

Bildung von Seltenerdzirkonaten und Mangan-stabilisiertem Zirkondioxid auf YSZ-Einkristallen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Andreas Schubert
geb. am 25.07.1981 in Dresden

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dietrich Hesse
2. Prof. Dr. Hans-Peter Abicht
3. Prof. Dr. Wolfgang Jäger

Tag der Verteidigung: 22. Juni 2009

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Formelzeichen	iv
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Keimbildung	4
2.2 Heteroepitaxie	4
2.2.1 Wachstumsarten	5
2.2.2 Kritische Schichtdicke	6
2.2.3 Versetzungen	6
2.2.4 Fehlpassung	7
2.3 Festkörperreaktionen	8
2.3.1 Reaktionsfront	8
2.3.2 Kinetik	9
2.3.3 Phasenbildung	10
2.4 ZrO_2	10
2.4.1 Phasen	10
2.4.2 Stabilisierung der Hochtemperaturphasen bei Raumtemperatur . .	11
2.4.3 Yttrium-stabilisiertes ZrO_2	11
2.4.4 Mn-stabilisiertes ZrO_2	11
2.5 Seltenerdzirkonate	13
2.5.1 Kristallstruktur	14
2.5.2 Fehlpassung gegenüber YSZ	14
2.5.3 Materialsystem YSZ - La_2O_3	14
2.5.4 Materialsysteme weiterer Seltenerdmetalloxide mit ZrO_2	15
3 Experimentelles	17
3.1 Herstellung der Proben	17
3.1.1 Substratmaterial	17
3.1.2 Pyrochlorbildungsreaktionen	18
3.1.3 Elektronenstrahlverdampfen	19
3.1.4 Sputtern	20
3.1.5 Heizen der gesputterten MnZO-Proben	20
3.2 Untersuchungsmethoden	21
3.2.1 Röntgendiffraktometrie	21
3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie	27

3.2.3	Rasterkraftmikroskopie	29
4	Seltenerdzirkonate mit Pyrochlorstruktur	30
4.1	Gas-Fest-Reaktion	30
4.1.1	Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(001)	30
4.1.2	Reaktion weiterer Seltenerdoxide mit YSZ(001)	37
4.1.3	Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(110)	42
4.1.4	Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(111)	47
4.1.5	Einfluss des Substratfehlschnittes	49
4.2	Fest-Fest-Reaktion	53
4.2.1	Reaktion verschiedener Seltenerdoxide mit YSZ(001)	53
4.2.2	Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(110)	58
4.3	Diskussion der Ergebnisse	61
4.3.1	Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit einem YSZ-Einkristall	61
4.3.2	Gas-Fest-Reaktion weiterer Seltenerdoxide mit YSZ(001)	66
4.3.3	Fest-Fest-Reaktion verschiedener Seltenerdzirkonate mit YSZ	67
4.3.4	Vergleich der Gas-Fest- und der Fest-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit YSZ	67
5	Mangan-stabilisiertes Zirkondioxid	70
5.1	Durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellte Proben	70
5.1.1	Herstellung	70
5.1.2	Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie	71
5.1.3	Schichtmorphologie und Zusammensetzung	74
5.2	Durch Sputtern hergestellte Proben	77
5.2.1	Herstellung	77
5.2.2	Schichtmorphologie und Fehlpassung	77
5.2.3	Schichtzusammensetzung	80
5.2.4	Abweichung von der kubischen Kristallstruktur	82
5.2.5	Bestimmung der Probenzusammensetzung durch Ionenstrahl-Analysemethoden	85
5.2.6	Bestimmung der Wertigkeit von Mangan durch Referenzversuch	88
5.2.7	Bestimmung der Wärmeausdehnung	91
5.2.8	Magnetische Eigenschaften	94
5.3	Diskussion	95
5.3.1	Durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellte MnZO-Proben	95
5.3.2	Durch Sputtern hergestellte MnZO-Proben	95
6	Zusammenfassung	98

Literatur	I
A Anhang	XII
A.1 Mn-stabilisiertes ZrO ₂	XII
A.2 Pyrochlor	XIV
A.3 Seltenerdmetalloxide	XIV
A.4 Phasendiagramme Seltenerdmetalloxid - Zirkondioxid	XV
A.5 Referenzmessungen an YSZ	XVI
A.6 TEM Ergebnisse	XVII
Eidesstattliche Erklärung	XXII
Danksagung	XXIII
Lebenslauf	XXIV
Publikationsliste	XXV
Konferenzbeiträge	XXVI

Abkürzungen

- AFM** Rasterkraftmikroskop(ie) (Atomic Force Microscopy)
- cps** Anzahl pro Sekunde (counts per second)
- EDX** Energiedispersive Röntgenstrahlung (Energy Dispersive X-Ray)
- ERDA** Rückstoßatom-Spektrometrie (Elastic Recoil Detection Analysis)
- fcc** kubisch flächenzentriert (face centered cubic)
- FFT** Schnelle Fouriertransformation (Fast Fourier Transformation)
- GZO** $\text{Gd}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$
- HM** halbes Maximum (Half Maximum)
- HRTEM** Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
(High Resolution Transmission Electron Microscopy)
- HZO** $\text{Ho}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$
- JCPDS** Ausschuss für Pulverbeugungsstandards (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
- KZ** Koordinationszahl
- LSM** $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
- LZO** $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- MnZO** $\text{Mn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-y}$
- MP** Schmelztemperatur (Melting Point)
- NCSL** Näherungsweise Übereinstimmung der Gitterplätze (Near-Coincidence-Site-Lattice)
- NZO** $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- OF** Oberfläche
- RBS** Rutherford-Rückstreuung (Rutherford backscattering spectrometry)
- RE** Seltenerdmetall (Rare Earth)
- PrZO** $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- RSM** Abbildung des Reziproken Raumes (Reciprocal Space Mapping)
- RT** Raumtemperatur (Room Temperature)
- SmZO** $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- SOFC** Festkörperbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
- SQUID** Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (Superconducting QUantum Interference Device)
- TEM** Transmissionselektronenmikroskop(ie) (Transmission Electron Microscopy)
- XRD** Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffractometry)
- YSZ** Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid (Yttria Stabilized Zirconia)

1 Einleitung

Hochtemperatur-Festkörperbrennstoffzellen

In den letzten Jahren wurden Hochtemperatur-Festkörperbrennstoffzellen (SOFC) intensiv untersucht, vor allem wegen der zu erwartenden Wirkungsgrade von bis zu 70 %, bei vollständiger Ausnutzung des erzeugten Stromes und der Wärme durch gleichzeitigen Betrieb mit einem Gasturbinenstromerzeugungssystem.^{1,2} In Abbildung 1.1 ist eine Hochtemperaturbrennstoffzelle schematisch dargestellt; der Aufbau und das Funktionsprinzip einer solchen Brennstoffzelle sind in der Literatur detailliert beschrieben.^{3,4} Wegen der hohen Arbeitstemperatur von etwa 1000 °C kann die oft verwendete poröse

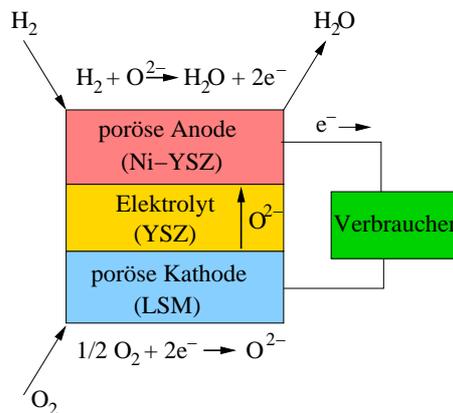


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - (LSM-) Kathode mit dem aus Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) bestehenden Elektrolyten reagieren. Es kann sich dann eine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - (LZO-) Schicht mit Pyrochlorstruktur an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt bilden. Diese Pyrochlorbildung wird als der Hauptgrund für die Alterung von Hochtemperaturbrennstoffzellen angesehen.⁵ Da diese LZO-Schicht eine deutlich geringere Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt als YSZ und deshalb die Sauerstoffionen nicht mehr ungehindert von der Kathode zum Elektrolytmaterial gelangen können, wird der Stromfluss behindert.

Seltenerdzirkonate mit Pyrochlorstruktur

In der Literatur wurden bereits Reaktionen zwischen dem Kathodenmaterial (LSM) und dem Elektrolytmaterial (YSZ) untersucht.⁵⁻⁸ Die Möglichkeit, La durch andere Seltenerdoxide zu ersetzen wurde ebenfalls erforscht, indem Reaktionen zwischen $\text{Re}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Re = Pr, Nd, Sm, Gd) und YSZ durchgeführt wurden.⁹ Auf einen interessanten Aspekt wurde in diesen Untersuchungen aber nicht näher eingegangen: Es wurde nämlich in transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen eine Aufspaltung der LZO-Reflexe beobachtet.^{5,10} Dies deutet darauf hin, dass die LZO-Schicht nicht exakt die gleiche Orientierung wie das YSZ aufweist und unterschiedliche LZO-Kristallite in eine etwas andere Richtung verkippt sind. Dieser Aspekt wurde durch Gas-Fest-Reaktionen zwischen La_2O_3 -Dampf und einem YSZ(001)-Einkristall untersucht.¹¹⁻¹³ Die Reaktion zwischen einer porösen und einer massiven Keramik entspricht (mit Ausnahme der Kon-

taktstellen) eben dieser Gas-Fest-Reaktion. Bei diesen Reaktionen entstanden $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Inseln, die aus mehreren verkippten Domänen bestanden. Diese interessanten Ergebnisse waren der Anlass, weitere Untersuchungen durchzuführen, deren Ergebnisse im ersten Teil der vorliegenden Arbeit präsentiert werden. Dabei wurde der Einfluss der Reaktionsart untersucht, indem sowohl Reaktionen zwischen La_2O_3 -Dampf und einem YSZ-Einkristall (Gas-Fest-Reaktion) als auch Reaktionen zwischen einer La_2O_3 -Schicht und einem YSZ-Einkristall (Fest-Fest-Reaktion) durchgeführt wurden. Der Einfluss der Grenzfläche wurde durch Benutzung verschiedener Substratorientierungen erkundet. Desweiteren wurden analoge Experimente durchgeführt, bei denen La_2O_3 durch andere Seltenerdoxide ersetzt wurde. Ziel dieser Versuche war es, den Einfluss der Gitterfehlpassung zu untersuchen. Diese ist bei den anderen Seltenerdzirkonaten kleiner als bei Lanthanzirkonat. Während die Fehlpassung bei $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gegenüber YSZ etwa +4,8 % beträgt, so ist diese z. B. bei $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ deutlich kleiner und beträgt nur 1,1 %.

Thematisch knüpfen diese Versuche zur Pyrochlorbildung an frühere Untersuchungen zur Spinellbildung an.^{14,15} In beiden Fällen haben sowohl Substrat als auch Reaktionsprodukt eine kubische Struktur und einen ähnlich großen Gitterparameter. Die Substratmaterialien MgO im Fall der Spinellbildung und YSZ bei der Pyrochlorbildung haben beide die gleiche Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Auch die Reaktionsprodukte Spinell bzw. Pyrochlor haben beide die gleiche Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Die Gitterparameter der Reaktionsprodukte haben sowohl bei der Spinellbildung als auch bei der Pyrochlorbildung etwa den doppelten Wert des Gitterparameters vom jeweiligen Substratmaterial. Während es sich aber bei den Spinellbildungsreaktionen um ein reines Modellsystem handelt, hat die Pyrochlorbildung auch eine praktische Bedeutung, vor allem in Hochtemperaturbrennstoffzellen, wo diese Reaktion allerdings unerwünscht ist, weil durch diese Pyrochlorbildung der Wirkungsgrad sinkt.

Mangan-stabilisiertes Zirkondioxid

Bei den Untersuchungen der Reaktion zwischen LSM und YSZ wurde eine Mn-Diffusion in das YSZ beobachtet.⁸ Diese Mn-Diffusion verläuft deutlich schneller, als die Diffusion von La oder Sr in das YSZ. Sowohl durch Mangan als auch durch Yttrium lässt sich die kubische Struktur des Zirkondioxids bei Raumtemperatur stabilisieren. Zirkondioxid ist normalerweise bei Raumtemperatur monoklin; für technologische Anwendung wird dieses aber häufig in der tetragonalen oder kubischen Phase stabilisiert. Meist wird diese Stabilisierung durch etwas Y_2O_3 erreicht. Bereits bei 2,2 mol %¹⁶ bzw. 3 mol % Y_2O_3 ¹⁷ wird die Bildung der tetragonalen Phase beobachtet. Die kubische Struktur lässt sich ab etwa 7 mol %¹⁷ bzw. 8,6 mol % Y_2O_3 ¹⁶ bei Raumtemperatur stabilisieren. Die kubische Struktur des Zirkondioxid kann auch durch das Dotieren mit anderen Oxiden stabilisiert werden. Es kann auch CaO, MgO oder MnO verwendet werden.^{18,19} Insbesondere Mangan-stabilisiertes Zirkondioxid ist erneut ins Interesse der Grundlagenforschung gerückt, da in theoretischen Rechnungen vorhergesagt wurde, dass Mangan-dotiertes Zirkondioxid je nach den im Kristallgitter eingebauten Sauerstoffleerstellen entweder antiferromagnetisch oder sogar ferromagnetisch sein könnte.²⁰ In bisher durchgeführten Untersuchungen^{18,21,22} von Mn-stabilisiertem Zirkondioxid wurden in der Regel keine magnetischen Eigenschaften erforscht. In einer neueren Untersuchung von nanokristal-

linem Mn-stabilisiertem Zirkondioxid mit einem Mn-Anteil von weniger als 5 % wurden auch die magnetischen Eigenschaften untersucht.²³ Es wurden aber keine ferromagnetischen Eigenschaften festgestellt. In diesen bisherigen Untersuchungen wurde polykristallines Material untersucht. Dagegen werden in der vorliegenden Arbeit epitaktische Mn-stabilisierte Zirkondioxidschichten auf YSZ hergestellt und untersucht. Für die Herstellung wurden zwei unterschiedliche Methoden benutzt. Zunächst wurden Schichten aus $\text{Mn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ (MnZO) hergestellt, indem abwechselnd Mn_2O_3 und ZrO_2 auf YSZ aufgedampft und diese Probe dann anschließend geheizt wurde. In einer weiteren Versuchsreihe wurden MnZO-Schichten durch Sputtern eines selbst angefertigten MnZO-Targets hergestellt.

Schwerpunkt

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Herstellung und strukturelle Untersuchung der Seltenerd-zirkonate und der Mangan-stabilisierten Zirkondioxidschichten auf YSZ. Als Untersuchungsmethoden wurden Röntgenbeugung (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. Die Morphologie der Seltenerd-zirkonat-Inseln wurde mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Keimbildung

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG beschreibt, ob ein Vorgang spontan oder nur unter Energiezufuhr ablaufen kann; es gilt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.1)$$

wobei H die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie ist. Falls $\Delta G < 0$ ist, dann läuft der Vorgang spontan ab, im Falle von $\Delta G > 0$ muss Energie von außen zugeführt werden.

Der geordnete Zustand im Kristall hat eine größere Entropie S , als der ungeordnete Zustand in der Gasphase. Die Enthalpie H des Kristalls ist jedoch durch die Bildung von Molekülbindungen kleiner, als diejenige der Gasphase. Dadurch kann die freie Enthalpie des Kristalles kleiner sein, als die des Dampfes. Die exakte Beschreibung der Bildung eines Kristalles aus der Gasphase ist kompliziert, wegen der anisotropen Oberflächenenergie σ . Es gibt einige Bücher zu diesem Thema.^{24,25} Als Beispiel ist es anschaulicher, die Bildung eines Tropfens mit einer isotropen Oberflächenenergie zu beschreiben.

Für einen flüssigen Tropfen in einem übersättigten Dampf ist die freie Energie F des Tropfens geringer als die der Gasphase. Allerdings wird die freie Energie des Tropfens durch die Oberflächenenergie σ vergrößert. Das Gleichgewicht wird durch die Gibbs-Thompson-Gleichung beschrieben:²⁶

$$\Delta F = kT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma\nu}{r^*}, \quad (2.2)$$

wobei ΔF die zusätzliche freie Energie, k die Boltzmann Konstante, p/p_0 das Übersättigungsverhältnis, ν das Molekülvolumen und r^* der kritische Radius ist. Ein Keim wächst weiter falls dessen Radius r größer als der kritische Radius r^* ist. Andernfalls ist dieser Keim nicht stabil und zerfällt wieder. Für die freie Bildungsenthalpie eines kugelförmigen Keimes gilt:²⁶

$$\Delta G^0 = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{kT}{\nu} \ln \frac{p}{p_0}. \quad (2.3)$$

Eine grafische Darstellung der Gl. 2.3 ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die freie Bildungsenthalpie des Tropfens hat ein Maximum, bei dem sogenannten kritischen Radius r^* . Da die freie Enthalpie ein Minimum annimmt, sind nur Keime oberhalb des kritischen Radius stabil.

2.2 Heteroepitaxie

Bei der Abscheidung von Atomen auf einem kristallinen Substrat kann es zur Bildung einer kristallinen Schicht mit einer bestimmten Orientierungsbeziehung zum Substrat kommen. In diesem Fall liegt eine Epitaxie vor. Es wird unterschieden zwischen Homoepitaxie, wenn Schicht und Substratmaterial identisch sind, und der Heteroepitaxie bei unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung von Schicht und Substrat.

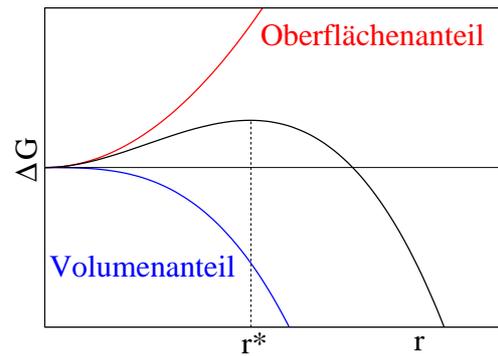


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der freien Bildungsenthalpie eines kugelförmigen Keimes in Abhängigkeit vom Radius.

2.2.1 Wachstumsarten

Bei experimentell hergestellten Schichten werden drei unterschiedliche Arten des heteroepitaktischen Wachstums beobachtet:^{27,28} Lagenwachstum (Frank-van der Merwe), Inselwachstum (Volmer-Weber) und Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanow). Alle drei Arten des Wachstums wurden experimentell beobachtet. Bei der Heteroepitaxie von $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ auf $\text{Si}(100)$ wurde der Übergang vom Lagenwachstum zum Stranski-Krastanow-Wachstum bei einer Schichtdicke von 1,2 nm (8 Monolagen) festgestellt.²⁹ Welchen Wachstumsmodus ein System annimmt, hängt von der Grenzflächenenergie, der Oberflächenenergie und der Gitterfehlpassung ab. Zum Inselwachstum wird es dann kommen, wenn gilt:

$$\sigma_2 + \gamma_{12} > \sigma_1, \quad (2.4)$$

wobei σ_1 die Oberflächenenergie des Substrates, σ_2 die Oberflächenenergie der bedeckenden Schicht und γ_{12} die Grenzflächenenergie ist. Lagenwachstum stellt sich ein im Falle von:

$$\sigma_2 + \gamma_{12} < \sigma_1. \quad (2.5)$$

Das Auftreten des Stranski-Krastanow-Wachstums lässt sich damit erklären, dass bei Systemen mit einer Fehlpassung zwischen Schicht und Substrat noch ein zusätzlicher Term der Verspannungsenergie wichtig ist. Bei sehr dünnen Schichten kann es in diesem Fall zu einem pseudomorphem Wachstum kommen. Durch diese Anpassung der Gitterparameter von Schicht und Substrat wird die Grenzflächenenergie minimiert und es gilt zunächst Gl. 2.5. Mit zunehmender Schichtdicke würde allerdings auch die Verspannungsenergie größer werden, schließlich ist es ab einer kritischen Schichtdicke h_c energetisch günstiger

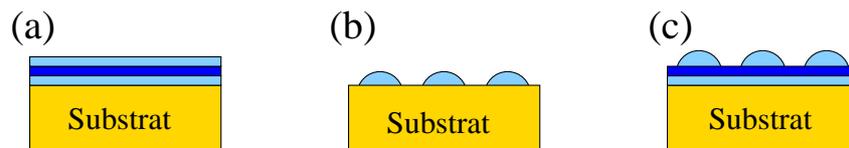


Abbildung 2.2: Arten des heteroepitaktischen Wachstums (a) Lagenwachstum (Frank-van der Merwe); (b) Inselwachstum (Volmer-Weber); (c) Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanow).

diese Verspannung durch Versetzungen auszugleichen. Dadurch erhöht sich jedoch die Grenzflächenenergie, was dazu führen kann, dass nun Gl. 2.4 gültig ist.

2.2.2 Kritische Schichtdicke

Für die kritische Schichtdicke h_c gibt es unterschiedliche Ansätze der Berechnung. Ein möglicher Ansatz beruht darauf, die elastische Verspannungsenergie mit der benötigten Energie für den Einbau einer Versetzung zu vergleichen. Als kritische Schichtdicke wird die Dicke der Schicht bezeichnet, bei der die Verspannungsenergie genauso groß ist wie die benötigte Energie für den Einbau einer Versetzung. Die Flächenspannungsenergie ϵ_H einer Schicht mit der Dicke h beträgt:³⁰

$$\epsilon_H = 2G \left(\frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right) h f^2, \quad (2.6)$$

wobei G der Schermodul und ν die Poissonzahl ist. Diese Spannungsenergie soll mit der benötigten Energie für den Einbau einer Versetzung verglichen werden. Es ist anzunehmen, dass es zum Einbau einer Versetzung kommt, wenn die Verspannungsenergie größer wird, als die benötigte Energie zum Einbau einer Versetzung. Die geringste Energie wird für den Einbau einer Schraubenversetzung benötigt. Die Flächenenergie ϵ_D einer einzelnen Schraubenversetzung in der Entfernung h von der Oberfläche beträgt näherungsweise:³⁰

$$\epsilon_D \approx \left(\frac{Gb^2}{8\pi\sqrt{2}a} \right) \ln \left(\frac{h}{b} \right), \quad (2.7)$$

wobei b der Betrag des Burgersvektors und a die Gitterkonstante der Schicht ist. Die Energie einer Stufenversetzung ist um den Faktor $1/(1 - \nu)$ größer als diejenige der Schraubenversetzung. Mit Gl. 2.6 und 2.7 und dem Ersetzen von h durch die kritische Schichtdicke h_c ergibt sich folgende Gleichung:³⁰

$$h_c \approx \left(\frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \right) \left[\frac{b^2}{a} \right] \left[\left(\frac{1}{f^2} \right) \ln \left(\frac{h_c}{b} \right) \right]. \quad (2.8)$$

Außer durch den Einbau von Versetzungen kann der Spannungsabbau in einer verspannten Schicht auch durch Abplatzen oder Rissbildung erfolgen. Ein Abplatzen tritt vor allem bei einer positiven Fehlpassung auf, während eine negative Fehlpassung zur Rissbildung führen kann. Bei $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ -Heterostrukturen wurde weiterhin ein Spannungsabbau durch Diffusion festgestellt.³¹

2.2.3 Versetzungen

Bei einem heteroepitaktischen Schichtwachstum bilden sich oberhalb der kritischen Dicke im allgemeinen Versetzungen. Eine allgemeine Einführung über Versetzungen gibt es in Lehrbüchern der Experimentalphysik,³² einen Übersichtsartikel speziell über Versetzungen in heteroepitaktischen Schichten hat Hull verfasst.³³ Eine Versetzung ist durch deren Burgersvektor \vec{b} und deren Linienrichtung \vec{u} charakterisiert.³⁴ Für eine Stufenversetzung gilt:

$$\vec{b} \cdot \vec{u} = 0, \quad (2.9)$$

bei einer Schraubenversetzung gilt:

$$\vec{b} \cdot \vec{u} = \pm b. \quad (2.10)$$

Außer diesen beiden Grenzfällen können auch Versetzungen mit einem gemischten Charakter auftreten.

Versetzungsbewegung

Die Bewegung von Versetzungen verläuft bevorzugt innerhalb einer sogenannten Gleitebene, deren Normalenrichtung definiert ist durch:³⁴

$$\vec{n} = \vec{b} \times \vec{u}. \quad (2.11)$$

Bei einer reinen Schraubenversetzung ist Gl. 2.11 nicht anwendbar, in diesem Fall ist jede Ebene eine Gleitebene, die den Burgersvektor \vec{b} beinhaltet.

In dieser Arbeit war die kubisch-flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur wichtig. Bei dieser Kristallstruktur sind Burgersvektoren vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ besonders stabil, eine geringe Stabilität haben Burgersvektoren vom Typ $\vec{b} = a\langle 100 \rangle$.³⁵ Andere Burgersvektoren sind nicht stabil und können durch eine Versetzungsreaktion in stabile Burgersvektoren überführt werden.

Folgende Gleitsysteme sind für fcc-Kristalle möglich: $\{111\}[110]$, $\{110\}[110]$ und $\{100\}[110]$.³⁵ Bei der Heteroepitaxie von Ge/Si oder InGaAs/GaAs tritt häufig das $\{111\}[110]$ Gleitsystem auf, dies wird durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt.³⁶⁻⁴¹ Es wurde jedoch auch für Ge auf Si(001) noch ein $\{110\}[110]$ Gleitsystem gefunden, mit Burgersvektoren $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$ die im Winkel von 45° zur Grenzfläche liegen und mit den Linienrichtungen $[100]$ und $[010]$.⁴²⁻⁴⁴ Die beobachteten Versetzungsstrukturen sind auch von der Substratorientierung abhängig,⁴⁵ dies wurde durch experimentelle Untersuchungen der Systeme $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(110)$ ⁴⁶ sowie $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ belegt.⁴⁷

Über Versetzungsstrukturen heteroepitaktischer Systeme mit YSZ ist bislang wenig bekannt; Untersuchungen von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Inseln auf YSZ(001) deuten auf ein $\{110\}[110]$ Gleitsystem hin.^{11,12} Durch plastisches Verformen lassen sich bei kubisch stabilisiertem Zirkondioxid jedoch alle 3 oben genannten Gleitsysteme hervorrufen.⁴⁸

Gleichgewichtsabstand von Grenzflächenversetzungen

Der Gleichgewichtsabstand D zwischen Grenzflächenversetzungen lässt sich aus der Burgersvektorkomponente \vec{b}_\parallel , die parallel zur Grenzfläche liegt und der ausgeglichenen Fehlpassung f ermitteln:¹¹

$$D = \frac{\vec{b}_\parallel}{f}. \quad (2.12)$$

2.2.4 Fehlpassung

Die Fehlpassung f zwischen der Schicht und dem Substratmaterial kann bei geringen Unterschieden der Gitterparameter nach folgender Formel berechnet werden:

$$f = \frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}}. \quad (2.13)$$

Im Falle von deutlich unterschiedlichen Gitterparametern muss jedoch berücksichtigt werden, dass es bei bestimmten Vielfachen der beiden Gitterparameter wieder näherungsweise eine Übereinstimmung geben kann. Dies wird bei dem Near-coincidence-site-lattice- (NCSL-) Modell⁴⁹ berücksichtigt. Dieses NCSL-Modell ist ein spezieller Fall des coincidence-site-lattice- (CSL-) Modells,⁵⁰ das auch für heteroepitaktische Grenzflächen gültig ist. Für kubische Systeme gibt es eine exakte Übereinstimmung wenn gilt:⁴⁹

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2 = \frac{(m^2 + n^2)}{(k^2 + l^2)}, \quad (2.14)$$

wobei a_1 und a_2 die Gitterparameter und k, l, m, n ganze Zahlen sind. Im allgemeinen wird es bei heteroepitaktischen Systemen keine exakte Übereinstimmung geben. Die Fehlpassung zwischen zwei Kristallgittern mit den Gitterparametern a_1 und a_2 ist durch folgende Gleichung gegeben:⁴⁹

$$f = 2 \cdot \frac{a_1 \sqrt{(m^2 + n^2)} - a_2 \sqrt{(k^2 + l^2)}}{a_1 \sqrt{(m^2 + n^2)} + a_2 \sqrt{(k^2 + l^2)}}. \quad (2.15)$$

Bei der Berechnung der Fehlpassung zwischen der Pyrochlorstruktur der hier untersuchten Zirkonate und der Fluoritstruktur des YSZ wurde davon ausgegangen, dass beide Kristallgitter die gleiche kristallographische Orientierungsbeziehung haben und dass $k = l = 2m = 2n$ gilt. Es ergibt sich dann folgende Formel:

$$f = 2 \cdot \frac{a_{Schicht} - 2 \cdot a_{Substrat}}{a_{Schicht} + 2 \cdot a_{Substrat}}. \quad (2.16)$$

Gegenüber dem heteroepitaktischen Wachstum von Ge auf Si besteht bei der Pyrochlorbildung ein wichtiger Unterschied darin, dass sich der Pyrochlor erst durch die Reaktion mit dem Substrat bildet. Auf diesen speziellen Fall der Festkörperreaktion soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

2.3 Festkörperreaktionen

Als Festkörperreaktionen werden chemische Reaktionen bezeichnet, bei denen mindestens eine der an der Reaktion beteiligten Phasen einen festen Aggregatzustand hat. Es kann sich dabei um Reaktionen zwischen einer festen und einer flüssigen, einer festen und einer gasförmigen Phase oder auch um zwei feste Phasen handeln. Die beiden zuletzt genannten Fälle sind in dieser Arbeit untersucht wurden. Wenn bei der Reaktion die beiden Ausgangsprodukte zu einer neuen Produktphase reagieren, dann handelt es sich um eine Heterogenreaktion.⁵¹ Die Pyrochlorbildungsreaktionen sowie die intensiv untersuchten Spinellbildungsreaktionen^{14,52-54} gehören zu den Heterogenreaktionen.

2.3.1 Reaktionsfront

Zu Beginn der Reaktion befindet sich die Reaktionsfront zwischen den beiden Ausgangsprodukten. Im Verlauf der Reaktion werden die Ausgangsprodukte jedoch durch das

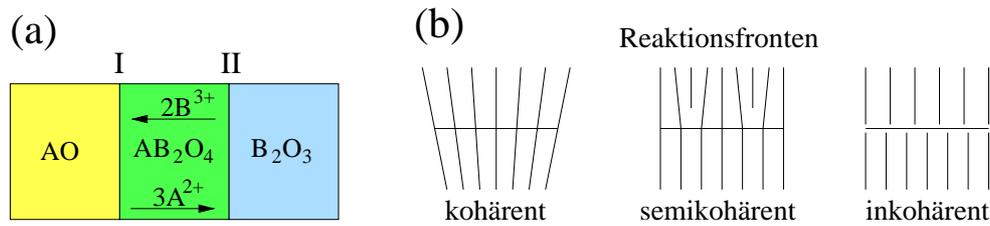


Abbildung 2.3: (a) Schematische Darstellung einer Spinellbildungsreaktion mit den 2 Reaktionsfronten (I) und (II). (b) Kohärente, semikohärente und inkohärente Reaktionsfront.

Reaktionsprodukt getrennt, daher ist eine Diffusion der Ausgangsstoffe durch das Reaktionsprodukt erforderlich. Bei Ionenkristallen fließen entweder Teilchenströme mit unterschiedlicher Ladung in die gleiche Richtung oder Teilchenströme mit gleicher Ladung in eine unterschiedliche Richtung.⁵¹ Der letztgenannte Fall ist in Abb. 2.3 (a) am Beispiel einer Spinellbildungsreaktion dargestellt. Es gibt zwei Reaktionsfronten, die sich im Verlauf der Reaktion voneinander wegbewegen.

Während der Reaktion muss das Kristallgitter der Ausgangsstoffe abgebaut und das Gitter des Reaktionsproduktes aufgebaut werden, dieser Vorgang wird vor allem durch die kristallographischen Gegebenheiten mitbestimmt. Es lassen sich drei unterschiedliche Fälle unterscheiden (Abb. 2.3 (b)).⁵⁵ Wenn wenigstens ein Untergitter während der Reaktion erhalten bleibt, dann liegt eine kohärente Reaktionsfront vor. Bei den hier untersuchten Pyrochlorbildungsreaktionen sind die Kristallgitter der Pyrochlorstruktur und der Fluoritstruktur sehr ähnlich, allerdings ist wegen der großen Fehlpassung der Einbau von Versetzungen erforderlich. In diesem Fall wird die Reaktionsfront als semikohärent bezeichnet. In anderen Fällen ist die Reaktionsfront inkohärent.

2.3.2 Kinetik

Während der Reaktion muss Material durch das Reaktionsprodukt und dessen Phasengrenzen transportiert werden. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei dickeren Schichten durch die Diffusion bestimmt. Es ergibt sich dann ein parabolisches Wachstumsgesetz:⁵⁶

$$\Delta x^2 = 2\bar{k}t, \quad (2.17)$$

wobei Δx die Änderung der Schichtdicke des Reaktionsproduktes, \bar{k} die praktische Reaktionskonstante und t die Zeit ist. Im Falle der Spinellbildung stellt sich bei Reaktionstemperaturen von über 1200 °C dieses Wachstumsgesetz bei einer Schichtdicke in der Größenordnung von 1 μm ein.⁵⁶ In dieser Arbeit wurden aber wesentlich dünnere Schichten hergestellt und untersucht. Bei sehr dünnen Schichten wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Widerstand an den Phasengrenzen bestimmt, während der Diffusionswiderstand kleiner ist. Es ergibt sich dann folgender linearer Zusammenhang zwischen dem Wachstum der Schichtdicke und der Zeit:

$$\Delta x \sim t. \quad (2.18)$$

Kristallsystem	monoklin	tetragonal	kubisch
JCPDS-No.	88-2390	79-1769	81-1550
Temperaturbereich	RT - 1170 °C	1170 °C - 2370 °C	2370 °C - MP
Kristallstrukturdaten	a = 0,5150 nm b = 0,5208 nm c = 0,5317 nm $\beta = 99,22^\circ$	a = 0,3595 nm c = 0,5185 nm	a = 0,5129 nm
Raumgruppe	P2 ₁ /c (14)	P4 ₂ /nmc (137)	Fm $\bar{3}$ m (225)
Volumen der Elementarzelle	0,14076 nm ³	0,06704 nm ³	0,13493 nm ³
Volumen pro Formeleinheit	0,03519 nm ³	0,03352 nm ³	0,03373 nm ³

Tabelle 2.1: Übersicht der verschiedenen Phasen von ZrO₂

2.3.3 Phasenbildung

Bei Untersuchungen der Festkörperreaktion zwischen Ni und Si wurden Unterschiede zwischen dünnen Schichten und Volumenmaterial festgestellt.⁵⁷ Bei dem Volumenmaterial entstanden die Gleichgewichtsphasen des Phasendiagrammes gleichzeitig, während sich bei sehr dünnen Schichten die Phasen nacheinander bildeten. Das Fehlen bestimmter Gleichgewichtsphasen in sehr dünnen Schichten wurde von Gösele und Tu⁵⁸ durch kinetische Grenzflächenreaktionsbarrieren erklärt. Diese führen dazu, dass bei der gleichzeitigen Entstehung mehrerer Phasen in dünnen Schichten (grenzflächenkontrollierter Fall) einige Phasen kinetisch instabil sind. Im diffusionskontrollierten Fall können jedoch alle aus dem Phasendiagramm bekannten Phasen entstehen.

2.4 ZrO₂

2.4.1 Phasen

Für alle Versuche dieser Arbeit wurde Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid als Substratmaterial verwendet. Wegen der großen Bedeutung für diese Arbeit wird auf das ZrO₂ in diesem Abschnitt etwas ausführlicher eingegangen. Reines ZrO₂ ist bei Raumtemperatur monoklin, oberhalb von 1170 °C ändert sich die Struktur durch eine Phasenumwandlung in eine tetragonale, welche bis zu einer Temperatur von 2370 °C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur hat ZrO₂ eine kubische Fluoritstruktur, die bis zum Schmelzpunkt (MP) stabil ist.⁵⁹ Eine Übersicht der Kristallstrukturdaten dieser drei Phasen zeigt die Tab. 2.1.

Außer den drei Phasen monoklin, tetragonal und kubisch gibt es bei ZrO₂ noch eine orthorhombische Hochdruckphase; es existieren zwei Modifikationen dieser Phase.⁶⁰ Ein Phasendiagramm von ZrO₂ bei hohem Druck gibt es in der Literatur.⁶¹

2.4.2 Stabilisierung der Hochtemperaturphasen bei Raumtemperatur

Die kubische Fluoritstruktur des ZrO_2 kann jedoch auch durch Beimischung von verschiedenen Oxiden bei Raumtemperatur stabilisiert werden, zum Beispiel durch MgO , CaO , Y_2O_3 und MnO .^{18,19} Stabilisiertes ZrO_2 hat vor allem für Hochtemperaturanwendungen Bedeutung. In diesen Fällen wird durch die Stabilisierung einer Hochtemperaturphase ein Phasenübergang während des Aufheizens oder Abkühlens verhindert. Wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit kann YSZ für Wärmedämmschichten verwendet werden.⁶² Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet sind Hochtemperatur-SOFCs;^{3,4} dabei wird die gute Sauerstoffionenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen ausgenutzt. Die Abhängigkeit dieser Sauerstoffionenleitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wird in Sauerstoffsensoren benutzt.⁶³ Weiterhin hängt diese auch vom Dotiermaterial und dessen Konzentration ab. YSZ hat eine maximale Sauerstoffionenleitfähigkeit bei einem Y_2O_3 -Anteil von 8 mol %.⁶⁴

Stabilisiertes ZrO_2 ist für diese Arbeit von besonderer Bedeutung. Bei allen Versuchen wurde Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) als Substratmaterial verwendet. Auf dieses Materialsystem wird in Abschnitt 2.4.3 etwas näher eingegangen. Im zweiten Teil der Arbeit wurden Mn-stabilisierte ZrO_2 -Schichten hergestellt. Auf Mn-stabilisiertes ZrO_2 wird im Abschnitt 2.4.4 eingegangen.

2.4.3 Yttrium-stabilisiertes ZrO_2

Ab einem Y_2O_3 -Anteil von 2,2 mol % (4,4 mol % $\text{YO}_{1,5}$)¹⁶ bzw. 3 mol % (6 mol % $\text{YO}_{1,5}$)¹⁷ wird die tetragonale Phase stabilisiert. Die kubische Struktur lässt sich ab etwa 7 mol % (14 mol % $\text{YO}_{1,5}$)¹⁷ bzw. 8,6 mol % Y_2O_3 (17,2 mol % $\text{YO}_{1,5}$)¹⁶ bei Raumtemperatur stabilisieren. Diese Werte werden durch das Phasendiagramm Y_2O_3 - ZrO_2 in Abb. 2.4 bestätigt. Dem Phasendiagramm nach sind zur Stabilisierung der kubischen Phase bei RT etwa 9 mol % Y_2O_3 (18 mol % $\text{YO}_{1,5}$) nötig. Der Gitterparameter dieser kubischen Phase hängt vom Yttrium-Anteil ab. Ein höherer Yttrium-Anteil führt zu einem etwas größeren Gitterparameter. Abb. 2.5 zeigt eine grafische Darstellung des Gitterparameters in Abhängigkeit vom Yttrium-Gehalt. Die experimentellen Daten sind der Literatur entnommen.⁶⁵

2.4.4 Mn-stabilisiertes ZrO_2

Wertigkeit

Durch Manganoxid kann die kubische Hochtemperaturphase des ZrO_2 bei Raumtemperatur stabilisiert werden.¹⁸ Dieses Mn-stabilisierte ZrO_2 hat einen etwas kleineren Gitterparameter als die kubische Phase des reinen ZrO_2 . Die Verkleinerung des Gitterparameters wird durch den kleineren Ionenradius der Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen gegenüber den Zr^{4+} -Ionen erklärt.²¹ Mangan kann jedoch auch zweiwertig sein. In diesem Fall sollte der Gitterparameter größer sein, da Mn^{2+} -Ionen einen ähnlich großen Ionenradius wie Zr^{4+} -Ionen haben. Eine Übersicht der Ionenradien der Manganionen mit unterschiedlichen Wertigkeiten aus verschiedenen Literaturquellen befindet sich in Tab. 2.2. Zum Vergleich sind in dieser Tabelle auch die Ionenradien von Yttrium und Zirkon mit angegeben. Die absoluten Werte variieren je nach Literaturquelle und Koordinationszahl

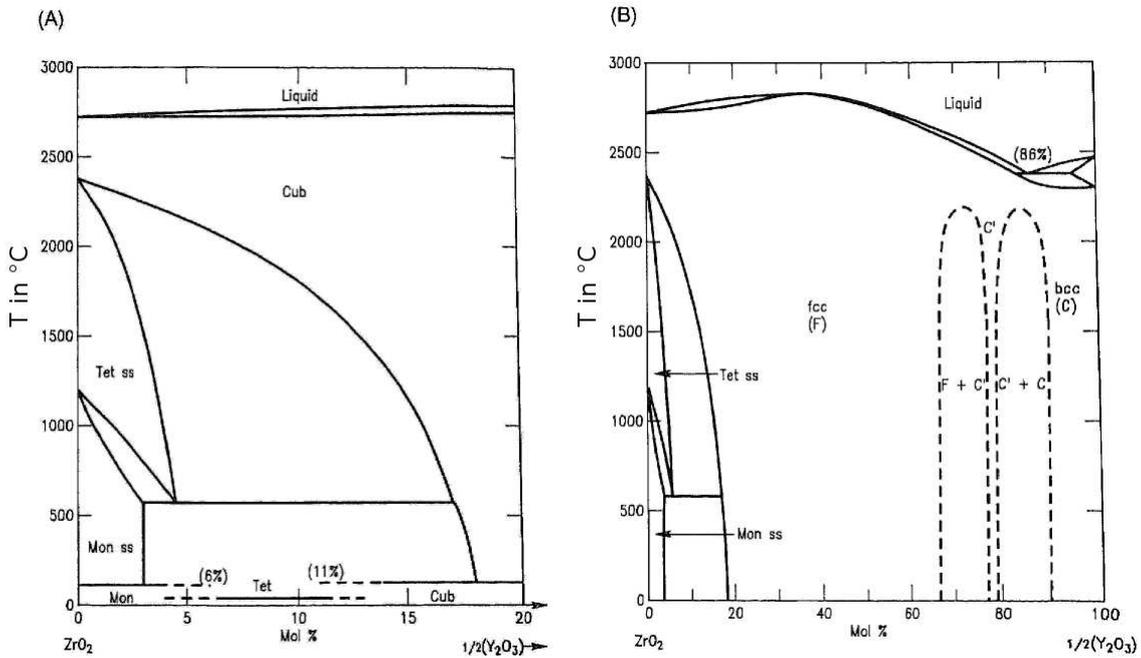
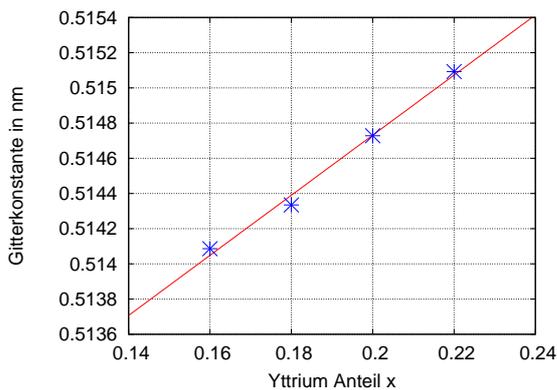


Abbildung 2.4: Phasendiagramm von $Y_2O_3 - ZrO_2$.⁶⁶

(KZ) dieser Ionen. Dennoch haben in allen Fällen die Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen einen kleineren und die Y^{3+} -Ionen einen größeren Ionenradius als die Zr^{4+} -Ionen.

Welche Wertigkeit Mn annimmt hängt hauptsächlich vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ab. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen zur Stabilität bestimmter Manganoxidphasen unter bestimmten Bedingungen.⁶⁸⁻⁷² Ein Diagramm der stabilen Phasen in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck bei RT ist auch in Lehrbüchern zu finden.⁷³



Yttriumanteil x	Gitterparameter a/nm
0,16	0,514086
0,18	0,514335
0,20	0,514728
0,22	0,515093

Abbildung 2.5: Gitterparameter der Verbindung $Y_xZr_{1-x}O_{2-0,5x}$ in Abhängigkeit vom Yttrium-Anteil x. Messwerte sind von Yashima et al. ermittelt worden.⁶⁵

	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Y ³⁺
Lajavardi ²¹	80	66	60	79	-
Schmalzried ⁵¹					
KZ = 6	-	70	52	87	106
Lide ⁶⁷					
KZ = 6	83	58	53	72	90
KZ = 8	96	-	-	84	102

Tabelle 2.2: Ionenradius (pm) von Mangan mit unterschiedlichen Wertigkeiten aus unterschiedlichen Literaturquellen. Zum Vergleich ist noch der Ionenradius für Zr⁴⁺ und Y³⁺ in diese Tabelle eingetragen.

Gitterparameter

Für den Gitterparameter des Mangan-stabilisierten Zirkondioxides wurde in experimentellen Untersuchungen bei einem Mangangehalt von 20 % der Wert 0,5084 nm gemessen.¹⁸ Eine Übersicht weiterer aus der Literatur bekannter Gitterparameter von Mn-stabilisiertem ZrO₂ mit unterschiedlich großen Mn-Anteilen ist in Tab. A.1 im Anhang dargestellt.

Magnetische Eigenschaften

Der Hauptgrund dafür, warum gerade das Mangan-stabilisierte Zirkondioxid erneut ins Interesse wissenschaftlicher Untersuchungen gerückt ist, sind die für dieses Material vorausgesagten magnetischen Eigenschaften. In theoretischen Berechnungen wurde vorhergesagt, dass Mn_{0,25}Zr_{0,75}O_{2-y} ferromagnetisch mit einer hohen Curie-Temperatur sein soll, wenn weniger als eine Sauerstoffleerstelle auf 3 Mn-Atome kommt ($y \approx 0,08$). Falls mehr als 4 Sauerstoffleerstellen auf 3 Mn-Atome kommen, dann ist das System antiferromagnetisch.²⁰ Für den Fall dass genau eine Sauerstoffleerstelle auf ein Mn-Atom kommt, sollte immer noch Ferromagnetismus vorliegen.

In einer ersten experimentellen Untersuchung, die sich insbesondere mit den magnetischen Eigenschaften befasste, wurde jedoch kein Ferromagnetismus festgestellt.²³ Diese Untersuchung wurde an nanokristallinem, mit 5 % Mn-stabilisierten Zirkondioxid durchgeführt. Sehr wahrscheinlich war dieses Material nicht ferromagnetisch, weil die Oxidationszahl des Mn mit einem Wert zwischen 2 und 3 zu klein war und dadurch zu viele Sauerstoffleerstellen vorhanden waren.

2.5 Seltenerdzirkonate

Als Metalle der seltenen Erden werden die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan der 3. Hauptgruppe des Periodensystems, sowie alle weiteren Lanthanide vom Cer bis zum Lutetium bezeichnet.⁷⁴ In dieser Arbeit wurden Versuche mit den Oxiden einiger Seltenerdmetalle durchgeführt, hauptsächlich waren dies Reaktionen mit La₂O₃. Des weiteren wurden Versuche mit Pr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃ und Ho₂O₃ durchgeführt.

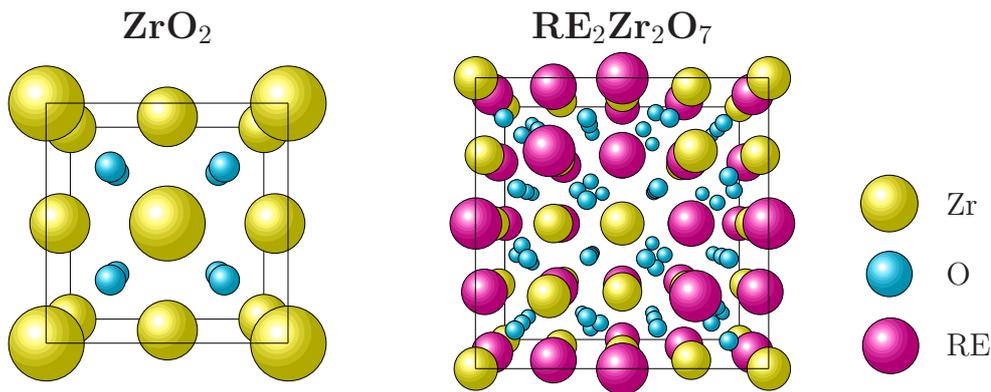
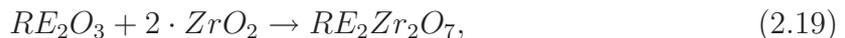


Abbildung 2.6: Darstellung der Kristallstrukturen von kubischem ZrO_2 (links)⁷⁵ und $RE_2Zr_2O_7$.⁷⁶ Die Fluoritstruktur von ZrO_2 ist gegenüber der Pyrochlorstruktur etwa um den Faktor 2 vergrößert dargestellt. Die Darstellung der Kristallstrukturen wurde mit Hilfe des Programmpakets JSV erzeugt.⁷⁷

2.5.1 Kristallstruktur

Diese Seltenerdoxide können mit ZrO_2 zu einem Seltenerdzirkonat mit einer Pyrochlorstruktur reagieren. Dabei läuft die folgende Heterogenreaktion ab:



wobei RE stellvertretend für eines der benutzten Seltenerdmetalle steht. Die kubische Pyrochlorstruktur hat die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$; diese ist der Fluoritstruktur von kubischem ZrO_2 mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ sehr ähnlich. Der Gitterparameter der Pyrochlorstruktur ist etwa doppelt so groß wie derjenige der Fluoritstruktur. Die Kristallstrukturen von ZrO_2 und $RE_2Zr_2O_7$ sind in Abb. 2.6 dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass in dieser Abbildung die Kristallstruktur von ZrO_2 gegenüber derjenigen von $RE_2Zr_2O_7$ etwa um den Faktor 2 vergrößert dargestellt ist.

Da reines ZrO_2 bei RT nicht kubisch ist wurde in dieser Arbeit Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 verwendet (YSZ). Dies bedeutet, dass ein Teil der Zr^{4+} -Ionen durch Y^{3+} -Ionen ersetzt sind. Die geringere Oxidationszahl der Yttriumionen gegenüber den Zirkonionen führt zum Einbau der entsprechenden Sauerstoffleerstellen.

2.5.2 Fehlpassung gegenüber YSZ

Die Fehlpassung der Seltenerdzirkonate gegenüber YSZ wurde mit Gl. 2.16 berechnet. Eine Übersicht der Gitterkonstanten sowie der errechneten Fehlpassung gegenüber YSZ enthält Tab. 2.3. Die Abnahme des Gitterparameters vom Lanthanzirkonat bis zum Holmiumzirkonat lässt sich durch eine Abnahme der Kationenradien erklären. Eine Übersicht der entsprechenden Kationenradien befindet sich in Tab. A.2.

2.5.3 Materialsystem YSZ - La_2O_3

In Hochtemperaturbrennstoffzellen wurde zwischen der Kathode (LSM) und dem Elektrolyt (YSZ) die Bildung von $La_2Zr_2O_7$ mit einer Pyrochlorstruktur beobachtet und als

Seltenerd-zirkonat	Gitterparameter	Fehlpassung zu YSZ	JCPDS-No.
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,079 nm	+4,8 %	17-0450
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,069 nm	+3,8 %	20-1362
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,068 nm	+3,7 %	78-1618
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,059 nm	+2,9 %	24-1012
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,050 nm	+2,0 %	16-0799
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,040 nm	+1,1 %	78-1294

Tabelle 2.3: Übersicht verschiedener Seltenerd-zirkonate mit Pyrochlorstruktur. Die Fehlpassung bezieht sich auf den doppelten Gitterparameter von YSZ (Gitterparameter $\text{Y}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{O}_{1,91}$: 0,5144 nm, Diagramm Abb. 2.5).

Hauptgrund für die Alterung dieser SOFCs angesehen.⁵ Die Elemente Strontium und Mangan sind jedoch nicht direkt an der Pyrochlorbildung beteiligt; bei Anwesenheit von Strontium kann es aber auch zur Bildung von SrZrO_3 kommen.⁷⁸ Welches Reaktionsprodukt entsteht hängt maßgeblich vom Strontiumanteil des Kathodenmaterials $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ab.⁷⁹ In dieser Arbeit sollte aber eine möglichst einfache Modellreaktion verwendet werden, um die Pyrochlorbildung zu untersuchen. Die einfachste Beschreibung der Reaktionsgleichung zur Bildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ entspricht der Gl. 2.19, wenn für RE La eingesetzt wird.

Abb. 2.7 zeigt ein Phasendiagramm des Materialsystems La_2O_3 - ZrO_2 .⁸⁰ Bei einem Anteil von 33 mol % La_2O_3 ist die Pyrochlorstruktur bis zum Schmelzpunkt stabil. Bei höheren bzw. niedrigeren La_2O_3 -Konzentrationen treten neben der Pyrochlorphase noch Mischphasen mit La_2O_3 bzw. ZrO_2 auf, jedoch keine weiteren reinen Produktphasen. Bei höheren Temperaturen (≈ 2000 °C) gibt es einen Bereich von etwa 33 ± 6 mol %, innerhalb dessen die Pyrochlorstruktur stabil ist. Dieser Löslichkeitsbereich könnte zu Inhomogenitäten in der Zusammensetzung führen. Der Gitterparameter würde dann leicht variieren. Bei niedrigeren Temperaturen (< 1500 °C) ist ein kleinerer Löslichkeitsbereich der Pyrochlorphase ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) stabil (Abb. 2.7).

In dieser Arbeit wurde allerdings die Reaktion zwischen La_2O_3 und YSZ untersucht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Yttrium bei der Reaktion ebenfalls eine Rolle spielt. Untersuchungen des Materialsystems La_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 zeigen, dass bei einer Temperatur von 1250 °C bis zu 13 mol % Y_2O_3 in die Pyrochlorstruktur eingebaut werden kann.⁸¹ Die Gitterkonstante des Pyrochlors verringert sich dadurch von 1,0784 nm für reines $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ auf dann 1,0738 nm. In diesem Fall könnte die Fehlpassung des Lanthanzirkonates an der Grenzfläche zum YSZ auf 4,3 % verringert sein.

2.5.4 Materialsysteme weiterer Seltenerdmetalloxide mit ZrO_2

Phasendiagramme weiterer Seltenerdmetalloxide mit Zirkondioxid befinden sich im Anhang A.4. Bei den Materialsystemen Pr_2O_3 - ZrO_2 , Nd_2O_3 - ZrO_2 und Sm_2O_3 - ZrO_2 ist die Pyrochlorstruktur bis über 2000 °C stabil, während bei dem System Gd_2O_3 - ZrO_2 die

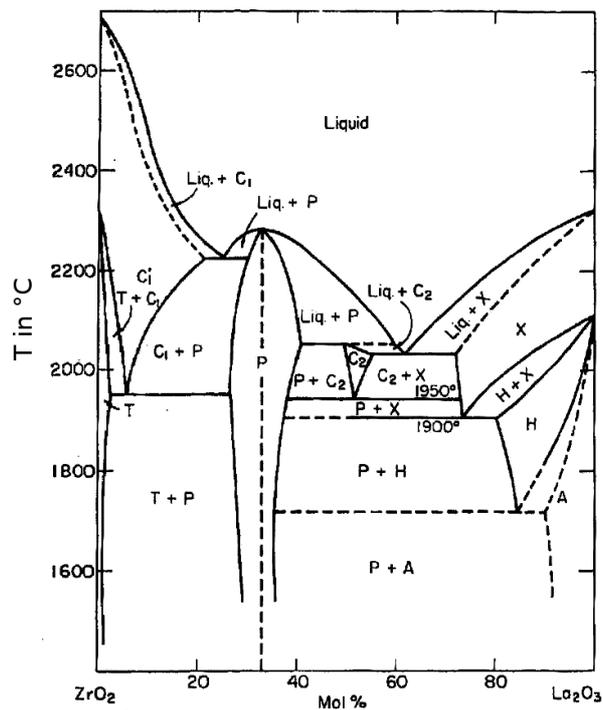


Abbildung 2.7: Phasendiagramm La_2O_3 - ZrO_2 .⁸⁰ Bei einem La_2O_3 -Anteil von 33 mol % ist die Pyrochlorstruktur (P) stabil. Bezeichnung weiterer Phasen: C_1 kubische Fluoritstruktur; C_2 kubische Tl_2O_3 -Struktur; T tetragonal; X kubisch; A , H hexagonal.

Pyrochlorstruktur nur bis etwa 1550°C stabil ist.⁸²

Bei dem Materialsystem $\text{GdO}_{1,5}$ - ZrO_2 wurde bei einer Temperatur von 1400°C die Bildung einer Festkörperlösung mit Fluoritstruktur bei einem $\text{GdO}_{1,5}$ -Anteil von 25-62 mol % gefunden; die tatsächliche Anordnung der Atome als Pyrochlorstruktur mit scharfen Überstrukturreflexen existiert nur bei einem $\text{GdO}_{1,5}$ -Anteil von 44-54 mol %.^{83,84} Der große Löslichkeitsbereich von $\text{GdO}_{1,5}$ in ZrO_2 könnte dazu führen, dass zwischen diesen Ausgangsprodukten keine Reaktion stattfindet, sondern eine Diffusion von $\text{GdO}_{1,5}$ in das ZrO_2 .

Bei Untersuchungen von Reaktionen zwischen GdMnO_3 und YSZ-Pulver wurden nach dem Sintern bei Temperaturen von 1200°C oder höher keine Bildungen von Phasen des Typs $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ beobachtet,^{9,85,86} obwohl diese Phase nach dem Sintern bei 1100°C vorhanden war.^{9,85}

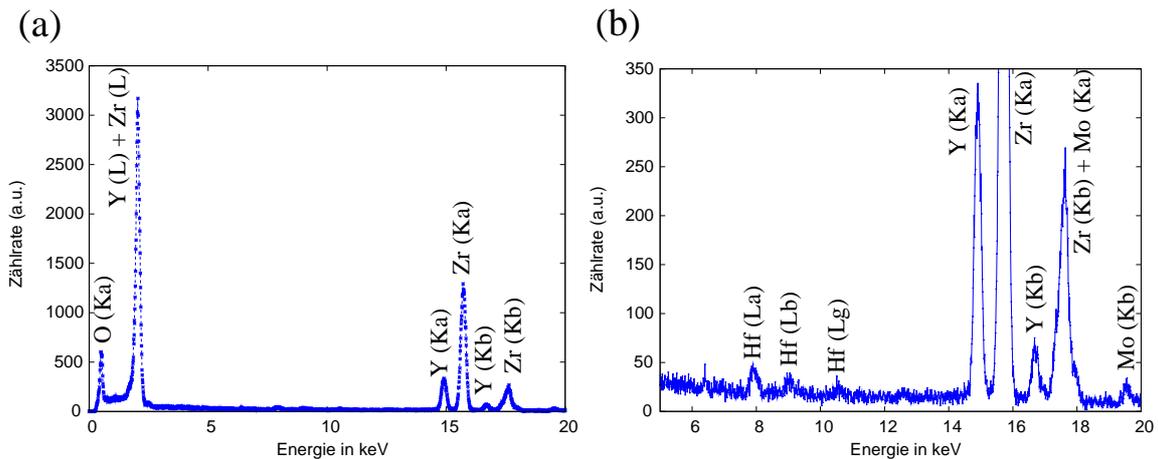


Abbildung 3.1: EDX-Spektrum aufgenommen vom Substratmaterial einer TEM-Querschnittsprobe. (a) Übersicht; (b) Ausschnitt des Spektrums, der auch schwächere Peaks zeigt. Die Peaks, die zu Mo zugeordnet werden können, stammen von Verunreinigungen der Probe während der TEM-Probenpräparation, da die Probe auf einen Mo-Ring geklebt war.

3 Experimentelles

3.1 Herstellung der Proben

3.1.1 Substratmaterial

Spezifikation

Es wurde für alle Versuche Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid in Form von Einkristallen (Crystec, Berlin) als Substratmaterial verwendet. Diese Substrate waren einseitig poliert, hatten eine laterale Abmessung von 10 mm x 10 mm und waren 1 mm dick. Es wurden je nach Versuch Substrate mit (001)-, (110)- und (111)-Orientierung benutzt. Bei den Standardsubstraten kann die tatsächliche Oberfläche um bis zu $0,5^\circ$ von den niedrig indizierten Ebenen abweichen. Typischerweise beträgt dieser Schnittfehler $0,3^\circ$. Die Verkippungsachse hat dabei eine zufällige Lage. Für einige Versuche wurden auch Substrate verwendet, deren Verkippungsachse und Verkippungswinkel einen bestimmten Wert hatten; die Toleranz des Verkippungswinkels betrug in diesem Fall entweder $0,1^\circ$ oder $0,5^\circ$.

Chemische Zusammensetzung

Über den genauen Yttrium-Gehalt der Substrate war nichts bekannt, außer dass es sich um kubisch stabilisiertes ZrO_2 handelt. Bei der Untersuchung der Proben im TEM wurden auch einige EDX-Spektren vom Substrat aufgenommen. Diese standardfreien EDX-Untersuchungen an TEM-Querschnittsproben deuten darauf hin, dass der Yttrium-Anteil 18 mol % beträgt und es sich somit um $Y_{0,18}Zr_{0,82}O_{1,91}$ handeln sollte. Abb. 3.1 zeigt ein solches EDX-Spektrum des Substratmaterials. Der Ausschnitt dieses Spektrums

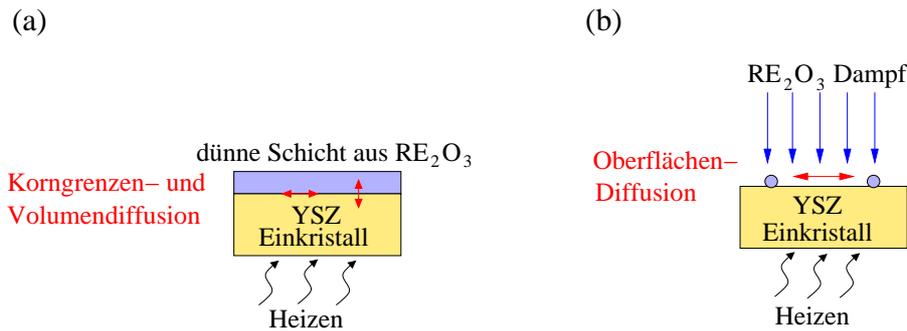


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der benutzten Festkörperreaktionen zwischen dem Seltenerdoxid (RE_2O_3) und dem YSZ-Einkristall. (a) Reaktion an einer Fest-Fest-Grenzfläche (Fest-Fest-Reaktion); (b) Reaktion zwischen der Gasphase und einem Festkörper (Gas-Fest-Reaktion).

in Abb. 3.1 (b) zeigt auch einige sehr schwache Peaks. Ein Peak lässt sich Mo zuordnen; dieser stammt jedoch nicht direkt vom YSZ, sondern von Verunreinigungen der Probe durch die TEM-Probenpräparation. Die Probe war auf einen Mo-Ring geklebt. Bei dem Ionendünnen wird auch von diesem Mo-Ring Material abgetragen und lagert sich dann teilweise auf der Probe ab. Weiterhin sind im EDX-Spektrum schwache Peaks vorhanden, die durch Hf verursacht werden. Hf kommt in Verbindung mit Zr häufig vor, da diese beiden Elemente schwer zu trennen sind. Bei der Anwendung von Ionenstrahlanalysemethoden auf unsere Substrate war ein Hf/Zr-Verhältnis von 0,012 ermittelt worden.

Bei XRD-Untersuchungen lag der YSZ(006)-Peak der Cu $K\alpha_1$ -Strahlung bei $2\theta = 127,9^\circ$. Unter der Annahme eines Fehlers bei der Peakbestimmung von $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$ ergibt sich bei diesem 2θ -Wert ein relativer Fehler $\Delta a/a \approx 0,0005$. Die gemessene Gitterkonstante des Substrates beträgt dann $a_{YSZ} = (0,5144 \pm 0,0003)$ nm. Dieser Wert der Gitterkonstanten wird auch durch Literaturwerte im Diagramm Abb. 2.5 bestätigt. In diesem Diagramm ist eine errechnete Ausgleichsgerade durch die Messwerte der Gitterkonstanten eingezeichnet. Bei einem Yttrium-Anteil von $x = 0,18$ sollte der Gitterparameter demnach in der Tat etwa 0,5144 nm betragen.

3.1.2 Pyrochlorbildungsreaktionen

Für die Herstellung der Seltenerd-zirkonate mit Pyrochlorstruktur wurden zwei unterschiedliche Reaktionsvarianten benutzt. Es wurden sogenannte Fest-Fest-Reaktionen und Gas-Fest-Reaktionen durchgeführt. In beiden Fällen erfolgte die Herstellung der Proben in einer Vakuumkammer, die mit einem Elektronenstrahlverdampfer ausgerüstet war (Abschnitt 3.1.3). In Abb. 3.2 sind diese beiden Reaktionsarten schematisch dargestellt.

Bei den Fest-Fest-Reaktionen wurde zunächst eine dünne Schicht des Seltenerdoxides bei niedriger Substrattemperatur ($\approx 100^\circ\text{C}$) aufgedampft. Anschließend wurde das Substrat auf über 1200°C geheizt und diese Temperatur für 90 min gehalten. Dabei kommt es zur Reaktion zwischen dem YSZ und dem Seltenerdoxid. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Volumen- und Korngrenzendiffusion bestimmt.

Im Fall einer Gas-Fest-Reaktion reagiert der geheizte YSZ-Einkristall direkt mit den

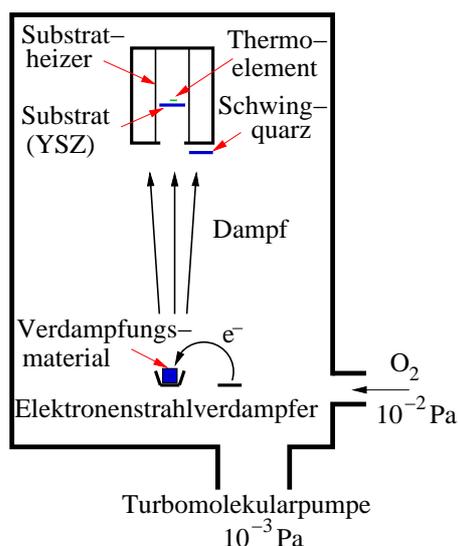


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Hochvakuumanlage mit eingebautem Elektronenstrahlverdampfer.

aus der Gasphase auftreffenden Selteneroxidteilchen. Es wurden Substrattemperaturen im Bereich von 1100...1300 °C verwendet. Das Anfangsstadium der Reaktion wird in diesem Fall vor allem durch die Oberflächendiffusion bestimmt.

3.1.3 Elektronenstrahlverdampfen

Der Hauptteil der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde in einer Hochvakuumanlage mit eingebautem Elektronenstrahlverdampfer hergestellt (Abb. 3.3). Die Probe konnte während der Verdampfung auf eine Temperatur von etwa 1300 °C geheizt werden. Als Heizer wurde eine Widerstandsheizung benutzt, die aus einem 1 mm starken Pt-Draht bestand, der auf ein Al₂O₃-Keramicrohr gewickelt war. Dieser Heizer war durch ein weiteres Keramicrohr, sowie durch Keramikvlies isoliert. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Pt-Pt/Rh-Thermoelementes, das sich in der Nähe der Probenrückseite befand. Um während der Verdampfung oxidischer Materialien die Sauerstoffverluste möglichst gering zu halten, wurde ein Sauerstoffhintergrunddruck von 1,3·10⁻² Pa eingestellt. Ein höherer Sauerstoffhintergrunddruck als etwa 2·10⁻² Pa war wegen der sauerstoffempfindlichen Kathode des Elektronenstrahlverdampfers nicht sinnvoll. Die Schichtdicke wurde während der Bedampfung mittels eines Schwinquarzes gemessen. Direkt unterhalb des Substratheizers befand sich noch ein Abschirmblech, mit dem gesteuert werden konnte, ob Material vom Elektronenstrahlverdampfer zur Probe gelangen kann. Vor der eigentlichen Verdampfung auf das Substratmaterial wurden die Oxide zunächst mindestens 10 min bei geschlossenem Abschirmblech vorverdampft. Direkt nach dem Bedampfungsvorgang wurden der Heizer und der Elektronenstrahlverdampfer abgeschaltet. In der ersten Minute nach dem Abstellen des Heizers beträgt die Abkühlrate etwa 50 K/min (Ausgangspunkt 1200 °C). Allerdings sinkt diese Rate bei niedrigeren Temperaturen sehr deutlich; es dauert etwa 2 Stunden bis die Temperatur auf etwa 300 °C sinkt. Während dieser Abkühlphase blieb der Sauerstoffhintergrunddruck

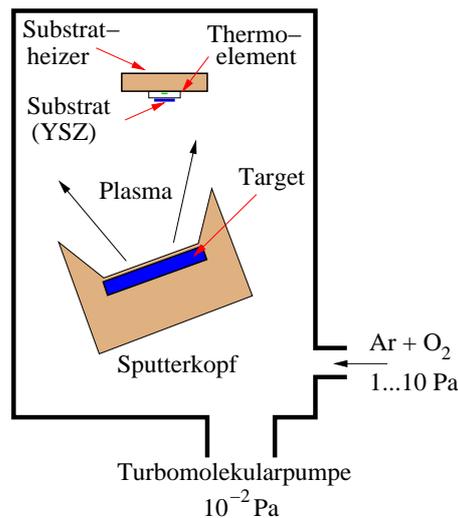


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Hochvakuumanlage mit eingebautem Sputterkopf.

von $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa eingestellt.

3.1.4 Sputtern

Für die Herstellung der Mn-stabilisierten ZrO_2 -Schichten auf YSZ wurde eine weitere Hochvakuumanlage mit einer Hochfrequenz-Sputteranlage verwendet (Frequenz 13,56 MHz, Leistung 100...140 W). Das Substrat wurde während des Sputtervorganges auf bis zu 600 °C geheizt. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes Typ K gemessen. Das Sputtertarget wurde selbst hergestellt, indem MnO_2 - und ZrO_2 -Pulver (Alfa Aesar, Reinheit 99,9 % bzw. 99,7 %) gemischt und gepresst wurden. Die Zusammensetzung des Sputtertargets betrug $\text{Mn}_{0,32}\text{Zr}_{0,68}\text{O}_2$. Als Sputtergas wurden Ar und O_2 im Verhältnis 6:1 benutzt. Der Partialdruck dieser Gase lag etwa im Bereich von 1 Pa bis 10 Pa. Der Abstand zwischen dem Substrat und dem Sputtertarget betrug etwa 30 mm. Das Sputtertarget hatte einen Durchmesser von 50 mm und war etwa um 30° gegenüber dem Substratmaterial gekippt. Eine schematische Darstellung dieser Sputteranlage ist in Abb. 3.4 dargestellt. Da die Sputterrate recht gering war, wurden Sputterzeiten von bis zu 24 Stunden benutzt, um eine Schichtdicke von über 200 nm zu erreichen.

3.1.5 Heizen der gesputterten MnZO-Proben

Die gesputterten MnZO-Proben wurden nach der Herstellung teilweise bei höherem Sauerstoffdruck geheizt. Dazu wurde ein Druckbehälter entworfen, der an einer Gasflasche befüllt und anschließend in einem Rohrfen geheizt werden konnte. Aufgebaut wurde dieser Druckbehälter hauptsächlich aus handelsüblichen VCR-Komponenten von Swagelok.⁸⁷ Eine schematische Darstellung dieses Druckbehälters befindet sich in Abb. 3.5. Der Probenbehälter ließ sich durch eine Schraubverbindung öffnen. Der Behälter war so konstruiert worden, dass der Probenbehälter mit einem Rohr verbunden war, dass aus dem heißen Teil des Rohrfens heraus führte. Am kalten Ende war ein Manometer angebracht;

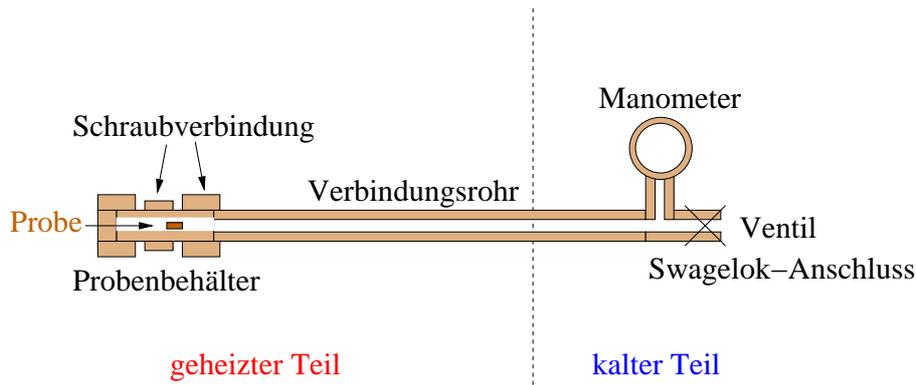


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Druckbehälters zum Heizen der MnZO-Proben.

dies gestattete die Kontrolle des Drucks während des Heizvorganges. Befüllt wurde der Druckbehälter an einer Sauerstoffflasche, deren Maximaldruck 200 bar ($2 \cdot 10^7$ Pa) betrug. Ein höherer Druck war auch wegen des benutzten Ventils am Druckbehälter nicht möglich. Für die durchgeführten Heizversuche wurde in der Regel ein Druck von etwa 130 bar ($1,3 \cdot 10^7$ Pa) benutzt. Die Proben wurden in einem Rohrofen auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt; diese Temperatur wurde für 15 Stunden gehalten. Während des Heizens erhöhte sich der Druck um $10 \dots 20$ bar auf $140 \dots 150$ bar.

Zum Vergleich wurde auch eine Probe in der Vakuumkammer bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa geheizt. Dafür wurde die Probe innerhalb einer Stunde auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und diese Temperatur dann für 6 Stunden gehalten.

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Allgemeines

Die Röntgendiffraktometrie gehört zu den Standardmethoden der Untersuchung von kristallinen Festkörpern. Mit dieser Methode können zerstörungsfrei und ohne aufwendige Probenpräparation Informationen über die Orientierung und Kristallstruktur der untersuchten Probe gewonnen werden. Allerdings ist der Nachweis von geringen Mengen einer bestimmten Phase nicht immer möglich, da diese Methode über einen größeren Probenbereich (Größenordnung Millimeter) mittelt. Eine Einführung in die Röntgenbeugung gibt es in der Literatur.⁸⁸

Grundlagen

Die Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge, die in der gleichen Größenordnung liegt wie die Abstände der Atome in einem Kristall. Dadurch kann es nach der Reflexion an unterschiedlichen Netzebenen eines Kristalls zur konstruktiven Interferenz von Röntgenstrahlung kommen. Dieser Sachverhalt wird durch die Braggsche Gleichung beschrieben:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

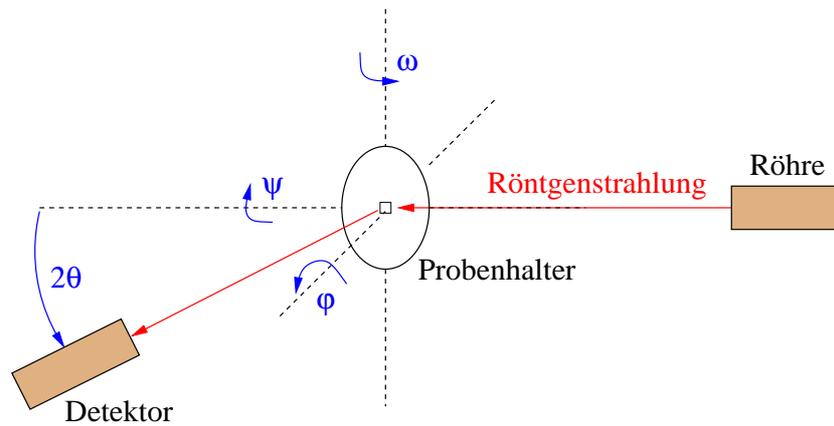


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Messanordnung in einer XRD-Anlage mit Vierkreisgoniometer.

mit dem Netzebenenabstand d , dem Beugungswinkel θ , der Wellenlänge λ und der Beugungsordnung n . Der Gitterparameter a ist mit dem Netzebenenabstand d verknüpft, im Falle eines kubischen Kristallsystems gilt:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3.2)$$

wobei h , k , l die Millerschen Indizes sind. Die Beugungsordnung n wird üblicherweise durch n -fache Millersche Indizes berücksichtigt, so dass in Gleichung 3.2 formal $n = 1$ resultiert. Für weitere Kristallsysteme können die Zusammenhänge zwischen den Gitterparametern und den Netzebenenabständen der Literatur entnommen werden.⁸⁹

Röntgendiffraktometer

Die hergestellten Proben wurden in einem Röntgendiffraktometer X'Pert MRD der Firma Philips untersucht. Dieses Diffraktometer ist mit einem Vierkreisgoniometer ausgestattet. Eine schematische Darstellung der Messanordnung in einer solchen XRD-Anlage ist in Abb. 3.6 dargestellt. Der Probenhalter lässt sich um die drei Achsen ϕ , ψ und ω bewegen. Der Detektor kann nahezu unabhängig vom Probenhalter mit dem Winkel 2θ um die ω -Achse bewegt werden (solange gilt: $2\theta \geq \omega$).

Für die Röntgenmessungen wurde eine Parallelstrahlgeometrie mit einem Graphit-monochromator im Sekundärstrahlengang benutzt. Eine schematische Darstellung dieses Strahlenganges befindet sich in Abb. 3.7. Die 2θ -Auflösung beträgt für diese Konfiguration $\Delta 2\theta \approx 0,1^\circ$. Weiterführende Informationen zu den möglichen Strahlanordnungen befinden sich in den entsprechenden Bedienungsanleitungen.^{90,91}

Experimentell benutzte Methoden

Je nach Fragestellung sind unterschiedliche Messungen notwendig. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die benutzten Messmethoden gegeben.

2θ -Scan, um polykristalline Anteile in der Schicht zu messen. Bei diesem Scan wird nur der Detektor um den Winkel 2θ bewegt. Der Röntgenstrahl trifft unter einem flachen

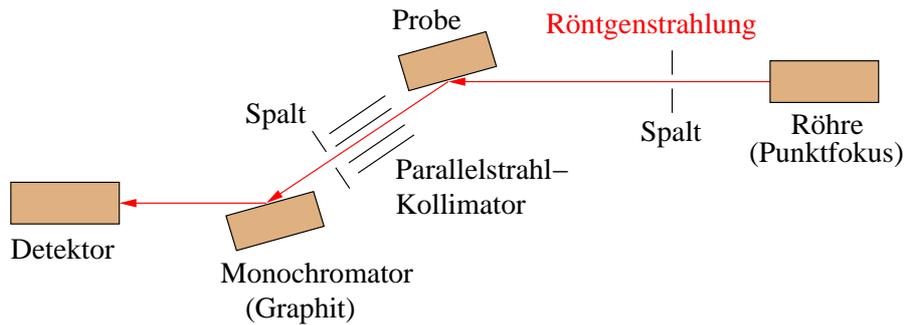


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Parallelstrahlgeometrie.

Winkel von wenigen Grad auf die Probe, dadurch wird verstärkt das Signal von der Oberfläche der Probe gemessen. Es werden Kristallite mit verschiedenen Orientierungen detektiert, da der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung immer gleich bleibt, aber der Detektor um den Winkel 2θ bewegt wird. Die Braggsche Gleichung wird nur für eine Orientierung erfüllt, die aber mit dem Detektionswinkel kontinuierlich verändert wird.

2θ - ω -Scan, um hauptsächlich epitaktische Schichtanteile zu detektieren. In diesem Fall wird zunächst für einen Substratreflex die Intensität optimiert. Es wird dann der Detektor um den Winkel 2θ und die Probe um den Winkel ω bewegt. Die gemessenen Netzebenen haben alle die gleiche Orientierung.

ω -Scan, um die Verkipfung um die ω -Achse zu analysieren.

ψ -Scan um die Verkipfung um die ψ -Achse zu analysieren.

ϕ -Scan, um die Verdrehung der Schicht relativ zum Substrat zu bestimmen. Bei einem bestimmten Wert für ψ und 2θ wird die Probe um den Winkel ϕ rotiert.

Polfigurmessung zur Texturbestimmung einer Probe. In diesem Fall werden ϕ -Scans bei unterschiedlichen Werten für ψ aufgenommen. In dieser Arbeit wurden häufig nur Ausschnitte von Polfiguren bestimmt, die die Struktur des Pyrochlorpeaks parallel zur Oberfläche zeigen. Um die Auflösung in ψ -Richtung zu verbessern, wurde für diese Messungen eine zusätzliche Blende vor den Detektor eingebaut. Diese führt jedoch auch zu einem Intensitätsverlust um den Faktor 4. Die grafische Darstellung der Polfiguren erfolgte mit dem Program PAW, das Bestandteil der CERN Program Library (CERNLIB) ist.⁹²

Reciprocal Space Mapping (RSM), um den in-plane-Gitterparameter zu bestimmen. Einen Überblick über diese Methode gibt es in der Literatur.⁹³ Wird ein asymmetrischer Reflex vermessen, dann kann RSM Informationen über den Verspannungszustand in der Probe liefern. Des weiteren gestattet diese Methode die relative Bestimmung der Gitterparameter sowohl senkrecht (out-of-plane) als auch parallel (in-plane) zur Grenzfläche. Die reziproken Koordinaten lassen sich aus den Messwerten für

ω und 2θ folgendermaßen ausrechnen:^{94–96}

$$Q_x = \frac{\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)}{2} \quad (3.3)$$

$$Q_y = \frac{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)}{2}, \quad (3.4)$$

wobei Q_x die reziproke Koordinate parallel zur Grenzfläche (in-plane) und Q_y die reziproke Koordinate senkrecht zur Grenzfläche (out-of-plane) in den Einheiten $\lambda/2d$ ist. In der Literatur werden teilweise etwas unterschiedliche reziproke Koordinaten benutzt. Manchmal werden die reziproken Koordinaten noch mit dem Radius der Ewaldkugel multipliziert,^{94, 95, 97} in diesem Fall sind die Koordinaten nicht mehr dimensionslos. Die in dieser Arbeit benutzten Gl. 3.3 und 3.4 sind äquivalent zu denjenigen, die von Riesz⁹⁶ verwendet wurden. Wird im tetragonal verzerrten kubischen System ein h0l Reflex gemessen, dann gilt:

$$h = \frac{2 \cdot a \cdot Q_x}{\lambda} \quad (3.5)$$

$$l = \frac{2 \cdot c \cdot Q_y}{\lambda}, \quad (3.6)$$

wobei a die Gitterkonstante innerhalb der Grenzfläche (in-plane) und c die Gitterkonstante senkrecht zur Grenzfläche (out-of-plane) ist. Die Genauigkeit einer absoluten Bestimmung der Gitterkonstante allein aus einem RSM ist nicht sehr hoch. Dieses Problem kann umgangen werden, indem direkt die Fehlpassung zum Substratmaterial ermittelt wird. Bei kleinen Fehlpassungen kann Gl. 2.13 benutzt werden. Nach dem Einsetzen der reziproken Koordinaten ergibt sich:

$$f = \frac{Q_{Substrat} - Q_{Schicht}}{Q_{Schicht}}. \quad (3.7)$$

$2\theta - \omega$ -Abbildung, um bei den $2\theta - \omega$ -Messungen auch verkippte Schichtanteile zu erfassen. Wenn das Schichtmaterial gegenüber dem Substratmaterial leicht verkippt ist, kann es mit einem einfachen $2\theta - \omega$ -Scan, der für das Substrat optimiert wurde, nicht direkt detektiert werden. In diesen Fällen hat es sich als günstig erwiesen eine ähnliche Messung wie bei der Aufnahme eines RSM durchzuführen, jedoch eine andere Darstellung der Messwerte zu verwenden, und zwar so, dass die Messwerte entlang der x-Achse einem gewöhnlichen $2\theta - \omega$ -Scan entsprechen und die Messwerte entlang der y-Achse einem ω -Scan, der die Verkipfung um eine bestimmte Achse zeigt. Diese Messungen werden in der weiteren Arbeit als $2\theta - \omega$ -Abbildungen bezeichnet. Eine Beispielmessung an einer Probe mit verkippten LZO-Inseln auf YSZ(001) ist in Abb. 3.8 (a) dargestellt. Die Schnittdarstellungen entlang der x-Achse ($2\theta - \omega$ -Scan) durch den Substratpeak und die verkippten Schichtanteile sind in Abb. 3.8 (b) dargestellt. Die Schnittdarstellung 1 entspricht einem üblichen $2\theta - \omega$ -Scan, bei dem die Netzebenen parallel zur Normalenrichtung der Oberfläche gemessen werden (out-of-plane). In einem solchen Scan ist der Schichtreflex nicht sichtbar, da einerseits der Hauptteil der Schicht verkippt ist und andererseits bei $2\theta = 33,4^\circ$ der YSZ(002)-Peak liegt, der durch die Wolfram-L α -Strahlung verursacht wird.

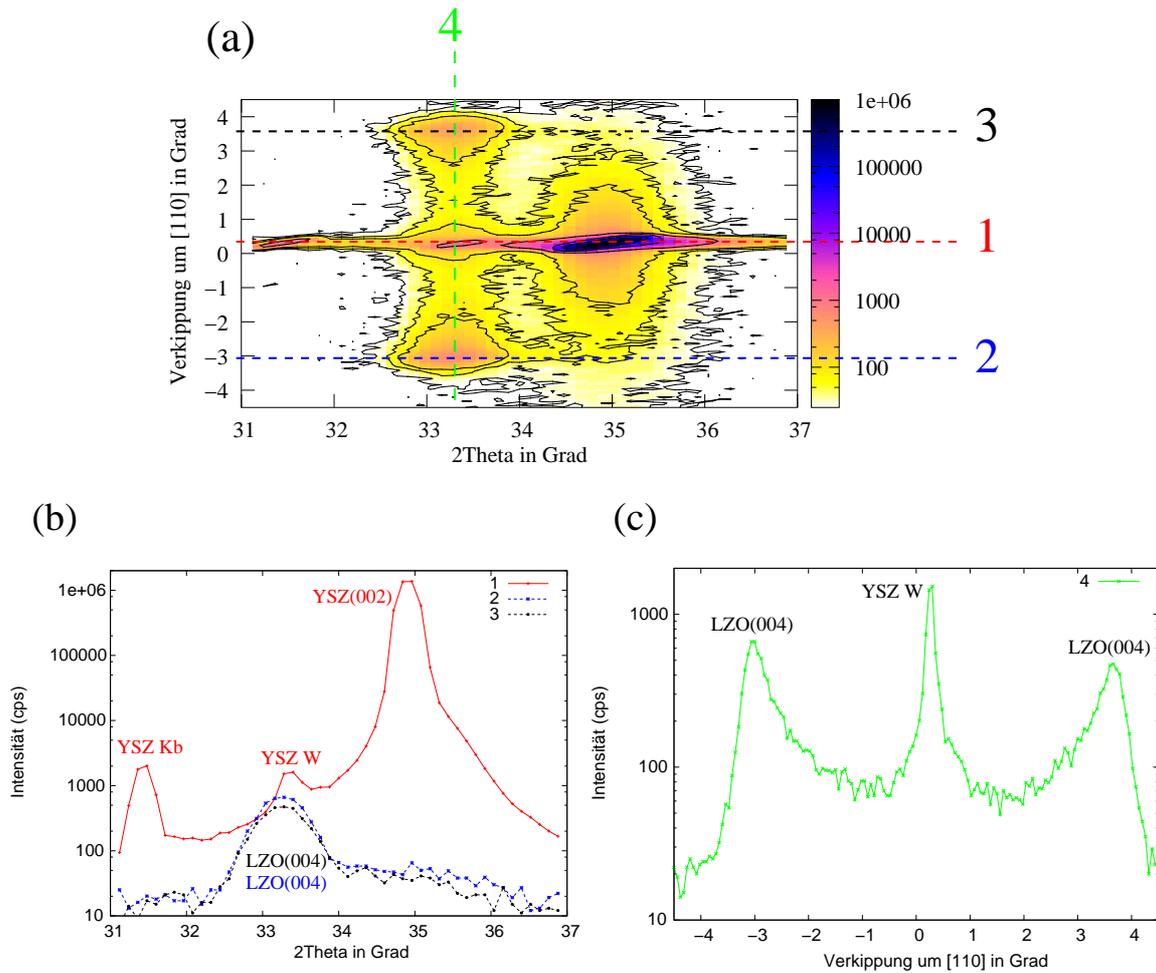


Abbildung 3.8: Beispiel einer $2\theta - \omega$ -Abbildung an einer Probe mit verkippten Anteilen der Schicht bezogen auf das Substratmaterial. (a) $2\theta - \omega$ -Abbildung; (b) Schnitte durch die $2\theta - \omega$ -Abbildung entlang der x-Achse (entspricht $2\theta - \omega$ -Scans); der Reflex der Schicht ist auf dem Schnitt 1 nicht zu sehen; der Peak bei $2\theta = 33,4^\circ$ gehört zum YSZ und wird durch die Wolfram- $L\alpha$ -Strahlung verursacht; (c) Schnitt durch die $2\theta - \omega$ -Abbildung entlang der y-Achse (entspricht einem ω -Scan). Die verkippten Schichtbereiche werden mit erfasst.

Der Grund für diese Wolfram-Strahlung hängt mit der Erzeugung der Röntgenstrahlung zusammen. Von der W-Kathode gelangen nicht nur Elektronen sondern auch Wolfram-Atome zur Cu-Anode und lagern sich dort an. Dadurch entsteht in einer gealterten Röntgenröhre sowohl charakteristische Röntgenstrahlung von Cu als auch von W. Die Wellenlänge der Cu $K\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) unterscheidet sich nur wenig von derjenigen der W $L\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,1476 \text{ nm}$).

Abb. 3.8 (c) zeigt eine Schnittdarstellung entlang der y-Achse durch die $2\theta - \omega$ -Abbildung aus Abb. 3.8 (a), dies entspricht einem herkömmlichen ω -Scan. In diesem Fall können die verkippten Schichtbereiche analysiert werden.

$(\sin \psi)^2$ -Methode, um den Gitterparameter parallel zur Grenzfläche (in-plane) zu bestimmen. Diese Methode wird häufig für die Bestimmung von Verspannungen in po-

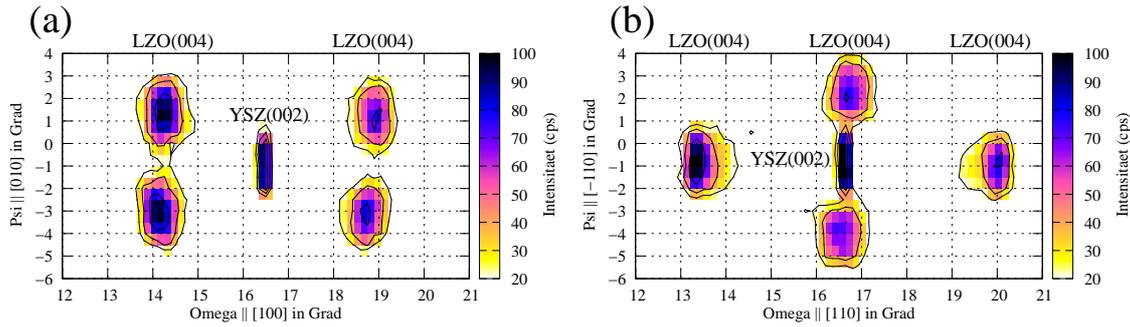


Abbildung 3.9: Verkipfungsmessung der LZO(004)-Ebene ($2\theta = 33,3^\circ$) durch ω -Scans bei unterschiedlichen ψ -Werten. Die Messungen wurden mit Blende durchgeführt, um die Auflösung in Richtung ψ zu verbessern. (a) Achsen liegen parallel zu den $\langle 100 \rangle$ Richtungen des Substrates. (b) ϕ Rotation der Probe um 45° gegenüber der Abb. 3.9 (a). Achsen liegen parallel zu den $\langle 110 \rangle$ Richtungen des Substrates. Der Verkipfungswinkel in ω -Richtung vergrößert sich gegenüber der vorherigen Messung um $\sqrt{2}$.

lykristallinen Materialien benutzt.⁹⁸ In diesem Fall wird der Netzebenenabstand d einer Ebene bei unterschiedlichen Kippwinkeln ψ gemessen. Werden die Messwerte über $(\sin \psi)^2$ dargestellt, dann ergibt sich der Verspannungszustand der Schicht aus dem Anstieg der Geraden durch diese Messwerte.

An einer einkristallinen Probe ist die Messung etwas komplizierter, da eine Optimierung von ϕ und ψ für die erlaubten Reflexe erforderlich ist. Die Reflexpositionen von Schicht und Substrat können unterschiedlich sein. Bei einem kubischen Substrat und einer näherungsweise kubischen Schicht ist es möglich, die Fehlpassung für mehrere Reflexe bei unterschiedlichen ψ -Werten durch $2\theta - \omega$ -Messungen zu bestimmen und über $(\sin \psi)^2$ darzustellen. Durch Extrapolieren der Messwerte lässt sich so der Gitterparameter parallel zur Grenzfläche (in-plane) bestimmen.

Bestimmung der Verkipfung

Bei den Schichten aus Seltenerdzirkonaten traten Verkipfungen gegenüber dem Substrat auf. Die Bestimmung der Verkipfung kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Eine Möglichkeit wäre ein ψ -Scan oder ein ω -Scan. Solch eine eindimensionale Messung benötigt relativ wenig Zeit. Allerdings muss die Kipprichtung bekannt sein. Ein ψ -Scan hat dabei den Nachteil einer deutlich schlechteren Auflösung als ein ω -Scan.

Zur Bestimmung des Verkipfungswinkels bei unbekannter Kipprichtung ist eine mehrdimensionale Messung besser geeignet. Durch die Aufnahme einer Polfigur ließe sich prinzipiell der Verkipfungswinkel und die Verkipfungsrichtung bestimmen. Während der Arbeit stellte sich aber heraus, dass die Verkipfungswinkel bei den Polfiguren generell kleiner waren, als bei den ω -Scans.

Nach systematischer Überprüfung durch weitere Messungen wurde der Grund gefunden: Der angezeigte Absolutwert von ψ ist wegen eines falschen Nullpunktes mit einem systematischem Fehler behaftet. Der Einsatz der Blende um das Auflösungsvermögen in ψ -Richtung zu verbessern verstärkt diesen Effekt noch deutlich.

Die gemessenen Kipprichtungen der Polfiguren sind jedoch korrekt. Da dies erst gegen

Ende der Arbeit auffiel, wurden die Polfigurmessungen nicht durch Alternativmessungen ersetzt.

Alternativen: Prinzipiell kann diese Fehlerquelle des falschen ψ -Nullpunktes durch andere Messmethoden umgangen werden, bei denen es nur auf den Relativwert ankommt und nicht auf den Absolutwert.

Eine Möglichkeit ist die Aufnahme von vielen ω -Scans bei unterschiedlichen ψ -Werten und die zweidimensionale Darstellung dieser Ergebnisse. Prinzipiell ist das Ergebnis ähnlich wie bei der Messung eines Ausschnittes der Polfigur. Allerdings unterscheidet sich das Koordinatensystem voneinander. Ein Beispiel ist in Abb. 3.9 dargestellt. Bei der Abb. 3.9 (a) muss zur Bestimmung des gesamten Verkippungswinkels sowohl die Verkippung in ψ - als auch in ω -Richtung berücksichtigt werden. Wegen der ungünstigen Auflösung in ψ -Richtung ist es besser die Probe so zu drehen, dass ein Schichtreflex keine Verkippung in ψ -Richtung hat, wie dies in Abb. 3.9 (b) der Fall ist.

3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Allgemeines

Die Transmissionselektronenmikroskopie gestattet die Untersuchung von sehr kleinen Probenbereichen; je nach Mikroskoptyp lassen sich Untersuchungen im Nanometerbereich gezielt durchführen. Über die Transmissionselektronenmikroskopie gibt es einige umfangreiche Bücher, in denen Einzelheiten dieser Methode nachgelesen werden können. Besonders erwähnenswert ist das Buch von Williams und Carter.⁹⁹

Probenpräparation

Für die Untersuchung im TEM wurden die Proben mit Standardpräparationsmethoden präpariert. Für die Querschnittsproben wurden zwei Probenstücke mit den Schichtseiten aufeinander zusammengeklebt. Diese wurden dann zersägt und mechanisch gedünnt und im Anschluß daran ionengedünnt.

Als eine Schwierigkeit stellte sich die elektrische Aufladung der YSZ-Proben im TEM heraus. Um dieses Problem zu umgehen war es erforderlich, diese Proben mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff zu bedampfen.

Arbeitsmittel für Aufnahme und Auswertung

Für die Untersuchungen wurde hauptsächlich das TEM CM20T von Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Dieses Mikroskop war mit einem EDX-Detektor (IDFix-System, SAMx, Germany) ausgerüstet. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe der IDFix-Software. Zur Überprüfung, welche Elemente überhaupt vorhanden sind, wurde eine Tabelle der Linienenergien verschiedener Elemente benutzt.¹⁰⁰

Bei einigen Hochauflösungsaufnahmen wurde das Jeol 4010 mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV benutzt. Für die Bearbeitung von HRTEM-Aufnahmen durch Fourierfilterung und die Bearbeitung von Beugungsbildern im 16 bit-Modus wurde das Programm ImageJ benutzt.¹⁰¹

Art des Versetzungssystems	Literatur	Zusammenhang $D \longleftrightarrow d_M$
$\vec{b} = a/2[110]; \vec{u} = [\bar{1}10]$	52	$D \approx 2d_M$
$\vec{b} = a/2[101]; \vec{u} = [110]$	36–41	$D \approx \sqrt{2}d_M$
$\vec{b} = a/2[101]; \vec{u} = [010]$	11, 12, 42–44, 52	$D \approx d_M$

Tabelle 3.1: Zusammenhang zwischen den Versetzungsabständen D und dem Abstand der Moirékontraste d_M , die entlang der Linienrichtung \vec{u} der Versetzungen liegen, bei heteroepitaktischem Wachstum auf einem kubischen Substrat mit (001)-Orientierung. Der ermittelte Zusammenhang gilt, wenn keine Verdrehung zwischen den Kristallgittern vorliegt und die Fehlpassung klein ist.

Für die Simulation von Beugungsbildern wurden die Programme CaRIne¹⁰² und JEMS¹⁰³ verwendet. Zur Simulation von stereographischen Projektionen wurden die Programme CaRIne,¹⁰² JEMS¹⁰³ und JSV⁷⁷ eingesetzt.

Moiré-Kontrast

In TEM plan-view-Aufnahmen sind oft Moiré-Kontraste sichtbar. Diese entstehen durch Interferenzerscheinungen, wenn der Elektronenstrahl zwei Materialien mit einem leicht unterschiedlichen Gitterparameter (Parallel-Moiré) oder zwei leicht gegeneinander azimutal verdrehte Materialstücken (Verdrehungs-Moiré) durchdringt. Der Abstand d_M dieser Kontrasterscheinung ist abhängig von den Netzebenenabständen d_1 , d_2 und dem Verdrehungswinkel α zwischen den beiden Kristallgittern und kann bei kleinen Verdrehungswinkeln mit folgender Gleichung ermittelt werden:¹⁰⁴

$$d_M = \frac{d_1 \cdot d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1d_2 \cos \alpha}} \quad (3.8)$$

Falls keine Verdrehung zwischen den beiden Kristallgittern vorliegt (Parallel-Moiré) vereinfacht sich die Gleichung folgendermaßen:

$$d_M = \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 - d_2}. \quad (3.9)$$

In diesem zweiten Fall gibt es meist einen festen Zusammenhang zwischen den Versetzungsabständen D und dem Moirékontrast, der abhängig von der Art der Versetzungen ist. In Tab. 3.1 sind die Zusammenhänge für drei verschiedene experimentell beobachtete Versetzungssysteme bei der Heteroepitaxie eines kubischen Materials auf einem kubischen (001) orientierten Substrat dargestellt.

Beide Kontrastarten haben jedoch eine unterschiedliche Ursache, auch wenn die Abstände in einem bestimmten Zusammenhang stehen. Bei dem Moirékontrast handelt es sich um einen Phasenkontrast, während der Versetzungskontrast ein Beugungskontrast ist.

Versetzungsanalyse

Die Analyse von Versetzungen kann durch folgendes Auslöschungskriterium erfolgen:¹⁰⁵

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0, \quad (3.10)$$

wobei \vec{g} der Anregungsvektor des Elektronenstrahls und \vec{b} der Burgersvektor der Versetzung ist. Für eine vollständige Unsichtbarkeit ist die Erfüllung von Gl. 3.10 nicht immer ausreichend, diese tritt aber ein, wenn auch die folgende Gl. 3.11 erfüllt wird:¹⁰⁵

$$\vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{u}) = 0 \quad (3.11)$$

und zusätzlich noch $\vec{g} \cdot \vec{b}_e = 0$ ist, wobei \vec{b}_e die Stufenkomponente des Burgersvektors ist. Bei reinen Stufenversetzungen gilt: $\vec{b} = \vec{b}_e$. Gl. 3.11 bedeutet: $\vec{g} \cdot \vec{n} = 0$, wobei \vec{n} der Normalenvektor der Gleitebene ist (Abschnitt 2.2.3).

Nachweis der Pyrochlorstruktur

Nach der Reaktion eines Seltenerdoxid mit YSZ sollte sich eine Pyrochlorphase bilden. Ein Nachweis dieser Phase ist nötig, um auszuschließen, dass sich nur eine Festkörperlösung gebildet hat, die ebenfalls wie YSZ eine Fluoritstruktur aufweist.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Röntgenbeugungsmessungen sind für diesen Nachweis ungeeignet, da die Überstruktureflecke von einer geringen Menge an Material nicht sichtbar sind.

Möglich ist der Nachweis jedoch durch die Überstruktureflecke in Elektronenbeugungsbildern oder durch Hochauflösungsaufnahmen, wenn dort die Schicht eine Überstruktur gegenüber dem YSZ aufweist. Das mit einer Fouriertransformation berechnete Bild einer solchen Hochauflösungsaufnahme hat dann ebenfalls Überstruktureflecke. Dabei ist anzumerken, dass nicht für jeden Reflex der Fluoritstruktur auch ein Überstrukturefleck der Pyrochlorstruktur existiert, da der 002-Pyrochlorreflex verboten ist. Bei einer Beugungsaufnahme mit einer [110]-Einstrahlrichtung kann dieser Reflex wegen Doppelbeugung dennoch sichtbar sein, da gilt: $1\bar{1}1 + \bar{1}11 = 002$.¹⁰⁶

3.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie eingesetzt. Für diese Arbeit stand ein AFM von Digital Instruments Modell 5000 zur Verfügung. Ein wichtiger Vorteil dieser Methode gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie ist die Möglichkeit, nichtleitende Proben direkt untersuchen zu können. Gegenüber der Transmissionselektronenmikroskopie hat diese Methode noch den Vorteil, schnell und ohne aufwendige Probenpräparation ein Ergebnis über Form, Größe und Anzahl der gebildeten Pyrochlorinseln auf dem YSZ-Substrat zu liefern. Entscheidend für das Ergebnis sind dabei vor allem die verwendeten Spitzen. Es wurden Si-Spitzen von MikroMasch¹⁰⁷ verwendet, die im unbenutzten Zustand typischerweise einen Durchmesser der Spitze von weniger als 20 nm haben. Das Rasterkraftmikroskop wurde im „Tapping mode“ benutzt.¹⁰⁸ Bei dieser Betriebsart besteht kein Kontakt zwischen der AFM-Spitze und der Probe. Weitere Einzelheiten über AFM im „Noncontact“-Modus können in der Literatur nachgelesen werden.¹⁰⁹

4 Seltenenerdzirkonate mit Pyrochlorstruktur

4.1 Gas-Fest-Reaktion

4.1.1 Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(001)

Experimentelles

Es wurden Gas-Fest-Reaktionen zwischen La_2O_3 -Dampf und einem YSZ(001)-Einkristall untersucht. Dafür wurde zunächst das Substrat auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt und dann darauf La_2O_3 aufgedampft. Die nominale Schichtdicke des aufgedampften Seltenerdoxidess würde ohne die Reaktion mit dem Substrat bei 2...8 nm liegen. Diese geringe Menge wurde gewählt, um das Anfangsstadium der Festkörperreaktion, in welchem das Reaktionsprodukt noch in Form einzelner Inseln vorliegt, zu erfassen. Die Aufdampftrate betrug etwa 0,7 nm/min. Dieses hier beschriebene Experiment ist in ähnlicher Form für eine bestimmte Reaktionstemperatur bereits durchgeführt worden.¹¹ Die neuen Experimente dienten zunächst dazu die Reaktionsparameter zu finden, bei denen sich die Literaturergebnisse reproduzieren lassen. Zusätzlich wurde noch der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktion untersucht.

Rasterkraftmikroskopie und Polfigurmessungen

In Abb. 4.1 sind Ergebnisse der Reaktion von nominal 8 nm La_2O_3 mit einem geheizten YSZ(001)-Einkristall dargestellt. In der linken Reihe befinden sich XRD-Polfigurmessungen, die bei $2\theta = 33,3^\circ$ (entspricht den LZO(004)-Ebenen) gemessen wurden (Wertebereich $\psi = 0 \dots 4,5^\circ$). Rechts daneben befinden sich AFM-Aufnahmen der jeweiligen Probe.

1100 °C: Bei dieser Reaktionstemperatur gibt es nur sehr kleine Strukturen im AFM-Bild, die mit der verwendeten AFM-Spitze (Durchmesser 20 nm) nicht mehr richtig aufgelöst wurden. Die XRD-Polfigur zeigt einen sehr schmalen Peak bei $\psi = 0^\circ$. Dieser wird hauptsächlich durch die Schulter des Substratpeaks bei $2\theta = 34,9^\circ$ verursacht. Der breite Untergrund kommt von den LZO-Inseln, das Maximum liegt bei $\psi = 0^\circ$.

1150 °C: Die laterale Ausdehnung der Inseln beträgt etwa 50 nm. Die Polfigurmessung zeigt 8 Maxima, die nicht exakt bei $\psi = 0^\circ$ liegen. Davon sind vier Maxima um eine $\langle 100 \rangle$ -Achse verkippt und vier weitere um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse des Substrates. Der Verkippfungswinkel um die $\langle 110 \rangle$ -Achse ist etwas größer als derjenige um die $\langle 100 \rangle$ -Achse des Substrates.

1200 °C: Es gibt kleinere Inseln mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 50 nm und größere Inseln, die eine Kantenlänge von über 150 nm haben. Die Polfigurmessung zeigt 4 Maxima, die um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse des Substrates verkippt sind. Diese Maxima sind miteinander verbunden, durch Bereiche mit ebenfalls viel Intensität. Diese entsprechen einer Verkippfung um eine $\langle 100 \rangle$ -Achse des Substrates. Exakt bei $\psi = 0^\circ$ ist nur wenig Intensität vorhanden.

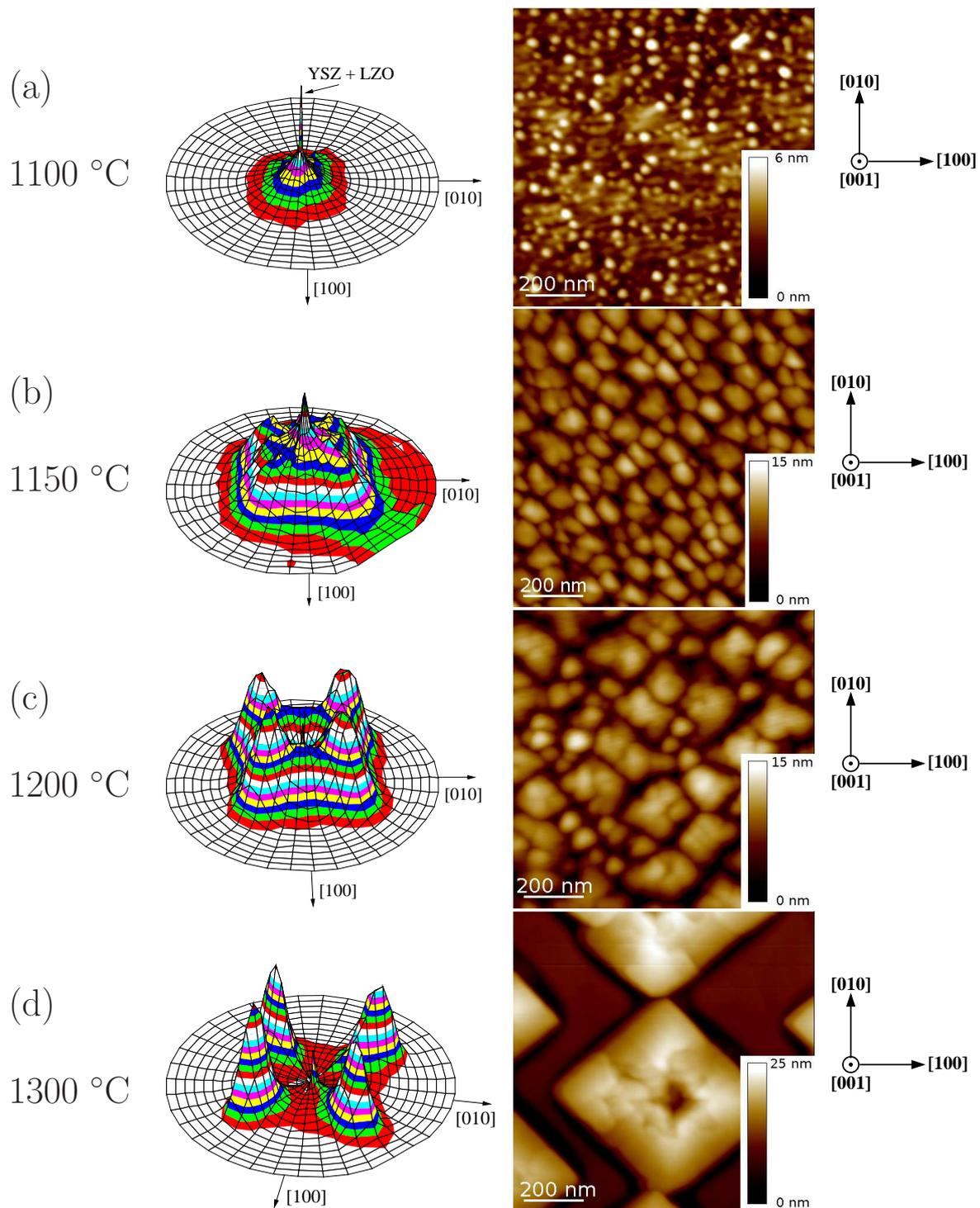


Abbildung 4.1: Resultate der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 -Dampf (nominale Schichtdicke 8 nm) mit einem YSZ(001)-Einkristall bei (a) 1100 °C; (b) 1150 °C; (c) 1200 °C; (d) 1300 °C. In der linken Spalte sind die bei $2\theta = 33,3^\circ$ gemessenen XRD-Polfigurmessungen (Bereich von $\psi = 0 \dots 4,5^\circ$) dargestellt. Die rechte Spalte zeigt AFM-Aufnahmen der Oberfläche dieser Proben.

1300 °C: die Kantenlänge der Inseln beträgt 300...800 nm. Die XRD-Polfigur der LZO(004)-Ebene zeigt vier deutlich voneinander getrennte Maxima, die einer Verkipfung um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse des Substrates entsprechen.

$2\theta - \omega$ -Abbildungen

In Abb. 4.2 sind für diese Proben $2\theta - \omega$ -Abbildungen dargestellt. Diese Messungen liefern die Information eines gewöhnlichen $2\theta - \omega$ -Scans und zeigen zusätzlich noch die Verkipfung um eine spezielle Achse. Diese Messungen sind eine wichtige Ergänzung zu den Polfigurmessungen. Die Polfigurmessungen (Abb. 4.1) zeigen die Verkipfungen für einen festen 2θ -Wert, dabei ist es jedoch nicht sofort ersichtlich ob bei dem benutzten 2θ -Wert nur die Schulter eines anderen Reflexes gemessen wird. Aus einer $2\theta - \omega$ -Abbildung ist es ersichtlich, ob die Intensität eines bestimmten 2θ -Wertes nur die Schulter eines stärkeren Reflexes ist, oder ob es sich um ein lokales Maximum handelt. Allerdings kann mit dieser Messung nur die Verkipfung um eine bestimmte Achse gemessen werden. Diese $2\theta - \omega$ -Abbildungen wurden bei zwei unterschiedlichen Drehwinkeln ϕ der Probe durchgeführt. Im ersten Fall entspricht dies einer Verkipfungsmessung um die [100]-Achse und im zweiten Fall einer Verkipfungsmessung um die [110]-Achse des Substrates.

1100 °C: Es gibt einen Reflex von der Schicht, der allerdings nur eine geringe Verkipfung zeigt und sich bei der Rotation der Probe um 45° und nochmaliger Messung kaum ändert. Das halbe Maximum (HM) liegt bei einem Verkipfungswinkel von etwa $\pm 1,3 \dots 1,4^\circ$.

1150 °C: Es scheinen sich bei einer Verkipfung von etwa $\pm 2^\circ$ um die [100]-Achse leichte Maxima zu bilden, allerdings ist auch ein großer Teil der Schicht noch unverkippt.

1200 °C: Die Schicht ist hauptsächlich verkippt. Der gemessene Verkipfungswinkel um die [100]-Achse des Substrates betrug $\pm 2,2^\circ$. Nach der Rotation der Probe um 45° war kein eindeutiges Maximum mehr erkennbar. Das halbe Maximum lag bei $\pm 3,4^\circ$.

1300 °C: Es gibt kaum noch unverkippte Bereiche der Schicht. Der gemessene Verkipfungswinkel betrug $\pm 2,3^\circ$ um die [100]- und $\pm 3,3^\circ$ um die [110]-Achse des Substrates. Die bei 1300 °C hergestellte Probe hat eindeutig hauptsächlich um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse verkippte Bereiche, wie es die Polfigurmessung in Abb. 4.1 (d) zeigt. Bei den $2\theta - \omega$ -Abbildungen wurde jedoch auch eine Verkipfung um die [100]-Achse gemessen, dies lässt sich durch das schlechte Auflösungsvermögen der XRD-Anlage in Richtung ψ erklären.

In Abb. 3.9 sind zwei Verkipfungsmessungen gezeigt. Bei diesen Messungen wurde eine Blende eingesetzt, um das Auflösungsvermögen in Richtung ψ zu optimieren, dennoch liegen die Reflexe in Richtung ψ sehr dicht beieinander. Es ist klar, dass bei einem ω -Scan entlang einer [100]-Achse diese Reflexe mit erfasst werden können, insbesondere wenn die Messung ohne die Blende erfolgt. Der gemessene Verkipfungswinkel um die [100]-Achse sollte demnach um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner sein, als um die [110]-Achse, dies ist auch tatsächlich der Fall. Dadurch wird deutlich, dass zur Interpretation der

Verkipprichtung eine andere Messung (z. B. eine Polfigurmessung) nötig ist.

Verkipprungswinkel

Eine Übersicht der gemessenen Verkipprungswinkel befindet sich in Tab. 4.1.

$T_{Substrat}$	Verkipprung um	γ_{exp} $2\theta-\omega$ -Abbildung
1100 °C	[100]	$\pm 1,4^\circ$ (HM)
	[110]	$\pm 1,3^\circ$ (HM)
1150 °C	[100]	$\pm 2,0^\circ$
	[110]	$\pm 2,5^\circ$ (HM)
1200 °C	[100]	$\pm 2,2^\circ$
	[110]	$\pm 3,4^\circ$ (HM)
1300 °C	[100]	$(\pm 2,3^\circ)$
	[110]	$\pm 3,3^\circ$

Tabelle 4.1: Aus $2\theta - \omega$ -Abbildungen bestimmte Verkipprungswinkel und -richtungen.

Transmissionselektronenmikroskopie

Weitere Untersuchungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 1200 °C durchgeführt. Nach der Reaktion von 4 nm La_2O_3 mit YSZ wurden in XRD-Untersuchungen ebenfalls verkippte Anteile der Schicht gemessen, die um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse des Substrates verkippt sind. Auch diese Maxima sind miteinander verbunden, ähnlich wie in Abb. 4.1 (c). Von dieser Probe wurde sowohl eine TEM-Querschnittsprobe als auch eine TEM-Aufsichtsprobe angefertigt und untersucht. In Abb. 4.3 sind eine Querschnittsabbildung, ein Querschnittsbeugungsbild und eine TEM-Aufsichtsaufnahme dargestellt. TEM-Querschnittsabbildungen zeigen LZO-Inseln, deren Höhe 15...17 nm beträgt. Beugungsbilder dieser Inseln zeigen eine Aufspaltung der Reflexe. Gegenüber dem Substrat entsprechen diese einer Rotation von etwa $\pm 2^\circ$ um die [100]-Achse. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in einer TEM-Querschnittsaufnahme mit einer [100]-Zonenachse eine Verkipprung um die [100]-Achse nicht von einer Verkipprung um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse zu unterscheiden ist. Aus den Reflexabständen des YSZ 040- und $0\bar{4}0$ - und des LZO 080- und $0\bar{8}0$ -Reflexes ergibt sich eine Fehlpassung von $(4,3 \pm 1,0) \%$.

TEM-Aufsichtsaufnahmen zeigen LZO-Inseln mit einer Kantenlänge im Bereich von 100...200 nm. Diese Inseln zeichnen sich durch einen Moirékontrast aus. Dieser Kontrast entsteht bei der Durchstrahlung von zwei Kristallen mit etwas unterschiedlichen Gitterparametern oder Orientierungen. Der Abstand der Moirélinien beträgt 5...6 nm entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und 7...8 nm entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Da dieser Kontrast von der Orientierung abhängig ist, können die in unterschiedliche Richtungen verkippten Schichtbereiche unterschieden werden. Die LZO-Inseln bestehen aus bis zu 8 verkippten Domänen, davon vier um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse verkippte Domänen (Domänen 1-4) und vier weitere, die um eine $\langle 100 \rangle$ -Achse verkippt sind (Domänen 5-8).

Tab. 4.2 zeigt berechnete Abstände der Moirékontraste und möglicher Versetzungs-

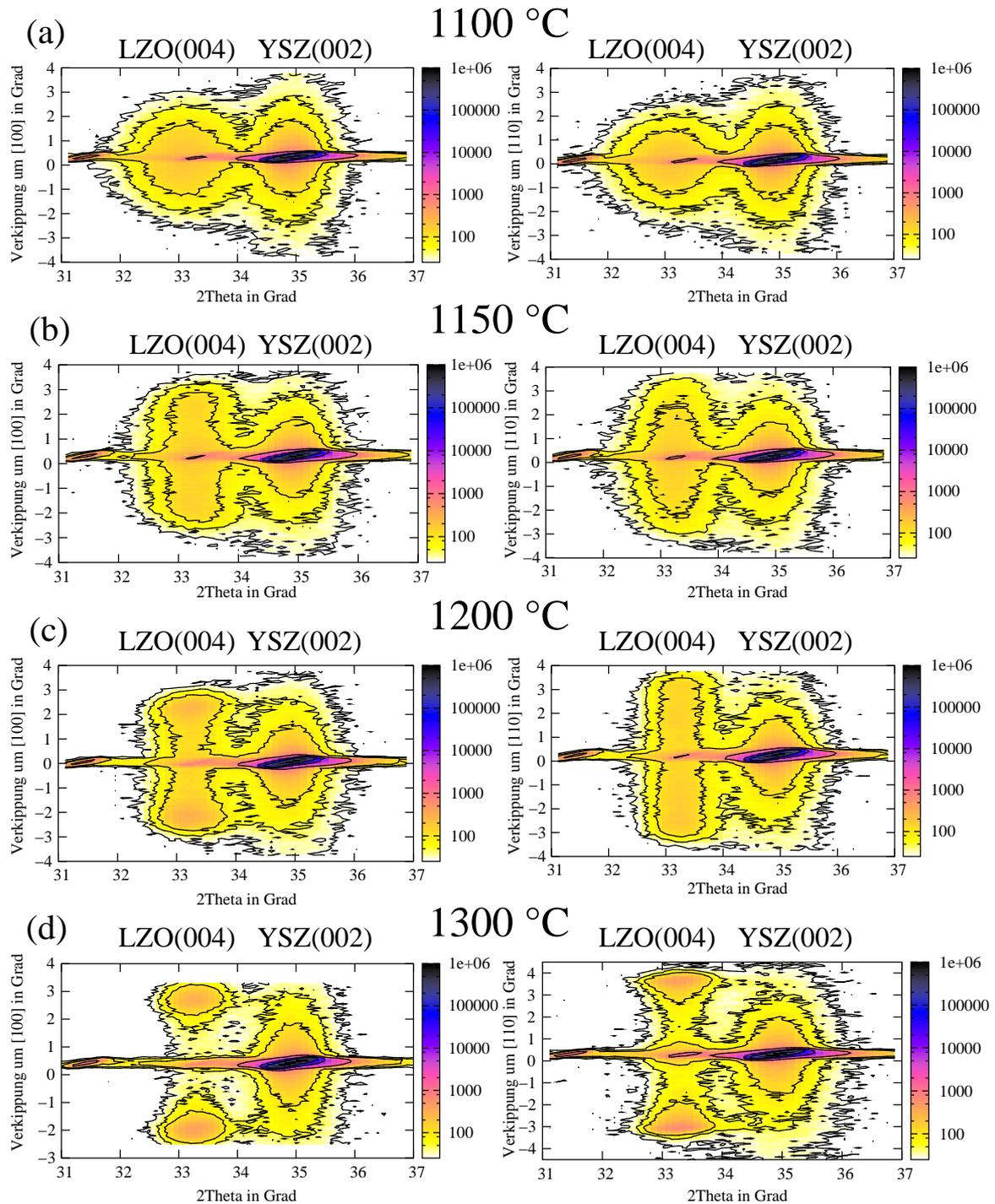


Abbildung 4.2: XRD-Messungen nach der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 -Dampf (nominale Schichtdicke 8 nm) mit einem YSZ(001)-Einkristall bei (a) 1100 °C; (b) 1150 °C; (c) 1200 °C; (d) 1300 °C. Dargestellt sind $2\theta - \omega$ -Abbildungen die eine Verkipfung um die [100]-Achse (linke Reihe) und um die [110]-Achse (rechte Reihe) des YSZ Substrates zeigen. Die Intensitätsskala rechts neben den $2\theta - \omega$ -Abbildungen ist in der Einheit Zählrate/Sekunde (cps) angegeben.

	bei $f = 4,8 \%$	bei $f = 3,5 \%$	Experimentell
Moiré			
$d_M \parallel \langle 100 \rangle$	5,5 nm	7,5 nm	7...8 nm
$d_M \parallel \langle 110 \rangle$	3,9 nm	5,3 nm	5...6 nm
Versetzung			
$D_{\vec{b}=a/2\langle 101 \rangle} \parallel \langle 100 \rangle$	5,4 nm	7,3 nm	Moiré \longleftrightarrow Versetzung gleicher Abstand
$D_{\vec{b}=a/2\langle 101 \rangle} \parallel \langle 110 \rangle^{36-41}$	5,4 nm	7,3 nm	hier nicht beobachtet
$D_{\vec{b}=a/2\langle 110 \rangle} \parallel \langle 110 \rangle$	7,6 nm	10,4 nm	bei Probe aus Abb. 4.3 nicht beobachtet, jedoch bei Probe Abb. A.7

Tabelle 4.2: Nach Gl. 3.9 berechnete und gemessene Abstände der Moirékontraste und möglicher Versetzungskontraste von den LZO Inseln auf YSZ(001). Bei Versetzungen mit Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$, die im Winkel von 45° zur Grenzfläche liegen gibt es keinen Unterschied zwischen dem Abstand der Moirékontraste und den Versetzungsabständen. Versetzungen deren Burgersvektoren parallel zur Grenzfläche liegen haben den doppelten Abstand wie die Moirékontraste.

kontraste, sowohl für den Fall von Versetzungen mit Burgersvektoren parallel zur Grenzfläche, als auch für den weiteren Fall, dass die Versetzungen Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$ haben, die nicht parallel zur Grenzfläche liegen und deren Linienvektoren entlang der $\langle 010 \rangle$ -Richtungen liegen. Es handelt sich um Stufenversetzungen, deren Gleitebenen die $\{\bar{1}01\}$ -Ebenen sind.

Zusätzlich wurde noch ein in der Literatur von SiGe/Si bzw. GaInAs/GaAs beschriebener Fall berücksichtigt,³⁶⁻⁴¹ dass es Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$ gibt, die nicht parallel zur Grenzfläche liegen und deren Linienrichtung eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist. Es handelt sich dabei um sogenannte 60° -Versetzung mit $\{111\}$ -Gleitebenen.

Im Fall grenzflächenparalleler Stufenversetzungen des Typs $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ mit der Linienrichtung $\vec{u} = \langle \bar{1}10 \rangle$ haben die Versetzungen den doppelten Abstand im Vergleich zu den Moirékontrasten.

Für den Fall von Stufenversetzungen des Typs $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$, mit den Linienvektoren $\vec{u} = \langle 010 \rangle$ ist keine eindeutige Unterscheidung zwischen Moirékontrast und Versetzungskontrast möglich, da die Abstände und die Linienrichtung identisch sind.

Für den Fall von 60° -Versetzung mit Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$ und den Linienvektoren $\vec{u} = \langle \bar{1}10 \rangle$ sollte der Abstand der Versetzungen um den Faktor $\sqrt{2}$ größer sein, als der Abstand der Moirékontraste entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtungen. Dieser Versetzungstyp wurde hier jedoch nicht festgestellt.

Im Anhang in Abb. A.7 sind TEM-Aufsichtsaufnahmen einer weiteren Probe dargestellt, die sowohl Moiré- als auch Versetzungskontraste zeigen. Der mittlere Teil dieser Inseln ist gegenüber dem Substrat unverkippt und weist ein Netzwerk von Versetzungen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen auf, deren Abstand doppelt so groß ist, wie der Abstand

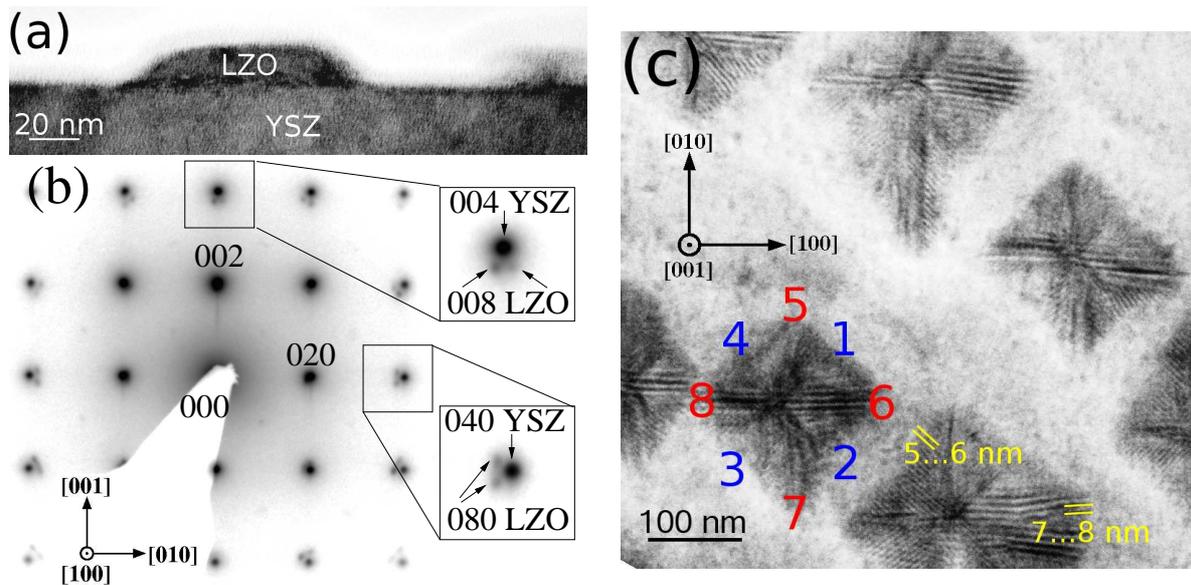


Abbildung 4.3: TEM-Ergebnisse der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 4 nm) bei 1200 °C mit einem YSZ(001)-Einkristall. (a) Querschnittsabbildung einer LZO-Insel. (b) Querschnittsbeugungsabbildung; die LZO-Reflexe sind aufgesplittet in zwei Einzelreflexe, die um etwa 2° in unterschiedliche Richtungen verkippt sind. (c) TEM-Aufsichtsaufnahme mit LZO-Inseln, die aus mehreren Domänen bestehen und sich durch den etwas unterschiedlichen Moiré-Kontrast unterscheiden. vier Domänen sind um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse verkippt (Domänen 1-4) und vier weitere um eine $\langle 100 \rangle$ -Achse (Domänen 5-8).

der Moirékontraste. Es wurde auch eine Burgersvektoranalyse im $[001]$ -Pol durchgeführt. Alle diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich in diesem mittleren Teil um Stufenversetzungen parallel zur Grenzfläche handelt, mit den Burgersvektoren $\vec{b} = a/2[110]$ und $\vec{b} = a/2[\bar{1}10]$, deren Linienvektoren $\vec{u} = a/2[\bar{1}10]$ und $\vec{u} = a/2[110]$ senkrecht dazu liegen. In Abb. A.7 (c) sind im unteren Bereich der Inseln Kontraste entlang der $[100]$ -Richtung sichtbar, die auf Versetzungen hindeuten. Der Abstand unterscheidet sich jedoch nicht von demjenigen der Moirékontraste. Die Berechnung der Kontrastabstände in Tab. 4.2 bestätigt, dass der Abstand von Versetzungen entlang der $\langle 010 \rangle$ -Richtungen mit Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2\langle 011 \rangle$ sich nicht von dem Abstand der Moirékontraste unterscheidet. Dies deutet darauf hin, dass es sich in Abb. A.7 (c) im unteren Bereich der Inseln um Versetzungen mit dem Burgersvektor $\vec{b} = a/2[011]$ und dem Linienvektor $\vec{u} = a/2[100]$ handeln könnte. Die experimentell gemessenen Kontrastabstände entsprechen jedoch lediglich einer Fehlpassung von etwa 3,5 %.

Die durch XRD- und TEM-Untersuchungen festgestellten Verkipnungen der LZO-Domänen lassen sich durch Grenzflächenversetzungen, deren Burgersvektor eine Komponente senkrecht zur Grenzfläche aufweist, erklären. Dies wird ausführlich in Abschnitt 4.3 erläutert. Da sich während der Reaktion die Reaktionsfront bewegt, müssen sich auch die Versetzungen bewegen. Die Art der Versetzungsbewegung ist abhängig vom Typ der Versetzung, dies wird ebenfalls in Abschnitt 4.3 diskutiert.

4.1.2 Reaktion weiterer Seltenerdoxide mit YSZ(001)

Experimentelles

Es wurden Gas-Fest-Reaktionen weiterer Seltenerdoxide mit YSZ(001)-Einkristallen untersucht. Ziel war es herauszufinden, ob die bei der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(001) beobachteten Verkippungen generell bei allen Gas-Fest-Reaktionen auftreten, bei denen das Reaktionsprodukt eine positive Fehlpassung gegenüber dem Substrat aufweist. Durch die Reaktion anderer Seltenerdoxide mit YSZ entstehen Seltenerd-zirkonate mit unterschiedlichen Fehlpassungen gegenüber dem YSZ, wobei die Fehlpassung des im vorherigen Abschnittes untersuchten Lanthanzirkonates mit +4,8 % gegenüber dem YSZ den größten Wert aufweist. Durch Benutzung anderer Seltenerdoxide lässt sich die Fehlpassung des Reaktionsproduktes bis auf 1,1 % für $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ verringern.

Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie und Röntgendiffraktometrie

Eine Übersicht der AFM- und XRD-Ergebnisse nach der Gas-Fest-Reaktion von Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 und Ho_2O_3 bei 1200 °C mit einem YSZ(001)-Einkristall ist in Abb. 4.4 dargestellt. In der linken Spalte befinden sich AFM-Aufnahmen. In der mittleren Spalte befinden sich Polfigurmessungen der jeweiligen Pyrochlor-(004)-Netzebene im Wertebereich $\psi = 0 \dots 2,1^\circ$. Die rechte Spalte zeigt $2\theta - \omega$ -Abbildungen mit der Verkippung um die [100]-Achse.

Die Inselgröße ist bei diesen Seltenerd-zirkonaten kleiner als bei der Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(001). Im Falle des Praseodym-zirkonates beträgt die Inselgröße bis etwa 80 nm Kantenlänge. Beim Neodym-zirkonat bis zum Holmium-zirkonat beträgt die Inselgröße größerer Inseln bis zu 40 nm. Bei allen diesen Seltenerd-zirkonaten sind auch kleinere Inseln vorhanden, deren laterale Abmessungen unterhalb der Auflösungsgrenze der benutzten AFM-Spitze liegen.

Nach der Reaktion von Pr_2O_3 , Nd_2O_3 und Sm_2O_3 zeigen die XRD-Messungen eindeutig verkippete Anteile der Schicht. Der maximale Verkippungswinkel entspricht einer Verkippung um eine $\langle 110 \rangle$ -Achse, wie dies auch schon bei den Versuchen mit La_2O_3 (Abschnitt 4.1.1) der Fall war. Das Intensitätsmaximum liegt aber bei einem Verkippungswinkel von 0° . Beim Holmium-zirkonat und insbesondere beim Gadolinium-zirkonat ist bei der Polfigurmessung der GZO(004)- bzw. HZO(004)-Ebene keine eindeutige Verkippung mehr messbar. Die $2\theta - \omega$ -Abbildungen bestätigen ein Intensitätsmaximum bei einem Verkippungswinkel von 0° . Diese Messungen zeigen aber auch eine Überlagerung des Schichtreflexes mit der linken Schulter des Substratpeaks, die zusätzlich noch den Wolframpeak des Substratreflexes enthält. Da dieser Substrateinfluss nicht genau bekannt ist (W-Peak ändert sich durch die Alterung der XRD-Röhre) und für jede Probe anders ist (abhängig von Schichtdicke und 2θ -Wert), wurde hier auf eine Angabe der Verkippungsbreite verzichtet.

Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie

Es wurden TEM-Aufsichtproben und Querschnittsproben präpariert. Einige Ergebnisse der TEM-Untersuchung nach der Reaktion von Ho_2O_3 mit YSZ sind in Abb. 4.5 dargestellt. Abb. 4.5 (a) zeigt eine Aufsichtsaufnahme; es gibt einige größere Inseln mit Kan-

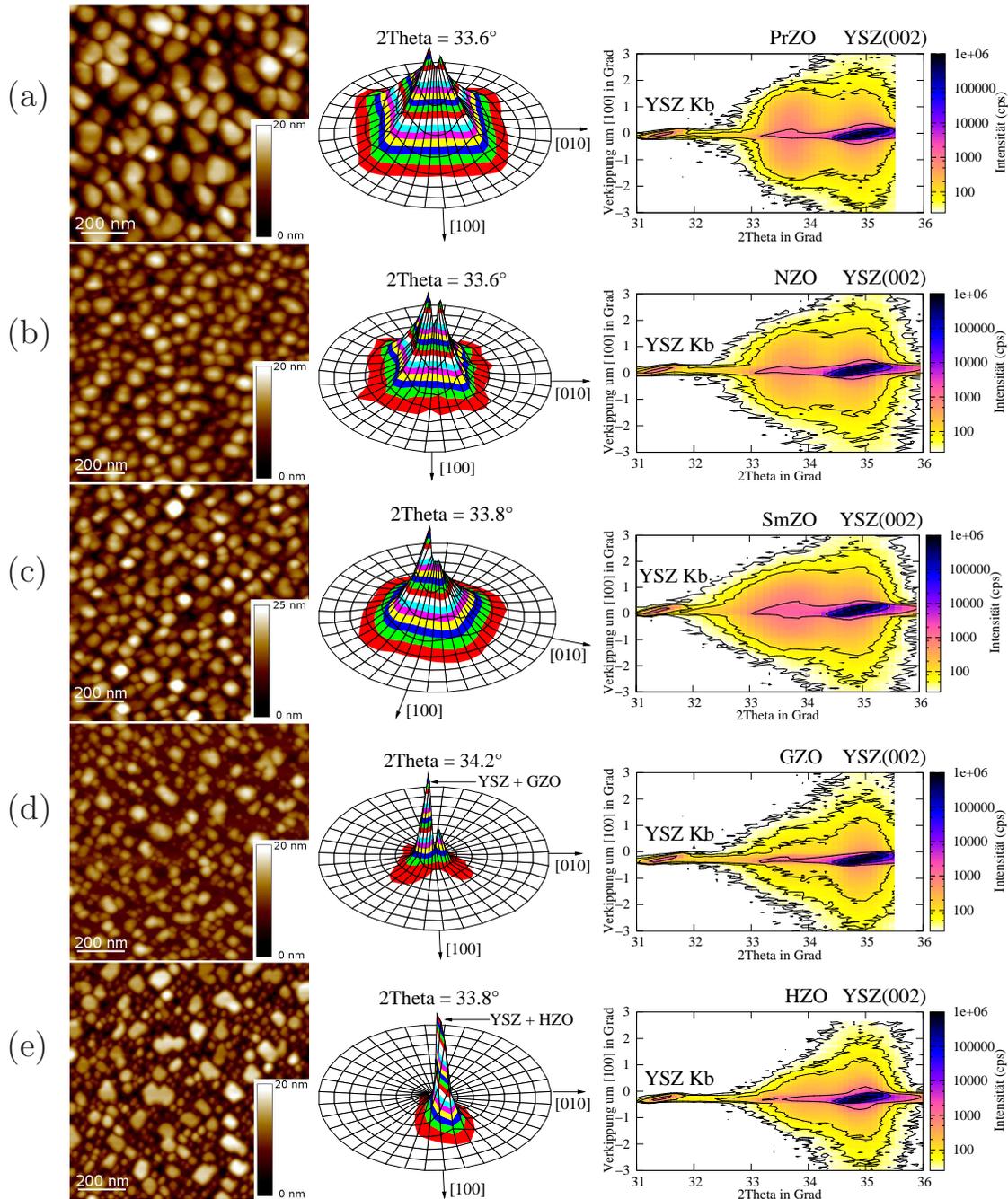


Abbildung 4.4: Resultate der Gas-Fest-Reaktionen bei 1200 °C von einem Seltenerdoxid-Dampf mit einem YSZ(001)-Einkristall. Links befindet sich jeweils eine AFM-Abbildung. In der Mitte ist die Polfigurmessung der entsprechenden Pyrochlor-(004)-Netzebene im Bereich von $\psi = 0 \dots 2,1^\circ$ dargestellt. Rechts befinden sich $2\theta - \omega$ -Abbildungen dieser Proben. Es wurden folgende Seltenerdoxide verwendet: (a) Pr_2O_3 (nominale Schichtdicke 8 nm, Rate 0,3 nm/min); (b) Nd_2O_3 (nominale Schichtdicke 8 nm, Rate 0,5 nm/min); (c) Sm_2O_3 (nominale Schichtdicke 12 nm, Rate 0,6 nm/min); (d) Gd_2O_3 (nominale Schichtdicke 6 nm, Rate 0,3 nm/min); (e) Ho_2O_3 (nominale Schichtdicke 8 nm, Rate 0,4 nm/min).

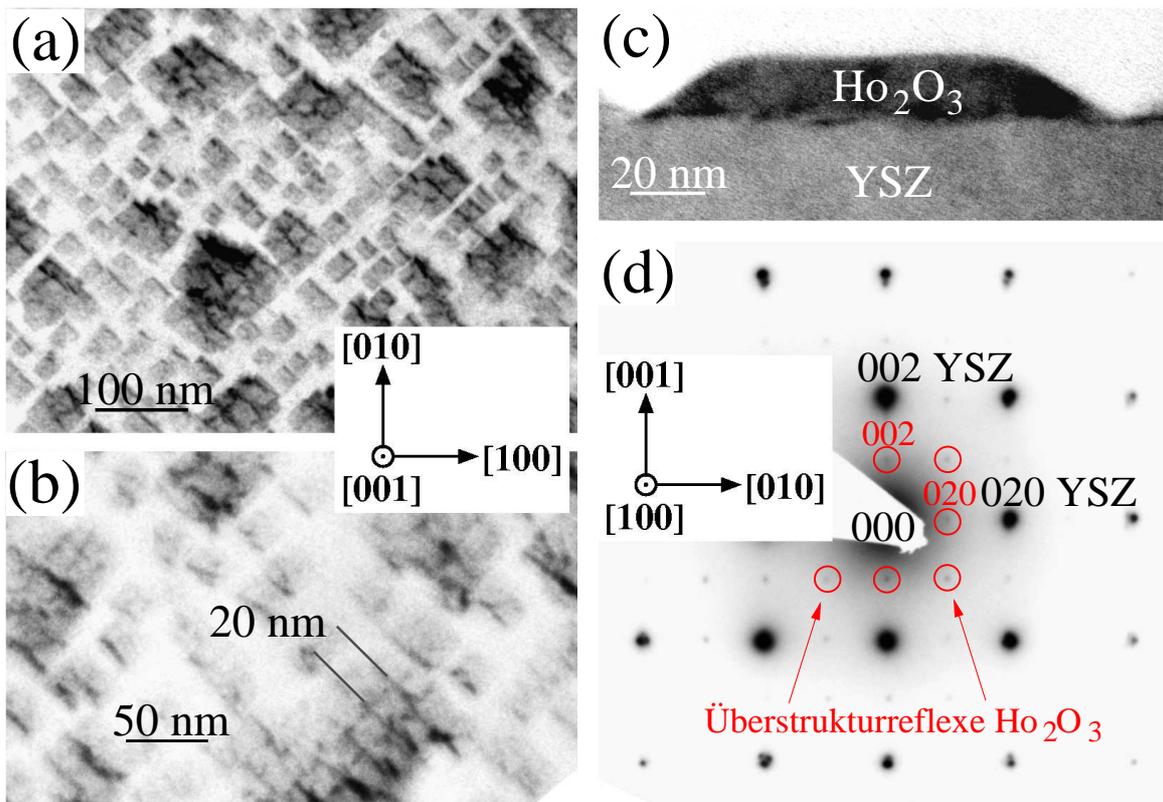


Abbildung 4.5: Untersuchung der Reaktionsprodukte der Gas-Fest-Reaktion bei 1200 °C von Ho_2O_3 -Dampf (nominale Schichtdicke 8 nm) mit einem YSZ(001)-Einkristall. (a) TEM Aufsichtsaufnahme; (b) TEM Aufsichtsaufnahme mit Versetzungskontrasten; (c) Querschnittsaufnahme einer Insel an der Oberfläche; (d) Querschnittsbeugungsbild mit Reflexen der Insel; es sind Überstruktureflexe dieser Insel sichtbar, die sich jedoch nicht der Pyrochlorstruktur zuordnen lassen, da auch ein Überstrukturefflex für den 002- und den 020-Reflex sichtbar ist.

tenlängen bis 100 nm und viele kleinere Inseln mit einer Kantenlänge von etwa 20 nm. Der Ausschnitt der Aufsichtsaufnahme Abb. 4.5 (b) zeigt Versetzungskontraste im Abstand von etwa 20 nm, die entlang der $[110]$ - bzw. der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung liegen. Dies deutet darauf hin, dass es sich um Versetzungen des Typs $\vec{b} = a/2 \langle 110 \rangle$ handeln könnte, die parallel zur Grenzfläche liegen. Ein Versetzungsabstand von 20 nm würde dann einer Fehlpassung von 1,8 % entsprechen. Kleinere Inseln zeigen meist keine Versetzungskontraste. Abb. 4.5 (c) zeigt eine Querschnittsaufnahme einer größeren Insel. Die Höhe dieser Insel beträgt etwa 18 nm. Abb. 4.5 (d) zeigt ein Querschnittsbeugungsbild mit Reflexen des Substrates und einer Insel. Es sind Überstruktureflexe vorhanden, die durch die Inseln hervorgerufen werden. Aus den Reflexabständen dieser Überstruktureflexe und der Substratreflexe lässt sich die Fehlpassung bestimmen. Die Fehlpassung innerhalb der Grenzfläche beträgt 2,0 % (parallel zu den YSZ(020)-Ebenen). Die Fehlpassung außerhalb der Grenzfläche beträgt 2,8 %. Der Messfehler liegt bei etwa $\pm 0,8$ %. Diese Fehlpassung ist deutlich größer als der erwartete Wert von 1,1 % für das Holmiumzirkonat. Bei den Überstrukturefflexen der Insel ist auffällig, dass auch die für die Pyrochlorstruktur verbotenen 002- und 020-Reflexe sichtbar sind; bei einer $[100]$ -Einstrahlrichtung können

diese nicht durch Mehrfachbeugung hervorgerufen werden. Dies deutet darauf hin, dass nicht das Holmiumzirkonat entstanden ist, sondern es sich um kubisches Ho_2O_3 handeln könnte (ICSD-No. 41268, Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$). Dieses hat einen Gitterparameter von $a = 1,058$ nm, damit ergibt sich eine Fehlpassung von 2,8 % gegenüber dem YSZ. Bei der Elektronenbeugung an dieser Struktur sollten in der Tat auch der 002- und der 020-Reflex sichtbar sein.

Hier nicht gezeigte TEM-Untersuchungen nach der Reaktion von 4 nm Pr_2O_3 bzw. Nd_2O_3 mit YSZ hatten ergeben, dass es in Elektronenbeugungsuntersuchungen Pyrochlorreflexe gab, diese waren aber im zweiten Fall nur sehr intensitätsschwach.

Versuche bei höheren Reaktionstemperaturen

Die bisher gezeigten Ergebnisse der Gas-Fest-Reaktion weiterer Seltenerdoxide mit YSZ unterscheiden sich etwas von denen der Reaktion von La_2O_3 mit YSZ. Es werden zwar auch Verkippungen gemessen; das Intensitätsmaximum liegt aber bei einer Verkippung von 0° , während bei der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit YSZ bei einer Reaktionstemperatur von 1200°C der Hauptteil des Lanthanzirkonates verkippt wächst. Eine ungünstige Wahl der Reaktionsparameter könnte eine mögliche Ursache dafür sein. Deshalb wurden auch Versuche mit anderen Reaktionstemperaturen durchgeführt. Allerdings war die Wahl einer höheren Reaktionstemperatur nur begrenzt möglich, um die Lebensdauer des Heizers nicht zu stark zu verkürzen. Mehrere Versuche mit höheren Reaktionstemperaturen von etwa 1300°C und den Seltenerdoxidien Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 brachten kein wesentlich anderes Ergebnis als bei einer Reaktionstemperatur von 1200°C .

Gas-Fest-Reaktion von Gd_2O_3 mit YSZ(001) bei 1300°C

Im Falle der Reaktion von Gd_2O_3 mit YSZ gab es bei der höheren Reaktionstemperatur zwar deutliche Unterschiede, aber dennoch keine verkippten Domänen wie bei der Reaktion von La_2O_3 mit YSZ. Abb. 4.6 (a) zeigt eine $2\theta - \omega$ -Abbildung dieser Probe. Es gibt einen Peak bei etwa $2\theta = 33,1^\circ$, außerdem ist aber noch die linke Flanke des Substratpeaks verbreitert. Der Peak bei $2\theta = 33,1^\circ$ liegt bei einem kleineren 2θ -Wert als eigentlich für $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zu erwarten wäre. Ein Grund könnte eine Verspannung sein, die zu einer Stauchung der Netzebenen senkrecht und zu einer Streckung der Netzebenen parallel zur Oberfläche führt. Andererseits liegt bei $2\theta = 33,1^\circ$ der Reflex der (004)-Netzebene von kubischem Gd_2O_3 (JCPDS No. 12-0797).

In Abb. 4.6 (b) ist ein AFM-Bild dieser Probe dargestellt. Es sind einige sehr große Inseln sichtbar, aber das Substrat ist auch noch mit einer Schicht bedeckt, die einige Löcher enthält. Eine Analyse dieses AFM-Bildes ergab eine Tiefe der Löcher von etwa 10 nm. Die Inseln haben eine Höhe von bis zu 80 nm. Die entsprechenden Schnittdarstellungen sind in Abb. 4.6 (c) und (d) dargestellt.

Diese Probe wurde auch im TEM untersucht. Abb. 4.6 (e) zeigt eine TEM-Aufsaufnahme. Für diese Aufnahme wurde die Probe wenige Grad aus der exakten Orientierung herausgekippt, dadurch sind die Inseln gut erkennbar und bei der restlichen Schicht sind Versetzungskontraste entlang der $[110]$ - und der $[1\bar{1}0]$ -Richtung sichtbar. Abb. 4.7 zeigt TEM-Aufsaufnahmen im Hellfeldmodus und Dunkelfeldabbildungen

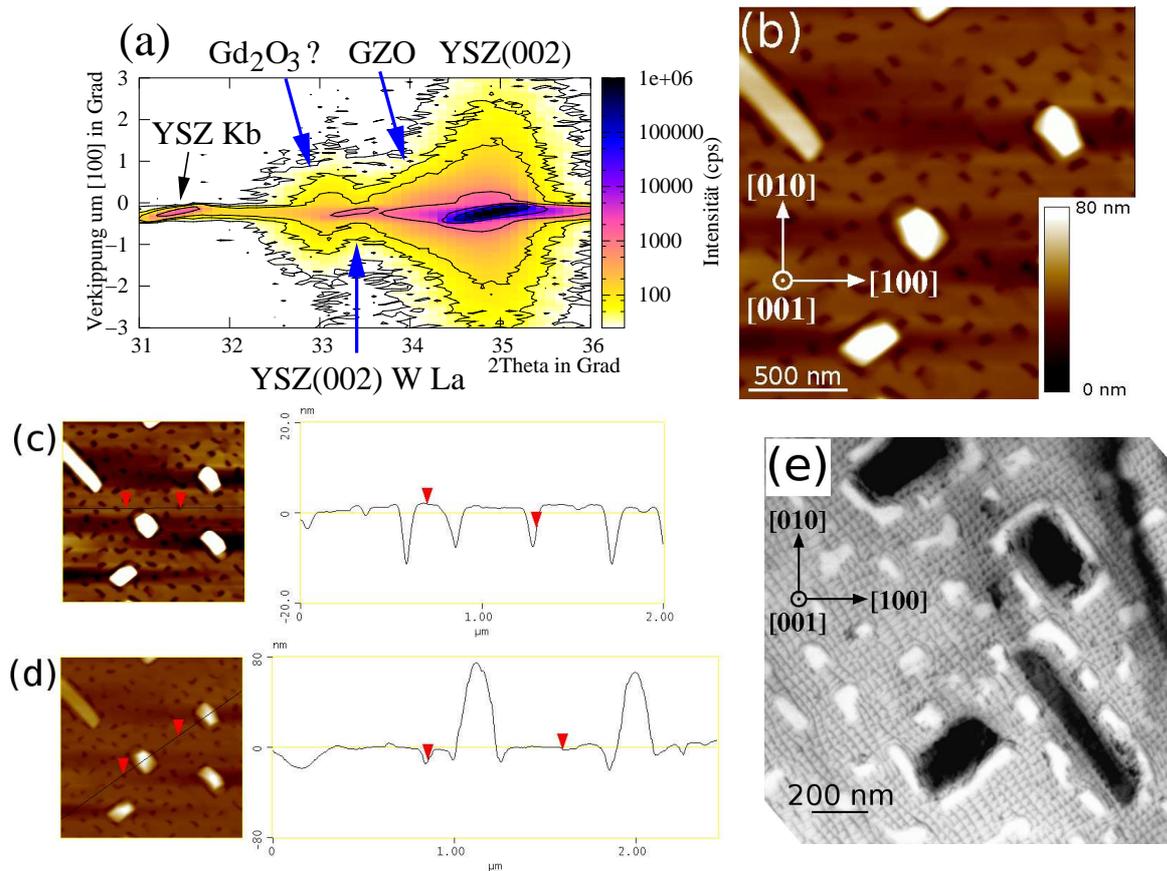


Abbildung 4.6: Resultate der Gas-Fest-Reaktion von Gd_2O_3 (nominale Schichtdicke 12 nm) bei 1300°C mit einem YSZ(001)-Einkristall. (a) $2\theta - \omega$ -Abbildung. (b) AFM-Abbildung. (c, d) Schnitte durch die AFM-Abbildung. (e) TEM-Aufsichtsaufnahme.

mit unterschiedlichen Anregungsbedingungen. Mit Hilfe dieser Dunkelfeldabbildungen lässt sich eine Versetzungsanalyse unter Benutzung der Gl. 3.10 durchführen. In Abb. 4.7 (b) und (f) sind die Versetzungen entlang der $[110]$ -Richtung ausgelöscht. In Abb. (c) sind die Versetzungen entlang $[\bar{1}10]$ nicht sichtbar. Da diese Versetzungen auch in Abb. (g) unter Benutzung von $\vec{g} = \bar{1}1\bar{1}$ unsichtbar bleiben, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Versetzungen mit dem Burgersvektor $\vec{b} = a/2[110]$ handelt. Bei den dazu senkrecht liegenden Versetzungen sollte es sich aus Symmetriegründen und den beobachteten Auslöschungen in Abb. (b) und (f) um den Burgersvektor $\vec{b} = a/2[\bar{1}10]$ handeln. Dabei ist anzumerken, dass weder der genaue Betrag noch das Vorzeichen des Burgersvektors mit dieser Methode bestimmt werden kann. Zur Kontrolle wurden noch weitere Anregungsbedingungen genutzt, diese sind in Abb. (d) und (h) dargestellt und zeigen das vollständige Versetzungsnetzwerk.

Der Abstand dieser Versetzungskontraste beträgt etwa 30 nm. Dies würde einer Fehlpassung von etwa 1,2 % entsprechen; dies ist deutlich weniger als der theoretisch zu erwartende Wert für $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, der bei etwa 2,0 % liegt. Unter der Annahme eines unveränderten Volumens ergäbe sich dann eine Fehlpassung von 3,7 % für die Netzebenen außerhalb der Grenzfläche. Bei TEM-Beugungsuntersuchungen wurde für die dünne

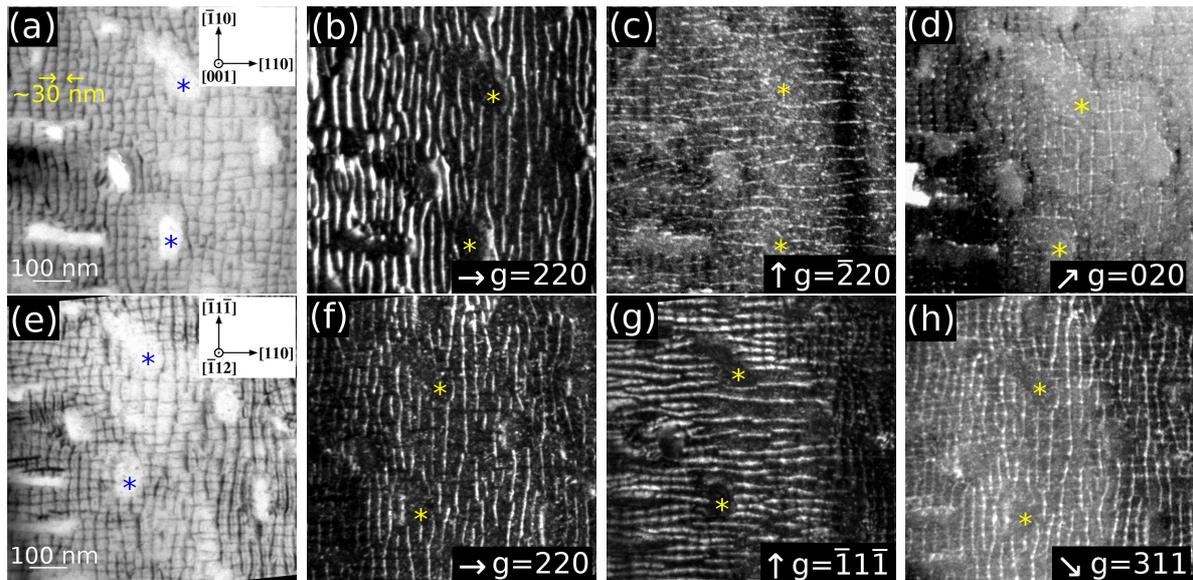


Abbildung 4.7: Ergebnisse der Versetzungsanalyse nach der Gas-Fest-Reaktion von Gd_2O_3 (nominale Schichtdicke 12 nm) bei 1300 °C mit einem YSZ(001)-Einkristall. Alle dargestellten Aufnahmen wurden an der gleichen Probenstelle durchgeführt, zwei markante Punkte sind in den Abbildungen mit einem Sternchen gekennzeichnet. (a) TEM-Hellfeldaufnahme, Probe hat näherungsweise (001)-Orientierung. (b)-(d) TEM-Dunkelfeldaufnahmen mit unterschiedlichen Reflexen, gleiche Probenorientierung wie Abb. (a). (e) TEM-Hellfeldaufnahme, Probe hat näherungsweise $(\bar{1}\bar{1}2)$ -Orientierung, gleiche Probenstelle wie Abb. (a)-(d). (f)-(h) TEM-Dunkelfeldaufnahmen mit unterschiedlichen Reflexen, gleiche Probenorientierung wie Abb. (e).

Schicht jedoch keine so große Fehlpassung beobachtet.

Ergebnisse der HRTEM-Untersuchung befinden sich im Anhang, Abb. A.11. Die Schicht an der Oberfläche zeigte keine Überstruktur, wie dies für die Pyrochlorstruktur zu erwarten wäre. Auch die Fouriertransformation der Hochauflösungsaufnahme zeigte keine Überstrukturreflexe, sondern nur Reflexe der kubischen Fluoritstruktur (hier nicht gezeigt). Es wurde dabei auch keine eindeutige Abweichung der Gitterparameter parallel und senkrecht zur Grenzfläche festgestellt.

Diese Ergebnisse deuten auf die Bildung einer Festkörperlösung mit einem kleineren Gd-Anteil hin, als dies bei der Bildung von $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mit Pyrochlorstruktur der Fall wäre.

4.1.3 Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(110)

Experimentelles

Um den Einfluss der Substratorientierung zu untersuchen wurden auch Versuche mit weiteren Substratorientierungen durchgeführt, da sich das Verkippsverhalten bei anderen Substratorientierungen wegen der unterschiedlichen Symmetrien ändern sollte. Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(110) sind zum Teil bereits veröffentlicht worden.¹¹⁰ Analog zu den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuchen wurde das Substrat zunächst auf die entsprechende Reaktions-

temperatur geheizt. Die Aufdampftrate lag bei diesen Versuchen bei etwa 0,5 nm/min.

Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie und Polfigurmessung

Abb. 4.8 zeigt in der linken Spalte Polfiguren die bei $2\theta = 47,7^\circ$ (entspricht den LZO(440)-Ebenen) im Bereich $\psi = 0 \dots 3,6^\circ$ aufgenommen wurden. Die rechte Spalte zeigt AFM-Abbildungen der entsprechenden Proben.

1150 °C: Die LZO-Inseln haben eine schmale Kante entlang der [001]-Richtung mit einer Kantenlänge von etwa 30 nm. Die längere Kante liegt entlang [1 $\bar{1}$ 0] und ist durchschnittlich 200 nm lang. Die Polfigur hat ein Maximum bei $\psi = 0^\circ$, dieses wird mitverursacht durch die Schulter des Substratreflexes bei $2\theta = 50,1^\circ$. Der Untergrund (ohne den scharfen Reflex bei $\psi = 0^\circ$) weist auf Verkippungen der LZO-Schicht um die [1 $\bar{1}$ 0]-Achse hin.

1200 °C: Die Länge der schmalen Kante entlang der [001]-Richtung beträgt etwa 50 nm und die lange Kante entlang [1 $\bar{1}$ 0] ist typischerweise etwa 400 nm lang. Die XRD-Polfigurmessung zeigt eine Verkippung um die [1 $\bar{1}$ 0]-Achse und eine Verkippung um die [001]-Achse.

1250 °C: Die Kantenlänge der schmalen Kante entlang der [001]-Richtung beträgt ebenfalls etwa 50 nm und auch die lange Seite entlang der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung ist etwa 400 nm lang. Der Abstand zwischen den Inseln ist jedoch größer als bei einer um 50 K niedrigeren Reaktionstemperatur. Die Polfigurmessung zeigt lediglich eine Verkippung um die [001]-Achse, jedoch keine um die [1 $\bar{1}$ 0]-Achse.

1300 °C: Die Länge der schmalen Kante entlang der [001]-Richtung beträgt etwa 80 nm. Die Länge der Kante entlang der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung variiert deutlich. Einige kurze Inseln sind nur 200 nm lang, die längsten dagegen etwa 2 μm . Die Polfigurmessung zeigt ein ähnliches Verkippungsverhalten, wie dies auch schon bei einer um 50 K niedrigeren Reaktionstemperatur der Fall war.

$2\theta - \omega$ -Abbildungen

Die $2\theta - \omega$ -Abbildungen sind in Abb. 4.9 dargestellt und in Tab. 4.3 zusammengefasst. Die linke Spalte zeigt die Verkippung um die [1 $\bar{1}$ 0]-Achse und die rechte Spalte um die [001]-Achse. Da diese beiden Achsen in einem Winkel von 90° zueinander liegen sollten beide Verkippungsmessungen voneinander unabhängig sein. Diese Messungen zeigen bei allen Reaktionstemperaturen auch eine Verkippung um die [1 $\bar{1}$ 0]-Achse. Allerdings gibt es nur bei einer Reaktionstemperatur von 1150 °C ausgeprägte Maxima bei einem Verkippungswinkel von $\pm 1,5^\circ$. Eine Verkippung um die [001]-Achse ist erst ab einer Reaktionstemperatur von 1200 °C eindeutig vorhanden. Der Verkippungswinkel beträgt bei dieser Reaktionstemperatur $\pm 1,8^\circ$. Bei einer Reaktionstemperatur von 1250 °C oder 1300 °C beträgt der Verkippungswinkel um die [001]-Achse $\pm 2,1^\circ$.

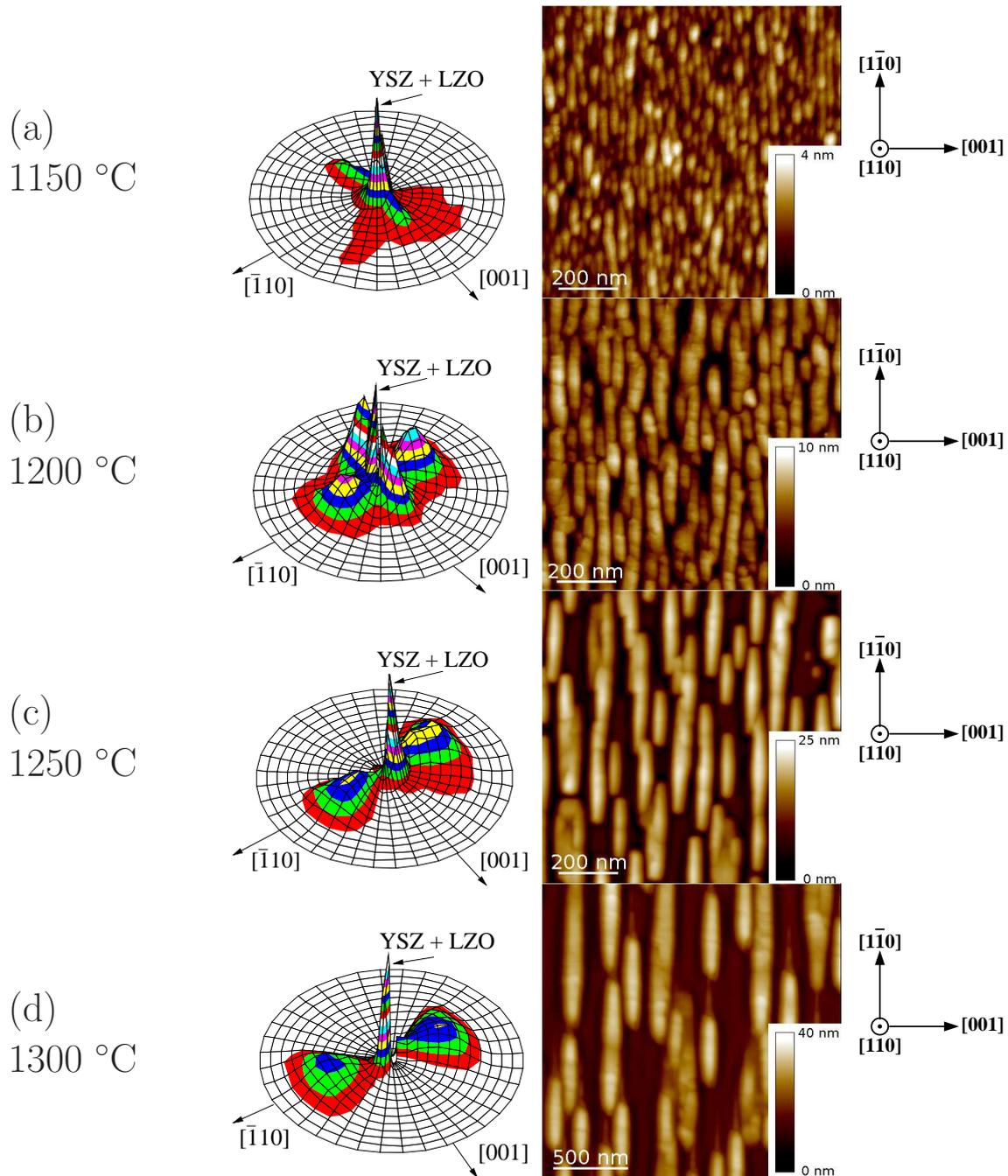


Abbildung 4.8: Resultate der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 -Dampf (nominale Schichtdicke 4 nm) mit einem YSZ(110)-Einkristall bei (a) 1150 °C (b) 1200 °C (c) 1250 °C (d) 1300 °C. In der linken Spalte befinden sich Polfiguren die für die LZO(440)-Ebene ($2\theta = 47,7^\circ$) gemessen wurden. Dargestellt ist der Wertebereich $\psi = 0 \dots 3,6^\circ$. In der rechten Spalte befinden sich AFM-Aufnahmen dieser LZO-Inseln. Abb. (a), (b) und (c) zeigen einen Bereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und in Abb. (d) ist ein $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ großer Bereich dargestellt.

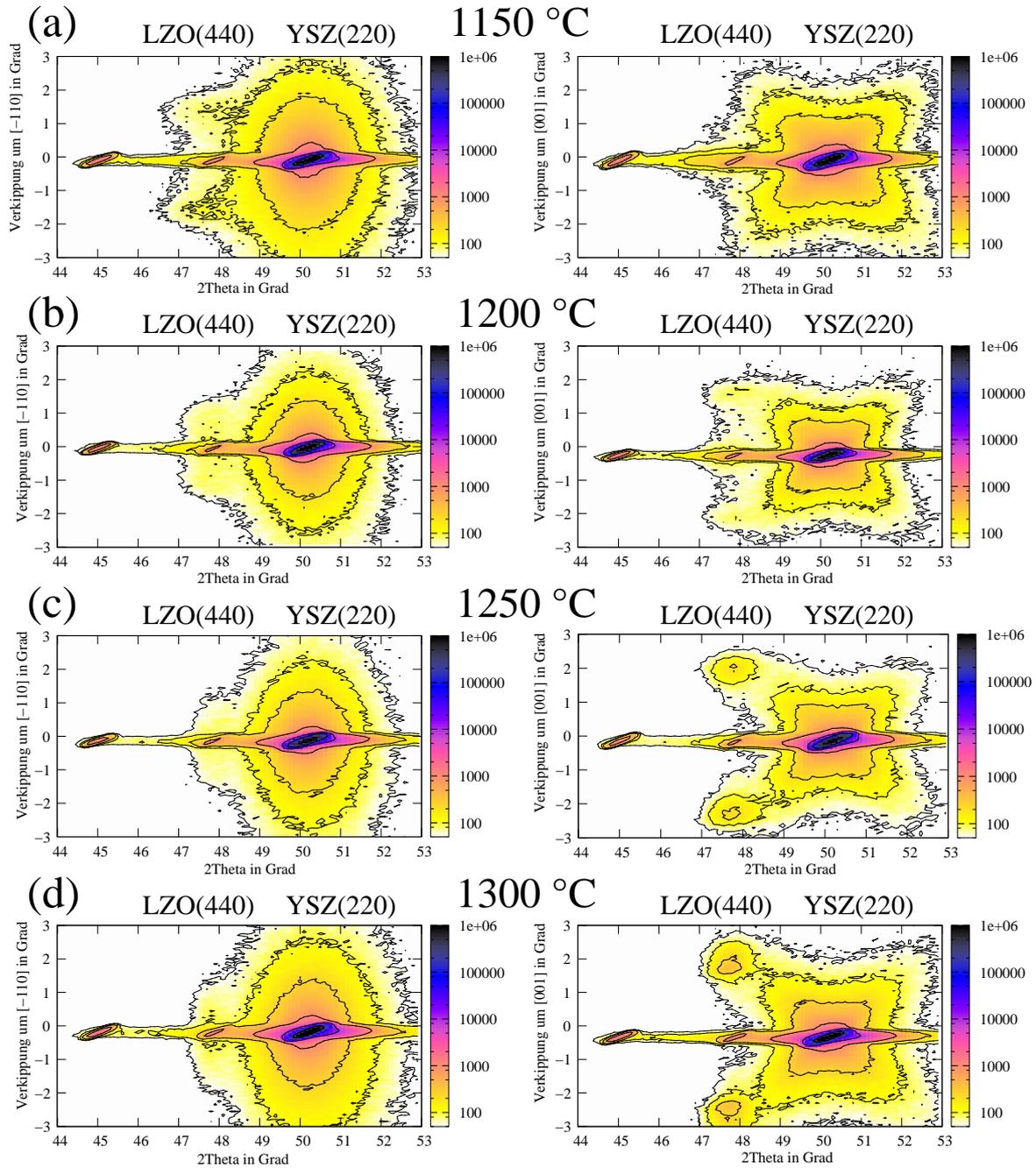


Abbildung 4.9: Resultate der Gas-Fest Reaktion bei 1200 °C von La_2O_3 -Dampf (nominale Schichtdicke 4 nm) mit einem YSZ(110)-Einkristall. Dargestellt sind 2θ - ω -Abbildungen die eine Verkipfung um die $[-110]$ -Achse (linke Spalte) und um die $[001]$ -Achse (rechte Spalte) zeigen. Die Intensitätsskala rechts neben den 2θ - ω -Abbildungen ist in der Einheit Zählrate/Sekunde (cps) angegeben.

T_{Substrat}	Verkippung um	$\gamma_{\text{exp } 2\theta-\omega\text{-Abbildung}}$
1150 °C	$[\bar{1}10]$ $[001]$	$\pm 1,5^\circ$ –
1200 °C	$[\bar{1}10]$ $[001]$	$\pm 1,5^\circ$ (HM) $\pm 1,8^\circ$
1250 °C	$[\bar{1}10]$ $[001]$	$\pm 1,1^\circ$ (HM) $\pm 2,1^\circ$
1300 °C	$[\bar{1}10]$ $[001]$	$\pm 1,2^\circ$ (HM) $\pm 2,1^\circ$

Tabelle 4.3: Experimentell bestimmte Verkippungswinkel aus $2\theta - \omega$ -Abbildungen.

Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie

Die bei einer Reaktionstemperatur von 1200 °C hergestellte Probe wurde intensiver untersucht, indem TEM-Aufsichtspröben und Querschnittspröben angefertigt wurden. Die Abb. 4.10 zeigt einige TEM-Ergebnisse dieser Probe. Die TEM-Aufsichtsaufnahme Abb. 4.10 (a) zeigt Kontrasterscheinungen, deren Abstand etwa 9 nm beträgt. Diese werden wahrscheinlich von Versetzungen verursacht. Es ist zu erwarten, dass an der Grenzfläche zwischen den LZO-Inseln und dem YSZ-Substrat Versetzungen eingebaut werden, die für den Ausgleich der großen Fehlpassung von 4,8 % nötig sind. Um die Versetzungen an der Grenzfläche zwischen den LZO-Inseln und dem YSZ-Substrat zu studieren eignen sich vor allem Hochauflösungsaufnahmen.

Eine HRTEM-Querschnittsabbildung einer LZO-Insel ist in Abb. 4.10 (b) gezeigt. Die Oberfläche dieser LZO-Insel wird durch $\{111\}$ -Flächen begrenzt. Eine schnelle Fouriertransformation (FFT) dieser HRTEM-Aufnahme ist in Abb. 4.10 (c) dargestellt. Dieses FFT-Bild zeigt Reflexe vom YSZ-Substrat und von der LZO-Insel. Die Reflexe der LZO-Insel liegen innerhalb der YSZ-Reflexe; dies deutet auf einen größeren Gitterparameter der Insel gegenüber dem Substrat hin. Aus den Reflexabständen lässt sich eine Fehlpassung von $f = (+4,5 \pm 1,0) \%$ ermitteln. Es ist kein eindeutiger Unterschied für die Netzebenen parallel zur (110)-Ebene und für diejenigen parallel zur (001)-Ebene messbar. Außerdem gibt es Überstrukturreflexe, die von dieser Insel stammen; dies ist ein Hinweis auf die Bildung der Pyrochlorstruktur mit etwa dem doppelten Gitterparameter gegenüber dem YSZ. Wegen der Fehlpassung zwischen der Insel und dem Substrat sollte es Versetzungen geben, die diese ausgleichen. Um die Versetzungen in der Grenzfläche zwischen der LZO-Insel und dem YSZ-Substrat besser sichtbar zu machen, wurde eine Fourierfilterung durchgeführt. Die Fourierfilterung mit dem LZO(004)/YSZ(002)-Reflex ist in Abb. 4.10 (d) dargestellt; diese zeigt die Fehlpassungsversetzungen an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Insel. Um zu untersuchen, ob die Burgersvektoren dieser Versetzungen parallel zur Grenzfläche liegen, wurde auch eine Fourierfilterung mit dem LZO(440)/YSZ(220)-Reflex durchgeführt. Bei dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass eine dieser vier Versetzungen eine Burgersvektorkomponente senkrecht zur Grenzfläche hat; dies ist in Abb. 4.10 (e) gezeigt. Bei den anderen Versetzungen wurde

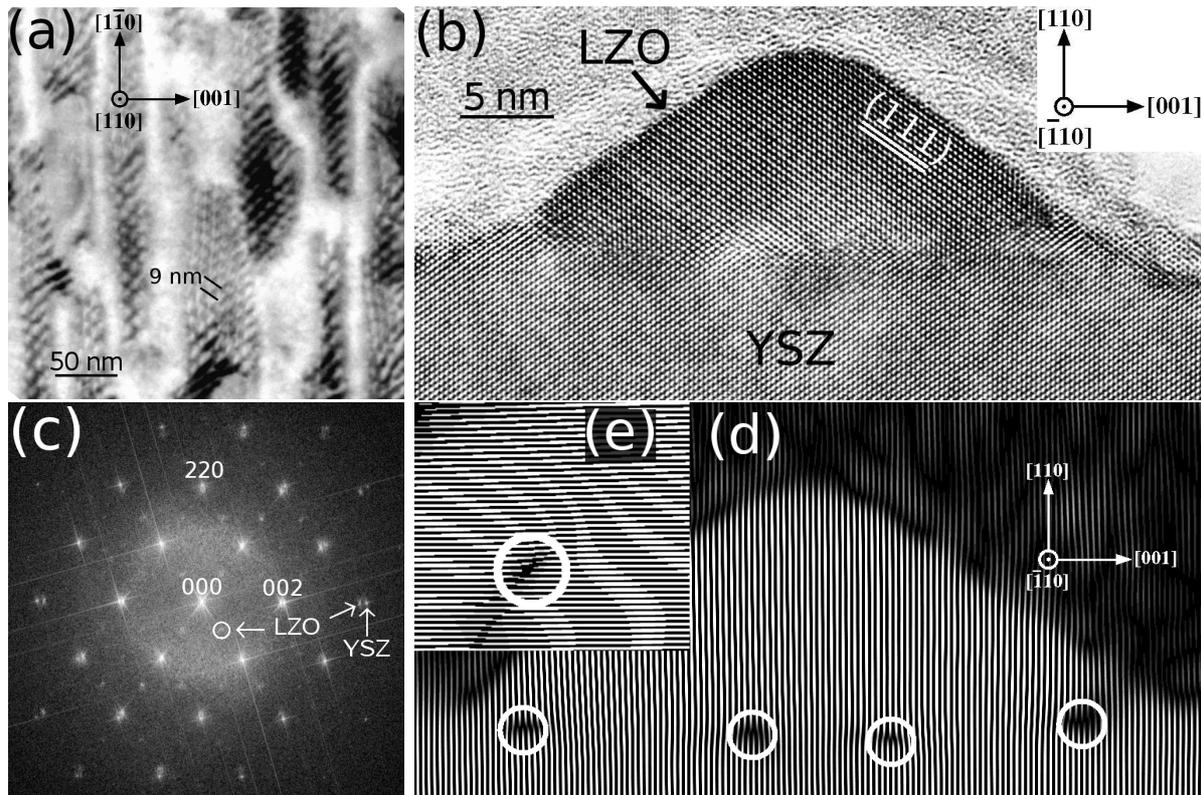


Abbildung 4.10: TEM-Ergebnisse der Gas-Fest-Reaktion bei 1200 °C von La_2O_3 -Dampf (nominale Schichtdicke 4 nm) mit einem YSZ(110)-Einkristall. (a) TEM-Aufsichtsaufnahme; (b) HRTEM-Querschnittsabbildung; (c) Schnelle Fouriertransformation der HRTEM-Querschnittsabbildung 4.10 (b); (d) Fouriergefilterte Abbildung der HRTEM-Abb. 4.10 (b) unter Benutzung des YSZ 002- und LZO 004-Reflexes; (e) Fouriergefilterte Abbildung der HRTEM-Abb. 4.10 (b) unter Benutzung des YSZ 220- und LZO 440-Reflexes. Dargestellt ist der um den Faktor 1,5 vergrößerte Ausschnitt um die linke Versetzung aus Abb. 4.10 (d).

jedoch keine Komponente senkrecht zur Grenzfläche festgestellt.

Bei der Interpretation dieser HRTEM-Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass der Burgersvektor der Versetzungen nicht vollständig aus einer HRTEM-Aufnahme ermittelt werden kann, da in der HRTEM-Aufnahme in Abb. 4.10 (b) nur eine Projektion der Netzebenen auf die $(\bar{1}10)$ -Ebene sichtbar ist.

4.1.4 Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(111)

Experimentelles

Weiterhin wurde die Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 -Dampf mit einem YSZ(111)-Einkristall untersucht. Das Substrat wurde zunächst auf eine Temperatur von etwa 1200 °C geheizt. Die Aufdampftrate lag bei diesem Versuch bei etwa 1 nm/min.

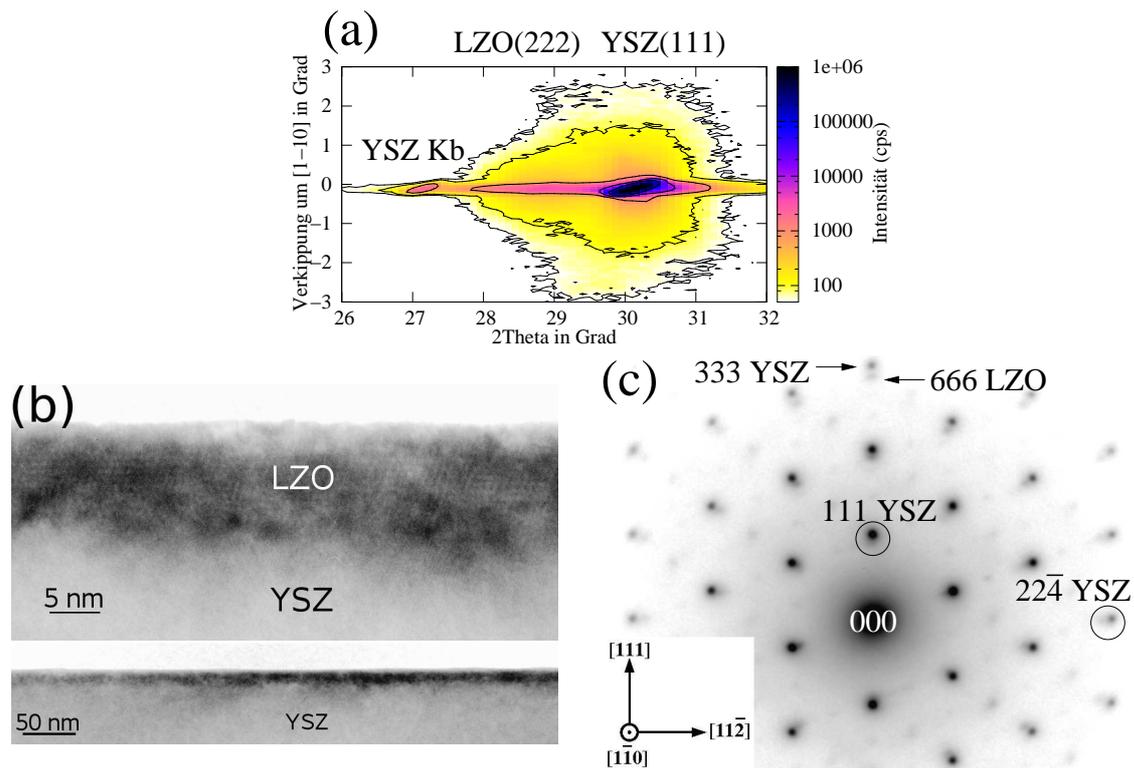


Abbildung 4.11: Resultate der Gas-Fest-Reaktion bei 1200 °C von La_2O_3 -Dampf (nominale Schichtdicke 8 nm) mit einem YSZ(111)-Einkristall.

Ergebnisse

Nach der Gas-Fest-Reaktion von nominal 8 nm La_2O_3 mit einem YSZ(111)-Einkristall ist eine geschlossene LZO-Schicht mit Rauigkeiten von wenigen Nanometern entstanden. Die XRD-Untersuchungen ergaben keine systematischen Verkippungen der LZO-Schicht gegenüber dem YSZ-Substrat. In Abb. 4.11 (a) ist eine $2\theta - \omega$ -Abbildung dargestellt, die die Verkippung um die [110]-Achse des Substrates zeigt. Das schmale Maximum bei einem Verkippungswinkel von 0° wird hauptsächlich durch die Schulter des Substratreflexes verursacht. Die Halbwertsbreite des 222-LZO-Reflexes ($2\theta = 28,7^\circ$) ohne dieses schmale Maximum des Substrates beträgt etwa $0,7^\circ$. Abb. 4.11 (b) zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme eines kleineren und eines größeren Schichtbereiches. Die LZO-Schicht ist geschlossen. In Abb. 4.11 (c) ist ein Querschnittsbeugungsbild dargestellt. Es gibt zusätzliche Reflexe mit einem etwas kleineren Abstand, die von dieser Schicht verursacht wurden. Die Dicke der Schicht liegt im Bereich 11...17 nm. Dies entspricht in etwa dem zu erwartenden Wert nach der Reaktion mit dem Substrat zu LZO. Die theoretisch zu erwartende Schichtdicke beträgt etwa das 1,8-fache der nominal aufgedampften Schichtdicke des unreaktierten La_2O_3 .

4.1.5 Einfluss des Substratfehlschnittes

Verwendete Substrate

Der Einfluss des Substratfehlschnittes wurde untersucht, indem Substrate mit definierten Schnittwinkeln benutzt wurden. Versuche wurden mit YSZ(001)-Substraten mit einem Schnittwinkel von $0,1^\circ$, $0,5^\circ$ und $4,0^\circ$ und einer Schnitt-Neigung um eine $[010]$ - und um eine $[110]$ -Achse durchgeführt. Weiterhin wurden YSZ(110)-Substrate mit einem Schnittwinkel von $0,5^\circ$ und $4,0^\circ$ mit Neigung um die $[001]$ -Achse und die $[\bar{1}10]$ -Achse benutzt. Die Toleranzgrenze lag bei einem Schnittfehler von $0,1^\circ$ (Schnittwinkel $0,1^\circ$ und $0,5^\circ$) bzw. $0,5^\circ$ (Schnittwinkel $4,0^\circ$).

Vorbehandlung der Substrate

Für diese Versuche wurden die Substrate vorbehandelt, indem diese an Luft auf 1400°C mit einer Haltezeit von 120 min erhitzt wurden. Insbesondere bei den größeren Schnittfehlern war es das Ziel, durch sogenanntes „Step bunching“ größere Stufen zu erreichen. Nach dem Heizen wurden diese Substrate im AFM untersucht. Tab. 4.4 zeigt die zu erwartenden Stufenabstände. Der Fall $n = 1$ entspricht einer Stufenhöhe, die dem Netzebenenabstand der (001)-, (110)- bzw. der (111)-Ebene entspricht. Die Höhe der kleinsten gemessenen Stufen bei YSZ(001) und YSZ(110) entspricht dem halben Netzebenenabstand der entsprechenden Ebene. Damit beträgt die kleinste Stufenhöhe bei YSZ(001) $0,257\text{ nm}$ und bei YSZ(110) $0,182\text{ nm}$. Bei YSZ(111) wurden keine Stufen beobachtet, die kleiner waren als der Netzebenenabstand der (111)-Ebene. Damit beträgt die Stufenhöhe in diesem Fall mindestens $0,297\text{ nm}$. Die Tabelle macht deutlich, dass bei einem Schnittwinkel von $4,0^\circ$ die Stufen nur dann mit dem AFM aufgelöst werden können, wenn tatsächlich „Step bunching“ vorliegt, da das laterale Auflösungsvermögen einer neuen AFM-Spitze bestenfalls 20 nm beträgt. Es gibt eine Untersuchung von Thome et al., bei der YSZ-Substrate erhitzt und anschließend im AFM untersucht wurden.¹¹¹ Thome et al. hatten auch nach dem Erhitzen auf 1500°C hauptsächlich Stufenhöhen gemessen, die nicht höher als eine Einheitszelle waren. Über den exakten Schnittwinkel dieser Substrate wird nichts berichtet. Möglicherweise waren nur Substrate mit einem zufälligen Schnittfehler $< 0,5^\circ$ verwendet worden. Ein größerer Schnittwinkel zu einer niedrig indizierten Oberfläche kann jedoch auch zu höheren Stufen führen.

In Abb. 4.12 sind die AFM-Abbildungen eines YSZ-Substrates mit einem Schnittwinkel von $0,1^\circ$ mit Neigung um die $[010]$ -Achse, mit einem Schnittwinkel von $0,5^\circ$ und mit einem Schnittwinkel von $4,0^\circ$ mit Neigung um die $[010]$ - und die $[110]$ -Achse dargestellt. Diese Substrate waren vorher auf 1400°C mit einer Haltezeit von 2 Stunden erhitzt worden. Der schräge Stufenverlauf in Abb. 4.12 (a) deutet darauf hin, dass beim Schnittwinkel von $0,1^\circ$ der Schnitt nicht exakt um die $[010]$ -Achse geneigt ist. Dies wäre jedoch auch nicht verwunderlich, da die Toleranz für den Schnittwinkel ebenfalls $0,1^\circ$ betrug. Abb. 4.12 (b) enthält eine Schnittdarstellung der AFM-Abb. 4.12 (a). Die Stufenhöhe beträgt in diesem Fall, so wie auch bei einem Schnittwinkel von $0,5^\circ$, eine halbe Einheitszelle in $[001]$ -Richtung ($0,257\text{ nm}$). Bei einem Schnittwinkel von $4,0^\circ$ scheinen sich jedoch größere Stufen zu bilden, da die Existenz der Stufen in Abb. 4.12 (e) und (f) deutlich sichtbar ist. Dies war bei einem Schnittwinkel von $4,0^\circ$ jedoch nicht immer der

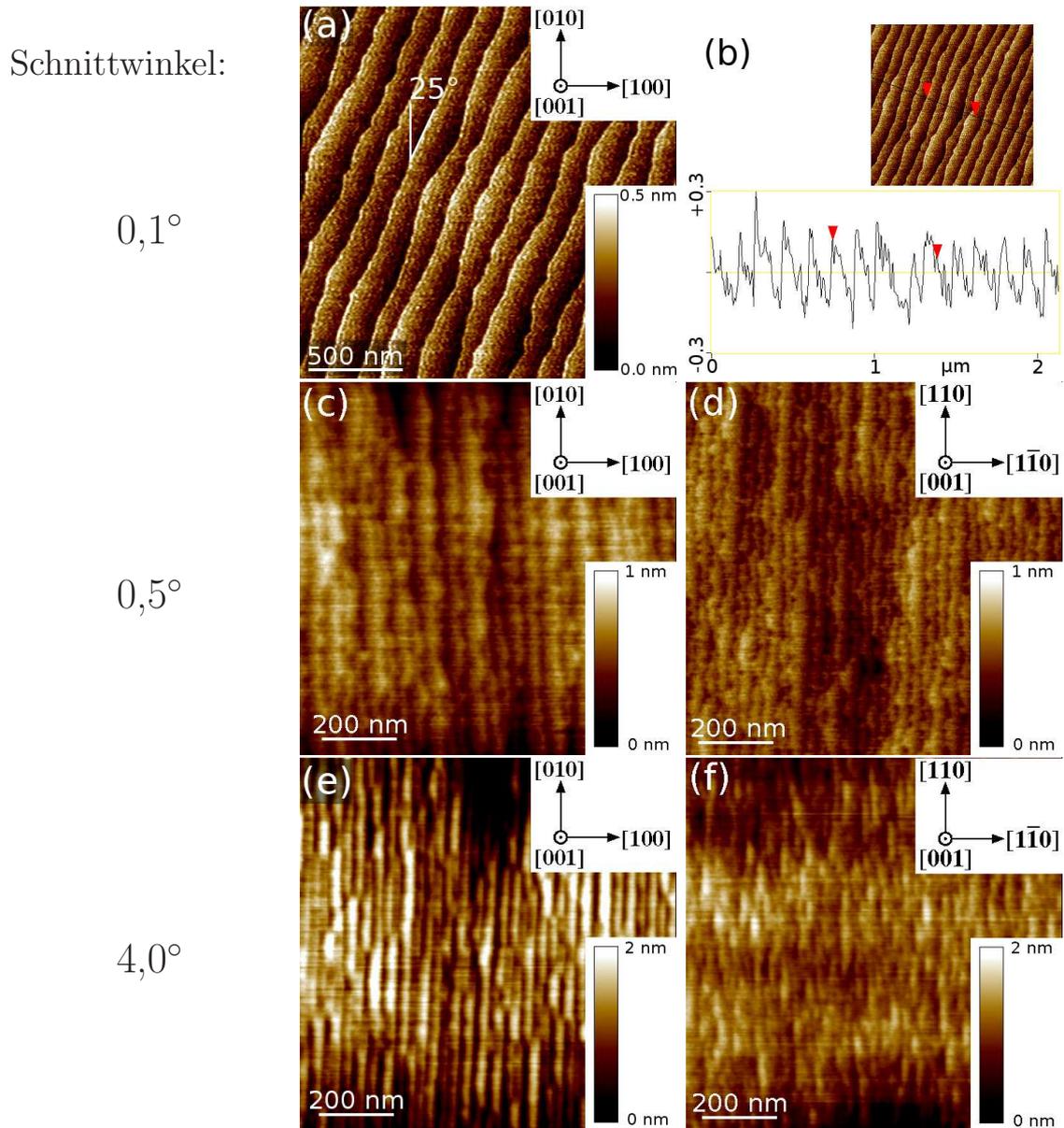


Abbildung 4.12: AFM-Abbildungen nach dem Erhitzen von YSZ-Substraten auf 1400 °C mit einer Haltezeit von 2 Stunden. (a) YSZ(001) mit einem Schnittwinkel von 0,1° mit Neigung um die [010]-Achse. Stufenabstand: $\approx 150 \text{ nm}$. (b) Schnittdarstellung senkrecht zu den Stufenkanten des AFM-Bildes aus Abb. 4.12 (a). Die Stufenhöhe beträgt eine halbe Einheitszelle in [001]-Richtung (0,257 nm). (c) YSZ(001) mit einem Schnittwinkel von 0,5° mit Neigung um die [010]-Achse. Stufenabstand: $\approx 50 \text{ nm}$. (d) YSZ(001) mit einem Schnittwinkel von 0,5° mit Neigung um die [110]-Achse. Stufenabstand: $\approx 30 \text{ nm}$. (e) YSZ(001) mit einem Schnittwinkel von 4,0° mit Neigung um die [010]-Achse. Stufenabstand: $\approx 30 \text{ nm}$. (f) YSZ(001) mit einem Schnittwinkel von 4,0° mit Neigung um die [110]-Achse. Stufenabstand: $\approx 30 \text{ nm}$.

Substrat	$x_{n=1/2}/\text{nm}$	$x_{n=1}/\text{nm}$	$x_{n=2}/\text{nm}$	$x_{n=3}/\text{nm}$	Schnittwinkel α
YSZ(001)	147	295	589	884	$0,1^\circ$
YSZ(001)	29,4	58,9	118	177	$0,5^\circ$
YSZ(001)	3,68	7,35	14,7	22,1	$4,0^\circ$
YSZ(110)	104	208	416	624	$0,1^\circ$
YSZ(110)	20,8	41,6	83,2	125	$0,5^\circ$
YSZ(110)	2,60	5,19	10,4	15,6	$4,0^\circ$
YSZ(111)		170	340	511	$0,1^\circ$
YSZ(111)		34,0	68,1	102	$0,5^\circ$
YSZ(111)		4,25	8,49	12,7	$4,0^\circ$

Tabelle 4.4: Berechnete Stufenabstände für YSZ mit verschiedenen Orientierungen und Schnittwinkeln. Die Stufenhöhe im Fall $n = 1$ entspricht dem Netzebenenabstand der (001)-, (110)- bzw. der (111)-Ebene. Die kleinsten beobachtete Stufenhöhen bei YSZ(001) und YSZ(110) entsprechen dem halben Netzebenenabstand dieser Ebenen. Bei YSZ(111) wurden keine Stufen beobachtet, die kleiner waren als der Netzebenenabstand der (111)-Ebene.

Fall. Bei YSZ(110)-Substraten mit einem Schnittwinkel von $0,5^\circ$ bzw. $4,0^\circ$ waren nach der Wärmebehandlung mit dem AFM keine eindeutigen Stufen nachweisbar.

Reaktion zwischen La_2O_3 -Dampf und einem YSZ(110)-Einkristall mit geneigter Oberfläche; Kippwinkel: $4,0^\circ$ mit Neigung um die [001]-Achse

Ein deutlicher Einfluss des Schnittwinkels wurde im Falle eines YSZ(110)-Einkristalles mit einem Schnittwinkel von $4,0^\circ$ um die [001]-Achse festgestellt. Abb. 4.13 zeigt die XRD-Ergebnisse nach der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 4 nm) mit einem solchen YSZ(110)-Einkristall. Sowohl die $2\theta - \omega$ -Abbildungen als auch die Polfigurmessung zeigen nur eine etwa $2,0^\circ$ um die [001]-Achse verkippte Domäne. Die gemessene Intensität bei einem Verkipfungswinkel von $4,0^\circ$ wird hauptsächlich durch die linke Schulter des Substratpeaks verursacht. Der Substratpeak liegt wegen der schief geschnittenen Oberfläche bei diesem Winkel. Ein zweiter Peak der Schicht wäre bei einem Verkipfungswinkel von $6,0^\circ$ zu erwarten. In der $2\theta - \omega$ -Abbildung ist an dieser Stelle keine Intensität der Schicht messbar. Die XRD-Polfigur zeigt eine ganz schwache Andeutung eines Reflexes bei diesem Winkel, allerdings ist der Untergrund der Polfigurmessung bei $2\theta = 47,7^\circ$ eines unbeschichteten Substrates auch nicht völlig strukturlos.

Von einer weiteren Probe wurden TEM-Proben angefertigt und untersucht. Die nominale La_2O_3 -Schichtdicke dieser Probe betrug 2 nm. Röntgenuntersuchungen lieferten ähnliche Ergebnisse wie diejenigen, die in Abb. 4.13 für eine Schichtdicke von 4 nm gemessen wurden. Lediglich die Intensität des Schichtreflexes war deutlich geringer. In Abb. 4.14 sind eine TEM-Querschnittsaufnahme und ein TEM-Querschnittsbeugungsbild dieser Probe gezeigt. Die Beugungsbilder zeigen Reflexe der Insel, die ca. 2° im Uhrzeigersinn um die [001]-Achse des Substrates verkippt sind. Die Querschnittsaufnahme der LZO-Insel zeigt eine Inseloberfläche, die etwa 2° in die entgegengesetzte Richtung gegenüber der Substratoberfläche verkippt ist. Die Oberfläche der LZO-Insel sollte somit

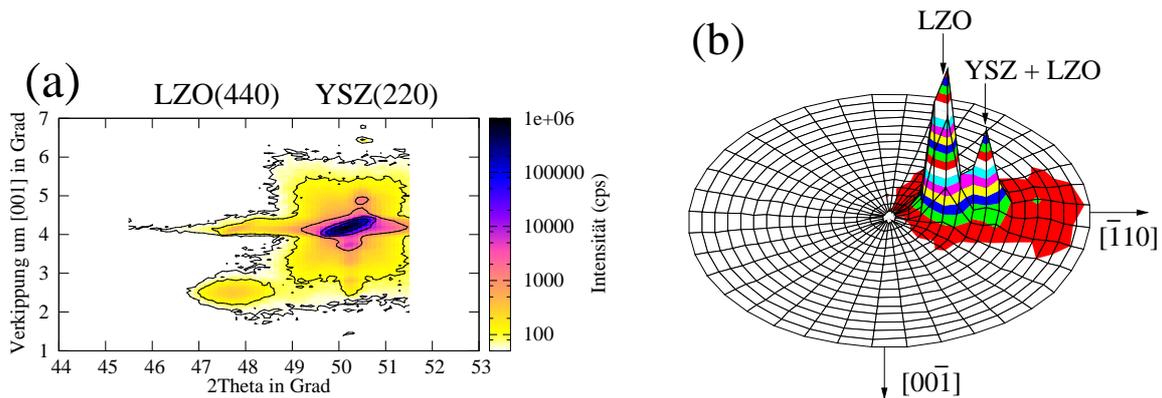


Abbildung 4.13: Resultate der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 4 nm) bei 1200°C mit einem schief geschnittenen YSZ(110)-Einkristall. Die Oberfläche dieses YSZ(110)-Substratstückes ist $4,0^\circ$ um die [001]-Achse verkippt. (a) $2\theta - \omega$ -Abbildung; (b) Polfigurmessung der LZO(440)-Ebene ($2\theta = 47,7^\circ$); dargestellter Wertebereich $\psi = 0 \dots 8^\circ$.

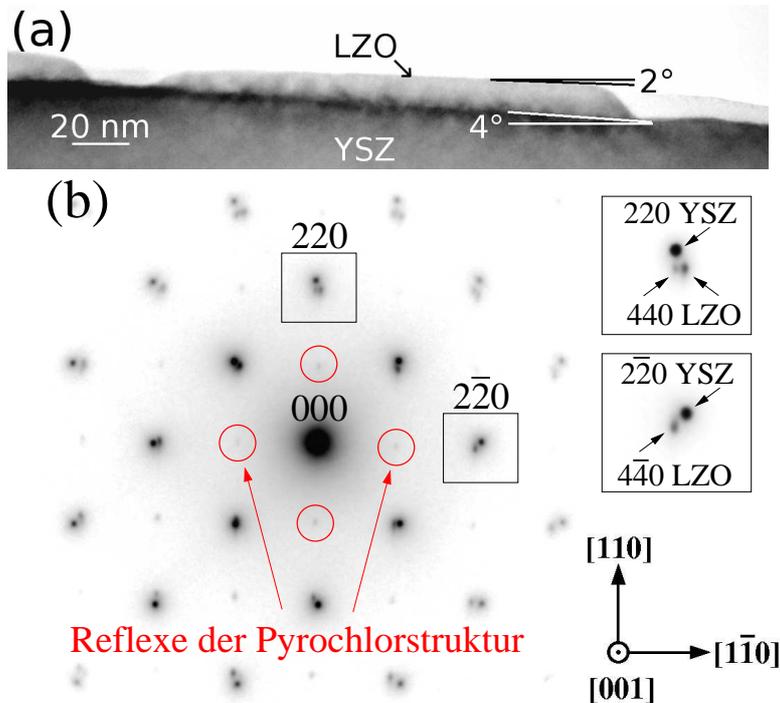


Abbildung 4.14: Resultate der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 2 nm) bei 1200°C mit einem schief geschnittenen YSZ(110)-Einkristall. Die Oberfläche dieses YSZ(110)-Substratstückes ist $4,0^\circ$ um die [001]-Achse verkippt. (a) TEM-Querschnittsaufnahme; (b) TEM-Querschnittsbeugungsbild. Die Reflexe der LZO-Insel sind gegenüber den Substratreflexen um ca. 2° verdreht.

nahezu identisch mit der LZO(110)-Ebene sein, während die Oberfläche des Substrates um ca. 4° gegenüber der YSZ(110)-Ebene verkippt ist.

4.2 Fest-Fest-Reaktion

4.2.1 Reaktion verschiedener Seltenerdoxide mit YSZ(001)

Experimentelles

Um den Einfluss der Reaktionsart zu untersuchen, wurden außer den Gas-Fest-Experimenten noch Fest-Fest-Reaktionen durchgeführt. Die Substrate wurden vor dem Versuch an Luft auf 1200 °C mit einer Haltezeit von 60 min erhitzt. In der Vakuumkammer wurden die Substrate nur wenig geheizt (etwa 100 °C), damit die aufgedampfte Schicht des Seltenerdoxides zunächst möglichst amorph bleibt. Auf eine XRD-Untersuchung der so aufgedampften Seltenerdoxidschicht wurde verzichtet, da diese Seltenerdoxide an Luft nicht stabil sind. Nach dem Aufdampfen der Seltenerdoxidschicht wurden diese Proben direkt im Vakuum auf über 1200 °C geheizt. Diese Temperatur wurde nach ca. 1,5 Stunden erreicht und dann für nochmals 1,5 Stunden gehalten, bevor der Heizer wieder abgeschaltet wurde. Das Abkühlen von der Maximaltemperatur bis auf etwa 300 °C dauerte nochmals über 2 Stunden.

Orientierungsbeziehung bestimmt durch Röntgendiffraktometrie

In Abb. 4.15 sind XRD-Ergebnisse der Fest-Fest-Reaktion von nominal 15 nm La_2O_3 mit einem YSZ(001)-Einkristall dargestellt. Die $2\theta - \omega$ -Abbildung zeigt einen Reflex bei etwa $2\theta = 33,3^\circ$, der sich den LZO(004)-Ebenen zuordnen lässt und keine systematische Verkippung um die [100]-Achse aufweist. Auch die Polfigurmessung der LZO(004)-Ebene zeigte keine systematische Verkippung.

Um die Orientierungsbeziehung der Schicht gegenüber dem Substrat vollständig zu bestimmen, ist es erforderlich, zusätzlich zu den parallel zur Oberfläche liegenden Netzebenen noch Netzebenen zu messen, die außerhalb der Oberfläche liegen. Bei bekannter Kristallstruktur der Schicht und dem Wissen dass $\text{LZO}(001) \parallel \text{YSZ}(001)$ ist, würde prinzipiell ein ϕ -Scan der LZO{404}-Ebenen und der YSZ{202}-Ebenen bei $\psi = 45^\circ$ ausreichen um die Orientierungsbeziehung zu bestimmen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Messung einer Polfigur für einen bestimmten Reflex der Schicht. Diese Messung muss ebenfalls mit dem ϕ -Scan eines Substratreflexes verglichen werden. Die Polfigurmessung der LZO{404}-Ebenen ($2\theta = 47,7^\circ$) ist in Abb. 4.15 (c) dargestellt. Durch den Vergleich dieser Messung mit der Lage der YSZ{202}-Ebenen in einem ϕ -Scan ergab sich folgende Orientierungsbeziehung des Lanthanzirkonates gegenüber dem YSZ:

$$(001)\text{LZO} \parallel (001)\text{YSZ}; [100]\text{LZO} \parallel [100]\text{YSZ}. \quad (4.1)$$

Fest-Fest-Reaktionen wurden auch mit Pr_2O_3 , Sm_2O_3 und Ho_2O_3 durchgeführt. Die bei der Reaktion entstehenden Seltenerd-zirkonate haben in diesen Fällen eine etwas kleinere Fehlpassung gegenüber dem YSZ. XRD-Untersuchungen ergaben auch für diese Fest-Fest-Reaktionen ähnliche Ergebnisse wie bei der Reaktion von La_2O_3 mit YSZ. In allen Fällen galt folgende Orientierungsbeziehung zwischen dem Seltenerzirkonat (REZO)

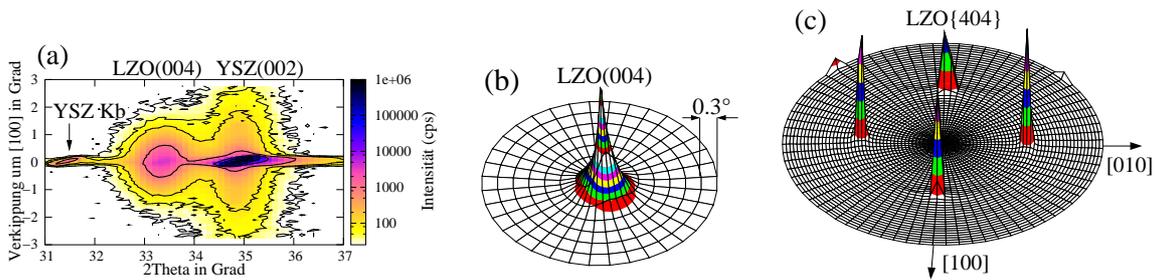


Abbildung 4.15: Resultate der Fest-Fest-Reaktion bei 1200 °C von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 15 nm) mit einem YSZ(001)-Einkristall. (a) $2\theta - \omega$ -Abbildung. (b) Polfigurmessung der LZO(004)-Ebene ($2\theta = 33,3^\circ$); dargestellter Wertebereich $\psi = 0 \dots 2,1^\circ$. (c) Polfigurmessung der LZO{404}-Ebenen ($2\theta = 47,7^\circ$); dargestellter Wertebereich $\psi = 0 \dots 90^\circ$.

und dem Substrat (YSZ):

$$(001)REZO \parallel (001)YSZ; [100]REZO \parallel [100]YSZ. \quad (4.2)$$

Einfluss der Fehlpassung

AFM- und TEM-Aufsichtsaufnahmen sowie auch TEM-Querschnittsaufnahmen zeigten eine Zunahme des Bedeckungsgrades mit kleiner werdender Fehlpassung. TEM-Ergebnisse der Fest-Fest-Reaktionen zwischen La_2O_3 , Pr_2O_3 und Ho_2O_3 und einem YSZ(001)-Einkristall sind in Abb. 4.16 dargestellt.

Die-TEM Aufsichtsaufnahmen Abb. 4.16 (a) zeigen Moiré-Kontraste. Der Punktkontrast bei LZO und PrZO deutet auf eine exakte Orientierung der Schicht gegenüber dem Elektronenstrahl hin. Im Falle des HZO war die Probe etwas verkippt worden, da sonst der Bedeckungsgrad der Schicht nicht erkennbar war.

TEM-Querschnittsaufnahmen zeigen verhältnismäßig hohe und schmale LZO-Inseln, während die PrZO-Inseln bereits deutlich breiter sind. Im Falle der Reaktion von Ho_2O_3 mit YSZ gibt es nahezu eine geschlossene Schicht. Die TEM-Querschnittsbeugungsbilder in Abb. 4.16 (c) bestätigen die bereits in XRD-Untersuchungen gefundene Orientierungsbeziehung. Die um den Faktor 2 vergrößerten Ausschnitte der 004- und der 040-Reflexe des YSZ zeigen eine deutliche Aufspaltung in einen YSZ- und einen LZO- bzw. PrZO-Reflex. Nach der Reaktion von La_2O_3 bzw. Pr_2O_3 mit YSZ sind auch deutlich Überstrukturreflexe der Pyrochlorstruktur sichtbar. Nach der Reaktion von Sm_2O_3 mit YSZ gab es eine nahezu geschlossene Schicht und Querschnittsbeugungsbilder zeigten keine Überstrukturreflexe der Pyrochlorstruktur, was auf die Bildung einer Fluoritstruktur hindeutet (hier nicht gezeigt).

TEM-Querschnittsbeugungsbilder nach der Reaktion von Ho_2O_3 mit YSZ zeigen auch keine Reflexe der Pyrochlorstruktur; es ist ein Reflex mit etwa dem halben Abstand des YSZ-020-Reflexes sichtbar. Ein Reflex mit dem halben Abstand des YSZ-002-Reflexes ist aber nicht erkennbar, was auf eine veränderte Kristallstruktur gegenüber dem Ho_2O_3 hindeutet. Der 040-YSZ- und der 080-HZO-Reflex haben einen geringeren Abstand voneinander als der 004-YSZ- und der 008-HZO-Reflex; dies könnte auf eine verspannte Schicht hindeuten.

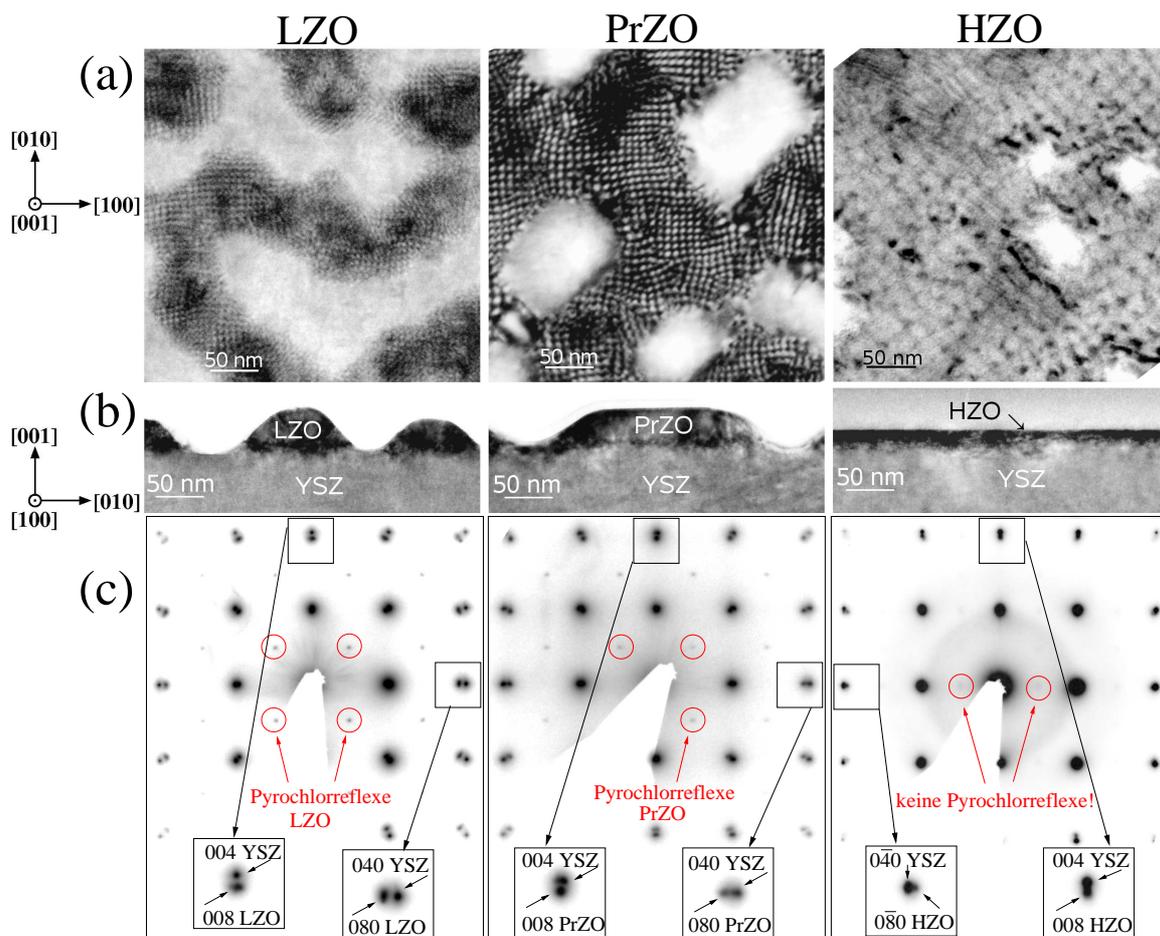


Abbildung 4.16: TEM-Ergebnisse der Fest-Fest-Reaktion von La_2O_3 , Pr_2O_3 und Ho_2O_3 (nominale Schichtdicke 15 nm) mit YSZ(001). a) Aufsichtsaufnahmen mit Moiré-Kontrast; b) Querschnittsaufnahmen; c) Querschnittsbeugungsbilder.

Reciprocal Space Mappings

Es wurden einige RSM-Messungen durchgeführt. Ziel war es zu überprüfen, ob es bei den Seltenerdzirkonaten nach der Fest-Fest-Reaktion zu Verspannungen kommt, die zu unterschiedlichen Gitterparametern parallel und senkrecht zur Grenzfläche führen.

Bei der Durchführung von RSM-Messungen müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Um die Gitterkonstanten der Netzebenen senkrecht und parallel zur Oberfläche mit einer Messung zu bestimmen wäre die Messung von Netzebenen, die im Winkel von 45° zur Oberfläche liegen, am besten geeignet. Eine RSM-Messung einer solchen Netzebene ist aber nur möglich, wenn gleichzeitig der 2θ -Wert von Schicht und Substrat mindestens den doppelten Wert des Winkels haben, den die zu messende Netzebene mit der Oberfläche einschließt. Also sollte der 2θ -Wert größer als 90° sein. Bei dickeren Schichten ist diese Bedingung meist einfach zu erfüllen, durch die Wahl einer höheren Reflexordnung. Bei sehr dünnen Schichten gibt es aber bei größeren 2θ -Werten deutlich weniger Intensität. Die Intensität der dünnen Schicht wird bei größeren 2θ -Werten stärker verringert als die Intensität des Substrates, dadurch wird auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis

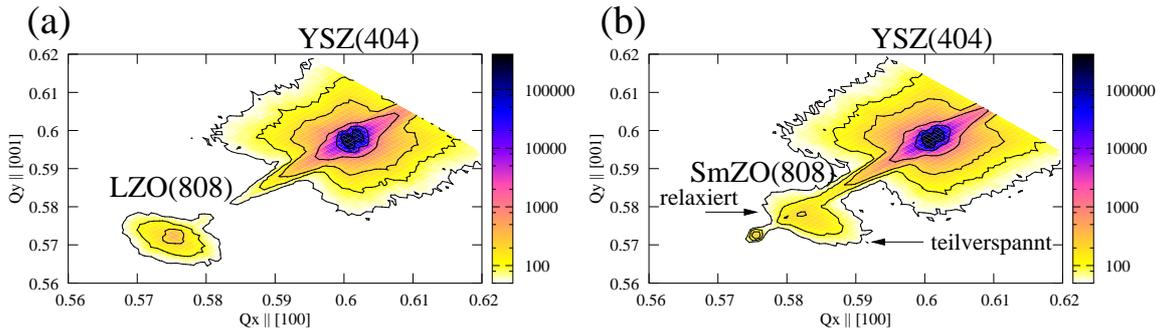


Abbildung 4.17: RSM des YSZ-404- und des Pyrochlor-808-Reflexes nach der Fest-Fest-Reaktion bei 1200 °C zwischen dem YSZ(001)-Einkristall und einer dünnen Schicht (a) La_2O_3 (nominale Schichtdicke 15 nm); (b) Sm_2O_3 (nominale Schichtdicke 15 nm). Das Lanthanzirkonat ist vollständig relaxiert, während das Samariumzirkonat teilweise verspannt ist. Die Intensitätsskala rechts neben den RSM Messungen ist in der Einheit Zählrate/Sekunde (cps) angegeben.

	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
$f_{in-plane}$	4,3 %	3,6 %	2,9 %
$f_{out-of-plane}$	4,4 %	3,5 %	3,6 %

Tabelle 4.5: Ermittelte Fehlpassung aus den RSM-Plots für die LZO- und die SmZO-Probe aus Abb. 4.17 sowie der PrZO-Probe (hier nicht gezeigt). Der Fehler der ermittelten Fehlpassung beträgt etwa 0,4 %.

schlechter.

Im Falle des HZO ist aus dem eben genannten Grund bei einer RSM-Messung des 404-YSZ und des 808-HZO-Reflexes das Signal des 808-HZO-Reflexes nicht mehr eindeutig von dem des 404-YSZ-Reflexes unterscheidbar. Abb. 4.17 zeigt das RSM für das Lanthanzirkonat und das Samariumzirkonat. Ein Vergleich dieser RSM-Messungen zeigt, dass das Lanthanzirkonat vollständig relaxiert ist, während das Samariumzirkonat teilweise verspannt ist. Das Ergebnis der RSM-Messung des PrZO zeigt keine Verspannung der Schicht und ist vergleichbar mit dem des LZO, lediglich die Fehlpassung gegenüber dem YSZ ist etwas kleiner.

Versetzungsanalyse

In Abb. 4.18 sind weitere TEM-Ergebnisse der Aufsichtsprüfung von LZO, PrZO und HZO dargestellt. Abb. 4.18 (a) zeigt eine Hellfeldaufnahme einer um wenige Grad gekippten Probe. Es sind Versetzungskontraste sichtbar. In Abb. 4.18 (b) befinden sich Dunkelfeldaufnahmen, die mit $\vec{g} = 220$ aufgenommen wurden. In Abb. 4.18 (c) sind Dunkelfeldaufnahmen gezeigt, die mit $\vec{g} = \bar{2}20$ aufgenommen wurden. Unter Benutzung des Kriteriums $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ kann eine Versetzungsbestimmung vorgenommen werden. In Abb. (c) kommt es zur Auslöschung der Versetzungskontraste entlang $[\bar{1}10]$. Es könnte sich also um eine Versetzung mit $\vec{b} = a/2[110]$ handeln. Zur Überprüfung müsste näherungsweise

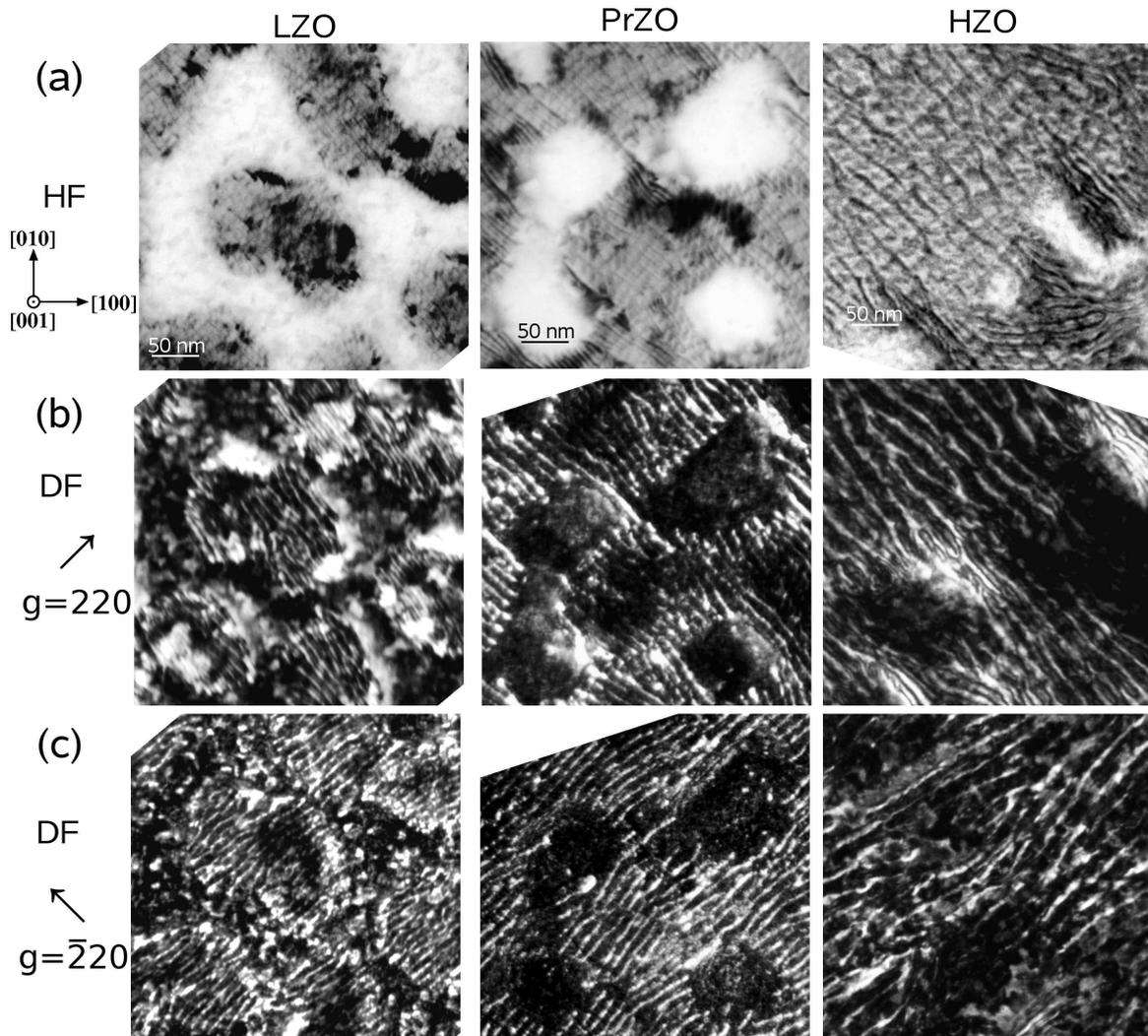


Abbildung 4.18: TEM-Burgersvektoranalyse an planaren Proben nach der Fest-Fest-Reaktion von La_2O_3 , Pr_2O_3 und Ho_2O_3 mit $\text{YSZ}(001)$. a) Hellfeldaufnahme; b) Dunkelfeldaufnahme mit $\vec{g} = 220$; c) Dunkelfeldaufnahme mit $\vec{g} = \bar{2}20$.

bei einer $[\bar{1}12]$ Einstrahlrichtung eine Dunkelfeldaufnahme mit $\vec{g} = \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ durchgeführt werden (siehe Abschnitt 4.1.2, Abb. 4.7). Dies wurde mit mehreren Proben versucht, allerdings waren die Kontrastverhältnisse bei dieser Orientierung so ungünstig, dass die Dunkelfeldaufnahmen kein eindeutiges Resultat lieferten.

Die Ergebnisse aus Abb. 4.18 und zusätzliche Beobachtungen eines doppelten Abstandes der Versetzungskontraste gegenüber den Moirékontrasten deuten auf Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2[110]$ und $\vec{b} = a/2[\bar{1}\bar{1}0]$ hin, deren Linienvektoren entlang der $[\bar{1}10]$ - und der $[110]$ -Richtung verlaufen. Diese Versetzungen sind reine Stufenversetzungen, deren Gleitebene die (001) -Ebene ist. Die ermittelten Versetzungsabstände und die entsprechenden Fehlpassungen sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. In dieser Tabelle befinden sich auch Ergebnisse der Versetzungsanalyse von SmZO , die in Abb. 4.18 aus Platzgründen nicht gezeigt wurden.

	LZO	PrZO	SmZO	HZO
D	9...10 nm	10...12 nm	12...15 nm	18...24 nm
f	3,6...4,0 %	3,0...3,6 %	2,4...3,0 %	1,5...2,0 %

Tabelle 4.6: Ermittelte Versetzungsabstände D und entsprechende Fehlpassung f unter der Annahme von Versetzungen des Typs $\vec{b} = a/2[110]$ die parallel zur Grenzfläche liegen. Entsprechende TEM-Bilder dieser Versetzungen sind für LZO, PrZO und HZO in Abb. 4.18 dargestellt.

4.2.2 Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(110)

Experimentelles

Es wurde ebenfalls eine Fest-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit einem YSZ(110)-Einkristall durchgeführt. Die Reaktion wurde analog zu der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen durchgeführt. Die nominelle Schichtdicke des La_2O_3 lag bei 8 nm.

Ergebnisse

Abb. 4.19 zeigt die XRD- und TEM-Ergebnisse dieser Probe. In Abb. 4.19 (a) und (b) sind $2\theta - \omega$ -Abbildungen gezeigt. In Abb. (a) wurde die Verkippung um die $[\bar{1}10]$ -Achse und in Abb. (b) die Verkippung um die $[001]$ -Achse gemessen. Es gibt eine systematische Verkippung um die $[\bar{1}10]$ -Achse, aber keine um die $[001]$ -Achse. Abb. (c) zeigt die Polfigurmessung der LZO(440)-Netzebene bei $2\theta = 47,7^\circ$ im Bereich $\psi = 0 \dots 1,8^\circ$. Diese Messung bestätigt eine Verkippung um die $[\bar{1}10]$ -Achse. In Abb. (d) ist eine TEM-Aufsichtsaufnahme dieser LZO-Inseln dargestellt. Es sind Moiré-Kontraste sichtbar. In Abb. (e) und (f) befinden sich Querschnittsaufnahmen dieser LZO-Inseln. An der Grenzfläche zwischen dem LZO und dem YSZ gibt es Kontraste, die durch Versetzungen verursacht werden. Abb. (g) und (h) zeigen Querschnittsbeugungsbilder dieser Probe. In dem Beugungsbild Abb. (g) mit einer $[\bar{1}10]$ -Einstrahlrichtung ist eine Aufspaltung der LZO-Reflexe sichtbar. Diese LZO-Reflexe sind etwa um $\pm 1,5^\circ$ gegenüber den YSZ-Reflexen verdreht. Im Querschnittsbeugungsbild mit einer $[001]$ -Einstrahlrichtung gibt es keine Aufspaltung der LZO-Reflexe.

Nach der Fest-Fest-Reaktion mit einem YSZ(110)-Einkristall wurde sowohl in XRD als auch in TEM-Untersuchungen eine Verkippung um die $[\bar{1}10]$ -Achse festgestellt, aber es wurde keine systematische Verkippung um die $[001]$ -Achse gemessen.

Versetzungsanalyse

Es wurden TEM-Aufsichtsaufnahmen zur Kontrastanalyse durchgeführt (Abb. A.12). Abb. A.12 (a) zeigt eine Hellfeldaufnahme, die jedoch keine sichere Unterscheidung zwischen Moiré und Versetzungskontrasten zulässt. Die Dunkelfeldaufnahme mit $\vec{g} = \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ scheint einen Linienkontrast entlang der $[1\bar{1}\bar{2}]$ -Richtung zu zeigen, die Aufnahme mit $\vec{g} = 2\bar{2}0$ zeigt unterbrochene Linienkontraste entlang $[001]$; dies deutet darauf hin, dass ein Versetzungsnetzwerk gemäß Abb. A.12 (e) vorliegen könnte. Damit lassen sich Linienkontraste entlang $[1\bar{1}\bar{2}]$ durch eine Überlagerung von Versetzungslinien entlang $[001]$ und $[1\bar{1}\bar{1}]$ erklären. Eine Übersicht einiger möglicher Versetzungstypen, deren Linienvek-

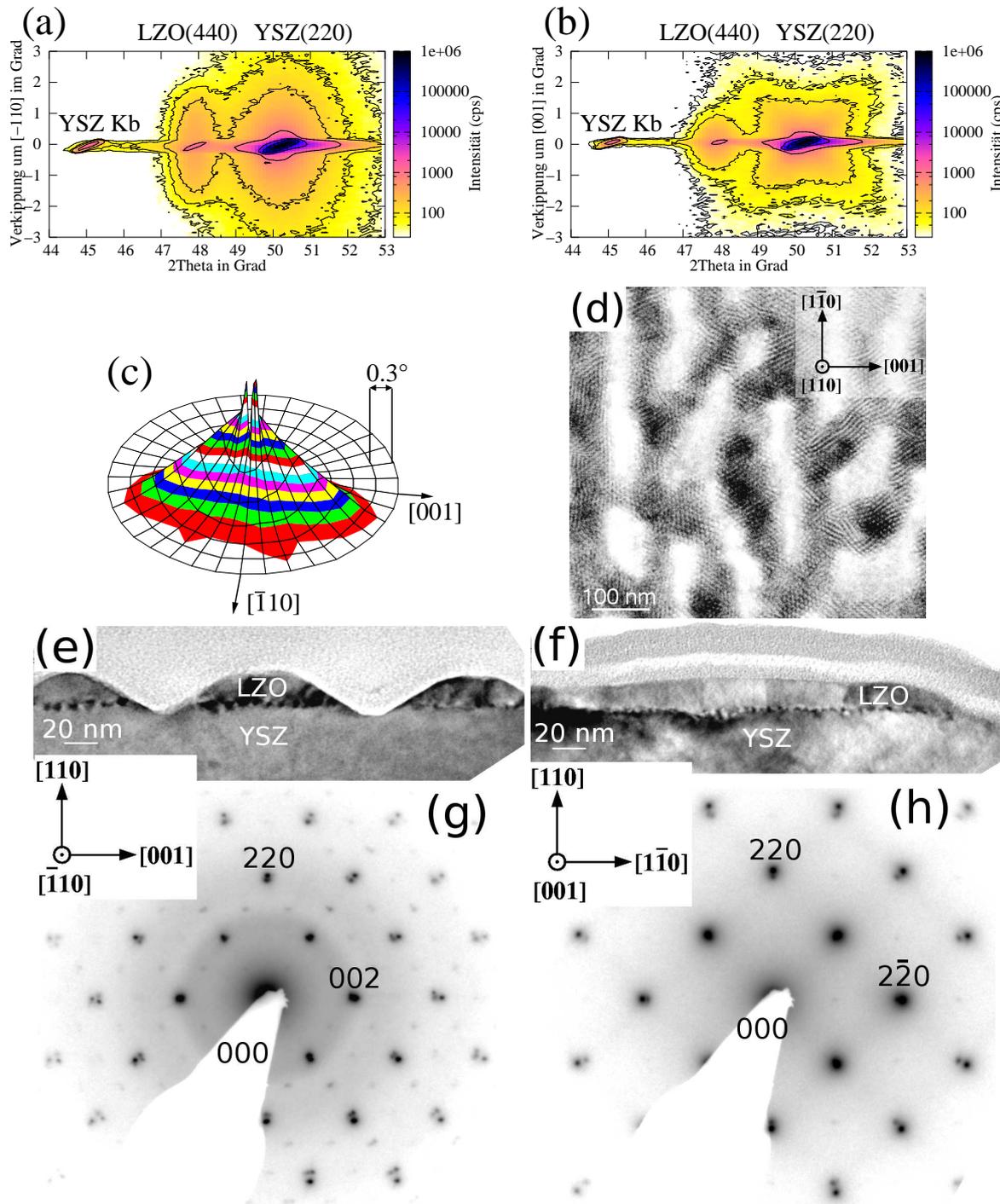


Abbildung 4.19: Resultate der Fest-Fest-Reaktion bei 1200 °C von La₂O₃ (nominale Schichtdicke 8 nm) mit einem YSZ(110)-Einkristall. (a) $2\theta - \omega$ -Abbildung mit Messung der Verkipfung um $[\bar{1}10]$. (b) $2\theta - \omega$ -Abbildung mit Messung der Verkipfung um $[001]$. (c) XRD-Polfigurmessung der LZO(440)-Netzebene ($2\theta = 47,7^\circ$, $\psi = 0 \dots 1,8^\circ$). (d) TEM-Aufsichtsaufnahme. (e) TEM-Querschnittsaufnahme mit $[\bar{1}10]$ -Einstrahlrichtung. (f) TEM-Querschnittsaufnahme mit $[001]$ -Einstrahlrichtung. (g) TEM-Querschnittbeugungsbild mit $[\bar{1}10]$ -Einstrahlrichtung. (h) TEM-Querschnittbeugungsbild mit $[001]$ -Einstrahlrichtung.

toren in der Projektion auf die (110) Ebene näherungsweise entlang der $[1\bar{1}\bar{1}]$ Richtung liegen und deren Burgersvektoren vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$ sind, enthält die Tab. A.3. Eine eindeutige Bestimmung der Burgersvektoren ist nicht möglich; die gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Versetzungskontraste entlang der $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung durch Stufenversetzungen mit dem Burgersvektor $\vec{b} = a/2[101]$ entstehen könnten, deren Gleitebene die $(12\bar{1})$ -Ebene ist. Versetzungskontraste entlang der $[001]$ -Richtung lassen sich durch Stufenversetzungen mit dem Burgersvektor $\vec{b} = a/2[\bar{1}10]$ erklären; diese Versetzungen liegen exakt innerhalb der Grenzfläche.

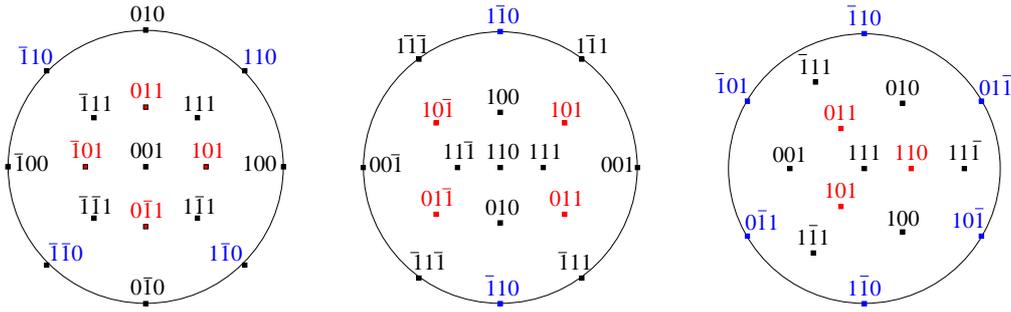


Abbildung 4.20: Schematische Darstellungen der stereographischen Projektionen eines kubischen Materials mit (001)-, (110)- und (111)-Orientierung.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

4.3.1 Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit einem YSZ-Einkristall

Experimenteller Befund

Durch Gas–Fest–Reaktionen von La_2O_3 –Dampf mit YSZ–Einkristallen entstanden $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ –Inseln mit leicht verkippten Bereichen. Diese Ergebnisse entsprechen den erwarteten unter Benutzung des Verkippungsmodells, das zur Erklärung der Reaktionsergebnisse für den Fall einer positiven Fehlpassung zwischen Spinell und Substrat^{14, 52, 112} entwickelt wurde und mit dem sich auch die Verkippfungswinkel und -richtungen bei der Pyrochlorbildungsreaktion auf YSZ(001) erklären ließen.¹¹

Verkippungsmodell

Dieses Verkippungsmodell wird hier kurz vorgestellt und erläutert. Die Verkippungen der Schicht gegenüber dem Substrat können entstehen, wenn die Burgersvektoren der Versetzungen nicht exakt in der Grenzfläche liegen. Dieser Erklärungsansatz wurde bereits vor längerer Zeit benutzt, um Verkippungen von heteroepitaktischen Schichten zu erklären, die durch Dampfphasenepitaxie hergestellt worden waren.¹¹³ Die Burgersvektoren haben eine Komponente \vec{b}_{\parallel} (in-plane), die parallel zur Grenzfläche liegt und die Fehlpassung ausgleicht, und eine weitere Komponente \vec{b}_{\perp} (out-of-plane) die senkrecht dazu liegt und die Verkippfung verursacht. Die maximal mögliche Verkippfung γ_{max} lässt sich bei bekannter Fehlpassung f und dem Burgersvektor \vec{b} folgendermaßen ausrechnen:^{11, 110}

$$\gamma_{max} = \frac{|\vec{b}_{\perp}|}{|\vec{b}_{\parallel}|} \cdot f. \quad (4.3)$$

Abb. 4.20 zeigt die stereographischen Projektionen eines kubischen Materials mit (001)-, (110)- und (111)-Orientierung. Aus diesen stereographischen Projektionen ist die Lage der möglichen niedrig indizierten Burgersvektoren ersichtlich. (Im kubischen Kristallsystem sind die Millerschen Indizes der Richtungen mit denjenigen der Normalenvektoren der Ebenen identisch.)

Zur vollständigen Charakterisierung einer Versetzung ist außer deren Burgersvektor auch noch der Linienvektor \vec{u} wichtig (siehe Abschnitt 2.2.3). Der Burgersvektor und

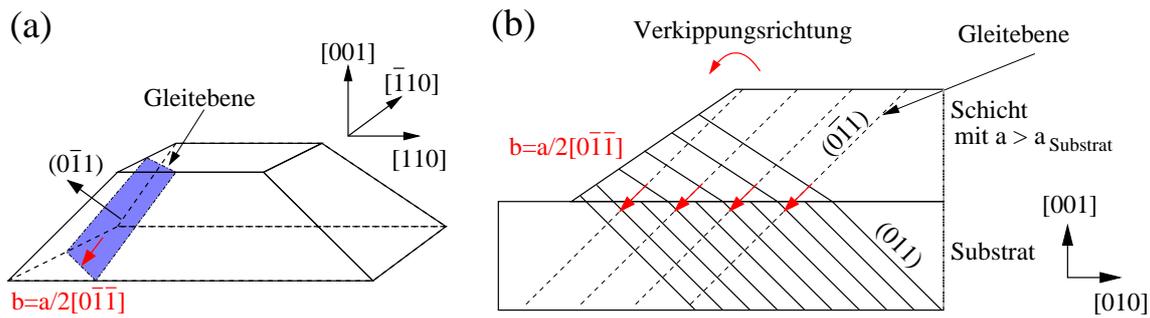


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung des Versetzungseinbaus an der Grenzfläche für den Fall einer Insel mit kubischer Kristallstruktur, die eine positive Fehlpassung gegenüber dem kubischen Substrat mit (001)-Orientierung hat. (a) Lage einer Gleitebene an der Ecke einer Insel. (b) Entstehung der Verkippung durch Versetzungen, die eine gleichgerichtete Komponente außerhalb der Grenzfläche haben.

der Linienvektor spannen zusammen die Gleitebene auf. Versetzungsbewegungen finden hauptsächlich innerhalb der Gleitebene statt.

Der kleinstmögliche Burgersvektor bei einem fcc-Kristall ist vom Typ $a/2\langle 110 \rangle$.³⁵ Burgersvektoren diesen Typs wurden auch bei den Spinellbildungsreaktionen festgestellt^{14,15} und auch bei Gas-Fest-Reaktionen zwischen La_2O_3 und $\text{YSZ}(001)$.^{11,12} Versetzungen mit diesem Burgersvektortyp können jedoch sowohl innerhalb (blaue Farbe in Abb. 4.20), als auch außerhalb (rote Farbe in Abb. 4.20) der Grenzfläche liegen. Die beobachteten Verkippungen lassen sich dadurch erklären, dass die Burgersvektoren eine Komponente außerhalb der Grenzfläche haben. Die Lage dieser Burgersvektoren relativ zur Substratoberfläche ist abhängig von der Substratorientierung.

YSZ(001): 4 verschiedene Burgersvektoren vom Typ $\langle 110 \rangle$ möglich, die alle in einem Winkel von 45° zur Grenzfläche liegen.

YSZ(110): 4 unterschiedliche Burgersvektoren diesen Typs möglich, die einen Winkel von 30° zur Grenzfläche haben (Winkel zwischen $[110]$ und $[101]$ beträgt 60°).

YSZ(111): 3 verschiedene Burgersvektoren diesen Typs denkbar, die in einem Winkel von $54,7^\circ$ zur Grenzfläche liegen (Winkel zwischen $[111]$ und $[101]$ beträgt $35,3^\circ$).

Abb. 4.21 zeigt eine schematische Darstellung einer Insel auf einem kubischen (001)-orientierten Substrat mit der Lage einer Gleitebene, sowie der Lage der Burgersvektoren und der daraus resultierenden Verkippung am Rand einer Insel. Verkippungen wurden auch bei GaSb-Inseln auf GaAs beobachtet,^{114–117} dabei wurde auch festgestellt, dass die Burgersvektoren der Versetzungen am Inselrand alle eine einheitliche Orientierung haben, entsprechend der Abb. 4.21 (b); es handelte sich dort nicht um reine Stufenversetzungen, jedoch um Versetzungen mit dem gleichen Burgersvektortyp. Eine Berechnung für eine geschlossene Schicht ergab, dass eine einheitliche Orientierung der Burgersvektoren energetisch günstiger ist, als Versetzungen mit wechselnden Burgersvektoren, deren resultierende Verkippung sich wieder aufheben würde.¹¹⁴ Entsprechend dieser Berechnung sollte jedoch (bei einer geschlossenen Schicht) die kleinste Energie erreicht werden

durch Versetzungen, deren Burgersvektoren parallel zur Grenzfläche liegen.

Dass dennoch Versetzungen mit Burgersvektoren entsprechend Abb. 4.21 auftreten, könnte mit der Geometrie der Inseln zusammenhängen. Berechnungen unter Benutzung der Finiten-Elemente-Methode (FEM) wurden für SiGe-Inseln auf Si durchgeführt;^{118,119} demnach treten besonders hohe Verspannungen an den Ecken der Inseln auf, die dann zum Einbau der Versetzungen gemäß Abb. 4.21 (a) führen können.

Bei einem (110)-orientiertem Substrat gibt es noch einen anderen Grund für die Anwesenheit von Versetzungen mit Burgersvektoren, die nicht in der Grenzfläche liegen, da bei dieser Substratorientierung ein Fehlpassungsausgleich in [001]-Richtung nicht durch Versetzungen möglich ist, die einerseits vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ sind und deren Burgersvektoren gleichzeitig parallel zur Grenzfläche liegen.

Verkippungswinkel

Substrat	Burgersvektor \vec{b}	Verkippungs- achse	γ_{max}	T=1150 °C	T=1300 °C
				γ_{exp} 2 θ – ω -Abbildung	γ_{exp} 2 θ – ω -Abbildung
YSZ(001)	$a/2[011]$	[100]	2,7°	2,0°	
YSZ(001)	$a/2[011] + a/2[\bar{1}01]$	[110]	3,9°		3,3°
YSZ(110)	$a/2[101]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	1,9°	–	–
YSZ(110)	$a/2[01\bar{1}] + a/2[10\bar{1}]$	$[\bar{1}10]$	1,9°	1,5°	
YSZ(110)	$a/2[01\bar{1}] + a/2[011]$	[001]	2,7°		2,1°
YSZ(111)	$a/2[110]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	3,9°	–	–

Tabelle 4.7: Berechnete und gemessene Verkippungswinkel und -richtungen für Lanthanzirkonat auf YSZ (Fehlpassung $f = 4,8$ %) unter der Annahme von Burgersvektoren des Typs $a/2\langle 101 \rangle$, die nicht parallel zur Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat liegen.

Tab. 4.7 gibt einen Überblick der berechneten und experimentell gemessenen Verkippungswinkel für LZO-Inseln auf YSZ. Die Verkippungen wurden mit Gl. 4.3 unter der Annahme berechnet, dass die Fehlpassung vollständig ausgeglichen wird durch Versetzungen mit Burgersvektoren des Typs $a/2\langle 101 \rangle$, die aus der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat herausweisen. Bei der Berechnung der Verkippungswinkel wurde berücksichtigt, dass sich die Beiträge von Versetzungen mit zwei unterschiedlichen Burgersvektoren überlagern können. Die experimentell ermittelten Verkippungswinkel wurden für zwei unterschiedliche Reaktionstemperaturen angegeben, da eine Änderung der Hauptkipprichtung je nach Reaktionstemperatur beobachtet wurde. In die Tabelle 4.7 wurde nur der experimentell ermittelte Hauptkippwinkel eingetragen.

Die Verkippungen der LZO-Inseln auf YSZ(001) werden bei niedrigeren Reaktionstemperaturen hauptsächlich durch Beiträge von Versetzungen mit einem einzelnen Burgersvektor hervorgerufen. Bei höheren Reaktionstemperaturen lässt sich der gemessene Verkippungswinkel nur durch die Überlagerung von Versetzungen mit zwei unterschiedlichen Burgersvektoren erklären. Insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von 1300 °C hat ein Hauptteil der Versetzungen Burgersvektoren, die aus der Grenzfläche herauswei-

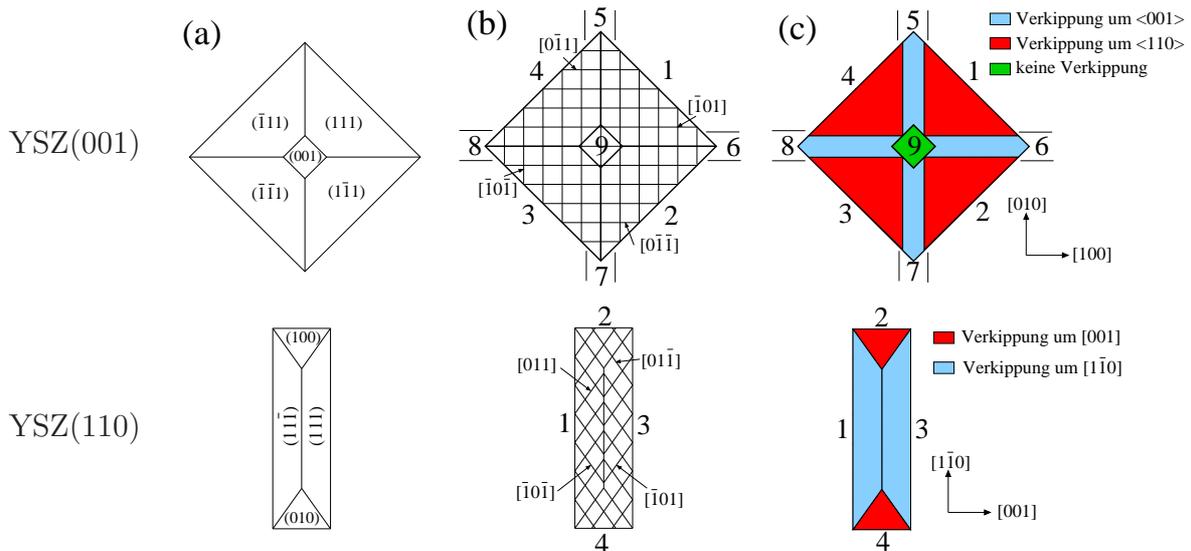


Abbildung 4.22: Modell der Inseln auf YSZ(001) und YSZ(110). (a) Oberflächen der Inseln; (b) Versetzungslinien von Stufenversetzungen, deren Burgersvektoren aus der Grenzfläche herausweisen; (c) Resultierende Verkipfung.

sen.

Die Verkipfungen der LZO-Inseln auf YSZ(110) erfolgen bei niedrigeren Reaktionstemperaturen hauptsächlich um die $[\bar{1}10]$ -Achse. Eine Verkipfung nur um diese Achse könnte darauf hindeuten, dass der Fehlpassungsausgleich bei niedrigen Reaktionstemperaturen bevorzugt durch Versetzungen mit Burgersvektoren parallel zur Grenzfläche erfolgt. Allerdings lässt sich bei einer (110)-Orientierung dadurch nur die Fehlpassung in $[\bar{1}10]$ -Richtung ausgleichen. In $[001]$ -Richtung wären entweder Versetzungen mit dem Burgersvektor $\vec{b} = a[001]$ oder eine Kombination zweier Burgersvektoren mit $\vec{b}_1 = a/2[101]$ und $\vec{b}_2 = a/2[011]$ notwendig. Der letztgenannte Fall führt zu einer Verkipfung um die $[\bar{1}10]$ -Achse. Bei höheren Reaktionstemperaturen ändert sich jedoch das Verkipfungsverhalten. Ein Hauptteil des Lanthanzirkonates zeigt dann eine Verkipfung um die $[001]$ -Achse, dies lässt sich durch die Überlagerung von Versetzungen mit den Burgersvektoren $\vec{b}_1 = a/2[10\bar{1}]$ und $\vec{b}_2 = a/2[101]$ bzw. $\vec{b}_1 = a/2[01\bar{1}]$ und $\vec{b}_2 = a/2[011]$ erklären.

Auf YSZ(111) wurde keine Verkipfung gemessen, was darauf hindeutet, dass die Burgersvektoren der Versetzungen parallel zur Grenzfläche liegen. Eine eindeutige Bestimmung des Burgersvektors gelang bei der untersuchten Probe nicht.

Inselmodell

Ein Modell der LZO-Inseln auf YSZ(001) und YSZ(110) ist in Abb. 4.22 dargestellt. Die Form der Inseln lässt sich damit erklären, dass eine Energieminimierung angestrebt wird. Es gibt sowohl Beiträge von der Grenzfläche, als auch von den Oberflächen der Inseln und des Substrates. Die genauen Oberflächenenergien des Lanthanzirkonates sind nicht bekannt. Bei YSZ mit der Fluoritstruktur haben jedoch die (111)-Ebenen eine berechnete Oberflächenenergie von $65 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, dies ist deutlich weniger als $109 \text{ meV}/\text{\AA}^2$

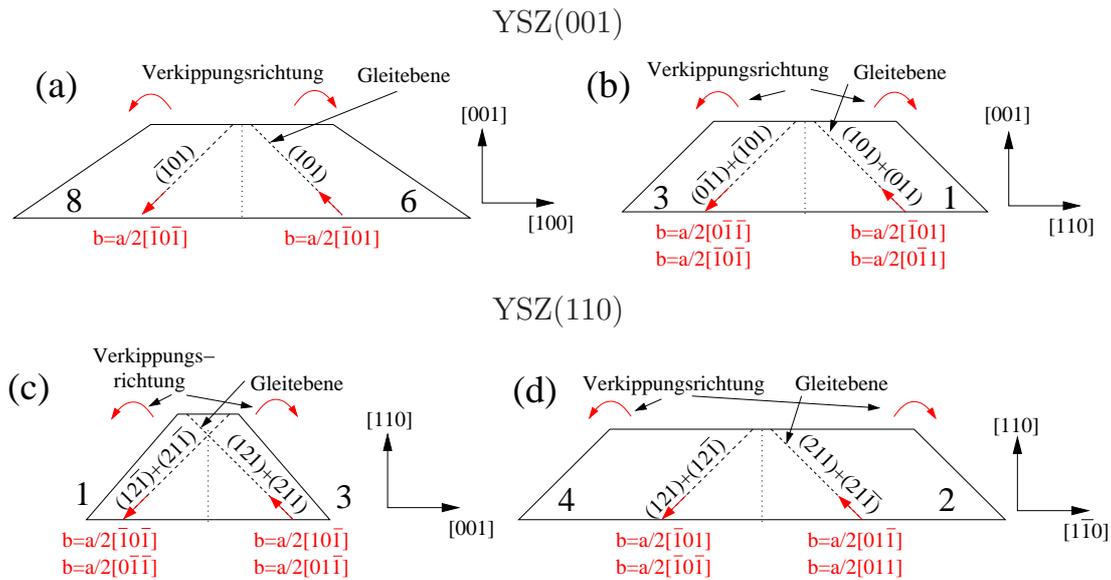


Abbildung 4.23: Schematische Schnittdarstellungen verkippter LZO-Inseln zur Demonstration der Lage der Burgersvektoren und deren Gleitebenen. (a) Insel auf YSZ(001), verkippte Bereiche entsprechen den Domänen 8 und 6 aus Abb. 4.22; (b) Insel auf YSZ(001), verkippte Bereiche entsprechen den Domänen 3 und 1 aus Abb. 4.22; (c) Insel auf YSZ(110), verkippte Bereiche entsprechen den Domänen 1 und 3 aus Abb. 4.22. (d) Insel auf YSZ(110), verkippte Bereiche entsprechen den Domänen 4 und 2 aus Abb. 4.22.

für die $\{100\}$ oder $90 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ für die $\{110\}$ -Ebenen.¹²⁰ Bei LZO wurde ebenfalls eine bevorzugte Bildung von $\{111\}$ -Ebenen festgestellt.¹²¹ Dies entspricht auch den Beobachtungen, die während dieser Arbeit gemacht wurden. Bei der Hochauflösungsaufnahme in Abb. 4.10 (b) von einer LZO-Insel auf YSZ(110) ist erkennbar, dass die Oberfläche durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzt wird. Diese Beobachtung wurde auch bei LZO-Inseln auf YSZ(001) gemacht, wenn die Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls bei der TEM Querschnittsprobe entlang der $[110]$ -Richtung erfolgte (Abb. A.8). Es gab jedoch eine Ausnahme, bei der sich zusätzlich zur (001) - und den $\{111\}$ -Ebenen noch eine weitere Oberflächeebene gebildet hatte, die in der Projektion auf die (110) -Ebene einer $\{221\}$ -Ebene entsprach (Abb. A.9).

Ohne Berücksichtigung des zuletzt genannten Spezialfalls ergibt sich für die LZO-Inseln auf YSZ(001) und YSZ(110) die in Abb. 4.22 (a) schematisch dargestellte Inselform. Die Größe der einzelnen Oberflächen kann variieren. Auf YSZ(111) gab es eine geschlossene LZO-Schicht; der Grund dafür ist ebenfalls die bevorzugte Bildung von LZO $\{111\}$ -Oberflächen.

Die gemessenen verkippten Bereiche lassen sich durch das schematische Versetzungsmodell Abb. 4.22 (b) erklären. Es ergeben sich dann die in Abb. 4.22 (c) gezeigten verkippten Bereiche, wobei die Größe der einzelnen Domänen je nach Reaktionsbedingungen variieren kann. Bei tieferen Reaktionstemperaturen ($1150 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden hauptsächlich die Verkipptungen der blau dargestellten Domänen gefunden, während bei höheren Reaktionstemperaturen ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$) die Verkipptungen der rot dargestellten Domänen dominieren. Abb. A.10 zeigt TEM-Aufsichtsaufnahmen zweier LZO-Inseln auf YSZ(001) und

YSZ(110) nach der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit YSZ bei 1300 °C, die die Situation der Abb. 4.22 widerspiegeln.

Die Lage der Burgersvektoren und deren Gleitebenen ist in Abb. 4.23 schematisch dargestellt. Die Verkipfung der linken Domäne erfolgt gegen den Uhrzeigersinn und die der rechten Domäne erfolgt im Uhrzeigersinn; dies wurde in Elektronenbeugungsuntersuchungen an Querschnittsproben festgestellt. Diese Kipprichtung wurde auch in früheren Untersuchungen von LZO-Inseln auf YSZ(001) ermittelt;¹³ auch bei GaSb-Inseln auf GaAs(001) wurde am rechten Inselrand eine Verkipfung im Uhrzeigersinn festgestellt.¹⁴

Reaktion zwischen La_2O_3 -Dampf und einem YSZ(110)-Einkristall mit geneigter Oberfläche; Kippwinkel: $4,0^\circ$ mit Neigung um die [001]-Achse

Auf einem YSZ-Substrat, dessen Oberfläche gegenüber der (110)-Ebene etwa $4,0^\circ$ um die [001]-Achse geneigt ist, dominiert bei den LZO-Inseln eine einzige Domäne, die ca. 2° gegenüber dem YSZ gekippt ist.

Außerdem zeigten TEM-Querschnittsbilder, dass die Oberfläche der LZO-Inseln nochmals um 2° gegenüber der YSZ-Oberfläche verdreht ist.

Der Grund dafür ist die Minimierung der Oberflächenenergie, da dadurch die Oberfläche der LZO-Insel nahezu einer perfekten stufenfreien (110)-Oberfläche entspricht.

4.3.2 Gas-Fest-Reaktion weiterer Seltenerdoxide mit YSZ(001)

XRD-Untersuchungen ergaben nach der Reaktion von Pr_2O_3 bis zum Ho_2O_3 mit einem YSZ-Einkristall, dass der Hauptteil der Schicht gegenüber dem Substrat unverkippt ist.

Ein Grund könnten die vielen sehr kleinen Inseln bei diesen Seltenerd-zirkonaten sein. Da bei geringerer Fehlpassung der Versetzungsabstand größer wird, haben sehr kleine Inseln nur wenige oder gar keine Versetzungen, so dass sich die bei der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit YSZ beobachtete Domänenstruktur nicht vollständig ausbilden kann.

Die Überlagerung von Versetzungen mit $\vec{b} = a/2[\bar{1}01]$ und $\vec{b} = a/2[\bar{1}0\bar{1}]$ würde ebenfalls zu keiner Verkipfung führen. Allerdings haben Berechnungen ergeben, dass dadurch eine größere Energie erforderlich ist, als bei gleichgerichteten Versetzungen.¹⁴ Deshalb ist es eher unwahrscheinlich, dass dieser Fall auftritt.

Nach der Reaktion von Gd_2O_3 mit YSZ konnte bei Beugungsaufnahmen keine Pyrochlorstruktur nachgewiesen werden. Nach der Reaktion von Ho_2O_3 mit YSZ wurde auch keine Pyrochlorstruktur nachgewiesen; die dort vorhandenen Überstruktureflecke deuten auf unreaktiertes Ho_2O_3 hin. Diese Ergebnisse lassen sich einerseits mit einer größeren Bildungsenthalpie der Pyrochlorphase bei kleinerem Ionenradius des Seltenelementes erklären,^{86,122} da dadurch die Pyrochlorphase mit Gd oder Ho weniger stabil ist als diejenige mit La. Andererseits haben Gd_2O_3 und Ho_2O_3 eine kubische Struktur mit einer Fehlpassung von 4,9 % bzw. 2,8 % zum YSZ. Weiterhin können sich auch noch Festkörperlösungen bilden. In der Literatur wurde bei Untersuchungen der Reaktion von GdMnO_3 - und YSZ-Pulver nach dem Sintern bei Temperaturen ab 1200 °C keine Bildung von $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ festgestellt.^{9,85,86}

Es wurde ein Versuch unternommen, die geringere Bildungsrate der Pyrochlorstruk-

tur auszugleichen, und zwar durch eine höhere Reaktionstemperatur oder eine geringere Aufdampftrate. Dabei änderte sich das Ergebnis der XRD-Untersuchungen nach der Gas-Fest-Reaktion von Pr_2O_3 , Nd_2O_3 und Sm_2O_3 mit YSZ bei ca. 1300 °C nicht wesentlich. Im Falle der Gas-Fest-Reaktion von Gd_2O_3 mit YSZ gab es aber bei dieser höheren Reaktionstemperatur deutliche Unterschiede. Es wurde keine Pyrochlorstruktur gefunden, sondern eine ca. 10 nm dicke Schicht mit Fluoritstruktur. Zusätzlich gab es noch einige Inseln auf dieser Schicht, die wahrscheinlich aus unreaktiertem Gd_2O_3 bestehen. Die Pyrochlorstruktur $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ist bei höheren Temperaturen weniger stabil, aber Gd kann in das YSZ diffundieren und eine Festkörperlösung bilden.

4.3.3 Fest-Fest-Reaktion verschiedener Seltenerdzirkonate mit YSZ

Bei der Fest-Fest-Reaktion verschiedener Seltenerdzirkonate mit YSZ(001) wird keine systematische Verkipfung zwischen der Schicht und dem Substrat gemessen. Bei der Fest-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit YSZ(110) tritt jedoch eine Verkipfung um die $[\bar{1}10]$ -Achse des Substrates auf, aber es wird keine Verkipfung um die $[001]$ -Achse gemessen. Dies war ein erwartetes Ergebnis, da die Fehlpassung auf einem (110)-orientiertem Substrat nicht vollständig durch Versetzungen ausgeglichen werden kann, die parallel zur Grenzfläche liegen und zusätzlich vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ sind. TEM-Aufsaufnahmen in Abb. A.12 zeigen Versetzungskontraste, die auf einen Burgersvektortyp $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$ hindeuten, der nicht parallel zur Grenzfläche liegt. Der maximale Verkipfungswinkel durch einen vollständigen Ausgleich der Fehlpassung mit diesen Burgersvektoren beträgt $\pm 1,9^\circ$. Dieser Verkipfungswinkel steht in Übereinstimmung mit XRD- und TEM-Ergebnissen, bei denen Verkipfungen von etwa $\pm 1,5^\circ$ um die $[\bar{1}10]$ -Achse festgestellt wurden.

Bei der Reaktion zwischen La_2O_3 oder Pr_2O_3 mit YSZ bildete sich eine Pyrochlorstruktur. Die Reaktion von Sm_2O_3 mit YSZ führte zur Bildung einer Schicht mit Fluoritstruktur. Nach dem Heizen der Probe mit Ho_2O_3 auf YSZ gab es eine dünne Schicht, die weder eine Pyrochlor- noch eine Fluoritstruktur aufwies.

4.3.4 Vergleich der Gas-Fest- und der Fest-Fest-Reaktion von La_2O_3 mit YSZ

Durch Gas-Fest-Reaktion erzeugte LZO-Inseln hatten verkippte Bereiche, während durch Fest-Fest-Reaktion erzeugtes LZO die gleiche Orientierung wie das Substratmaterial hat. Dies läßt sich durch Versetzungen mit unterschiedlichen Burgersvektoren erklären. Im Falle der Fest-Fest-Reaktion liegen Versetzungen mit grenzflächenparallelen Burgersvektoren vor. Die verkippten Domänen der durch Gas-Fest-Reaktion erzeugten LZO-Inseln haben Versetzungen mit geneigten Burgersvektoren. In beiden Fällen müssen sich die Versetzungen mit der Reaktionsfront mitbewegen. Abb. 4.24 zeigt schematische Darstellungen der möglichen Versetzungsbewegungen. Im Falle von geneigten Burgersvektoren kann eine Versetzungsbewegung mit der Reaktionsfront durch Gleiten erfolgen, während bei Versetzungen mit grenzflächenparallelen Burgersvektoren die Versetzungsbewegung mit der Reaktionsfront nur durch Klettern erfolgen kann. Bei diesem Kletterprozeß (Abb. 4.24 (b)), muss die eingeschobene Netzebene im Kristallgitter des YSZ

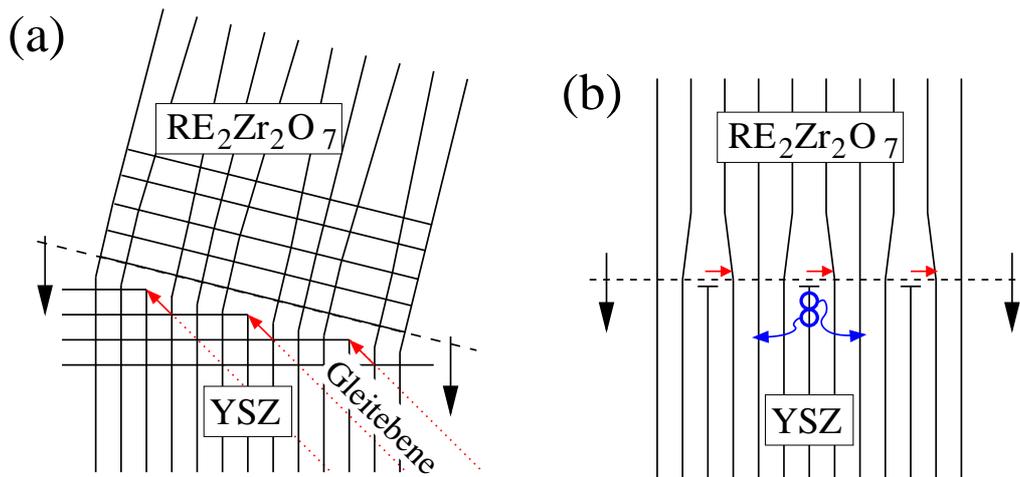


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung der Versetzungsbewegung mit der Reaktionsfront.⁵⁵ (a) Burgersvektor ist geneigt; Versetzungsbewegung durch Gleiten. (b) Burgersvektor parallel zur Grenzfläche; Versetzungsbewegung senkrecht zur Grenzfläche erfordert den Abbau von Atomen im YSZ (Klettern).

abgebaut werden. Dies erfordert sowohl die Diffusion der Kationen als auch der Anionen (Sauerstoff). In früheren Untersuchungen der Spinellbildung ($\text{MgIn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$)^{14, 55} wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Emission der Sauerstoffionen in das dichtgepackte MgO -Gitter ein ungünstiger Prozess ist und sich deshalb aus kinetischen Gründen Versetzungen bilden, deren Burgersvektor geneigt ist und die sich dann durch Gleiten mit der Reaktionsfront mitbewegen können. Im Falle der Pyrochlorbildung auf YSZ besteht der Unterschied darin, dass YSZ bei höheren Temperaturen eine sehr gute Sauerstoffionenleitfähigkeit hat. Der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffionen bei 1100 °C liegt bei $\approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,¹²³ deutlich niedriger sind die Diffusionskoeffizienten der Kationen, im Falle von Zr liegt der Bulk-Diffusionskoeffizient bei dieser Temperatur bei etwa $\approx 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$.¹²⁴ Jedoch könnte der Kationen-Diffusionskoeffizient entlang von Versetzungen oder Korngrenzen deutlich größer sein. Damit ist klar, dass im Falle der Pyrochlorbildungsreaktionen auf YSZ die Kinetik der Reaktion nicht durch die Sauerstoffdiffusion bestimmt werden kann. Einige LZO-Inseln bestanden aus verkippten und zusätzlich einer unverkippten Zentral-Domäne (Abb. A.7 und Abb. A.10); dies deutet darauf hin, dass bei den Pyrochlorbildungsreaktionen der Einbau von Versetzungen mit geneigten Burgersvektoren wahrscheinlich nicht wegen der Kinetik der Versetzungsbewegung erfolgt ist.

Die Reaktionsbedingungen der Gas-Fest-Reaktionen und der Fest-Fest-Reaktionen sind unterschiedlich. Im Anfangsstadium der Gas-Fest-Reaktion reagieren die auf das Substrat treffenden La_2O_3 -Teilchen sofort mit diesem zu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Es findet hauptsächlich eine Oberflächendiffusion statt, die zur Bildung der Pyrochlorinseln führt. Sehr kleine Inseln sind zunächst verspannt, während des Wachstums wird jedoch die kritische Größe für den Einbau von Versetzungen überschritten. Es ist anzunehmen, dass die ersten Versetzungen nahe der Ecken eingebaut werden, da FEM-Rechnungen zufolge^{118, 119} dort die größten Spannungen auftreten. Wahrscheinlich ist in diesem Fall der Einbau

einer Versetzung mit einem geneigten Burgersvektor energetisch günstiger, während im inneren der Insel der Einbau von Versetzungen mit grenzflächenparallelen Burgersvektoren die Fehlpassung effektiver ausgeglichen kann. Berechnungen hatten ergeben, dass die Energie der Versetzungen im Falle gleichgerichteter Burgersvektoren niedriger ist als bei Burgersvektoren mit wechselnder Richtung.¹¹⁴ Dies könnte dazu führen, dass auch die weiteren Versetzungen geneigte Burgersvektoren haben.

Bei den Fest-Fest-Reaktionen ist bereits im Anfangsstadium die gesamte Oberfläche des Substrates bedeckt. Die Reaktion an der Grenzfläche erfordert die Diffusion von La oder Zr bzw. auch beidem durch das Reaktionsprodukt. Die Diffusion von Sauerstoff ist deutlich schneller und beeinflusst deshalb nicht die Reaktionsgeschwindigkeit. Die kritische Dicke im Falle einer Poissonzahl $\nu = 0,2$ ¹²⁵ und einer Fehlpassung von $f = 4,3$ % (Fehlpassung: LZO/YSZ mit Y im LZO; Abschnitt 2.5.3), errechnet mit Hilfe der Gl. 2.8, beträgt $h_c = 2,4$ nm. In diesem Reaktionsstadium sollte die LZO-Schicht zwischen dem YSZ-Substrat und der La_2O_3 -Schicht nahezu geschlossen sein. Versetzungen mit grenzflächenparallelen Burgersvektoren haben bei einer geschlossenen Schicht die geringste Energie. Die für die Reaktion nötige Diffusion ermöglicht gleichzeitig die Versetzungsbe-
wegung durch Kletterprozesse. Sind grenzflächenparallele Versetzungen eingebaut, dann werden diese sehr wahrscheinlich auch erhalten bleiben, wenn es im Verlauf der Reaktion zur Inselbildung kommt.

Der entscheidende Unterschied zwischen den Gas-Fest-Reaktionen und den Fest-Fest-Reaktionen besteht im Anfangsstadium der Reaktion, wenn es zum Einbau der ersten Versetzungen kommt. Bei einer Gas-Fest-Reaktion haben sich dann durch Oberflächendiffusion bereits kleine LZO-Inseln gebildet. Bei einer Fest-Fest-Reaktion sollte in diesem Reaktionsstadium jedoch eine nahezu geschlossene ≈ 2 nm dicke LZO-Schicht zwischen dem YSZ-Substrat und der La_2O_3 -Schicht vorhanden sein.

5 Mangan-stabilisiertes Zirkondioxid

5.1 Durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellte Proben

5.1.1 Herstellung

Es wurden Mn-stabilisierte Zirkondioxidschichten (MnZO-Schichten) auf YSZ mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers hergestellt. Als Ausgangsmaterialien dienen Mn_2O_3 -Pulver (Alfa Aesar, 99,9 %) und ZrO_2 -Tabletten (Balzers, 99 %). Bei der Verwendung eines Elektronenstrahlverdampfers ist es nicht möglich, die beiden unterschiedlichen Oxide Mn_2O_3 und ZrO_2 zu mischen und gleichzeitig im richtigen Verhältnis zu verdampfen, da in diesem Fall zunächst nur das Material mit dem höheren Dampfdruck verdampfen würde. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, wären zwei separate Tiegel für Mn_2O_3 und ZrO_2 und eine magnetischen Ablenkung, die den Elektronenstrahl abwechselnd eine bestimmte Zeit eines dieser beiden Materialien verdampfen lässt. Dies war mit der vorhandenen Anlage jedoch nicht möglich. Deshalb wurde eine andere Methode benutzt, um sofort MnZO-Proben herstellen zu können, ohne Umbauten der vorhandenen Anlage vorzunehmen. Dabei wurde zunächst ein Material verdampft, anschließend die Anlage belüftet und der Tiegel gewechselt. Nach erneutem Evakuieren wurde das nächste Material verdampft. Die Bedampfung erfolgte bei einer Substrattemperatur von etwa 100 °C. Um eine Schicht aus Mn-stabilisiertem ZrO_2 zu erhalten, muss die Probe im Anschluss geheizt werden, damit das Manganoxid in das Zirkondioxid diffundieren kann. Um ein Abdampfen des Manganoxides zu verhindern, wurde als Deckschicht ZrO_2 aufgedampft. Zum Heizen wurden zwei unterschiedliche Varianten benutzt, zum einen das Heizen der Probe an Luft bis auf eine Temperatur von 1400 °C und zum anderen das Heizen direkt in der Vakuumkammer auf eine Temperatur von ca. 1200 °C.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von drei ausgewählten Proben gezeigt, die auf etwas unterschiedliche Weise hergestellt wurden. Eine schematische Darstellung der Herstellungsmethode und der aufgedampften Mengen ist in Abb. 5.1 gezeigt. Die Probe 1 aus Abb. 5.1 (a) wurde nach dem Aufdampfen der Manganoxid- und der Zirkondioxidschicht an Luft bis auf eine Temperatur von 1400 °C geheizt. Die Heizrate betrug 20 K/min, als Haltezeit wurde beim ersten Heizen 1 min verwendet, die Abkühlrate lag bei 10 K/min. Nach dem ersten Heizen erfolgte eine XRD-Untersuchung. Beim zweiten Heizen wurden die gleichen Heiz- und Abkühlraten verwendet, die Haltezeit der Maximaltemperatur betrug jedoch 60 min.

Die Proben 2 und 3 aus Abb. 5.1 (b) und (c) wurden direkt nach dem Aufdampfen der ZrO_2 -Deckschicht im Vakuum ($p \approx 1 \cdot 10^{-3}$ Pa) geheizt. Es dauerte etwa 90 min bis die Temperatur bei mehr als 1200 °C lag. Diese Temperatur wurde für weitere 90 min gehalten. Dann wurde der Heizer abgeschaltet. Es dauerte etwa 2 Stunden bis die Temperatur auf 300 °C abgekühlt war.

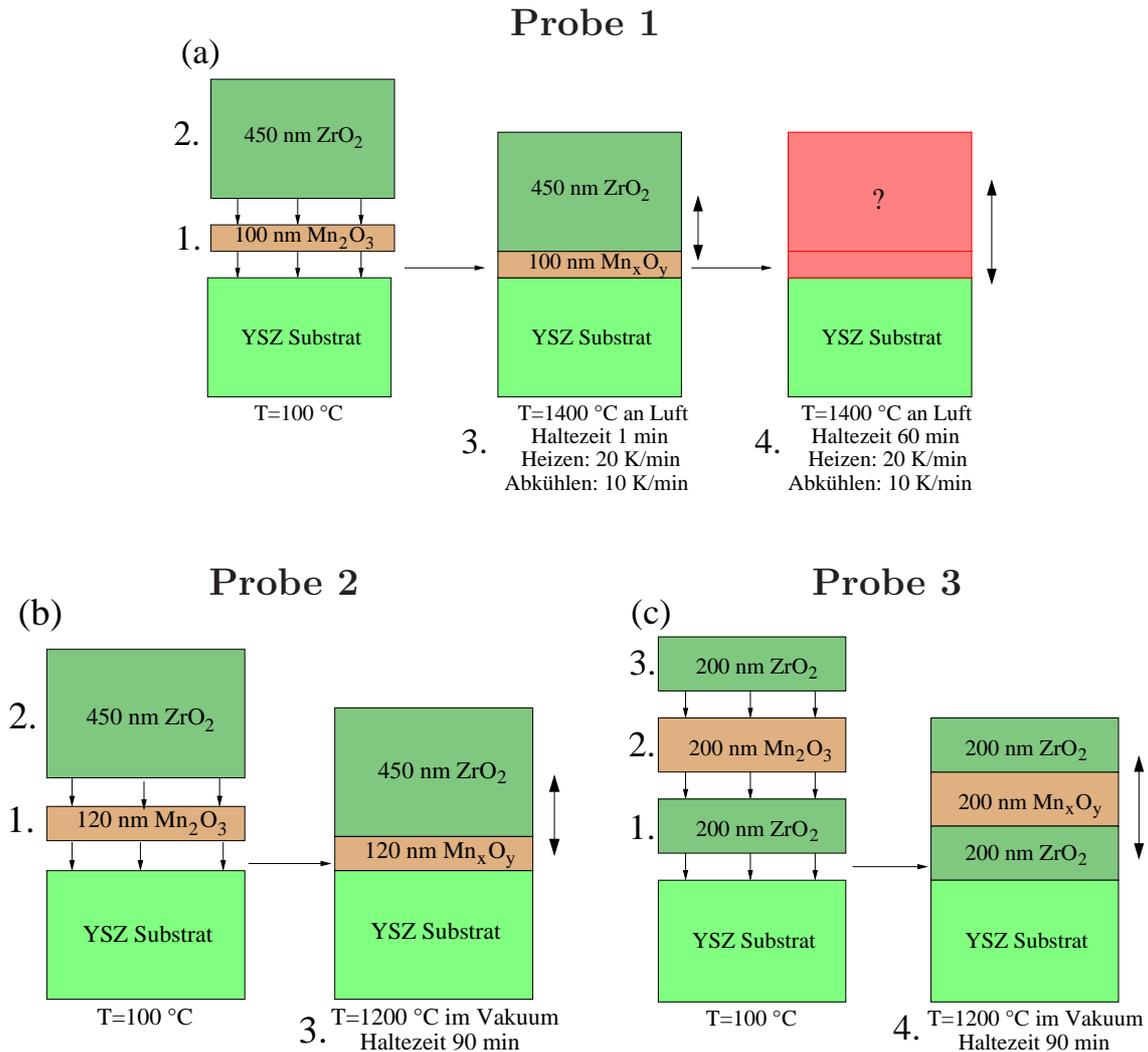


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Herstellung von drei ausgewählten MnZO-Proben, die durch Elektronenstrahlverdampfen von Mn_2O_3 und ZrO_2 hergestellt wurden.

5.1.2 Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie

Nach der Herstellung erfolgte eine Charakterisierung dieser Proben durch verschiedene Röntgendiffraktometriemessungen. Es wurde bei allen Proben ein 2θ -Scan gemessen, da möglicherweise auch polykristalline Anteile vorhanden sind. Abb. 5.2 zeigt diese 2θ -Scans. Der 2θ -Scan der Probe 1 zeigt nach dem Erhitzen auf $1400\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 1 min viele Reflexe, die polykristallinen Phasen von ZrO_2 mit monokliner, tetragonaler bzw. kubischer Struktur und Mn_2O_3 zugeordnet werden können (Abb. 5.2 (a)). Dabei ist anzumerken, dass die kubische und die tetragonale Phase des ZrO_2 nur schwer voneinander zu unterscheiden sind. Nach einem erneuten Heizen an Luft auf $1400\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 60 min gibt es keine Reflexe mehr, die zu polykristallinen Phasen gehören (Abb. 5.2 (b)). Die Probe 2 zeigt ebenfalls sehr viele Reflexe die alle dem ZrO_2 zugeordnet werden können (Abb. 5.2 (c)), während der 2θ -Scan der Probe 3 keine eindeutigen Reflexe von polykristallinen Phasen aufweist (Abb. 5.2 (d)).

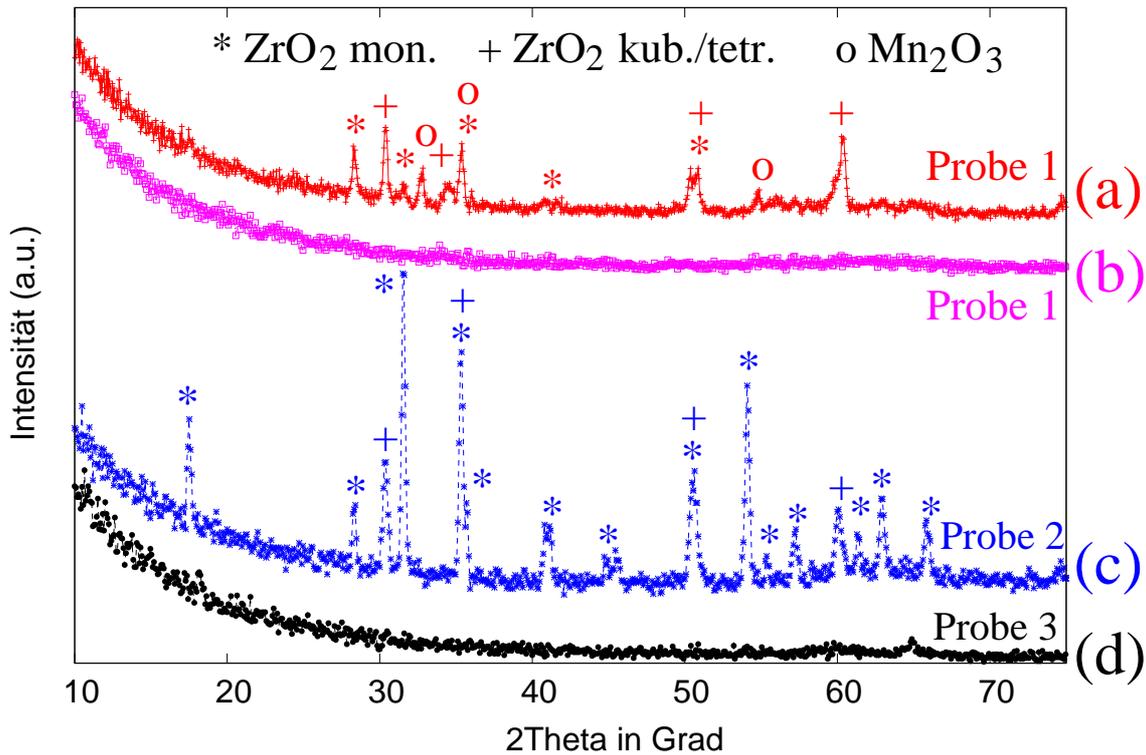


Abbildung 5.2: XRD 2θ -Scans (a) Probe 1 nach einmaligem Heizen auf $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Haltezeit von 1 min; polykristalline Anteile lassen sich ZrO_2 und Mn_2O_3 zuordnen; (b) Probe 1 nach erneutem Heizen auf $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Haltezeit von 60 min; (c) Probe 2, polykristalline Anteile lassen sich ZrO_2 zuordnen; (d) Probe 3.

Das Ziel dieser Experimente war die Herstellung von Mangan-stabilisiertem Zirkon-dioxid. Es ist zu erwarten, dass dieses wegen der geringen Fehlpassung zum Substratmaterial auch dessen Orientierung annimmt. Es wurden $2\theta - \omega$ -Messungen durchgeführt, um diese epitaktischen Schichtanteile zu messen. Die $2\theta - \omega$ -Scans (Abb. 5.3, 5.4) dieser drei Proben zeigen alle einen Reflex, der in der rechten Flanke des YSZ-Peaks liegt und dem Mangan-stabilisierten ZrO_2 (MnZO) zugeordnet werden kann. Abb. 5.3 zeigt die $2\theta - \omega$ -Übersichtsscans dieser Proben mit den Netzebenen parallel zur YSZ(001)-Ebene. Die Scans der Probe 1 und 2 zeigen im Bereich von $2\theta = 50 \dots 60^\circ$ Reflexe, die dem ZrO_2 zugeordnet werden können. Bei der Probe 3 sind an den gleichen Stellen keine oder nur sehr schwache Reflexe sichtbar. Der Reflex bei $2\theta = 37,8^\circ$, der bei der Probe 1 nach einmaligem Heizen auftritt, lässt sich sowohl Mn_2O_3 als auch Mn_3O_4 zuordnen. Nach erneutem Heizen ist dieser Reflex verschwunden, es gibt dann einen Reflex bei $2\theta = 40,6^\circ$, der auch bei den anderen beiden Proben vorhanden ist. Dieser lässt sich grundsätzlich Mn_2O_3 , MnO oder ZrO_2 zuordnen. Dieser Reflex gehört aber wahrscheinlich nicht zu Mn_2O_3 , da dieses im Vakuum bei $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht stabil ist und Sauerstoff verlieren sollte. Außerdem tritt dieser Reflex bei Probe 1 erst nach dem zweiten Heizen auf. Es könnte sich also noch um ZrO_2 oder MnO handeln. MnO würde bedeuten, dass bei Probe 3 das Mangan mit unterschiedlichen Wertigkeiten auftritt, da sich der Reflex bei $2\theta = 44,5^\circ$ Mn_3O_4 zuordnen lässt. Das Auftreten deutlich unterschiedlicher Wertigkeiten ist eher unwahrscheinlich, allerdings kann dies nicht völlig ausgeschlossen werden,

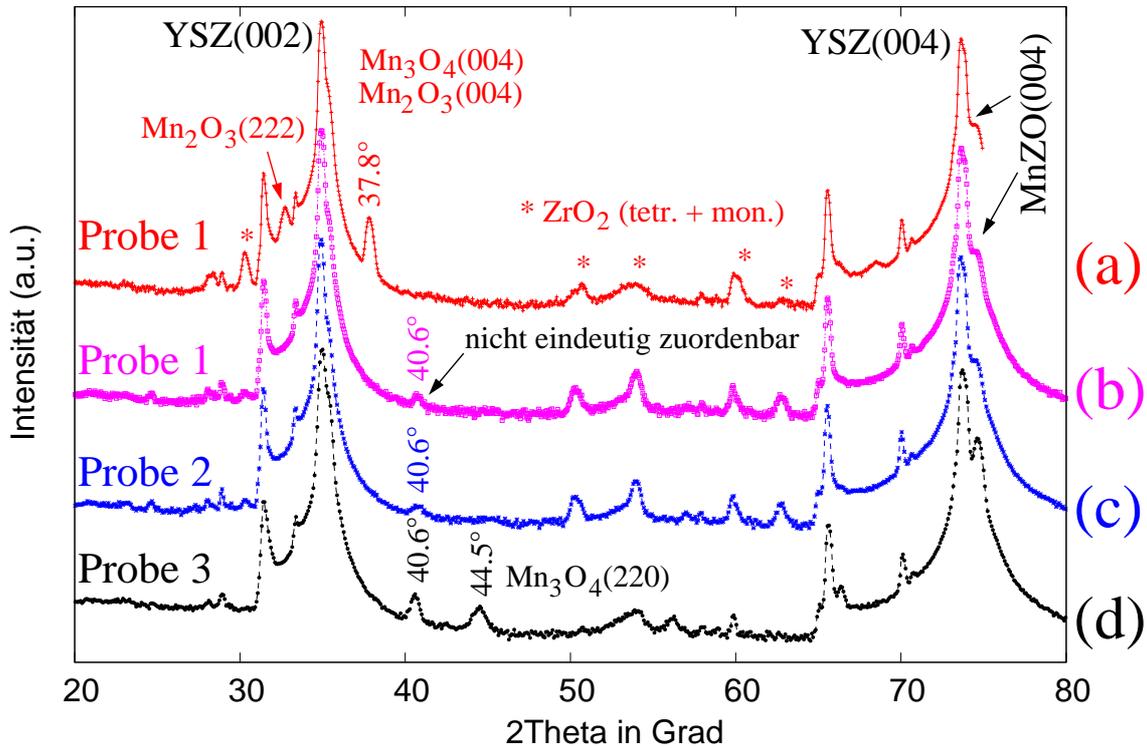
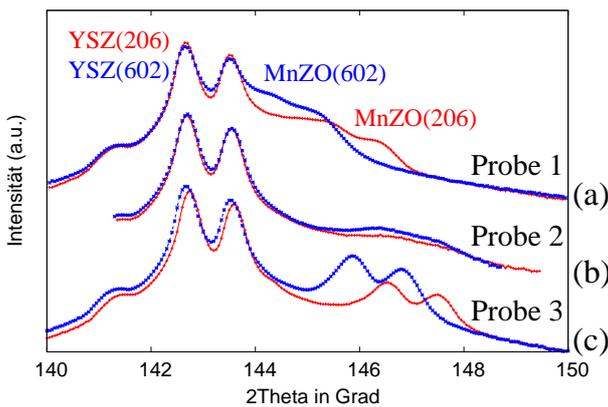


Abbildung 5.3: 2θ – ω Scans (a) Probe 1 nach einmaligem Heizen auf 1400 °C mit einer Haltezeit von 1 min; (b) Probe 1 nach erneutem Heizen auf 1400 °C mit einer Haltezeit von 60 min; (c) Probe 2; (d) Probe 3. Die durch Gradangaben markierten Reflexe werden im Text diskutiert.



ermittelter Gitterparameter:

	MnZO(206)	MnZO(602)
Probe 1	0,5104 nm	0,5121 nm
Probe 2	–	0,5092 nm
Probe 3	0,5088 nm	0,5098 nm

Abbildung 5.4: 2θ – ω –Scans des 206- ($\psi = 18^\circ$) und des 602- ($\psi = 72^\circ$) Reflexes. (a) Probe 1 nach zweimaligem Heizen auf 1400 °C; (b) Probe 2; (c) Probe 3. Die Tabelle rechts enthält die ermittelten mittleren Gitterparameter.

da die Proben nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht hergestellt wurden.

Die Abb. 5.4 zeigt $2\theta - \omega$ -Scans des 206- und des 602-Reflexes, die im kubischen Materialsystem identisch sein sollten. Bei der Probe 1 liegt dieser Reflex sehr nahe am YSZ-Peak. Sowohl bei der Probe 1 als auch bei der Probe 3 unterscheiden sich die 206- und 602-Reflexe des MnZO voneinander. Die Fehlpassung für den 602-Reflex bei $\psi = 72^\circ$ ist geringer als diejenige des 206-Reflexes bei $\psi = 18^\circ$. Dies deutet auf eine verspannte Schicht hin, mit einer geringeren Fehlpassung innerhalb der Grenzfläche und einer größeren Fehlpassung außerhalb dieser Ebene. Bei der Probe 2 ist für den 206-Reflex kein eindeutiges Maximum erkennbar, auch das Maximum des 602-Reflexes ist nur schwach ausgeprägt. Die geringere Intensität dieses Reflexes deutet entweder auf eine Verkippung oder auf deutlich weniger Material hin, das zur Röntgenbeugung beiträgt. Die Tabelle in Abb. 5.4 enthält die ermittelten mittleren Gitterparameter. Der YSZ-Reflex diente als Referenzwert, es wurde ein Gitterparameter von 0,5144 nm für YSZ angenommen.

5.1.3 Schichtmorphologie und Zusammensetzung

Abb. 5.5 zeigt die TEM-Ergebnisse dieser Proben. Auf der linken Seite ist eine typische TEM-Querschnittsabbildung dargestellt. An den gezeigten Schichtbereichen wurden standardfreie EDX-Untersuchungen durchgeführt; diese sollten Informationen zum Mn-Gehalt liefern.

Probe 1: Es ist keine eindeutige Grenze zwischen der Schicht und dem Substrat sichtbar. In Beugungsuntersuchungen wurde an der Oberfläche (OF) keine eindeutige Änderung der Reflexabstände beobachtet. Bei der TEM-Probenpräparation kann es passieren, dass die eigentliche Schicht abplatzt. Ein Nachweis, ob dies an der betreffenden Probenstelle passiert ist, kann durch die Aufnahme mehrerer EDX-Spektren erfolgen. Wird im EDX-Spektrum Mangan an der OF nachgewiesen, dann handelt es sich sehr wahrscheinlich um die hergestellte MnZO-Schicht. An den in der TEM-Abbildung markierten Stellen wurde eine EDX-Untersuchung durchgeführt. Diese EDX-Spektren sind rechts neben dem TEM-Bild dargestellt. Die ermittelten Verhältnisse von Mn/Zr und Y/Zr sind in Tab. 5.1 eingetragen. Auch weniger als 100 nm von der OF entfernt ist Y nachweisbar. Das Mn/Zr-Verhältnis beträgt etwa 0,05 bis zu einer Tiefe von etwa 1000 nm. Aber auch in einer Tiefe von 1600 nm ist Mn eindeutig nachweisbar. Dies deutet auf eine mittlere Mn-Diffusionslänge von etwa 1 μm hin. Erst in einer Tiefe von 2150 nm ist kein Mn mehr nachweisbar.

Probe 2: Die MnZO-Schicht dieser Probe hat eine Dicke von etwa 300 nm. Diese Schicht ist allerdings nicht geschlossen. An vielen Stellen wird diese MnZO-Schicht durch Kristallite unterbrochen, die im Hellfeldmodus heller sind als die restliche Schicht (Abb. 5.5 (b)). Dies deutet auf eine andere Orientierung dieser Kristallite gegenüber der restlichen Schicht hin. Beugungsuntersuchungen zeigten an diesen Stellen zusätzliche Reflexe, die nicht zur kubischen Phase von ZrO_2 gehören. Diese Reflexe ließen sich monoklinem ZrO_2 zuordnen. Die EDX-Untersuchung ergab, dass in diesen helleren Kristalliten kein Mn und nahezu kein Y nachweisbar war. Es handelt sich bei diesen Kristalliten um

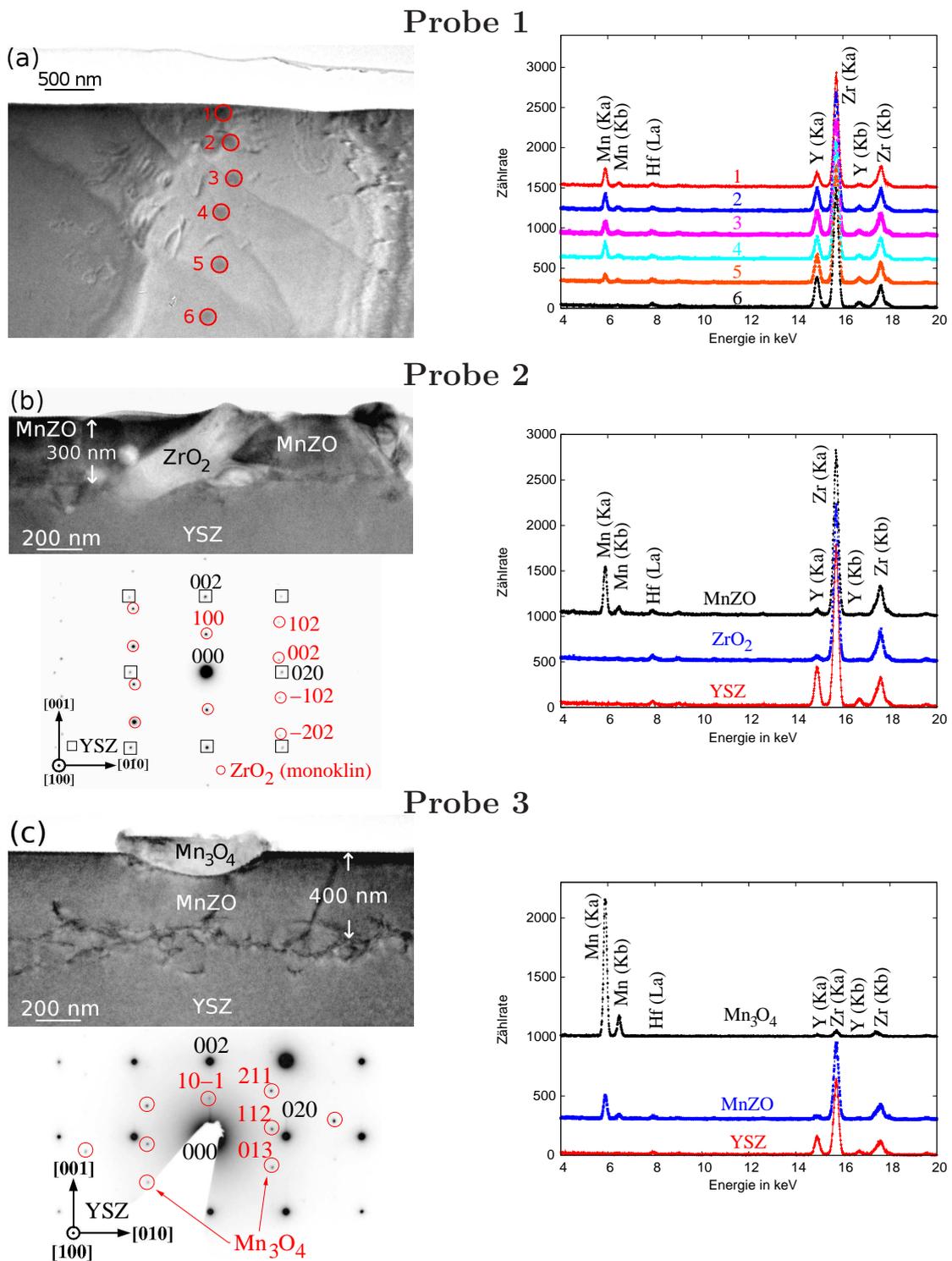


Abbildung 5.5: TEM-Ergebnisse der MnZO-Querschnittsproben. Links befinden sich Querschnittsabbildungen und rechts die an gleicher Probenstelle aufgenommenen EDX-Spektren. (a) Probe 1; (b) Probe 2, das Beugungsbild wurde an dem helleren Kristallit aufgenommen. Dessen Reflexe lassen sich monoklinem ZrO_2 zuordnen. Das Beugungsbild enthält auch Reflexe der kubischen ZrO_2 -Phase, des Substrates. (c) Probe 3, das Beugungsbild wurde an dem Kristallit oberhalb der MnZO-Schicht aufgenommen. Die zusätzlichen Reflexe lassen sich Mn_3O_4 zuordnen. Die Hauptreflexe stammen von der MnZO-Schicht, diese lassen sich nicht von den YSZ-Reflexen unterscheiden.

Probe 1						
Stelle	1	2	3	4	5	6
Entfernung von OF	80 nm	380 nm	740 nm	1090 nm	1600 nm	2150 nm
Mn/Zr	0,06	0,05	0,04	0,05	0,03	0,00
Y/Zr	0,11	0,17	0,19	0,17	0,22	0,24

Probe 2				Probe 3			
Stelle	MnZO	ZrO ₂	YSZ	Stelle	MnZO	Mn _x O _y	YSZ
Mn/Zr	0,12	0,00	0,00	Mn/Zr	0,12	13	0,00
Y/Zr	0,03	0,03	0,23	Y/Zr	0,03	0,19	0,23

Tabelle 5.1: Ergebnisse der EDX-Analyse von den drei unterschiedlichen MnZO-Proben (Abb. 5.1, Abb. 5.5).

unstabilisiertes ZrO₂ mit einer monoklinen Kristallstruktur. Neben diesen Kristalliten gab es aber epitaktische Schichtbereiche mit einem Mn/Zr-Verhältnis von etwa 0,12.

Probe 3: Diese Probe hat eine geschlossene MnZO-Schicht mit einer Dicke von etwa 400 nm. An der Oberfläche dieser Probe gab es Kristallite, die im Beugungsmodus zusätzliche Reflexe verursachten, welche nicht zur kubischen Phase des ZrO₂ gehörten. Eine EDX-Untersuchung mehrerer solcher Kristallite ergab ein kräftiges Mn-Signal und nahezu kein Signal eines anderen schweren Elementes wie Y oder Zr. Es handelt sich bei dem Kristallit also um ein Manganoxid. Das schwache Signal von Y und Zr könnte durch eine Anlagerung von Zr und Y auf der Oberfläche dieses Kristallites verursacht werden. Solche Verunreinigungen sind sehr wahrscheinlich, da der Hauptteil der Probe aus YSZ besteht und während des Ionendünnens bei der TEM-Probenpräparation Material abgesputtert wird und sich dieses an anderen Stellen wieder anlagern kann. Der Mn-Anteil des gezeigten Manganoxid-Kristallites ist mindestens 13 mal größer als ein eventuell noch vorhandener Zr-Anteil. Die Beugungsreflexe dieses Kristallites ließen sich Mn₃O₄ zuordnen. Die EDX-Analyse der MnZO-Schicht ergab ein Mn/Zr-Verhältnis von 0,12.

Substrat	Sputterzeit	Schichtdicke
YSZ(001)	20 h	320 nm
YSZ(110)	10 h	160 nm
YSZ(111)	18 h	440 nm

Tabelle 5.2: Sputterzeit und Schichtdicke der in dieser Arbeit untersuchten MnZO-Schichten, die durch Sputtern auf YSZ(001), YSZ(110) und YSZ(111) hergestellt wurden. Die Schichtdicke wurde durch TEM-Querschnittsaufnahmen ermittelt; dabei wurden Variationen der Schichtdicke von etwa ± 20 nm festgestellt.

5.2 Durch Sputtern hergestellte Proben

5.2.1 Herstellung

Die Herstellung der MnZO-Schichten durch Elektronenstrahlverdampfen führte zu Inhomogenitäten in der Zusammensetzung, und EDX-Messungen ergaben einen deutlich kleineren Mn-Gehalt in der Schicht, als ursprünglich verdampft wurde. Deshalb wurde zu einer weiteren Herstellungsmethode übergegangen. Durch die Benutzung einer Sputteranlage war eine gleichzeitige Beschichtung von unterschiedlichen Materialien möglich, indem ein Sputtertarget benutzt wurde, das diese Materialien im gewünschten Mischungsverhältnis enthält. Die ursprüngliche Zusammensetzung des benutzten Sputtertargets war $\text{Mn}_{0,32}\text{Zr}_{0,68}\text{O}_2$. Es wurden drei Proben ausgewählt, deren Ergebnisse in diesem Kapitel präsentiert und diskutiert werden. Die Tab. 5.2 enthält eine Übersicht mit der Schichtdicke und der Substratorientierung dieser MnZO-Proben.

5.2.2 Schichtmorphologie und Fehlpassung

Die TEM-Querschnittsaufnahmen zeigen geschlossene MnZO-Schichten mit einer homogenen Dicke (Abb. 5.6). In Abb. 5.7 sind Elektronenbeugungsbilder dieser MnZO-Proben dargestellt.

Das Beugungsbild der MnZO-Schicht auf YSZ(001) zeigt eine Aufspaltung der Reflexe. Die inneren Reflexe gehören zum YSZ, die äußeren zum MnZO. Näherungsweise scheint die Fehlpassung der MnZO-Schicht für die Netzebenen parallel zur YSZ(100)-Ebene und die Netzebenen parallel zur YSZ(001)-Ebene gleich groß zu sein. Eine Messung der Reflexabstände des 004- und des $00\bar{4}$ -Reflexes ergibt eine Fehlpassung von -2,1 %. Die Messung der Abstände des 400- und des $\bar{4}00$ -Reflexes ergibt -2,6 %.

Bei den MnZO Schichten auf YSZ(110) bzw. auf YSZ(111) wird noch deutlicher, dass sich die Gitterparameter außerhalb und innerhalb der Grenzfläche unterscheiden. Auf YSZ(110) sind die MnZO-220 Reflexe nicht von den YSZ-220 Reflexen zu unterscheiden, während die $2\bar{2}0$ -Reflexe von MnZO und YSZ deutlich voneinander getrennt sind. Ähnlich ist es im Fall der MnZO-Schicht auf YSZ(111), wo die 111-Reflexe von Schicht und Substrat nicht zu unterscheiden sind, während die $\bar{2}20$ -Reflexe aber deutlich voneinander getrennt sind. Dies deutet darauf hin, dass die Netzebenenabstände der

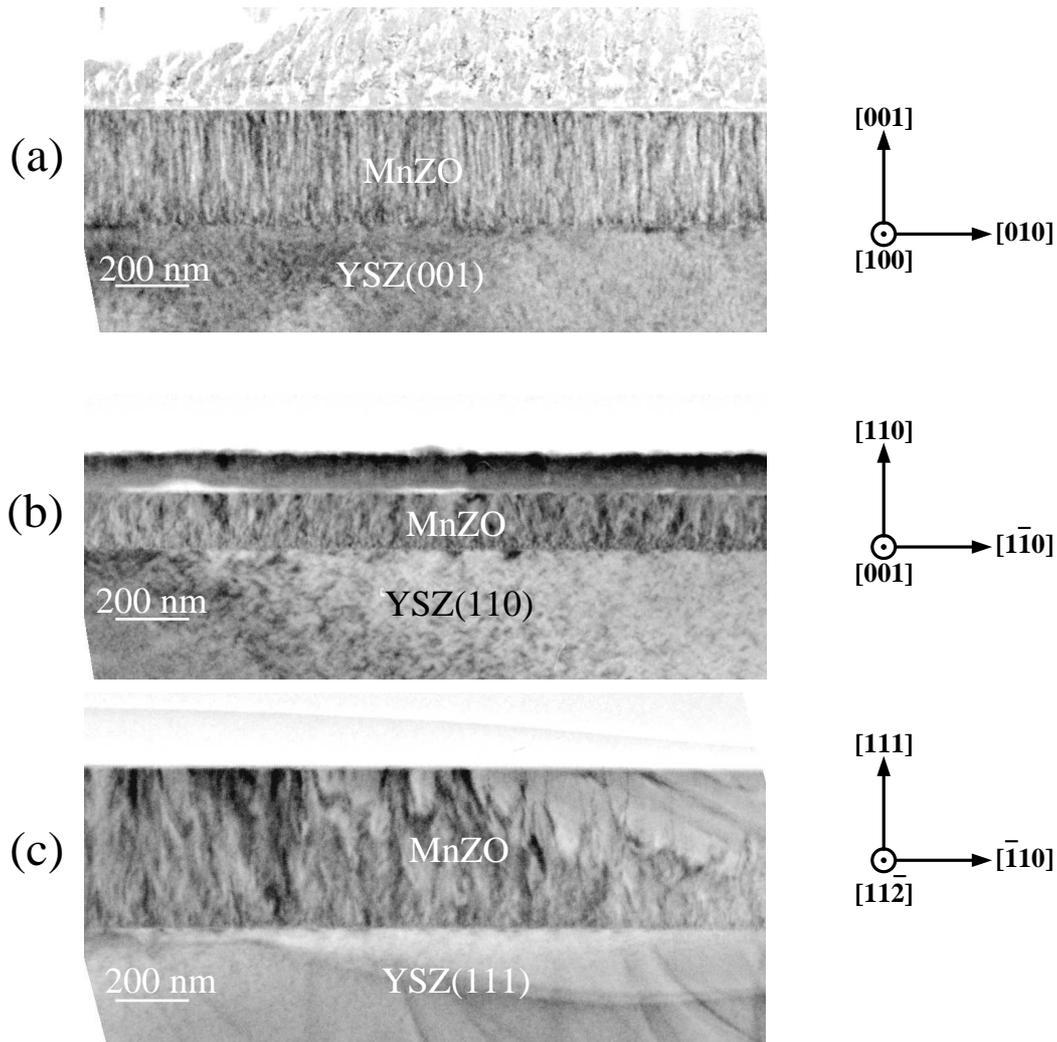


Abbildung 5.6: MnZO Schichten auf YSZ mit unterschiedlichen Substratorientierungen: (a) YSZ(001); (b) YSZ(110); (c) YSZ(111).

MnZO-Schichten auf YSZ(110) und YSZ(111) senkrecht zur Grenzfläche (out-of-plane) nur eine sehr geringe Fehlpassung haben, während die Fehlpassung parallel zur Grenzfläche (in-plane) deutlich größer ist.

Bei der MnZO-Probe auf YSZ(110) ergab sich eine Fehlpassung von -0,6 % für die Netzebenen parallel zu den YSZ(220) Netzebenen (out-of-plane), ermittelt durch die Messung der Reflexabstände des 400- und des $0\bar{4}0$ -Reflexes aus dem Beugungsbild Abb. 5.7 (b). Unter Benutzung des Beugungsbildes Abb. 5.7 (d) ergibt sich durch die Messung der Reflexabstände des 220- und des $\bar{2}\bar{2}0$ -Reflexes eine Fehlpassung von -1,4 % für die Netzebenen parallel zu den YSZ(220) Ebenen (out-of-plane). Die Abweichung der Fehlpassung zwischen diesen beiden Beugungsbildern könnte daran liegen, dass die Beugungsreflexe der MnZO-Schicht gegenüber den Beugungsreflexen des Substrates leicht verdreht sind (Abb. 5.7 (d)). Die Verdrehungsachse liegt entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung, der Verdrehungswinkel beträgt etwas weniger als 1° . Für die Netzebenen parallel zu den YSZ($2\bar{2}0$) Netzebenen (in-plane) beträgt die Fehlpassung -3,4 %, ermittelt durch die

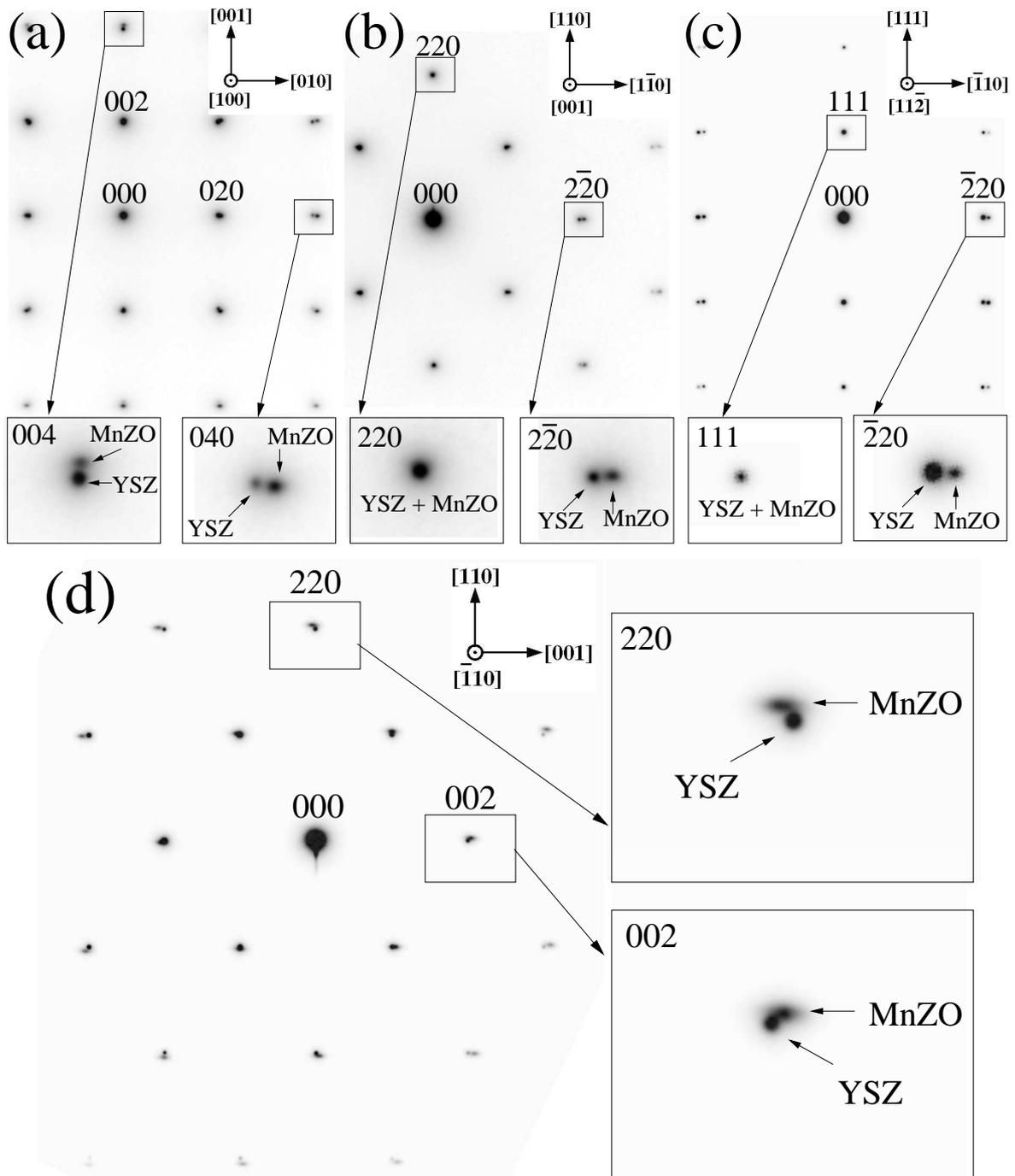


Abbildung 5.7: TEM-Querschnittsbeugungsbilder der MnZO-Schicht auf: (a) YSZ(001); (b) YSZ(110) Einstrahlrichtung $[001]$; (c) YSZ(111); (d) YSZ(110) Einstrahlrichtung $[\bar{1}10]$. Für die senkrecht und parallel zur Oberfläche liegenden Netzebenen sind die Beugungsreflexe zusätzlich um den Faktor 4 vergrößert dargestellt.

	YSZ(001)	YSZ(110)	YSZ(111)
$f_{out-of-plane}$	-2,1 %	-1,4 % Beugungsbild $[\bar{1}10]$ (-0,6 % Beugungsbild [001])	+0,0 %
$f_{in-plane}$	-2,6 %	-2,3 % \parallel (001) -3,4 % \parallel ($\bar{1}\bar{1}0$)	-3,9 %

Tabelle 5.3: Fehlpassung der MnZO-Schichten gegenüber YSZ, ermittelt durch Elektronenbeugung. Der Messfehler beträgt etwa $\pm 0,5$ %. Die in Klammern angegebene Fehlpassung der MnZO-Schicht auf YSZ(110) soll bedeuten, dass die Bestimmung der Fehlpassung wegen der Verdrehung der MnZO-Schicht um die $[\bar{1}10]$ -Achse des Substrates nicht korrekt ist.

Messung der Reflexabstände des $4\bar{2}0$ - und des $\bar{4}20$ -Reflexes. Für die Netzebenen parallel zu den YSZ(002)-Netzebenen (in-plane) beträgt die Fehlpassung -2,3 %, ermittelt durch die Messung der Reflexabstände des 113- und des $1\bar{1}\bar{3}$ -Reflexes.

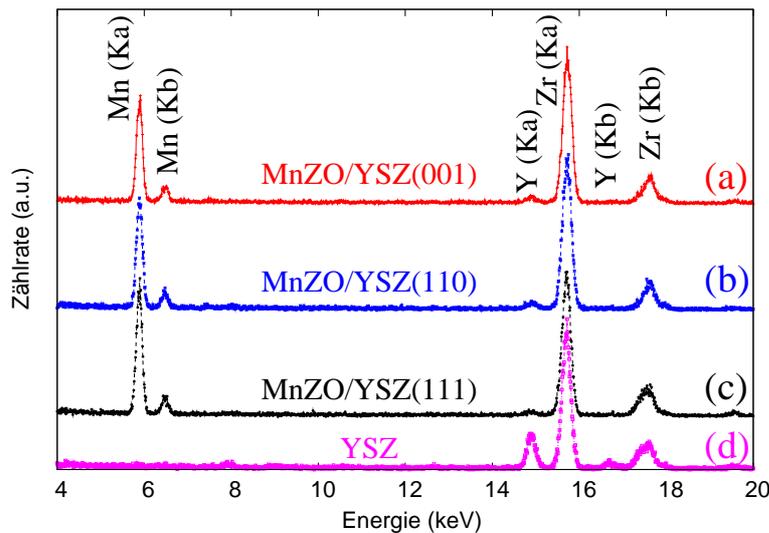
Eine Messung der Reflexabstände der MnZO-Probe auf YSZ(111) zwischen dem $40\bar{2}$ - und dem $04\bar{2}$ -Reflex der Schicht und des Substrates ergab im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Unterschied (out-of-plane). Die Messung der Reflexabstände zwischen dem $\bar{2}20$ - und dem $2\bar{2}0$ -Reflex der Schicht und des Substrates ergab eine Fehlpassung von -3,9 % (in-plane).

Bei allen drei verschiedenen Substratorientierungen wurde eine geringere Fehlpassung außerhalb und eine größere innerhalb der Grenzfläche gemessen. Bei einer epitaktischen verspannten Schicht wäre aber genau das Gegenteil zu erwarten, also eine möglichst geringe Fehlpassung innerhalb der Grenzfläche. Dies kann auf das Vorliegen einer eigenständigen, womöglich metastabilen Phase mit nichtkubischer Kristallsymmetrie hindeuten.

5.2.3 Schichtzusammensetzung

Um den Mangan Gehalt in den MnZO-Schichten zu überprüfen wurden EDX-Spektren aufgenommen. Abb. 5.8 zeigt die EDX-Spektren der MnZO-Schichten auf YSZ(001), YSZ(110) und auf YSZ(111) sowie ein Referenzspektrum des Substrates. Die Mn $K\alpha$ -Linie ist nur in den Spektren der MnZO-Schichten sichtbar. Die Y $K\alpha$ -Linie ist sehr schwach in den Spektren der MnZO-Schichten zu erkennen und stammt sehr wahrscheinlich von einer Verunreinigung der Probe durch das Ionenstrahldünnen. Diese standardfreien EDX-Analysen liefern ein Mn/Zr-Verhältnis zwischen 0,27 und 0,34. Das Mn/Zr-Verhältnis des Sputtertargets betrug 0,47. Das von den EDX-Messungen ermittelte Mn/Zr-Verhältnis von 0,34 deutet auf die folgende Stöchiometrie hin: $Mn_{0,25}Zr_{0,75}O_{2-y}$, wobei y für die Anzahl der Sauerstoffleerstellen steht. Da es mit den zur Verfügung stehenden Anlagen nicht möglich war den Sauerstoffgehalt direkt zu bestimmen wurde ein Referenzexperiment durchgeführt. In diesem Referenzexperiment wurde ein MnO_2 -Sputtertarget anstelle des $Mn_{0,32}Zr_{0,68}O_{2-y}$ -Targets verwendet. Dieses Referenzexperiment ist in Abschnitt 5.2.6 detailliert beschrieben.

In theoretischen Berechnungen wurde für MnZO vorhergesagt, dass dieses je nach Anzahl der Sauerstoffleerstellen entweder ferromagnetisch oder antiferromagnetisch sein



Ergebnisse:		
(a)	Mn/Zr	0,27
	Y/Zr	0,03
(b)	Mn/Zr	0,28
	Y/Zr	0,03
(c)	Mn/Zr	0,34
	Y/Zr	0,01
(d)	Y/Zr	0,20

Abbildung 5.8: EDX-Spektren einer (a) MnZO-Schicht auf YSZ(001); (b) MnZO-Schicht auf YSZ(110); (c) MnZO-Schicht auf YSZ(111). Zum Vergleich ist noch das Spektrum des Substratmaterials dargestellt. Rechts in der Tabelle sind die Ergebnisse dieser EDX-Analysen gezeigt.

könnte.²⁰ Damit dieses aber tatsächlich die ferromagnetischen Eigenschaften annimmt müsste die Anzahl der Sauerstoffleerstellen so gering wie möglich sein. Das Heizen der MnZO-Probe in einer Sauerstoffatmosphäre unter hohem Druck ist eine Möglichkeit die Anzahl der Sauerstoffleerstellen zu verringern. Es wurde bei XRD-Untersuchungen festgestellt, dass sich der MnZO-Peak leicht verschoben hatte, nachdem diese Probe in einer Sauerstoffatmosphäre bei etwa $1,3 \cdot 10^7$ Pa geheizt wurde. Dieser Effekt wurde im Detail durch Röntgendiffraktometrieuntersuchungen untersucht.

Nach dem Heizen im Vakuum ist der MnZO-006-Peak nach links zu einem etwas größeren Gitterparameter verschoben (Abb. 5.9 (b)); nach dem Heizen in der Sauerstoffatmosphäre ist der MnZO-006-Peak zu einem etwas kleineren Gitterparameter nach rechts verschoben (Abb. 5.9 (c)). Die Peaks von Schicht und Substrat sind aufgespalten in einen Peak für die $\text{Cu } K\alpha_1$ - und einen für die $\text{Cu } K\alpha_2$ -Strahlung. Dies deutet auf eine gute Qualität der Kristallstruktur dieser Schicht hin.

Abb. 5.10 zeigt $2\theta - \omega$ -Scans des 206- und des 602-Reflexes der MnZO-Schicht. In einem kubischen Material sollten beide Reflexe identisch sein. Jedoch hat der 602-Reflex bei $\psi = 72^\circ$ einen etwas größeren 2θ -Wert als der 206-Reflex bei $\psi = 18^\circ$. Nach dem Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre oder im Vakuum kommt es ebenfalls zu leichten Verschiebungen dieser Reflexe. Die Verschiebungsrichtungen des 206-Reflexes bei $\psi = 18^\circ$ sind identisch mit denen des 006-Reflexes bei $\psi = 0^\circ$. Bei dem 602-Reflex ändert sich durch das Heizen lediglich die rechte Flanke des MnZO-Peaks, während die linke Flanke des Peaks unverändert bleibt. Nach dem Heizen in der Sauerstoffatmosphäre hat sich das Maximum leicht nach rechts zu einem kleineren Gitterparameter verschoben.

Es wurde noch eine weitere XRD-Messung bei $\psi = 45^\circ$ durchgeführt. Von diesen XRD-Messungen wurde jeweils die Fehlpassung zwischen der MnZO-Schicht und dem YSZ-Substrat ermittelt. Die ermittelten Fehlpassungen wurden in ein Diagramm über $(\sin \psi)^2$ eingetragen (Abb. 5.11). Die Messwerte wurden durch eine Gerade angenähert,

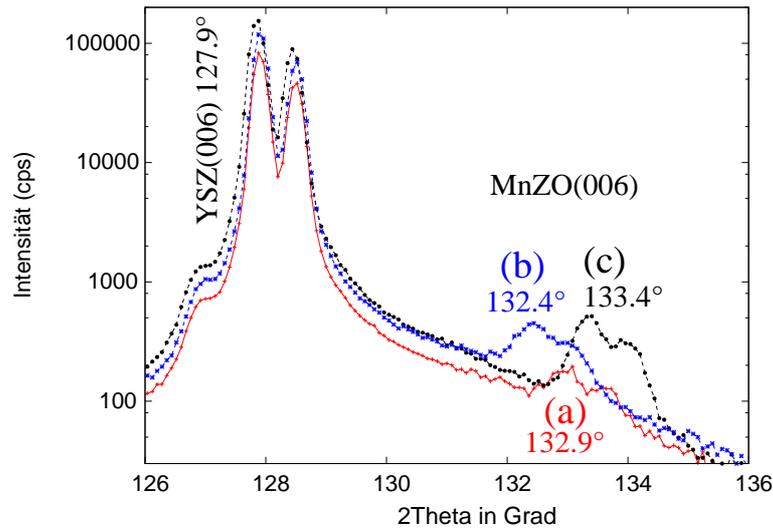


Abbildung 5.9: Röntgendiffraktometrische $2\theta - \omega$ -Messung einer MnZO-Schicht auf YSZ(001). Messung bei $\psi = 0^\circ$. (a) Direkt nach der Herstellung; (b) Nach dem Heizen im Vakuum bei 400°C ($p = 1 \cdot 10^{-2}$ Pa); (c) Nach dem Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre ($p = 1,3 \cdot 10^7$ Pa).

	$a_{\text{MnZO}} \parallel \text{YSZ}(001)$	$a_{\text{MnZO}} \parallel \text{YSZ}(100)$	$V_{\text{Formeleinheit}}$
nach Herstellung	0,5042 nm	0,5019 nm	0,03175 nm ³
geheizt im Vakuum ($1 \cdot 10^{-2}$ Pa)	0,5051 nm	0,5016 nm	0,03177 nm ³
geheizt in O ₂ ($1,3 \cdot 10^7$ Pa)	0,5032 nm	0,5014 nm	0,03163 nm ³

Tabelle 5.4: Gemessene Gitterparameter der MnZO-Schicht auf YSZ(001). Der Messfehler beträgt etwa $\Delta a_{\text{MnZO}} = \pm 0,0004$ nm.

dadurch ist es möglich die Fehlpassung parallel zur Grenzfläche (in-plane) durch XRD-Messungen zu bestimmen.

Die ermittelte Fehlpassung außerhalb der Grenzfläche ist geringer als innerhalb. Dieser Effekt wird durch das Heizen im Vakuum noch etwas verstärkt. Die ermittelten Gitterparameter sind in Tab. 5.4 eingetragen, als Referenzwert diente die Gitterkonstante von YSZ mit $a_{\text{YSZ}} = 0,5144$ nm. Diese Ergebnisse wurden zum Vergleich mit Literaturwerten auch in das Diagramm Abb. A.1 eingetragen.

5.2.4 Abweichung von der kubischen Kristallstruktur

Die Fehlpassung der Netzebenen innerhalb und außerhalb der Grenzfläche wurde auch für die MnZO-Schichten auf YSZ(110) und YSZ(111) ermittelt. Es wurden Messungen der Fehlpassung bei unterschiedlichen Werten für ψ , jedoch einem bestimmten Wert für ϕ durchgeführt. Anschließend wurden weitere Messungen mit einem geänderten ϕ -Wert durchgeführt. Die Änderung des ϕ -Wertes betrug 90° für die MnZO-Schicht auf YSZ(110) und sowohl 60° als auch 90° für die MnZO-Schicht auf YSZ(111). Die ermittelten Fehl-

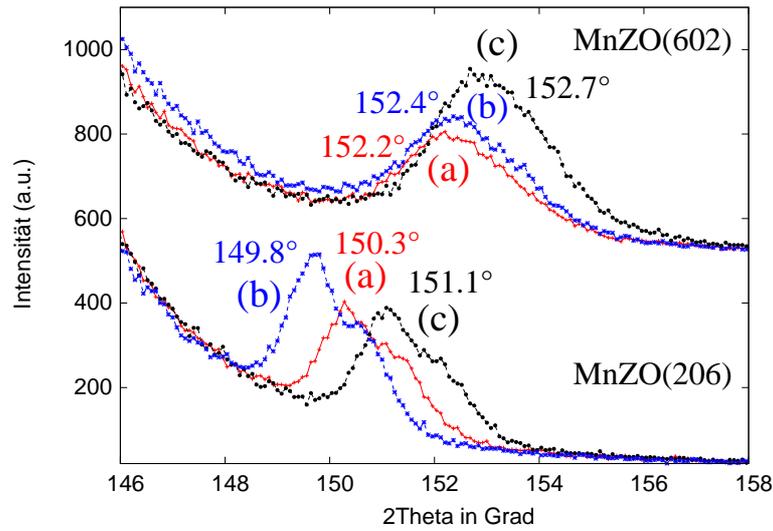


Abbildung 5.10: Röntgendiffraktometrische 2θ - ω -Messung einer MnZO-Schicht auf YSZ(001). Messung der MnZO(206)-Netzebene bei $\psi = 18^\circ$ und der MnZO(602)-Netzebene bei $\psi = 72^\circ$. (a) Direkt nach der Herstellung; (b) Nach dem Heizen im Vakuum bei 400°C ($p = 1 \cdot 10^{-2}$ Pa); (c) Nach dem Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre ($p = 1,3 \cdot 10^7$ Pa).

passungen wurden in ein Diagramm über $(\sin \psi)^2$ eingetragen (Abb. 5.12). Auf YSZ(110) unterscheidet sich die Fehlpassung der Netzebenen parallel zu den YSZ(001) und derjenigen parallel zu den YSZ($1\bar{1}0$) Netzebenen. Auf YSZ(111) änderte sich die Fehlpassung nicht, nachdem der ϕ -Wert um 60° oder 90° geändert wurde (nicht gezeigt).

Mit Hilfe der Gl. 2.8 lässt sich die kritische Dicke für den Einbau von Versetzungen bei diesen MnZO-Schichten abschätzen. Mit einer Fehlpassung von $f = 0,02$, einer Poissonzahl von $\nu = 0,2$,¹²⁵ einem Gitterparameter von $a = 0,51$ nm und einem Betrag des Burgersvektors von $|\vec{b}| = 0,36$ nm ergibt sich eine kritische Dicke von 25 nm. Da diese MnZO-Schichten mit einer Dicke von $160 \dots 440$ nm deutlich dicker sind, sollte deren Fehlpassung durch Versetzungen ausgeglichen werden. Der Gitterparameter senkrecht und parallel zur Grenzfläche hat jedoch unterschiedliche Werte (Abb. 5.12); erwartet wurde aber eine kubische Kristallstruktur. Um zu überprüfen, ob diese Messergebnisse mit einer teilverspannten kubischen Struktur erklärt werden können, wurde aus den unterschiedlichen Fehlpassungen parallel und senkrecht zur Grenzfläche eine Flächenspannungsenergiedichte ϵ_H mit Hilfe der Gl. 2.6 ermittelt und mit der durch den Einbau einer Versetzung entstehenden Flächenenergiedichte ϵ_D (Gl. 2.7) verglichen. Die Dicke der Schichten wurde der Tab. 5.2 entnommen und als Schermodul wurde $G = 80$ GPa benutzt (Wert für polykristallines ZrO_2);¹²⁵ der exakte Wert des Schermoduls spielt für den Vergleich zwischen ϵ_H und ϵ_D keine Rolle.

Die Ergebnisse der ermittelten Fehlpassungen und die daraus berechneten Werte für ϵ_H und ϵ_D sind in der Tab. 5.5 eingetragen. Für die MnZO-Schicht auf YSZ(001) ist der Unterschied der Fehlpassung innerhalb und außerhalb der Grenzfläche gering; in diesem Fall ist die ermittelte Flächenspannungsenergiedichte ϵ_H kleiner, als die durch den Einbau einer Versetzung entstehende Flächenenergiedichte ϵ_D . Für die MnZO-Schicht auf YSZ(110) ist ϵ_D etwas kleiner als ϵ_H . Im Falle der MnZO-Schicht auf YSZ(111) ist

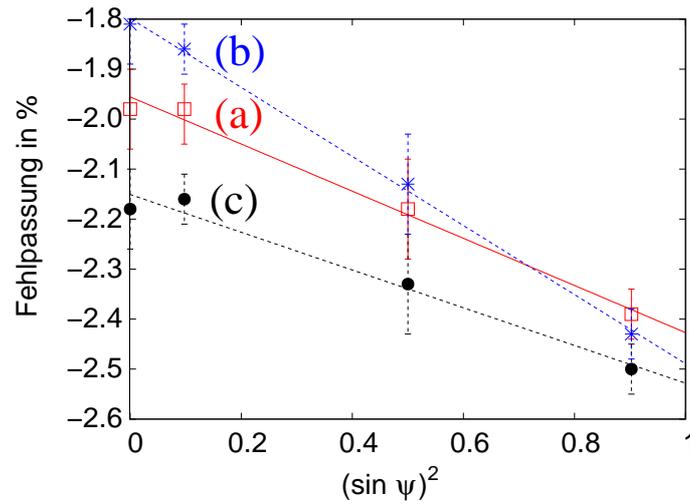


Abbildung 5.11: Gitterfehlpassung in Abhängigkeit von $(\sin \psi)^2$ für MnZO-Schichten auf YSZ(001) nach unterschiedlicher Behandlung: (a) direkt nach der Herstellung; (b) Probe wurde nach der Herstellung im Vakuum geheizt ($p = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$); (c) Probe wurde nach der Herstellung in einem Sauerstoffdruckbehälter geheizt ($p_{\text{O}_2} = 1,3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$).

jedoch die Flächenspannungsenergiedichte ϵ_H sehr viel größer als die Flächenenergiedichte ϵ_D einer Versetzung. Wenn es sich um eine verspannte kubische Phase handeln würde, dann sollte die große Flächenspannungsenergiedichte ϵ_H durch den Einbau von Fehlpassungsversetzungen minimiert werden, bis die Flächenspannungsenergiedichte ϵ_H von der gleichen Größenordnung wie die Flächenenergiedichte ϵ_D einer Versetzung ist. Da dies hier nicht der Fall ist ($\epsilon_H \approx 50 \cdot \epsilon_D$), handelt es sich möglicherweise um eine eigenständige nichtkubische Phase.

Im Falle der MnZO-Schicht auf YSZ(001) lässt sich die gemessene Kristallstruktur durch eine kubische Zelle mit einer tetragonalen Verspannung erklären. Die ermittelten Gitterparameter betragen $a = 0,5019 \text{ nm}$ und $c = 0,5042 \text{ nm}$.

Die gemessene Kristallstruktur der MnZO-Schicht auf YSZ(110) lässt sich durch eine monokline Struktur mit $a = b \neq c$ und $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma \neq 90^\circ$ erklären. Dabei wurde bewusst eine andere als die übliche Aufstellung einer monoklinen Struktur mit $\beta_{\text{mon}} \neq 90^\circ$ verwendet, damit die Indizierung der MnZO-Reflexe sich nicht von der Indizierung der entsprechenden Substratreflexe unterscheidet. Aus der Fehlpassung der Netzebenen parallel zu den YSZ(001)-Netzebenen lässt sich der Gitterparameter $c = 0,5010 \text{ nm}$ ermitteln. Der Gitterparameter a lässt sich aus der Fehlpassung der (100)-Ebenen bei $(\sin \psi)^2 = 0,5$ ermitteln. Diese Fehlpassung beträgt $-2,25 \%$ und damit ist der Gitterparameter $a = 0,5028 \text{ nm}$. Der Winkel γ kann aus den unterschiedlichen Fehlpassungen der (110)- und der $(1\bar{1}0)$ -Ebenen zu $\gamma = 89,0^\circ$ ermittelt werden.

Die MnZO-Schicht auf YSZ(111) kann mit einer rhomboedrischen Phase beschrieben werden. Der Gitterparameter a kann aus der Fehlpassung der (010)-Ebenen bei $(\sin \psi)^2 = 0,67$ ermittelt werden und beträgt $a = 0,5018 \text{ nm}$. Als nächstes wurde die Fehlpassung parallel zu den (111)- und den $(\bar{1}2\bar{1})$ -Ebenen unter Verwendung unterschiedlicher Winkel α berechnet. Der Winkel α wurde mit einer Schrittweite von $0,1^\circ$ verändert.

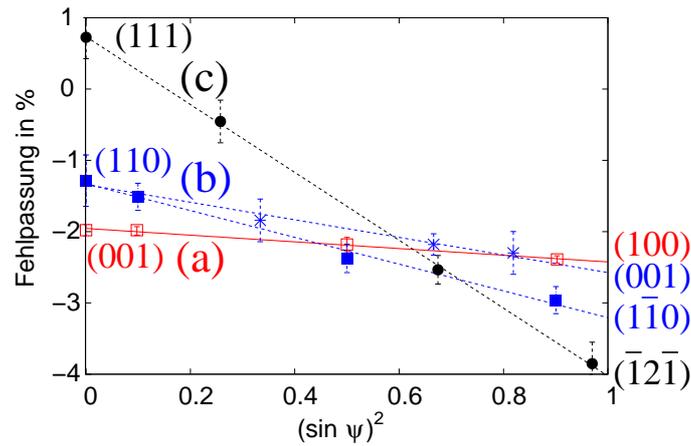


Abbildung 5.12: Fehlpassung in Abhängigkeit von $(\sin \psi)^2$ für MnZO-Schichten auf YSZ mit unterschiedlichen Orientierungen: (a) YSZ(001); (b) YSZ(110); (c) YSZ(111). Bei der MnZO-Schicht auf YSZ(110) unterscheidet sich die Fehlpassung der Netzebenen parallel zur (001)-Ebene und derjenigen parallel zur $(1\bar{1}0)$ -Ebene des Substrates.

	YSZ(001)	YSZ(110)	YSZ(111)
$f_{MnZO} \parallel$ Oberfläche	-2,0 %	-1,3 %	+0,7 %
$f_{MnZO} \perp$ Oberfläche	-2,5 %	-2,6 % (001) -3,2 % ($1\bar{1}0$)	-4,0 %
$V_{Formeleinheit}$	0,03175 nm ³	0,03167 nm ³	0,03158 nm ³
ϵ_D	3,9 J/m ²	3,5 J/m ²	4,1 J/m ²
ϵ_H	1,9 J/m ²	6,5 J/m ² (001) 13,9 J/m ² ($1\bar{1}0$)	230 J/m ²

Tabelle 5.5: Fehlpassung der MnZO-Schichten gegenüber YSZ. Das Volumen pro Formeleinheit $V_{Formeleinheit}$ wurde berechnet unter der Annahme einer Kristallstruktur mit senkrechten Achsen. Die Flächenspannungsenergiegedichte ϵ_H wurde berechnet aus dem Unterschied zwischen der Fehlpassung innerhalb und außerhalb der Grenzfläche.

Ein Vergleich dieser berechneten Werte mit den gemessenen Werten der Fehlpassung liefert eine gute Übereinstimmung bei einem Winkel $\alpha = 88,1^\circ$. In diesem Fall ist die Fehlpassung der Netzebenen parallel zu den (111)-Ebenen +0,6 % und parallel zu den $(\bar{1}2\bar{1})$ -Ebenen -4,0 %. Die ermittelten Gitterparameter der MnZO-Schichten auf YSZ mit unterschiedlichen Orientierungen sind in Tab. 5.6 zusammengefasst.

5.2.5 Bestimmung der Probenzusammensetzung durch Ionenstrahl-Analysemethoden

Die zur Verfügung stehenden Methoden gestatteten entweder keine direkte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (Elektronenbeugung, Röntgenbeugung) oder können mit starken Fehlern bis etwa 50 % behaftet sein (standardfreie EDX-Analyse). Außerdem ließ sich der Sauerstoffanteil durch eine EDX-Analyse nicht mit ausreichender Genauig-

	mögliche Struktur	Gitterparameter	$V_{berechnet}$
YSZ(001)	Tetragonal	$a = 0,5019 \text{ nm}$ $c = 0,5042 \text{ nm}$	$0,03175 \text{ nm}^3$
YSZ(110)	Monoklin	$a = 0,5028 \text{ nm}$ $b = 0,5028 \text{ nm}$ $c = 0,5010 \text{ nm}$ $\gamma = 89,0^\circ$	$0,03166 \text{ nm}^3$
YSZ(111)	Rhombohedrisch	$a = 0,5018 \text{ nm}$ $\alpha = 88,1^\circ$	$0,03155 \text{ nm}^3$

Tabelle 5.6: Struktur der MnZO-Schichten auf unterschiedlichen Substratorientierungen.

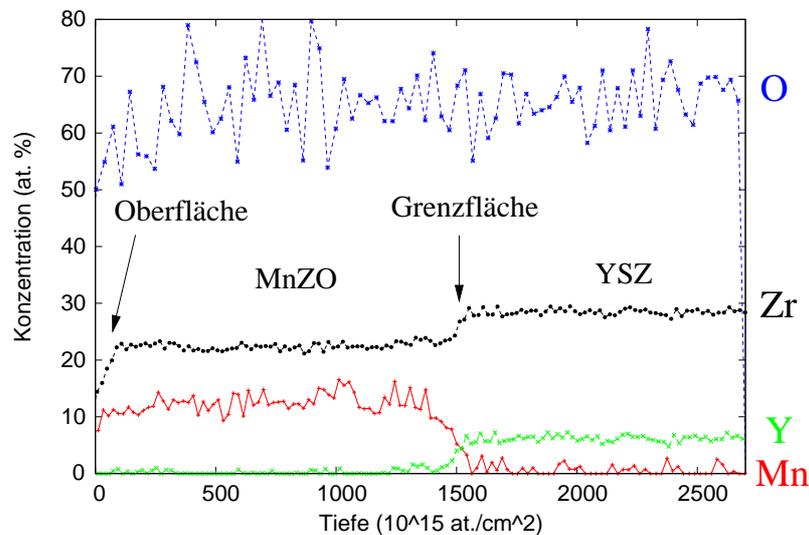


Abbildung 5.13: Ergebnisse der ERDA-Messung an einer MnZO-Schicht.

keit bestimmen.

Mit Ionenstrahlanalysemethoden ist eine genauere Bestimmung der chemischen Zusammensetzung möglich. Eine ERDA-(Elastic Recoil Detection Analysis) Messung ermöglicht die standardfreie Konzentrationsbestimmung leichterer Elemente wie Sauerstoff. Aus den Messergebnissen lässt sich ein Konzentrationsprofil erstellen. Einen Überblick dieser Methode gibt es in der Literatur.¹²⁶ Es gibt unterschiedliche Detektionsmöglichkeiten, für die Ergebnisse der hier gezeigten ERDA-Messung wurde eine Bragg-Ionisationskammer verwendet (BIC).¹²⁷

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) kann ebenfalls zur Bestimmung der Zusammensetzung genutzt werden, allerdings lassen sich die Konzentrationen leichter Elemente mit dieser Methode nicht mit hoher Genauigkeit bestimmen. Zur Auswertung der Messungen sind Simulationen nötig, dafür muss die grobe Materialzusammensetzung bereits bekannt sein. Gegebenenfalls können dann einzelne Simulationsparameter wie die Schichtdicke oder die Konzentration bestimmter Elemente angepasst werden.

Abb. 5.13 zeigt das aus einer ERDA-Messung ermittelte Konzentrationsprofil einer MnZO-Schicht auf YSZ(001). Es handelte sich nicht um die Probe, deren TEM- und

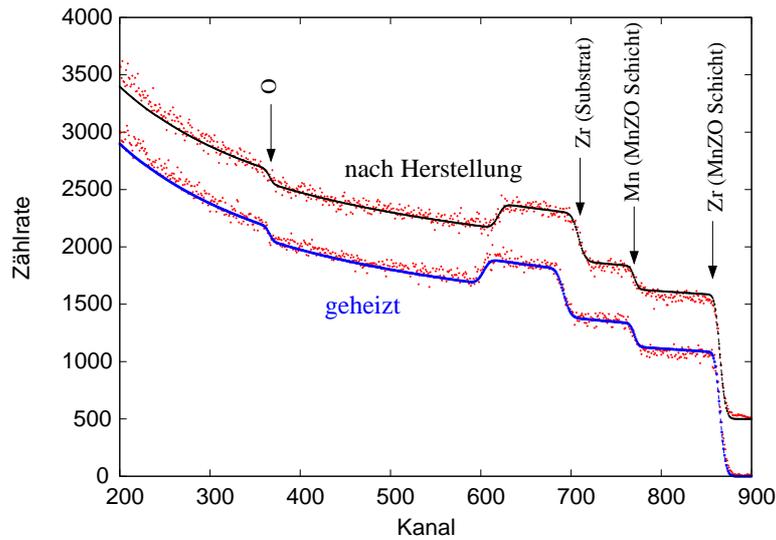


Abbildung 5.14: RBS-Spektrum der MnZO-Schicht auf YSZ(111) (a) direkt nach der Herstellung; (b) nach dem Heizen in Sauerstoffatmosphäre ($p = 1,3 \cdot 10^7$ Pa). Die Simulation wurde mit Hilfe des Programms Quark durchgeführt.¹²⁸

XRD-Ergebnisse hier gezeigt und diskutiert wurden. Eine XRD $2\theta - \omega$ -Messung der MnZO(006)-Ebene ergab einen um $0,1 \dots 0,2^\circ$ größeren 2θ -Wert gegenüber der Messung in Abb. 5.9 (a). Es ist noch anzumerken, dass bei der ERDA-Messung die Anteile von Y und Zr nicht zu unterscheiden sind; für die Auswertung und die Erstellung des Konzentrationsprofils wurde das von den EDX- und XRD-Messungen zu erwartende Y/Zr-Verhältnis für das Substrat angenommen (Abschnitt 3.1.1). Aus dem Konzentrationsprofil ergibt sich folgende Schichtzusammensetzung: $\text{Mn}_{0,36}\text{Zr}_{0,64}\text{O}_{1,88}$, bei einer Substratzusammensetzung von $\text{Y}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{O}_{1,91}$. Es ergibt sich in diesem Fall eine Mn-Oxidationszahl von 3,3. Die Ergebnisse dieser ERDA-Messung sind aber auch fehlerbehaftet; eine grobe Abschätzung ergab, dass Fehler der Mn-Oxidationszahl von mehr als 10 % möglich sind.¹²⁹ Das mit dieser Methode ermittelte Mn/Zr-Verhältnis war größer, als das zu erwartende, allerdings gibt es auch hier eine Unsicherheit in der Größenordnung von 10 %.¹²⁹ Werden die MnZO-Proben geheizt, dann kommt es je nach Sauerstoffpartialdruck zu einer Änderung des MnZO-Gitterparameters. Die ERDA-Messung einer an Luft geheizten Probe (Sauerstoffpartialdruck $p = 2 \cdot 10^4$ Pa) ergab jedoch keine eindeutige Veränderung des Sauerstoffanteils, obwohl die XRD-Messung eine eindeutige Verschiebung des MnZO-006-Reflexes gezeigt hatte.

Abb. 5.14 zeigt eine RBS-Messung der MnZO-Schicht auf YSZ(111) (gleiche Probe, deren TEM- und XRD-Ergebnisse hier gezeigt und diskutiert werden) direkt nach der Herstellung und nach dem Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre mit $p = 1,3 \cdot 10^7$ Pa. Die Simulation dieser RBS-Spektren erfolgte in beiden Fällen für eine $\text{Mn}_{0,32}\text{Zr}_{0,68}\text{O}_{1,80}$ -Schicht auf $\text{Y}_{0,20}\text{Zr}_{0,80}\text{O}_{1,90}$. Allerdings gab es einen Unterschied in der Schichtdicke. Die MnZO-Schicht des geheizten Probenstückes ist um etwa 10 % dicker, als diejenige des Probenstückes das direkt nach der Herstellung untersucht wurde. Dies ist wahrscheinlich nicht auf das Heizen zurückzuführen. Es handelte sich um zwei Probenstücke; möglicherweise war die Schichtdicke nach dem Sputtern auf dem 10×10 mm² großen

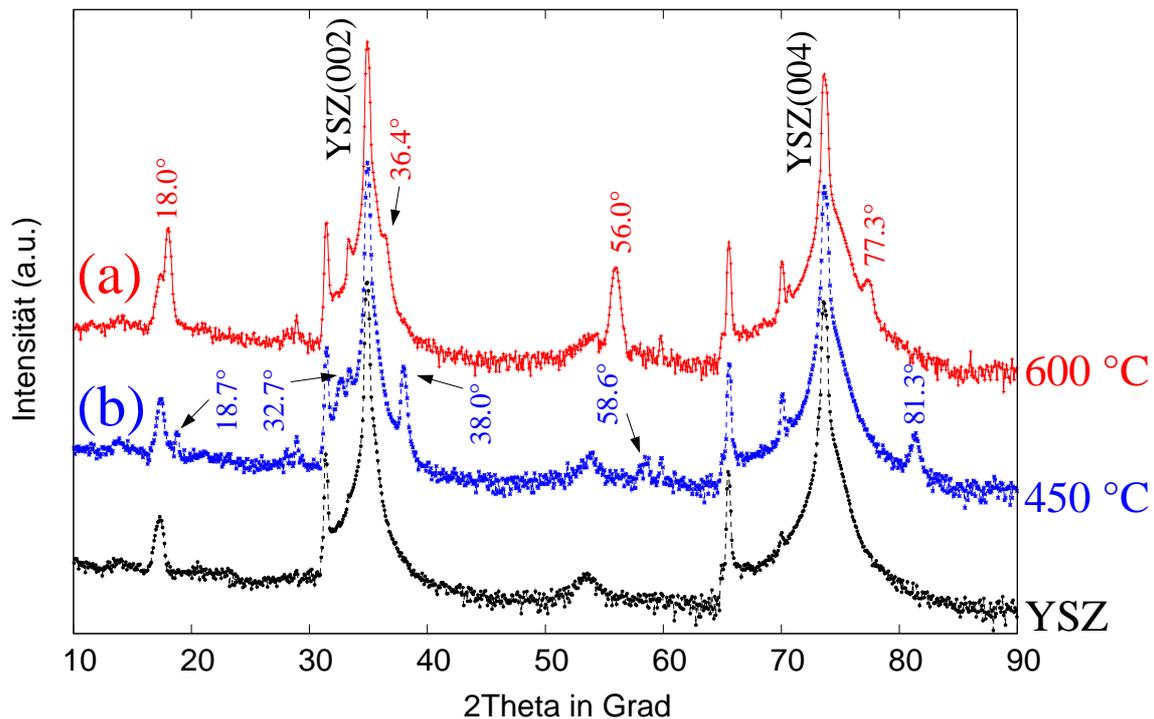


Abbildung 5.15: XRD $2\theta - \omega$ -Scan einer Manganoxidschicht, hergestellt bei einer Substrattemperatur von (a) 600 °C; (b) 450 °C. Zum Vergleich ist noch ein $2\theta - \omega$ -Scan eines unbeschichteten YSZ(001)-Substrates dargestellt.

YSZ Stück nicht exakt homogen. In der Materialzusammensetzung gab es aber keinen eindeutigen Unterschied. Kleine Änderungen des Sauerstoffanteils können mit dieser RBS-Messung jedoch nicht nachgewiesen werden.

5.2.6 Bestimmung der Wertigkeit von Mangan durch Referenzversuch

Es wurde ein Referenzversuch durchgeführt, um einen Anhaltspunkt für die Wertigkeit des Mn in den gesputterten MnZO-Schichten zu bekommen. Die Wertigkeit des Mn ist ein wichtiger Hinweis für den Sauerstoffgehalt dieser Schichten. Für diesen Versuch wurde in der Sputteranlage das $\text{Mn}_{0,32}\text{Zr}_{0,68}\text{O}_2$ -Target gegen ein MnO_2 -Target ausgetauscht und es wurden Mn_xO_y -Proben auf YSZ(001) hergestellt. Es wurden Substrattemperaturen von 450 °C und von 600 °C benutzt.

Die $2\theta - \omega$ -Scans dieser Proben sind in Abb. 5.15 dargestellt. Zum Vergleich wurde noch die XRD-Messung eines unbeschichteten YSZ(001)-Kristalls in das Diagramm eingezeichnet. Die Benutzung von unterschiedlichen Substrattemperaturen führt zu unterschiedlichen Reflexen. Dies deutet auf eine unterschiedliche Wertigkeit des Mn in beiden Schichten hin. Allerdings kann aus dem einzelnen $2\theta - \omega$ -Scan die Wertigkeit noch nicht eindeutig bestimmt werden, da manche Manganoxide mit unterschiedlichen Strukturen auftreten und die gemessenen Reflexe sich mehreren unterschiedlichen Manganoxiden zuordnen lassen. Tab. 5.7 zeigt die Indizierungsmöglichkeiten der bei 600 °C hergestellten Probe. Um eine eindeutige Aussage zu machen um welches Manganoxid es sich handelt

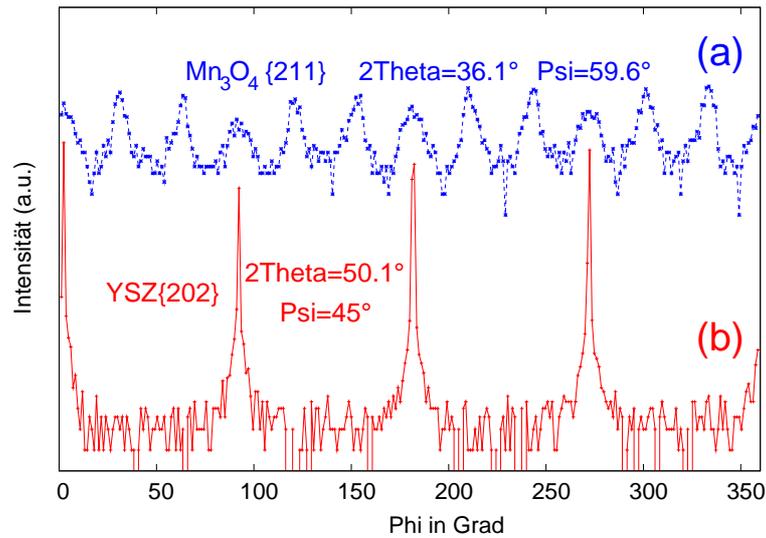


Abbildung 5.16: XRD- ϕ -Scans einer Manganoxidschicht, die bei einer Substrattemperatur von 600 °C hergestellt wurde. (a) ϕ -Scan der $Mn_3O_4\{211\}$ -Netzebenen bei $2\theta = 36,1^\circ$ und $\psi = 59,6^\circ$. (b) ϕ -Scan der $YSZ\{202\}$ -Netzebenen bei $2\theta = 50,1^\circ$ und $\psi = 45^\circ$.

ist die Messung einer Netzebene notwendig, die nicht parallel zur Grenzfläche liegt. Der Versuch (400)-Netzebenen zu messen, die zu kubischem Mn_3O_4 gehören, brachte keinen Erfolg. Dagegen klappte es bei den (211)-Netzebenen von tetragonalem Mn_3O_4 , die bei etwa $\psi = 59,6^\circ$ liegen. In Abb. 5.16 ist der ϕ -Scan der Mn_3O_4 -(211)-Netzebenen sowie der Referenzscan der YSZ-(202)-Netzebenen dargestellt. Es wurde ein $2\theta - \omega$ -Scan durchgeführt, um zu überprüfen ob es sich bei den gemessenen Intensitäten tatsächlich um einen Reflex bei $2\theta = 36,1^\circ$ handelt und nicht um die Flanke eines anderen Reflexes. Diese Messung ergab ein Maximum bei $2\theta = 36,1^\circ$. Es wurden noch Messungen weiterer Netzebenen des tetragonalen Mn_3O_4 durchgeführt. Diese Messungen ergaben alle ein der Abb. 5.16 entsprechendes Ergebnis. Es handelt sich also um Mn_3O_4 mit einer tetragonalen Struktur (JCPDS-No. 24-0734). Dabei liegen folgende Ebenen parallel:

$$Mn_3O_4(101) \parallel YSZ(001).$$

Die Mn_3O_4 -Kristallite haben innerhalb dieser Ebene unterschiedliche Orientierungen. Die Ergebnisse der ϕ -Scans lassen sich mit den folgenden Richtungsbeziehungen zwischen Mn_3O_4 und YSZ erklären:

$$\begin{aligned} Mn_3O_4[010] &\parallel YSZ[010] \\ Mn_3O_4[010] &\parallel YSZ[120] \\ Mn_3O_4[010] &\parallel YSZ[320] \\ Mn_3O_4[010] &\parallel YSZ[100] \\ Mn_3O_4[010] &\parallel YSZ[2\bar{1}0] \\ Mn_3O_4[010] &\parallel YSZ[2\bar{3}0]. \end{aligned}$$

Die gemessenen Reflexe des $2\theta - \omega$ -Scans der bei 450 °C hergestellten Probe lassen sich kubischem Mn_2O_3 (JCPDS-No. 76-0150) zuordnen. Abb. 5.17 zeigt die TEM-Querschnittsaufnahme der bei 450 °C hergestellten Probe sowie ein Querschnittsbeu-

	c-Mn ₃ O ₄ JCPDS-No.	t-Mn ₃ O ₄ JCPDS-No.	t-MnO ₂ JCPDS-No.
experimentell	13-0162	24-0734	72-1982
18,0°	(111) 18,2°	(101) 18,0°	(200) 18,1°
36,4°	(222) 37,0°	(202) 36,4°	(400) 36,6°
56,0°	(333) 56,8°	(303) 56,0°	(600) 56,2°
77,3°	(444) 78,7°	(404) 77,5°	(800) 77,8°

Tabelle 5.7: Indizierungsmöglichkeiten des $2\theta - \omega$ -Scans der bei einer Substrattemperatur von 600 °C hergestellten Manganoxidschicht aus Abb. 5.15 (a).

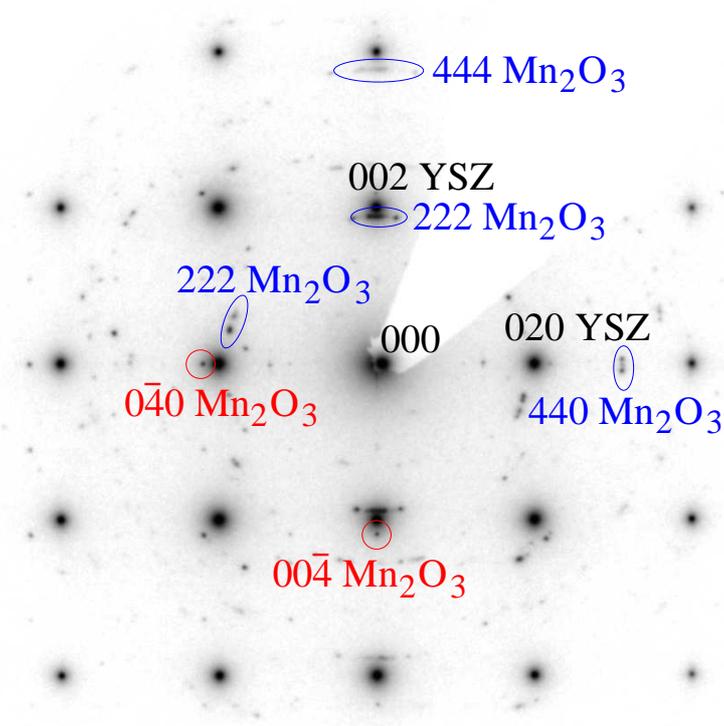
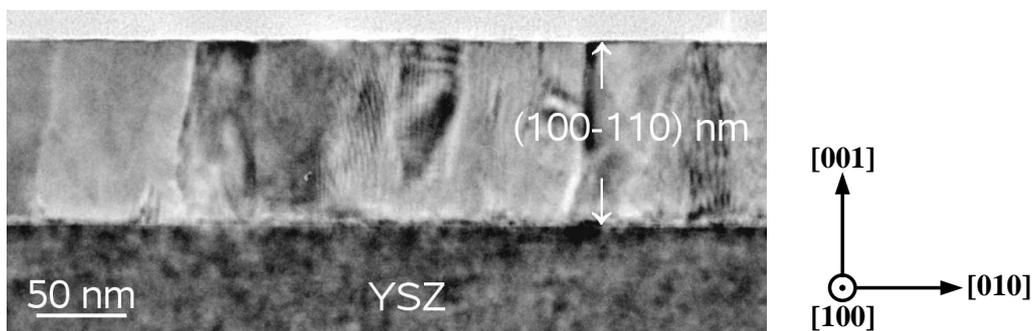


Abbildung 5.17: TEM-Querschnittsaufnahme und TEM-Querschnittsbeugungsbild einer Manganoxidschicht, die bei einer Substrattemperatur von 450 °C hergestellt wurde.

gungsbild. Die Schicht hat eine Dicke von etwa 100 nm und besteht aus einzelnen Kristalliten, die eine laterale Ausdehnung von etwa 50 nm haben. Das Beugungsbild zeigte Reflexe die sich Mn_2O_3 zuordnen lassen. Dabei wurden unterschiedliche Orientierungen gefunden. Ein Teil der Kristallite hat die gleiche Orientierung wie das Substratmaterial:

$$Mn_2O_3(001) \parallel YSZ(001); Mn_2O_3[010] \parallel YSZ[010].$$

Die Beugungsreflexe dieser Orientierung sind in Abb. 5.17 mit roten Indizes gekennzeichnet. Der größere Teil der Kristallite hat jedoch keine einheitliche Orientierung. Im Beugungsbild Abb. 5.17 sind diese Reflexe mit blauen Indizes gekennzeichnet und ohne Vorzeichen angegeben.

Wird eine Manganoxidschicht auf YSZ(001) durch Sputtern eines MnO_2 -Targets hergestellt, dann entsteht bei einer Substrattemperatur von 450 °C Mn_2O_3 . Die Oxidationszahl des Mangan beträgt in diesem Fall 3. Bei einer Substrattemperatur von 600 °C entsteht Mn_3O_4 . In diesem Fall beträgt die Oxidationszahl des Mangan 2,67. Es muss bei diesem Ergebnis jedoch berücksichtigt werden, dass zusätzlich zur Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck auch die Epitaxiebeziehung zwischen Schicht und Substrat Einfluss auf die Phasenbildung haben kann. Dadurch könnten sich auch Phasen bilden, die nach dem Phasendiagramm für Bulkmaterial nicht stabil sind.¹³⁰

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass in den bei 600 °C hergestellten MnZO-Schichten die Wertigkeit des Mn bei 2,67 liegen könnte. Eine größere Mn-Oxidationszahl als 3 ist nicht zu erwarten. Denn bei der Manganoxidschicht, die bei 450 °C hergestellt wurde, lag die Mangan-Oxidationszahl gerade bei 3 und der Effekt der Phasenstabilisierung sollte hier kaum eine Rolle spielen, da ein Hauptteil der Schicht polykristallin ist.

5.2.7 Bestimmung der Wärmeausdehnung

Experimentelles

Es wurde eine $2\theta-\omega$ -Messung bei unterschiedlichen Proben Temperaturen an Luft durchgeführt. Ziel war es zu überprüfen, ob entweder eine unterschiedliche Wärmeausdehnung zwischen der MnZO-Schicht und dem YSZ-Substrat vorliegt oder sogar ein Phasenübergang des Schichtmaterials stattfindet. Für diese Messung wurde die Probe mittels Leitsilber auf einen Heizhalter geklebt. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Thermoelement vom Typ K. Es wurden mehrere Heizversuche durchgeführt, da sich bei dem ersten Heizversuch herausstellte, dass sich der MnZO-Peak nach dem Abkühlen gegenüber der Messung vorher leicht verschoben hatte. Bei zwei weiteren Heizversuchen (im folgenden Text als 1. und 2. Heizversuch bezeichnet) wurde jedoch keine weitere Verschiebung des MnZO-Peaks beobachtet. Es wurden $2\theta-\omega$ -Messungen bei RT, dann im Temperaturbereich von 100 °C bis 600 °C (Schrittweite von 100 K) und schließlich noch eine Messung bei 650 °C durchgeführt. In Abb. 5.18 ist eine Auswahl dieser Messungen des 2. Heizversuches dargestellt.

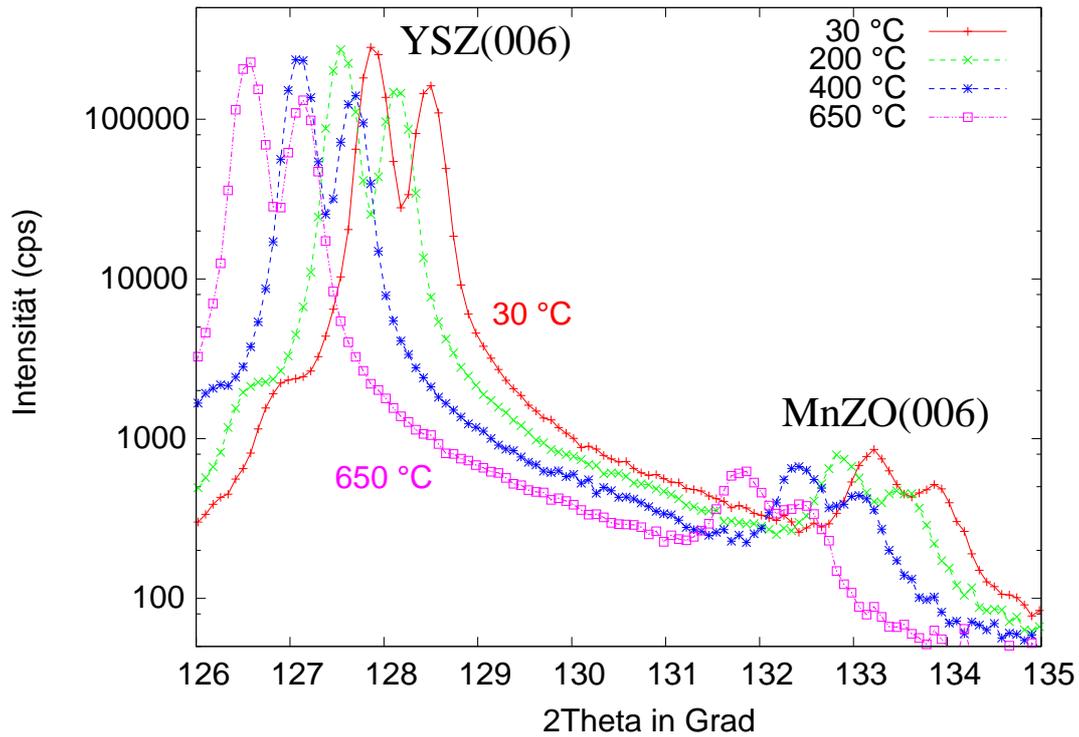


Abbildung 5.18: XRD $2\theta - \omega$ -Messung (2. Heizversuch) des 006-Reflexes einer MnZO-Schicht auf YSZ(001) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Fehlerabschätzung

Es wurde eine Fehlerabschätzung durchgeführt, um zu erfahren, mit welcher Genauigkeit der Wärmeausdehnungskoeffizient bestimmt werden kann. Die Gitterparameter von Schicht und Substrat wurden aus den Peakpositionen errechnet. Der Fehler bei der Bestimmung der Peakposition beträgt etwa $\Delta 2\theta = \pm 0,1^\circ$, da das Auflösungsvermögen der XRD-Anlage in der benutzten Konfiguration nur geringfügig besser ist; zusätzlich ist noch die Breite des MnZO-Reflexes auflösungsbegrenzend. Während der Messungen ist es wichtig, dass sich die Probenposition durch das Erwärmen nicht verändert, da ein Optimierungsfehler leicht zu Peakverschiebungen von mehr als $\Delta 2\theta = \pm 0,1^\circ$ führen kann. Erkennbar wäre ein solcher Fehler während der Messung nur durch Intensitätsverlust. Bei den durchgeführten Heizversuchen wurde jedoch kein starker Intensitätsverlust festgestellt. Für die Bestimmung der relativen Gitterkonstante ergibt sich eine Unsicherheit von etwa $\Delta a/a = \pm 0,0005$. Der Wärmeausdehnungskoeffizient α wird mit folgender Gleichung ermittelt:

$$\alpha = \frac{a_1 - a_0}{a_0 (T_1 - T_0)}, \quad (5.1)$$

wobei a_0 und a_1 die Gitterparameter und T_0 und T_1 die dazugehörigen Temperaturen sind. Unter der Annahme, dass der Fehler der Temperaturmessung deutlich kleiner als der Fehler bei der Bestimmung des Gitterparameters ist, ergibt sich:

$$\Delta\alpha = \frac{2\Delta a}{a(T_1 - T_0)}. \quad (5.2)$$

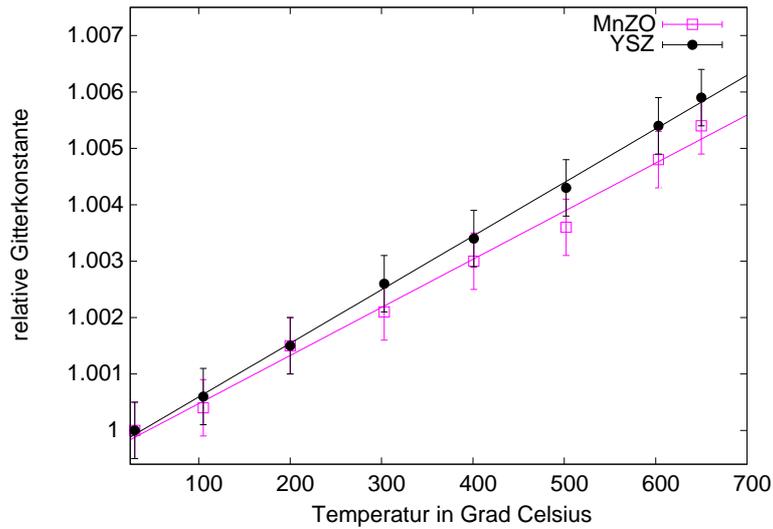


Abbildung 5.19: Relative Gitterkonstante (2. Heizversuch) in Abhängigkeit von der Temperatur.

	1. Heizversuch	2. Heizversuch
α_{YSZ} ($10^{-6} K^{-1}$)	8,9	9,5
Fehler der linearen Regression	$\pm 0,13$	$\pm 0,12$
α_{MnZO} ($10^{-6} K^{-1}$)	8,1	8,5
Fehler der linearen Regression	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$

Tabelle 5.8: Experimentell ermittelter Wärmeausdehnungskoeffizient und Fehler der Geradenanpassung. Anzumerken ist, dass die tatsächliche Unsicherheit bei der Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten größer ist, als der Fehler der Geradenanpassung. Eine Abschätzung des Fehlers ergab: $\Delta\alpha = \pm 1,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Für die benutzte Temperaturdifferenz von 620 K beträgt die Unsicherheit bei der Bestimmung des mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten: $\Delta\alpha = \pm 1,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Relative Änderung der Gitterparameter

Die relative Änderung der Gitterparameter ist in Abb. 5.19 dargestellt. Aus der Literatur¹³¹ ist bekannt, dass die Wärmeausdehnung von YSZ temperaturabhängig ist und bei höheren Temperaturen größer wird. Bei einer Temperatur von 300 K beträgt die Wärmeausdehnung von YSZ etwa $\alpha = 7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und erhöht sich bis auf $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ bei 900 K. Dieser Effekt ist jedoch bei der Messung in Abb. 5.19 nicht eindeutig feststellbar. Aus diesem Grund wurde für diese Messungen eine mit der Temperatur lineare thermische Ausdehnung angenommen und ein durchschnittlicher Wärmeausdehnungskoeffizient ermittelt. In Tab. 5.8 sind die ermittelten Wärmeausdehnungskoeffizienten der MnZO-Schicht und des Substrates eingetragen. Bei diesen beiden hintereinander durchgeführten Heizexperimenten ergab sich eine geringfügig kleinere Wärmeausdehnung für die MnZO-Schicht gegenüber dem Substratmaterial. Dieser gemessene Unterschied ist jedoch kleiner als der Messfehler dieser Messungen. Zwar sind die Fehler der Geradenan-

passung kleiner; diese enthalten aber nur die Information, wie gut sich die Regressionsgerade den Messwerten anpasst. Die tatsächliche Unsicherheit ist größer. Eine Abschätzung des Größtfehlers hatte eine Unsicherheit von $\Delta\alpha = \pm 1,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ergeben. Die ermittelte mittlere Wärmeausdehnung von YSZ im Temperaturbereich von RT bis 650 °C ist größer als der Literaturwert bei 300 K, jedoch kleiner als der Literaturwert bei 900 K,¹³¹ somit entspricht der ermittelte Wärmeausdehnungskoeffizient von YSZ dem erwarteten Wert.

Diskussion des Ergebnisses

Eine etwas kleinere Wärmeausdehnung der MnZO-Schicht gegenüber dem Substrat ist eher das Gegenteil des erwarteten Verhaltens. In der Literatur ist beschrieben, dass einerseits die Wärmeausdehnung von YSZ mit zunehmendem Yttrium-Gehalt abnimmt¹³¹ und andererseits die Dotierung von YSZ mit Mn zu einer größeren Wärmeausdehnung führt.⁷ Eine geringere Wärmeausdehnung der Schicht gegenüber dem Substratmaterial kann dazu führen, dass die Fehlpassung für Netzebenen außerhalb der Grenzfläche kleiner wird als für diejenigen innerhalb der Grenzfläche. Allerdings ist der gemessene Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten viel zu klein, um damit die Messergebnisse der gesputterten MnZO-Schichten zu erklären.

5.2.8 Magnetische Eigenschaften

Um zu überprüfen, ob diese Mn-stabilisierten Zirkondioxidschichten tatsächlich besondere magnetische Eigenschaften haben, ließen wir eine Messung mittels eines SQUID-Magnetometers an einer Probe mit einer MnZO-Schicht auf YSZ(001) durchführen. Diese Messung ist in Abb. 5.20 gezeigt. Es handelte sich um die gleiche Probe, an der auch die in Abb. 5.13 gezeigte ERDA-Messung durchgeführt wurde. Die Hysteresekurve dieser Messung ist nahezu geschlossen und liefert keinen eindeutigen Hinweis auf ein ferromagnetisches Verhalten der MnZO-Schicht. Die leichte Krümmung der Kurve könnte auf ein antiferromagnetisches Verhalten hindeuten.

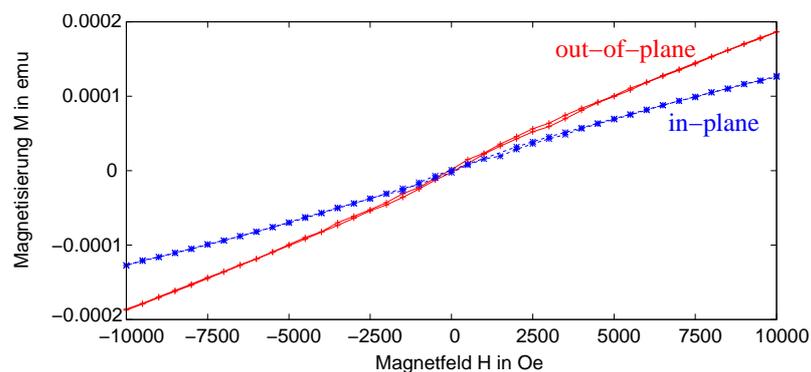


Abbildung 5.20: Ergebnisse der magnetischen Messung einer MnZO-Probe, die durch Sputtern bei einer Substrattemperatur von 600 °C auf YSZ(001) hergestellt wurde. Es handelt sich um die gleiche Probe, an der auch die ERDA-Messung (Abb 5.13) durchgeführt wurde. Die Hysteresekurve wurde bei einer Temperatur von 5 K gemessen.

5.3 Diskussion

5.3.1 Durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellte MnZO-Proben

Morphologie und chemische Zusammensetzung

Proben, die durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellt wurden, indem bei niedriger Substrattemperatur abwechselnd Mn_2O_3 und ZrO_2 verdampft wurde, haben keine homogene Zusammensetzung und einen deutlich niedrigeren Gehalt an Mangan, als ursprünglich verdampft wurde. In Proben mit einem größeren ZrO_2 -Anteil gab es nach dem Heizen häufig Kristallite aus monoklinem ZrO_2 . Bei einem größeren Mn-Anteil waren nach dem Heizen Kristallite aus Mn_3O_4 an der Oberfläche der Schicht vorhanden. Die im Vakuum geheizten Proben enthielten in der MnZO-Schicht beide etwa den gleichen Mn-Anteil von 0,11 (Verhältnis Mn/Zr = 0,12), obwohl die ursprünglich aufgedampfte Manganoxidschicht unterschiedlich dick war (Vergleich dieses Ergebnisses mit Literaturwerten siehe Abb. A.1). Dies deutet darauf hin, dass sich unter den benutzten Versuchsbedingungen kein höherer Mangananteil im ZrO_2 löst. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich an Luft bei einer Temperatur von 1500 °C etwa eine Konzentration von 15 % Mn im YSZ lösen kann.^{132,133} Nach dem Sintern von Mn_2O_3 - und YSZ-Pulver bei 1400 °C hatten sich bis zu 12 mol % Mn im YSZ gelöst.¹³⁴ Die Mn-Löslichkeit im Vakuum bei einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als 10^{-2} Pa und einer Temperatur von 1000 °C beträgt etwa 10 %.¹³² Somit entspricht der durch EDX-Messungen bestimmte Mn-Anteil von 0,11 etwa der erwarteten Mn-Löslichkeit im YSZ unter den hier benutzten Herstellungsbedingungen. Es lässt sich zwar Mn-stabilisiertes Zirkondioxid herstellen, das einen Mn-Anteil von 30 % hat, dieses ist aber bei höheren Temperaturen nicht stabil.^{21,22}

Im Ergebnis erscheint die Elektronenstrahlverdampfung als wenig geeignet, um homogene MnZO-Schichten herzustellen.

5.3.2 Durch Sputtern hergestellte MnZO-Proben

Morphologie und chemische Zusammensetzung

Die durch Sputtern hergestellten Proben haben nur geringe Schichtdickeninhomogenitäten und eine homogene Zusammensetzung. EDX-Messungen hatten einen kleineren Mn-Anteil als im Sputtertarget ergeben. Ergebnisse von Ionenstrahlanalysemethoden deuten jedoch auf einen Mn-Anteil hin, der etwa dem des Sputtertargets entspricht. Der Vergleich der Gitterparameter mit Literaturwerten deutet ebenfalls eher auf einen größeren Mn-Anteil hin, der wenigstens dem des Sputtertargets entspricht (Abb. A.1). Von besonderem Interesse bei der Zusammensetzung ist der Sauerstoffanteil; dieser ist mit der Oxidationszahl des Mn verknüpft, da die Oxidationszahl des Zr sich nicht ändern sollte. In der Literatur wurde kürzlich darüber berichtet, dass Mn stabilisiertes ZrO_2 ferromagnetisch sein sollte, wenn die Oxidationszahl des Mn mindestens den Wert 3 hat.²⁰ Die Curie-Temperatur von $\text{Mn}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_{1,9}$ (Mn Oxidationszahl: 3,2) sollte bereits bei $T_C \approx 400$ K liegen. Eine ERDA-Messung ergab eine Mn-Oxidationszahl von 3,3, dieser Wert ist größer, als die erwartete Oxidationszahl von 2,67, die durch ein Referenzexperiment ermittelt wurde. Beide Werte sind jedoch mit einer Unsicherheit behaftet. Bei

dem Referenzexperiment hatte sich eine Mn_3O_4 Schicht gebildet, die eine bestimmte Orientierung gegenüber dem YSZ angenommen hatte; im Falle eines epitaktischen Wachstums kann es zur Bildung metastabiler Phasen kommen, wenn deren Kristallstrukturen besser zueinander passen.¹³⁰ Bei dem Referenzexperiment bildete sich bei 450 °C eine Mn_2O_3 -Schicht. Bei diesem Experiment lag die Mn-Oxidationszahl genau bei 3. Der Hauptteil dieser Mn_2O_3 -Schicht hat keine einheitliche Orientierung, deshalb sollte der Effekt der Phasenstabilisierung hier nur eine geringe Rolle spielen und es kann davon ausgegangen werden, dass auch bei den MnZO-Schichten direkt nach der Herstellung die Mn-Oxidationszahl nicht größer als 3 sein wird.

Abweichung von der kubischen Kristallstruktur

Elektronenbeugungsuntersuchungen und Röntgenbeugungsuntersuchungen haben ergeben, dass die Fehlpassung senkrecht zur Grenzfläche kleiner ist als parallel. Dies ist genau das Gegenteil vom erwarteten Verhalten einer epitaktischen Schicht. MnZO-Schichten auf Substraten mit unterschiedlichen Orientierungen unterscheiden sich hinsichtlich dieses Verhaltens deutlich voneinander. MnZO Schichten auf YSZ(001) haben nur eine geringe Abweichung von der kubischen Kristallstruktur. MnZO-Schichten auf YSZ(110) und YSZ(111) weichen dagegen deutlich von der kubischen Struktur ab. Die gemessene Abweichung von der kubischen Struktur kann für die MnZO-Schicht auf YSZ(111) nicht durch eine verspannte kubische Struktur erklärt werden. Es ist daher davon auszugehen, dass die gemessene rhomboedrische Struktur eine metastabile Phase darstellen könnte. In der Literatur gibt es Beispiele von Fällen, in denen eine epitaktische Schicht eine Phase angenommen hatte, die für das Volumenmaterial nicht stabil ist. So wurde die Stabilisierung einer bisher unbekannt Phase auf YSZ(111) bei der Herstellung von Seltenerd-manganatschichten festgestellt.¹³⁵ Bei der Herstellung dieser Schichten auf YSZ(001) entstanden Seltenerd-manganate mit orthorhombischer Perowskitstruktur, auf YSZ(111) entstanden jedoch Seltenerd-manganate mit einer hexagonalen Struktur; diese hexagonalen Phasen waren vorher nicht bekannt und können offensichtlich nicht im Volumenmaterial auftreten.¹³⁵ Somit liegt es nahe, auch für unsere MnZO-Schicht auf YSZ(111) das Vorliegen einer metastabilen nichtkubischen Phase anzunehmen.

Erklärungsansätze für den größeren Gitterparameter senkrecht zur Grenzfläche

Es ist davon auszugehen, dass die MnZO-Schicht auf YSZ(111) eine metastabile nichtkubische Phase angenommen hat. Bei der MnZO-Schicht auf YSZ(001) ist dies aber eher nicht anzunehmen. Dennoch ist die Fehlpassung parallel zur Grenzfläche größer als senkrecht dazu.

Wärmeausdehnung: Eine Fehlpassung, die innerhalb der Grenzfläche (in-plane) größer als außerhalb (out-of-plane) ist, kann bei unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat auftreten. Die Messung des Gitterparameters in Abhängigkeit von der Temperatur ergab jedoch keinen großen Unterschied zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der MnZO-Schicht und dem Koeffizienten des Substrates. Damit kann eine stark unterschiedliche Wärmeausdehnung nicht der Grund für die

kleinere Fehlpassung außerhalb der Grenzfläche sein.

Wertigkeit des Mangan: Ein weiterer Erklärungsansatz beruht auf der Tatsache, dass die Gitterparameter des MnZO abhängig von der Wertigkeit des Mn sind. Es ist bekannt dass Mn^{4+} -Ionen einen kleineren Ionenradius haben, als Mn^{3+} -Ionen.²¹ Der Ionenradius der Mn^{2+} -Ionen ist deutlich größer, als derjenige der Mn^{3+} -Ionen.

Das Sputtertarget wurde ursprünglich mit vierwertigem Mangan hergestellt; dieses ist jedoch auf der geheizten Substratoberfläche in der Vakuumanlage nicht stabil. Bei einem Referenzexperiment war die Wertigkeit des Mn von der Substrattemperatur abhängig und lag bei 3 ($T_{\text{Sub}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$) oder 2,67 ($T_{\text{Sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$).

Falls sich die Wertigkeit des Mn nach dem Abschalten der Sputteranlage verringert, solange die Probe noch warm ist, dann könnte sich nur der Gitterparameter senkrecht zur Grenzfläche stärker verändern. In diesem Fall wäre es möglich, dass verspannte Schichten entstehen, die eine größere Fehlpassung parallel zur Grenzfläche (in-plane) und eine kleinere Fehlpassung senkrecht zur Grenzfläche (out-of-plane) haben.

Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Proben konnten während dieser Arbeit nicht systematisch überprüft werden, da die erforderlichen Meßapparate nicht zur Verfügung standen. Deshalb ließen wir nur an einer ausgewählten Probe eine magnetische Messung mittels eines SQUID-Magnetometers durchführen; diese Messung hat jedoch keine ferromagnetischen Eigenschaften der MnZO-Probe ergeben. Bei dieser Probe ist es jedoch möglich, dass die Mn-Oxidationszahl zu niedrig war oder gerade erst im Bereich des erwarteten Übergangs lag, in dem das Mn-stabilisierte ZrO_2 von dem antiferromagnetischen in den ferromagnetischen Zustand wechselt. Dieser Übergangsbereich sollte bei einer Mn-Oxidationszahl von 2,8...3,0 liegen.²⁰

Unter üblichen Herstellungsbedingungen stellt sich aber meist eine Mn-Oxidationszahl von weniger als 3 ein. Dies wurde bei einer Untersuchung an nanokristallinem mit 5 % Mn stabilisiertem Zirkondioxid²³ und auch bei MnZO-Nanopartikeln mit einem Mn-Anteil von 15...25 %¹³⁶ als der Hauptgrund dafür angesehen, dass keine ferromagnetischen Eigenschaften gefunden wurden. Die Sauerstoffleerstellen sind aber möglicherweise auch für die Stabilisierung der kubischen Phase von wichtiger Bedeutung, wie dies bei theoretischen Berechnungen an ZrO_2 festgestellt wurde.¹³⁷

Ein Absenken der Substrattemperatur sollte zu einer etwas größeren Mn-Oxidationszahl führen; allerdings wird dadurch auch die Kristallqualität deutlich schlechter.

Eine weitere Möglichkeit stellt die nachträgliche Behandlung der Proben in einer Sauerstoffatmosphäre unter hohem Druck dar. Es ist dabei nötig die Proben zu heizen, damit der Sauerstoff eingebaut werden kann. Die Behandlung der Proben mit einem Sauerstoffpartialdruck von etwa $1,3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ und gleichzeitigem Heizen auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ schien jedoch nur eine geringe Änderung des Sauerstoffanteils zu bewirken. Möglicherweise sinkt auch die Sauerstoffionenleitfähigkeit stark ab, je mehr Sauerstoffleerstellen besetzt sind. Die Überprüfung der vorhergesagten ferromagnetischen Eigenschaften ist daher nur durch weitere Versuche und magnetische Messungen möglich.

6 Zusammenfassung

Seltenerdzirkonate mit Pyrochlorstruktur

In dieser Arbeit wurden im ersten Teil Festkörperreaktionen zwischen verschiedenen Seltenerdoxiden und YSZ untersucht. Dabei wurde der Einfluss der Reaktionsart untersucht, indem sowohl Reaktionen zwischen La_2O_3 -Dampf und einem YSZ-Einkristall (Gas-Fest), als auch Reaktionen zwischen einer dünnen La_2O_3 -Schicht und einem YSZ-Einkristall (Fest-Fest) durchgeführt wurden. Es stellte sich heraus, dass nach einer Fest-Fest-Reaktion das Lanthanzirkonat exakt die gleiche Orientierung wie das YSZ annimmt. Nach einer Gas-Fest-Reaktion sind jedoch Lanthanzirkonatinseln entstanden, die aus einer unverkippten und bis zu 8 verkippten Domänen bestehen, deren Verkipfungswinkel gegenüber dem YSZ bis zu 3° beträgt.

Der Einfluss der Kristallorientierung wurde durch die Benutzung weiterer Substratorientierungen untersucht. Nach den Gas-Fest-Reaktionen auf YSZ(110) sind Lanthanzirkonatinseln mit einer anderen Form als auf YSZ(001) entstanden, jedoch ebenfalls mit Bereichen, die gegenüber dem Substrat verkippt sind. Nach der Gas-Fest-Reaktion auf YSZ(111) hat sich eine geschlossene Lanthanzirkonatschicht gebildet.

Als Ursache der beobachteten Verkipptungen der Inseln auf YSZ(001)- und YSZ(110)-Substraten konnte die Anwesenheit von Grenzflächenversetzungen an der Insel/Substrat-Grenzfläche ermittelt werden, welche eine zu dieser Grenzfläche senkrechte Burgersvektor-Komponente besitzen. Verkipptungsrichtung und -winkel der unterschiedlichen Inseln konnten auf die konkrete Burgersgeometrie dieser Versetzungen zurückgeführt werden. Die Gleitgeometrie dieser Grenzflächenversetzungen, welche sich mit fortschreitender Festkörperreaktion mit der voranschreitenden Reaktionsfront Zirkonat/YSZ mitbewegen müssen, erlaubt zumeist eine Fortbewegung in Reaktionsrichtung durch Gleiten, im Falle der unverkippten Zentraldomäne aber ist Klettern erforderlich. Da im Anfangsstadium von Festkörperreaktionen die Kinetik grenzflächenbestimmt ist, kann die Bildungsgeschwindigkeit der Pyrochlorinseln vom Bewegungsmodus der Grenzflächenversetzungen abhängen. Weil das Klettern Diffusionsvorgänge impliziert, wäre zunächst zu vermuten, dass es nur langsamer erfolgen kann als das Gleiten. Jedoch kann aufgrund der in YSZ und der Pyrochlorstruktur gegebenen relativ hohen Sauerstoffbeweglichkeiten und der sowieso grundsätzlich zu vermutenden hohen Kationenbeweglichkeiten angenommen werden, dass das Klettern der betreffenden Grenzflächenversetzungen im vorliegenden Falle nicht wesentlich langsamer erfolgen muss als das Gleiten. Somit kann die Reaktion trotz unterschiedlicher Bewegungsmodi der Grenzflächenversetzungen unter unterschiedlich verkippten bzw. nicht verkippten Domänen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit ablaufen und daher eine ebene, für die ganze Insel einheitlich substratparallele Reaktionsfront beibehalten. Tatsächlich sind hier auch nur ebene, substratparallele Reaktionsfronten beobachtet worden.

Eine Untersuchung des Einflusses der Fehlpassung auf die Pyrochlorbildungsreaktion gelang in dieser Arbeit nur sehr unvollkommen, da die Seltenerdmetalloxide mit kleiner werdendem Ionenradius auch eine geringere Reaktivität haben. Dadurch überwiegt dann die Bildung von Festkörperlösungen mit Fluoritstruktur gegenüber der Pyrochlorbildung.

Lediglich die Reaktion von La_2O_3 und Pr_2O_3 mit YSZ führte hauptsächlich zur Bildung einer Pyrochlorstruktur. Bei den anderen Versuchen bildete sich eine Fluoritstruktur und im Falle des Ho_2O_3 wurde kein Reaktionsprodukt mit YSZ festgestellt; hier wurden Inseln mit der Kristallstruktur von Ho_2O_3 auf YSZ gefunden.

Mangan-stabilisiertes Zirkondioxid

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Mangan-stabilisierte Zirkondioxidschichten hergestellt und charakterisiert. Die Herstellung erfolgte mit zwei unterschiedlichen Methoden. Bei der zuerst benutzten Variante wurden abwechselnd Mn_2O_3 und ZrO_2 durch Elektronenstrahlverdampfen bei einer niedrigen Substrattemperatur auf YSZ aufgedampft; anschließend wurde die Probe geheizt. Als zweites wurden Mangan-stabilisierte Zirkondioxidschichten durch Sputtern eines $\text{Mn}_{0,32}\text{Zr}_{0,68}\text{O}_2$ -Targets hergestellt.

Mit beiden Methoden war es möglich, epitaktische Mangan-stabilisierte Zirkondioxidschichten auf YSZ herzustellen. Proben, die mit der ersten Methode hergestellt wurden haben aber zusätzlich auch Anteile mit unstabilisiertem monoklinen ZrO_2 oder mit Mn_3O_4 . Dadurch sind die eigentlichen Mangan-stabilisierten Zirkondioxidschichten nicht überall geschlossen. Der Mn-Anteil betrug 0,11; dies entsprach etwa der erwarteten Mn-Löslichkeit bei der Herstellungstemperatur dieser Proben.

Durch Sputtern ließen sich epitaktische MnZO-Schichten herstellen, die eine homogene Zusammensetzung mit nur geringen Schichtdickeninhomogenitäten haben. Der Mn-Anteil dieser Schichten ist mit etwa 0,32 größer, als die aus der Literatur erwartete maximale Mn-Löslichkeit in ZrO_2 .

Diese durch Sputtern hergestellten MnZO-Schichten hatten alle eine Fehlpassung, die für Netzebenen senkrecht zur Grenzfläche (in-plane Fehlpassung) größer war als für Netzebenen parallel zur Grenzfläche (out-of-plane Fehlpassung). Dies entspricht genau dem Gegenteil des erwarteten Verhaltens einer epitaktischen Schicht. Dieser Effekt war von der benutzten Substratorientierung abhängig. MnZO-Schichten auf YSZ(001) waren näherungsweise kubisch, Schichten auf YSZ(110) und insbesondere auf YSZ(111) hatten jedoch eine deutlich größere Abweichung von der erwarteten kubischen Struktur. Diese deutliche Abweichung von der erwarteten kubischen Kristallstruktur bei MnZO-Schichten auf YSZ(111) lässt sich dadurch erklären, dass eine neue Phase entstanden ist, die offensichtlich im Volumenmaterial nicht existieren kann, da diese bisher nicht bekannt war.

Der Hauptgrund für die Herstellung von Mn-stabilisierten ZrO_2 -Schichten waren die von Theoretikern vorhergesagten ferromagnetischen Eigenschaften. Bei einer stichprobenartig durchgeführten magnetischen Messung an einer MnZO-Probe wurden jedoch keine ferromagnetischen Eigenschaften festgestellt.

Für eine eindeutige Überprüfung der Vorhersagen sind jedoch weitere Experimente nötig, da einerseits die Oxidationszahl des Mn nicht genau bekannt ist und andererseits zu wenig Ergebnisse von magnetischen Messungen vorliegen.

Literatur

- [1] ZHU, W.Z. ; DEEVI, S.C.: A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Material Science and Engineering A362* (2003), S. 228–239
- [2] SONG, C.: Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today* 77 (2002), S. 17–49
- [3] HAILE, S.M.: Fuel cell materials and components. *Acta Materialia* 51 (2003), S. 5981–6000
- [4] BADWAL, S.P.S. ; FOGER, K.: Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramics International* 22 (1995), S. 257–265
- [5] MITTERDORFER, A. ; GAUCKLER, L.J.: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_y\text{O}_3$, $\text{O}_2(\text{g})|\text{YSZ}$ system. *Solid State Ionics* 111 (1998), S. 185–218
- [6] LEE, H.Y. ; OH, S.M.: Origin of cathodic degradation and new phase formation at the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ interface. *Solid State Ionics* 90 (1996), S. 133–140
- [7] MORI, M. ; ABE, T. ; ITOH, H. ; YAMAMOTO, O. ; SHEN, G.Q. ; TAKEDA, Y. ; IMANISHI, N.: Reaction mechanism between lanthanum manganite and yttria doped cubic zirconia. *Solid State Ionics* 123 (1999), S. 113–119
- [8] BACKHAUS-RICOULT, M.: SOFC - A playground for solid state chemistry. *Solid State Sciences* 10 (2008), S. 670–688
- [9] SAKAKI, Y. ; TAKEDA, Y. ; KATO, A. ; YAMAMOTO, N. Imanishi O. ; HATTORI, M. ; IIO, M. ; ESAKI, Y.: $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 118 (1999), S. 187–194
- [10] CHEN, A. ; BOURNE, G. ; SIEBEIN, K. ; DEHOFF, R. ; WACHSMAN, E. ; JONES, K.: Characterization of Lanthanum Zirconate Formation at the A-Site-Deficient Strontium-Doped Lanthanum Manganite Cathode/Yttrium-Stabilized Zirconia Electrolyte Interface of Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008), Nr. 8, S. 2670–2675
- [11] LU, C.J. ; SENZ, S. ; HESSE, D.: The influence of yttria-stabilized zirconia surface pits on the initial stage of reactive $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formation from La_2O_3 vapours and yttria-stabilized zirconia (001) substrates. *Philosophical Magazine A* 81 (2001), Nr. 11, S. 2705–2723
- [12] LU, C.J. ; SENZ, S. ; HESSE, D.: Formation and structure of misfit dislocations at the $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (001) reaction front during vapour-solid reaction. *Philosophical Magazine Letters* 82 (2002), Nr. 4, S. 167–174

- [13] LU, C.J. ; SENZ, S. ; HESSE, D.: The impact of YSZ surface and morphology of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ islands growing on YSZ(100) surfaces by vapour-solid reaction. *Surface Science* 515 (2002), S. 507–516
- [14] SIEBER, H.: *Zum Einfluß der Gitterfehlpassung auf Struktur und Morphologie der Reaktionsfront bei der topotaktischen Spinellbildungsreaktion*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 1995
- [15] GRAFF, A.: *Phasenbildung und Grenzflächenstruktur bei Festkörperreaktionen dünner Schichten auf Einkristallsubstraten: SnO_2 auf MgO und SiO_2 auf BaTiO_3* , Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 1999
- [16] GAO, P. ; MENG, L.J. ; SANTOS, M.P.d. ; TEIXEIRA, V. ; ANDRITSCHKY, M.: Study of ZrO_2 - Y_2O_3 films prepared by rf magnetron reactive sputtering. *Thin Solid Films* 377-378 (2000), S. 32–36
- [17] WU, S.G. ; ZHANG, H.Y. ; TIAN, G.L. ; XIA, Z.L. ; SHAO, J.D. ; FAN, Z.X.: Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thin films deposited by electron beam evaporation: Structural, morphological characterization and laser induced damage threshold. *Applied Surface Science* 253 (2006), S. 1561–1565
- [18] BAYER, G.: Stabilization of Cubic ZrO_2 by MnO and Partial Substitution of Ti, Nb, or Ta for Zr. *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970), Nr. 5, S. 294
- [19] ETSSELL, T.H. ; FLENGAS, S.N.: The electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chemical Reviews* 70 (1970), Nr. 3, S. 339–376
- [20] OSTANIN, S. ; ERNST, A. ; SANDRATSKII, L.M. ; BRUNO, P. ; DÄNE, M. ; HUGHES, I.D. ; STAUNTON, J.B. ; HERGERT, W. ; MERTIG, I. ; KUDRNOVSKÝ, J.: Mn-Stabilized Zirconia: From Imitation Diamonds to a New Potential High- T_C Ferromagnetic Spintronics Material. *Physical Review Letters* 98 (2007), S. 016101
- [21] LAJAVARDI, M. ; KENNEY, D.J. ; LIN, S.H.: Time-Resolved Phase Transitions of the Nanocrystalline Cubic to Submicron Monoclinic Phase in Mn_2O_3 - ZrO_2 . *Journal of the Chinese Chemical Society* 47 (2000), S. 1055–1063
- [22] KESHAVARAJA, A. ; RAMASWAMY, A.V.: Low temperature stabilization of zirconia by Mn through Co-precipitated hydroxide gel route. *Journal of Materials Research* 9 (1993), S. 837–840
- [23] CLAVEL, G. ; WILLINGER, M.-G. ; ZITOUN, D. ; PINNA, N.: Manganese-Doped Zirconia Nanocrystals. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008 (2008), S. 863–868
- [24] FAKTOR, M.M. ; GARRETT, I.: *Growth of Crystals from the Vapour*. London : Chapman and Hall, 1974
- [25] MARKOV, I.V.: *Crystal Growth for Beginners*. Singapore : World Scientific, 1995

- [26] In: FAKTOR, M.M. ; GARRETT, I.: *Growth of Crystals from the Vapour*. London : Chapman and Hall, 1974, S. 82–86
- [27] EAGLESHAM, D.J. ; CERULLO, M.: Dislocation-Free Stranski-Krastanow Growth of Ge on Si(100). *Physical Review Letters* 64 (1990), Nr. 16, S. 1943–1946
- [28] GILMER, G.H. ; HUANG, H. ; ROLAND, C.: Thin film deposition: fundamentals and modeling. *Computational Materials Science* 12 (1998), S. 354–380
- [29] HANSSON, P.O. ; ALBRECHT, M. ; STRUNK, H.P. ; BAUER, E. ; WERNER, J.H.: Dimensionality and critical sizes of GeSi on Si(100). *Thin Solid Films* 216 (1992), S. 199–202
- [30] PEOPLE, R. ; BEAN, J.C.: Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures. *Applied Physics Letters* 47 (1985), Nr. 3, S. 322–324
- [31] HOLLÄNDER, B. ; BUTZ, R. ; MANTL, S.: Interdiffusion and thermally induced strain relaxation in strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ superlattices. *Physical Review B* 46 (1992), Nr. 11, S. 6975–6981
- [32] In: L. BERGMANN AND C. SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 4. Berlin : de Gruyter, 1992, S. 616–633
- [33] HULL, R. ; BEAN, J.C.: Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (1992), Nr. 6, S. 507–546
- [34] In: HIRTH, J.P.: *Theory of dislocations*. New York : Wiley-VCH, 1982, S. 17–29
- [35] In: HIRTH, J.P.: *Theory of dislocations*. New York : Wiley-VCH, 1982, S. 267–274
- [36] KIM, H. ; SHIN, C. ; CHANG, J.: Formation of Ge self-assembled quantum dots on a $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ buffer layer. *Applied Surface Science* 252 (2005), S. 1476–1480
- [37] HERBEAUX, C. ; PERSIO, J. D. ; LEFEBVRE, A.: Misfit dislocations in $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattices. *Applied Physics Letters* 54 (1989), Nr. 11, S. 1004–1006
- [38] K. RAJAN AND R. DEVINE AND W.T. MOORE AND P. MAIGNÉ: Dislocation structure in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattices. *Journal of Applied Physics* 62 (1987), Nr. 5, S. 1713–1716
- [39] K.L. KAVANAGH AND M.A. CAPANO AND L.W. HOBBS AND J.C. BARBOUR AND P.M.J. MARÉE AND W. SCHAFF AND J.W. MAYER AND D. PETTIT AND J.M. WOODALL AND J.A. STROSCIO AND R.M. FEENSTRA: Asymmetries in dislocation densities, surface morphology, and strain of $\text{GaInAs}/\text{GaAs}$ single heterolayers. *Journal of Applied Physics* 64 (1988), Nr. 10, S. 4843–4852

- [40] D.C. HOUGHTON AND D.D. PEROVIC AND J.-M. BARIBEAU AND G.C. WEATHERLY: Misfit strain relaxation in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ heterostructures: The structural stability of buried strained layers and strained-layer superlattices. *Journal of Applied Physics* 67 (1990), Nr. 4, S. 1850–1862
- [41] P.M.J. MARÉE AND J.C. BARBOUR AND J.F. VAN DER VEEN AND K.L. KAVANAGH AND C.W.T. BULLE-LIEUWMA AND M.P.A. VIEGERS: Generation of misfit dislocations in semiconductors. *Journal of Applied Physics* 62 (1987), Nr. 11, S. 4413–4420
- [42] M. ALBRECHT AND H.P. STRUNK AND D. STENKAMP AND W. JÄGER: Dislocation in the $1/2\langle 110 \rangle\{110\}$ Glide System in the Diamond Lattice: Dissociation by Climb. *Physica Status Solidi A* 137 (1993), S. 549–555
- [43] M. ALBRECHT AND H.P. STRUNK AND R. HULL AND J.M. BONAR: Dislocation glide in $\{110\}$ planes in semiconductors with diamond or zinc-blende structure. *Applied Physics Letters* 62 (1993), Nr. 18, S. 2206–2208
- [44] M. ALBRECHT AND H.P. STRUNK AND P.O. HANSSON AND E. BAUER: Misfit dislocation formation and interaction in $\text{Ge}(\text{Si})$ on $\text{Si}(001)$. *Journal of Crystal Growth* 128 (1993), S. 327–330
- [45] HULL, R. ; BEAN, J.C.: Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (1992), Nr. 6, S. 513–514
- [46] HULL, R. ; BEAN, J.C. ; PETICOLAS, L. ; BAHNCK, D.: Growth of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys on $\text{Si}(110)$ surfaces. *Applied Physics Letters* 59 (1991), Nr. 8, S. 964–966
- [47] MITCHELL, T.E. ; UNAL, O.: Dislocation Arrangements in $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ Multilayers Grown on (001), (111) and (112) Substrates. *Journal of Electronic Materials* 20 (1991), Nr. 10, S. 723–734
- [48] B.Y. FARBER AND A.S. CHIARELLI AND A.H. HEUER: A dislocation mechanism of crack nucleation in cubic zirconia single crystals. *Philosophical Magazine A* 70 (1994), Nr. 1, S. 201–217
- [49] SAYLE, T.X.T. ; CATLOW, C.R.A.: Computer simulation of thin film heteroepitaxial ceramic interfaces using a near-coincidence-site lattice theory. *Philosophical Magazine A* 68 (1993), Nr. 3, S. 565–573
- [50] GRIMMER, H. ; BOLLMANN, W. ; WARRINGTON, D.H.: Coincidence-Site Lattice and Complete Pattern-Shift Lattices in Cubic Crystals. *Acta Crystallographica A* 30 (1973), S. 197–207
- [51] SCHMALZRIED, H.: *Festkörperreaktionen*. Weinheim : Verlag Chemie, 1971
- [52] HESSE, D. ; GRAFF, A. ; SENZ, S. ; ZAKHAROV, N.D.: The structure of $\text{Mg}_2\text{SnO}_4/\text{MgO}$ topotaxial reaction fronts during gas-solid and solid-solid reactions. *Ceramics International* 26 (2000), S. 753–756

- [53] KORTE, C. ; ZAKHAROV, N.D. ; HESSE, D.: Electric field driven solid state reactions—microscopic investigation of moving phase boundaries in the system MgO/MgIn₂O₄/In₂O₃. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), S. 5530–5535
- [54] KORTE, C. ; FRANZ, B. ; HESSE, D.: Electric field driven solid state reactions—reaction kinetics and the influence of grain boundaries on the interface morphology in the system MgO/MgIn₂O₄/In₂O₃. *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2003), S. 413–420
- [55] HESSE, D.: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zu Struktur und Funktion der Reaktionsfronten bei topotaktischen Festkörperreaktionen*. Aachen : Shaker Verlag, 1998
- [56] In: SCHMALZRIED, H.: *Festkörperreaktionen*. Weinheim : Verlag Chemie, 1971, S. 89
- [57] K.N. TU AND G. OTTAVIANI AND U. GÖSELE AND H. FÖLL: Intermetallic compound formation in thin-film and in bulk samples of the Ni-Si binary system. *Journal of Applied Physics* 54 (1983), Nr. 2, S. 758–763
- [58] U. GÖSELE AND K.N. TU: Growth kinetics of planar binary diffusion couples: “Thin-film case” versus “Bulk cases”. *Journal of Applied Physics* 53 (1982), Nr. 4, S. 3252–3260
- [59] FRENCH, R.H. ; GLASS, S.J. ; OHUCHI, F.S. ; XU, Y.-N. ; CHING, W.Y.: Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO₂. *Physical Review B* 49 (1994), Nr. 8, S. 5133–5142
- [60] SUYAMA, R. ; HORIUCHI, H. ; KUME, S.: Structural Refinements of ZrO₂ and HfO₂ Treated at 600°C · 6 GPa. *Journal of the Ceramic Assoc. of Japan* 95 (1987), S. 567–568
- [61] BOUVIER, P. ; DJURADO, E. ; LUCAZEAU, G.: High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia. *Physical Review B* 62 (2000), Nr. 13, S. 8731–8737
- [62] CHEN, L.B.: Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings - a review. *Surface Review and Letters* 13 (2006), Nr. 5, S. 535–544
- [63] YUN, D.H. ; KIM, D.I. ; PARK, C.O.: YSZ oxygen sensor for lean burn combustion control system. *Sensors and Actuators B* 13-14 (1993), S. 114–116
- [64] ARACHI, Y. ; SAKAI, H. ; YAMAMOTO, O. ; TAKEDA, Y. ; IMANISHAI, N.: Electrical conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln=lanthanides) system. *Solid State Ionics* 121 (1999), S. 133–139

- [65] YASHIMA, M. ; SASAKI, S. ; KAKIHANA, M.: Oxygen-Induced Structural Change of the Tetragonal Phase Around the Tetragonal-Cubic Phase Boundary in $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ Solid Solutions. *Acta Crystallographica B* 50 (1994), S. 663–672
- [66] ROTH, R.S.: *Phase diagrams for ceramists*. Bd. 6. American Ceramic Society, 1987
- [67] LIDE, D.R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Bd. 87. Boca Raton : CRC, Taylor & Francis, 2006
- [68] KLINGSBERG, C. ; ROY, R.: Solid-Solid and Solid-Vapor Reactions and a New Phase in the System Mn–O. *Journal of the American Ceramic Society* 43 (1960), S. 620–626
- [69] OTTO, E.M.: Equilibrium Pressures of Oxygen over $\text{MnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ at Various Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society* 112 (1965), S. 367–370
- [70] OTTO, E.M.: Equilibrium Pressures of Oxygen over $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ at Various Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society* 111 (1964), S. 88–92
- [71] FRITSCH, S. ; NAVROTSKY, A.: Thermodynamic Properties of Manganese Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), S. 1761–1768
- [72] GRUNDY, A.N. ; HALLSTEDT, B. ; GAUCKLER, L.J.: Assessment of the Mn-O System. *Journal of Phase Equilibria* 24 (1960), S. 21–39
- [73] In: REED, T.B.: *Free Energy of Formation of Binary Compounds: an Atlas of Charts for High-Temperature Chemical Calculations*. Cambridge MA : M.I.T. Press, 1971
- [74] In: ENGHAG, P.: *Encyclopedia of the Elements*. WILEY-VCH, 2004, S. 373
- [75] WANG, D. ; GUO, Y. ; LIANG, K. ; TAO, K.: Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. *Science in China* 42 (1999), Nr. 1, S. 80–86
- [76] TABIRA, Y. ; WITHERS, R.L.: Systematic Structural Change in Selected Rare Earth Oxide Pyrochlores as Determined by Wide-Angle CBED and a Comparison with the Results of Atomistic Computer Simulation. *Journal of Solid State Chemistry* 153 (2000), S. 16–25
- [77] WEBER, S.: *JSV1.08 lite*.
<http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JSV/jsv.html>
- [78] YANG, K. ; SHEN, J-H. ; YANG, K-Y. ; HUNG, I-M. ; FUNG, K-Z. ; WANG, M-C.: Formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ or SrZrO_3 on cathode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 159 (2006), S. 63–67
- [79] ROOSMALEN, J.A.M. van ; CORDFUNKE, E.H.P.: Chemical reactivity and interdiffusion of $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{Zr, Y})\text{O}_2$, solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials. *Solid State Ionics* 52 (1992), S. 303–312

- [80] ROTH, R.S.: *Phase diagrams for ceramists*. Bd. 4. American Ceramic Society, 1981
- [81] ANDRIEVSKAYA, E.R. ; RED'KO, V.P.: Phase Relations in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ System at 1250 °C. *Material Science Forum* 518 (2006), S. 343–348
- [82] LECKIE, R.M. ; KRÄMER, S. ; RÜHLE, M. ; LEVI, C.G.: Thermochemical compatibility between alumina and $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{3/2}$ thermal barrier coatings. *Acta Materialia* 53 (2005), S. 3281–3292
- [83] ZINKEVICH, M. ; WANG, Ch. ; MORALES, F.M. ; RÜHLE, M. ; ALDINGER, F.: Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$ system at 1400–1700 °C. *Journal of Alloys and Compounds* 398 (2005), S. 261–268
- [84] UEHARA, T. ; KOTO, K. ; KANAMARU, F.: Stability an antiphase domain structure of the pyrochlore solid solution in the $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system. *Solid State Ionics* 23 (1987), S. 137–143
- [85] TAKEDA, Y. ; TU, H.Y. ; SAKAKI, H. ; WATANABE, S. ; IMANISHI, N. ; YAMAMOTO, O.: $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Ca and Sr) for the Electrode of Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 8, S. 2810–2816
- [86] G.C. KOSTOGLLOUDIS AND C. FTIKOS: Chemical Compatibility of $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (RE=La, Pr, Nd, Gd, $0 \leq x \leq 0.5$) with Yttria Stabilized Zirconia Solid Electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998), S. 1707–1710
- [87] *Swagelok*. <http://www.swagelok.de>
- [88] SPIESS, L. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung*. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2005
- [89] In: EDINGTON, J.W.: *Practical Electron Microscopy in Material Science*. London : Van Nostrand Reinhold Company, 1976, S. 282
- [90] *X'Pert-MPD System USER GUIDE*. Philips Electronic N.V., 1995
- [91] *PC-MRD USER GUIDE*. Philips Electronic N.V., 1993
- [92] *CERN Program Library*.
<http://wwwasd.web.cern.ch/wwwasd/cernlib/index.html>
- [93] FEWSTER, P.F.: Reciprocal Space Mapping. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 22 (1997), S. 69–110
- [94] In: SPIESS, L. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung*. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2005, S. 470–473
- [95] REGA, N.: *Photolumineszenz epitaktischer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2004, S. 13–15

- [96] F. RIESZ AND J.Z. DOMAGALA AND Á. NEMCSICS: An X-ray diffraction study of the structural properties of thick relaxed (100) InGaAs/GaAs heterostructures. *Physica Status Solidi C* 2 (2005), Nr. 4, S. 1298–1303
- [97] V. GROSSMANN: *Anwendung der Röntgenbeugung zur Analyse der strukturellen Eigenschaften von homo- und heteroepitaktischen Halbleiterschichten auf ZnSe-Basis*, Universität Bremen, Dissertation, 2000, S. 27–39
- [98] JANSSEN, G.C.A.M.: Stress and strain in polycrystalline thin films. *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 6654–6664
- [99] WILLIAMS, D.B. ; CARTER, C.B.: *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Material Science*. New York : Plenum Press, 1996
- [100] <http://www.mikroanalytik.de/poster.phtml>
- [101] RUSBAND, W.: *ImageJ*. <http://rsb.info.nih.gov/ij>
- [102] *CaRIne Crystallography 3.1*.
<http://pagespro-orange.fr/carine.crystallography/index.html>.
Version: 1998
- [103] STADELMANN, P.: *JEMS*.
<http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>
- [104] In: REIMER, L.: *Transmission Electron Microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Berlin : Springer, 1997, S. 370
- [105] In: EDINGTON, J.W.: *Practical Electron Microscopy in Material Science*. London : Van Nostrand Reinhold Company, 1976, S. 118–134
- [106] C. CLAUSEN AND C. BAGGER AND J.B. BILDE-SØRENSEN AND A. HORSEWELL: Microstructural and microchemical characterization of the interface between $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ and Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 . *Solid State Ionics* 70/71 (1994), S. 59–64
- [107] <http://www.spmtips.com/nsc15/al-bs>
- [108] ZHONG, Q. ; INNISS, D. ; KJOLLER, K. ; ELINGS, V.B.: Fractured polymer / silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science Letters* 290 (1993), S. L688–L692
- [109] MORITA, S. ; WIESENDANGER, R. ; MEYER, E.: *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Berlin : Springer Verlag, 2002
- [110] SCHUBERT, M.A. ; SENZ, S. ; HESSE, D.: Formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ on yttria-stabilized $\text{ZrO}_2(110)$ single crystals during vapour-solid reaction. *Solid State Ionics* 179 (2008), S. 453–457

- [111] THOME, T. ; VAN, L. P. ; COUSTY, J.: Evolution of yttria-stabilized zirconia (100) surface morphology with temperature. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), S. 841–846
- [112] SIEBER, H. ; WERNER, P. ; HESSE, D.: The atomic structure of the reaction front as a function of the kinetic regime of a spinel-forming solid-state reaction. *Philosophical Magazine A* 75 (1997), Nr. 4, S. 909–924
- [113] OLSEN, G.H. ; SMITH, R.T.: Misorientation and Tetragonal Distortion in Hetero-epitaxial Vapor-Grown III-V Structures. *Physica Status Solidi A* 31 (1975), S. 739–747
- [114] KANG, J.M. ; MIN, S. ; ROCHER, A.: Asymmetric tilt interface induced by 60° misfit dislocation arrays in GaSb/GaAs(001). *Applied Physics Letters* 65 (1994), Nr. 23, S. 2954–2956
- [115] KANG, J.M. ; ROCHER, A.: 60° misfit dislocation arrays at GaSb-GaAs(001) interface. *Philosophical Magazine Letters* 70 (1994), Nr. 6, S. 363–369
- [116] KANG, J.M. ; NOUAOURA, M. ; LASSABATÈRE, L. ; ROCHER, A.: Accommodation of lattice misfit mismatch and threading of dislocations in GaSb films grown at different temperatures on GaAs (001). *Journal of Crystal Growth* 143 (1994), S. 115–123
- [117] KIM, J. ; SEONG, T. ; MASON, N.J. ; WALKER, P.J.: Morphology and Defect Structures of GaSb Islands on GaAs Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Journal of Electronic Materials* 27 (1998), Nr. 5, S. 466–471
- [118] CHRISTIANSEN, S. ; ALBRECHT, M. ; STRUNK, H.P. ; MAIER, H.J.: Strained state of Ge(Si) islands on Si: Finite element calculations and comparison to convergent beam electron-diffraction measurements. *Applied Physics Letters* 64 (1994), Nr. 26, S. 3617–3619
- [119] HANKE, M. ; SCHMIDBAUER, M. ; GRIGORIEV, D. ; RAIDT, H. ; SCHÄFER, P. ; KÖHLER, R. ; GERLITZKE, A.-K. ; WAWRA, H.: SiGe/Si(001) Stranski-Krastanow islands by liquid-phase epitaxy: Diffuse x-ray scattering versus growth observations. *Physical Review B* 69 (2004), S. 075317
- [120] BALLABIO, G. ; BERNASCONI, M. ; PIETRUCCHI, F. ; SERRA, S.: Ab initio study of yttria-stabilized cubic zirconia surfaces. *Physical Review B* 70 (2004), S. 075417
- [121] MOLINA, L. ; KNOTH, K. ; ENGEL, S. ; HOLZAPFEL, B. ; EIBL, O.: Chemically deposited La₂Zr₂O₇ buffer layers for YBCO-coated conductors: film growth and microstructure. *Superconductor Science and Technology* 19 (2006), S. 1200–1208
- [122] M. BOLECH AND E.H.P. CORDFUNKE AND A.C.G. VAN GENDEREN R.R. VAN DER LAAN AND F.J.J.G. JANSSEN AND J.C. VAN MILTENBURG: The heat capacity and derived thermodynamic functions of La₂Zr₂O₇ and Ce₂Zr₂O₇ from 4 to 1000 K. *Journal of Physics and Chemistry in Solids* 58 (1997), Nr. 3, S. 433–439

- [123] MANNING, P.S. ; SIRMAN, J.D. ; DE SOUZA, R.A. ; KILNER, J.A.: The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia. *Solid State Ionics* 100 (1997), S. 1–10
- [124] KILO, M. ; TAYLOR, M.A. ; ARGIRUSIS, C. ; BORCHARDT, G. ; LESAGE, B. ; WEBER, S. ; SCHERRER, S. ; SCHERRER, H. ; SCHROEDER, M. ; MARTIN, M.: Cation self-diffusion of ^{44}Ca , ^{88}Y , and ^{96}Zr in single-crystalline calcia- and yttria-doped zirconia. *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 12, S. 7547–7552
- [125] GADAG, S. ; SUBBARAYAN, G.: Thermo-elastic properties of dense YSZ and porous Ni-ZrO₂ monolithic and isotropic materials. *Journal of Materials Science* 41 (2006), S. 1221–1232
- [126] BIK, W.M.A. ; HABRAKEN, F.H.P.M.: Elastic recoil detection. *Reports on Progress in Physics* 56 (1993), S. 859–902
- [127] GRIGULL, S. ; KREISSIG, U. ; HUBER, H. ; ASSMANN, W.: Element-dependent ERDA probing depths using different detection systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 132 (1997), S. 709–717
- [128] QUARK.
<http://publish.uwo.ca/~wlennard/overview.htm>
- [129] MUNNIK, Frans: *persönliche Mitteilung*. Forschungszentrum Dresden-Rossendorf,
- [130] GORBENKO, O.Y. ; SAMOILENKOV, S.V. ; GRABOY, I.E. ; KAUL, A.R.: Epitaxial Stabilization of Oxides in Thin Films. *Chemistry of Materials* 14 (2002), S. 4026–4043
- [131] HAYASHI, H. ; SAITOU, T. ; MARUYAMA, N. ; INABA, H. ; KAWAMURA, K. ; MORI, M.: Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents. *Solid State Ionics* 176 (2005), S. 613–619
- [132] CHEN, M. ; HALLSTEDT, B. ; GAUCKLER, L.J.: Thermodynamic modeling of phase equilibria in the Mn-Y-Zr-O system. *Solid State Ionics* 176 (2005), S. 1457–1464
- [133] KAWADA, T. ; SAKAI, N. ; YOKOKAWA, H. ; DOKIYA, M.: Electrical properties of transition-metal-doped YSZ. *Solid State Ionics* 53-56 (1992), S. 418–425
- [134] KIM, J.H. ; CHOI, G.M.: Mixed ionic and electronic conductivity of $[(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}]_{1-y} \cdot (\text{MnO}_{1.5})_y$. *Solid State Ionics* 130 (2000), S. 157–168
- [135] BOSAK, A.A. ; DUBOURDIEU, C. ; S'ENATEUR, J.-P. ; GORBENKO, O.Y. ; KAUL, A.R.: Hexagonal rare earth (R=Eu-Dy) manganites: XRD study of epitaxially stabilized films. *Crystal Engineering* 5 (2002), S. 355–364
- [136] YU, J. ; DUAN, L.B. ; WANG, Y.C. ; RAO, G.H.: Absence of ferromagnetism in Mn- and Fe-stabilized zirconia nanoparticles. *Physica B* 403 (2008), S. 4264–4268

- [137] FABRIS, S. ; PAXTON, A.T. ; FINNIS, M.W.: A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Materialia* 50 (2002), S. 5171–5178
- [138] LÓPEZ, E.F. ; ESCRIBANO, V.S. ; GALLARDO-AMORES, J.M. ; RESINI, C. ; BUSCA, G.: Structural and morphological characterization of Mn-Zr mixed oxides prepared by a sol-gel method. *Solid State Science* 4 (2002), S. 951–961
- [139] VALIGI, M. ; GAZZOLI, D. ; DRAGONE, R. ; MARUCCI, A. ; MATTEI, G.: Manganese oxide-zirconium oxid solid solutions. An X-ray diffraction, Raman spectroscopy, thermogravimetry and magnetic study. *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996), Nr. 3, S. 403–408
- [140] *Wikipedia*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Pyrochlor>
- [141] STRÜBEL, G.: *Lexikon der Minerale*. Stuttgart : Ferdinand Enke Verlag, 1991
- [142] *Kurt J. Lesker Company*. <http://www.lesker.com>
- [143] MCHALE, A.E.: *Phase diagrams for ceramists*. Bd. Annual 91. American Ceramic Society, 1991
- [144] LEVIN, E.M.: *Phase diagrams for ceramists*. Bd. 3. American Ceramic Society, 1975
- [145] LEVIN, E.M.: *Phase diagrams for ceramists*. Bd. 2. American Ceramic Society, 1985

A Anhang

A.1 Mn-stabilisiertes ZrO_2

Mn-Anteil in %	0	10	15	20	25	30
kubisch ²¹						
a in nm	0,5110	0,5087	0,5076	0,5065	0,5054	0,5044
$V_{\text{Formeleinheit}}$ in nm ³	0,03336	0,03291	0,03270	0,03248	0,03227	0,03208
weitere Phasen	tet.	tet.	tet.	tet.	-	-
tetragonal ²¹						
a in nm	0,5084	0,5071	0,5065	0,5063		
c in nm	0,5183	0,5177	0,5177	0,5170		
$V_{\text{Formeleinheit}}$ in nm ³	0,03349	0,03328	0,03320	0,03313		
weitere Phasen	kub.	kub.	kub.	kub.		
kubisch ²²						
a in nm	0,5090	0,5078	0,5077	0,5069	0,5068	0,5052
$V_{\text{Formeleinheit}}$ in nm ³	0,03297	0,03274	0,03272	0,03256	0,03254	0,03224
weitere Phasen	mon.	-	-	-	-	-
tetragonal ¹³⁸ ($T_{\text{Kalz}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$)						
a in nm	0,3603	0,3600	0,3588			
c in nm	0,5140	0,5130	0,5128			
$V_{\text{Formeleinheit}}$ in nm ³	0,03336	0,03324	0,03301			
weitere Phasen	-	-	-			
tetragonal ¹³⁸ ($T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$)						
a in nm	0,3634	0,3593	0,3594			
c in nm	0,5127	0,5167	0,5130			
$V_{\text{Formeleinheit}}$ in nm ³	0,03385	0,03335	0,03313			
weitere Phasen	mon.	mon.	-			
kubisch ¹⁸						
a in nm				0,5084		
$V_{\text{Formeleinheit}}$ in nm ³				0,03285		
weitere Phasen				-		
Mn-Anteil in %						
tetragonal + kubisch ¹³⁹		8,8	13,7	16,0	21,7	
a in nm		0,5090	0,5094	0,5093	0,5084	
c in nm		0,5110	0,5104	0,5093	0,5084	
$V_{\text{Formeleinheit}}$ in nm ³		0,03310	0,03311	0,03303	0,03285	
weitere Phasen		mon.	mon.	-	MnO	

Tabelle A.1: Übersicht der aus der Literatur bekannten Phasen und Gitterparameter von Mangan-stabilisiertem Zirkondioxid. Bei den weiteren Phasen bedeutet „kub.“ kubisch, „tet.“ tetragonal und „mon.“ die monokline Phase des Mn-stabilisierten ZrO_2 .

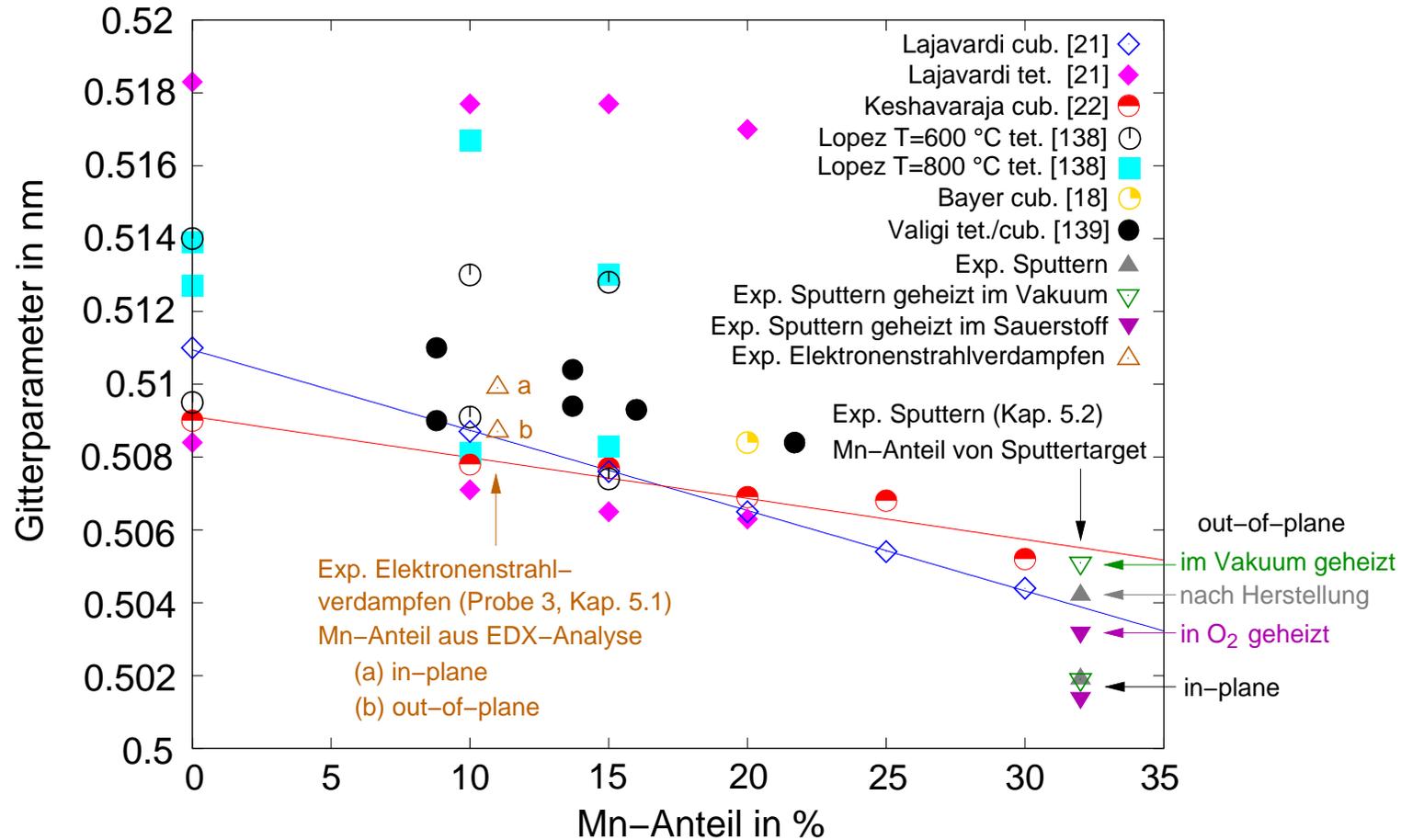
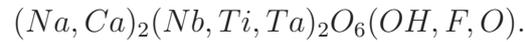


Abbildung A.1: Graphische Darstellung der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Mn-Anteil für Mn-stabilisierte Zirkondioxide (Tab. A.1). Zur besseren Vergleichbarkeit mit den kubischen Phasen wurde der Gitterparameter a der tetragonalen Phasen von López¹³⁸ mit $\sqrt{2}$ multipliziert. Es sind auch experimentelle Ergebnisse einer durch Elektronenstrahlverdampfen (Kap. 5.1) und einer durch Sputtern auf YSZ(001) (Kap. 5.2) hergestellten Probe eingezeichnet.

A.2 Pyrochlor

Der Name Pyrochlor kommt aus dem Griechischen von pyr = Feuer und chlorós = grün. Dieses Mineral wurde so benannt, da es die Eigenschaft hat mit Phosphorsalz vor dem Lötrohr zu einem grünen Glas zu erstarren.^{140,141} Es handelt sich bei dem Pyrochlor um ein Mineral mit folgender Zusammensetzung:



A.3 Seltenerdmetalloxide

	La ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃
Dichte (g/cm ³) ¹⁴²	6,51	7,07	7,24	8,35	7,41	8,41
MP (°C) ¹⁴²	2307	-	≈1900	2350	2330	2370
Kristallstruktur	hex.	hex.	hex.	hex.	kub.	kub.
ICSD-No.	100204	96198	28180	77685	40473	41268
Kationenradius						
(KZ = 6) (pm) ⁵¹	112	107	106	102	100	95
(KZ = 6) (pm) ⁶⁷	105	100	98	96	94	90

Tabelle A.2: Übersicht der benutzten Seltenerdmetalloxide

A.4 Phasendiagramme Seltenerdmetalloxid - Zirkondioxid

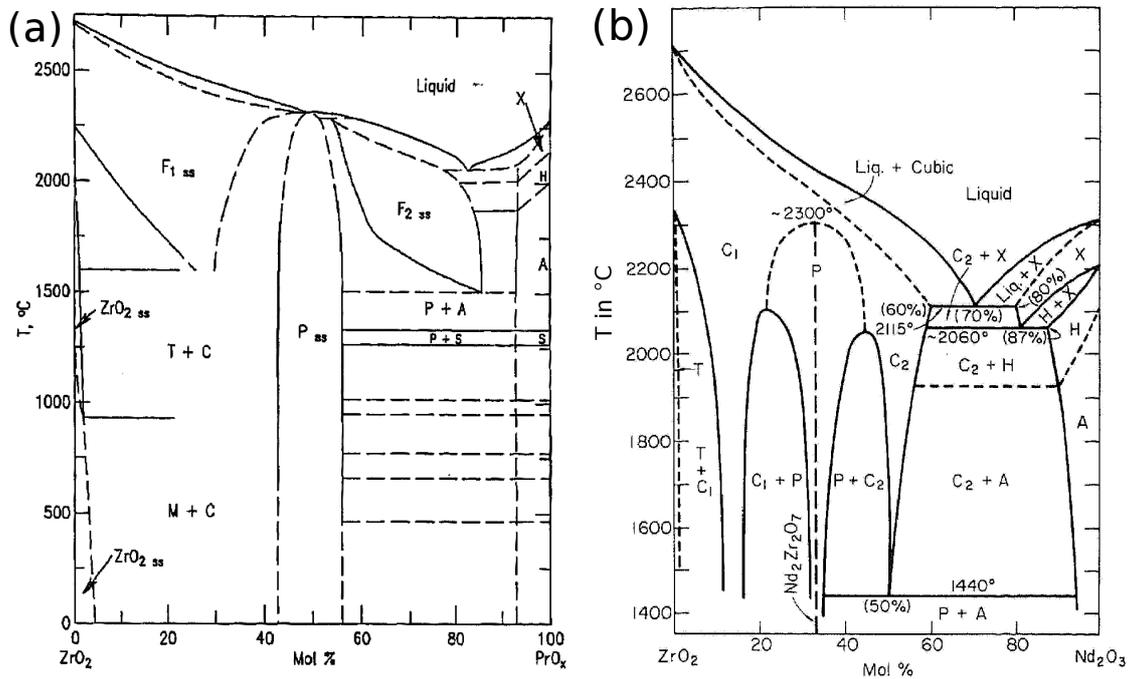


Abbildung A.2: (a) Phasendiagramm des Systems $\text{PrO}_x\text{-ZrO}_2$.¹⁴³ Bezeichnung der Phasen: *P* Pyrochlor; *F*₁, *F*₂ Fluorit; *M* monoklin; *T* tetragonal; *S*, *A*, *H*, *X* Modifikationen von PrO_x , wobei *S*, *A* kubische Phasen sind. (b) Phasendiagramm des Systems $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.¹⁴⁴ Bezeichnung der Phasen: *P* Pyrochlor; *C*₁ Fluorit; *C*₂ Tl_2O_3 kubisch raumzentriert; *T* tetragonal; *A*, *H* hexagonal; *X* wahrscheinlich kubisch raumzentriert.

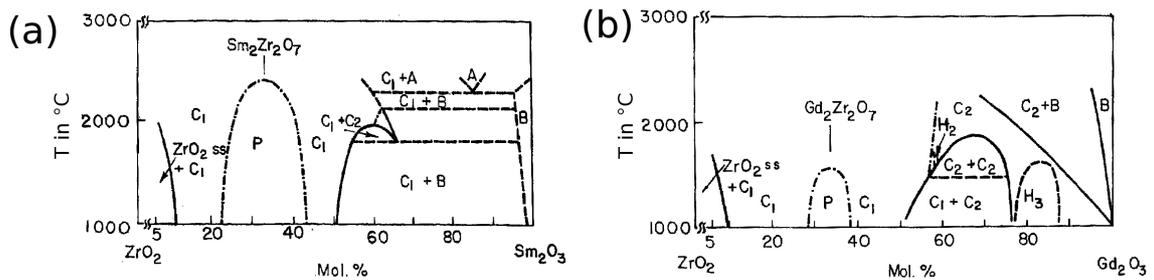


Abbildung A.3: Phasendiagramme der Systeme (a) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.¹⁴⁵ (b) $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.¹⁴⁵ Bezeichnung der Phasen: *A*, *B* Seltenerdoxidtyp; *C*₁, *C*₂ kubische Phasen; *H*₂, *H*₃ hexagonale Phasen; *P* Pyrochlor.

A.5 Referenzmessungen an YSZ

Bei der Interpretation der XRD-Messergebnisse von sehr dünnen Schichten ist es wichtig diese mit Messungen des unbeschichteten Substratmaterials zu vergleichen.

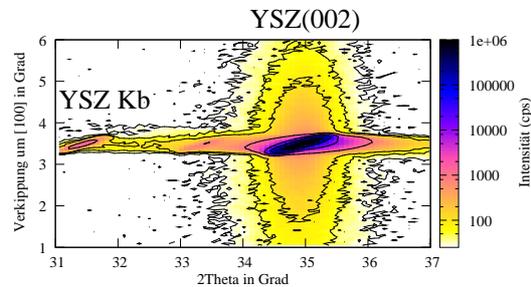


Abbildung A.4: $2\theta - \omega$ -Abbildung, gemessen an YSZ(001); diese Messung zeigt die Verkipfung um die [100]-Achse. Das für diese Messung benutzte Substrat hatte einen Fehlschnitt von etwa 4° ; dadurch ändert sich aber nur die Skala der y-Achse, die Form des Substratreflexes bleibt unverändert gegenüber einem Standardsubstrat.

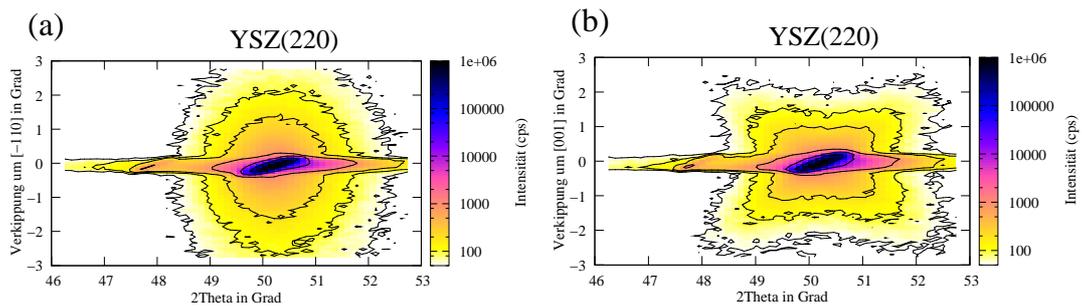


Abbildung A.5: $2\theta - \omega$ -Abbildung, gemessen an YSZ(110). Die Messung zeigt die Verkipfung um die (a) $[-1\bar{1}0]$ -Achse (b) $[001]$ -Achse.

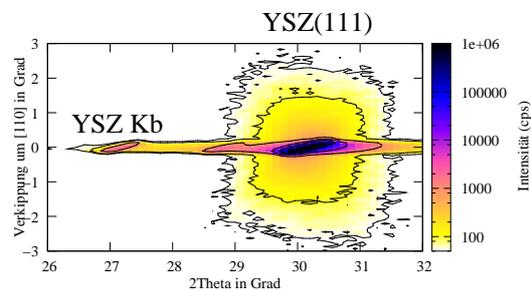


Abbildung A.6: $2\theta - \omega$ -Abbildung, gemessen an YSZ(111). Die Messung zeigt die Verkipfung um die $[110]$ -Achse.

A.6 TEM Ergebnisse

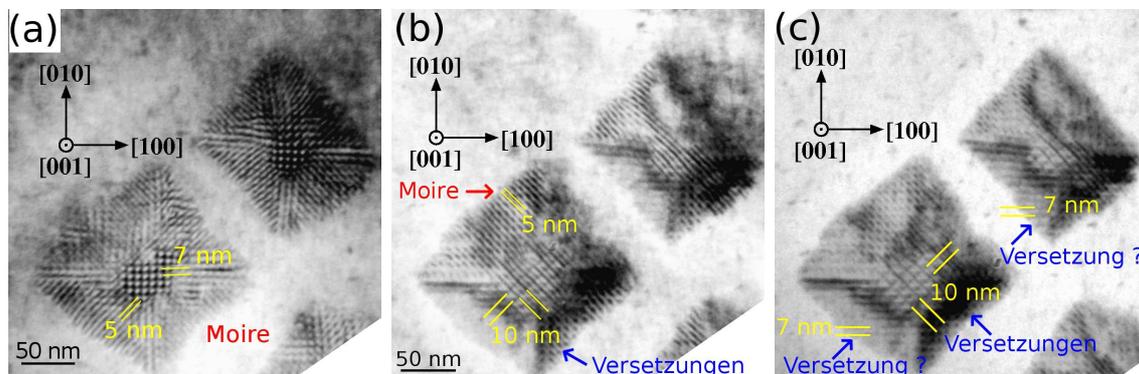


Abbildung A.7: TEM plan-view-Aufnahme (Hellfeld) nach der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 4 nm) bei 1200 °C mit einem YSZ(001)-Einkristall (andere Probe als in Abb. 4.3).

(a) Orientierung der Probe entspricht exakt der (001)-Orientierung. In der Mitte der Inseln gibt es einen Bereich mit einem Moiré-Punktmuster; an dieser Stelle hat die LZO-Insel exakt die (001)-Orientierung gegenüber dem Elektronenstrahl. Benachbarte Bereiche zeigen Linienkontraste, da diese gegenüber dem Elektronenstrahl leicht verkippt sind. Diese Linienkontraste sind ebenfalls Moiré-Erscheinungen; die Abstände dieser Linien entsprechen den Abständen der Punktkontraste im mittleren Bereich der Inseln.

(b) Probe leicht gekippt (wenige Grad). Der Punktkontrast im mittleren Bereich der Inseln ändert sich zu einem Linienkontrast, mit Linien entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Die Linien haben zunächst einen Abstand von 5 nm. Durch weiteres Kippen der Probe sind aber nur noch die Linien im Abstand von 10 nm deutlich erkennbar, außerdem werden auch senkrecht dazu weitere Linien im Abstand von 10 nm sichtbar. Diese Linien werden durch ein Netzwerk von Versetzungen verursacht.

Dieser mittlere Teil der Inseln ist nicht verkippt, die Versetzungslinien verlaufen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und haben den doppelten Abstand wie die Moirékontraste, wie dies bei Versetzungen mit parallel zur Grenzfläche liegenden Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2[110]$ zu erwarten wäre.

(c) Kippwinkel der Probe etwas geändert. Im mittleren Bereich der Inseln sind nur noch die Versetzungskontraste im Abstand von 10 nm sichtbar, die Moirélinien mit dem halben Abstand sind nicht mehr sichtbar. Die Linienkontraste im linken unteren Bereich der Inseln deuten auf Versetzungskontraste entlang der [100]-Richtung hin. Der Abstand entspricht allerdings demjenigen der Moirékontraste in Abb. (a). Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Moirékontrast und Versetzungskontrast ist aus der Hellfeldaufnahme nicht möglich. Dies entspricht dem zu erwartenden Bild, bei Versetzungen mit Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$, die nicht parallel zur Grenzfläche liegen.

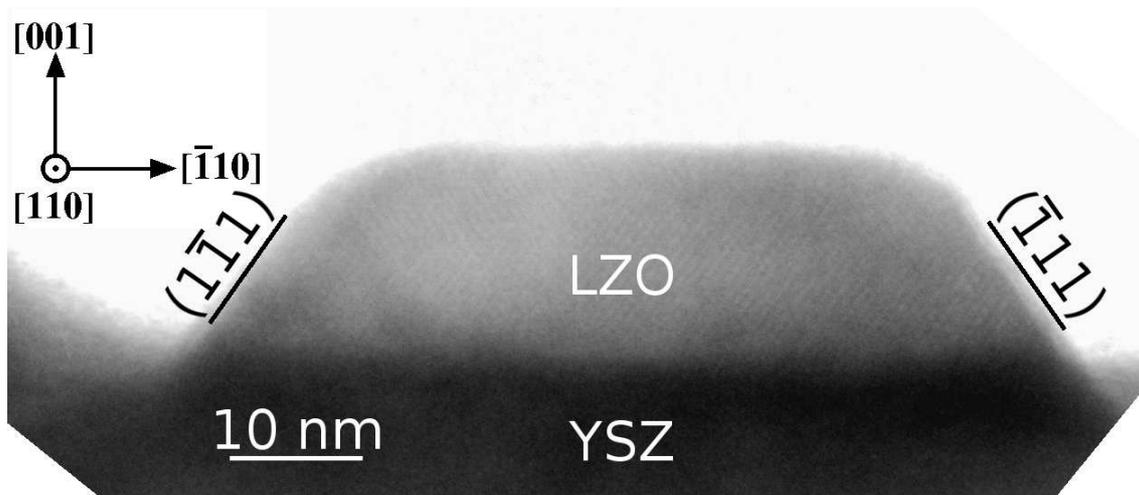


Abbildung A.8: TEM-Querschnittsaufnahme nach der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 4 nm) mit $\text{YSZ}(001)$ bei 1200 °C . (Substrat hatte einen Schnittwinkel von 4° um eine $[110]$ -Achse.) Die Oberfläche der Insel wird durch die (001) - und $\{111\}$ -Ebenen begrenzt.

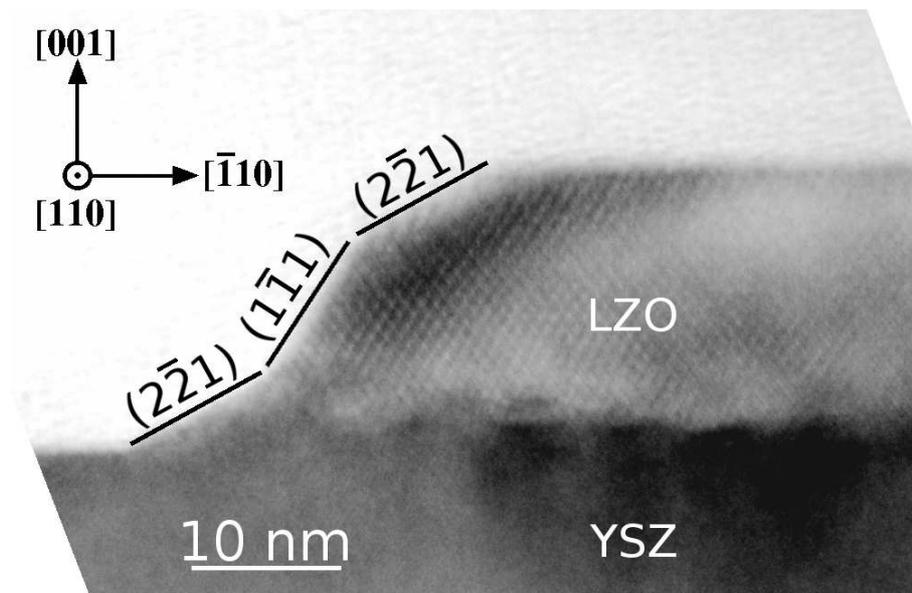


Abbildung A.9: TEM-Querschnittsaufnahme nach der Gas-Fest-Reaktion von La_2O_3 (nomiale Schichtdicke 8 nm) mit $\text{YSZ}(001)$ bei 1300 °C . Die Oberfläche der Insel wird begrenzt von (001) -, $\{111\}$ - und $\{221\}$ -Ebenen. Diese Insel hat eine deutliche Überstruktur ($\{111\}$ -Netzebenen von LZO sichtbar), die auf eine Pyrochlorstruktur hindeutet.

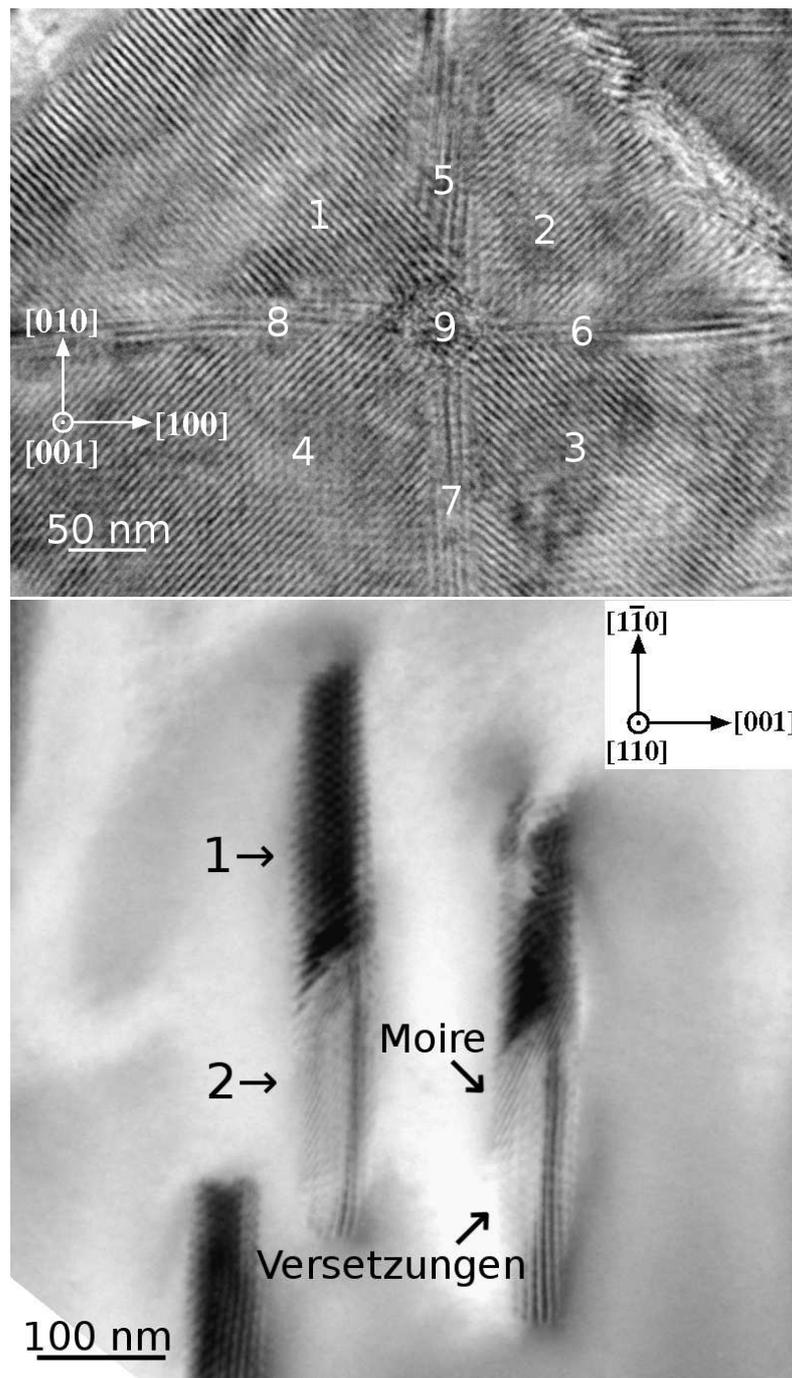


Abbildung A.10: TEM-Ergebnisse nach Gas-Fest-Reaktionen bei 1300 °C. (a) TEM-Aufsichtsaufnahme nach der Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 8 nm) mit $\text{YSZ}(001)$. Die Inseln bestehen aus vier Hauptdomänen (1-4) und fünf kleineren Domänen (5-9); (b) TEM-Aufsichtsaufnahme (Hellfeld) nach der Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 4 nm) mit $\text{YSZ}(110)$. Die Inseln bestehen aus zwei Hauptdomänen, die um die $[001]$ -Achse verkippt sind. An der Grenze zwischen diesen Domänen deutete der Moirékontrast einiger Inseln auf zwei weitere Domänen hin, die wahrscheinlich um die $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Achse verkippt sind (nicht in diesem Bild sichtbar).

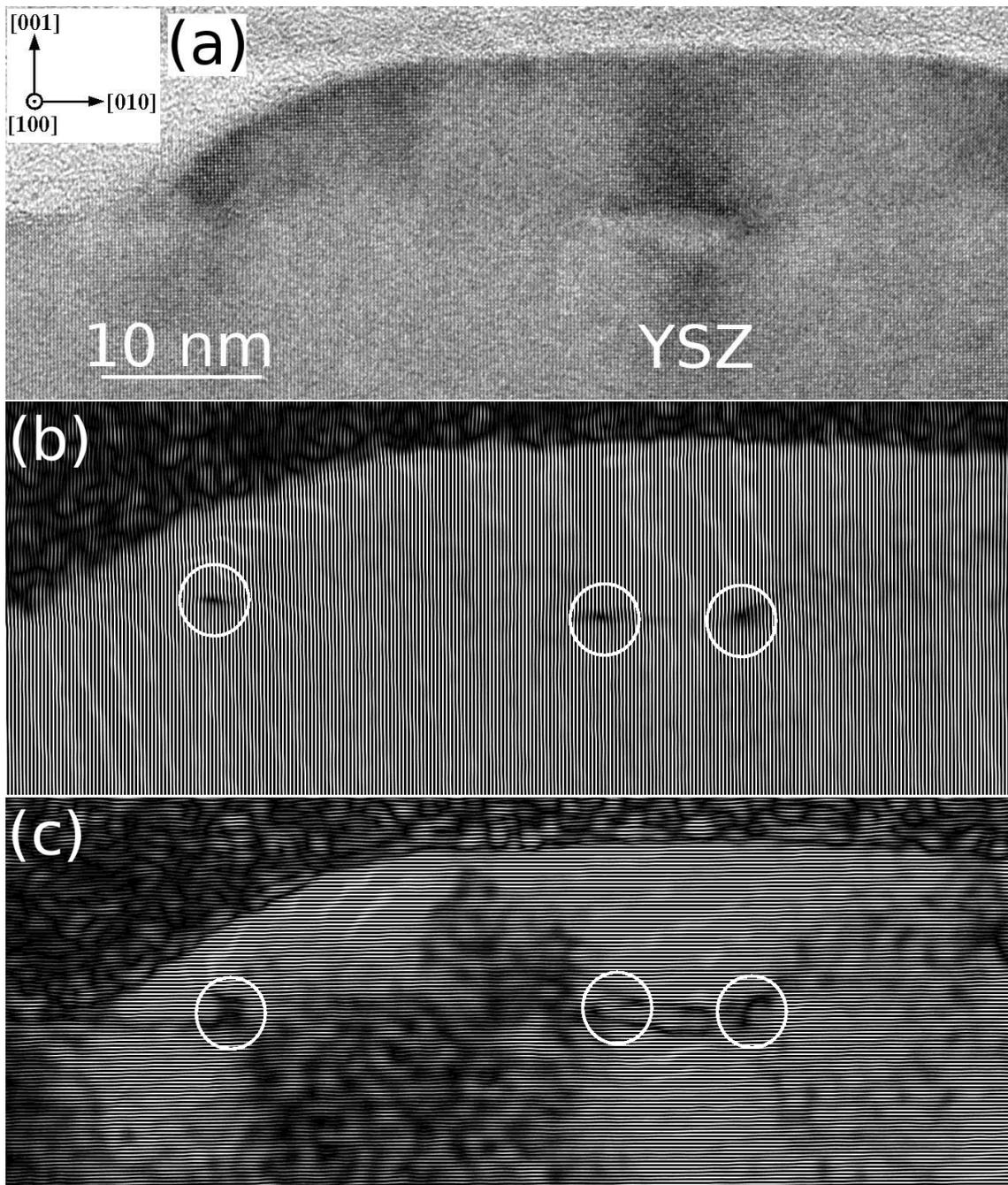


Abbildung A.11: HRTEM-Ergebnisse nach der Gas-Fest-Reaktion von Gd_2O_3 (nominale Schichtdicke 12 nm) bei 1300 °C mit einem YSZ(001)-Einkristall. (a) HRTEM-Querschnittsabbildung; (b) Fouriergefilterte Abbildung unter Benutzung des YSZ 020-Reflexes; (c) Fouriergefilterte Abbildung unter Benutzung des YSZ 002-Reflexes. Die Kreise markieren Versetzungen.

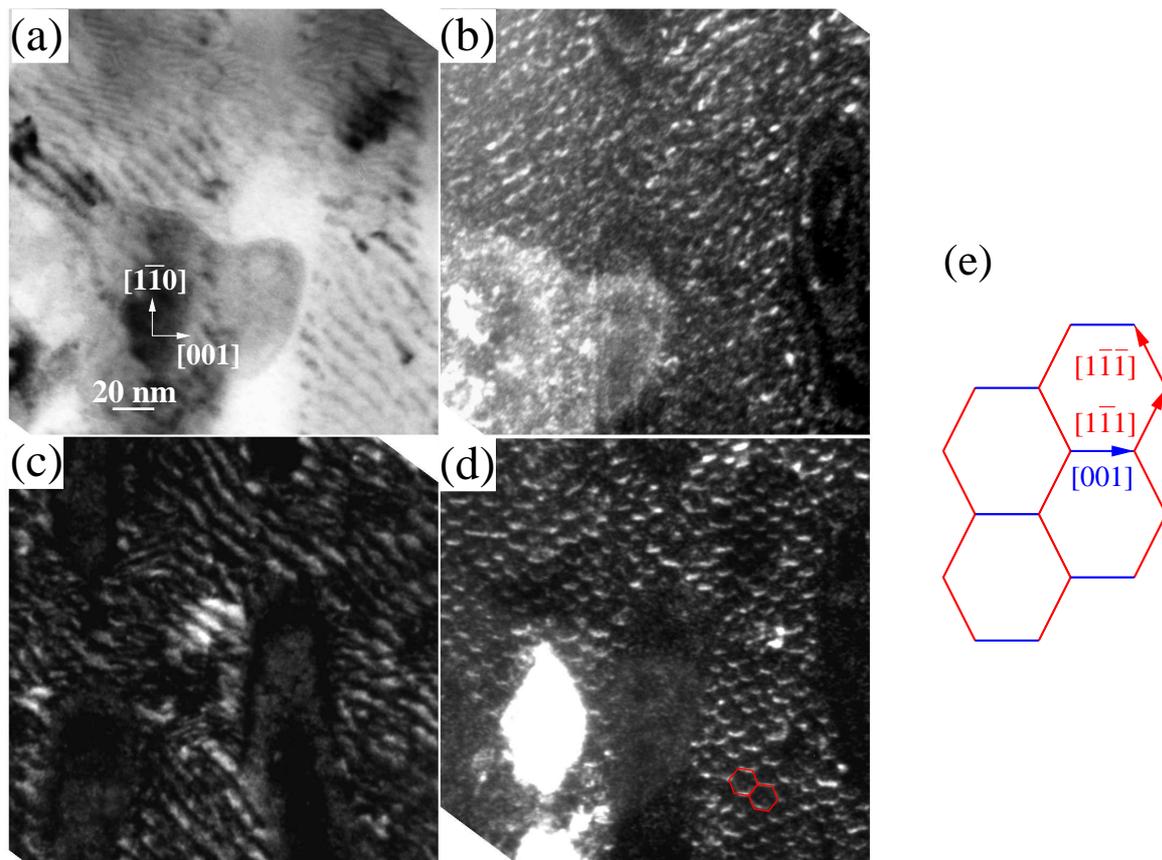


Abbildung A.12: TEM-Ergebnisse der Versetzungsanalyse nach der Fest-Fest-Reaktion von La_2O_3 (nominale Schichtdicke 8 nm) bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem YSZ(110)-Einkristall. (a) Hellfeldabbildung (Probe leicht gekippt); (b) Dunkelfeldabbildung mit $\vec{g} = 1\bar{1}\bar{1}$; (c) Dunkelfeldabbildung mit $\vec{g} = \bar{1}1\bar{1}$; (d) Dunkelfeldabbildung mit $\vec{g} = 2\bar{2}0$; die beiden rot eingezeichneten Vielecke zeigen die möglichen Richtungen der Versetzungslinien, wobei nur diejenigen entlang $[001]$ in gutem Kontrast sind; (e) Mögliches Versetzungsnetzwerk.

Burgersvektor	Linienrichtung	Charakter	Gleitebene
$\vec{b} = a/2[10\bar{1}]$	$\vec{u} = [1\bar{1}\bar{1}]$	35°	$(\bar{1}0\bar{1})$
$\vec{b} = a/2[101]$	$\vec{u} = [1\bar{1}\bar{1}]$	90°	$(12\bar{1})$
$\vec{b} = a/2[01\bar{1}]$	$\vec{u} = [1\bar{1}\bar{1}]$	35°	$(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$
$\vec{b} = a/2[101]$	$\vec{u} = [10\bar{1}]$	90°	(010)
$\vec{b} = a/2[01\bar{1}]$	$\vec{u} = [10\bar{1}]$	60°	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

Tabelle A.3: Mögliche Versetzungssysteme, mit Burgersvektoren des Typs $\vec{b} = a/2\langle 101 \rangle$, bei denen die Linienrichtung $\approx [1\bar{1}\bar{1}]$ ist (in der Projektion auf die (110)-Ebene).

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und dafür nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Andreas Schubert

Halle (Saale), Januar 2009

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen ganz herzlich danken, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Ulrich Gösele und Herrn Prof. Dietrich Hesse für die Möglichkeit diese Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik anfertigen zu können.

Ich danke Herrn Dr. Stephan Senz für die Betreuung dieser Arbeit, für die Anregungen und die Suche nach neuen Zielen während der Arbeit, die Diskussion der Ergebnisse, die Einarbeitung in zahlreiche experimentelle Techniken und die Unterstützung bei den HRTEM-Aufnahmen.

Ich danke Herrn Dr. Oussama Moutanabbir und Herrn Dr. Frans Munnik (Forschungszentrum Dresden-Rossendorf) für einige Messungen mit Ionenstrahlanalysemethoden.

Ich danke Herrn Ole Albrecht (Universität Hamburg) für die magnetische Messung.

Für die Präparation der TEM-Proben danke ich Frau Sina Swatek. Für die Instandhaltung der zur TEM-Präparation erforderlichen Geräte danke ich Herrn Sven-Holger Stefan.

Für die eine oder andere Hilfe vor allem in der Anfangszeit danke ich Herrn Dr. Andriy Lotnyk und Herrn Dr. Steffen Schmidt.

Ich danke Herrn Dr. Marin Alexe, der für die Benutzbarkeit des Rasterkraftmikroskopes Sorge getragen hat und für die anfängliche Unterstützung beim Wechsel der AFM-Spitzen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Anuj Chopra, Dr. Balaji Ishwarrao Birajdar und Pratyush Das-Kanungo für die Abwechslung bei einigen Tischtennispielen bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich noch bei allen Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes, die mir in irgendeiner Weise geholfen haben, hier aber namentlich nicht erwähnt werden.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft über den Sonderforschungsbereich 418 der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name: Markus Andreas Schubert

geboren am: 25.07.1981 in Dresden

Ausbildung:

1988 - 1992 Grundschule in Oberbobritzsch

1992 - 1993 Mittelschule in Niederbobritzsch

1993 - 2000 „Ulrich-Rülein-Gymnasium“ in Freiberg

Juni 2000 Allgemeine Hochschulreife

2000 - 2005 Studium der Physik an der Technischen Universität Chemnitz

November 2005 Abschluss als Diplom-Physiker
Diplomthema: „TEM-Untersuchungen an Silicidschichten“

Wissenschaftlicher Werdegang:

2006 - 2009 Doktorand am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
in Halle

Andreas Schubert

Halle (Saale), Januar 2009

Publikationsliste

Eigene Veröffentlichungen

M. A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, U. Gösele,
Finite element method calculations of ZnO nanowires for nanogenerators
Applied Physics Letters 92 (2008) 122904

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,
Formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ on yttria-stabilized $\text{ZrO}_2(110)$ single crystals during vapour-solid reaction
Solid State Ionics 179 (2008) 453-457

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,
Structure of epitaxial Mn-stabilized ZrO_2 layers on yttria-stabilized zirconia single crystals prepared by sputtering
Thin Solid Films (2008), eingereicht

Veröffentlichungen als Koautor

I. Vrejoiu, Y. Zhu, G. L. Rhun, M. A. Schubert, D. Hesse, M. Alexe,
Structure and properties of epitaxial ferroelectric $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ superlattices grown on $\text{SrTiO}_3(001)$ by pulsed laser deposition
Applied Physics Letters 90 (2007) 072909

W. Lee, H. Han, A. Lotnyk, M. A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, S. Baik, U. Gösele,
Individually addressable epitaxial ferroelectric nanocapacitor arrays with near Tb in^{-2} density
Nature Nanotechnology 3 (2008) 402-407

M. Alexe, S. Senz, M. A. Schubert, D. Hesse, U. M. Gösele,
Energy harvesting using nanowires?
Advanced Materials 20 (2008) 4021-4026

A. Mogilatenko, F. Allenstein, M. A. Schubert, M. Falke, G. Beddies, H.-J. Hinneberg, W. Neumann,
Influence of Ga on the growth of NiSi_2 on Si
Physica Status Solidi (c) 5 (2008), 3752-3755

X. S. Gao, D. H. Bao, B. Birajdar, R. Mattheis, M. A. Schubert, M. Alexe, D. Hesse,
Switching of Magnetic Anisotropy in Epitaxial CoFe_2O_4 Thin Films Induced by SrRuO_3 Buffer Layer
Applied Physics Letters (2008), eingereicht

Konferenzbeiträge

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,

Formation of rare earth zirconia pyrochlores on yttria-stabilized ZrO₂ single crystals by solid state reactions.

Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Germany, 26. - 30.03.2007, Poster

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,

Formation of rare earth zirconia pyrochlores on yttria-stabilized ZrO₂ single crystals by solid state reactions.

99. Bunsenkolloquium „Solid State reactivity from macro to nano“, Kloster Eberbach, Germany, 07. - 09.06.2007, Poster

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,

Formation of rare earth zirconia pyrochlores on yttria-stabilized ZrO₂ single crystals by solid state reactions.

Microscopy Conference (MC 2007), Saarbrücken, Germany, 02. - 07.09.2007, Poster

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,

Formation of rare earth zirconia pyrochlores on yttria-stabilized ZrO₂ single crystals by solid state reactions.

International Workshop „Soft meets Hard - Structures and properties under confinement“, LEUCOREA Lutherstadt Wittenberg, Germany, 13. - 15.09.2007, Poster

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,

Formation of rare earth zirconia pyrochlores on yttria-stabilized ZrO₂ single crystals by solid state reactions.

International Autumn School „Microscopy - advanced tools for tomorrow's materials“, Berlin, Germany, 08. - 11.10.2007, Poster

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,

ZnO-nanowire as a nanogenerator?

Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, Germany, 25. - 29.02.2008, Vortrag

M. A. Schubert, S. Senz, D. Hesse,

Influence of miscut Y₂O₃-stabilized ZrO₂ single crystals on the formation of La₂Zr₂O₇ islands by a vapour-solid reaction.

Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, Germany, 25. - 29.02.2008, Poster