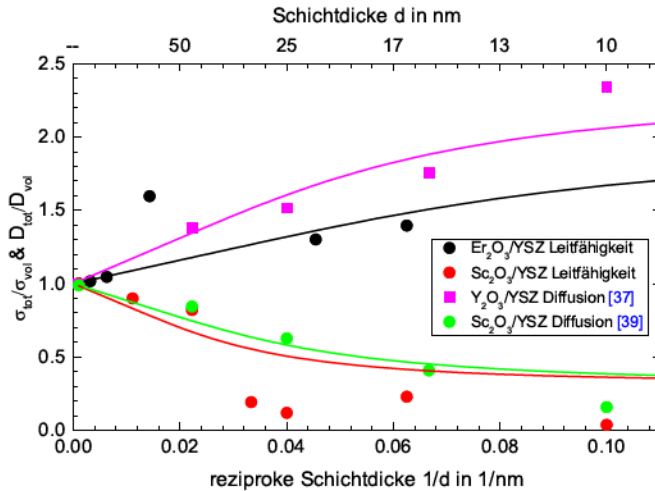
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Spannungsmessungen und den Leitfähigkeitsuntersuchungen verglichen und noch einmal der Einfluss des mittleren Kristallitdurchmessers auf beide Messmethoden diskutiert. Im Anschluss werden weitere Einflussgrößen aus dem mechanischen Spannungsmodell zur Beschreibung der Grenzflächenleitfähigkeit besprochen.

### 8.1 Bestimmung der Grenzflächenausdehnung

Das Modell wurde entwickelt um den fehlpassungsinduzierten Spannungsabbau in kolumnaren Dünnschichten und dessen Einfluss auf die ionische Leitung in inneren Grenzfläche zu beschreiben. Es konnte gezeigt werden, dass der Spannungsabbau durch die elastische Dehnung des Kristallgitters, wie er in den Röntgenspannungsmessungen in Kapitel 6 untersucht wurde, gut durch das Modell wiedergegeben wird. Zusätzlich wurde festgestellt, dass der Spannungsabbau stark von der Textur der Proben beeinflusst wird. Je schlechter die Proben orientiert sind, das heißt je mehr Orientierungsvarianten vorhanden und je stärker die Kristallite zum Substrat verkippt sind, desto kleiner ist die Ausdehnung des verspannten Bereichs und desto größer ist der Fehler in dessen Bestimmung.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollten für die sehr gut orientierten Proben, welche in einer schnellen Abscheidung bei hoher Substrattemperatur präpariert wurden, die maximal vom Modell beschriebenen Leitfähigkeitsänderungen als Funktion der Schichtdicke zu beobachten sein. In Kapitel 7 konnte jedoch gezeigt werden, dass die ionische Leitfähigkeit nicht nur durch die Grenzflächenausdehnung beeinflusst wird. Die Textur der Proben spielt eine gewisse Rolle, da sie in Proben mit nur einer Orientierungsvariante eine starke Anisotropie der Leitfähigkeit hervorruft. Des Weiteren wurde in diesen sehr gut orientierten Proben ein zusätzlicher elektrochemischer Prozess gemessen, der den Gesamtwiderstand der Proben beeinflusst. Dessen Ursprung und Auswirkung auf die Grenzflächenleitung konnte jedoch nicht abschließend erklärt werden. Darüber hinaus wird die Änderung der Leitfähigkeit vom mittleren Kristallitdurchmesser beeinflusst. Dieser skaliert in den Proben aus der schnellen Abscheidung bei hoher Substrattemperatur mit der Schichtdicke. Daher zeigten diese Filme zwar die stärksten Änderungen der ionischen Leitfähigkeit, teilweise steigerte sich die Leitfähigkeit um einen Faktor 4, jedoch konnte die Ausdehnung des verspannten Bereichs aufgrund der großen Streuung der Messergebnisse nicht bestimmt werden.

Die Proben aus der langsamen Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur stellen das geeignetere Modellsystem dar um den Einfluss der Grenzflächenspannung auf die ionische Leitfähigkeit zu



**Abbildung 8.1:** Relative Leitfähigkeit und relativer Diffusionskoeffizient von  $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten als Funktion der reziproken Schichtdicke.

untersuchen. Sie besitzen allesamt isotrope elektrische Eigenschaften. Der mittlere Kristallitdurchmesser variiert offenbar nur wenig mit der Schichtdicke, weshalb diese Proben eine kontinuierliche Änderung der ionischen Leitfähigkeit mit der Schichtdicke aufweisen. So ist es möglich die Ausdehnung des elastisch verspannten Bereichs für das  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System zu bestimmen. Das  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System zeigte, wahrscheinlich aufgrund der schlechten Orientierung der Kristallite, weder in den Röntgenspannungs- noch in den Leitfähigkeitsmessungen einen Einfluss der Grenzflächendehnung.

In Abbildung 8.1 ist die in der vorliegenden Arbeit bestimmte relative Leitfähigkeit der  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit einer verkippten Fasertextur beziehungsweise zwei azimuthalen Varianten aus der langsamen Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur als Funktion der reziproken Schichtdicke gezeigt. Zusätzlich wurde zum Vergleich der relative Diffusionskoeffizient von  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ - und  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit zwei azimuthalen Varianten eingetragen [37, 39]. Die beiden Systeme mit einer positiven Grenzflächenspannung  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  zeigen erwartungsgemäß einen Anstieg der Leitfähigkeit mit abnehmender Schichtdicke. Die Änderung des Diffusionskoeffizienten in  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten liegt über der Änderung der Leitfähigkeit in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  die größere Fehlpassung zum YSZ hat als das  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Darüber hinaus sind die Proben besser orientiert, weshalb die Steigerung des ionischen Transports zusätzlich größer sein könnte.

Die beiden vermessenen  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsysteme besitzen die gleiche Textur und zeigen eine ähnliche Abnahme der untersuchten Größe mit der Schichtdicke. Der starke Abfall der Leitfähigkeit in den beiden Proben mit 30 und 25 nm Schichtdicke wurde schon im vorangegangenen Kapitel diskutiert und mit einer veränderten Textur erklärt. Die Leitfähigkeitsabnahme in Proben mit Schichtdicken unterhalb von 20 nm liegt etwas unterhalb der Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Insgesamt liefern beide Methoden jedoch eine gute Übereinstimmung bei der Bestimmung

des Grenzflächeneinflusses auf die ionische Leitfähigkeit beziehungsweise die Diffusion.

**Tabelle 8.1:** Vergleich der bestimmten Grenzflächenausdehnung des YSZ in  $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten. In Klammern ist der prozentuale Fehler von  $\delta_0$  für Werte aus den Röntgen Spannungsmessungen beziehungsweise die mittlere Abweichung der Residuen für Leitfähigkeitsdaten angegeben.

System	Textur	untersuchte Größe	$\delta_0$ in nm
$\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	verkippte Fasertextur	Leitfähigkeit Netzebenenabstand	nicht sinnvoll anzupassen
$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	Fasertextur	Leitfähigkeit	3,7 [17]
	zwei azimutale Orientierungen	Diffusionskoeffizient	7,1 [37]
	eine azimutale Orientierung	Netzebenenabstand	9,1 [7 %]
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	verkippte Fasertextur	Leitfähigkeit	5,0 [20 %]
		Netzebenenabstand	6,0 [40 %]
	Fasertextur	Netzebenenabstand	7,0 [26 %]
		Leitfähigkeit	nicht sinnvoll anzupassen
eine azimutale Orientierung	Netzebenenabstand	9,0 [12 %]	
	Leitfähigkeit	nicht sinnvoll anzupassen	
$\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$	Fasertextur	Leitfähigkeit	4,4 [130]
		Diffusionskoeffizient	6,3 [39]
	zwei azimutale Orientierungen	Leitfähigkeit	8,6 [20 %]
		Netzebenenabstand	3,4 [11 %]

In Tabelle 8.1 sind die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Grenzflächenausdehnungen des YSZ zusammengefasst. Zusätzlich sind Literaturdaten für  $\delta_0$  eingetragen. Die Ausdehnung des verspannten Bereichs des YSZ liegt in allen untersuchten Systemen in einem Bereich zwischen 3 und 10 nm. Die Ausdehnung der verspannten Grenzfläche wird mit steigendem Grad der Orientierung größer. Für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem zum Beispiel steigt  $\delta_0$  von etwa 6 nm in Proben mit einer verkippten Fasertextur über etwa 7 nm in Proben mit einer wohl orientierten Fasertextur auf 9 nm in Proben mit einer azimutalen Variante. Genauso zeigen auch die  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Proben in den Leitfähigkeits-/Diffusionsmessungen bei vorliegen von zwei azimutalen Varianten eine größere Ausdehnung des verspannten Bereichs als Proben mit einer Fasertextur. Mit steigender Misorientierung der Kristallite ist anzunehmen, dass die Spannungen nicht mehr nur durch elastische Dehnung des Gitters abgebaut werden, sondern auch durch eine zunehmende Fehlordnung in den Phasen- und Korngrenzen.

## 8.2 Vergleich des Einflusses des Kristallitdurchmessers auf Messgrößen

Ein Faktor, der den Spannungsabbau in der Grenzfläche beeinflusst, ist der mittlere Kristallitdurchmesser  $l$ . Dieser hat direkten Einfluss auf die Ausdehnung des verspannten Bereichs und damit auf die gemessene relative Leitfähigkeitsänderung. Ein nicht konstanter Kristallitdurchmesser wurde als eine mögliche Ursache für die Streuung der Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke in hochtexturierten Proben aus der schnellen Abscheidung bei hoher Substrattemperatur identifiziert. So zeigten TEM-Aufnahmen (vergleiche Abbildung 7.36), dass die Ausdehnung der Kristallite mit der Schichtdicke abnimmt. Dieser Effekt sollte sowohl in den Leitfähigkeits- wie auch in den Röntgenspannungsmessungen zu sehen sein.

In Abbildung 8.2 ist der theoretische Verlauf der Netzebenenabstände parallel zum Substrat  $d_{hkl,||}$  nach Gleichung 3.89 mit der reziproken Schichtdicke für verschiedene Kristallitdurchmesser aufgetragen (schwarze Linien). Es wird ein System mit einer biaxialen dilativen Grenzflächenspannung betrachtet. Aufgrund der Querkontraktion nimmt der Netzebenenabstand parallel zum Substrat ab je dünner die Schichten und umso größer der Einfluss der Grenzfläche auf den mittleren Netzebenenabstand werden. Zusätzlich sind die bestimmten Netzebenenabstände der hochtexturierten  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit einer Vorzugsorientierung (schwarze Punkte) und deren Anpassung (rote Linie) durch das mechanische Spannungsmodell dargestellt.

In dicken Schichten hat der mittlere Kristallitdurchmesser wenig Einfluss auf den gemessenen mittleren Netzebenenabstand. Erst ab einer Schichtdicke von etwa 100 nm unterscheiden sich die Verläufe deutlich. Der Kristallitdurchmesser bestimmt vor allem die Steigung mit der der mittlere Netzebenenabstand abnimmt. Das heißt je größer der Kristallitdurchmesser ist, desto schneller sinkt der mittlere Netzebenenabstand und desto früher wird der Grenzwert für vollverspannte Schichten erreicht. Mit kleiner werdendem Kristallitdurchmesser sinkt der mittlere Netzebenenabstand langsamer und der Grenzwert wird erst in sehr dünnen Schichten unterhalb von 5 nm erreicht.

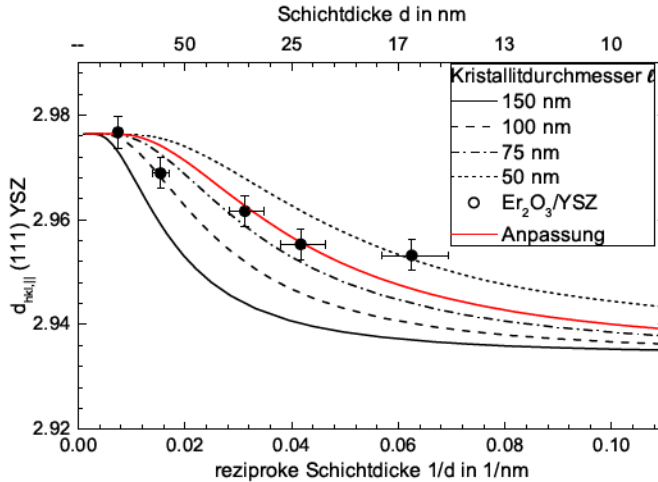
Die Lage der gemessenen mittleren Netzebenenabstände könnte auch nach Berücksichtigung des Messfehlers ein weiterer Hinweis auf einen sich ändernden Kristallitdurchmesser in den Proben sein. Die Probe mit 65 nm Einzelschichtdicke liegt deutlich unterhalb der angepassten Kurve und passt gut auf den theoretischen Verlauf für Kristallite mit einem Durchmesser von 100 nm. Die Probe mit einer Schichtdicke von 16 nm wiederum liegt deutlich oberhalb der Anpassung und deutet auf Kristallite mit einem Durchmesser von 50 nm hin. Die Anpassung der Daten liefert demnach einen Mittelwert von  $\delta_0$  und damit einen Mittelwert des Kristallitdurchmessers über alle Schichtdicken.

In Abbildung 8.3 ist die relative Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke für verschiedene Kristallitdurchmesser gezeigt. Zusätzlich wurde die relative Leitfähigkeit senkrecht zur  $\alpha$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats der  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit einer azimutalen Variante aus der schnellen Abscheidung eingetragen.

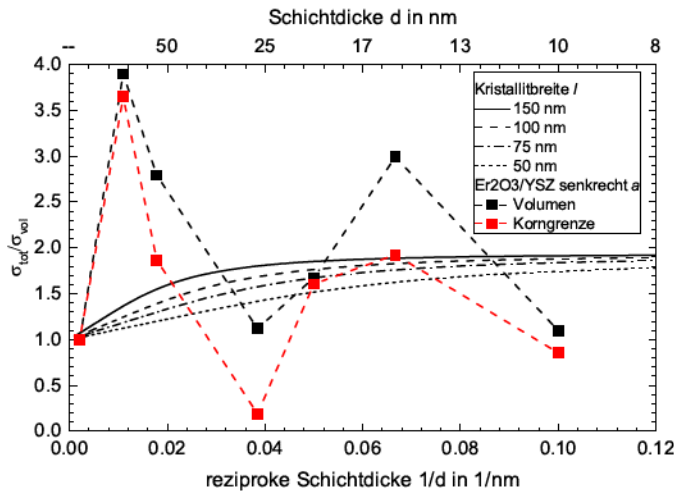
Der mittlere Kristallitdurchmesser beeinflusst wiederum die Anfangssteigung mit der sich die Leit-



## 8. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse



**Abbildung 8.2:** Theoretischer Verlauf der YSZ Netzebenen parallel zum Substrat als Funktion der reziproken Schichtdicke für unterschiedliche Kristallitdurchmesser  $l$  nach Gleichung 3.89. Zusätzlich sind die Messwerte der  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit einer Vorzugsorientierung ( $\psi = 0^\circ$ ) sowie die Anpassung durch das mechanische Spannungsmodell ( $\delta_0 = 8,98 \text{ nm}$ ,  $l = 64 \text{ nm}$ ) eingetragen. Die verwendeten Parameter sind:  $\varepsilon_0 = 0,0126$ ,  $\nu = 0,36$  und  $d_{hkl} = 2,9704 \text{ \AA}$ . Die Kurven wurden um die Ausgleichskonstante  $F_{00} = 0,006 \text{ \AA}$  aus der Anpassung des Modells korrigiert. Die Fehlerbalken geben eine 10 % Unsicherheit in der Schichtdickenbestimmungen und eine 0,1 % Unsicherheit für den Netzebenenabstand an.



**Abbildung 8.3:** Theoretischer Verlauf der relativen Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke für unterschiedliche Kristallitdurchmesser  $l$ . Zusätzlich sind die Messwerte der  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit einer Vorzugsorientierung (Messungen senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) für die Volumen- und die Korngrenzleitfähigkeit eingetragen. Die verwendeten Parameter sind:  $\varepsilon_0 = 0,0126$ ;  $\nu = 0,37$  und  $E = 168 \text{ GPa}$  [131];  $\Delta V^m = 2,08 \text{ cm}^3$  [147];  $T = 560 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\alpha = 53,38$ .

fähigkeit ändert. Aus der Anpassung des mechanischen Spannungsmodells an die relative Leitfähigkeit wird analog zu den Röntgenspannungsmessungen eine mittlere Grenzflächenausdehnung und damit ein mittlerer Kristallitdurchmesser über alle Schichtdicken erhalten.

In den sehr gut orientierten Proben aus der schnellen Abscheidung sind die gemessenen Änderungen der Leitfähigkeit jedoch stärker als vom Modell vorausgesagt. Die Leitfähigkeit des Volumens senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats steigt von der Probe mit etwa 500 nm Schichtdicke zu der mit 100 nm Schichtdicke um etwa einen Faktor 4. Anschließend sinkt die Leitfähigkeit fast wieder auf den Ursprungswert ab (100 - 30 nm). Im weiteren Verlauf (30 - 15 nm) steigt die Leitfähigkeit wiederum um einen Faktor 3. Die dünnste Schicht mit 10 nm Schichtdicke zeigt erneut die Leitfähigkeit der dicksten Probe. Dieses Verhalten wurde sowohl für Proben mit einer azimutalen Variante senkrecht zur  $a$ -Achse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats als auch für Proben mit einer Fasertextur in beiden Messrichtungen festgestellt (vergleiche Abbildung 7.33(a) und 7.33(b)). Diese starke Streuung ist nicht allein durch eine Variation des mittleren Kristallitdurchmessers zu erklären. In diesen sehr gut orientierten Proben muss noch ein weiterer Effekt vorliegen, der die ionische Leitfähigkeit in der Grenzfläche beeinflusst, in den Röntgenspannungsmessungen jedoch nicht identifizierbar ist. In wie weit dieser Effekt mit dem zusätzlichen elektrochemischen Prozess in den Impedanzmessungen, welcher der blockierenden Leitung über Korngrenzen zugeordnet wurde, verknüpft ist, ist unbekannt.

Weiterhin steht zur Diskussion, ob dieser zusätzliche Leitungspfad, welcher in den Proben aus der langsamen Abscheidung nicht beobachtet werden konnte, tatsächlich der Korngrenzleitung zuzuordnen ist. Zum einen zeigt er im Vergleich zu Literaturwerten eine bis zu fünf Größenordnungen höhere Kapazität und zum anderen variiert er in gleicher Weise wie die Volumenleitung (siehe Abbildung 8.3). Bei einer kontinuierlichen Abnahme des mittleren Kristallitdurchmessers mit der Schichtdicke müsste der Widerstand der Korngrenzen kontinuierlich zunehmen, da deren Anzahl steigt. Das würde bedeuten, dass die Leitfähigkeit dieses Prozesses mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls abnimmt und nicht die gleichen Minima und Maxima durchfließt wie die Volumenleitung.

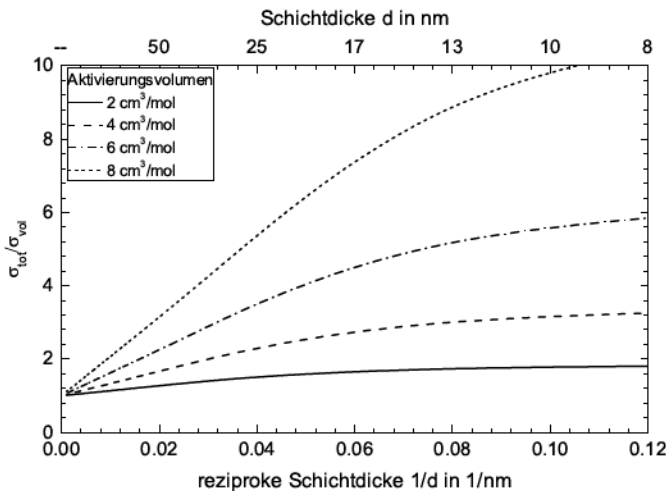
## 8.3 Diskussion weiterer Einflussgrößen auf das Mechanisches Spannungsmodell

Die quantitative Beschreibung des Spannungsabbaus und der Leitfähigkeitsänderung ist maßgeblich von den im Modell eingesetzten Parametern abhängig. Für die Bestimmung von  $\delta_0$  über die Verschiebung der Netzebenenabstände als Funktion der Schichtdicke ist nur das Poissonverhältnis  $\nu$  erforderlich. Prinzipiell ist das mittlere Poissonverhältnis einer polykristallinen Probe eine Funktion der Orientierung und Textur der Kristalite. Das Modell geht vereinfachend von einem isotropen System aus, weshalb für die Anpassung der Daten das Poissonverhältnis einer polykristallinen, isotropen Probe verwendet wurde. In kubischen Systemen sind die elastischen Eigenschaften aufgrund der hohen Symmetrie innerhalb der (111)-Ebene allerdings isotrop. Der Fehler hierdurch wird als klein angesehen.

## 8. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

Für die Beschreibung der Leitfähigkeit als Funktion der Grenzflächenspannung werden mehrere experimentell ermittelte Werte benötigt. Es wurden ebenfalls der Elastizitätsmodul und das Poissonverhältnis einer polykristallinen Probe verwendet. Wie oben schon erwähnt, werden hierdurch nur geringe Fehler in der Bestimmung der Grenzflächenausdehnung erwartet. Der größte Fehler in der Quantifizierung von  $\delta_0$  über die Leitfähigkeitsmessung wird dem Aktivierungsvolumen zugeschrieben. Dem Autor der vorliegenden Arbeit ist nur eine Studie bekannt, die das Aktivierungsvolumen von 9.5YSZ beziffert. Es wird ein Wert von  $2,08 \text{ cm}^3/\text{mol}$  bei  $750 \text{ °C}$  berichtet [147]. Es ist jedoch nicht ersichtlich, ob dies ein gemessener oder abgeschätzter Wert ist, da wichtige Parameter zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens aus druckabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wie die Grüneisenkonstante oder die Kompressibilität des Materials nicht angegeben sind. Darüber hinaus ist das Aktivierungsvolumen temperaturabhängig. Für die Anionenleitung in  $\text{CaF}_2$  (kubisch,  $\text{CaF}_2$ -Struktur) zum Beispiel steigt das Aktivierungsvolumen von circa  $2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  bei  $400 \text{ °C}$  auf  $9 \text{ cm}^3/\text{mol}$  bei  $1100 \text{ °C}$  [52]. Für die Homologen  $\text{SrF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  liegt das Aktivierungsvolumen im gleichen Bereich.

Das Aktivierungsvolumen hat einen starken Einfluss auf die relative Leitfähigkeitsänderung. In Abbildung 8.4 sind die theoretischen Verläufe der relativen Leitfähigkeit für verschiedene Aktivierungsvolumen als Funktion der reziproken Schichtdicke dargestellt.



**Abbildung 8.4:** Theoretischer Verlauf der relativen Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke für verschiedene Aktivierungsvolumen  $\Delta V^m$ . Die verwendeten Parameter sind:  $\epsilon_0 = 0,0126$ ;  $\nu = 0,37$  und  $E = 168 \text{ GPa}$  [131];  $T = 560 \text{ °C}$ ;  $l = 64 \text{ nm}$ .

Das Aktivierungsvolumen ändert nicht nur die Anfangssteigung sondern auch die Grenzleitfähigkeit für dünne Schichten. Je größer das Aktivierungsvolumen ist, desto größer sind auch die maximal möglichen Änderungen der Leitfähigkeit. Für die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen bedeutet dies, dass das Aktivierungsvolumen einen erheblichen Einfluss auf die bestimmte Ausdehnung des verspannten Bereichs hat. Je größer das Aktivierungsvolumen gewählt wird, desto

kleiner ist die Grenzflächenausdehnung. Für das  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System führt eine Vergrößerung des Aktivierungsvolumen von 2,08 auf 4,08  $\text{cm}^3/\text{mol}$  zu einer Abnahme von  $\delta_0$  von 8,63 auf 5,02 nm. Des Weiteren verkleinert sich auch die Standardabweichung der Residuen von 20 % auf 12 %. Im  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -System führt eine Vergrößerung des Aktivierungsvolumen ebenfalls zu einer kleineren Grenzflächenausdehnung, allerdings ändert sich die Güte der Anpassung nicht wesentlich.

## 8.4 Zusammenfassung

Das entwickelte Modell und die Messungen aus der vorliegenden Arbeit haben Parameter aufgedeckt, die bisher in der Behandlung von Grenzflächentransportphänomenen keine oder kaum Beachtung gefunden haben. Hierzu zählen vor allem präparationsbedingte Eigenschaften der Proben, wie

- die Orientierung der Kristallite und die Textur der Probe, welche die grenzflächeninduzierte Leitfähigkeitsänderung maßgeblich beeinflussen. So kann die Textur eine Anisotropie der Leitfähigkeit hervorrufen und durch zusätzliche Effekte die grenzflächeninduzierte Leitfähigkeitsänderung überlagern.
- der mittlere Kristallitdurchmesser der Filme, der besonders die Anfangssteigung, mit der sich die Leitfähigkeit ändert, beeinflusst. Eine definierte Kontrolle über diesen Parameter durch die Abscheidebedingungen wäre wünschenswert, um schon in vergleichsweise dicken Schichten von 100 nm, die einfacher zu handhaben sind, signifikante Änderungen der Leitfähigkeit einzustellen.

Darüber hinaus beeinflussen die Materialkonstanten den Abbau der Grenzflächenspannung und die maximal erreichbare Änderung der Leitfähigkeit. Hierzu zählen

- das Poissonverhältnis  $\nu$ .
- der Elastizitätsmodul  $E$ .
- das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^m$ . Es existieren bisher keine systematischen Messungen des Aktivierungsvolumens für dotierte Ionenleiter. Um zukünftig Bauteile nach dem vorgestellten Modell auszulegen, werden noch tabellierte Werte für das Aktivierungsvolumen in Abhängigkeit der Zusammensetzung, der Struktur und der Temperatur benötigt. Es bedarf weiterer experimenteller und theoretischer Arbeiten zu dieser Einflussgröße.

Für die Bestimmung der Ausdehnung des verspannten Bereichs eignen sich die Röntgenspannungsmessungen deutlich besser als die Leitfähigkeitsmessungen. Sie sind schneller und einfacher als die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen. Eine direkte Aussage über die Änderung der Leitfähigkeit aufgrund der Gitterdehnung kann jedoch nicht getätigt werden, da die relative Leitfähigkeitsänderung zusätzlichen Effekten durch den mittleren Kristallitdurchmesser und durch die Textur unterworfen ist.

## 9 Zusammenfassung

Auf der Suche nach maßgeschneiderten Funktionskeramiken ist in den letzten zwei Dekaden neben der Zusammensetzung des Materials auch die gezielte elastische Verzerrung des Kristallgitters durch Grenzflächenspannungen in den Fokus der Forschung gerückt. Ziel dieser Arbeit war es Grenzflächeneffekte auf den Ionentransport in dotierten Ionenleitern besser zu verstehen. Es wurde speziell der Einfluss von fehlpassungsinduzierten Grenzflächenspannungen auf die Ionenleitung in yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid YSZ betrachtet.

In dieser Arbeit wurde eine umfassende Literaturstudie angefertigt, in der Grenzflächeneinflüsse aus schichtdickenabhängigen Messungen an dotierten Ionenleitern verglichen wurden. Die Studien wurden mittels eines einfachen Ansatzes, welcher die Ionenleitung entlang des Volumens und der Grenzfläche als zwei unabhängige parallele Leitungspfade behandelt, verglichen. Als Vergleichsgröße diente die Steigung  $2\delta s_\sigma$  aus einer Auftragung der relativen Leitfähigkeit  $\sigma_{tot}/\sigma_{vol}$  als Funktion der reziproken Schichtdicke. Anhand der Größenordnung der Steigung wurde die Leitfähigkeitsänderung bestimmten Ursachen zugeordnet:

- $100 \leq |2\delta s_\sigma| \leq 1000$ : schneller Transport entlang von **Fehlpassungsversetzungen in Grenzfläche**
- $10 \leq |2\delta s_\sigma| \leq 100$ : Übergangsbereich **Grenzflächenspannung und Oberflächeneffekte**
- $1 \leq |2\delta s_\sigma| \leq 10$ : echte **Grenzflächenspannungseffekte**

Bis dato existierten nur qualitative Überlegungen, um die Leitfähigkeitsänderung als Funktion der Grenzflächenspannung zu erklären. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Modell entwickelt, welches die fehlpassungsinduzierte Grenzflächenspannung mit der Leitfähigkeit verknüpft. Es wird ein Multischichtsystem betrachtet, in dem der Ionenleiter nach oben und unten von einer anderen Phase mit einer bestimmten Fehlpassung eingeschlossen ist. Das Multischichtsystem besteht aus Dünnschichten mit kolumnaren Kristalliten. Der Durchmesser der Kristallite liegt in einem Bereich unter 100 nm, wodurch die fehlpassungsinduzierte Spannung durch rein elastische Deformation abgebaut werden kann. Es wird angenommen, dass beide Phasen ähnliche elastische Eigenschaften besitzen und sich isotrop verhalten. Der Abbau der Spannung wird exponentiell angenommen. Anhand des Modells kann die Ausdehnung des elastisch verspannten Grenzflächenbereichs  $\delta_0$ , bei der die Grenzflächenspannung auf den Wert  $1/e$  abgesunken ist, abgeschätzt werden.

$$\delta_0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1-\nu}{1+\nu}} l$$

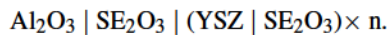
Dies ist ein wichtiges Teilergebnis des Modells. Es besagt, dass  $\delta_0$  nur vom Poissonverhältnis  $\nu$  und dem Kristallitdurchmesser  $l$  abhängt. Ein typischer Wert des Poissonverhältnisses für keramische Materialien ist  $\nu = 0,3$  und damit liegt  $\delta_0$  bei etwa 15 % des Kristallitdurchmessers.

Für die Leitfähigkeitsänderung wurde eine Näherungslösung hergeleitet, welche die Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke des Ionenleiters beschreibt. Wichtige Einflussgrößen sind:

- |   |   |  |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• das Poissonverhältnis <math>\nu</math></li> <li>• der Elastizitätsmodul <math>E</math></li> <li>• das Aktivierungsvolumen des Sprungprozesses <math>\Delta V^m</math></li> </ul> | } | Materialkonstanten bestimmen die<br>Grenzleitfähigkeit |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• die Grenzflächendehnung <math>\varepsilon_0</math></li> <li>• der mittlere Kristallitdurchmesser <math>l</math></li> </ul>   | } | Strukturfaktoren bestimmen die<br>Anfangssteigung      |

Die Ausdehnung des verspannten Bereichs wurde weiterhin durch Röntgenbeugung untersucht. Hierfür wurde das Modell erweitert um den grenzflächennahen Spannungsabbau über den gemessenen mittleren Netzebenenabstand als Funktion der Schichtdicke zu beschreiben.

Als Modellsystem wurden Multischichten aus 9.5YSZ und einem Seltenerdsesquioxid  $SE_2O_3$  ( $SE = Sc, Er, Y, Dy$ ) auf (0001)-Saphir-Substraten mittels PLD hergestellt. Die Proben hatten den folgenden Schichtaufbau:



Es wurden die Schichtdicke und die Schichtzahl variiert um den Grenzflächeneinfluss bei konstanter Gesamtschichtdicke zu untersuchen. Durch Variation der Abscheidebedingungen wurde der Einfluss der Textur auf den Spannungsabbau und die Leitfähigkeitsänderung analysiert.

Es wurden so (111) orientierte Schichten mit unterschiedlicher Textur hergestellt. In einer schnellen Abscheidung mit hoher Laserenergie (Abscheiderate 1 nm/s) und hoher Substrattemperatur ( $T \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden zunächst gut orientierte Schichten mit nur einer azimutalen Vorzugsorientierung oder einer Fasertextur hergestellt. In einer zweiten Versuchsreihe bei einer langsamen Abscheidung mit niedriger Laserenergie (0,1 nm/s) und niedriger Substrattemperatur ( $T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden Proben mit zwei azimutalen Varianten oder einer verkippten Fasertextur abgeschieden.

Der elastische Spannungsabbau lies sich gut durch Röntgenbeugungsmessungen beobachten. Es wurden Netzebenenabstände parallel und annähernd senkrecht zur Substratnormalen als Funktion der Schichtdicke gemessen. Die Daten wurden mit Hilfe des mechanischen Spannungsmodells angepasst, um die Ausdehnung des verspannten Bereichs abzuschätzen.

Die Bestimmung des Grenzflächeneinflusses auf die ionische Leitfähigkeit stellte eine größere Herausforderung dar. Die Leitfähigkeit wurde mittels Impedanzspektroskopie in einem Temperaturintervall von 450 – 700 °C untersucht. Die Proben aus der langsamen Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur zeigten eine kontinuierliche Änderung der Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke und ließen sich gut durch das mechanische Spannungsmodell beschreiben. Bei den Proben aus der schnellen Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie wurden je nach Textur anisotrope und nicht-monotone Änderungen der Leitfähigkeit als Funktion

der reziproken Schichtdicke beobachtet. In den Impedanzmessungen wurde außerdem ein zusätzlicher elektrochemischer Prozess gemessen, der den Gesamtwiderstand der Proben beeinflusst. Dieser Prozess wurde in den Proben aus der langsamen Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur nicht beobachtet und kann nicht erklärt werden. Die Leitfähigkeit dieser Proben kann nicht über das analytische Modell beschrieben werden. Das  $Dy_2O_3/YSZ$ -System aus der langsamen Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur zeigte weder in den Röntgen- noch in den Leitfähigkeitsmessungen einen nennenswerten Einfluss der Fehlpassungsspannung. Die aus den Röntgenspannungs- und Leitfähigkeitsmessungen abgeschätzte Grenzflächenbreite liegt für alle Systeme in einem Bereich zwischen 3 und 10 nm und steigt tendenziell mit dem Grad der Orientierung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

**Tabelle 9.1:** Zusammenfassung der Grenzflächenausdehnung in  $SE_2O_3/YSZ$ -Multischichten.

System	Textur	untersuchte Größe	$\delta_0$ in nm
$Dy_2O_3/YSZ$	verkippte Fasertextur	Leitfähigkeit Netzebenenabstand	nicht sinnvoll anzupassen
$Y_2O_3/YSZ$	eine azimutale Orientierung	Netzebenenabstand	9,1
$Er_2O_3/YSZ$	verkippte Fasertextur	Leitfähigkeit	5,0
		Netzebenenabstand	6,0
	Fasertextur	Netzebenenabstand	7,0
		Leitfähigkeit	nicht sinnvoll anzupassen
eine azimutale Orientierung	Netzebenenabstand	9,0	
	Leitfähigkeit	nicht sinnvoll anzupassen	
$Sc_2O_3/YSZ$	zwei azimutale Orientierungen	Leitfähigkeit	8,6
		Netzebenenabstand	3,4

Durch die Entwicklung des Modells zum elastischen Spannungsabbau in kolumnaren Dünnschichten und dessen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit ist ein großer Schritt in Richtung eines besseren Verständnisses des Ionentransports in verspannten Grenzflächen getan worden. Das Modell ist im Moment auf Systeme anwendbar, die sich elektrisch isotrop verhalten. Zukünftige Arbeiten müssen daran ansetzen, den Einfluss der Textur auf die Leitfähigkeit besser zu verstehen und das Modell um einen Texturfaktor zu erweitern.

Darüber hinaus haben das Modell und die Messungen, insbesondere an den Proben aus der schnellen Abscheidung bei hoher Substrattemperatur, Parameter aufgezeigt, die bisher in der Literatur keine oder kaum Aufmerksamkeit bekommen haben. Als mögliche Ursache für den nicht-monotonen Verlauf der Leitfähigkeit in Proben aus der schnellen Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie wurde ein abnehmender mittlerer Kristallitdurchmesser identifiziert. Dieser Effekt überlagert die spannungsinduzierte Leitfähigkeitsänderung und verkleinert den Grenzflächeneinfluss. Es müsste eine Methode gefunden werden, um den Kristallitdurchmesser gesteuert einzustellen um so die Überlagerung verschiedener Effekte zu vermeiden. Der Kristal-

---

litdurchmesser bestimmt auch direkt die Schichtdicke, ab der die Grenzleitfähigkeit erreicht wird. Ist der Durchmesser groß, so zeigen sich auch bei dickeren Schichten schon deutliche Änderungen der Leitfähigkeit.

Ein weiterer Parameter, der bisher kaum Anwendung gefunden hat, für dieses Arbeitsfeld jedoch von enormer Bedeutung ist, ist das Aktivierungsvolumen des Ionen transports. Möchte man später maßgeschneidert Spannungseffekte in der Ionenleitung ausnutzen, so ist dies ein unverzichtbarer Wert, um die Leitungseigenschaften eines Werkstücks vorauszusagen. Des Weiteren muss man das temperaturabhängige Verhalten dieses Parameters besser verstehen um ein Werkstück für einen bestimmten Temperaturbereich zu optimieren.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass Grenzflächentransportprozesse noch immer ein spannendes und aussichtsreiches Forschungsfeld sind, dass noch lange nicht vollständig geklärt ist. Es wurde festgestellt, dass die theoretisch mögliche Änderung der Leitfähigkeit durch reine Spannungseffekte in einem Bereich von maximal einer Größenordnung liegt. Durch den gezielten Einsatz von Fehlpassungsversetzungen als schnelle Leitungspfade scheinen Leitfähigkeitsänderungen von bis zu zwei oder vielleicht drei Größenordnungen möglich zu sein. Das analytische Modell kann weiter dabei helfen, den Einfluss von Grenzflächenspannungen auch in anderen Gebieten der Materialforschung, wie etwa magnetische Eigenschaften oder Bandstrukturen von Dünnschichten, besser zu verstehen





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Gesamtleitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ in ionenleitenden Multischichten. . . . .	4
2.2	Betrag der relativen Leitfähigkeitsänderung $2\delta s_{\sigma}$ aller untersuchten Studien. . . . .	6
3.1	Die monokline Baddeleyit-Struktur. . . . .	15
3.2	Gitterkonstante von YSZ in Abhängigkeit des Y-Dotierungsgrades. . . . .	17
3.3	Leitfähigkeit von stabilisiertem Zirkoniumdioxid in Abhängigkeit der Zusammensetzung. . . . .	17
3.4	Schematische Darstellung von Frenkel- und Schottky-Defekten. . . . .	19
3.5	Schematische Darstellung des thermisch aktivierten Sprungprozesses. . . . .	19
3.6	Schematische Darstellung unterschiedlicher Fest-Fest-Grenzflächen auf Substraten. . . . .	21
3.7	Erzeugung einer symmetrischen Kleinwinkelkippkorngrenze in einem einfachen kubischen Gitter. . . . .	22
3.8	Abhängigkeit der Korngrenzenergie zwischen (010)-Ebenen vom Verkippungswinkel $\theta_g b$ . . . . .	23
3.9	Das Konzept der Kohärenz für Grenzflächen. . . . .	24
3.10	Normal- und Scherspannungskomponenten in einem Volumenelement. . . . .	24
3.11	Schematische Darstellung der elastischen Energie als Funktion der Schichtdicke in dünnen Filmen. . . . .	27
3.12	Schematische Darstellung einer Raumladungszone in einem Kationenleiter MX mit Frenkel-Fehlordnung. . . . .	31
3.13	Schematische Darstellung der gesteigerten Leitfähigkeit in Korngrenzen. . . . .	32
3.14	Schematische Darstellung eines kolumnaren Kristalliten mit elastisch verspannter Grenzflächenregion. . . . .	34
3.15	Relative Dehnung $\varepsilon_{xx}$ und $\varepsilon_{yy}$ als Funktion der relativen Position $2z/d$ im Film. . . . .	35
3.16	Relative Leitfähigkeit $\sigma_{tot}/\sigma_{vol}$ als Funktion von $1/d^*$ . . . . .	39
3.17	Schematische Darstellung des Einflusses der Dehnung auf die Lage und die Form eines Röntgenreflexes für eine dilatativ verspannte Schicht. . . . .	42
3.18	Schematischer Verlauf der Netzebenenabstände mit der reziproken Schichtdicke $1/d$ . . . . .	42
3.19	Struktur und Phasendiagramm der Seltenerdoxide. . . . .	43
4.1	Schematischer Aufbau einer PLD Anlage in on-axis Geometrie. . . . .	46

4.2	Die drei Wachstumsmodi nach Volmer-Weber, Frank-van der Merwe und Stranski-Krastanov. . . . .	47
4.3	Schematische Darstellung der Bragg-Beziehung. . . . .	49
4.4	Schematischer Darstellung der Bragg-Brentano Geometrie und Auswahlregeln für Netzebenen, die die Bragg-Gleichung erfüllen. . . . .	51
4.5	Schematische Darstellung der Aufnahme einer Polfigur. . . . .	51
4.6	Schematische Darstellung der Wechselwirkungsprodukte eines Elektronenstrahls mit Materie. . . . .	52
4.7	Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskop mit Anordnung der Linsen und Fokalebene. . . . .	54
4.8	TEM Strahlengang im Beugungs-, Hellfeld- und Dunkelfeld-Modus. . . . .	54
4.9	Schematische Beschreibung der Sauerstoffreduktion mittels eines RC-Elements. . . . .	56
4.10	Nyquist Diagramm eines parallelen RC-Ersatzschaltbildes. . . . .	57
5.1	Probengeometrie. . . . .	59
5.2	REM Aufnahmen von $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der schnellen Abscheidung und gemessene YSZ Schichtdicke als Funktion der Ablationszeit. . . . .	60
5.3	Schematische Darstellung der Winkelbeziehungen zwischen Ebenen im kubischen Kristall. . . . .	61
5.4	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Leitfähigkeitsbestimmung von Multischichten. . . . .	62
6.1	Diffraktogramme für eine $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit drei Schichten. . . . .	65
6.2	Diffraktogramme für eine $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit 101 Schichten. . . . .	65
6.3	Vergleich der Reflexlagen für $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit unterschiedlicher Schichtdicke. . . . .	66
6.4	Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ für $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 70,5^\circ$ . . . . .	66
6.5	Diffraktogramme für eine $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit 12 Schichten. . . . .	67
6.6	Diffraktogramme für eine $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie mit 68 Schichten. . . . .	68
6.7	Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ für $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an. . . . .	68

6.8	Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten ohne Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ für $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an. . . . .	69
6.9	Diffraktogramme für eine $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit drei Schichten. . . . .	70
6.10	Diffraktogramme für eine $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit 33 Schichten. . . . .	70
6.11	Vergleich der Reflexlagen für $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit unterschiedlicher Schichtdicke. . . . .	71
6.12	Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ für $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an. . . . .	71
6.13	Diffraktogramme für eine $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit drei Schichten. . . . .	72
6.14	Diffraktogramme für eine $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit 41 Schichten. . . . .	73
6.15	Vergleich der Reflexlagen für $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit unterschiedlicher Schichtdicke. . . . .	73
6.16	Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ für $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an. . . . .	74
6.17	Diffraktogramme für eine $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit drei Schichten. . . . .	75
6.18	Diffraktogramme für eine $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit 41 Schichten. . . . .	75
6.19	Vergleich der Reflexlagen für $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie mit unterschiedlicher Schichtdicke. . . . .	76
6.20	Halbwertsbreite der (111)-YSZ-Reflexe in $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ für $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 70,5^\circ$ . Die gestrichelte Linie gibt die Geräteverbreiterung an. . . . .	76
6.21	YSZ-(200)-Polfiguren für $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	77
6.22	Phi-Scans des $\text{Y}_2\text{O}_3$ -(222)-Reflexes in $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einzelschichten auf (0001)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ für unterschiedliche Heizströme während der Abscheidung. . . . .	79

6.23	(222)-Netzebenenabstände des $Y_2O_3$ als Funktion des Heizstromes während der Abscheidung. . . . .	79
6.24	YSZ-(200)-Polfiguren in $Sc_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	80
6.25	YSZ-(200)-Polfiguren in $Er_2O_3/YSZ$ - und $Dy_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	81
6.26	Psi-Scans der YSZ-(111)-Reflexe von $Er_2O_3/YSZ$ - und $Dy_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	81
6.27	Schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung zwischen $SE_2O_3$ , YSZ und $Al_2O_3$ . . . . .	83
6.28	Schematische Darstellung der Kristallitorientierung der $Er_2O_3/YSZ$ - und $Dy_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	85
6.29	Vergleich der theoretischen Halbwertsbreite für kubische Kristallite nach der Scherrerformel mit den in dieser Arbeit gemessenen Halbwertsbreiten. . . . .	87
6.30	Netzebenenabstände der (111)-YSZ- und (222) $Y_2O_3$ -Reflexe in $Y_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke. . . . .	88
6.31	Netzebenenabstände der (111)-YSZ- und (222)- $Er_2O_3$ -Reflexe in $Er_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke. . . . .	91
6.32	Netzebenenabstände der (111)-YSZ- und (222)- $Sc_2O_3$ -Reflexe in $Sc_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke. . . . .	92
6.33	Netzebenenabstände der (111)-YSZ, (222)- $Er_2O_3$ - und (222)- $Dy_2O_3$ -Reflexe in $Er_2O_3/YSZ$ - und $Dy_2O_3/YSZ$ -Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke. . . . .	92
7.1	Bestimmung der Schichtdickenverteilung der Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	100
7.2	Schematische Darstellung der Probengeometrie und der Schichtdickenverteilung für $Er_2O_3/YSZ$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	101
7.3	Nyquist-Diagramme bei 700 °C für eine $Er_2O_3/YSZ$ -Multischicht mit drei Schichten und Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	102
7.4	Relaxationszeiten der drei Prozesse senkrecht und parallel zur $a$ -Achse des $Al_2O_3$ -Substrats für die $Er_2O_3/YSZ$ -Multischicht mit drei Schichten und Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	102

7.5	Kapazität des schnellen und mittleren Prozesses für das $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	103
7.6	Arrhenius-Diagramme der Leitfähigkeit des schnellen Prozesses in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	104
7.7	Aktivierungsenergie $E_a$ und präexponentieller Faktor $\ln(\sigma_0)$ des schnellen Prozesses in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ . 104	
7.8	Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit des mittleren Prozesses in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	105
7.9	Aktivierungsenergie $E_a$ und präexponentieller Faktor $\ln(\sigma_0)$ des mittleren Prozesses in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ . 106	
7.10	Leitfähigkeit $\sigma$ des schnellen und mittleren Prozesses bei $560\text{ }^\circ\text{C}$ als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ für das $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . .	107
7.11	Schematische Darstellung der Probengeometrie und der Schichtdickenverteilung für $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	108
7.12	Nyquist-Diagramme bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ für eine $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischicht mit drei Schichten aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	109
7.13	Kapazität des schnellen und mittleren Prozesses für das $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. 109	
7.14	Arrhenius-Diagramme der Leitfähigkeit des schnellen Prozesses in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	110
7.15	Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor $\ln(\sigma_0)$ des schnellen Prozesses in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke $1/d$ . . .	110
7.16	Arrhenius-Diagramme der Leitfähigkeit des mittleren Prozesses in $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	111

7.17 Aktivierungsenergie  $E_a$  und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des mittleren Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$ . . . 111

7.18 Leitfähigkeit  $\sigma$  des schnellen und mittleren Prozesses bei  $560\text{ }^\circ\text{C}$  als Funktion der reziproken Schichtdicke  $1/d$  für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit Fasertextur aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . . 112

7.19 Schematische Darstellung der Probengeometrie der Multischichten aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . . 112

7.20 Nyquist-Diagramme bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  für zwei  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit zwei Orientierungen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. 113

7.21 Kapazität des schnellen Prozesses in  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit zwei Orientierungen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. 114

7.22 Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit, Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des schnellen Prozess in  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit zwei Orientierungen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . . 114

7.23 Leitfähigkeit  $\sigma$  des schnellen Prozesses bei  $560\text{ }^\circ\text{C}$  als Funktion der reziproken Schichtdicke für das  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit zwei Orientierungen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . . 115

7.24 Nyquist-Diagramme bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  für zwei  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . . 116

7.25 Kapazität des schnellen Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. 117

7.26 Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit, Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor  $\ln(\sigma_0)$  des schnellen Prozesses in  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . . 118

7.27 Leitfähigkeit  $\sigma$  des schnellen Prozesses bei  $560\text{ }^\circ\text{C}$  als Funktion der reziproken Schichtdicke für das  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . . 118

7.28 Nyquist-Diagramme bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  für zwei  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . . 119

7.29 Kapazität des schnellen Prozess in  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . 120

7.30	Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit, Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor $\ln(\sigma_0)$ des schnellen Prozesses in $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	120
7.31	Leitfähigkeit $\sigma$ des schnellen Prozesses bei 560 °C als Funktion der reziproken Schichtdicke für das $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	121
7.32	Vergleich der Relaxationszeiten der Leitungsprozesse in Proben aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie und denen aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	122
7.33	Relative Leitfähigkeit bei 560 °C als Funktion der reziproken Schichtdicke für das $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	124
7.34	Bewegungstrajektorie der Sauerstoffleerstellen in YSZ mit einer azimuthalen Vorzugsvariante. . . . .	125
7.35	Bewegungstrajektorie der Sauerstoffleerstellen in YSZ mit zwei gleichwertigen azimuthalen Varianten. . . . .	125
7.36	TEM Dunkelfeldaufnahmen von $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten mit Epitaxievermittler aus der Abscheidung bei hoher Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	128
7.37	Änderung der relativen Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke für unterschiedliche mittlere Kristallitdurchmesser $l$ . . . . .	129
7.38	Relative Leitfähigkeit des schnellen Prozesses bei 560 °C als Funktion der reziproken Schichtdicke für das $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit zwei Orientierungen und das $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichtsystem mit verkippter Fasertextur aus der Abscheidung bei niedriger Substrattemperatur und Laserenergie. . . . .	130
7.39	Vergleich der Leitfähigkeit Volumenproben bei 560 °C . . . . .	132
8.1	Relative Leitfähigkeit und relativer Diffusionskoeffizient von $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten als Funktion der reziproken Schichtdicke. . . . .	137
8.2	Theoretischer Verlauf der YSZ Netzebenen parallel zum Substrat als Funktion der reziproken Schichtdicke für unterschiedliche Kristallitdurchmesser $l$ . . . . .	140
8.3	Theoretischer Verlauf der relativen Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke für unterschiedliche Kristallitdurchmesser $l$ . . . . .	140
8.4	Theoretischer Verlauf der relativen Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Schichtdicke für verschiedene Aktivierungsvolumen $\Delta V^m$ . . . . .	142





# Tabellenverzeichnis

2.1	Experimentelle Studien zur Leitfähigkeitsänderung in dünnen Einzelschichten. . .	7
2.2	Experimentelle Studien zur Leitfähigkeitsänderung in Multischichten aus zwei dotierten Ionenleitern. . . . .	10
2.3	Experimentelle Studien zur Leitfähigkeitsänderung in Multischichten aus einem Ionenleiter und einem elektrischen Isolator. . . . .	11
3.1	Strukturdaten von Zirkoniumdioxid . . . . .	16
6.1	Zusammenfassung der Grenzflächenausdehnung $\delta_0$ und der Ausgleichskonstanten $F_i$ für YSZ aus den Röntgenspannungsmessungen. . . . .	94
6.2	Zusammenfassung der Grenzflächenausdehnung $\delta_0$ und der Ausgleichskonstanten $F_i$ für die Seltenerdoxide aus den Röntgenspannungsmessungen. . . . .	94
7.1	Proben des Typs $\text{Al}_2\text{O}_3   \text{Y}_2\text{O}_3   \text{Er}_2\text{O}_3   (\text{YSZ}   \text{Er}_2\text{O}_3) \times n$ mit Vorzugsorientierung. 101	
7.2	Proben des Typs $\text{Al}_2\text{O}_3   \text{Er}_2\text{O}_3   (\text{YSZ}   \text{Er}_2\text{O}_3) \times n$ mit Fasertextur. . . . .	107
7.3	Proben des Typs $\text{Al}_2\text{O}_3   \text{Sc}_2\text{O}_3   (\text{YSZ}   \text{Sc}_2\text{O}_3) \times n$ mit zwei azimuthalen Varianten. 113	
7.4	Proben des Typs $\text{Al}_2\text{O}_3   \text{Er}_2\text{O}_3   (\text{YSZ}   \text{Er}_2\text{O}_3) \times n$ mit verkippter Fasertextur. . .	116
7.5	Proben des Typs $\text{Al}_2\text{O}_3   \text{Dy}_2\text{O}_3   (\text{YSZ}   \text{Dy}_2\text{O}_3) \times n$ mit verkippter Fasertextur. .	119
8.1	Vergleich der bestimmten Grenzflächenausdehnung des YSZ in $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten. 138	
9.1	Zusammenfassung der Grenzflächenausdehnung in $\text{SE}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ -Multischichten. . .	146



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Maaß, S. Van Petegem, D. Ma, J. Zimmermann, D. Grolimund, F. Roters, H. Van Swygenhoven, und D. Raabe. *Smaller is Stronger: The Effect of Strain Hardening*. *Acta Materialia*, **2009**, 57 (20), pp. 5996–6005.
- [2] T. Zhu und J. Li. *Ultra-Strength Materials*. *Progress in Material Science*, **2010**, 55 (7), pp. 710–757.
- [3] J. Li, Z. Shan, und E. Ma. *Elastic strain engineering for unprecedented materials properties*. *MRS Bulletin*, **2014**, 39 (02), pp. 108–114.
- [4] S. E. Thompson und S. Parthasarathy. *Moore’s Law: The Future of Si Microelectronics*. *Materials Today*, **2006**, 9 (6), pp. 20–25.
- [5] M. Chu, Y. Sun, U. Aghoram, und S. E. Thompson. *Strain: A Solution for Higher Carrier Mobility in Nanoscale MOSFETs*. *Annual Review of Materials Research*, **2009**, 39 (1), pp. 203–229.
- [6] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, H. Galinski, J. L. M. Rupp, T. Ryll, B. Scherrer, R. Tölke, und L. J. Gauckler. *Micro-Solid Oxide Fuel Cells: Status, Challenges, and Chances*. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **2009**, 140 (9), pp. 975–983.
- [7] M. Kubicek, Z. Cai, W. Ma, B. Yildiz, H. Hutter, und J. Fleig. *Tensile Lattice Strain Accelerates Oxygen Surface Exchange and Diffusion in  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  Thin Films*. *ACS Nano*, **2013**, 7 (4), pp. 3276–3286.
- [8] C. Korte, N. Schichtel, D. Hesse, und J. Janek. *Influence of Interface Structure on Mass Transport in Phase Boundaries Between Different Ionic Materials*. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **2009**, 140, pp. 1069–1080.
- [9] J. Santiso und M. Burriel. *Deposition and Characterisation of Epitaxial Oxide Thin Films for SOFCs*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2011**, 15, pp. 985–1006.
- [10] J. L. M. Rupp. *Ionic Diffusion as a Matter of Lattice-Strain for Electroceramic Thin Films*. *Solid State Ionics*, **2012**, 207, pp. 1–13.
- [11] J. Jiang und J. L. Hertz. *On the Variability of Reported Ionic Conductivity in Nanoscale YSZ Thin Films*. *J Electroceram*, **2014**, 32 (1), pp. 37–46.

- [12] J. G. Swallow, W. H. Woodford, Y. Chen, Q. Lu, J. J. Kim, D. Chen, Y.-M. Chiang, W. C. Carter, B. Yildiz, H. L. Tuller, and K. J. Van Vliet. *Chemomechanics of Ionically Conductive Ceramics for Electrical Energy Conversion and Storage*. *Journal of Electroceramics*, **2014**, 32 (1), pp. 3–27.
- [13] W. Araki, M. Kuribara, and Y. Arai. *Effect of Uniaxial Stress on Ionic Conductivity of 14 mol%-Yttria-Stabilized Zirconia Single Crystal*. *Solid State Ionics*, **2011**, 193, pp. 5–10.
- [14] W. Araki, M. Kuribara, and Y. Arai. *Strain Effect on Oxygen Migration in Yttria-Stabilized Zirconia*. *ECS Transactions*, **2011**, 35, pp. 1117–1124.
- [15] K. Sato, K. Suzuki, R. Narumi, K. Yashiro, T. Hashida, and J. Mizusaki. *Ionic Conductivity in Uniaxial Micro Strain/Stress Fields of Yttria-Stabilized Zirconia*. *Japanese Journal of Applied Physics*, **2011**, 50, pp. 055803–1–055803–5.
- [16] A. Peters, C. Korte, D. Hesse, N. Zakharov, and J. Janek. *Ionic Conductivity and Activation Energy for Oxygen Ion Transport in Superlattices - The Multilayer System CSZ ( $ZrO_2+CaO$ )/ $Al_2O_3$* . *Solid State Ionics*, **2007**, 178, pp. 67–76.
- [17] C. Korte, A. Peters, J. Janek, D. Hesse, and N. Zakharov. *Ionic Conductivity and Activation Energy for Oxygen Ion Transport in Superlattices—The Semicohherent Multilayer System YSZ ( $ZrO_2 + 9.5 \text{ mol\% } Y_2O_3$ )/ $Y_2O_3$* . *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, 10, pp. 4623–4635.
- [18] J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook, and J. Santamaria. *Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial  $ZrO_2:Y_2O_3/SrTiO_3$  Heterostructures*. *Science*, **2008**, 321, pp. 676–80.
- [19] A. Cavallaro, M. Burriel, J. Roqueta, A. Apostolidis, A. Bernardi, A. Tarancon, R. Srinivasan, S. N. Cook, H. L. Fraser, J. A. Kilner, D. W. McComb, and J. Santiso. *Electronic Nature of the Enhanced Conductivity in YSZ-STO Multilayers Deposited by PLD*. *Solid State Ionics*, **2010**, 181, pp. 592–601.
- [20] X. Guo. *Can We Achieve Significantly Higher Ionic Conductivity in Nanostructured Zirconia?* *Scripta Materialia*, **2011**, 65, pp. 96–101.
- [21] R. A. De Souza and A. H. H. Ramadan. *Ionic Conduction in the  $SrTiO_3|YSZ|SrTiO_3$  Heterostructure*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15 (13), pp. 4505–4509.
- [22] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley, and D. H. Lowndes. *Surface/Interface-Related Conductivity in Nanometer Thick YSZ Films*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2004**, 7, pp. A459–A461.
- [23] I. Kosacki, C. Rouleau, P. Becher, J. Bentley, and D. Lowndes. *Nanoscale Effects on the Ionic Conductivity in Highly Textured YSZ Thin Films*. *Solid State Ionics*, **2005**, 176, pp. 1319–1326.

- [24] A. Karthikeyan, C.-L. Chang, und S. Ramanathan. *High Temperature Conductivity Studies on Nanoscale Yttria-Doped Zirconia Thin Films and Size Effects*. Applied Physics Letters, **2006**, 89, pp. 183116–1–183116–3.
- [25] M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, E. Johnson, U. Helmersson, und J. Bøttiger. *Low-Temperature Superionic Conductivity in Strained Yttria-Stabilized Zirconia*. Advanced Functional Materials, **2010**, 20, pp. 2071–2076.
- [26] M. C. Göbel, G. Gregori, und J. Maier. *Size Effects on the Electrical Conductivity of Ceria: Achieving Low Space Charge Potentials in Nanocrystalline Thin Films*. The Journal of Physical Chemistry C, **2013**, 117 (44), pp. 22560–22568.
- [27] K. Mohan Kant, V. Esposito, und N. Pryds. *Strain Induced Ionic Conductivity Enhancement in Epitaxial  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  Thin Films*. Applied Physics Letters, **2012**, 100 (3), pp. 033105–1–033105–3.
- [28] M. C. Göbel, G. Gregori, X. Guo, und J. Maier. *Boundary Effects on the Electrical Conductivity of Pure and Doped Cerium Oxide Thin Films*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2010**, 12 (42), pp. 14351–14361.
- [29] K.-R. Lee, K. Ahn, Y.-C. Chung, J.-H. Lee, und H.-I. Yoo. *Lattice Distortion Effect on Electrical Properties of GDC Thin Films: Experimental Evidence and Computational Simulation*. Solid State Ionics, **2012**, 229, pp. 45–53.
- [30] J. Jiang, X. Hu, W. Shen, C. Ni, und J. L. Hertz. *Improved Ionic Conductivity in Strained Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films*. Applied Physics Letters, **2013**, 102 (14), pp. 143901–1–143901–4.
- [31] S. Thevuthasan, S. Azad, O.A. Marina, V. Shutthanandan, D.E. McCready, L. Saraf, C.M. Wang, I. Lyubnitsky, C.H.F. Peden, und V. Petrovsky. *Influence of Multiple Interfaces on Oxygen Ionic Conductivity in Gadolinia-doped Single Crystal Oxide Electrolyte Multi-Layer Nano Films*. In *Third IEEE Conference on Nanotechnology*, Band 2, pp. 550–552, San Francisco, CA, USA, 2003.
- [32] S. Azad, O. A. Marina, C. M. Wang, L. Saraf, V. Shutthanandan, D. E. McCready, A. El-Azab, J. E. Jaffe, M. H. Engelhard, C. H. F. Peden, und S. Thevuthasan. *Nanoscale Effects on Ion Conductance of Layer-by-Layer Structures of Gadolinia-doped Ceria and Zirconia*. Applied Physics Letters, **2005**, 86, pp. 131906–1–131906–3.
- [33] S. Thevuthasan, Z. Yu, S. Kuchibhatla, L. V. Saraf, O. A. Marina, V. Shutthanandan, P. Nachimuthu, und C. M. Wang. *Oxygen Ion Conductance in Epitaxially Grown Thin Film Electrolytes*. In P. Singh, N. P. Bansal, T. Ohji, und A. Wereszczak, Editoren, *Advances in Solid Oxide Fuel Cells IV*, Band 29 in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pp. 229–240. Hoboken, NJ, USA, **2008**.

- [34] S. Sanna, V. Esposito, A. Tebano, S. Licocchia, E. Traversa, and G. Balestrino. *Enhancement of Ionic Conductivity in Sm-Doped Ceria/Yttria-Stabilized Zirconia Heteroepitaxial Structures*. *Small*, **2010**, 6, pp. 1863–1867.
- [35] B. Li, J. Zhang, T. Kaspar, V. Shutthanandan, R. C. Ewing, and J. Lian. *Multilayered YSZ/GZO Films With Greatly Enhanced Ionic Conduction For Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, pp. 1296–1301.
- [36] A. Karthikeyan und S. Ramanathan. *Temperature-Dependent Interfacial Carrier Transport in Low-Dimensional Oxides Using Ionic Conductor-Insulator (YDZ-SiO<sub>2</sub>) Superlattices*. *Journal of Applied Physics*, **2008**, 104 (12), pp. 124314–1–124314–4.
- [37] H. Aydin, C. Korte, M. Rohnke, and J. Janek. *Oxygen Tracer Diffusion Along Interfaces of Strained Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ Multilayers*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, pp. 1944–1955.
- [38] N. Schichtel, C. Korte, D. Hesse, N. Zakharov, B. Butz, D. Gerthsen, and J. Janek. *On the Influence of Strain on Ion Transport: Microstructure and Ionic Conductivity of Nanoscale YSZ-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multilayers*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, pp. 14596–14608.
- [39] H. Aydin, C. Korte, and J. Janek. *<sup>18</sup>O-Tracer Diffusion Along Nanoscaled Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Multilayers: On the Influence of Strain*. *Science and Technology of Advanced Materials*, **2013**, 14 (3), pp. 035007–1–035007–12.
- [40] S. Schweiger, M. Kubicek, F. Messerschmitt, C. Murer, and J. L. M. Rupp. *A Microdot Multilayer Oxide Device: Let Us Tune the Strain-Ionic Transport Interaction*. *ACS Nano*, **2014**, 8 (5), pp. 5032–5048.
- [41] W. Shen, J. Jiang, and J. L. Hertz. *Reduced Ionic Conductivity in Biaxially Compressed Ceria*. *RSC Advances*, **2014**, 4 (41), pp. 21625–21630.
- [42] D. Pergolesi, E. Fabbri, S. N. Cook, V. Roddatis, E. Traversa, and J. A. Kilner. *Tensile Lattice Distortion Does Not Affect Oxygen Transport in Yttria-Stabilized Zirconia-CeO<sub>2</sub> Heterointerfaces*. *ACS Nano*, **2012**, 6, pp. 10524–10534.
- [43] H. R. Kim, J. C. Kim, K. R. Lee, H. I. Ji, H. W. Lee, J. H. Lee, and J. W. Son. *'Illusional' Nano-Size Effect due to Artifacts of In-Plane Conductivity Measurements of Ultra-Thin Films*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, pp. 6133–6137.
- [44] K. Otsuka, K. Matsunaga, A. Nakamura, S. Ii, A. Kuwabara, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara. *Effects of Dislocations on the Oxygen Ionic Conduction in Yttria Stabilized Zirconia*. *Materials Transactions*, **2004**, 45 (7), pp. 2042–2047.
- [45] T. Nakagawa, A. Nakamura, I. Sakaguchi, N. Shibata, K. P. D. Lagerlöf, T. Yamamoto, H. Haneda, and Y. Ikuhara. *Oxygen Pipe Diffusion in Sapphire Basal Dislocation*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **2006**, 114 (1335), pp. 1013–1017.

- [46] X. Tang, K. P. D. Lagerlöf, und A. H. Heuer. *Determination of Pipe Diffusion Coefficients in Undoped and Magnesia-Doped Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): A Study Based on Annihilation of Dislocation Dipoles*. Journal of the American Ceramic Society, **2003**, 86 (4), pp. 560–565.
- [47] K. Otsuka, A. Kuwabara, A. Nakamura, T. Yamamoto, K. Matsunaga, und Y. Ikuhara. *Dislocation-Enhanced Ionic Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia*. Applied Physics Letters, **2003**, 82 (6), pp. 877–879.
- [48] A. Atkinson. *Surface and Interface Mass Transport in Ionic Materials*. Solid State Ionics, **1988**, 28–30, Part 2, pp. 1377–1387.
- [49] M. Beyeler und D. Lazarus. *Activation Volume Measurements*. Zeitschrift Für Naturforschung A, **1971**, 26 (2), pp. 291–299.
- [50] D. N. Yoon und D. Lazarus. *Pressure Dependence of Ionic Conductivity in KCl, NaCl, KBr, and NaBr*. Physical Reviews B, **1972**, 5 (12), pp. 4935–4945.
- [51] J. Oberschmidt und D. Lazarus. *Ionic Conductivity and Activation Volumes in the Lead Halides PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, and PbI<sub>2</sub>*. Physical Reviews B, **1980**, 21 (12), pp. 5813–5822.
- [52] J. Oberschmidt und D. Lazarus. *Ionic Conductivity, Activation Volumes, and Frequency-Dependent Conductivity in Crystals with the Fluorite Structure*. Physical Reviews B, **1980**, 21 (12), pp. 5823–5834.
- [53] J. Oberschmidt und D. Lazarus. *Ionic Conductivity, Activation Volumes, and High-Pressure Phase Transitions in PbF<sub>2</sub> and SrCl<sub>2</sub>*. Physical Reviews B, **1980**, 21 (7), pp. 2952–2961.
- [54] N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, Deutschland, **2007**.
- [55] D. K. Smith und W. Newkirk. *The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO<sub>2</sub>) and its Relation to the Polymorphism of ZrO<sub>2</sub>*. Acta Crystallographica, **1965**, 18 (6), pp. 983–991.
- [56] B. Bondars, G. Heidemane, J. Grabis, K. Laschke, H. Boysen, J. Schneider, und F. Frey. *Powder Diffraction Investigations of Plasma Sprayed Zirconia*. Journal of Materials Science, **1995**, 30 (6), pp. 1621–1625.
- [57] Gerald Katz. *X-Ray Diffraction Powder Pattern of Metastable Cubic ZrO<sub>2</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, **1971**, 54 (10), pp. 531–531.
- [58] C. Korte. *Zur Wechselwirkung von Ionentransport und Mikrostruktur in Inneren Grenzflächen*. Habilitation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, **2008**.
- [59] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, und N. Imanishai. *Electrical Conductivity of the ZrO<sub>2</sub> - Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Lanthanides) System*. Solid State Ionics, **1999**, 121 (1-4), pp. 133–139.



- [60] D. K. Hohnke. *Ionic Conductivity of ZrInO<sub>2</sub>*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **1980**, 41 (7), pp. 777–784.
- [61] J. A. Kilner und B. C. H. Steele. *Mass Transport in Anion-Deficient Fluorite Oxides*. In O. T. Sørensen, Editor, *Nonstoichiometric Oxides*, Band 5, pp. 233–269. Waltham, MA, USA, **1981**.
- [62] J. A. Kilner und C. D. Waters. *The Effects of Dopant Cation-Oxygen Vacancy Complexes on the Anion Transport Properties of Non-Stoichiometric Fluorite Oxides*. Solid State Ionics, **1982**, 6 (3), pp. 253–259.
- [63] J. A. Kilner und R. J. Brook. *A Study of Oxygen Ion Conductivity in Doped Non-Stoichiometric Oxides*. Solid State Ionics, **1982**, 6, pp. 237–252.
- [64] J. A. Kilner. *Fast Oxygen Transport in Acceptor Doped Oxides*. Solid State Ionics, **2000**, 129 (1-4), pp. 13–23.
- [65] D. Y. Wang, D. S. Park, J. Griffith, und A. S. Nowick. *Oxygen-Ion Conductivity and Defect Interactions in Ytria-Doped Ceria*. Solid State Ionics, **1981**, 2 (2), pp. 95–105.
- [66] J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre, und P. Abélard. *A Systematic Investigation of the DC Electrical Conductivity of Rare-Earth Doped Ceria*. Applied Physics A, **1989**, 49 (3), pp. 225–232.
- [67] Mehrer, H. *Diffusion in Solids - Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin, Deutschland, **2007**.
- [68] Lüth, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Berlin, Deutschland, 5. Auflage, **2010**.
- [69] Anthony Kelly und Kevin M. Knowles. *Crystal Interfaces*. In *Crystallography and Crystal Defects*, pp. 391–433. Hoboken, NJ, USA, **2012**.
- [70] W. T. Read und W. Shockley. *Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries*. Physical Reviews, **1950**, 78 (3), pp. 275–289.
- [71] S. C. Jain, A. H. Harker, und R. A. Cowley. *Misfit Strain and Misfit Dislocations in Lattice Mismatched Epitaxial Layers and Other Systems*. Philosophical Magazine A, **1997**, 75 (6), pp. 1461–1515.
- [72] Luis A. Zepeda-Ruiz, Dimitrios Maroudas, und W. Henry Weinberg. *Theoretical Study of the Energetics, Strain Fields, and Semicohesive Interface Structures in Layer-by-Layer Semiconductor Heteroepitaxy*. Journal of Applied Physics, **1999**, 85 (7), pp. 3677–3695.
- [73] L. B. Freund und W. D. Nix. *A Critical Thickness Condition for a Strained Compliant Substrate/Epitaxial Film System*. Applied Physics Letters, **1996**, 69 (2), pp. 173–175.

- [74] Y. H. Lo. *New Approach to Grow Pseudomorphic Structures Over the Critical Thickness*. Applied Physics Letters, **1991**, 59 (18), pp. 2311–2313.
- [75] E. Kasper und H. J. Herzog. *Elastic Strain and Misfit Dislocation Density in  $\text{Si}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$  Films on Silicon Substrates*. Thin Solid Films, **1977**, 44 (3), pp. 357–370.
- [76] S.C. Jain, J.R. Willis, und R. Bullough. *A Review of Theoretical and Experimental Work on the Structure of  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  Strained Layers and Superlattices, with Extensive Bibliography*. Advances in Physics, **1990**, 39 (2), pp. 127–190.
- [77] J. H. Van Der Merwe. *Crystal Interfaces. Part II. Finite Overgrowths*. Journal of Applied Physics, **1963**, 34 (1), pp. 123–127.
- [78] J. H. Van Der Merwe. *Erratum: Crystal Interfaces: Part II. Finite Overgrowths*. Journal of Applied Physics, **1963**, 34 (11), pp. 3420–3420.
- [79] J. H. van der Merwe. *Structure of Epitaxial Crystal Interfaces*. Surface Science, **1972**, 31, pp. 198–228.
- [80] J.W. Matthews und A.E. Blakeslee. *Defects in Epitaxial Multilayers: I. Misfit Dislocations*. Journal of Crystal Growth, **1974**, 27, pp. 118–125.
- [81] J.W. Matthews und A.E. Blakeslee. *Defects in Epitaxial Multilayers: II. Dislocation Pile-Ups, Threading Dislocations, Slip Lines and Cracks*. Journal of Crystal Growth, **1975**, 29 (3), pp. 273–280.
- [82] J.W. Matthews und A.E. Blakeslee. *Defects in Epitaxial Multilayers: III. Preparation of Almost Perfect Multilayers*. Journal of Crystal Growth, **1976**, 32 (2), pp. 265–273.
- [83] J. W. Matthews und A. E. Blakeslee. *Almost Perfect Epitaxial Multilayers*. Journal of Vacuum Science and Technology, **1977**, 14 (4), pp. 989–991.
- [84] H. Kroemer. *Nobel Lecture: Quasielectric Fields and Band Offsets: Teaching Electrons New Tricks*. Reviews of Modern Physics, **2001**, 73 (3), pp. 783–793.
- [85] J. Maier. *Ionic Conduction in Space Charge Regions*. Progress in Solid State Chemistry, **1995**, 23, pp. 171–263.
- [86] C. Wagner. *The Electrical Conductivity of Semi-Conductors Involving Inclusions of Another Phase*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **1972**, 33 (5), pp. 1051–1059.
- [87] C. C. Liang. *Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, **1973**, 120 (10), pp. 1289–1292.
- [88] J. Maier. *Space Charge Regions in Solid Two-Phase Systems and Their Conduction Contribution – Conductance Enhancement in the System Ionic Conductor- 'Inert' Phase and*

- Application on AgCl:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AgCl:SiO<sub>2</sub>*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **1985**, 46 (3), pp. 309–320.
- [89] J. Maier. *Defect Chemistry and Ion Transport in Nanostructured Materials Part II. Aspects of Nanoionics*. Solid State Ionics, **2003**, 157, pp. 327–334.
- [90] J. Maier. *Nano-Sized Mixed Conductors - Aspects of Nano-Ionics Part III*. Solid State Ionics, **2002**, 148, pp. 367–374.
- [91] Balluffi, R. W. *Grain Boundary Diffusion Mechanism in Metals*. In Murch, G.E. und Nowick, A.S., Editoren, *Diffusion in Crystalline Solids*, Materials Science and Technology, pp. 320–378. London, UK, **1984**.
- [92] Paul Shewmon. *High Diffusivity Paths*. In *Diffusion in Solids*, 2. Auflage, pp. 191–223. Warrendale, PA, USA, **1989**.
- [93] I. Herbeuval und M. Biscondi. *Diffusion du Zinc dans les Joints de Flexion Symétriques de l'Aluminium*. Canadian Metallurgical Quarterly, **1974**, 13 (1), pp. 171–175.
- [94] D. Turnbull und R. E. Hoffman. *The Effect of Relative Crystal and Boundary Orientations on Grain Boundary Diffusion Rates*. Acta Metallurgica, **1954**, 2 (3), pp. 419–426.
- [95] W. D. Kingery. *Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: II, Solute Segregation, Grain-Boundary Diffusion, and General Discussion\**. Journal of the American Ceramic Society, **1974**, 57 (2), pp. 74–83.
- [96] X. Guo und R. Waser. *Electrical Properties of the Grain Boundaries of Oxygen Ion Conductors: Acceptor-Doped Zirconia and Ceria*. Progress in Materials Science, **2006**, 51, pp. 151–210.
- [97] X. Guo und J. Maier. *Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis*. Journal of The Electrochemical Society, **2001**, 148 (3), pp. E121–E126.
- [98] X. Guo und Y. Ding. *Grain Boundary Space Charge Effect in Zirconia Experimental Evidence*. Journal of The Electrochemical Society, **2004**, 151 (1), pp. J1–J7.
- [99] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, und A.J. Burggraaf. *Effect of Grain Boundaries on the Conductivity of High-Purity ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*. Solid State Ionics, **1982**, 6 (2), pp. 159–170.
- [100] C. Korte, J. Keppner, A. Peters, N. Schichtel, H. Aydin, und J. Janek. *Coherency Strain and Its Effect on Ionic Conductivity and Diffusion in Solid Electrolytes - An Improved Model for Nanocrystalline Thin Films and a Review of Experimental Data*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2014**, 16 (44), pp. 24575–24591.
- [101] M. Murakami und R. W. Vook. *Strain Relaxation Mechanisms of Thin Deposited Films*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **1983**, 11 (4), pp. 317–354.

- [102] S. Luryi und E. Suhir. *New Approach to the High Quality Epitaxial Growth of Lattice-Mismatched Materials*. Applied Physics Letters, **1986**, 49 (3), pp. 140 – 142.
- [103] T. Stoica und L. Vescan. *Misfit Dislocations in Finite Lateral Size  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Films Grown by Selective Epitaxy*. Journal of Crystal Growth, **1993**, 131, pp. 32–40.
- [104] A. Fischer. *Analysis of Stress Distribution in Semiconductor Substrates with Film Edges*. Crystal Research and Technology, **1983**, 18, pp. 1415–1422.
- [105] A. Fischer, H. Kuhne, B. Roos, und H. Richter. *Elastic Strain Relaxation in Patterned Heteroepitaxial Structures*. Semiconductor Science and Technology, **1994**, 9, pp. 2195–2198.
- [106] M. J. Aziz, Y. Zhao, H.-J. Gossmann, S. Mitha, S. P. Smith, und D. Schiferl. *Pressure and Stress Effects on the Diffusion of B and Sb in Si and Si-Ge Alloys*. Physical Review B, **2006**, 73 (5), pp. 054101–1–054101–20.
- [107] R. A. De Souza, A. Ramadan, und S. Horner. *Modifying the Barriers for Oxygen-Vacancy Migration in Fluorite-Structured  $\text{CeO}_2$  Electrolytes Through Strain: A Computer Simulation Study*. Energy & Environmental Science, **2012**, 5, pp. 5445–5453.
- [108] J. Keppner, C. Korte, J. Schubert, W. Zander, M. Ziegner, und D. Stolten. *Strain States in  $\text{YSZ}/\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}$ ) Multilayers as a Function of Layer Thickness and Their Effect on Interface Conductivity and Diffusion*. MRS Online Proceedings Library, **2013**, 1542, pp. mrss13–1542–g08–02.
- [109] J. Keppner, C. Korte, J. Schubert, W. Zander, M. Ziegner, und D. Stolten. *XRD Analysis of Strain States in Epitaxial  $\text{YSZ}/\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}$ ) Multilayers as a Function of Layer Thickness*. Solid State Ionics, **2015**, 273, pp. 2–7.
- [110] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. Weinheim, Deutschland, **2006**.
- [111] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, und C. Genzel. *Röntgenographische Spannungsanalyse*. Wiesbaden, Deutschland, **2009**.
- [112] G. Adachi und N. Imanaka. *The Binary Rare Earth Oxides*. Chemical Reviews, **1998**, 98, pp. 1479–1514.
- [113] E. Schweda und Z. Kang. *Structural Features of Rare Earth Oxides*. In G. Adachi, N. Imanaka, und Z. C. Kang, Editoren, *Binary Rare Earth Oxides*, pp. 57–93. Dordrecht, Niederlande, **2005**.
- [114] D. C. Paine, B. Yaglioglu, und J. Berry. *Characterization of TCO Materials*. In David S. Ginley, Editor, *Handbook of Transparent Conductors*, pp. 111–148. New York, NY, USA, **2011**.

- [115] G. V. S. Rao, S. Ramdas, P. N. Mehrotra, und C. N. R. Rao. *Electrical Transport in Rare-Earth Oxides*. Journal of Solid State Chemistry, **1970**, 2, pp. 377–384.
- [116] N. Imanaka. *Physical and Chemical Properties of Rare Earth Oxides*. In G. Adachi, N. Imanaka, und Z. C. Kang, Editoren, *Binary Rare Earth Oxides*, pp. 111–133. Dordrecht, Niederlande, **2005**.
- [117] M. B. Korzenski, Ph. Lecoœur, B. Mercey, D. Chippaux, B. Raveau, und R. Desfeux. *PLD-Grown Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films from Y Metal: An Advantageous Alternative to Films Deposited from Ytria*. Chemistry of Materials, **2000**, 12 (10), pp. 3139–3150.
- [118] S.-J. Park und D. P. Norton. *Ion Beam Assisted Texturing of Polycrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films dDposited via Electron-Beam Evaporation*. Thin Solid Films, **2006**, 510 (1-2), pp. 143–147.
- [119] M. Tsuchiya, N. A. Bojarczuk, S. Guha, und S. Ramanathan. *Transmission Electron Microscopy Studies on Structure and Defects in Crystalline Ytria and Lanthanum Oxide Thin Films Grown on Single Crystal Sapphire by Molecular Beam Synthesis*. Philosophical Magazine, **2010**, 90 (9), pp. 1123–1139.
- [120] H. M. Smith und A. F. Turner. *Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*. Applied Optics, **1965**, 4 (1), pp. 147–148.
- [121] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, und M. Croft. *Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Superconductor Thin Films Using Pulsed Laser Evaporation from High T<sub>c</sub> Bulk Material*. Applied Physics Letters, **1987**, 51 (8), pp. 619–621.
- [122] S. Fähler und H.-U. Krebs. *Calculations and Experiments of Material Removal and Kinetic Energy During Pulsed Laser Ablation of Metals*. Applied Surface Science, **1996**, 96-98, pp. 61–65.
- [123] J. T. Cheung und H. Sankur. *Growth of Thin Films by Laser-Induced Evaporation*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **1988**, 15 (1), pp. 63–109.
- [124] J. A. Thornton. *High Rate Thick Film Growth*. Annual Review of Materials Science, **1977**, 7, pp. 239–260.
- [125] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, und R. Degryse. *Biaxial Alignment in Sputter Deposited Thin Films*. Thin Solid Films, **2006**, 515, pp. 1229–1249.
- [126] M. G. Paton und E. N. Maslen. *A Refinement of the Crystal Structure of Ytria*. Acta Crystallographica, **1965**, 19 (3), pp. 307–310.

- [127] P. B. W. Burmester, G. Huber, M. Kurfiss, und M. Schilling. *Crystalline Growth of Cubic (Eu, Nd)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Pulsed Laser Deposition*. Applied Physics A, **2005**, 80 (3), pp. 627–630.
- [128] S. Bär, G. Huber, J. Gonzalo, A. Perea, und M. Munz. *Pulsed Laser Deposition of Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films on (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Applied Physics A, **2005**, 80 (2), pp. 209–216.
- [129] J. R. Heffelfinger und C. B. Carter. *The Effect of Surface Structure on the Growth of Ceramic Thin Films*. Philosophical Magazine Letters, **1997**, 76 (3), pp. 223–232.
- [130] N. Schichtel, C. Korte, D. Hesse, und J. Janek. *Elastic Strain at Interfaces and Its Influence on Ionic Conductivity in Nanoscaled Solid Electrolyte Thin Films—Theoretical Considerations and Experimental Studies*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2009**, 11, pp. 3043–3048.
- [131] T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, K. Amezawa, und T. Kawada. *Investigation of High Temperature Elastic Modulus and Internal Friction of SOFC Electrolytes Using Resonance Method*. ECS Transactions, **2009**, 25, pp. 1673–1677.
- [132] W. R. Manning, O. Hunter, und B. R. Powell. *Elastic Properties of Polycrystalline Yttrium Oxide, Dysprosium Oxide, Holmium Oxide, and Erbium Oxide: Room Temperature Measurements*. Journal of the American Ceramic Society, **1969**, 52 (8), pp. 436–442.
- [133] W. Pies und A. Weiss. *b172, II.1.1 Simple oxides*. In K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege, Editoren, *Group III Condensed Matter*, Band 7b1 in *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database*. Berlin, Deutschland, **1975**.
- [134] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, und V. Pishchik. *Properties of Sapphire*. In *Sapphire*, Band 1 in *Micro- and Opto-Electronic Materials, Structures, and Systems*, pp. 55–176. New York, NY, USA, **2009**.
- [135] D. P. Norton, C. Park, J. D. Budai, S. J. Pennycook, und C. Prouteau. *Plume-Induced Stress in Pulsed-Laser Deposited CeO<sub>2</sub> Films*. Applied Physics Letters, **1999**, 74 (15), pp. 2134–2136.
- [136] T. C. May-Smith, K. A. Sloyan, R. Gazia, und R. W. Eason. *Stress Engineering and Optimization of Thick Garnet Crystal Films Grown by Pulsed Laser Deposition*. Crystal Growth & Design, **2011**, 11 (4), pp. 1098–1108.
- [137] T. van Dijk und A. J. Burggraaf. *Grain Boundary Effects on Ionic Conductivity in Ceramic Gd<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-(x/2)</sub> Solid Solutions*. Physica Status Solidi A, **1981**, 63 (1), pp. 229–240.
- [138] S. P. S. Badwal und J. Drennan. *Ytria-Zirconia: Effect of Microstructure on Conductivity*. Journal of Material Science, **1987**, 22 (9), pp. 3231–3239.

- [139] M. Gerstl, E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens, und J. Fleig. *The Separation of Grain and Grain Boundary Impedance in Thin Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Layers*. Solid State Ionics, **2011**, 185 (1), pp. 32–41.
- [140] A. Mitterdorfer und L. J. Gauckler. *Identification of the Reaction Mechanism of the Pt, O<sub>2</sub> (g) Yttria-Stabilized Zirconia System: Part II: Model Implementation, Parameter Estimation, and Validation*. Solid State Ionics, **1999**, 117 (3-4), pp. 203–217.
- [141] T. Ryll, H. Galinski, L. Schlagenhauf, P. Elser, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hutter, und L. J. Gauckler. *Microscopic and Nanoscopic Three-Phase-Boundaries of Platinum Thin-Film Electrodes on YSZ Electrolyte*. Advanced Functional Materials, **2011**, 21 (3), pp. 565–572.
- [142] D. E. Vladikova, Z. B. Stoynov, A. Barbucci, M. Viviani, P. Carpanese, J. A. Kilner, S. J. Skinner, und R. Rudkin. *Impedance Studies of Cathode/Electrolyte Behaviour in SOFC*. Electrochimica Acta, **2008**, 53 (25), pp. 7491–7499.
- [143] J. E. Bauerle. *Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **1969**, 30 (12), pp. 2657–2670.
- [144] N. L. Robertson und J. N. Michaels. *Double Layer Capacitance of Porous Platinum Electrodes in Zirconia Electrochemical Cells*. Journal of The Electrochemical Society, **1991**, 138 (5), pp. 1494–1499.
- [145] A. K. Opitz und J. Fleig. *Investigation of O<sub>2</sub> Reduction on Pt / YSZ by Means of Thin Film Microelectrodes: The Geometry Dependence of the Electrode Impedance*. Solid State Ionics, **2010**, 181 (15-16), pp. 684–693.
- [146] R. P. Ingel und D. L. Iii. *Elastic Anisotropy in Zirconia Single Crystals*. Journal of the American Ceramic Society, **1988**, 71, pp. 265–271.
- [147] E. T. Park und J. H. Park. *Pressure Effect on Ionic Conductivity in Yttrium-Oxide-Doped Single-Crystal Zirconium Oxide*. Proceedings of the 3rd International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Kyungju, Korea, **1998**.
- [148] R. Bouchet, P. Knauth, und J.-M. Laugier. *Theoretical Analysis of IS of Polycrystalline Materials with Blocking or Conducting Grain Boundaries: From Microcrystals to Nanocrystals*. Journal of The Electrochemical Society, **2003**, 150 (7), pp. E348–E354.
- [149] P.S. Manning, J.D. Sirman, R.A. De Souza, und J.A. Kilner. *The Kinetics of Oxygen Transport in 9.5 mol % Single Crystal Yttria Stabilised Zirconia*. Solid State Ionics, **1997**, 100 (1 - 2), pp. 1–10.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimafor- schung - Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH. Ich möchte meinem Doktorvater und Institutsleiter des IEK-3 Prof. Dr. Detlef Stolten für die Möglich- keit danken, die Arbeit hier anzufertigen.

Prof. Dr. Manfred Martin und Prof. Dr. Torsten Dellmann möchte ich für die Übernahme des Ko- referats und des Prüfungsvorsitzes danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Carsten Korte, der die fachliche Betreuung der Arbeit über- nommen hat. In vielen interessanten Diskussionen hat er mir mit seinem immensen Wissensschatz geholfen und mich viel gelehrt. Ich bin ihm auch für die fortwährende Unterstützung sehr dank- bar. Vielen Dank an die Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung des Projekts (Ko1859/3-1).

Ich danke den Kollegen, die entscheidend zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben, insbesondere Dr. Jürgen Schubert und Willi Zander vom PGI-9 für die Präparation der Multischichten und Mirko Ziegner vom IEK-2 für die XRD Untersuchungen. Außerdem danke ich Prof. Dr. Dietrich Hesse vom MPI Halle für die TEM Aufnahmen.

Ich möchte mich bei allen Kollegen des IEK-3 bedanken, die mich während der Doktorarbeit un- terstützt haben, sei es fachlich oder mit einem offenen Ohr. Ich bedanke mich besonders bei Tabea Mandt und Timm Bergholz mit denen ich zu Beginn ein Büro teilen durfte und die es zum witzigs- ten Büro ever gemacht haben. Danke auch an Susanne Kuhri und Marco Schleutker, die Timm und Tabea später würdig vertreten haben. Vielen lieben Dank an das gesamte Brennstoffzellenlabor Katja Klafki, Klaus Wippermann, Jürgen Wackerl und natürlich Klaus Wedlich. Für all die schö- nen Stunden während der Arbeit und danach danke ich Andreas Löhmer, Sebastian Luhr, Carsten Krupp, Maximilian Engelbracht, Anne Majerus, Jen Supra, Jan Brinckmann, Mirko Kvesic, John McIntyre, Stefan Hürther, Alexander Otto, Theodor Nunez und Lars Bergholz.

Ich danke Dr. Roland Marschall dafür, dass ich bei ihm das Projekt zu Zinkferrit für meinen Ab- schlussvortrag durchführen konnte und Marcus Einert für die Hilfe bei den Messungen. Weiterhin danke ich meinem Auditorium für den Probevortrag Dominik Weber, Christian Dietrich, Matthias Kleine-Boymann und Raimund Koerver.

Ich danke meinen Eltern Maria und Lutz und meinem Bruder Daniel, die mich immer begleitet und unterstützt haben. Ohne euch hätte ich es nicht so weit gebracht. Abschließend möchte ich meiner Freundin Kristin danken, die eine unglaubliche Stütze war und die wegen mir auf den ein oder anderen Urlaub verzichten musste. Das holen wir jetzt alles nach:-)!!!





Band / Volume 322

**Langzeitstabilität der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse bei reduziertem Iridiumgehalt**

C. G. Rakousky (2016), VII, 199 pp  
ISBN: 978-3-95806-147-7

Band / Volume 323

**Light induced water splitting using multijunction thin film silicon solar cells**

F. Urbain (2016), xi, 173, XLVI pp  
ISBN: 978-3-95806-148-4

Band / Volume 324

**Properties of convective gravity waves derived by combining global modeling and satellite observations**

Q. T. Trinh (2016), 140 pp  
ISBN: 978-3-95806-150-7

Band / Volume 325

**Feasible and Reliable Ab initio Atomistic Modeling for Nuclear Waste Management**

G. Beridze (2016), xix, 128 pp  
ISBN: 978-3-95806-151-4

Band / Volume 326

**Sauerstoffspeicher für die oxidkeramische Batterie: Herstellung, Charakterisierung und Betriebsverhalten**

C. M. Berger (2016), XV, 128 pp  
ISBN: 978-3-95806-154-5

Band / Volume 327

**Institute of Energy and Climate Research IEK-6: Nuclear Waste Management Report 2013 / 2014**

*Material Science for Nuclear Waste Management*  
S. Neumeier, M. Klinkenberg, D. Bosbach (Eds.)  
(2016), 219 pp  
ISBN: 978-3-95806-155-2

Band / Volume 328

**Conductivity and Structure of Sputtered ZnO:Al on Flat and Textured Substrates for Thin-Film Solar Cells**

N. Sommer (2016), vii, 195, XIV pp  
ISBN: 978-3-95806-156-9

Band / Volume 329

**Glaslotfügen von Festoxid-Brennstoffzellen durch Laseraufschmelzung**

M. Willberg (2016), 99 pp

ISBN: 978-3-95806-157-6

Band / Volume 330

**The Role of Natural Nanoparticles and Colloids for Phosphorus Binding in Forested Headwater Catchments**

N. Gottselig (2016), VIII, 116 pp

ISBN: 978-3-95806-160-6

Band / Volume 331

**Numerische Modellierung der thermomechanischen Fluid-Struktur-Interaktion im SOFC-Stack**

A. Al-Masri (2016), iii, 165 pp

ISBN: 978-3-95806-161-3

Band / Volume 332

**Analysis of biomixtures to determine the fate of pesticides**

S. Mukherjee (2016), xix, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-163-7

Band / Volume 333

**Temperature Dependence of Carbon Kinetic Isotope Effect for The Oxidation Reaction of Ethane by Hydroxyl Radicals Under Atmospherically Relevant Conditions: Experimental and Theoretical Studies**

T. Piansawan (2016), 196 pp

ISBN: 978-3-95806-166-8

Band / Volume 334

**Konzeption von Membranmodulen zur effizienten Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasgemischen**

S. Luhr (2016)

ISBN: 978-3-95806-170-5

Band / Volume 335

**Einfluss fehlpassungsinduzierter Spannungsfelder auf den Transportprozess bei ionischer Leitfähigkeit**

J. Keppner (2016), viii, 171 pp

ISBN: 978-3-95806-171-2



**Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band/ Volume 335  
ISBN 978-3-95806-171-2**

