

„Verbesserung der Eigenschaften von oxidischen Elektrolytmaterialien“

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung
des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Physikerin
Judith Maria Hinterberg
aus
Köln

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Manfred Martin
Privatdozent Dr. Roger De Souza

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2012

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek
online verfügbar.

Abstract

The work presented deals with different approaches to improve the properties of two well known fluorite structured oxides as electrolyte materials.

The first part experimentally investigates indications of protonic conductivity in nano-crystalline cubic yttria-stabilized zirconia (YSZ). Thermogravimetry (TG) and Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR) are used to analyze the incorporation and mobility of protons in YSZ pellets with high density. Instead of the suspected grain boundary mechanism the proton conduction in nanocrystalline YSZ pellets can be attributed to water molecules incorporated in micro-cracks and nano-pores in the sample interior.

In the second part the effects of isotropic and anisotropic strain on the ionic conductivity in ceria are simulated with Density Function Theory methods. The structural, elastic and electronic properties of the strained structures and the activation energy for oxygen migration are calculated. An explanation for the changes in the migration barrier is suggested. Additionally this work focuses on the calculation of the migration volume. A model of a universal migration volume tensor, with which the migration volume for any strain can be calculated, is presented. With the migration volume the migration enthalpies for the different strains can be calculated. They are used for Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations. The KMC-simulations are used to obtain the ionic conductivity of strained ceria as a function of temperature and strain.

Straining the cubic fluorite structure of ceria can significantly increase the ionic conductivity, which broadens the possibilities to use this material as an electrolyte for solid oxide fuel cell (SOFC) applications.

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl I des Instituts für Physikalische Chemie der RWTH Aachen University unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Martin erarbeitet. Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen des Projektes Materials World Network von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der National Science Foundation (NSF) unterstützt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

J. Hinterberg, T. Zacherle, R.A. De Souza: *Activation Volume Tensor of Oxygen-Vacancy Migration in Strained CeO₂ Electrolytes*. Physical Review Letters, 2013, **110**, 205901

J. Hinterberg, A. Adams, B. Blümich, P. Heitjans, S. Kim, Z.A. Munir, M. Martin: *¹H-NMR measurements on proton mobility in nano-crystalline YSZ*. PCCP, 2013, submitted.

Artjom Konradi: *Systematische Untersuchung der Wasseraufnahme an nano-YSZ mittels Thermogravimetrie*. RWTH Aachen University, 2009.

Einige der in dieser Arbeit gezeigten Daten sind in Rahmen von Forschungsarbeiten am Institut für Physikalische Chemie I entstanden:

Andreas Ernst: *Untersuchung des Sättigungsverhaltens von nanokristallinen dichten 9,5 mol% YSZ Keramiken mit Hilfe der differentiellen Thermoanalyse nach Kissinger*. 2010.

Petra Dollase: *Berechnung der Sauerstoffmigration in verzerrtem Ceroxid*. 2012.

Die Verwendung dieser Daten ist im Verlauf des Textes deutlich gekennzeichnet.

Danksagung

Zu allererst möchte ich Prof. Dr. Manfred Martin dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis zu schreiben und mich immer ermutigt hat, nicht aufzugeben.

Ein großer Dank gilt Dr. Roger A. De Souza. Ich danke ihm für seine ständige Diskussionsbereitschaft, seine intensive Betreuung und dass er sich bereit erklärt hat, als Zweitgutachter für diese Arbeit zu fungieren.

Die Arbeit an nanokristallinem YSZ wurde im Rahmen des *Materials World Network* Projekts von der DFG und der NSF gefördert. Ich möchte mich bei Prof. Sangtae Kim der UC Davis bedanken und bin auch Shizhong Wang und Dat Quach für die Herstellung der Proben zu Dank verpflichtet.

Ich danke Prof. Dr. Blümich für die Möglichkeit die NMR Spektrometer des MARC zu benutzen. Den Mitgliedern seines Arbeitskreises am Institut für Makromolekulare Chemie, insb. Dr. Alina Adams, möchte ich für die Unterstützung bei meinen Messungen danken.

Desweiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Heitjans der Universität Hannover bedanken. Seinem gesamten Arbeitskreis, allen voran Dr. Martin Wilkening, gebührt Dank für die herzliche Art, mit der sie mich bei sich aufgenommen und mich bei meinen Messungen unterstützt haben.

Den “Simulaten auf der dunklen Seite” möchte ich für den regen Austausch danken: Tobias Zacherle ich für die Einführung in VASP und unsere lebhaften Diskussionen. Auch Julius Köttgen, Steffen Grieshammer und Amr Ramadan sei an dieser Stelle gedankt. Benjamin Grope und Philipp Hein danke ich für die Durchführung der KMC Rechnungen.

Ich bedanke mich bei den Studenten, die betreuen durfte: Artjom Konradi, Andres Ernst, Maria The und Petra Dollase.

Meinen Arbeitskreiskollegen im Institut für Physikalische Chemie danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre. Dabei möchte ich neben den oben genannten besonders der anderen “Protonenlady” Martha Pietrowski und David Müller danken, ohne die ich an vielen Punkten verzweifelt wäre. Ich hoffe, dass wir noch lange Zeit freundschaftlich verbunden bleiben.

Zu guter Letzt geht mein Dank an meine Familie, die ich immer unterstützt hat, und natürlich am Tim Valbert, der mich auch in schwierigen Zeiten geduldig ertragen hat und sich auf der Suche nach Rechtschreibfehlern und verlorenen Kommata durch meine Arbeit gekämpft hat.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vi
Symbolverzeichnis	vii
I. Einleitung	1
1. Einleitung	3
1.1. Ionenleitfähigkeit	5
1.2. Besonderheiten polykristalliner Materialien	7
1.3. Motivation	10
II. Protonentransport in nanokristallinem YSZ	11
2. Einführung	13
2.1. Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)	13
2.2. Protonenleitung in nanokristallinem YSZ	16
3. Methoden	21
3.1. Thermogravimetrie (TG)	21
3.1.1. Differentielle Thermoanalyse nach Kissinger	22
3.2. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	25
3.2.1. <i>Free Induction Decay</i>	25
3.2.2. Die Relaxationszeiten	27

3.2.3. <i>Motional narrowing</i> und <i>Magic-Angle Spinnig</i> (MAS)	28
3.2.4. Relaxationsmessungen	29
3.2.5. Weitere Eigenschaften der longitudinalen Spinrelaxationszeit T_1	30
3.2.6. Diffusionsmessungen mit NMR	33
4. Experimentelles	35
4.1. Probenpräparation	35
4.2. TG-Untersuchungen	37
4.3. NMR-Messungen	40
5. Ergebnisse und Diskussion	43
5.1. Thermogravimetrische Messungen	43
5.1.1. Experimente der Serie A	43
5.1.2. Experimente der Serie B	48
5.1.3. Abschätzung der Protonenkonzentration	51
5.2. NMR-Messungen	52
5.2.1. ^1H -NMR-Spektren	52
5.2.2. Diffusionsmessungen	56
6. Zusammenfassung	63
III. Simulationen von verzerrtem Ceroxid	65
7. Einführung	67
7.1. Die Struktur von Ceroxid	67
7.2. Leitfähigkeit von Ceroxid	67
7.3. Der Einfluss von Verzerrungen auf die Leitfähigkeit	72
7.4. Elastizitätstheorie	79
7.5. Thermodynamische Zusammenhänge	82
7.6. Das Migrationsvolumen	83

8. Methoden	87
8.1. Dichtefunktionaltheorie	87
8.1.1. Austauschkorrelationspotentiale	88
8.1.2. Effiziente Wellenfunktionen	89
8.1.3. Anwendung von DFT an Festkörpern	90
8.1.4. Bestimmung der Migrationsenergie der Sauerstoffionen .	91
8.2. Kinetic Monte Carlo -Simulationen	92
9. Berechnungen der Struktur von verzerrtem Ceroxid	97
9.1. Die Struktur von unverzerrtem Ceroxid	97
9.2. Die Struktur von verzerrtem Ceroxid	99
9.3. Einschätzung des Stabilitätsbereichs	104
9.4. Bestimmung der elastischen Daten für verzerrtes Ceroxid . . .	108
9.5. Elektronische Zustandsdichten der verzerrten Strukturen . . .	114
10. Die Migrationsenergien für verzerrtes Ceroxid	117
10.1. Die Migrationsenergie von Sauerstoff in Ceroxid	117
10.1.1. Wie gut spiegeln die berechneten Energien die wirkliche Migrationsenergie wieder?	118
10.2. Die Migrationsenergie und -enthalpie von isotrop verzerrtem Ceroxid	121
10.3. Die Migrationsenergie und -enthalpie von uniaxial verzerrtem Ceroxid	124
10.4. Die Migrationsenergie und -enthalpie von biaxial verzerrtem Ceroxid	126
10.5. Die Migrationsenergie in der biaxial verzerrten (111)-Zelle . .	129
10.6. Was bei einem Migrationssprung wirklich passiert	132
10.7. Ein Modell für den Einflusses von Verzerrung auf die Migrationsenergie	136

11. Das Migrationsvolumen	143
11.1. Bestimmung der Elemente des Migrationsvolumentensors	144
11.2. Alternative Berechnung der effektiven Elemente des Migrationsvolumentensors	154
11.3. Modell eines universellen Migrationsvolumentensors	156
11.3.1. Anwendung des Modells auf isotrop verzerrtes Ceroxid .	157
11.3.2. Anwendung des Modells auf die (111)-Zelle	158
11.3.3. Anwendung des Modells auf die (110)-Zelle	160
12. Das Bildungsvolumen	163
12.1. Der Bildungsstresstensor	163
12.2. Bestimmung des Bildungsvolumentensors	165
13. Kinetic Monte Carlo Simulation von verzerrtem Ceroxid	169
13.1. Das Modell	169
13.1.1. Die Kantenenergie	170
13.1.2. Die Assoziation von Dopand und Leerstelle	172
13.1.3. Die Abstoßung benachbarter Leerstellen	174
13.2. KMC-Simulationen der Leitfähigkeit von verzerrtem Ceroxid .	178
13.2.1. Leitfähigkeit von isotrop verzerrtem Ceroxid	178
13.2.2. Leitfähigkeit von uniaxial verzerrtem Ceroxid	179
13.2.3. Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Ceroxid	181
13.2.4. Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Ceroxid mit Berücksichtigung der Abstoßung benachbarter Leerstellen	182
13.2.5. Die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur	184
13.3. Modell zur Prognose der KMC-Ergebnisse	187
14. Zusammenfassung	195

IV. Anhang	197
Migrationsenergien und -enthalpien für verschiedene Besetzungen der Sprungkante	199
Abbildungsverzeichnis	204
Tabellenverzeichnis	210
Literaturverzeichnis	211

Abkürzungsverzeichnis

BLM	Brick-Layer-Model
BPP	Bloemberg, Purcell und Pound
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte
EMK	Elektromotorische Kraft
FID	Free Induction Decay
FWHM	Halbwertsbreite
GGA	Generalized Gradient Approximation
HRTEM	Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop
KMC	Kinetic Monte Carlo
LDA	Local Density Approximation
MAS	Magic Angle Spinning
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MCS	Monte Carlo Steps
MD	Molekulardynamik
NEB	<i>Nudged Elastic Band</i> -Methode
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PAW	Projector Augumented Wave
PFG	gepulste Gradientenfelder
SDC	Samarium dotiertes Ceroxid
SIMS	Sekundärionen Massenspektrometrie
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
SPS	Spark Plasma Sintering
STE	Stimulierte Echos
STO	Strontiumtitanat
TG	Thermogravimetrie / Thermowaage
TMS	Trimethylsilan
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

Symbolverzeichnis

A	Helmholtzenergie		
B	Magnetfeldstärke		
C	Elastizitätstensor	c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient		
E	Energie	e	Elementarladung
F	Faraday-Konstante	f	geometrischer Faktor
H	Enthalpie	\hbar	reduziertes Planck- Wirkungsquantum
\vec{I}	Kernspin		
K	Bulkmodul (Kompressionsmodul)	k_B	Boltzmann-Konstante
\vec{M}, M	Magnetisierung	m	Masse
R	Gaskonstante		
P	Wahrscheinlichkeit	p	Druck
r	Abstand		
S	Entropie	s	shielding
T	Temperatur	t	Zeit
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit		
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit		
U	Potential	u	Beweglichkeit
V	Volumen		
Y	Elastizitätsmodul		
z	Ladungszahl		

Symbolverzeichnis

α	Winkel
β	Exponent
δ	chemische Verschiebung
ϵ	Verzerrung/Strain
Φ	Heizrate
Γ	Schubmodul
κ	Leitfähigkeit
$\vec{\mu}$	magnetisches Moment
ν	Poissonzahl (Querkontraktionszahl)
θ	Expansionskoeffizient
Υ	Normierungsfaktor für KMC-Wahrscheinlichkeiten
ρ	Dichte
σ	Spannung/Stress
τ_C	Korrelationszeit
v	Frequenz
ω	Kreisfrequenz
ϕ	(Kohn-Sham)-Wellenfunktion
γ	gyromagnetisches Verhältnis

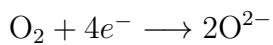
Teil I.

Einleitung

1. Einleitung

Der Energiebedarf der Weltbevölkerung ist seit der Industrialisierung stetig gestiegen und mit der Weiterentwicklung der Schwellenländer und der sog. "Dritten Welt" wird er noch weiter steigen, während die weltweiten Reserven fossiler Brennstoffe begrenzt sind [1]. Auf der Suche nach nachhaltigen und effizienten Energiequellen bieten Brennstoffzellen eine gute Alternative. Sie wandeln die chemische Reaktionsenergie aus Energieträgern, wie Methan oder Wasserstoff, und Sauerstoff direkt in elektrische Energie um und haben so einen höheren Wirkungsgrad als Prozesse, die auf Verbrennung beruhen.

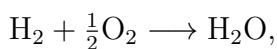
Bei einer Festoxidbrennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, kurz SOFC) werden Brenngas und Oxidant elektrochemisch durch ein ionenleitendes Oxid zur Reaktion gebracht und so die chemische Reaktionsenergie in elektrische Energie umgewandelt. An einer gas- oder sauerstoffdurchlässigen, elektrisch leitenden Kathode, wird Sauerstoff unter Elektronenaufnahme reduziert:



An der ebenfalls elektrisch leitenden und wasserstoffdurchlässigen Anode wird Wasserstoff oxidiert:



Die dabei freiwerdenden Elektronen wandern über einen externen Stromkreis zur Kathode und können als elektrische Energie, die aus der chemischen Reaktion gewonnen wird, abgegriffen werden. Die Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser:



1. Einleitung

kann sowohl an der Anodenseite erfolgen, wenn ein sauerstoffionenleitender Elektrolyt verwendet wird, oder an der Kathodenseite erfolgen, wenn ein protonenleitender Elektrolyt verwendet wird.

Für eine funktionierende Brennstoffzelle muss also entweder ein Transport von protonischen Ladungsträgern (H^+) von der Anode zur Kathode oder ein Transport von Sauerstoffionen (O^{2-}) von der Kathode zur Anode durch das Elektrolytmaterial möglich sein, wobei ein Gradient des elektrochemischen Potentials der Ladungsträger zwischen Anoden- und Kathodenseite die treibende Kraft für den Transport ist. Gleichzeitig muss die Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten möglichst gering sein, damit die Elektronen über den äußeren Kreis fließen.

Keramische Elektrolytmembranen werden bei der Festoxidbrennstoffzelle verwendet. Es gibt sowohl keramische Protonen-, als auch Sauerstoffionenleiter. Gegenüber protonenleitenden Polymermembranen, die in bereits kommerziell erhältlichen Brennstoffzellen benutzt werden, zeichnen sich keramische Elektrolyte durch eine höhere Stabilität aus. Die typischen Betriebstemperaturen für keramische Elektrolyten liegen bei $1000^\circ C$ [2]. Dadurch können verschiedene Brennstoffe genutzt und durch die verbesserte Elektrodenkinetik unedlere Kathoden- und Anodenmaterialien verwendet werden.

Allerdings stellt die hohe Betriebstemperatur eine Herausforderung für die verwendeten Dichtungs- und Gehäusematerialien dar. Niedrigere Betriebstemperaturen im sog. *intermediate temperature range* zwischen $500^\circ C$ und $700^\circ C$ werden angestrebt, um die Wirtschaftlichkeit von Brennstoffzellen zu verbessern.

1.1. Ionenleitfähigkeit

Für die Verwendung von Materialien als Elektrolyte in Brennstoffzellen ist eine hohe Ionenleitfähigkeit erforderlich. Die effektive Gesamtleitfähigkeit κ eines Materials ergibt sich aus der Summe der Teilleitfähigkeiten der verschiedenen Ladungsträger i (Elektronen, Elektronenlöcher, Ionen):

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \sum_i F c_i u_i z_i. \quad (1.1)$$

Die Teilleitfähigkeiten κ_i hängen von der Konzentration c_i des Ladungsträgers i , dessen Ladungszahl z_i und seiner Beweglichkeit u_i ab. F ist die Faraday-Konstante.

Die ionische Leitfähigkeit hängt stark von der Defektstruktur des Materials ab. So ist beispielsweise die Sauerstoffionenleitfähigkeit in Ceroxid ein leerstellenpropagierter Mechanismus. In jedem realen Kristall liegen bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes und im chemischen und thermodynamischen Gleichgewicht Defekte vor. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind die häufigsten Defekte sog. Punktdefekte, atomare Gitterfehler. Man kann verschiedene Arten von Punktdefekten unterscheiden:

- Leerstellen (engl. *vacancy*) sind unbesetzte Gitterplätze. In Ionenkristallen tritt häufig die sog. Schottky-Fehlordnung auf, bei der Ionen sowohl aus dem Anionen- als auch aus dem Kationenuntergitter fehlen (vgl. Abb. 1.1 a)).
- Zwischengitterionen (engl. *interstitials*) entstehen durch die Verschiebung eines Ions von einem regulären Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz. In diesem Fall spricht man von Frenkel-Fehlordnung (vgl. Abb. 1.1b)).
- Verunreinigungen (engl. *impurities*) sind Fremdionen, die auf Gitterplätzen oder Zwischengitterplätzen sitzen (vgl. Abb. 1.1c)). Diese Ionen anderer

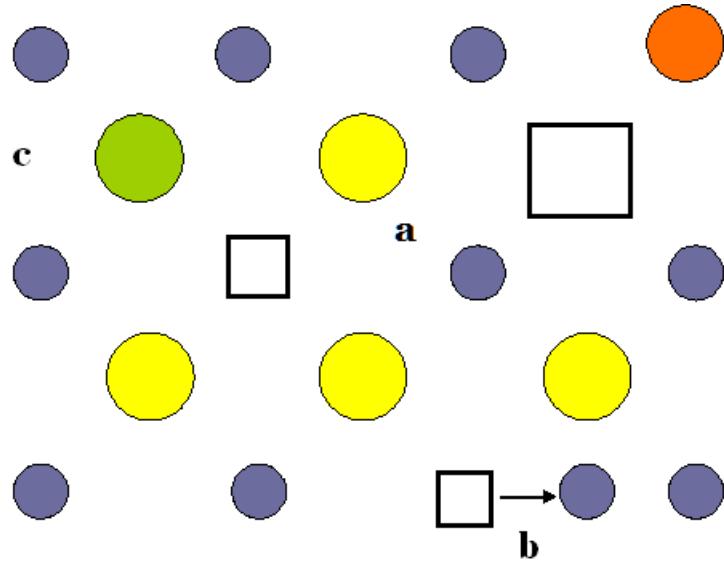


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung möglicher Punktdefekte im Kationengitter (blaue Symbole) oder Anionengitter (gelbe Symbole). a) Schottky-Fehlordnung mit Leerstelle b) Frenkel-Fehlordnung c) Verunreinigung.

Elemente können aufgrund ihrer vom Matrixelement unterschiedlichen Ladung und ihres Ionenradius die Struktur des Materials lokal verändern und zusätzliche Leerstellen erzeugen. Bei der Dotierung wird das Material gezielt mit Fremdionen (Dopanden) versehen, um seine Eigenschaften zu manipulieren.

In undotiertem Ceroxid bspw. ist die intrinsische Leerstellenkonzentration sehr gering. Durch Dotierung mit aliovalenten Seltenerdioxiden wird die Leerstellenkonzentration extrinsisch erhöht, wodurch sich die Leitfähigkeit erhöht, da die Sauerstoffionen von einer Leerstelle zur Nächsten springen.

Die Beweglichkeit u_i eines Ions i ist durch die Nernst-Einstein-Beziehung an seinem Diffusionskoeffizienten D_i und die Temperatur T gekoppelt und ist abhängig von der Ladungszahl z_i des Teilchens:

$$u_i = \frac{D_i \cdot z_i \cdot e}{k_B \cdot T}, \quad (1.2)$$

mit der Elementarladung e und der Boltzmann Konstante k_B .

Der Diffusionskoeffizient beschreibt, mit welcher Geschwindigkeit die diffundierenden Teilchen eine bestimmte Strecke zurücklegen. Diffusion ist ein auf der thermischen Eigenbewegung der Teilchen beruhender Transportprozess, der über äußere Triebkräfte – elektrische Felder oder Konzentrationsgradienten – gesteuert werden kann.

Im Kristallgitter ist Diffusion ein thermisch aktivierter Prozess mit Arrhenius-Verhalten, für den gilt:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (1.3)$$

wobei D_0 ein präexponentieller Faktor und ΔH die Aktivierungsenthalpie ist. Bei jedem Sprung von einem Gitterplatz zum nächsten (unbesetzten) Gitterplatz, muss das springende Ion eine Energiebarriere überwinden, also die Aktivierungsenthalpie aufbringen. Je höher die Temperatur ist, desto höher ist die thermische Energie und desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Migrationsbarriere überwunden werden kann.

Für eine Anwendung als Elektrolyt in einer Brennstoffzelle muss das verwendete Material demnach über eine hohe Ladungsträgerkonzentration verfügen und die Beweglichkeit der Ladungsträger – deren Maß der Diffusionskoeffizient ist – muss im angestrebten Temperaturbereich ausreichend hoch sein.

1.2. Besonderheiten polykristalliner Materialien

In den meisten Fällen kommen polykristalline Materialien als Elektrolyt zum Einsatz. Diese bestehen aus einzelnen Körnern, die an den Korngrenzen aufeinandertreffen. Die internen Grenzflächen – Korngrenzen – können vom Festkörpervolumen (engl. *bulk*) deutlich verschiedene Transporteigenschaften besitzen. Sowohl die Konzentration als auch die Beweglichkeit der Ladungsträger können an den Korngrenzen vom Volumen abweichen.

1. Einleitung

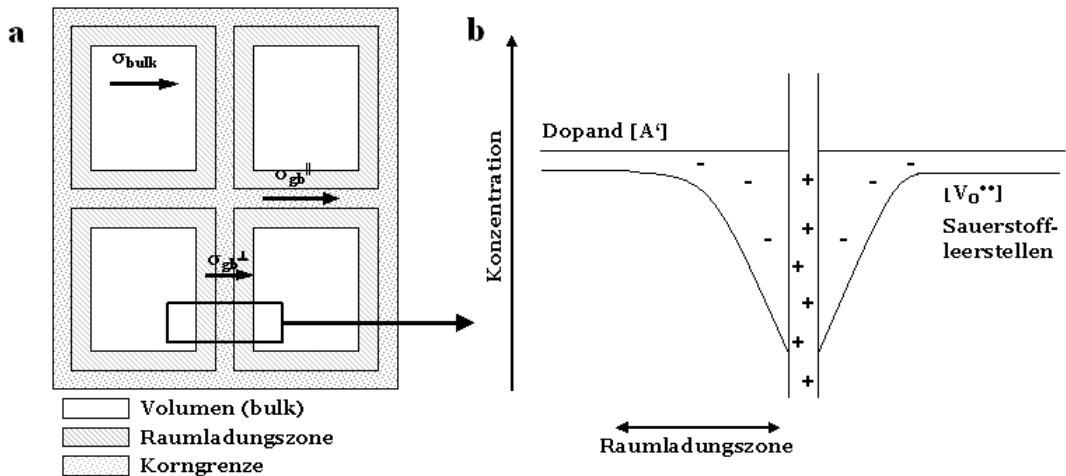


Abbildung 1.2.: a) Brick-Layer-Modell mit verschiedenen Leitfähigkeiten für Volumen und Korngrenze b) Ausbildung der Raumladungszone durch Umverteilung der Punktdefekte an der Korngrenze nach Mott und Schottky [3] [4] – die Dotieratome werden dabei als unbeweglich angenommen.

Durch Symmetriebrechung entlang der Korngrenzen kann die Aktivierungsenthalpie für Diffusionssprünge und damit die Beweglichkeit der Ladungsträger verändert werden.

Unterscheidet sich das elektrochemische Potential für Punktdefekte in der Korngrenze von dem im Festkörpervolumen, kann es zu einer Umverteilung der mobilen Punktdefekte kommen. Dies kann zu einer Verarmung oder Anreicherung von Ladungsträgern entlang der Korngrenze führen. Dabei bildet sich eine Raumladungszone (engl. *space charge layer*) entlang der Korngrenzen [5]. Dadurch verändert sich die Leitfähigkeit des Materials. Korngrenzen können sich negativ auf den Transport auswirken, insbesondere Transport senkrecht zur Korngrenze kann durch die Raumladungszone erschwert werden [6]. Es ist aber auch möglich, dass der Transport entlang der Korngrenze begünstigt wird [7]. Der Einfluss der Korngrenzen ist stark vom Material und der daraus resultierenden Raumladungszone abhängig.

1.2. Besonderheiten polykristalliner Materialien

Im Rahmen des stark vereinfachenden Brick-Layer-Modells (BLM) können mehrere Diffusionspfade und dementsprechend mehrere Teilleitfähigkeiten unterschieden werden [8]. Das Brick-Layer-Modell nimmt kubische Körner an, die wie Ziegelsteine aneinandergereiht sind. Die Korngrenzen füllen dabei die Zwischenräume aus. Innere Porositäten werden in diesem Modell also nicht berücksichtigt. Im Brick-Layer-Modell wird davon ausgegangen, dass die Grenzflächen homogen und die Eigenschaften verschiedener Körner identisch sind und auch die Korngrenzeigenschaften nicht variieren. Es ergeben sich somit Beiträge des Volumens zur Leitfähigkeit κ_{bulk} und Korngrenzbeiträge κ_{gb} , die für Transport senkrecht und parallel zur Korngrenze verschieden sein können (vgl. Abb. 1.2).

1.3. Motivation

In der vorliegenden Arbeit werden zwei etablierte Elektrolytmaterialien behandelt und Effekte untersucht, die eine Verbesserung ihrer ionenleitenden Eigenschaften ermöglichen könnten. In beiden Fällen handelt es sich um den Versuch durch Nanostrukturierung - entweder in Form dichter Keramiken mit geringen Korngrößen oder in Form von Dünnschichten mit veränderten Gitterparametern - eine Erhöhung der Leitfähigkeit zu erzielen.

Im ersten Teil der Arbeit wird Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) behandelt. Dieses Material zeigt als dichte Keramik mit Korngrößen im Nanometerbereich Hinweise auf eine protonische Leitfähigkeit, die bereits bei Raumtemperatur auftritt. Der Ein- und Ausbau von Protonen wird mittels thermogravimetrischer Experimente untersucht. Die Mechanismen des Transports der eingebauten Protonen werden mit Kernmagnetresonanzspektroskopie (NMR) untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einfluss von Verzerrung (engl. *strain*) auf die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Ceroxid untersucht. Aufgrund seiner hochsymmetrischen Struktur und der damit verbundenen kleinen Elementarzelle eignet sich Ceroxid besonders für die theoretische Betrachtung in Computersimulationen. Die Auswirkungen von Verzerrungen auf die Eigenschaften des Materials und auf die Sauerstoffionenleitfähigkeit werden mit dichtefunktional theoretischen (DFT) Berechnungen und Kinetic Monte Carlo (KMC) Simulationen untersucht.

Teil II.

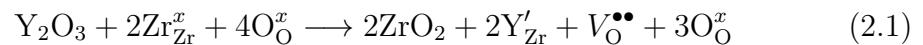
**Protonentransport in
nanokristallinem YSZ**

2. Einführung

2.1. Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

Undotiertes Zirkonoxid (ZrO_2) tritt je nach Temperatur in drei verschiedenen Kristallstrukturen auf: bis zu einer Temperatur von 1443 K kristallisiert Zirkonoxid in einer monoklinen Phase, anschließend ist die tetragonale Struktur bis zu einer Temperatur von 2643 K stabil. Erst bei Temperaturen oberhalb von 2643 K kristallisiert Zirkonoxid in der kubischen Fluoritstruktur [9].

Reines Zirkonoxid besitzt nur wenige intrinsische Sauerstoffleerstellen und spielt deshalb für technische Anwendungen als Sauerstoffionenleiter in der Sensorik oder in Brennstoffzellen keine Rolle. Erst durch die Dotierung mit Seltenerdoxiden wie Y_2O_3 wird die Leerstellenkonzentration signifikant erhöht:



Dabei werden Yttriumionen auf Zirkonplätzen und die Sauerstoffionen auf Sauerstoffplätzen eingebaut (wie der tiefgestellte Index in der Kröger-Vink Notation [10] zeigt). Bei der Substitution von Zirkon durch Yttrium entsteht eine relativ zum Gitter negative Ladung (durch den hochgestellten Index ' in der Kröger-Vink-Notation dargestellt). Um diese zu kompensieren wird pro Formeleinheit Y_2O_3 eine relativ zum Gitter zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) erzeugt. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration wird also extrinsisch durch die Dotierung bestimmt. YSZ ist ein sehr guter Sauerstoffionenleiter, dessen höchste Leitfähigkeit bei einer Dotierkonzentration zwischen 8 - 10 % Y_2O_3 besteht [11].

2. Einführung

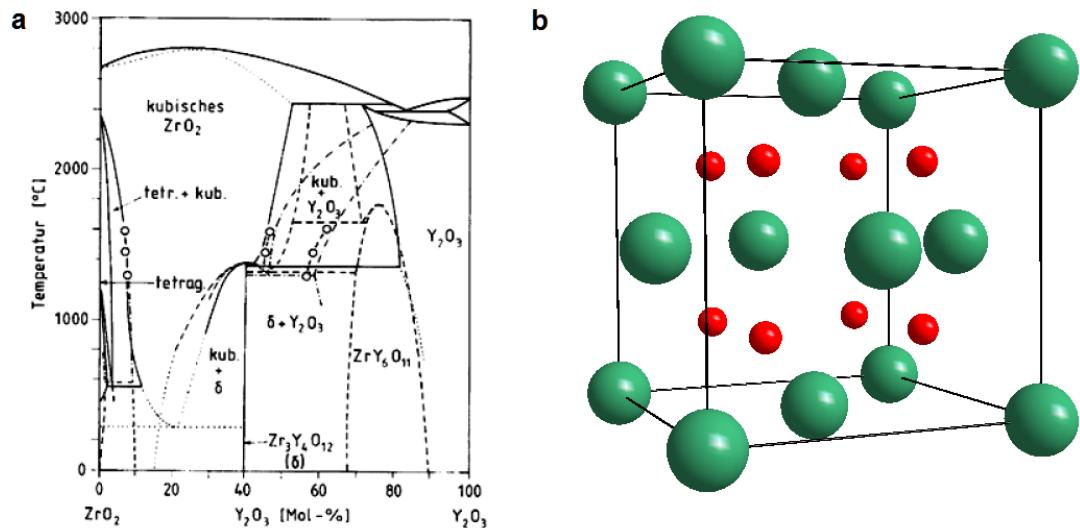


Abbildung 2.1.: a) Phasendiagramm für YSZ. Entnommen aus: [9] b) kubische Fluoritstruktur, die Kationen (grün) bilden ein fcc-Gitter, die Anionen (rot) besetzen die Tetraederlücken.

Nicht nur die Leitfähigkeit von Zirkonoxid wird durch die Dotierung enorm erhöht, auch die kubische Struktur wird stabilisiert (s. Abb. 2.1a). Ab einer Y_2O_3 -Dotierung von 8 mol% ist die kubische Fluoritstruktur schon bei Raumtemperatur stabil.

Bei allen in dieser Arbeit untersuchten nano-YSZ-Proben betrug die Dotierung 9,5 mol% Y_2O_3 . Bei dieser Dotierung kristallisiert YSZ in der kubischen Fluoritstruktur. Dabei bilden die Kationen eine kubisch dichteste Packung (fcc), die Sauerstoffanionen besetzen die Tetraederlücken und bilden so ein kubisch primitives Untergitter (s. Abb. 2.1b).

Die Dotierung beeinflusst auch die Stabilität von YSZ in der Anwesenheit von Wasser. Wird YSZ einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, dann kann ein Einbau von Wasser gemäß folgender Reaktion erfolgen ([6] [12]):



2.1. Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

eine alternative Schreibweise ist:



Ein Wasserstoffatom des Wassermoleküls geht eine Bindung mit einem Sauerstoffion des Kristalls ein, die verbleibenden OH-Gruppe besetzt eine Sauerstoffleerstelle oder das Wassermolekül dissoziiert. Der Sauerstoff wird auf eine Leerstelle im Sauerstoffgitter und zwei positiv geladene Protonen interstitiell eingebaut. Es werden so in beiden Fällen zwei Defekte erzeugt, die in Relation zum Gitter einfach positiv geladen sind. Die Zahl der Sauerstoffleerstellen wird durch den Einbau von Wasser reduziert. Bei niedrigen Yttriumgehalt geht bei längerer Lagerung in feuchter Atmosphäre die tetragonale Phase in die monokline Phase über, da die stabilisierenden Leerstellen nun mit OH-Gruppen besetzt sind [13]. Bei kubischen YSZ tritt dieser Degradationseffekt erst nach sehr langer Zeit ein und ist weniger stark ausgeprägt [6].

Die Löslichkeit von Protonen in mikrokristallinem YSZ ist gering, so dass der Beitrag protonischer Leitfähigkeit zur Gesamtleitfähigkeit trotz der hohen Beweglichkeit der protonischen Spezies ($D = 1,5 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) vernachlässigbar ist [12]. Für mikrokristallines YSZ spielt Protonenleitung demnach keine Rolle. Allerdings wurden beim Versuch, die mögliche Betriebstemperatur für YSZ-Elektrolyte zu senken, untersucht, wie sich eine Nanostrukturierung des Materials auf dessen Eigenschaften auswirkt. Die überraschenden Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

2.2. Protonenleitung in nanokristallinem YSZ

Es gibt starke Hinweise auf Protonenleitung in nanokristallinem YSZ und in nanokristallinen Samarium dotiertem Ceroxid (SDC). Durch die Entwicklung des Spark Plasma Sinterings (SPS) ist es möglich geworden sehr dichte Proben ($\rho_{relativ} > 95\%$) mit sehr kleinen Korngrößen (15 – 100 nm) herzustellen [14–17]. Bei diesem Verfahren wird nanokristallines Pulver unter hohem uniaxialen Druck gepresst (bis zu 700 MPa), die Probe wird auf Temperaturen zwischen 900 °C und 1200°C erhitzt und kurzen, starken Strompulsen ausgesetzt. Durch eine geeignete Wahl von Druck und Temperatur ist es möglich, die Korngröße gezielt einzustellen und trotz niedriger Korngrößen sehr hohe Dichten zu erzielen.

Aus solchen dichten, nanokristallinen, kubischen YSZ-Keramiken wurden Wasserkonzentrationszellen hergestellt. Wenn beiden Seiten der Zelle Atmosphären mit unterschiedlichem Wasserpartialdruck ausgesetzt wurden, konnte eine elektromagnetische Kraft (EMK) schon bei Raumtemperatur gemessen werden. Wurde der äußere Stromkreis geschlossen, konnten Ströme im nA-Bereich gemessen werden. Bei Proben mit Korngrößen im Mikrometerbereich konnte dagegen kein Strom gemessen werden. Die Partialdruckabhängigkeit der gemessenen EMK zeigte ähnliche Werte wie Nafion, ein protonenleitendes Polymer [18].

Mittels thermogravimetrischer Messungen (TG) an Proben, die bei Raumtemperatur in einer feuchten Gasatmosphäre ausgelagert wurden, konnte die Aufnahme von Wasser demonstriert werden [14]. Bei Proben, die bei Raumtemperatur in einer feuchten deuteriumhaltigen Atmosphäre ausgelagert wurden, konnte durch die anschließende Analyse mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ebenfalls der Einbau von Protonen in das Material bestätigt werden [19]. In beiden Fällen konnte nur bei nanokristallinen Proben eine Aufnahme von Wasser beobachtet werden.

Die Leitfähigkeit der nanokristallinen Proben wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Korngröße in einer feuchten Atmosphäre mittels Impedanzspektroskopie gemessen [19]. Bei hohen Temperaturen zeigte die gemessene Leitfähigkeit ein Arrheniusverhalten, unabhängig von der Korngröße der verwendeten Proben. Die Aktivierungsenergie von etwa 1 eV stimmt mit Messungen an mikrokristallinen Proben in trockener Atmosphäre überein. Unterhalb von 100 °C stieg die Leitfähigkeit allerdings wieder an, wobei die gemessenen Werte umso höher waren, je kleiner die Korngröße der Proben war. Protonische Ladungsträger, die sich durch die Korngrenzen bewegen, wurden als Ursache für die gemessenen Leitfähigkeiten in dichten nanokristallinen YSZ-Proben ausgemacht.

Nicht nur die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Korngröße, sondern auch die gemessenen Impedanzspektren legen nahe, dass der Transport der Protonen ausschließlich in den Korngrenzen stattfindet. Nach dem Brick-Layer Modell stehen den Ladungsträgern zwei Transportwege zur Verfügung: entweder entlang der Korngrenze oder durch die Körner, wobei auch dabei Korngrenzen überquert werden müssen (vgl. Abb. 2.2). Werden sowohl Korngrenze als auch Körner im Ersatzschaltbild mit RC-Gliedern (einer Parallelschaltung aus Widerstand R und Kapazität C) repräsentiert, dann zeigt das Impedanzspektrum entweder einen Halbkreis (bei Transport ausschließlich entlang der Korngrenze) oder zwei Halbkreise (wenn die Körner durch- und die Korngrenzen überquert werden). Bei tiefen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100 °C zeigt das Impedanzspektrum der nanokristallinen Proben nur einen Halbkreis, während bei hohen Temperaturen zwei Halbkreise gemessen werden [20].

Für den Einbau von Wasser kommen verschiedene Mechanismen in Betracht (s. Gln. 2.2 und 2.3). Die Bildung von relativ zum Gitter einfach positiv geladenen OH-Gruppen auf Sauerstoffplätzen liegt bei anderen oxidischen Protonenleitern vor [21]. Die Menge der eingebauten Protonen und somit die Leitfähigkeit sollten in diesen beiden Fällen von der Leerstellenkonzentration abhängen.

2. Einführung

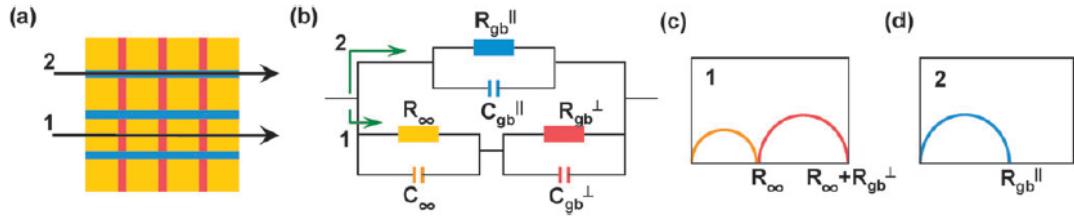


Abbildung 2.2.: Verschiedene Transportwege in polykristallinen Keramiken nach dem Brick-Layer Modell (a), das entsprechende Ersatzschaltbild (b) und die Impedanzspektren, die für die Wege erwartet werden (c) für Weg 1 und (d) für Weg 2). Entnommen aus [20].

Da Ceroxid im Gegensatz zu YSZ auch im undotierten Fall in der Fluoritstruktur kristallisiert und die Leerstellenkonzentration von der Dotierung bestimmt wird, kann mit dotierten Ceroxidproben der Einfluss der Leerstellenkonzentration auf die Leitfähigkeit untersucht werden. An Gd-dotierten Ceroxidproben mit unterschiedlicher Dopandenkonzentration und Korngrößen von ca. 15 nm wurde die Leitfähigkeit in feuchter Atmosphäre gemessen [19]. Im Bereich hoher Temperaturen zeigten die Proben abhängig von ihrer Dotierkonzentration verschiedene Leitfähigkeiten, die der Sauerstoffionenleitung zugeordnet werden können. Im Bereich tiefer Temperaturen konnte auch bei diesen Proben ein Anstieg der Leitfähigkeit gemessen werden, der auch bei nanokristallinen YSZ-Proben beobachtet wurde. Allerdings konnte keine Abhängigkeit von der Dotierkonzentration ausgemacht werden. Avila-Paredes *et al.* zogen daraus den Schluss, dass die Chemie des Festkörpervolumens keinen Einfluss auf die Korngrenzleitfähigkeit hat [19].

Eine weitere Erklärung wären strukturell sehr ungeordnete Korngrenzen, in denen die protonischen Defekte eingebaut und transportiert werden können. Allerdings konnte bei Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) kein Unterschied zwischen den Korngrenzen in nano- und mikrokristallinen Proben festgestellt werden [19].

Neben dem Einbaumechanismus ist auch der Transportmechanismus nicht abschließend geklärt. Bei anderen Protonenleitern sind folgende Mechanismen bekannt: der Vehikelmechanismus und der Grotthus-Mechanismus. Beim Vehikelmechanismus ist der protonische Defekt an ein anderes Ion gebunden und bewegt sich mit ihm gemeinsam durch das Gitter. Diese Form des Transports tritt häufig bei protonenleitenden Polymeren auf [22]. Beim Grotthus-Mechanismus rotiert das Proton um ein Sauerstoffion herum und springt dann zu einem benachbarten Sauerstoffion. Dieser Mechanismus liegt bei oxidischen Protonenleitern wie bspw. $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ vor [23].

3. Methoden

3.1. Thermogravimetrie (TG)

Mit der Thermowaage (TG) ist es möglich gravimetrische Messungen an Proben unter kontrollierter Gasatmosphäre und Temperatur durchzuführen und selbst kleinste Massenänderungen als Funktion von Gaszusammensetzungen und Temperatur zu messen.

Der Aufbau der Thermowaage ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Im Prinzip ist der Wägemechanismus der TG der einer Balkenwaage. Die Probe wird in einem Aluminumoxidiegel an einer Platinendrahtaufhängung befestigt und in einen Röhrenofen mit Gaszuleitungen gebracht. Das Messverfahren beruht auf dem Prinzip der elektromagnetischen Kompensation. Eine Auslenkung des Waagebalkens wird über einen Photosensor detektiert und durch elektromagnetische Spulen ausgeglichen, so dass die Waage in ihrer Ausgangsposition gehalten wird. Die notwendigen Kompensationsspannungen sind dabei linear abhängig von der Massenänderung und werden durch die Messsoftware in Massen umgerechnet. Die Probe kann im Röhrenofen unter definierten Gasatmosphären und Temperaturprogrammen ausgesetzt werden. Massenänderungen werden in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit mit einer Genauigkeit von $0,1 \mu\text{g}$ registriert.

Die Gasatmosphäre für die Messung, das sog. *auxiliary gas*, kann über Massendurchflussregler (engl. *mass flow controller*, MFC) genau eingestellt werden und wird über Edelstahlzuleitungen in die Probenkammer geleitet. Um die oxidationsempfindlichen Bauteile des Röhrenofen (die Graphitheizelemente) zu

3. Methoden

schützen, wird dieser mit einem Inertgas (Argon) durchspült – dem sog. *furnace gas*. Der Waagenkopf, in dem sich die elektronische und mechanische Messtechnik befindet, wird mit dem *carrier gas*, inertem Stickstoff, beschickt damit die empfindlichen Bauteile keinen reaktiven Gasen ausgesetzt sind. Carrier gas und auxiliary gas werden im Röhrenofen vereint.

3.1.1. Differentielle Thermoanalyse nach Kissinger

Die von Homer E. Kissinger entwickelte Analyse thermogravimetrischer Daten ermöglicht durch nichtisotherme Experimente die Bestimmung von Aktivierungsenergien von Phasenübergängen, sowie von Ein- und Ausbaureaktionen, die mit einer Massenänderung einhergehen. Das differentielle TG-Signal (dTG) zeigt dabei Extremstellen, die dem maximalen Umsatz entsprechen, bei einer von der Heizrate abhängigen Temperatur [24].

Bei einer konstanten Temperatur T wird die Änderung der Probenmasse m mit der Zeit t ($\frac{dm}{dt}$) bei einer Reaktion erster Ordnung durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_T = A(1 - x)e^{-E/RT}. \quad (3.1)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion wird dabei ein Arrheniusverhalten angenommen, mit einer Aktivierungsenergie E , der Gaskonstante R und einem präexponentiellen Faktor A . Der Anteil der umgesetzten Probe ist x . Werden jetzt zusätzlich Änderungen der Temperatur mit der Zeit erlaubt, z.B. mittels einer konstanten Heizrate Φ , folgt:

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{dm}{dt} \right)_T + \left(\frac{dm}{dt} \right)_t \frac{dT}{dt}. \quad (3.2)$$

Da jedoch bei konstanter Zeit t keine Änderung der Temperatur T erfolgt, wird der zweite Summand null. Auch für Änderungen der Temperatur gilt für die Änderung der Masse m Gleichung 3.1.

Um nun das Maximum zu bestimmen, wird die erste Ableitung nach der Zeit

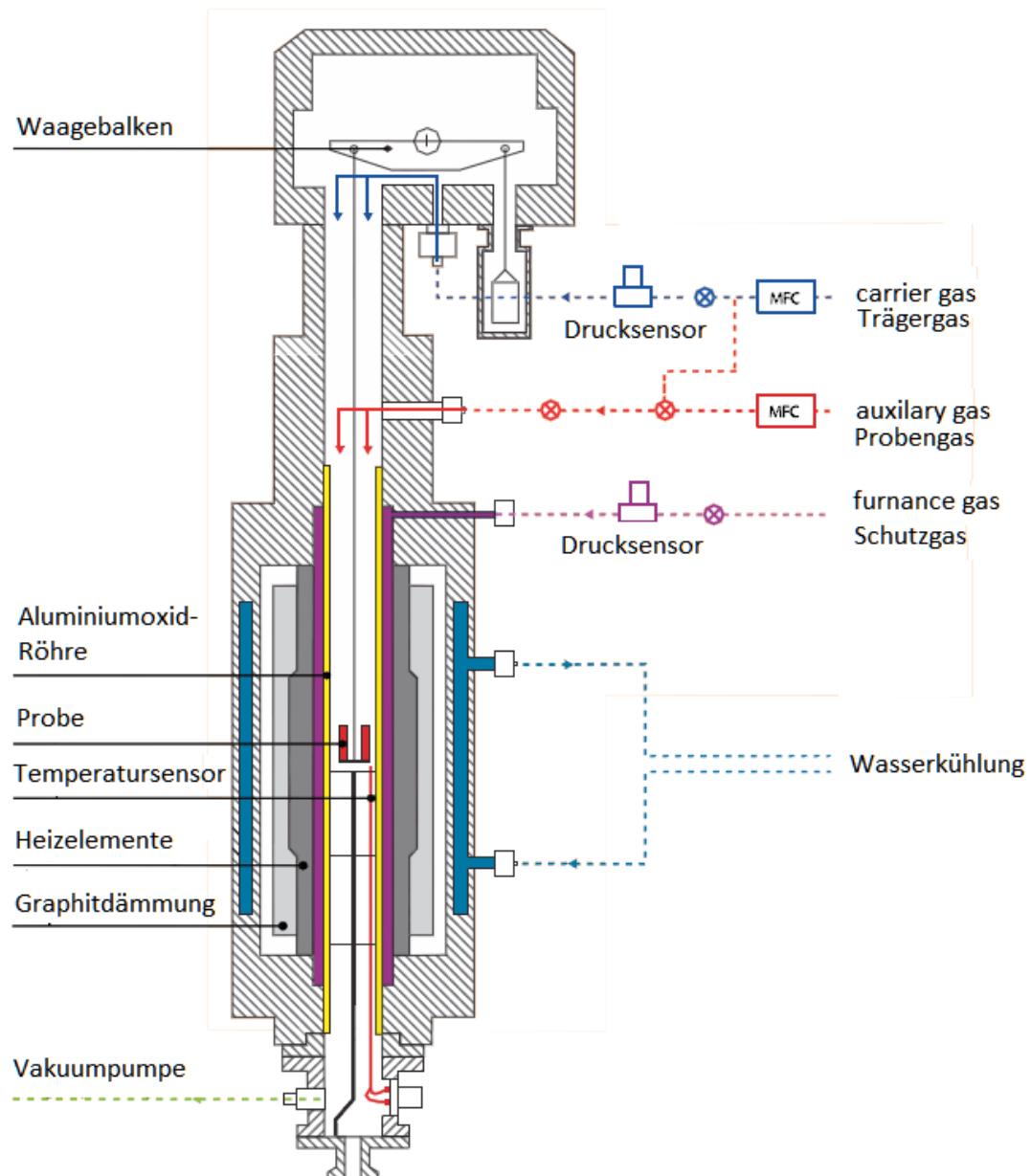


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Thermowaage (TG) [nach <http://www.setaram.com/SETSYS-Evolution-TGA.htm>, Zugriff 24.09.2010]

3. Methoden

gebildet und gleich null gesetzt. Die Temperatur des entsprechenden Zeitpunktes ist dann T_m .

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{dm}{dt} \right) &= Ae^{\frac{-E}{RT_m}} \cdot \left[\frac{E}{RT_m^2} \frac{dT}{dt} \cdot (1-x) - \frac{dm}{dt} \right] \equiv 0 \\ &\rightarrow \frac{E}{RT_{max}^2} \frac{dT}{dt} \cdot (1-x) = \frac{dm}{dt} = A(1-x)e^{\frac{-E}{RT_m}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Beide Seiten der Gleichung werden durch $(1-x)$ geteilt und anschließend der natürliche Logarithmus gebildet:

$$\ln \left(\frac{E}{R} \right) + \ln \left(\frac{\Phi}{T_{max}^2} \right) = \ln(A) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_m} \quad (3.4)$$

Durch die Ableitung nach $(1/T_m)$ folgt schließlich:

$$\frac{\partial \ln(\Phi/T_m^2)}{\partial (1/T_m)} = -E/R \quad (3.5)$$

Führt man demnach das gleiche Experiment mit verschiedenen Heizraten Φ durch, dann kann für jede Messung die Temperatur T_m am Punkt des maximalen Umsatzes bestimmt werden. Durch die Auftragung von $\ln(\Phi/T_m^2)$ gegen $(1/T_m)$ ergibt sich ein linearer Zusammenhang, aus dessen Steigung die Aktivierungsenergie E ermittelt werden kann.

Gleichung 3.5 gilt unabhängig von der Reaktionsordnung. Die Reaktionsordnung spiegelt sich aber in der Form des Signals im dTG-Signals wieder. Für Reaktionen erster Ordnung ist das Signal symmetrisch [25].

3.2. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*, NMR) ist eine nichtinvasive Methode um die molekularen Eigenschaften von Stoffen zu untersuchen. Dabei wird der Kernspin des zu untersuchenden Elements in einem starken äußeren Magnetfeld durch eine resonante elektromagnetische Welle angeregt.

NMR-aktive Kerne besitzen einen Kernspin \vec{I} , bzw. ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$, welches sich in einem äußeren Magnetfeld B_0 parallel zu diesem ausrichtet. Durch das äußere Feld wird die Entartung der verschiedenen Spinzustände ($2I + 1$) aufgehoben. Eine Anregung zwischen diesen verschiedenen Spinzuständen ist dann möglich, wenn die dafür benötigte Energie $\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0$ durch eine elektromagnetische Welle eingestrahlt wird. Die Resonanzfrequenz ω_0 , auch Larmor-Frequenz genannt, ist abhängig vom äußeren Feld und vom gyromagnetischen Verhältnis γ , welches für jedes NMR-aktive Isotop eine charakteristische Konstante ist.

Die einzelnen Kerne spüren allerdings nicht nur das äußere Magnetfeld, sondern auch die Wechselwirkungen mit den umliegenden Atomen und deren Elektronen, die ein sog. *shielding s* erzeugen und das äußere Feld abschwächen. Daher spüren sie ein lokales effektives Magnetfeld $B_{\text{eff}} = B_0 \cdot (1 - s) \neq B_0$ und die Resonanzfrequenz verschiebt sich geringfügig, wodurch es möglich ist, NMR zur Strukturaufklärung zu verwenden.

3.2.1. Free Induction Decay

Die einfachste Methode für NMR-Messungen ist die Aufzeichnung des sog. *Free Induction Decay*, kurz FID. Dabei werden die in z-Richtung parallel zum äußeren Feld ausgerichteten magnetischen Momente durch einen 90° -Puls im Frequenzbereich der kerntypischen Larmor-Frequenz in die x-y-Ebene gekippt. Mit der Zeit (welche von den Relaxationszeiten T_1 und T_2 abhängt) richten sich die präzedierenden magnetischen Momente wieder parallel zum äußeren Feld aus.

3. Methoden

Im NMR-Spektrometer umgibt die Probe eine Induktionsspule. Über sie werden die Anregungspulse auf die Probe gegeben. Gleichzeitig misst sie aber auch die elektrischen Ströme, die durch die präzedierenden magnetischen Momente der Kerne in x - y -Ebene induziert werden. Wenn nun die magnetischen Momente alle in der x - y -Ebene oszillieren, wird ein starker Strom induziert. Richten sich die magnetischen Momente wieder parallel zum äußeren Feld aus, dann nimmt die Stärke des induzierten Stroms nach und nach ab, was der eigentliche Free Induction Decay ist.

Das elektrische Signal wird durch eine Fourier-Transformation in den Frequenzraum transformiert. Kerne, die sich in verschiedenen Umgebungen befinden, besitzen unterschiedliche Resonanzfrequenzen. Daher treten die von ihnen ausgesandten Signale auch bei unterschiedlichen Frequenzen ν auf. So ergibt sich das NMR-Spektrum.

Es ist möglich durch die Zugabe von NMR-Standards mit sehr scharfer und bekannter Resonanzfrequenz oder der vorhergehenden Messung eines bekannten Materials das NMR-Spektrum zu kalibrieren. In diesem Fall wird nicht die Frequenz des Signals, sondern seine chemische Verschiebung

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \quad (3.6)$$

angegeben. Für NMR-Messungen mit flüssigen Stoffen wird üblicherweise Trimethylsilan (TMS) beigefügt, dessen Signal als Nullpunkt der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C dient.

3.2.2. Die Relaxationszeiten

Die makroskopische Magnetisierung \vec{M} der NMR-aktiven Kerne wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}. \quad (3.7)$$

Die Magnetisierung präzidiert und wird dabei gedämpft. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung wird durch die Bloch-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \bar{R}(\vec{M} - \vec{M}_0), \quad (3.8)$$

mit dem Dämpfungstensor:

$$\bar{R} = \begin{bmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{bmatrix}. \quad (3.9)$$

Der Dämpfungstensor enthält die beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 , wobei T_2 die transversale Relaxationszeit ist, die die Dephasierung der einzelnen magnetischen Momente in x - und y -Richtung beschreibt, also den Verlust transversaler Magnetisierung. Sie hängt von den Wechselwirkungen der Spins untereinander ab und ist invers proportional zum Diffusionskoeffizienten der NMR-aktiven Kerne.

T_1 ist die longitudinale Relaxationszeit, welche die Ausrichtung der Magnetisierung zum äußeren Feld beschreibt, also den Aufbau der Magnetisierung in z -Richtung. Wie schnell sich die Magnetisierung in z -Richtung wieder aufbauen kann, hängt vor allem von der Wechselwirkung des Spins mit seiner Umgebung ab. Daher wird die T_2 -Zeit auch Spin-Spin-Relaxationszeit und die T_1 -Zeit auch Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt. Beide Zeiten enthalten Informationen über die Beweglichkeit der untersuchten Kerne und sind darüber hinaus für die Konzeption einer Messung nötig.

3.2.3. Motional narrowing und Magic-Angle Spinnig (MAS)

Die Linienbreite eines NMR-Signals hängt von zwei Faktoren ab: der Spin-Spin-Kopplung, deren typische Zeitkonstante die T_2 -Zeit ist, und der Mobilität der Kerne. Zuerst soll hier der Einfluss der Beweglichkeit diskutiert werden. Mögliche Anisotropien in der Umgebung der Kerne heben sich durch die Bewegung der Kerne statistisch auf. Die möglichen Wechselwirkungen mit der Umgebung werden maßgeblich durch die dipolaren und, je nach Art des Kernspins, quadropolaren Wechselwirkungen verursacht. Gerade bei Festkörpern führt die geringe Mobilität der untersuchten Kerne zu einer starken Verbreiterung des Signals.

Nimmt die Linienbreite des Signals mit steigender Temperatur ab, ist dies ein Indikator für eine steigende Beweglichkeit der Kerne. Man spricht in diesem Zusammenhang vom *Motional Narrowing*. Da die Linienbreite (bzw. die Halbwertsbreite, engl. *Full Width Half Maximum*, FWHM) von der T_2 -Zeit abhängt und diese wiederum mit dem Diffusionskoeffizienten zusammenhängt, lässt sich die Aktivierungsenergie für die Bewegung, die die Verkleinerung der Linienbreite verursacht, ermitteln [26]. Die Linienbreite ist proportional zu T_2^{-1} und die T_2 -Zeit proportional zum Diffusionskoeffizienten. Wird für diesen ein Arrheniusverhalten angenommen, dann folgt:

$$\ln(FWHM_{\text{Linie}}) \propto -\frac{\Delta H}{RT}. \quad (3.10)$$

Diese Methode stellt allerdings nur eine grobe Näherung dar, da es noch weitere temperaturab- und temperaturunabhängige Beiträge zur Linienbreite geben kann [27].

Eine Möglichkeit, die Signalqualität in der Festkörper-NMR zu verbessern, ist das sog. *Magic-Angle Spinning* (MAS), bei dem die dipolaren Wechselwirkungen eliminiert werden [28]. Dabei wird die Probe mit hoher Frequenz (im kHz-Bereich) unter einem “magischen” Winkel rotiert.

Im Festkörper interagieren die Atomkerne der Probe auf verschiedene anisotrope

Arten. Die anisotropen Wechselwirkungen sind die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Quadropol-Wechselwirkung der Kerne untereinander, die Wechselwirkungen der Spins ihrer Elektronen und die indirekte-Kopplung (J-Kopplung). Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist im Festkörper die stärkste. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung E_{WW} ist abhängig vom Abstand r der wechselwirkenden Dipole und von der Orientierung dieses Abstandes zum äußeren Feld, die durch den Winkel α ausgedrückt wird:

$$E_{WW} \propto \frac{(3 \cos^2 \alpha - 1)}{2} \cdot \frac{1}{r^3} \quad (3.11)$$

Für $\alpha = 54,74^\circ$ wird dieser Term null. Wenn die Probe in diesem Winkel zum äußeren Feld gekippt wird und schnell rotiert, dann werden alle dipolaren Wechselwirkungen gemittelt und verschwinden so aus dem Spektrum.

3.2.4. Relaxationsmessungen

Es gibt zwei Arten die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 zu messen: die sog. *Saturation Recovery* und die *Inversion Recovery*. Für die Saturation Recovery wird die longitudinale Magnetisierung durch eine Folge aperiodischer 90° -Pulse vollständig zerstört. Ihre Relaxation, also die erneute Ausrichtung zum Feld, wird dann über regelmäßige 90° -Pulse beobachtet (s. Abb. 3.2 a). Für die Inversion Recovery wird die Magnetisierung mit einem 180° -Puls von der z - in die $-z$ -Richtung umgekippt. Auch hier wird die Relaxation durch regelmäßige 90° -Pulse beobachtet (s. Abb. 3.2 b). In homogenen Systemen wird die longitudinale Relaxation der Magnetisierung M mit der Zeit t durch eine Exponentialfunktion beschrieben:

$$M_{\text{longitudinal}}(t) \propto 1 - \exp(-t/T_1). \quad (3.12)$$

Um die T_2 -Zeit zu messen bedient man sich sog. *Hahn-Echos* [29]. Dabei wird die Magnetisierung mit einem 90° -Puls in die x - y -Ebene gekippt. Die Dephasierung der magnetischen Momente führt zu unterschiedlichen schnellen Oszillationen jener magnetischen Momente. Durch einen 180° -Puls in x -Richtung werden die

3. Methoden

magnetischen Momente wieder zusammengeführt (refokussiert) und strahlen ein Echo ab. Die Stärke dieses elektrischen Signals ist direkt proportional zur transversalen Magnetisierung M (s. Abb. 3.2 c). Die transversale Magnetisierung nimmt mit der Zeit ab und folgt einem exponentiellen Verlauf:

$$M_{\text{transversal}}(t) \propto \exp(-t/T_2). \quad (3.13)$$

3.2.5. Weitere Eigenschaften der longitudinalen Spinrelaxationszeit T_1

Nicht nur über die T_2 -Zeit lassen sich Informationen über die Diffusion gewinnen. Auch die T_1 -Zeit enthält in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld einige Informationen über die Diffusion. Sie ist abhängig vom äußeren Feld und von der Korrelationszeit τ_C der Kernmagnetisierung im Feld. Die Korrelationszeit ist abhängig von der Phase, in der sich die Kerne befinden (im Festkörper oder in Lösung) und beschreibt die Eigenrotation der Kerne.

Bloembergen, Purcell und Pound haben für die Abhängigkeit der T_1 -Zeit von der feldabhängigen Larmor-Frequenz und der Korrelationszeit folgenden Zusammenhang gefunden, der nach seinen Verfassern BPP-Verhalten genannt wird [30]:

$$\frac{1}{T_1} = C \cdot \left[\frac{\tau_C}{1 + \omega_0^2 \tau_C^2} + \frac{4\tau_C}{1 + 4\omega_0^2 \tau_C^2} \right] \quad (3.14)$$

wobei für die Korrelationszeit ein Arrheniusverhalten angenommen wird. C ist eine Konstante. Damit ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 .

Üblicherweise wird die reziproke Spin-Gitter-Relaxationzeit T_1^{-1} logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Diese Funktion besitzt ein Maximum an der Stelle, an der $\omega_0 \tau_C = 0,63$ ist. Sie ist symmetrisch und zeigt im Hochtemperaturregime keine Abhängigkeit vom magnetischen Feld.

Teilchen, die sich in einer geordneten Umgebung in allen drei Raumrichtun-

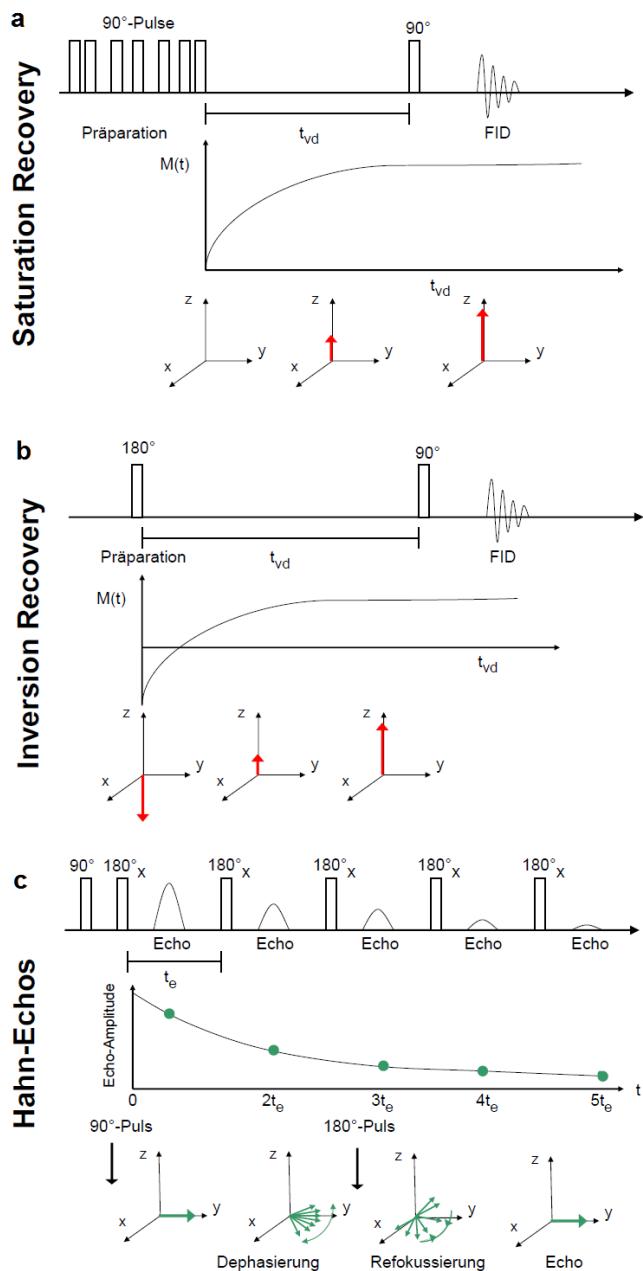


Abbildung 3.2.: Pulssequenz, Messung und schematisches Verhalten der magnetischen Momente bei der a) Saturation Recovery und der b) Inversion Recovery zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit und c) Hahn-Echos zur Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit

3. Methoden

gen bewegen können, zeigen BPP-Verhalten. Abweichungen vom BPP-Verhalten können durch zwei Effekte hervorgerufen werden:

- a) Wenn die Bewegung der Teilchen auf ein oder zwei Dimensionen beschränkt ist, ergibt sich eine Feldabhängigkeit in der Hochtemperaturflanke.
- b) Abweichungen auf der Tieftemperaturflanke sind ein Indikator dafür, dass die Bewegung in einer ungeordneten Umgebung stattfindet. Für die Dimensionsabhängigkeit der Bewegung ergibt sich auf der Hochtemperaturflanke folgender Zusammenhang [31]:

- Bewegung in einer Dimension: $T_1^{-1} \propto \tau_C(\omega_0\tau_C)^{-1/2}$
- Bewegung in zwei Dimensionen: $T_1^{-1} \propto \tau_C \ln(1/\omega_0\tau_C)$
- Bewegung in allen drei Raumrichtungen: $T_1^{-1} \propto \tau_C$.

Wenn die Bewegung der Teilchen als diskrete Sprünge zwischen äquivalenten Plätzen erfolgt, gilt für die Tieftemperaturflanke: $T_1^{-1} \propto \tau_C^{-1}\omega_0^{-2}$. Im Fall einer kontinuierlichen Diffusion in einem völlig ungeordneten System gilt dagegen: $T_1^{-1} \propto \tau_C^{-1/2}\omega_0^{-3/2}$.

Für Teilchen, die sich in zwei Dimensionen bewegen, gilt folgendes empirisches Modell [32, 33]:

$$T_1^{-1} \propto \tau_C \ln \left(1 + \frac{1}{(\omega_0\tau_C)^\beta} \right). \quad (3.15)$$

Auf der Hochtemperaturflanke ergibt sich dabei die Feldabhängigkeit im Fall zweidimensionaler Diffusion. Auf der Tieftemperaturflanke bestimmt der Exponent β den Verlauf. In einem geordneten System äquivalenter Plätze ist $\beta = 2$. Werte $\beta < 2$ sind ein Indikator für die “Unordnung” des Systems.

3.2.6. Diffusionsmessungen mit NMR

Es ist möglich, mit gepulsten Gradientenfeldern (engl. *Pulsed Field Gradients* PFG), den Diffusionskoeffizienten direkt mit NMR zu messen. Das Messverfahren beruht dabei auf der Erzeugung von Echos, (engl. *Stimulated Echos* STE) wie bei T_2 -Messungen. Dabei nutzt man aus, dass die Spins in einem Gradientenfeld sehr unterschiedliche lokale Magnetfelder erfahren und daher unterschiedlich schnell dephasieren.

Abb. 3.3 zeigt die Pulssequenz, die für Diffusionsmessungen benutzt wird.

Zunächst wird die Magnetisierung mit einem 90° -Puls in x - y -Ebene gekippt. Während einer Zeit $t_2 < T_2$ dephasieren die magnetischen Momente, dabei wird für eine Zeitspanne t_1 ein Gradient der Stärke $\text{grad}B$ angelegt. Mit einem 180° -Puls werden die magnetischen Momente refokussiert, auch diesmal liegt der Gradient an. Es folgt schließlich das Echo, welches aufgezeichnet wird. Die Abschwächung der Amplitude A des Echos hängt dabei von der Stärke des Gradienten $\text{grad}B$ und vom Diffusionskoeffizienten D ab [34]:

$$\ln(A/A_0) = -\gamma^2 D t_1 \left(t_3 - \frac{t_1}{3} \right) (\text{grad}B)^2. \quad (3.16)$$

Wird die Stärke des Gradienten verändert, lässt sich mit dieser Sequenz der Diffusionskoeffizient bestimmen.

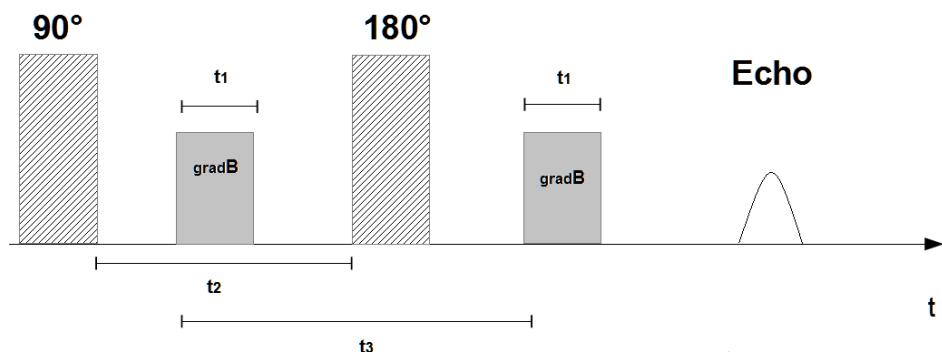


Abbildung 3.3.: Pulssequenz zur Messung des Diffusionskoeffizienten mittels stimulierter Echos mit gepulsten Gradienten (PFG-STE-Sequenz)

3. Methoden

Verwendete Chemikalien		
ZrO(NO ₃) ₂ · H ₂ O	99,9 %	Alfa Aesar
Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99 %	Merck
NH ₃ (28-30 %)	> 98 %	Merck
Ethanol	> 96 %	Roth
Aceton	≥ 99,5	Roth
Synthetische Luft	(80 % N ₂ , 20 % O ₂)	Westfalen
Stickstoff	5.0	Westfalen
Sauerstoff	4.8/5.0	Westfalen
YSZ Einkristall (9,5 mol%)		Crystec GmbH
ZrO ₂	99,7 %	Alfa Aesar

Verwendete Geräte	
Hochtemperaturofen:	Carbolite RHF 1500, Parsons Lane
Interferenzmiskroskop:	WYKO NM 1100, Veeco
Poliermaschine:	Minimet 1000, Buehler
XRD	Theta-Theta, STOE & CIE
Thermowaage:	Setsys 16 / 18, Setaram
Massflow-controller:	MKS
Thermoelemente:	Pt100, Greisinger
NMR-Spektrometer:	Bruker DSX 500 (11,7 T)
	Bruker AVANCE 600 (14,1 T)
	Bruker MSL 400 (9,4 T)
	Bruker DSX 200 (4,7 T)
Zirkonia Rotoren mit Torlon-Kappe	rototec spintec
NMR-Glasrörchen (pyrex-Glas)	rototec spintec

4. Experimentelles

4.1. Probenpräparation

a) Synthese des nanokristallinen YSZ-Pulvers

Das nanokristalline YSZ-Pulver mit einem Dotiergehalt von 9,5 mol% Y_2O_3 wurde über Kofällung der zuvor in entmineralisiertem Wasser gelösten Nitrate hergestellt. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in Wasser gelöst und unter langsamem Rühren bei Raumtemperatur in eine 2-3 %ige NH_3 -Lösung getropft. Der Niederschlag wurde zentrifugiert und mit entmineralisiertem Wasser und Ethanol gewaschen. Nach jedem Waschvorgang wurde die Lösung zentrifugiert und dekantiert. Nach dem letzten Waschvorgang mit Ethanol wurde das Pulver über Nacht im Trockenschrank bei 100°C getrocknet. Das getrocknete Pulver bildete Agglomerate. Daher wurde es vor der Kalzinierung bei 500°C in einer Kugelmühle mit Achatkugeln in Ethanol für eine Stunde gemahlen und anschließend 24 h bei 100°C getrocknet.

b) Herstellung der Keramiken

Die Proben wurden an der UC Davis von Dat Quach und Shizong Wong mittels Spark Plasma Sintering hergestellt. Dafür wurde das nanokristalline YSZ-Pulver in Graphitmatrizen unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen gesintert [14–17].

Die Keramiken waren Pellets mit einem Durchmesser von etwa 5 mm und 1,5 mm Dicke. Sie enthielten Kohlenstoff aus der Graphitmatrix, daher wurden

4. Experimentelles

die Keramiken in einem mit ZrO_2 bedeckten Al_2O_3 -Tiegel unter Raumluft bei $650^\circ C$ in einem Hochtemperaturofen ausgelagert. Wenn die Proben vollständig weiß waren, wurde von einer vollständigen Reoxidation ausgegangen. Ihre Reinheit und Korngröße wurde mittels Röntgendiffraktion unter Reflexionsgeometrie überprüft [35]. Die Dichten wurden über die Archimedes-Methode bestimmt.

c) Polieren der Proben

Um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten, wurden die Proben einem Schleif- und Polierprogramm unterzogen. Der Ablauf ist in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Zwischen den einzelnen Schleif- und Polierschritten wurden die Proben mit Ethanol abgespült und nach dem letzten Polierschritt in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Die Oberflächenrauigkeit wurde mittels Interferenzmikroskopie bestimmt und betrug etwa 100 nm.

	Körnung	Poliermedium	Kraft / N	Geschwindigkeit	Zeit / min
Schleifen Schmiermittel: Paraffinöl	80 μm	SiC-Papier	15-20	30	Bis eine ebene Fläche erreicht wurde 2
	40 μm	SiC-Papier	15-20	30	
Polieren Diamantpaste	15 μm	Texmet 1500	15	30	40
	9 μm	Texmet 1500	15	15	40
	3 μm	Texmet 1500	15	15	20

Tabelle 4.1.: Schleif- und Polierprogramm für die nanokristallinen Proben

In der Tabelle 4.2 ist eine Übersicht über die verwendeten Proben gezeigt.

Experimente	Probe	Rel. Dichte	Korngröße / nm
TG -Serie A	A-01	96 %	19
	A-04	96 %	18
TG -Serie B	B-01	96 %	20
	B-02	96 %	22
NMR	B-03	96 %	20
	AK-04	96 %	35
	MP0304	96 %	35
	M11.09	92 %	15

Tabelle 4.2.: Übersicht über die verwendeten Proben. Die angegebene Korngröße ist der Mittelwert der röntgenographisch bestimmten Korngrößen. Sie wurden über einen Vergleich mit mikrokristallinem YSZ-Pulver aus der Peakbreite der Röntgenreflexe mittels Debye-Scherrer- und Williamson-Hall-Verfahren ermittelt [35].

4.2. TG-Untersuchungen

Es wurden zwei verschiedene Versuche unternommen, um die Aufnahme von Wasser bzw. Protonen in dichten nano-YSZ-Pellets thermogravimetrisch zu untersuchen. Die Gasatmosphäre war bei allen Versuchen künstliche Luft mit einer Zusammensetzung von 80 % Stickstoff und 20 % Sauerstoff. Der Fluss betrug bei allen Messungen $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Wird die Temperatur im Verlauf der Messung variiert, so muss das gemessene TG-Signal korrigiert werden, da der Auftrieb eine Funktion der Temperatur und des Gasgemischs ist.

Bei der ersten Experimentserie (Serie A) wurden die Proben in entmineralisiertem, 50 °C oder 70 °C warmen Wasser ausgelagert und anschließend in der TG ausgeheizt. Es wurde untersucht, ob die Dauer und die Temperatur der Auslagerung einen Einfluss auf die Menge des aufgenommenen Wassers hat. Nach der Auslagerung wurden die Proben aus dem Wasserbad entnommen, die Oberfläche abgetupft und mit Aceton abgespült. Damit sollte ein Großteil des an der

4. Experimentelles

Probenoberfläche adsorbierten Wassers entfernt werden. Nach dem Abspülen wurde die Probe in die TG eingebbracht. Eine Isotherme von sechs Stunden bei Raumtemperatur sollte für die restlose Entfernung des adsorbieren Wassers an der Oberfläche sorgen. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von 1 K/min bis zu einer Temperatur von 700 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur ist nicht mit einem Wachstum der Körner zu rechnen [14]. Die Temperatur von 700 °C wurde für weitere vier Stunden gehalten um ein vollständiges Austreiben des Wassers aus der Probe zu gewährleisten. Anschließend erfolgte die Abkühlung der Probe bis auf Raumtemperatur mit einer Rate von 10 K/min. Zur Korrektur des Auftriebs wurden die Proben nach dem Ausheizen erneut dem Temperaturprogramm ausgesetzt. An die dabei gemessene Kurve wurde ein Polynom sechster Ordnung angepasst, welches von der TG-Messung an der gesättigten Probe abgezogen wurde.

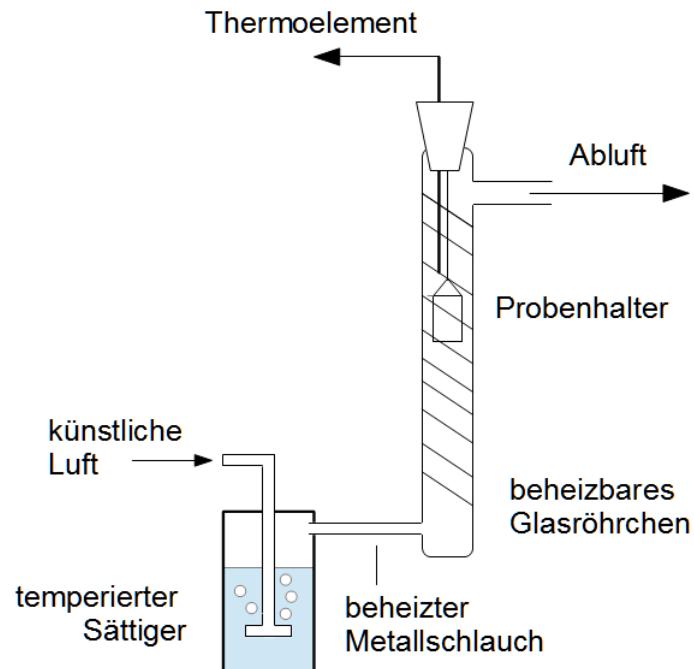


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Sättigung der Proben in wasser dampfgesättigter Luft.

Bei der zweiten Experimentserie (Serie B) wurden die Proben in einer feuchten Gasatmosphäre ausgelagert. Ziel dieser Experimente war es, den Einfluss adsorbiert Wasserschichten auf der Probenoberfläche zu minimieren. Der verwendete Aufbau zur Sättigung der Proben in Wasserdampf ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Für die Sättigung der Proben wurden diese in einer Platindrahtaufhängung in einem beheizten Glasrörchen aus Quarzglas befestigt. Eventuelle katalytische Effekte durch die Verwendung von Platin können vernachlässigt werden, da die Temperatur im Sättiger relativ gering ist und Platin für den Einbau von Wasser nicht katalytisch wirkt [36]. Die Temperatur im Inneren des Glasrörchens wurde mit einem Thermoelement kontrolliert und konstant auf 45°C gehalten. Künstliche Luft wurde durch einen Sättiger geführt, der mit entmineralisiertem Wasser befüllt war. Die Temperatur des Sättigers wurde auf 30°C gehalten um einen Wasserpartialdruck von etwa 42 mbar zu erreichen. Vom Sättiger aus wurde die nun mit Wasser angereicherte Luft durch beheizte Gaszuleitungen zum Glasrohr und der darin befindlichen Probe geführt. Durch die Beheizung von Gaszuleitungen und Glasrohr sollte eine Auskondensation verhindert werden. Die Auslagerungsdauer in der Gasatmosphäre wurde variiert. Anschließend wurde der Wasserausbau in einer Atmosphäre künstlicher Luft (80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff) in der TG untersucht. Dafür wurde zunächst eine kurze Isotherme bei Raumtemperatur gehalten (30 min), um evtl. adsorbierte Wassermoleküle abzutragen. Verschiedene Heizraten wurden zur Aufheizung benutzt, um mit den Messdaten eine Kissinger-Analyse durchzuführen. Die Zieltemperatur wurde schließlich bei 400°C gewählt. Die Abkühlung erfolgte dann mit einer Rate von 10 K/min. Auch diese Messungen wurden auftriebskorrigiert. Dafür wurden die vorher ausgeheizten Proben mit einer Heizrate von 5 K/min aufgeheizt und an die gemessene Kurve ein Polynom sechster Ordnung angepasst. Der so ermittelte funktionale Zusammenhang zwischen Auftrieb und Temperatur wurde für die Auftriebskorrektur der Messungen an gesättigten Proben verwendet.

4.3. NMR-Messungen

Es wurden statische ^1H -NMR- und ^1H -MAS-NMR-Spektren der in 50°C warmen, entmineralisierten Wasser ausgelagerten nanokristallinen YSZ-Proben bei verschiedene Temperaturen gemessen. Bei Raumtemperatur wurden Diffusionsmessungen durchgeführt. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wurde bei verschiedenen Feldern in Abhängigkeit der Temperatur untersucht.

Für alle Messungen von ^1H -NMR-Spektren wurde die Signalqualität über das sog. *shimming* an entmineralisiertem Wasser optimiert. Dabei wird das magnetische Feld am Ort der Probe durch zusätzliche elektromagnetische Felder homogenisiert. Im besten Fall kann so die Linienbreite des Wassersignals auf 50 Hz reduziert werden. In einigen Fällen wurde die Frequenzskala auf die Position von freiem Wasser (4,7 ppm in Bezug auf TMS) kalibiert.

Die optimale Pulslänge für den 90°-Puls wurde durch Variation der Pulslänge gesucht. Bei einem 90°-Puls tritt die maximale Signalintensität auf, der entsprechende 180°-Puls liefert dann kein Signal.

Die Proben wurden in der Regel in Zirkonia-MAS-Rotoren in die verschiedenen Spektrometer eingebracht. Nur für die Messungen am DSX 200 (bei einer Feldstärke von 4,7 T), die mit einem Imaging-Probenkopf durchgeführt wurden, und die Messungen mit dem Diffusionsprobenkopf am DSX 500 (bei 11,7 T) wurden die Proben in handelsüblichen NMR-Glasrörchen gemessen.

Da die Protonenkonzentration in den verwendeten Proben relativ gering war, war neben dem Signal der Probe zusätzlich das Signal der verwendeten Probenköpfe zu sehen. Daher wurde der sog. *Pre-Scan-Delay*, also die Zeit nach dem letzten Puls der Sequenz, die vor der Aufzeichnung des Signals vergeht, erhöht, um die schnell abfallende Intensität der Protonen im Probenkopf nicht mitzumes-

sen. Dennoch wurden alle Messungen anschließend unter gleichen Bedingungen ohne Proben durchgeführt. Das aufgenommene Signal wurde zur Korrektur von den gemessenen Spektren subtrahiert.

Die Zeit zwischen den einzelnen Messungen wurde variiert. Optimal ist diese Zeit, wenn in nacheinander folgenden Messungen kein Intensitätsverlust bemerkbar ist, sie sollte mindestens $5 \cdot T_1$ betragen. In der Regel war dies bei 500 ms der Fall. Nur bei den Messungen bei einer Feldstärke von 4,7 T wurde eine Zeit von 1 s gewählt.

Bei den MAS-Messungen wurde eine Rotationsfrequenz von 10 kHz gewählt. Dabei traten keine Messartefakte, sog. *Spinning Side Bands*, auf. Damit der Rotor auf einer Frequenz von 10 kHz rotieren kann, darf keine Unwucht entstehen. Daher mussten die untersuchten Proben zerstört werden und die Bruchstücke mit ausgeheizten ZrO_2 -Pulver in den Rotor gepackt werden. Aus diesem Grund wurden nur wenige MAS-Messungen durchgeführt.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde sowohl im Saturation Recovery-Modus als auch im Inversion-Recovery-Modus an verschiedenen Spektrometern gemessen. Für die Saturation Recovery wurde eine Sequenz von sieben 90°-Pulsen mit unterschiedlichen Zeitabständen zur Präparation benutzt. Die Delay-Zeiten nach der Präparation wurden so gewählt, dass eine gleichförmige Abdeckung des Zeitintervalls gegeben war.

Für die Diffusionsmessungen wurden die verschiedenen Parameter – Gradientenstärke und die Zeiten t_1 und t_3 (vgl. Abb. 3.3) - variiert. Die besten Ergebnisse wurden für $t_3 = 10$ ms und $t_1 = 0,5787$ ms erhalten, anhand dieser Werte wird die Gradientenstärke automatisch variiert.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Thermogravimetrische Messungen

5.1.1. Experimente der Serie A

Bei den Messungen der Serie A wurden die Proben in entmineralisiertem Wasser ausgelagert. Die Auslagerungstemperatur betrug dabei 50°C oder 70°C. Es sollte untersucht werden, ob die Dauer und die Temperatur der Sättigung die Menge aufgenommenen Wassers beeinflussen. Dabei wurde erwartet, dass die Masse mit der Sättigungsduer zunimmt und irgendwann einen konstanten Wert erreicht, der der vollen Sättigung entspricht. Abhängig von der Temperatur, bei der die Proben ausgelagert wurden, sollte sich der Maximalwert früher (bei hohen Temperaturen) oder später (bei tiefen Temperaturen) einstellen. Es wurden insgesamt fünf Proben mit 96 % relativer Dichte und einer mittleren Korngröße von ca. 20 nm untersucht. Ihr Größen unterschieden sich nur geringfügig um bis zu 5 μm Dicke, ihre Massen lagen zwischen 115 und 130 mg.

Abbildung 5.1 zeigt den typischen Verlauf einer TG Messung. In der sechsstündigen Isotherme bei Raumtemperatur, die der eigentlichen Messung vorausgeht, ist ein deutlicher Massenverlust zu beobachten. Dabei werden adsorbierte Wasserschichten an der Probenoberfläche durch das Probengas abgetragen. Erst wenn ein konstanter Wert erreicht wurde, begann die Aufheizphase. Der dabei ermittelte Massenverlust Δm wird für die Auswertung benutzt. Die vierstündige Isotherme bei 700°C soll eine vollständige Entfernung des eingelagerten Wassers

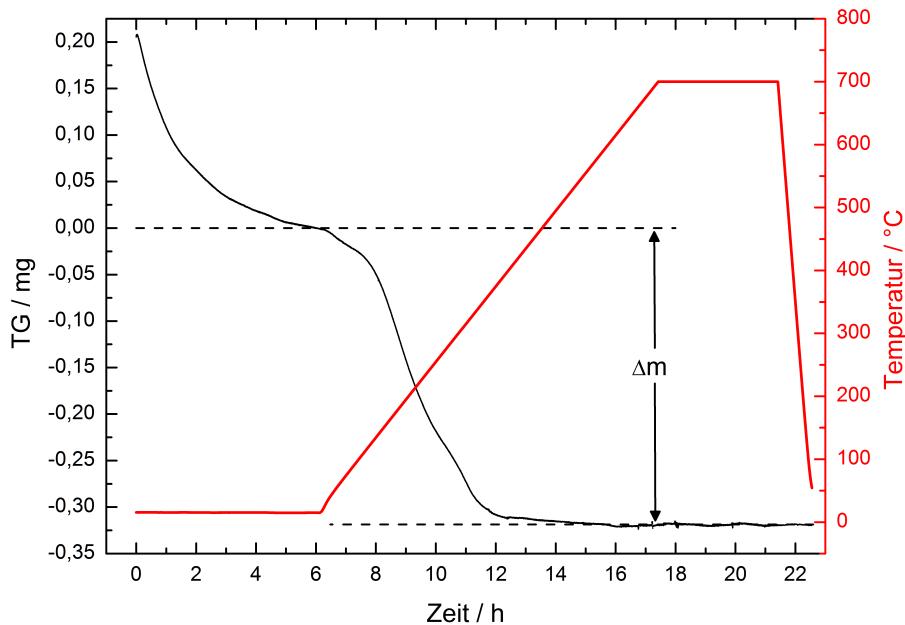


Abbildung 5.1.: Typischer Verlauf einer TG-Messung der Serie A.

gewährleisten. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Experimente gegliedert nach den verschiedenen Temperaturbereichen vorgestellt.

Die Isotherme bei Raumtemperatur – Oberflächenwasser

In der ersten Isotherme wird ein deutlicher Massenverlust registriert. Die gemessenen Werte streuen für die verschiedenen Proben, Auslagerungstemperaturen und Sättigungsduern, es lässt sich kein systematischer Zusammenhang erkennen (vgl. Abb. 5.2). Dieses Verhalten passt zu der Annahme, dass es sich hierbei um adsorbierte Wassermoleküle handelt, die sich an der Probenoberfläche angelagert haben. Die Streuung der Werte lässt sich aber auch durch die zwangsläufig unterschiedliche Behandlung der Proben – Abtupfen und Abspülen mit Aceton – erklären.

Unter den Annahmen, dass es sich nur um an der Oberfläche adsorbiertes Wasser handelt und dass die Proben eine absolut glatte Oberfläche besitzen, kann die Dicke des Wasserfilms berechnet werden. Diese lag zwischen 0,4 und 4,6 μm .

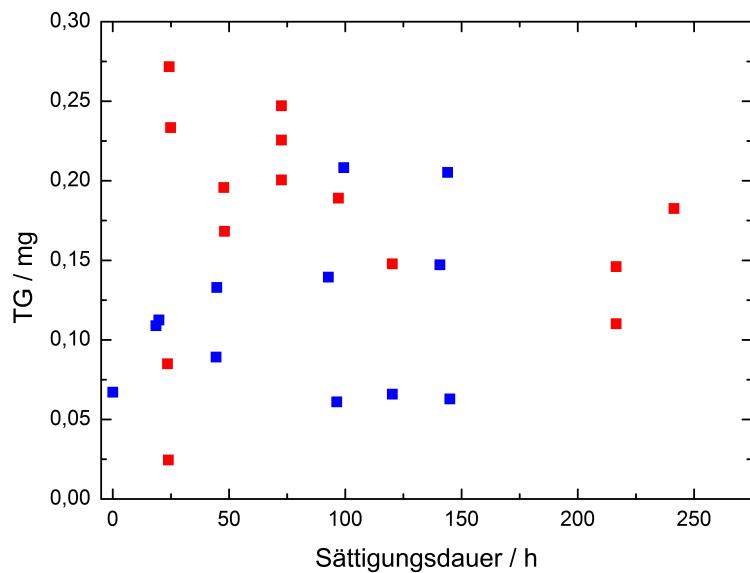


Abbildung 5.2.: Massenverluste in der Isotherme bei Raumtemperatur. Blaue Symbole repräsentieren Messungen an Proben, die bei 50 °C ausgelagert wurden, die roten Symbole beziehen sich auf Auslagerungstemperaturen von 70 °C. Daten aus [37].

Während der erste Wert noch realistisch ist, ist der zweite Werte sehr hoch. Das ist ein Hinweis darauf, dass in der Isotherme eventuell schon Wasser aus dem Probeninneren oder aus Rissen und Poren ausgebaut wird.

Die Heizphase

Abbildung 5.3 zeigt den Massenverlust der verschiedenen Proben (unterschiedliche Symbole) für verschiedene Auslagerungstemperaturen als Funktion der Sättigungsduer. Der aus dem TG-Signal ermittelte Massenverlust (TG) wird hierbei in Gewichtsprozent (w%) angegeben um eine Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Proben zu gewährleisten. Dabei gilt: $w\% = \Delta m / m_{\text{Probe}}$. Es ist kein systematisches Verhalten zu beobachten. Weder die Auslagerungstemperatur noch die Sättigungsduer beeinflussen die aufgenommene Masse systematisch. Selbst für die einzelnen Proben lässt sich keine Systematik feststellen. Allerdings ist bei vielen Messungen nur ein geringer Massenverlust gemessen worden. In der Analyse der Daten zeigte sich, dass viele Proben nach den ers-

5. Ergebnisse und Diskussion

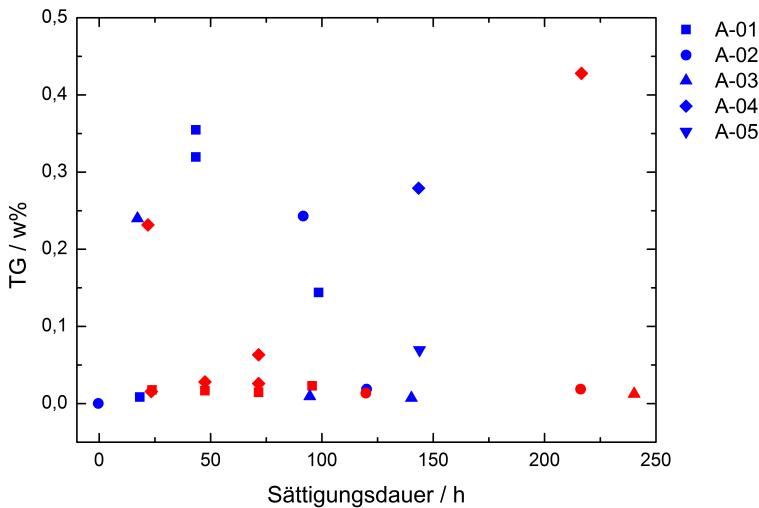


Abbildung 5.3.: Gemessene Massenverluste in Gewichtsprozent als Funktion der Auslagerungsdauer. Die verschiedenen Symbole repräsentieren unterschiedliche Proben, blaue Symbole stehen für eine Auslagerungstemperatur von 50 °C, rote für 70 °C. Daten aus [37].

ten Messungen kein Wasser mehr aufnahmen. Daher wurde vermutet, dass sich die Proben morphologisch verändert hatten, in dem z.B. die Körner gewachsen waren. Über Röntgendiffraktometrie konnte jedoch bei keiner Probe ein Kornwachstum nachgewiesen werden. Nach nochmaligem Polieren der Probenoberflächen konnte die Aufnahmefähigkeit wieder hergestellt werden.

Es findet demnach eine Veränderung an der Probenoberfläche statt, die den Einbau von Wasser hemmt, vermutlich durch die hohe Zieltemperatur von 700°C. Im Folgenden werden nur die Messungen an den Proben A-01 und A-04 berücksichtigt.

Auch wenn man nur die Messungen berücksichtigt, bei denen von einem ungehinderten Einbau ausgegangen werden kann, lässt sich auch hier kein systematischer Zusammenhang erkennen. Es konnten im Mittel Massenverluste von 30 mg erreicht werden. Die entsprechenden Werte von 0,2-0,4 w% liegen im Bereich der von Anselmi-Tamburini *et al.* gemessenen 0,45 w% [14].

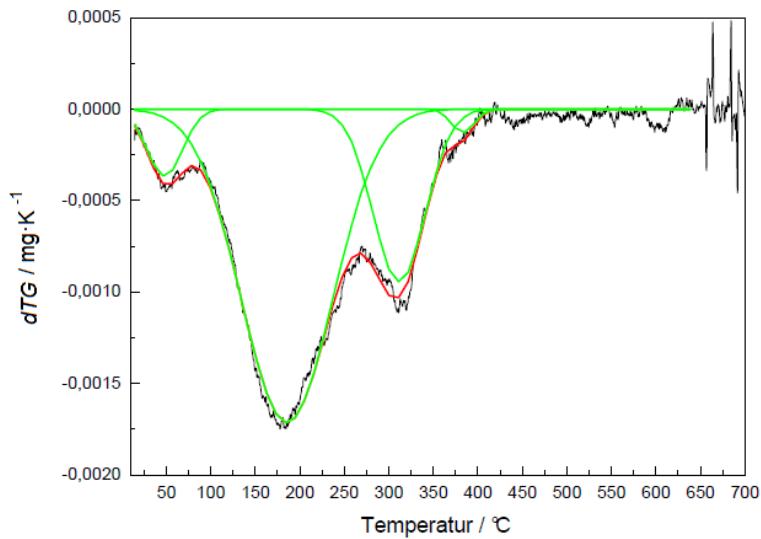


Abbildung 5.4.: Temperaturabhängiges differentielles TG-Signal der Probe AK-04 nach 144 h Sättigung bei 50°C. Die Daten wurden mit einem gleitenden Durchschnitt über 20 Messpunkte gemittelt. Abbildung entnommen aus: [37].

Auswertung des differentiellen TG-Signals

Das TG-Signal während der Heizphase zeigt mehrere Wendestellen (vgl. Abb. 5.1). Das spricht dafür, dass der Wasserausbau über mehrere Reaktionsschritte erfolgt oder unterschiedliche Wasserspezies wie chemisorbiertes oder physisorbierteres Wasser vorliegen [38]. Um dies genauer zu untersuchen, bietet sich die Betrachtung des differenziellen TG Signals (dTG) an.

Abbildung 5.4 zeigt das differentielle TG-Signal als Funktion der Temperatur. Das Signal kann mit vier Gaußfunktionen wiedergeben werden. Die symmetrische Peakform spricht für Reaktionsmechanismen erster Ordnung. Trotz gleichem Temperaturprogramm waren die Peakpositionen selbst bei gleichen Proben verschieden (s. Tab. 5.1). Und nicht bei allen war der vierte Peak für eine gute Reproduktion des Signals notwendig, aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde er jedoch für alle Anpassungen verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion

Probe	Sättigungs-dauer / h	$T_{\text{Sättigung}} / ^\circ\text{C}$	$T_{m,1} / ^\circ\text{C}$	$T_{m,2} / ^\circ\text{C}$	$T_{m,3} / ^\circ\text{C}$	$T_{m,4} / ^\circ\text{C}$
A-04	24	70	49,7	185	315	377,8
	144	50	48,6	185,8	311,7	383,3
	216	70	71,2	282,4	380,6	450,7
	44	50	70,4	175	245,6	323,6
A-01	44	50	55,1	169,7	301,1	394,6
	99	50	65,7	285,7	352,5	412,6
Mittelwert			60 ± 9	214 ± 47	318 ± 33	390 ± 29

Tabelle 5.1.: Peaktemperaturen für den Ausbau von Wasser aus den Proben. Die Heizrate wurde bei diesen Experimenten nicht variiert.

5.1.2. Experimente der Serie B

Um den in den Experimenten der Serie A beobachteten starken Einfluss von Oberflächenwasser auf die TG Messungen zu minimieren, wurden für die Messungen der Serie B die Proben in Wasserdampf gesättigt. Zunächst wurde bestimmt, ob eine reproduzierbare Massenaufnahme für die einzelnen Proben erreicht werden konnte. Dies war im Rahmen des zu erwartenden Fehlers möglich. Es zeigte sich keine Abhängigkeit von der Sättigungsduer. Bei Auslagerungszeiten ≥ 20 h konnten bei allen verwendeten vorher nochmals polierten Proben reproduzierbare Massenverluste von $0,06 \pm 0,02$ mg gemessen werden. In Gewichtsprozent ausgedrückt konnten im Mittel ein Massenverlust von $0,05 \pm 0,03$ w% gemessen werden (vgl. Abb. 5.5). Dieser Wert liegt deutlich unter den Experimenten der Serie A. Bei der Auslagerung in einer warmen wasser gesättigten Dampfatmosphäre nahmen die Proben demnach entweder deutlich weniger Wasser auf oder die gemessenen Massenverluste aus der Serie A sind trotz der den Messungen vorangegangenen Isothermen auf Oberflächenwasser zurückzuführen.

5.1. Thermogravimetrische Messungen

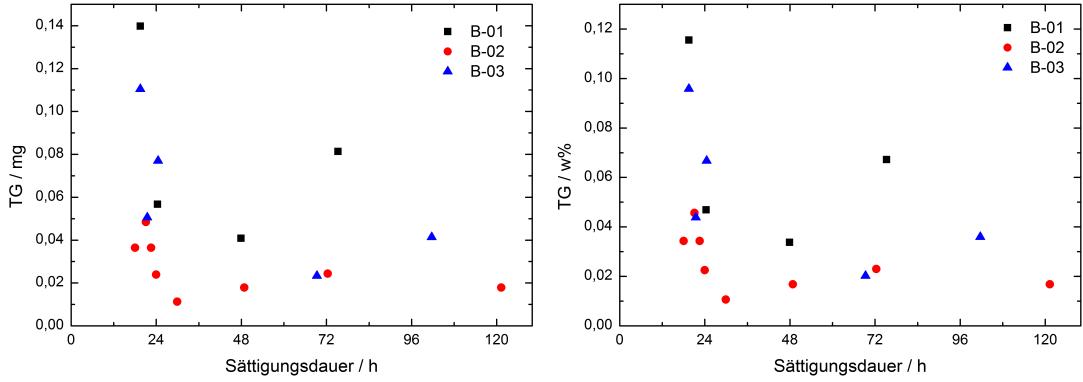


Abbildung 5.5.: Massenverluste, die bei den Experimenten der Serie B gemessen wurden. Werte aus [39].

Anschließend wurde die Ausheiztemperatur in mehreren Experimenten schrittweise erhöht um festzustellen, bei welcher Temperatur ein Ausheizen der Probe ohne Veränderungen an der Probenoberfläche möglich war. Als Indikator wurde ein reproduzierbarer Massenverlust bei konstanter Auslagerungstemperatur gewählt. Schließlich wurde eine Temperatur von 400 °C ermittelt.

Nun wurde die Heizrate variiert, um anhand des differentiellen TG-Signals eine Kissinger-Analyse durchzuführen und somit die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Ausbauprozesse zu ermitteln. Da jedoch der Massenverlust bei den Experimenten der Serie B deutlich niedriger war als bei den Experimenten der Serie A, war auch das differentielle TG-Signal weniger stark ausgeprägt. Es ließen sich nur in wenigen Fällen deutlich getrennte Maxima ausmachen (vgl. Abb. 5.6).

Bei einigen Messungen ließen sich zwei Maxima ausmachen (vgl. bspw. Abb. 5.6a), bei einigen Messungen verschmierten die Peaks (vgl. Abb. 5.6c). Da es nicht möglich war die gemessenen Daten sinnvoll mittels Gausskurven oder anderer Peakfunktionen zu bestimmen, wurde schließlich das erste Maximum graphisch ermittelt. Der Fehler auf die so bestimmte Peaktemperatur T_m wird auf 5 K abgeschätzt.

5. Ergebnisse und Diskussion

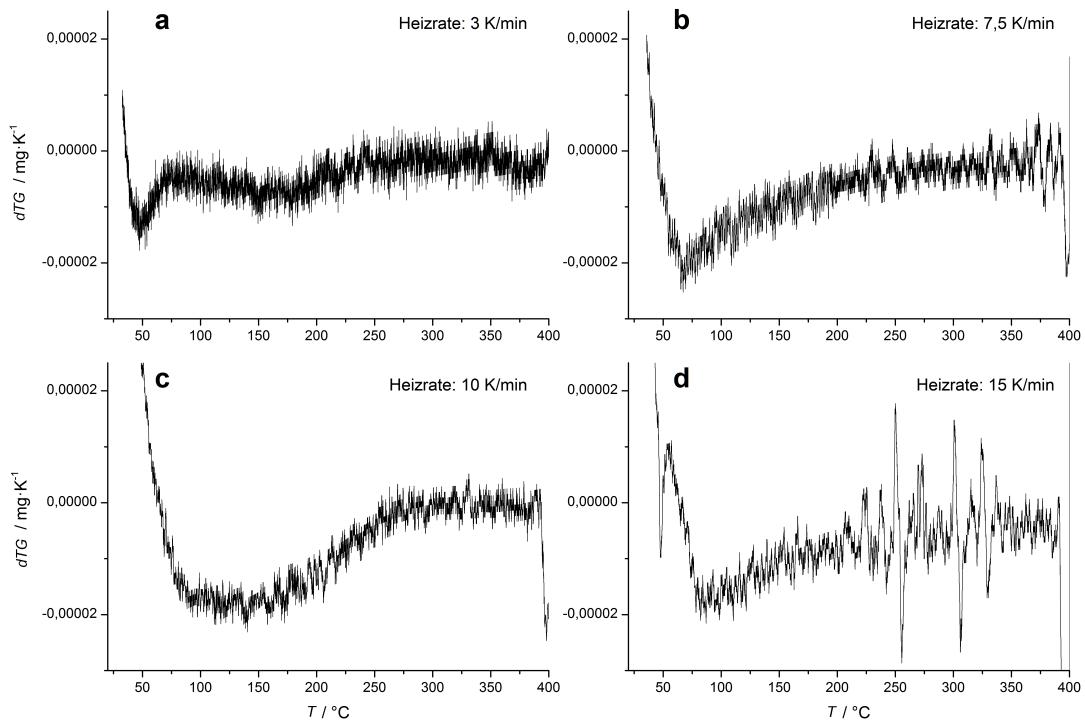


Abbildung 5.6.: Differentielles TG-Signal der wasserdampfgesättigten Proben für unterschiedliche Heizraten. Die Daten wurden mit einem gleitenden Durchschnitt über 50 Messpunkte gemittelt. Daten aus [39].

Durch die Auftragung gemäß Gleichung (3.5) war es möglich zumindest für diesen ersten Prozess eine Aktivierungsenergie zu bestimmen (s. Abb. 5.7). Es ergibt sich ein Wert von $54 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (vgl. Abb. 5.7). Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert für physisorbierte Wassermoleküle an der Oberfläche nanokristallinen YSZ-Pulvers überein (etwa $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). [38] Der Beitrag dieser physisorbierten Wassermoleküle dominiert den gemessenen Massenverlust. Der evtl. bei höheren Temperaturen auftretende zweite Ausbaumechanismus wäre dementsprechend auf chemisorbierte Wassermoleküle zurückzuführen (deren Aktivierungsenergie bei ca. $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt [38]). Damit wäre der Anteil inkorporierter Wassermoleküle oder deren Bestandteile gering. Alternativ könnte man davon ausgehen, dass das aufgenommene Wasser in Nanoporen oder Rissen vorliegt.

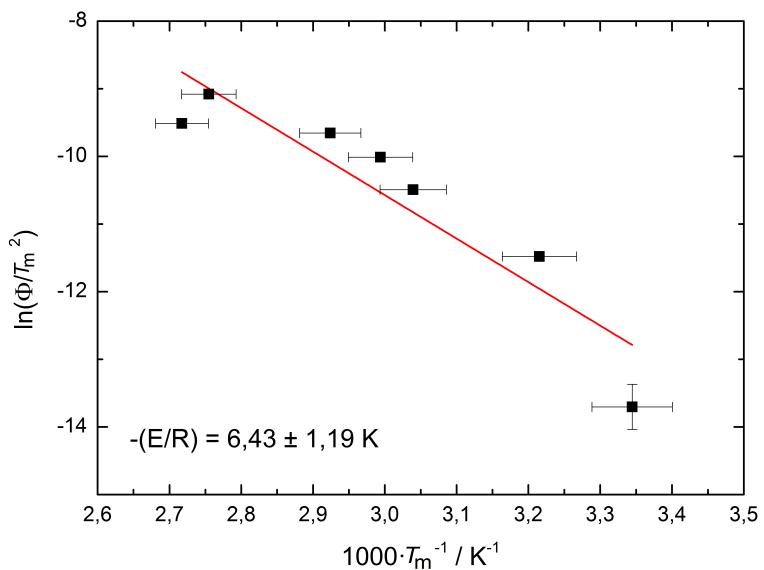


Abbildung 5.7.: Kissinger-Analyse der wasserdampfgesättigten Proben. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $54 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Daten entnommen aus: [39].

5.1.3. Abschätzung der Protonenkonzentration

Aus den Massenverlusten, die bei den thermogravimetrischen Messungen registriert wurden, lässt sich abschätzen, wie groß die Konzentration von Protonen in den Proben ist. Wenn die Proben in entmineralisiertem Wasser ausgelagert wurden, nahmen sie zwischen 30 und 70 μg Wasser auf. Mit der molaren Masse von Wasser $18,01528 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich damit eine Menge von $(2 - 4,7) \cdot 10^{21}$ Protonen, die in die Proben eingebaut wurden. Auf die gesamte Probe verteilt, die einem Durchmesser von etwa 5 mm und eine Dicke von ca. 1 mm hat, ergibt sich damit eine Teilchendichte zwischen $(2,5 - 6) \cdot 10^{22}$. Die Menge eingebauter Protonen ist aufgrund des niedrigen Probenvolumens von ca. $0,08 \text{ cm}^3$ gering, aber für NMR-Untersuchungen ausreichend.

5.2. NMR-Messungen

5.2.1. ^1H -NMR-Spektren

Das ^1H -NMR-Spektrum der ausgelagerten nanokristallinen Proben zeigt zwei Signale (vgl. Abb. 5.8). Eines (im folgenden Peak 1) nahe der chemischen Verschiebung von Wasser (4,7 ppm) [40] und eines (im folgenden Peak 2) bei geringeren chemischen Verschiebungen, nahe der null. Im Gegensatz dazu zeigt das ^1H -Spektrum eines Einkristalls nur ein einziges Signal (vgl. Abb. 5.8). Die Position dieses Signals stimmt mit der Position des ersten Peaks überein. Da aufgrund der niedrigen Protonenlöslichkeit im Einkristall nicht davon auszugehen ist, dass der Einkristall Wasser aufnimmt, kann Peak 1 Protonen zugeordnet werden, die in einem dünnen Wasserfilm an der Probenoberfläche sitzen. Diese Zuordnung wird durch die chemische Verschiebung und die thermogravimetrischen Messungen gestützt, da bei Raumtemperatur bereits Massenverluste registriert wurden, die dem Wasserfilm an der Probenoberfläche entsprechen. Die chemische Verschiebung des zweiten Peaks deutet auf OH-Gruppen hin [41], andere Zuordnungen sind ebenfalls möglich.

Des Weiteren wird diese Zuordnung der Signale durch ihr Temperaturverhalten bestätigt. Die nanokristalline Probe wurde aufgeheizt und ihr ^1H -Spektrum in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der erste Peak verliert dabei an Intensität und wird etwas breiter, während der zweite Peak mit steigender Temperatur intensiver und schmäler wird (vgl. Abb. 5.9). Die Veränderungen des ersten Peaks sind irreversibel, während der zweite Peak bei erneuter Messung bei Raumtemperatur auf seine ursprüngliche Form zurückgeht.

Das Motional Narrowing, welches der zweite Peak zeigt, ist ein Indikator für die steigende Beweglichkeit der entsprechenden Protonen bei höheren Temperaturen. Trägt man die Linienbreite, bzw. die Halbwertbreite der Linie, gegen die reziproke Temperatur auf, kann aus der Steigung die Aktivierungsenergie

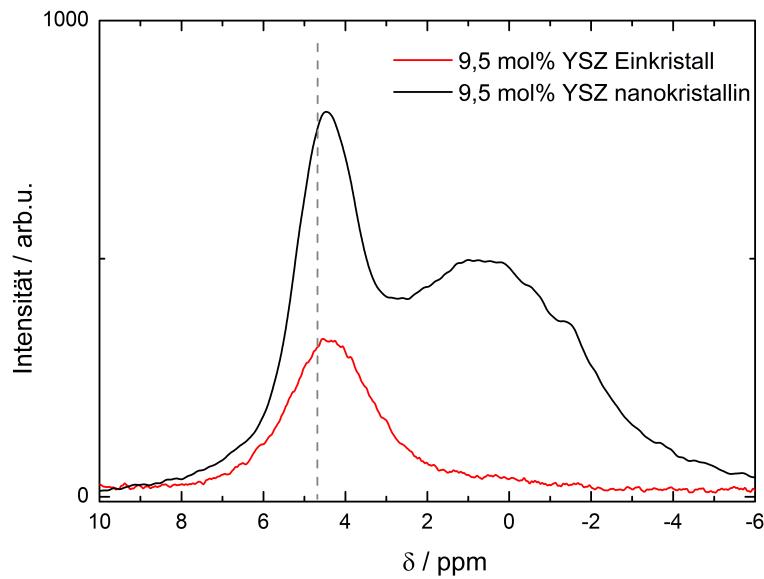


Abbildung 5.8.: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren einer in Wasser ausgelagerten nanokristallinen 9,5 mol% YSZ Probe und eines 9,5 mol% YSZ Einkristalls bei Raumtemperatur und 11,7 T.

des Prozesses abgeschätzt werden. Allerdings stellen diese Werte eine grobe Näherung dar, insbesondere wenn nur ein so geringer Temperaturbereich zur Auswertung zur Verfügung steht. Bei tiefen Temperaturen ist der Peak zu wenig ausgeprägt um die Linienbreite genau zu bestimmen. Im Fall des zweiten Peaks ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Ergebnisse und Diskussion

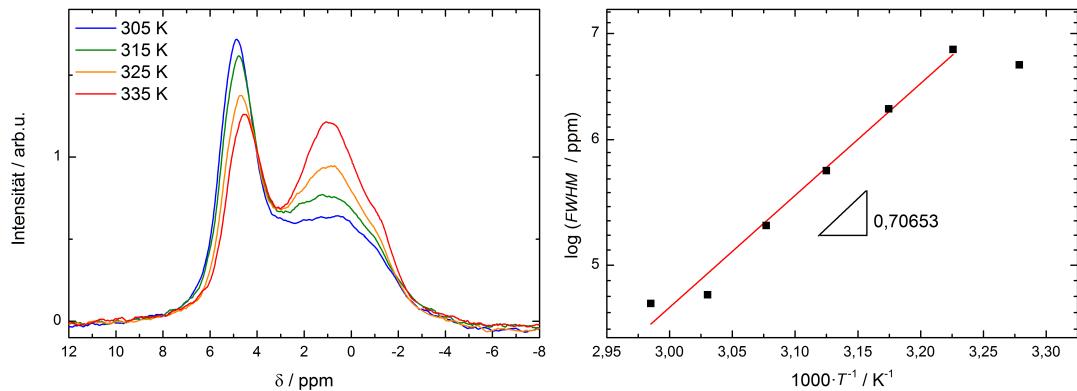


Abbildung 5.9.: ^1H -NMR-Spektren der in Wasser ausgelagerten nano-YSZ-Probe für verschiedene Temperaturen (links) und Halbwertsbreite des zweiten Peaks als Funktion der inversen Temperatur (rechts).

Die statischen NMR-Messungen zeigen durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung verbreiterte Linien. Durch MAS-Messungen kann der Einfluss dieser Wechselwirkung aus dem Spektrum eliminiert werden. Die temperaturabhängigen Spektren einer solchen Messung sind in Abbildung 5.10 zu sehen. Die gezeigten Messungen wurden bei 9,4 T durchgeführt. Es wurde keine Kalibrierung der Frequenzachse vorgenommen, daher unterscheiden sich die Werte für die chemische Verschiebung von den vorher gezeigten Messungen.

Es sind wieder zwei Peaks zu erkennen, wobei die Intensität des ersten Peaks deutlich größer ist als die Intensität von Peak 2. Dies kann durch die größere Probenoberfläche erklärt werden. Die Proben mussten für die MAS-Messungen zerstört werden und die kleinen Bruchstücke wurden mit Zirkonoxidpulver in einem 4 mm MAS-Rotor gepackt. Nur so ließ sich eine gleichmäßige Rotation bei 10 kHz ermöglichen. Daher ist der Anteil an Probenoberfläche nun im Vergleich zu den statischen Messungen an ganzen Proben deutlich größer und somit auch der Anteil der quasi-freien Wassermoleküle an der Oberfläche.

Die Intensität des ersten Peaks nimmt durch das Aufheizen deutlich ab, da der Wasserfilm verdampft. Des Weiteren ist die deutliche Verschiebung des ersten Peaks zu beobachten. Sie passt zur Verschiebung des Signals von freiem Was-

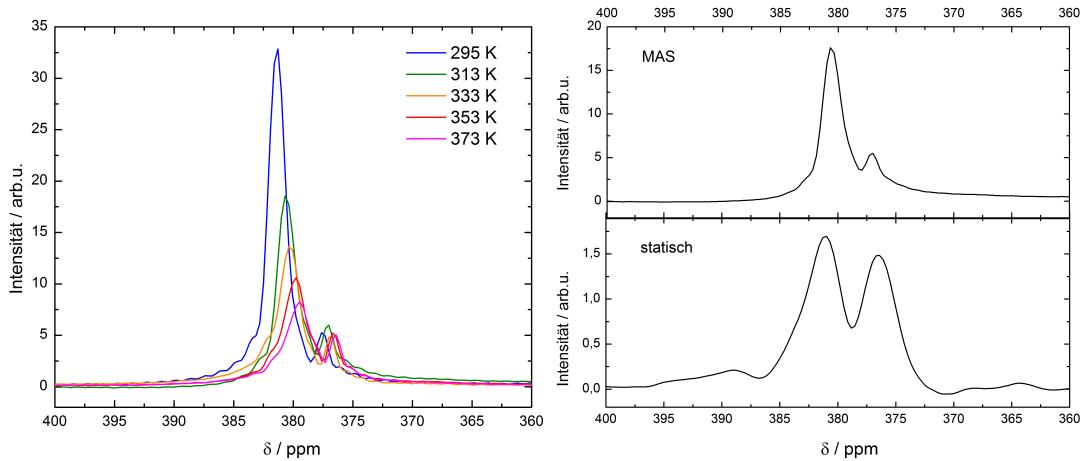


Abbildung 5.10.: Links: ^1H -MAS-NMR-Spektrum einer nanokristallinen 9,5 mol% YSZ Probe. Die MAS-Rotationsfrequenz betrug 10 kHz, die Spektren wurden bei 9,4 T aufgezeichnet. Rechts: Vergleich des statischen ^1H -NMR-Spektrums und des MAS-Spektrums einer nanokristallinen Probe bei 40°C und 9,4 T.

ser. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Signal von freiem Wasser zu niedrigeren chemischen Verschiebungen. Darüber hinaus ist trotz der Rotation der Probe eine Verbreiterung des ersten Peaks zu beobachten. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die entsprechenden Protonen nicht auf definierten Plätzen sitzen, was wiederum auf einen Wasserfilm hindeutet.

Die MAS-Messungen bestätigen ein weiteres Mal die Zuordnung der Signale zu Oberflächenwasser (Peak 1) und eingebauten Protonen (Peak 2). Zusätzlich wird damit bestätigt, dass es nur diese beiden Signale im ^1H -Spektrum der nanokristallinen Proben gibt und nicht noch weitere Signale zu diesen breiten Peaks verschmieren.

5.2.2. Diffusionsmessungen

Bei den thermogravimetrischen Messungen zeigte sich, dass die Oberfläche der Proben für Wasser undurchlässig wurden, wenn die Proben einer Temperatur von 700°C ausgesetzt wurden. Diese Beobachtung konnte auch bei statischen NMR-Messungen gemacht werden. Bei Proben, die auf 700°C erhitzt wurden, konnte trotz nochmaligem Auslagern in entmineralisiertem Wasser nur ein Peak beobachtet werden (vgl. Abb. 5.11).

An diesen zugesinterten Proben war es möglich, den Diffusionskoeffizient der Moleküle im Wasserfilm auf der Probenoberfläche zu messen. Dafür wurden bei einer Feldstärke von 11,7 T gepulste Gradienten verwendet. Die Messparameter waren: $t_3=10$ ms und $t_1= 0,5787$ ms, anhand dieser Werte wird die Gradientenstärke automatisch variiert.

Die Diffusionsmessung ist in Abb. 5.12 gezeigt, dabei ist sowohl eine 2D-Darstellung der Diffusionsmessung gezeigt, als auch die Auswertung gemäß Gl. 3.16. Der Farbverlauf in Abb. 5.12 zeigt, wie die Intensität des Signals mit stärker werdendem Gradienten abnimmt. Über den Bereich des Signals wurde integriert und auf die Signalstärke ohne angelegten Gradienten normiert. Durch die entsprechende Auftragung nach Gl. 3.16 kann aus dieser Signalabschwächung der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Bei Raumtemperatur wurde ein Diffusionskoeffizient von $(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ gemessen. Der Diffusionskoeffizient von freiem Wasser beträgt bei Raumtemperatur etwa $(2 - 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [42]. Doch in porösen Materialien, in denen sich dünne Wasserfilme ausbilden, wie bspw. in Basalt oder Bentonit, sinkt der Diffusionskoeffizient je nach Wassergehalt auf Werte zwischen $(10^{-8} - 10^{-6}) \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ab [43]. Der Grund dafür liegt vor allem in der verringerten Mobilität der Moleküle, wenn sie an einer Oberfläche adsorbiert sind. Der gemessene Werte passt also gut zu der Zuordnung des Peaks zu Protonen in einem dünnen Wasserfilm an der externen Oberfläche.

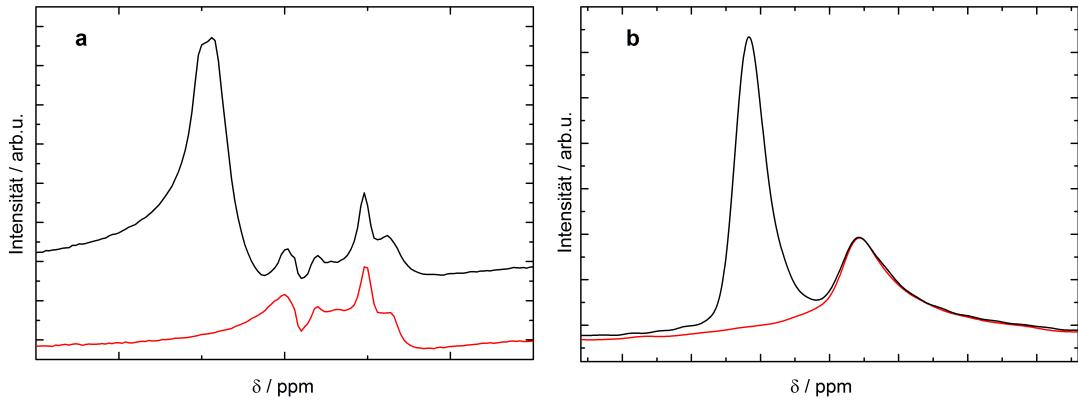


Abbildung 5.11.: ^1H -NMR-Spektren von Proben, die kein Wasser inkorporierten. Links: bei 11,7 T mit dem Diffusionsprobenkopf gemessen. Rechts: bei 4,7 T mit einem Imaging-Probenkopf gemessen. In beiden Fällen ist das Signal des Probenkopfes rot dargestellt und in schwarz das Signal einer zugesinterten Probe gezeigt.

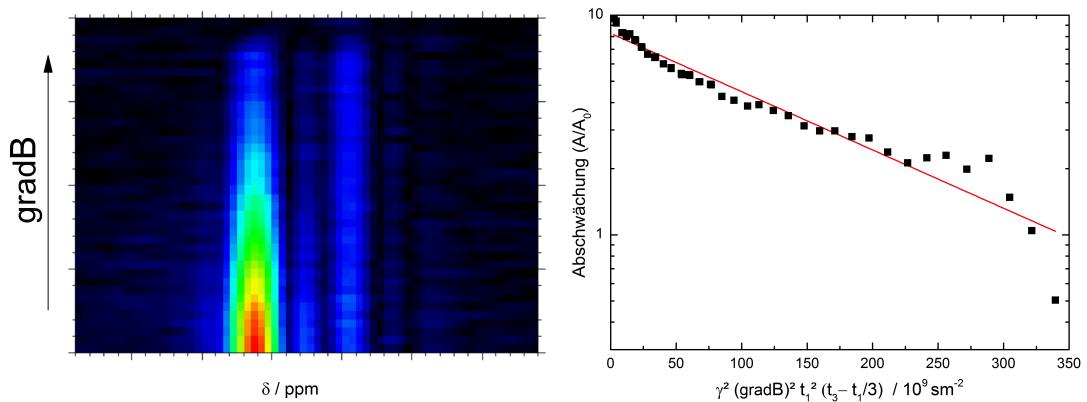


Abbildung 5.12.: Diffusionsmessung am Peak des Wasserfilms an der Probenoberfläche bei Raumtemperatur und einer Feldstärke von 9,4 T. Links ist die Intensität des Signals als Funktion der Gradientenstärke gezeigt. Je wärmer die Farbe, desto ausgeprägter war das Signal. Die rechte Graphik zeigt die Auswertung der Diffusionsmessung.

T_1 -Relaxationsmessungen

Da eine erfolgreiche Diffusionsmessung am zweiten Peak nicht möglich war, wurden stattdessen die Möglichkeiten ausgeschöpft, aus der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 Informationen über den Diffusionsprozess zu gewinnen. Dafür wurden T_1 -Messungen an verschiedenen wassergesättigten nanokristallinen Proben in Abhängigkeit von der Temperatur und bei verschiedenen Feldstärken gemacht. In Abb. 5.13 sind alle Messungen gezeigt. Die drei verwendeten Proben unterschieden sich nur geringfügig. Alle Proben hatten Korngrößen im Bereich von 30-40 nm. Allerdings besaß die Probe M11.09 nur eine Dichte von 92 %, wohingegen die beiden anderen Proben 96 % relative Dichte besaßen.

Es ist auffällig, wie sehr sich die T_1 -Zeiten der Proben bei gleicher Feldstärke (14,1 T) unterscheiden. Wenn die Protonen, die das Signal des zweiten Peaks verursachen, in den Korngrenzen der Proben säßen und die Korngrenzen wegen der gleichen Herstellungsart strukturell gleich oder sehr ähnlich wären, dann sollten die T_1 -Zeiten sich nicht unterscheiden. Die verschiedenen T_1 -Zeiten bei gleicher Temperatur und gleichem Feld deuten darauf hin, dass Peak 2 eher von Wassermolekülen hervorgerufen wird, die in Poren oder Rissen sitzen, die zwangsläufig bei verschiedenen Proben unterschiedlich sind.

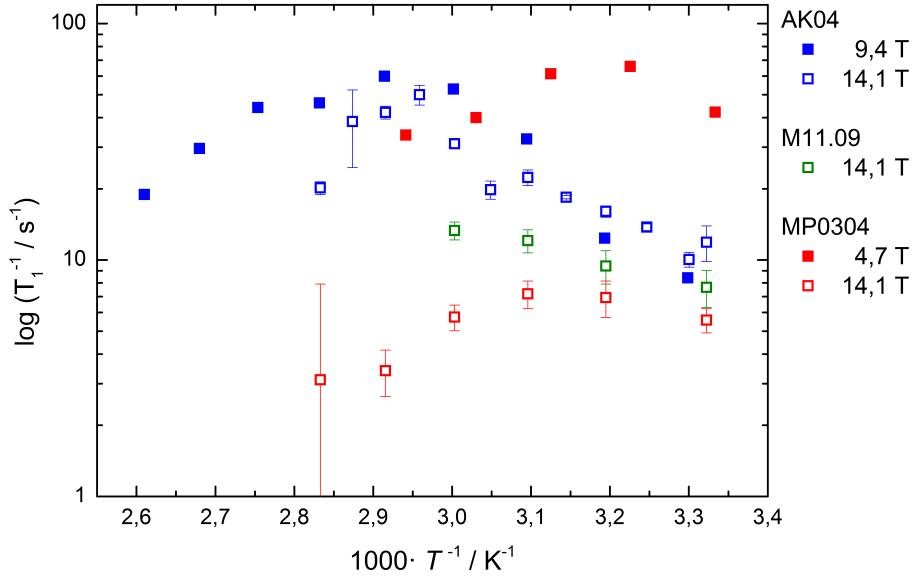


Abbildung 5.13.: Spin-Gitter-Relaxationszeiten verschiedener Proben bei verschiedenen Feldstärken in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abbildung 5.14 sind die T_1 -Relaxationszeiten der Probe MP0304 bei Feldstärken von 14,1 T und 4,7 T gezeigt. Wie zu erwarten sind die Kurven aufgrund der verschiedenen Feldstärken vertikal zueinander verschoben. In beiden Kurven ist ein Maximum zu erkennen. Über die Tieftemperaturflanke lassen sich keine Aussagen machen, da in beiden Fällen nur ein Datenpunkt auf ihr liegt. Allerdings lässt sich auf der Hochtemperaturflanke erahnen, dass die Kurven nicht den Verlauf dem von Bloembergen, Purcell und Pound entwickelten Modell für dreidimensionale Diffusion entsprechen. In der Tat konnten beide Kurven am besten mit dem von Richards entwickelten Modell für zweidimensionale Diffusion wiedergegeben werden:

$$T_1^{-1} = C \cdot \tau_C \ln \left(1 + \frac{1}{(\omega_0 \tau_C)^\beta} \right) \quad (5.1)$$

Die entsprechenden Kurven sind ebenfalls in Abb. 5.14 gezeigt. Für die Anpassung stehen vier Parameter zur Verfügung, der Exponent β , der auf der Tieftemperaturflanke die Ordnung der Umgebung beschreibt, der Vorfaktor C und in τ_C ist neben der Aktivierungsenergie E_A auch der präexponentielle Faktor τ_0

5. Ergebnisse und Diskussion

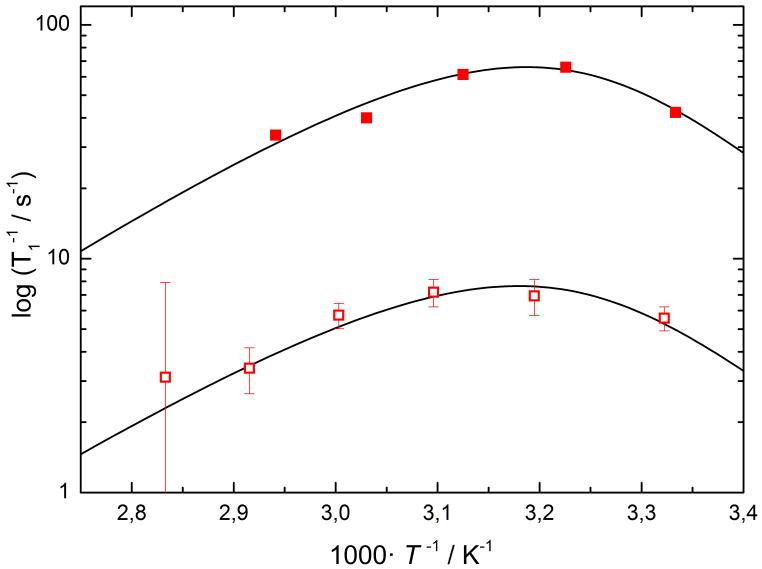


Abbildung 5.14.: T_1 -Zeiten der Probe MP0304 in Abhängigkeit von der Temperatur bei 14,1 T (offene Symbole) und 4,7 T (gefüllte Symbole).

enthalten. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der Anpassung wiedergegeben.

In Abbildung 5.15 werden die T_1 -Zeiten der Proben AK04 und MP0304 miteinander verglichen. Obwohl sie bei verschiedenen Feldstärken gemessen wurden, verschiebt sich nur die Position des Maximums, vertikal zueinander sind die Proben allerdings nicht verschoben. Auch die T_1 -Zeiten der Probe AK04 konnten am besten mit den Modell für zweidimensionale Diffusion reproduziert werden. Während die Messungen an der Probe MP0304 nur wenige Punkte auf der Tieftemperaturflanke zeigen, lässt sich an der Probe AK04 deutlich die Asymmetrie der T_1 -Zeit im Bezug auf die Temperatur erkennen. Im Tieftemperaturbereich unterscheidet sich der Verlauf des 2D-Modells nicht von dem des BPP-Modells, sofern der Exponent $\beta = 2$ ist. Bei allen Anpassungen war $\beta = 2$ als Maximalwert erlaubt. An die Daten der Probe AK04 wurde unter Vernachlässigung der Datenpunkte bei den beiden höchsten Temperaturen ein BPP-Verhalten angepasst.

In Abb. 5.15 sind neben den Kurven des 2D-Modells auch die Kurven des BPP-Modells gezeigt, wobei für die zur Probe MP0304 zugehörigen Kurve die Para-

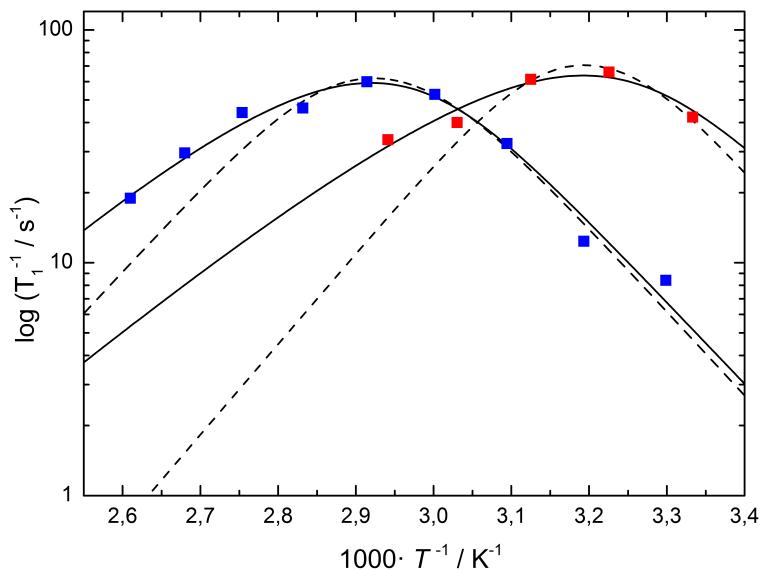


Abbildung 5.15.: T_1 -Zeiten der Probe AK04 (blau) bei 9,4 T und der Probe MP0304 (rot) bei 4,7 T in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung mit dem 2D-Modell, gestrichelte Linien stellen das BPP-Modell dar.

meter der Anpassung an die Datenpunkte von AK04 gewählt wurden und die Kurve zu den Datenpunkten transponiert wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Daten nicht durch das BPP-Modell beschrieben werden können.

Probe	MP0304	MP0304	AK04
Feldstärke / T	4,7	14,1	9,4
C	$(4,7 \pm 1,7) \cdot 10^{10}$	$(0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$	$(4,3 \pm 0,6) \cdot 10^{10}$
τ_0 / s	$(0,9 \pm 10) \cdot 10^{-19}$	$(2,9 \pm 22) \cdot 10^{-19}$	$(2,3 \pm 11) \cdot 10^{-19}$
E_A / kJmol^{-1}	60 ± 30	63 ± 19	63 ± 13
β	2	2	2

Tabelle 5.2.: Parameter der Anpassung des Modells für 2D-Diffusion.

5. Ergebnisse und Diskussion

Angesichts der wenigen Datenpunkte sind die Parameter der Anpassung in guter Übereinstimmung. Dass die besten Anpassungen für $\beta = 2$ erreicht wurden, spricht für eine Bewegung in einer geordneten Umgebung, wobei aufgrund der wenigen Datenpunkte auf der Tieftemperaturflanke eine definitive Aussage nicht möglich ist. Der große Fehler auf τ_0 lässt sich durch das geringe Temperaturintervall, das untersucht wurde, erklären. Die für die Probe MP0304 gefundene Frequenzabhängigkeit lässt sich jedoch nicht mit dem 2D-Modell vereinbaren. Die Aktivierungsenergie von etwa 60 kJmol^{-1} liegt im Bereich der Aktivierungsenergie für die Protonendiffusion in Nafion [44]. Bei vergleichbaren NMR-Untersuchungen an Nafion konnten Slade *et al.* Aktivierungsenergien zwischen 43,4 und $60,7 \text{ kJmol}^{-1}$ messen, der präexponentielle Faktor τ_0 lag bei diesen Messungen zwischen 10^{-23} und 10^{-18}s [44]. Dieser Wert ist, genau wie bei den Anpassungen des 2D-Modells an die T_1 -Relaxationszeiten von Protonen in nanokristallinem YSZ, zu klein für einen atomaren Sprungprozess. Für einen solchen Prozess liegt die Korrelationszeit im Bereich von 10^{-13}s . Allerdings ist ein solches Verhalten typisch für adsorbiertes flüssiges Wasser [44].

Die Ergebnisse der T_1 -Relaxationen sprechen demnach für die Bewegung von adsorbierten Wassermolekülen in einer zweidimensionalen Umgebung, bspw. in Nanoporen oder Rissen in der Probe.

6. Zusammenfassung

Betrachtet man die Ergebnisse der Serie A und B, dann spricht die Tatsache, dass in der Serie A durch die Auslagerung in Wasser deutlich höhere Massenzunahmen beobachtet wurden als bei der Auslagerung in Wasserdampf, dafür, dass Kapillareffekte die Wasseraufnahme beeinflussen. Das würde gegen einen Einbau und Transport der Wassermoleküle oder deren Dissoziationsprodukte in der Korngrenze sprechen und stattdessen auf Mikrorisse oder Nanoporen als Kondensationsort für molekulares Wasser hindeuten. Die ermittelte Aktivierungsenergie aus der Serie B spricht für physisorbierte Wasserschichten auf der Probenoberfläche oder in Poren.

Generell war eine systematische Untersuchung der Wasseraufnahme schwierig, da wegen der morphologischen Veränderungen der Probenoberfläche bei hohen Temperaturen nur wenige Proben reproduzierbares Verhalten zeigten. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die TG-Messungen eher auf eine Anreicherung von Wasser in Poren und internen Oberflächen deuten, als auf den Einbau in Korngrenzen. Diese Interpretation wird durch Infrarotmessungen (IR) an vergleichbaren Proben gestützt [45].

Bei den NMR-Messungen konnten zwei Signale gemessen werden, die einem Wasserfilm an der Probenoberfläche und eingebauten Protonen zugeordnet werden konnten. Diffusionsmessungen konnten die Zuordnung zu einem Wasserfilm an der Probenoberfläche bestätigen. Die inkorporierten Protonen bewegen sich vermutlich zweidimensional in der geordneten Umgebung interner Oberflächen,

6. Zusammenfassung

wie feld- und temperaturabhängige T_1 -Messungen zeigen konnten. Diese Umgebung könnten sowohl Korngrenzen als auch Nanoporen und Risse in der Probe sein. Die niedrigen Werte für die Korrelationszeit deuten auf eine Bewegung von Wassermolekülen in Rissen oder Poren hin.

Teil III.

Simulationen von verzerrtem Ceroxid

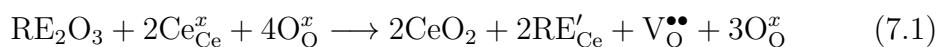
7. Einführung

7.1. Die Struktur von Ceroxid

Ceroxid – CeO_2 - besitzt, wie YSZ, eine kubische Fluoritstruktur (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) mit einer Gitterkonstanten von $5,411 \text{ \AA}$ [46] [47], bei der die Ce^{4+} -Ionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter bilden und die O^{2-} -Ionen die Tetraederlücken besetzen und dadurch ein einfaches kubisches Untergitter bilden. Im Gegensatz zu ZrO_2 ist die kubische Struktur des CeO_2 schon bei Raumtemperatur gegeben (vgl. 2.1) und bleibt über einen weiten Temperatur- und Druckbereich die energetisch günstigste Struktur. Von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt bei ca. 2750 K behält Ceroxid seine Fluoritstruktur [48]. Ein Übergang in die orthorhombische Hochdruckphase erfolgt bei Raumtemperatur erst bei einem äußeren hydrostatischen Druck von 31 GPa [49]. Die Struktur ist darüber hinaus bis zu einem hohen Grad der Reduktion stabil [50].

7.2. Leitfähigkeit von Ceroxid

Die ionische Leitfähigkeit von undotiertem CeO_2 ist sehr gering [51] [48] [6], da sie nur von der geringen Anzahl intrinsischer Sauerstoffleerstellen hervorgerufen wird. Durch Dotierung mit (trivalenten) Seltenerdoxiden – wie bspw. Sm_2O_3 – kann die ionische Leitfähigkeit allerdings enorm verbessert werden, da so extrinsisch zusätzliche Sauerstoffleerstellen ins Kristallgitter eingebracht werden. Die entsprechende Reaktion lautet:



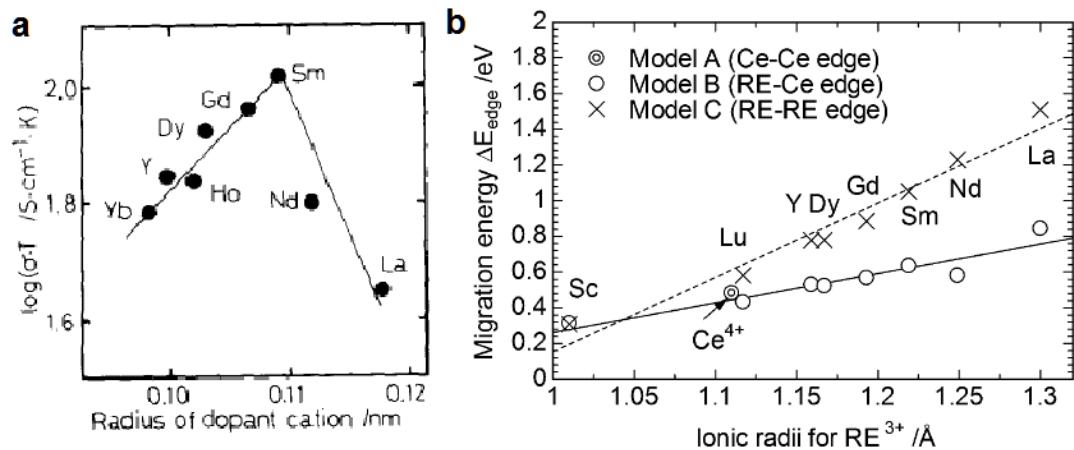


Abbildung 7.1.: a) Ionische Leitfähigkeit (hier mit σ denotiert) von $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{REO}_{1,5})_{0,2}$ bei 800°C als Funktion des Dopandenradius. Entnommen aus [53] b) Mittels DFT berechnete Aktivierungsenergie für Sauerstoffmigration in dotierten Ceroxid als Funktion des Dopandenradius. Entnommen aus: [56].

An der Kröger-Vink-Notation in obiger Gleichung kann man sehen, dass für je zwei Seltenerdionen eine Leerstelle im Sauerstoffgitter erzeugt wird, um die Ladungsneutralität zu erhalten. Die Anzahl dieser extrinsisch eingebrachten Leerstellen ist deutlich höher als die der intrinsischen Sauerstoffleerstellen. Daher ist die Leerstellenkonzentration durch die Dotierkonzentration festgelegt. Die ionische Leitfähigkeit von dotiertem Ceroxid beruht auf dem Transport von Sauerstoffionen über diese Leerstellen. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit von dotiertem Ceroxid korreliert mit dem Dopandenradius des Seltenerdatoms (vgl. Abb. 7.1) Die höchste ionische Leitfähigkeit bei einer Dotierkonzentration von ca. 20 Atom% besitzt Samarium-dotiertes Ceroxid (SDC) - $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-0,1}$ (vgl. Abb. 7.2a) [52–55].

Die ionische Leitfähigkeit von dotiertem Ceroxid besitzt ein Maximum in Abhängigkeit der Dotierkonzentration. Viele Arbeiten versuchen das Maximum zu erklären [58–61]. Erst unter Berücksichtigung dreier verschiedener Effekte kann das Leitfähigkeitsmaximum erklärt werden. Kinetic Monte Carlo Simulatio-

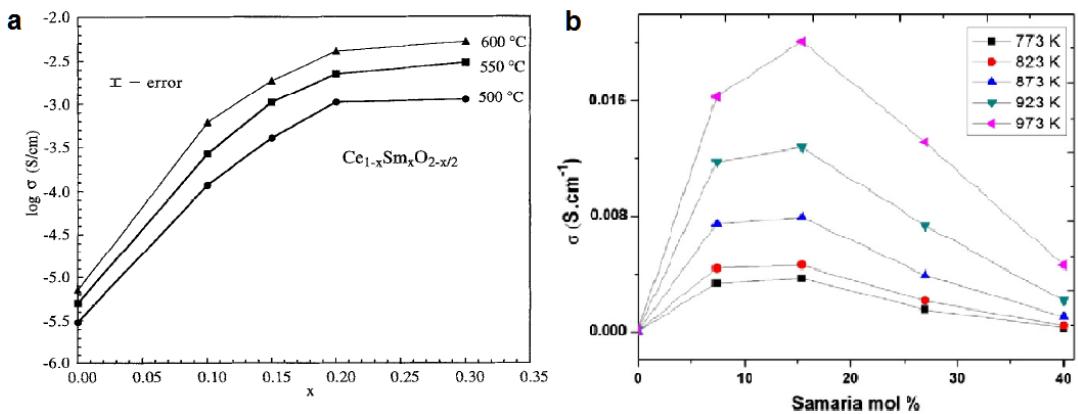


Abbildung 7.2.: a) Ionische Leitfähigkeit (hier mit σ denotiert) als Funktion des Samariumgehalts. Entnommen aus: [55]. b) Ionische Leitfähigkeit (hier mit σ denotiert) von SDC-Filmen in Abhängigkeit des Samariumgehalts. Entnommen aus: [57].

nen konnten damit die gemessenen Leitfähigkeitsmaxima qualitativ reproduzieren [62]. Diese drei Effekte sind der sog. *Blocking-Effect*, der sog. *Trapping-Effect* und die Leerstellen-Leerstellen-Abstoßung. Diese drei Einflüsse werden im Folgenden genauer beschrieben.

Der Blocking-Effect:

Springt ein Sauerstoffion von einem Gitterplatz auf einen benachbarten freien Sauerstoffplatz, stehen ihm drei Wege zur Verfügung (s. Abb.7.3): Der Weg zum direkt benachbarten Sauerstoffplatz in (100)-Richtung (Path 1 in Abb.7.3), der Weg in der (110) Richtung (Path 2 in Abb.7.3) und schließlich der Weg entlang der (111)-Richtung (Path 3 in Abb.7.3). Ab-initio-DFT-Rechnungen haben allerdings gezeigt, dass der kürzeste Weg, entlang der (100)-Richtungen (Path 1 in Abb.7.3), eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie besitzt und daher der wahrscheinlichste ist [56]. Bei einem solchen Sprung muss das Sauerstoffion zwischen zwei Kationen hindurch springen. Die Aktivierungsenergie für diesen Sprung ist abhängig davon, ob an dieser Kante Cer- oder Dopandenionen sitzen. Wenn ein oder zwei der Kationen, die passiert werden müssen, Dopanden sind, dann wird abhängig vom Ionenradius die Migrationsbarriere verändert

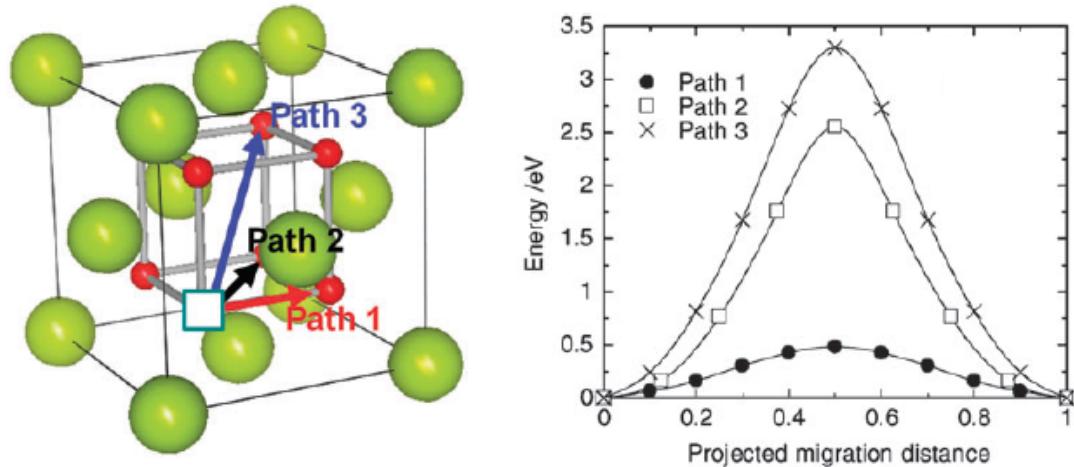


Abbildung 7.3.: Mögliche Migrationspfade in Ceroxid und ihre Migrationsbarriere. Entnommen aus [56].

(vgl. Abb. 7.1). Durch eine Anhebung der Migrationsbarriere wird der Sprung somit blockiert.

Der Trapping-Effect:

Die relativ zum Gitter negativ geladenen Dopanden wirken elektrostatisch anziehend auf die relativ zum Gitter positiv geladenen Sauerstoffleerstellen. Zusätzlich führen auch elastische Effekte dazu, dass es zur Ausbildung von $(\text{RE}'_{\text{Ce}}\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})$ -Assoziaten kommt [63–65]. Der Trapping-Effect kann auch den Knick in der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von dotiertem Ceroxid erklären (s. Abb. 7.4). Mit steigender Temperatur lässt die Wirkung des Trapping-Effects nach. Wenn die thermische Energie höher als die Assoziationsenergie zwischen Dopand und Leerstelle ist, dann verliert der Trapping-Effect schließlich gänzlich seine Wirkung.

Die Leerstellen-Leerstellen-Wechselwirkung:

Während sich die relativ zum Gitter negativ geladenen Dotierionen und die relativ zum Gitter positiv geladenen Sauerstoffleerstellen anziehen, stoßen sich die positiv geladenen Leerstellen untereinander ab. Je höher die Dotierkonzentration

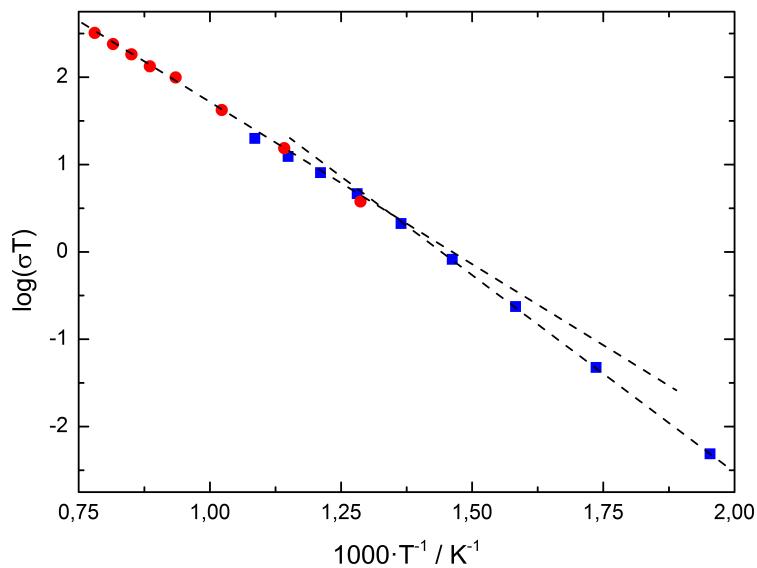


Abbildung 7.4.: Ionische Leitfähigkeit (hier mit σ denotiert) von $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-0.1}$ als Funktion der Temperatur. Die experimentellen Daten sind entnommen aus [53] (rote Kreise) und [66] (blaue Quadrate). Die Linien dienen der optischen Führung und zeigen, dass die Leitfähigkeit in zwei Temperaturbereiche unterteilt werden kann.

on und somit die Leerstellenkonzentration, desto mehr beeinflusst dieser Effekt die Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen, da ihnen effektiv ein kleinerer Raumbereich für die Bewegung zur Verfügung steht.

Im Temperaturbereich der Anwendung ist die ionische Leitfähigkeit von dotiertem Ceroxid um Größenordnungen höher als die elektronische Leitfähigkeit, was die Voraussetzung für die Verwendung als Elektrolytmaterial in Brennstoffzellen ist. Ceroxid ist ein Isolator mit einer großen Bandlücke von 3 eV für den Übergang von $O(2p) \rightarrow Ce(4f)$ [67], bzw. 6 eV für den Übergang $O(2p) \rightarrow Ce(5d)$ [68]. Erst durch den Ausbau von Sauerstoff kann Ceroxid zu einem n -Leiter werden, da in diesem Fall Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert wird. Während diese elektrische Leitfähigkeit in reinem Ceroxid die ionische Leitfähigkeit übersteigt, ist dies in dotiertem Ceroxid nicht der Fall. Erst bei stark reduzierenden Bedingungen setzt die n -Leitung in dotiertem Ceroxid ein (s. Abb. 7.5) [48].

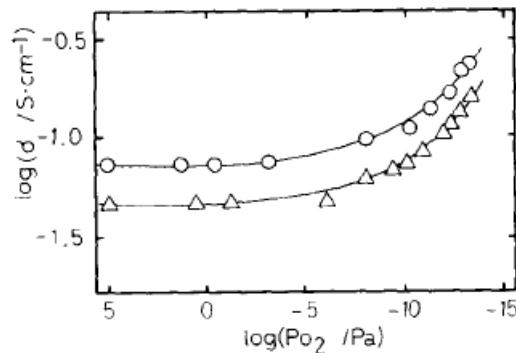


Abbildung 7.5.: Ionische Leitfähigkeit (hier mit σ denotiert) von $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-0.1}$ (Kreise) und $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-0.1}$ (Dreiecke) in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 800°C . Abbildung entnommen aus [53].

7.3. Der Einfluss von Verzerrungen auf die Leitfähigkeit

Die Möglichkeiten die Leitfähigkeit von CeO_2 und anderen oxidischen Sauerstoffionenleitern durch Dotierungen zu erhöhen sind weitestgehend ausgeschöpft. Um eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen, ist ein Trend die Verkleinerung der Korngröße, ein anderer die Herstellung von Dünnschichten.

2008 berichteten Garcia-Barriocanal *et al.* von einer *Colossal Ionic Conductivity* bei Sandwichlayern aus kubischen YSZ und SrTiO_3 (im folgenden STO) [69]. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit um acht Größenordnungen konnte in diesem System sogar bei Raumtemperatur erreicht werden. Dies wäre ein phänomenaler Durchbruch, da die Einsatzmöglichkeiten von SOFCs durch die bisher nötigen hohen Betriebstemperaturen stark eingeschränkt sind. Als Erklärung für diese enorm hohe Leitfähigkeit schlugen die Autoren die strukturellen Veränderungen

7.3. Der Einfluss von Verzerrungen auf die Leitfähigkeit

an der Grenzfläche YSZ/STO vor. Da beide Materialien sehr verschiedene Gitterkonstanten besitzen (STO ist bei Raumtemperatur ein kubischer Perovskit mit einer Gitterkonstanten von 3,905 Å, während YSZ bei einer Dotierung zwischen 8 und 10 mol% in einer kubischen Fluoritstruktur vorliegt und eine Gitterkonstante von 5,12 Å besitzt), kommt es an der Grenzfläche zu einer großen strukturellen Fehlanpassung (engl. *mismatch*).¹ Eine große Anzahl an Ladungsträgern (vermutlich $V_O^{2\bullet}$) mit hoher Mobilität entlang der Grenzfläche sind laut Garcia-Barriocanal *et al.* Auslöser für diese kolossale ionische Leitfähigkeit [69]. Eine derart drastische Verbesserung der Leitfähigkeit wird natürlich mit Skepsis betrachtet. Guo kritisierte, dass die von Garcia-Barriocanal *et al.* gemessenen hohen Leitfähigkeiten auf die Leitfähigkeit des STO-Substrats zurückgeführt werden könnte [70]. Auch nominell undotiertes STO weist in der Regel eine Verunreinigung durch Akzeptoren auf, wodurch STO zum *p*-Halbleiter wird [70–72]. Die entsprechende Löcherleitung besitzt eine ähnliche Aktivierungsenergie wie die YSZ/STO-Sandwichlayer. Außerdem sei bei der Berechnung der Leitfähigkeit ein Einfluss des Substrats vernachlässigt worden. Wird dieser in die Berechnungen miteinbezogen, ließe sich nur noch eine Verbesserung der Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen erzielen [70].

Andere Arbeiten an einem mittels PLD hergestellten YSZ8-STO-Vielschichtsystem [73] erhalten ähnliche Leitfähigkeiten wie Garcia-Barriocanal *et al.*. Allerdings können Cavallaro *et al.* die erhöhte Leitfähigkeit auf elektronische Löcherleitung im STO-Substrat zurückführen, indem sie die typische Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit für Löcherleitung demonstrieren. Da nach Austauschexperimenten und anschließender SIMS- Untersuchung keinerlei ^{18}O -Konzentration in den internen YSZ-STO-Grenzflächen nachgewiesen werden konnte, schlossen Cavallaro *et al.* den Transport von Sauerstoff über Leerstellen entlang der Grenzfläche aus.

¹YSZ wächst um 45° um die *c*-Achse rotiert auf STO auf, die Anpassung an das STO Gitter führt zu einer Verzerrung des YSZs.

Kosacki *et al.* konnten einkristalline 9,5 mol%-YSZ-Schichten auf einkristallinen MgO Substraten herstellen, die als elektrisch isolierend angenommen wurden. Die Fehlanpassung zwischen YSZ und MgO beträgt dabei 22%. Ab einer Schichtdicke < 50 nm konnten sie eine Erhöhung der Leitfähigkeit um ein bis zwei Größenordnungen beobachten [74]. Die maximale Leitfähigkeit wurde für einen 15 nm dicken Film bei 800°C gemessen und betrug $0,6 \text{ Scm}^{-1}$.

Die Grenzfläche könnte also bei der Leitfähigkeit von Sandwichlayern und Dünnschichten eine entscheidende Rolle spielen. Strukturelle Unterschiede können – abhängig von ihrer Größe – durch eine Gitterverzerrung, die Ausbildung von regelmäßigen Versetzungen oder durch völlige Aufhebung der regelmäßigen Atomanordnung die Leitfähigkeit parallel zur Grenzfläche verbessern [75, 76]. Entlang der Grenzfläche kann es zur Ausbildung von Raumladungszonen (*Space-Charge Layers*) kommen, durch die die Konzentration von mobilen Ladungsträgern (Elektronen, Löcher und Sauerstoffleerstellen) senkrecht zur Grenzfläche modifiziert wird.

Simulationen der verschiedenen Systeme bieten die Möglichkeit eine fehlerhafte Interpretation der Impedanzdaten und einen eventuellen Einfluss des Substrats auf die Messungen auszuschließen. Mittels DFT (Dichtefunktionaltheorie)- MD (Molekulardynamik)-Rechnungen des Sandwichsystems STO/YSZ/STO konnten Pennycook *et al.* eine Erhöhung der Leitfähigkeit um sechs Größenordnungen auf zwei Effekte zurückführen: erstens die Absenkung der Migrationsbarriere durch eine Verspannung des YSZs um bis zu 7% durch die epitaktische Auftragung auf STO und zweitens eine starke Unordnung im Sauerstoffuntergitter an der Grenzfläche STO-YSZ mit einer hohen Anzahl von Sauerstoffleerstellen aufgrund der Titanterminierung der Grenzfläche [77]. Die zu den experimentellen Daten von Garcia-Barriocanal *et al.* fehlenden beiden Größenordnungen erklären die Autoren durch *Space-Charge-Effekte*, die in ihren Berechnungen nicht berücksichtigt wurden.

7.3. Der Einfluss von Verzerrungen auf die Leitfähigkeit

Bei den durchgeführten DFT-MD-Simulationen sind allerdings mehrere systematische Schwächen zu finden. Erstens berücksichtigen Pennycook *et al.* die relativ zum Gitter entstehenden Ladungen der Dotieratome und Sauerstoffleerstellen nicht, zweitens wird aus Gründen der Rechenlaufzeit eine relativ kleine Superzelle mit drei STO- und zwei YSZ-Lagern verwendet, die darüber hinaus in den STO-Lagen künstlich fixiert wird. Durch die kleine Superzelle kann es zu einem verstärkten Einfluss von Finite-Size-Effekten kommen, insbesondere wenn man die realistischen Ladungszustände der Defekte mit in Betracht ziehen würde. Und schließlich wird werden die simulierten Leitfähigkeiten für die verzerrte Struktur inkonsistenterweise auf experimentell bestimmte Leitfähigkeiten bezogen, anstatt auf DFT-MD-modellierte Leitfähigkeiten für unverzerrtes YSZ.

Kushima und Yildiz haben den Einfluss von Gitterverzerrungen auf die Sauerstoffleitfähigkeit von kubischen YSZ mittels DFT- und KMC-Rechnungen und den Einfluss einer STO/YSZ-Grenzfläche auf die Defektverteilung untersucht [78]. Im ersten Fall, dem Einfluss von Verzerrungen, konnten sie einen optimalen biaxialen Verzerrungszustand mit einer Dehnung um +5% ausmachen, bei dem die Leitfähigkeit bei 400 K im Vergleich zur unverzerrten Struktur um sechs Größenordnungen höher ist. Im zweiten Fall konnte für verschiedene YSZ/STO Grenzflächen eine Anreicherung von Sauerstoffleerstellen in der zweiten ZrO_2 -Lage durch eine Absenkung der Defektbildungsenthalpie gefolgt werden. Beide Effekte können zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit nahe der Grenzfläche führen, wobei die Verzerrung der Struktur vermutlich eine größere Rolle spielt. Es wurde nur eine $2 \times 2 \times 2$ Zelle zur Berechnung der Energiebarrieren benutzt. Zwei Zr-Atome wurden durch Y-Atome ersetzt und ein Sauerstoffion entfernt, wodurch die Zelle ladungsneutral ist. Dies entspricht einer Dotierung von 3 mol%, bei der die kubische Struktur allerdings nicht stabil ist. Daher wurden nur wenige Atompositionen in den Simulationen relaxiert und ansonsten eine kubische Struktur erzwungen. Beim Anlegen einer Verzerrung wurden wahrscheinlich nur die beiden biaxial verzerrten Gittervektoren

verändert. Eine Berücksichtigung der natürlichen Antwort des Systems, nämlich eine Verkürzung des dritten Gittervektors, wird von ihnen nicht erwähnt.

Bei MD-Simulation an um 5% biaxial verzerrtem kubischen YSZ konnten Suzuki *et al.* eine Erhöhung der Diffusivität von Sauerstoff nur um einen Faktor von 2,7 beobachten [11]. Als mögliche Sandwichstrukturen schlagen sie CeO₂ und YSZ vor, weil YSZ dabei um etwa 5% verzerrt würde. In den entsprechenden MD-Simulationen konnte eine im Vergleich zu unverzerrten YSZ um einen Faktor von 1,7 erhöhte Sauerstoffleitfähigkeit festgestellt werden. Auch bei diesen Berechnungen wurde eine Verkürzung des nichtverzerrten Gittervektors nicht berücksichtigt.

Uniaxialer Stress kann die Leitfähigkeit ebenfalls beeinflussen. MD-Simulationen von Araki und Arai von uniaxialen Verzerrungen an YSZ mit verschiedenen Yttriumkonzentrationen kommen zu dem Ergebnis, dass die Sauerstoffdiffusion senkrecht zur Richtung des uniaxialen Stresses zunimmt, in der kompressiven Richtung allerdings abnimmt [79]. Die Zunahme wird von den Autoren dadurch erklärt, dass sich entlang der Verzerrungsrichtung die Sauerstoffionen gegeneinander verschieben. Bei der effektiven Aktivierungsenergie für die Diffusion konnten die Autoren keine Veränderung in Abhängigkeit des Stresses beobachten. Sie führen daher die Erhöhung der Sauerstoffmigration auf die durch die Verzerrung veränderten Rückstellkräfte auf das migrierende Sauerstoffion zurück. In einer weiteren Arbeit kamen die Autoren zu dem Schluss, dass eine optimale Verzerrung bei 2% vorliegt. So wird eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten entlang der Verzerrungsrichtung um 44% erreicht [80].

De Souza *et al.* haben die Auswirkungen von isotroper und biaxialer Verzerrung auf die Migrationsbarriere für Sauerstoffionen in Cerioxid mittels statischer Gitter-Simulationen mit empirischen Paarpotentialen berechnet [81]. Im Fall isotroper Verzerrung können sie bei einer Kompression des Gitters eine Erhöhung und bei einer Expansion des Gitters eine Absenkung der Migrati-

7.3. Der Einfluss von Verzerrungen auf die Leitfähigkeit

onsbarriere beobachten. Dieses Verhalten lässt sich durch das Modell des kritischen Radius gut beschreiben, da dem migrierendem Sauerstoffion weniger bzw. mehr Platz zur Migration zur Verfügung steht. Für große Verzerrungen wird die Migrationsenergie (bei einer Vergrößerung des Gitters um 5%), bzw. die Migrationsenthalpie (bei einer Vergrößerung des Gitters um 3,5%) negativ, was auf eine Instabilität der kubischen Fluoritstruktur hindeutet. Bei der Berechnung der Migrationsbarrieren in biaxial verzerrtem Ceroxid haben De Souza *et al.* sowohl für die Migration in Richtung der Verzerrung als auch senkrecht zur Verzerrungsebene eine Absenkung der Migrationsbarriere beobachtet. Auch in diesem Fall werden für große Verzerrungen negative Migrationsenergien und -enthalpien berechnet, was wiederum auf strukturelle Instabilität hindeutet. Unter der Annahme nicht wechselwirkender Sauerstoffleerstellen wurde der Einfluss auf die Leitfähigkeit abgeschätzt: bei einer biaxialen Verzerrung von 4% kann bei einer Temperatur von 500 K eine Erhöhung der Leitfähigkeit um nahezu vier Größenordnungen im Vergleich zur unverzerrten Struktur erwartet werden [81]. Bei dieser Überlegung ist der Einfluss der Entropie allerdings noch nicht berücksichtigt. Eine Übertragung dieser Überlegungen auf YSZ führt unter Berücksichtigung der Entropie laut De Souza *et al.* zu einer maximalen Erhöhung der Leitfähigkeit um fünf bis sechs Größenordnungen.

Dezanneau *et al.* haben die Sauerstoffionendiffusion in biaxial verzerrtem kubischen YSZ mittels MD-Simulation mit semi-empirischen Potentialen untersucht [82]. Eine maximale Erhöhung des Diffusionskoeffizienten beobachten sie bei Verzerrungen zwischen 2 und 3%. Bei einer Dehnung des Gitters ist der Diffusionskoeffizient entlang der Verzerrungssachsen fast doppelt so groß wie der entlang der (angepassten) unverzerrten Achse. Für größere Verzerrungen nimmt der Diffusionskoeffizient dagegen wieder ab. Die Beobachtung eines “optimalen” Verzerrungszustands steht in Übereinstimmung mit den Befunden von Araki und Arai und Kushima und Yildiz [78, 80]. Bei größeren Verzerrungen ist die kubische Struktur nicht mehr stabil und der Kationen-Anion-Abstand verkürzt

sich, was zu einer Erhöhung der Migrationsbarriere führt.

Aus ihren Befunden haben Dezanneau *et al.* die Leitfähigkeit bei 833 K extrapoliert. Sie finden zwar eine Erhöhung der Leitfähigkeit, doch nur um einen Faktor von etwa 1,25, was in Übereinstimmung mit anderen experimentellen Befunden von Korte *et al.* steht [76].

Die Möglichkeit, die Migrationsbarriere von etablierten Sauerstoffionenleitern durch eine Verzerrung der Struktur zu manipulieren, eröffnet eine weitere Perspektive um die erhoffte Absenkung der Betriebstemperaturen von Festoxidbrennstoffzellen zu erreichen. Die vielversprechendste Möglichkeit bieten dabei sicher Sandwichstrukturen, in denen eine möglichst homogene Verzerrung des Oxids realisiert werden kann. An den Grenzflächen können Raumladungszonen und die damit einhergehende Umverteilung der Defekte die Sauerstoffionenleitfähigkeit zusätzlich erhöhen oder erniedrigen. Die Vielzahl der Effekte, die bei solchen Heterostrukturen einen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben können, macht aber sowohl die Interpretation der experimentellen Daten als auch eine möglichst wirklichkeitsnahe Simulation schwierig.

Deshalb wird in dieser Arbeit ausschließlich der Einfluss von Verzerrung auf die Material- und Transporteigenschaften von Ceroxid mit Fluoritstruktur untersucht. Für DFT-Simulationen eignen sich hochsymmetrische Strukturen wie die Fluoritstruktur besonders gut. Ceroxid wird als Modellsystem für die Simulation gewählt, weil es im Gegensatz zu Zirkonoxid auch ohne Dotierungen in der hochsymmetrischen Fluoritstruktur kristallisiert. Die Einführung der entsprechenden Anzahl von Dopanden um die kubische Struktur von YSZ zu realisieren macht die theoretische Berechnung mit DFT schwierig. Neben der Berechnung der Migrationsbarrieren in undotiertem und Sm-dotiertem Ceroxid, wird ein besonderer Augenmerk auf das Migrationsvolumen gelegt. Die so ermittelten Enthalpien werden schließlich für Kinetic Monte Carlo Simulationen benutzt, um den Einfluss von Verzerrungen auf die makroskopische Leitfähigkeit zu untersuchen.

Die Ergebnisse können zumindest qualitativ auf YSZ übertragen werden. Die Ergebnisse werden auf die typischen Orientierungen von CeO_2 -Dünnschichten ausgeweitet. Die (111)-Oberfläche ist nach Computersimulationen die stabilste Oberfläche von CeO_2 [83], darüber hinaus haben auch die (110)- und die (310)-Oberfläche niedrige Oberflächenenergien und sind daher wahrscheinlich [84]. Epitaktisch auf Saphirsubstraten aufgebrachte CeO_2 -Filme liegen in der Regel in (111)- oder (110)-Richtung vor ([57, 85, 86]), während bei Deposition auf MgO -Substraten auch die energetisch ungünstigere (001)-Richtung möglich ist [87].

7.4. Elastizitätstheorie

Die Elastizitätstheorie beschäftigt sich mit der elastischen Verformung von Strukturen, also wie eine Struktur auf mechanische Verspannungen reagiert. Im allgemeinen Fall linear elastischer Verformungen gilt das Hooksche Gesetz. Dieses besagt, dass die elastische Verformung proportional zur einwirkenden Spannung ist. Die Verformung (engl. *strain*) wird mit ε bezeichnet, die mechanische Spannung mit σ . Bei beiden Größen handelt es sich um symmetrische Tensoren, d.h. für ihre Nichtdiagonalelemente gilt: $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ und $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$. Wirkt eine flächenbezogene Kraft auf eine Struktur, kann diese in einer Normalspannung σ_{ii} oder einer Schubspannung σ_{ij} ausgedrückt werden. Die Normalspannungen bewirken eine Veränderung der Längen in x , y und z -Richtung, ausgedrückt in ε_{kk} , die Schubspannungen verursachen Scherungen, die in ε_{kl} ausgedrückt werden. Beide Tensoren sind über den Elastizitätstensor \mathbf{C} miteinander verknüpft sind. Dabei gilt bei Verwendung der Einsteinschen Summenkonvention:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (7.2)$$

bzw.

$$\varepsilon_{kl} = (C_{ijkl})^{-1} \cdot \sigma_{ij}. \quad (7.3)$$

Der Elastizitätstensor hat aufgrund der Symmetrieeigenschaften von σ und ε im

allgemeinsten Fall 21 Komponenten. Durch die Symmetrie eines Materials wird die Zahl der Komponenten reduziert. Für kubische Strukturen – wie unverzerrtes Cerioxid – reduziert sich die Anzahl der Komponenten auf drei, es gilt dann:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \cdot \epsilon_{kl} \quad (7.4)$$

Der inverse Elastizitätstensor lautet dann: [88]

$$(\mathbf{C})^{-1} = \begin{bmatrix} 1/Y & -\nu/Y & -\nu/Y & 0 & 0 & 0 \\ -\nu/Y & 1/Y & -\nu/Y & 0 & 0 & 0 \\ -\nu/Y & -\nu/Y & 1/Y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\Gamma \end{bmatrix} \quad (7.5)$$

und enthält den Elastizitätsmodul Y , den Schubmodul Γ und die Poissonzahl ν . Die Poissonzahl, auch Querkontraktionszahl genannt, beschreibt wie bspw. bei einem einachsigen Zug σ_{xx} die beiden übrigen Achsen (y und z) auf eine Verlängerung der Zugachse (x-Achse) um ε reagieren, sie werden sich nämlich um ε' verkürzen:

$$\nu = - \frac{d\epsilon_{yy}}{d\epsilon_{xx}}. \quad (7.6)$$

Allgemein gilt mit $d\epsilon_{xx} = \frac{dx}{x}$ und $d\epsilon_{yy} = \frac{dy}{y} = d\epsilon_{zz}$, mit Integration der Gleichung 7.6:

$$-\nu \int_L^{L+\Delta L} \frac{dx}{x} = \int_L^{L-\Delta L'} \frac{dy}{y}. \quad (7.7)$$

Mit der vorgegebenen Längenänderung ΔL und $\frac{\Delta L}{L} = \varepsilon$ und der Veränderung

der übrigen Achsen um $\Delta L'$ mit $\frac{\Delta L'}{L} = \varepsilon'$, folgt:

$$\left(1 + \frac{\Delta L}{L}\right)^{-\nu} = 1 - \frac{\Delta L'}{L}. \quad (7.8)$$

Für kleine Verzerrungen gilt dagegen die lineare Näherung:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon = \sigma_{xx}/Y \text{ und}$$

$$\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon' = -\frac{\nu}{Y} \cdot \sigma_{xx} \longleftrightarrow \varepsilon' = -\nu \cdot \varepsilon.$$

Neben dem Elastizitätsmodul Y , dem Schubmodul Γ und der Poissonszahl ν , ist der Bulkmodul – auch Kompressionsmodul genannt – K eine weitere wichtige elastische Konstante. Er beschreibt den Zusammenhang zwischen hydrostatischem Druck und Volumenänderung und hängt von c_{11} und c_{12} ab [88]:

$$K = -V \cdot \frac{dp}{dV} = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) \quad (7.9)$$

mit $K = K_0 + K'_0 \cdot p$.

Auch der Schubmodul Γ ist von den Elementen des Elastizitätstensors abhängig, es gilt [88]:

$$\Gamma = \frac{1}{5} \cdot (3c_{44} + c_{11} - c_{12}). \quad (7.10)$$

Auch untereinander sind die elastischen Konstanten in isotropen kubischen Systemen miteinander verknüpft. Es gilt:

$$Y = \frac{9K\Gamma}{3K + \Gamma} \quad (7.11)$$

und

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{Y}{3K}\right) \quad (7.12)$$

und

$$\Gamma = \frac{Y}{2(1 + \nu)}. \quad (7.13)$$

Typische Werte für den Kompressionsmodul liegen zwischen 155 GPa (für MgO) und 255 GPa (für Al₂O₃), für den Elastizitätsmodul liegen die Werte zwischen

240 GPa (für monoklines Zirkonoxid) und 410 GPa (für Aluminiumoxid), für den Schubmodul zwischen 75 GPa (für monoklines Zirkonoxid) und 165 GPa (für Aluminiumoxid) und für die Poissonzahl in der Regel zwischen 0,17 (für Quarzglas) und 0,44 (für Blei) [89, 90].

Für tetragonale Strukturen enthält der Elastizitätstensor aufgrund der niedrigeren Symmetrie sechs Komponenten. Gilt für die Gittervektoren bspw. $a = b \neq c$, dann gilt:

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix}. \quad (7.14)$$

7.5. Thermodynamische Zusammenhänge

Die Gibbs-Energie G ist ein thermodynamisches Potential, sie ist definiert als:

$$G = E + pV - TS, \quad (7.15)$$

mit der inneren Energie E , dem Druck p , dem Volumen V , der Temperatur T und der Entropie S . Das Differential der Gibbs-Energie lautet:

$$dG = Vdp - SdT. \quad (7.16)$$

Die Freie Energie A , auch Helmholtz-Energie genannt, ist dagegen:

$$A = E - TS \quad (7.17)$$

und ihr Differential:

$$dA = pdV - SdT. \quad (7.18)$$

Ein Vergleich der Gleichungen 7.16 und 7.18 zeigt, daß:

$$dA_V = -SdT = dG_p. \quad (7.19)$$

Setzt man nun die Identitäten der beiden Energien in differentieller Form in Gl.7.19 ein, ergibt sich bei konstanter Temperatur:

$$\Delta E_V - T\Delta S_V = \Delta E_p + p\Delta V_p - T\Delta S_p. \quad (7.20)$$

Eine Ableitung nach dem Druck ergibt:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial p} \right)_V - T \cdot \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p} \right)_V = \Delta V. \quad (7.21)$$

Ist die Temperatur $T = 0$ K, wie im Fall der DFT-Rechnungen, entfällt der Entropieanteil und es gilt:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial p} \right)_V, \quad (7.22)$$

wobei E , im Fall der DFT-Rechnungen, die elektronische Energie des Systems ist. Die Änderung der inneren Energie ist dann beim Einbringen einer Leerstelle in den Kristall:

$$\Delta E_{\text{form}} = E_{\text{defektiv}} - E_{\text{perfekt}}, \quad (7.23)$$

also die Differenz zwischen der Energie der defektiven Zelle $\Delta E_{\text{defektiv}}$ und der Energie der perfekten Zelle $\Delta E_{\text{perfekt}}$.

Im Fall der Migration ergibt sich als Änderung der inneren Energie:

$$\Delta E_{\text{mig}} = E_{\text{Sattelpunkt}} - E_{\text{Start}}, \quad (7.24)$$

die Differenz zwischen der Energie des Systems am Sattelpunkt der Migration $E_{\text{Sattelpunkt}}$ und der Energie des Systems in der Startkonfiguration E_{Start} .

7.6. Das Migrationsvolumen

Bei einem Migrationssprung geht das System von einer Startkonfiguration in eine energetisch äquivalente Endkonfiguration über und passiert dabei den Sattelpunktszustand. Das Migrationsvolumen ΔV_{mig} ist die Differenz zwischen dem Volumen des Systems in der Sattelpunktskonfiguration und dem Zellvolumen in

Start- und Endkonfiguration. Es ist das Resultat der Volumenarbeit W_{mig} , die durch den Sprung an einem System unter externen Druck $p = -\frac{1}{3}\text{tr}\boldsymbol{\sigma}$ (mit dem Stresstensor $\boldsymbol{\sigma}$) verrichtet wird:

$$\Delta V_{\text{mig},ij} = - \frac{\partial W_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{ij}} \quad (7.25)$$

Nach Rice lässt sich in das makroskopische System – mit seinem Volumen V_0^{mac} , dem makroskopisch wirkenden Stress σ_{ij} und den makroskopischen Verzerrungen ϵ_{ij} – ein Subsystem in der Umgebung des migrierenden Ions einfügen [91]. Dieses System wird mit den internen Variablen V_0^{sub} für das Volumen, e_{ij} , für die lokalen Verzerrungen, und s_{ij} , den Drücken auf die Begrenzungsfläche des Systems beschrieben. Die aufgebrachte Volumenarbeit beim Migrationssprung ist [92]:

$$W_{\text{mig}} = V_0^{\text{sub}} \int_{\text{Start}}^{\text{Sattelpunkt}} s_{ij}(\sigma_{ij}, e_{ij}) de_{ij}, \quad (7.26)$$

und die Ableitung nach dem Stress:

$$\frac{\partial W_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{ij}} = V_0^{\text{sub}} \int_{\text{Start}}^{\text{Sattelpunkt}} \frac{\partial s_{ij}(\sigma_{ij}, e_{ij})}{\partial \sigma_{ij}} de_{ij}. \quad (7.27)$$

Die von Rice eingeführte generalisierte freie Helmholtz-Energie A enthält die Arbeit, die von den internen Variablen verrichtet wird. Bei konstanter Temperatur gilt dann [91]:

$$dA = V_0^{\text{mac}} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} + V_0^{\text{sub}} s_{ij} de_{ij}. \quad (7.28)$$

Wird dazu eine Legendre-transformierte Funktion definiert [92]:

$$G = A - V_0^{\text{mac}} \sigma_{ij} \epsilon_{ij}, \quad (7.29)$$

ist deren differentielle Änderung:

$$dG = dA - d(V_0^{\text{mac}} \sigma_{ij} \epsilon_{ij}) \quad (7.30)$$

$$= V_0^{\text{mac}} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} + V_0^{\text{sub}} s_{ij} de_{ij} - V_0^{\text{mac}} d\sigma_{ij} \epsilon_{ij} - V_0^{\text{mac}} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \quad (7.31)$$

$$= V_0^{\text{sub}} s_{ij} de_{ij} - V_0^{\text{mac}} \epsilon_{ij} d\sigma_{ij}. \quad (7.32)$$

Daraus folgt:

$$\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} = -V_0^{\text{mac}} \epsilon_{ij} \quad (7.33)$$

und

$$\frac{\partial G}{\partial e_{ij}} = V_0^{\text{sub}} s_{ij}. \quad (7.34)$$

Mit dem Satz von Schwarz:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \sigma_{ij} \partial e_{ij}} = \frac{\partial^2 G}{\partial e_{ij} \partial \sigma_{ij}} \quad (7.35)$$

ergibt sich daraus die folgende Maxwell-Relation:

$$V_0^{\text{sub}} \frac{\partial s_{ij}}{\partial \sigma_{ij}} = -V_0^{\text{mac}} \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial e_{ij}}. \quad (7.36)$$

Gleichung 7.27 wird damit zu:

$$\frac{\partial W_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{ij}} = -V_0^{\text{mac}} \int_{\text{Start}}^{\text{Sattelpunkt}} \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial e_{ij}} \, de_{ij} = -V_0^{\text{mac}} \int_{\text{Start}}^{\text{Sattelpunkt}} \, d\epsilon_{ij}. \quad (7.37)$$

Mit $\int_{\text{Start}}^{\text{Sattelpunkt}} d\epsilon_{ij} = \Delta \epsilon_{ij}$ ergibt sich so [92]:

$$\frac{\partial W_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{ij}} = -V_0^{\text{mac}} \Delta \epsilon_{ij} = -\Delta V_{\text{mig},ij}. \quad (7.38)$$

Die Arbeit W_{mig} entspricht dabei der Aktivierungsenergie E_{mig} .

Mit $p = -\frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\sigma}$ folgt damit:

$$\frac{\partial E_{\text{mig}}}{\partial p} = \text{tr} \boldsymbol{\Delta} \mathbf{V}_{\text{mig}} = \Delta V_{\text{mig}}. \quad (7.39)$$

Das effektive skalare Migrationsvolumen ist daher die Spur des Migrationsvolumentensors.

8. Methoden

8.1. Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist in den letzten Jahrzehnten ein immer mächtigeres und effizienteres Verfahren geworden, mit dem sich die quantenmechanischen Energien eines Festkörpersystems berechnen lassen. Die Berechnungen werden im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung durchgeführt, bei der nur die Elektronen quantenmechanisch behandelt werden [93].

Die Basis bilden dabei die Theoreme von Hohenberg und Kohn [94], die besagen, dass die Energie eines elektronischen Systems ein eindeutiges Funktional der ortsabhängigen Elektronendichte $n(\vec{r})$ ist, und dass die Grundzustandsenergie bei $T = 0$ K die minimale Gesamtenergie des Systems ist. Der Grundzustand eines N -Elektronensystems kann daher durch die dreidimensionale Elektronendichte beschrieben werden, wodurch nicht eine $3N$ -dimensionale Wellenfunktion als Lösung der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung gefunden werden muss. Statt nun eine Schrödinger-Gleichung mit N Elektronen zu lösen, werden die sog. Kohn-Sham-Funktionen ϕ_i angesetzt, bei denen es sich um N Einelektronen-Wellenfunktionen handelt, welche die entsprechende Einelektronen-Schrödinger-Gleichung lösen: [95]

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{\text{eff}}(\vec{r}) - E_i \right) \phi_i(\vec{r}) = 0. \quad (8.1)$$

Die dreidimensionale Elektronendichte ergibt sich aus der Summe der Elektronendichten der Kohn-Sham-Funktionen:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (8.2)$$

Das effektive Potential $U_{\text{eff}}(\vec{r})$, welches selbst von der Elektronendichte abhängt, umfasst drei Terme:

$$U_{\text{eff}}(\vec{r}) = U(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + U_{\text{Exchange}}(\vec{r}). \quad (8.3)$$

In den ersten Term wird das externe Potential – die Anziehung der Elektronen durch die Atomkerne – gefasst. Im zweiten Term, dem sog. Hartree-Term, wird die gegenseitige Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander berücksichtigt. Der letzte Term ist schließlich das Austausch-Korrelations-Potenzial der Elektronen, das sämtliche weiteren Elektron-Elektron-Wechselwirkungen enthält.

Aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit des effektiven Potentials und der Elektronendichte ist DFT ein Verfahren, welches iterativ vorgeht, bis eine selbstkonsistente Lösung gefunden wird.

8.1.1. Austauschkorrelationspotentiale

Während die ersten beiden Terme des effektiven Potentials bekannt sind, muss für das Austauschkorrelationspotential eine Näherung verwendet werden. Die Lokale Dichte Näherung (engl. *Local Density Approximation*, LDA) geht von einem ortsabhängigen funktionalen Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und dem Austauschkorrelationspotenzial aus. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Potential handelt es sich um eine generalisierte Gradienten-Näherung (engl. *Generalized Gradient Approximation*, GGA) [96], die neben der lokalen Dichte des (homogen angenommenen) Elektronengases auch die Dichteänderungen – also den Gradienten – miteinbezieht [97]:

$$U_{\text{Exchange}}^{\text{GGA}}\{\rho(\vec{r})\} = \int \rho(\vec{r}) F\{\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})\} d\vec{r}. \quad (8.4)$$

Durch ein zusätzliches effektives Potential U (GGA+ U) werden starke Korrelationseffekte, wie die starke Lokalisierung der $4f$ -Elektronen des Cers, noch besser reproduziert. Erst durch die Einführung des U -Parameters kommt es zu einer Aufspaltung der Cer- $4f$ und Cer- $5d$ Level. Mit $U = 5$ eV wird die Bandlücke von Ceroxid gut reproduziert [98].

8.1.2. Effiziente Wellenfunktionen

Die Basisfunktionen der elektronischen Wellenfunktionen werden bei dem in dieser Arbeit verwendeten Simulationsprogramm VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) durch ebene Wellen beschrieben [99–101]. Mit ebenen Wellen können nicht nur die Valenz- und Leitungselektronen eines Festkörpers gut beschrieben werden, sie eignen sich zusätzlich noch zur Fouriertransformation, was die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen deutlich vereinfacht und somit die Rechenzeit verkürzt. Es wird nur eine begrenzte Anzahl von ebenen Wellen benutzt, um die Elektronendichte zu beschreiben. Diese Anzahl wird durch die sog. *cut-off* Energie bestimmt. Je höher die *cut-off* Energie ist, desto mehr ebenen Wellen werden verwendet und desto genauer ist die Näherung. Bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen wurde eine *cut-off* Energie von 500 eV gewählt.

Um die unterschiedliche Beschaffenheit der Wellenfunktion zwischen dem Bereich nahe des Atomkerns, in dem die Wellenfunktionen stark oszillieren, und dem Bereich zwischen den Atomen zu modellieren gibt es verschiedene Möglichkeiten. In dieser Arbeit wurde die projector-augumented-wave (PAW) Methode benutzt [96, 102, 103]. Dabei werden die Wellenfunktionen in drei Terme zerlegt: erstens einen Pseudopotential-Term, von dem zweitens die Pseudopotentialanteile im kernnahen Bereich subtrahiert werden und drittens einem Term, der die Wellenfunktionen nahe der Atomkerne gut beschreibt. Die PAW-Methode ist schematisch in Abb. 8.1 dargestellt.

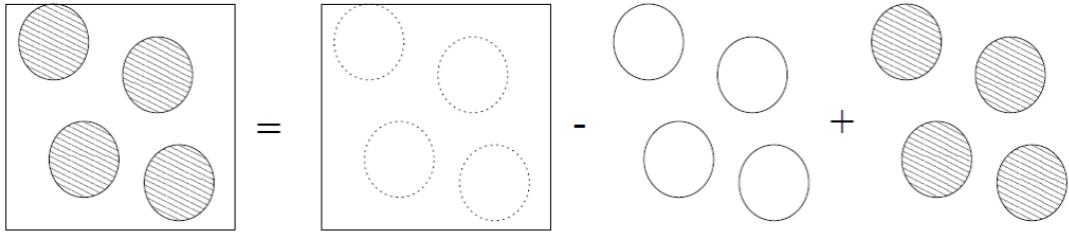


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung der PAW-Methode. Entnommen aus: [104].

Die verwendeten Pseudopotentiale nähern die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomkern und die Pauli-Abstoßung zu einem schwachen Potential. Dabei wird die Region in der Kernnähe nicht gut wiedergegeben, der Bereich zwischen den Atomkernen, der für die Bildung von Valenz- und Leitungsbändern entscheidend ist, dagegen schon. Der kernnahe Anteil der Wellenfunktion wird anschließend durch eine genauere Beschreibung ausgetauscht. Die einzelnen Terme der Wellenfunktionen interagieren dabei nicht und werden allesamt mit ebenen Wellen repräsentiert. Damit ist eine bessere Beschreibung des Systems bei gleichzeitiger hoher Recheneffizienz möglich.

8.1.3. Anwendung von DFT an Festkörpern

Erst durch die Verwendung des Blochschen Theorems können Festkörper als quasi unendlich ausgedehnte Systeme – zumindest im Vergleich zu Molekülen – mittels DFT berechnet werden. Das Blochsche Theorem besagt, dass in einem periodischen Potential – wie dem eines kristallinen Festkörpers – die Lösungen der Schrödinger-Gleichung in folgender Form dargestellt werden können [105]:

$$\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u(\vec{r}), \quad (8.5)$$

mit $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$, einer Funktion mit der Periode \vec{R} .

Eine Translation um \vec{R} , ist daher im k -Raum äquivalent zur Multiplikation mit einem Phasenfaktor:

$$\phi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})} \cdot u(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{R}} u(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi(\vec{r}). \quad (8.6)$$

Wegen der periodischen Randbedingungen reicht die Betrachtung der ersten Brillouinzone im k -Raum. Die Berechnung mittels DFT wird deshalb im reziproken Raum durchgeführt. Wobei der k -Raum nur durch ein Netz von Punkten repräsentiert wird, welches die gleiche Bravais-Klasse wie die reziproke Einheitszelle besitzen muss. Damit ist eine Berechnung einer relativ kleinen Zelle mit periodischen Randbedingungen – also eine sich periodisch wiederholende Zelle – ausreichend, um die Energie des gesamten Festkörpers zu berechnen. Die Wahl der richtigen Zelle ist dabei für die Berechnung essenziell, da die Energien zu klein gewählter Zellen durch sog. *Finite-Size*-Effekte stark verfälscht werden können. Prinzipiell gilt: Je größer die Zelle, desto genauer die errechnete Energie und je kleiner die Zelle, desto geringer die Rechenzeit. Für die Berechnungen muss also immer ein guter Kompromiss zwischen Exaktheit der errechneten Energie und Rechenzeit gefunden werden.

8.1.4. Bestimmung der Migrationsenergie der Sauerstoffionen

Um die Migrationsenergien zu berechnen, muss der Sprung eines Sauerstoffions von einem Gitterplatz 1 auf einen benachbarten freien Sauerstoffplatz 2 in VASP abgebildet werden. Dafür werden zunächst der Startzustand – Sauerstoffion auf 1, Leerstelle auf 2 – und der Endzustand – Leerstelle auf 1 und Sauerstoffion auf 2 – erzeugt und relaxiert. Anschließend werden die Zwischenpositionen des Migrationssprungs linear interpoliert. Mit der *nudged elastic band* (NEB) Methode kann dann die Migrationsenergie berechnet werden [106]. Dabei wird der Weg minimaler Energie (der sog. *minimal energy path*) zwischen den beiden Positionen gesucht. Der entsprechende Übergangszustand ist ein Sattelpunkt erster Ordnung. Die interpolierten Orte (“Bilder”) werden strukturell optimiert, wobei zwischen ihnen eine künstlich eingeführte Federkraft tangential zur Bewegungsrichtung wirkt, welche die Abstände zwischen den “Bildern” gleich hält. Neben dieser Federkraft wirkt die reale Kraft des Systems senkrecht zur Bewe-

gungsrichtung. Der richtige Sattelpunkt wird dadurch erreicht, dass die Summe beider Kräfte minimiert und gleichzeitig die Struktur optimiert wird. Die Differenz zwischen den Energien der Sattelpunktskonfiguration und der Start-, bzw. Endkonfiguration ist die Migrationsenergie.

8.2. Kinetic Monte Carlo -Simulationen

Mittels DFT-Rechnungen können nur einzelne Migrationsschritte berechnet werden. Makroskopische Transportprozesse können hingegen durch Kinetic Monte Carlo Simulationen (KMC) modelliert werden. Dabei werden die mit DFT berechneten mikroskopischen Migrationsenthalpien als Eingabeparameter für die KMC-Simulation verwendet. Dadurch ist ein Übergang zu makroskopischen Transportgrößen, wie bspw. der Leitfähigkeit oder dem Diffusionskoeffizienten, möglich.

Die in dieser Arbeit gezeigten KMC-Simulationen wurden auf der Basis der berechneten DFT-Energien von Benjamin Grope und Philipp Hein durchgeführt. Für die hier vorgestellten Simulationen wurde ein Gitter mit 16x16x16 Elementarzellen (entspricht 16384 Einheiten CeO_2) und periodischen Randbedingungen gewählt. Die Verwendung von periodischen Randbedingungen ermöglicht die Modellierung eines unendlich ausgedehnten Festkörpers. Abhängig von der gewählten Dotierkonzentration wurden Dopanden – in diesem Fall Samariumionen – und Leerstellen zufällig im Gitter verteilt. Es ist möglich, die thermodynamische Grundzustandsverteilung von Leerstellen und Dopanden mittels Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen zu generieren. Bei Simulationen mit zufällig verteilten Kationen und thermodynamisch korrekt verteilten Kationen wurden keine Unterschiede bezüglich der Leitfähigkeiten beobachtet [107]. Eine gut äquilibrierte Verteilung der Sauerstoffleerstellen wird erhalten, wenn zunächst 100 Monte Carlo Steps pro Teilchen durchgeführt werden, bevor die eigentliche Simulation beginnt.

Die Berechnungen findet im Leerstellenbild statt, d.h. anstelle der Migration der Sauerstoffionen wird die Migration der Leerstellen betrachtet. Für die Migration wird der Murch-Algorithmus verwendet [108]. Zunächst wird eine der Leerstellen zufällig “ausgewählt”. Anschließend wird die Sprungrichtung zufällig bestimmt. Sitzt auf diesem Nachbarplatz ebenfalls eine Leerstelle, dann ist der Sprung verboten, da ein Sprung aus physikalischer Sicht immer aus genau einer Leerstelle und einem Sauerstoffion besteht und es für diesen Fall keine Entsprechung im Sauerstoffionenbild gibt. In diesem Fall beginnt der Algorithmus wieder von vorn, mit der zufälligen Wahl einer Leerstelle und der Sprungrichtung. Sitzt auf dem Nachbarplatz ein Sauerstoffion, dann ist der Sprung prinzipiell möglich und erhält die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit

$$P = e^{\frac{-\Delta H_A}{k_B T}} \quad (8.7)$$

mit der Aktivierungsenthalpie ΔH_A , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T , die als Parameter vorgegeben wird. Die Boltzmann-Wahrscheinlichkeiten werden auf den Sprung mit der niedrigsten Aktivierungsenthalpie normiert. Diese Normierung ist notwendig, da die einzelnen Wahrscheinlichkeiten sehr klein sind. Dem Sprung mit der niedrigsten Aktivierungsenthalpie wird die Wahrscheinlichkeit 1 zugeordnet, damit dieser Sprung auf jeden Fall angenommen wird. Durch die Normierung ändern sich die Wahrscheinlichkeiten:

$$P = e^{-\frac{\Delta H_A}{k_B T}} \Rightarrow P^N = \frac{e^{-\frac{\Delta H_A}{k_B T}}}{e^{-\frac{\Delta H_{A,\min}}{k_B T}}} = \Upsilon \cdot e^{-\frac{\Delta H_A}{k_B T}}, \quad (8.8)$$

mit dem Normierungsfaktor $\Upsilon^{-1} = e^{-\frac{\Delta H_{A,\min}}{k_B T}}$.

Mit einer Zufallszahl zwischen 0 und 1 wird entschieden, ob der Sprung stattfindet oder nicht: ist sie kleiner als die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Sprung, dann findet dieser statt, ist sie größer, dann findet der Sprung nicht statt. In beiden Fällen beginnt der Algorithmus anschließend wieder von vorn, mit der zufälligen Wahl einer Leerstelle.

8. Methoden

Die Laufzeit der Simulation und damit die Genauigkeit wird über die mittlere Anzahl der Sprünge pro Platz im Sauerstoffgitter vorgegeben. In den Simulationen für diese Arbeit wurde die Anzahl der Monte Carlo Steps so gewählt, dass im Mittel jedes Sauerstoffionen fünfmal jeden Platz im Sauerstoffuntergitter passiert. Das entspricht etwa 160000 Monte Carlo Steps pro Teilchen.

Bei der Simulation wird ein kleines äußeres elektrisches Feld “angelegt”, damit es für die Bewegung der Leerstellen eine Vorzugsrichtung gibt. Aus der Verschiebung in diese Richtung $\langle X \rangle$ kann die Leitfähigkeit bestimmt werden. Das elektrische Feld ist dabei so gering, dass die Energie des elektrischen Potentials zwischen zwei benachbarten Sauerstoffplätzen $E_{\text{pot}} = FzaE_{\text{Feld}}$ (mit der Ladungszahl z der Sauerstoffionen, der Faradaykonstanten F und der Gitterkonstante a) deutlich niedriger ist, als die thermische Energie $k_B T$ der Simulation, aber hoch genug um bei geringer Simulationszeit Werte mit kleiner Varianz zu liefern. Ein guter Wert ist dabei $E_{\text{Feld}} = 0,1 \frac{k_B T}{F \cdot z \cdot a}$, mit der Gitterkonstante a [62]. Dieser Wert fällt in den Bereich, in dem die Leitfähigkeit linear vom angelegten elektrischen Feld abhängt. Es gilt dann:

$$\kappa = uzc = \frac{\langle X \rangle}{E_{\text{Feld}} t} Fzc. \quad (8.9)$$

Die Leitfähigkeit κ hängt von der Beweglichkeit u , der Ladungszahl z und der Konzentration c der Leerstellen ab. F ist die Faraday-Konstante. Die Beweglichkeit ist dabei die mittlere Verschiebung $\langle X \rangle$, die in der physikalischen Zeit t im elektrischen Feld E_{Feld} erfolgt. Die physikalische Zeit ist die Zeit, die in dem simulierten System vergehen würde, wenn dieses System so viele Sprünge durchlaufen würde wie es in der Simulation der Fall ist. Sie ist die Summe der Zeit zwischen den einzelnen Monte Carlo Steps (MCS) [109]:

$$t = \sum_{n=1}^{MCS} \Delta t = \frac{N_{\text{Versuche}}}{6c_V \omega_0 \Upsilon}, \quad (8.10)$$

und hängt von der Anzahl der Sprungversuche N_{Versuche} , der Konzentration der

Leerstellen c_V , der sog. *attempt frequency* (Sprungversuchsfrequenz) ω_0 ab und dem Normierungsfaktor Υ , der Aktivierungsenthalpie, auf die die Sprungwahrscheinlichkeiten normiert wurden.

Die Leitfähigkeit wird in der Simulation durch vier Faktoren bestimmt: die vorgegebene Temperatur, die die Sprungwahrscheinlichkeiten beeinflusst, die vorgegebene Dotierkonzentration, durch die die Anzahl der Leerstellen festgelegt wird, die Aktivierungsenergie, bzw. -enthalpie und die Sprungversuchsfrequenz, die ein skalierender Faktor ist und in allen Fällen auf einen Wert von 10^{13} Hz gesetzt wurde [110], der im Bereich der typischen Gitterfrequenzen von Festkörpern liegt.

Die Cer- und die Samariumionen werden im betrachteten Temperaturbereich als unbeweglich angenommen, da in Realität aufgrund der deutlich höheren Aktivierungsenthalpien die Sprünge im Kationengitter auf einer anderen Zeitskala stattfinden und die Konzentration von Leerstellen im Kationengitter sehr niedrig ist [111]. Dadurch ergibt sich für jeden Gitterplatz und jede Sprungrichtung eine spezifische Konfiguration für die ihn umgebenden Kationen, der eine Aktivierungsenthalpie ΔH_{mig} zugeordnet werden kann (vgl. Abb. 8.2).

Die Aktivierungsenthalpie wurde gemäß eines linearen Wechselwirkungs-Modells ermittelt, wobei nur Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn berücksichtigt wurden. Dieses von Nakayama und Martin entwickelte Modell enthält neben der Migrationsbarriere auch die Wechselwirkung der Leerstelle mit einem Dopandion und anderen benachbarten Leerstellen [56].

$$\Delta H_{\text{mig}} = \Delta H_{\text{Kante}} - N_{\text{RE}}\Delta H_{\text{NN}} - N_{\text{VV}}\Delta H_{\text{VV}} \quad (8.11)$$

Die Migrationsenergie ΔH_{mig} hängt in diesem Modell von der Migrationsbarriere ΔH_{Kante} ab, deren Höhe von der Besetzung der Kantenplätze (vgl. Abb. 8.2: Kante 1 und Kante 2) durch Cerionen und/oder Dotierionen abhängt. Die Assoziation der Sauerstoffleerstelle mit einem Dotierion ist in einer Assoziations-

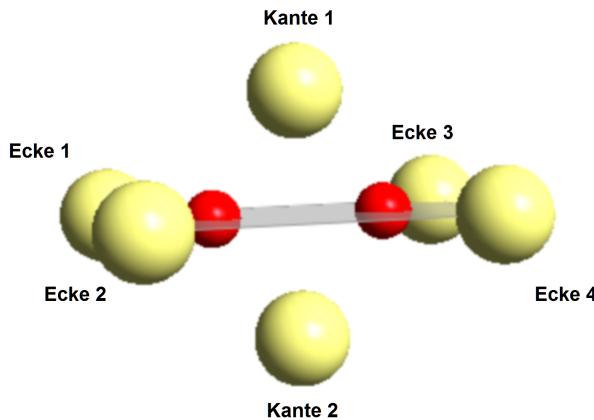


Abbildung 8.2.: Zwei benachbarte Sauerstoffplätze (rot), die von jeweils vier Cerionen (gelb) umgeben sind.

energie ΔH_{NN} berücksichtigt, die mit der Anzahl der benachbarten Dopanden N_{RE} auf den Eckplätzen skaliert. Die Abstoßung der Sauerstoffleerstellen wird in ΔH_{VV} berücksichtigt und skaliert mit der Anzahl der benachbarten Leerstellen N_{VV} .

Der verwendete KMC Algorithmus berücksichtigt also nur die Wechselwirkung nächster Nachbarn. Diese grobe Näherung berücksichtigt die langreichweiten Wechselwirkungen bspw. zwischen Dotieratom und Sauerstoffleerstelle nicht. Weder die thermische Ausdehnung des Gitters noch die Ausdehnung des Gitters durch die Dotierung wurden berücksichtigt.

9. Berechnungen der Struktur von verzerrtem Ceroxid

In diesem Kapitel wird zunächst die Struktur von unverzerrten Ceroxid berechnet. Diese Struktur wird anschließend auf verschiedene Arten verzerrt. Keramische Oxide lassen sich nur bedingt verformen, daher wird über einen Vergleich mit einer bekannten Hochdruckphase von Ceroxid und über Berechnungen der Phononendispersion und -zustandsdichte der Stabilitätsbereich der verzerrten Strukturen abgeschätzt. Schließlich werden die elastischen Konstanten und die Zustandsdichten der verschiedenen Strukturen berechnet, die im weiteren Verlauf der Arbeit noch benötigt werden.

9.1. Die Struktur von unverzerrtem Ceroxid

Um die kubische Fluoritstruktur von Ceroxid verzerren zu können, musste zuerst die Struktur des unverzerrten Kristalls berechnet werden. Dafür wurde eine kleinere Elementarzelle, die nur aus einem Cer und zwei Sauerstoffionen besteht, unter Freigabe des Zellvolumens, der Zellform und der Position der Ionen relaxiert. Es ergab sich ein Zellvolumen von $41,34 \text{ \AA}^3$, das entspricht einer Gitterkonstanten von $5,488 \text{ \AA}$.

Anschließend wurde die kleine Zelle mit einem Faktor zwischen 0,9 und 1,1 skaliert und die Ionenpositionen relaxiert, wobei das Zellvolumen nicht freigegeben wurde. Die Gitterenergie E_{Latt} wurde gegen das Gittervolumen V_{Latt} aufgetragen. An die Datenpunkte wurde die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung

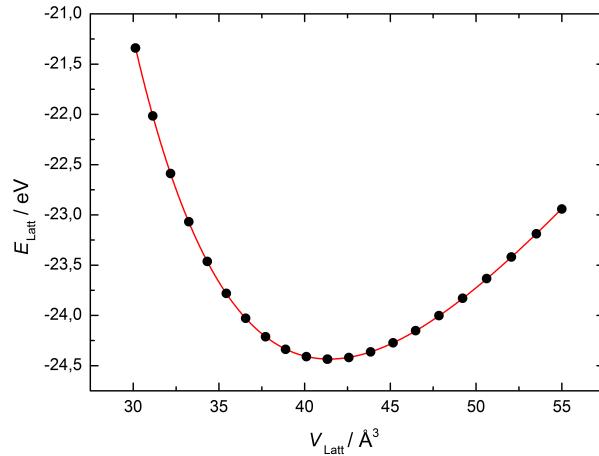


Abbildung 9.1.: Die Gitterenergie der skalierten kubischen Zelle von Ceroxid als Funktion des Gittervolumens. Die rote Kurve zeigt eine angepasste Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung.

angepasst (s. Abb. 9.1) [112]:

$$E_{\text{Latt}}(V_{\text{Latt}}) = E_{\text{Latt},0} + \frac{9V_{\text{Latt},0}K_0}{16} \{ [(V_{\text{Latt},0}/V_{\text{Latt}})^{2/3} - 1]^3 K'_0 \\ + [(V_{\text{Latt},0}/V_{\text{Latt}})^{2/3} - 1]^2 \cdot [6 - 4(V_{\text{Latt},0}/V_{\text{Latt}})^{2/3}] \} \quad (9.1)$$

mit dem Bulkmodul K_0 und der Ableitung des Bulkmoduls nach dem Druck K'_0 .

Die Anpassung ergab ein Zellvolumen $V_{\text{Latt},0} = (41,438 \pm 0,005) \text{ \AA}^3$, daraus ergibt sich die Gitterkonstante für kubisches Ceroxid von $(5,4931 \pm 0,0005) \text{ \AA}$. Dieser Wert ist etwas größer als der oben genannte und auch größer als der experimentell ermittelte Wert, der $5,411 \text{ \AA}$ beträgt [46, 47]. Doch unter der Verwendung der GGA+ U Potentiale wird typischerweise die Zellgröße überschätzt. Vergleichbare DFT-Rechnungen mit einem gleichen U -Parameter liefern ebenfalls eine Gitterkonstante von $5,494 \text{ \AA}$ [98].

Darüber hinaus ergeben sich für den Bulkmodul $K_0 = (180,59 \pm 0,13) \text{ GPa}$ und für $K'_0 = 4,44 \pm 0,01$. Für den Bulkmodul werden experimentell höhere Werte zwischen 204-220 GPa gemessen [67] [49], aber auch in diesem Fall sind die Werte für Berechnungen dieser Art typisch. Bei vergleichbaren Rechnungen wurde ein Bulkmodul von 190 GPa ermittelt [98].

9.2. Die Struktur von verzerrtem Ceroxid

Auf der Basis der ermittelten Gitterkonstante für Ceroxid wurden die verzerrten Strukturen berechnet. Im Fall der isotrop verzerrten Struktur wurden alle drei Achsen verzerrt. Die Verzerrung wird mit ε bezeichnet und es gilt:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (9.2)$$

mit der Gitterkonstanten a_0 der unverzerrten Struktur und der Gitterkonstante a der verzerrten Struktur. Es wurden Verzerrungen von $-0,07 \leq \varepsilon \leq 0,07$ betrachtet, was einer Kompression, bzw. Ausdehnung der Zelle um $\pm 7\%$ entspricht. Um die Relaxation in die kubische Struktur zu verhindern, wurde das Volumen der jeweils verzerrten Zellen fixiert.

Um die uniaxial und biaxial verzerrten Strukturen zu ermitteln, wurden im Fall uniaxialer Verzerrung eine Achse, bzw. im Fall biaxialer Verzerrungen zwei Achsen verzerrt. Auch hierbei wurden Verzerrungen von $\pm 7\%$ berücksichtigt. Eine Veränderung einer oder zweier Achsen hat aufgrund der elastischen Eigenschaften des Materials eine entgegengerichtete Veränderung der übrigen Achsen zur Folge, da das System versucht den Stress auf diesen Flächen zu minimieren (Querkonkration).

Um die Antwort des Systems auf die Verzerrung und die korrekten Gitterkonstanten der nominell unverzerrten Gittervektoren zu ermitteln, wurden diese mit einem Faktor zwischen 0,9 und 1,1 skaliert. Für alle Konfigurationen wurde die Gitterenergie unter fixiertem Volumen berechnet. Auch Veränderungen der Zellform wurden nicht erlaubt. Abbildung 9.2 zeigt die Gitterenergie als Funktion des Gittervolumens für die verschiedenen Verzerrungen im biaxialen und uniaxialen Fall. Die Fälle $\varepsilon = \pm 0,07$ sind dabei farblich hervorgehoben. Die Datenpunkte entsprechen der Gitterenergie für die verschiedenen Volumina, die sich durch Skalierung der nominell unverzerrten Achsen ergeben.

Anschließend wurde für jede Verzerrung ε die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (Gl. 9.1) an die Gitterenergie als Funktion des Gittervolumens angepasst,

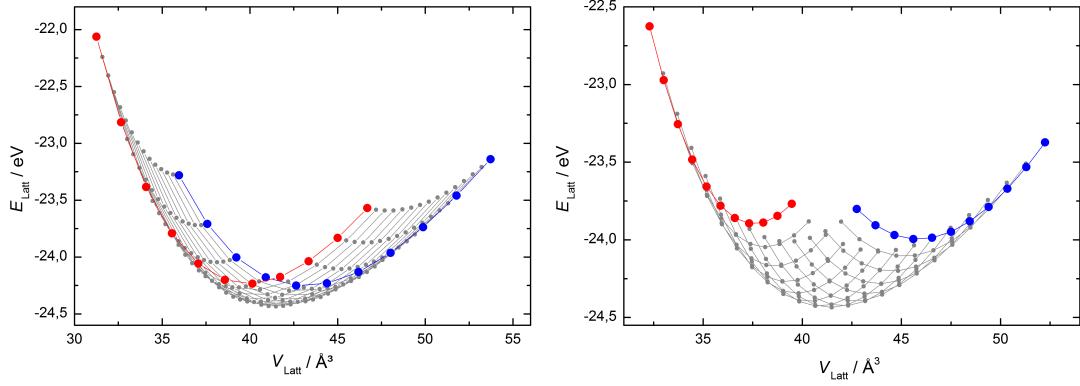


Abbildung 9.2.: Gitterenergie der verzerrten Strukturen als Funktion des Gittervolumens für verschiedene ε im Fall uniaxialer (links) und biaxialer (rechts) Verzerrung. Die Fälle $\varepsilon = -0,07$ (rot) und $\varepsilon = 0,07$ (blau) sind in beiden Fällen farblich hervorgehoben. Das Minimum der jeweiligen Kurven entspricht dem Zustand der Stressfreiheit auf den unverzerrten Achsen.

um die energetisch günstigste Konfiguration zu bestimmen, die dem stressfreien Zustand der unverzerrten Achsen entspricht. Aus der Anpassung wurde das Volumen V_0 erhalten, aus dem die Gitterkonstante der unverzerrten Gittervektoren errechnet wurde. Für die so bestimmte Idealkonfiguration wurde erneut die Gitterenergie unter fixiertem Volumen bestimmt. Die so erhaltenen Strukturdaten sind Tabelle 9.1 aufgeführt, für eine bessere Übersichtlichkeit wurden nur zwei Nachkommastellen angegeben. Für die uniaxial und biaxial verzerrte Zelle sind nur die Gitterkonstanten der unverzerrten Gitterachsen angegeben, da die verzerrten Achsen, der isotrop verzerrten Struktur entsprechen. Der Unterschied in der nominell unverzerrten Zelle bei $\varepsilon = 0$ ist auf das Verfahren zur Bestimmung der Länge der unverzerrten Achse zurückzuführen. Zusätzlich ist in der Tabelle noch der Stress σ entlang der verzerrten Achsen angegeben. Aus ihm lässt sich der effektive “externe” Druck p auf die Struktur errechnen. Es gilt: $p = -\frac{1}{3}\text{tr}\boldsymbol{\sigma}$. Demnach gilt für den isotropen Fall: $p = -\sigma$, im uniaxialen Fall $p = -1/3\sigma$ und im biaxialen Fall: $p = -2/3\sigma$.

ϵ	isotrop		uniaxial		biaxial	
	σ / GPa	$x=y=z$ / Å	σ / GPa	$y=z$ / Å	σ / GPa	z / Å
-0,07	-64,69	5,11	-21,71	5,59	-31,81	5,76
-0,06	-51,48	5,17	-18,28	5,58	-26,60	5,71
-0,05	-39,80	5,22	-14,98	5,56	-21,52	5,67
-0,04	-29,57	5,28	-11,77	5,55	-16,64	5,63
-0,03	-20,63	5,33	-8,60	5,53	-11,99	5,59
-0,02	-12,81	5,39	-5,48	5,52	-7,56	5,56
-0,01	-5,99	5,44	-2,42	5,51	-3,36	5,53
0,00	-0,06	5,50	0,58	5,49	0,61	5,49
0,01	5,06	5,55	3,53	5,48	4,35	5,46
0,02	9,52	5,61	6,42	5,47	7,86	5,43
0,03	13,29	5,66	9,28	5,46	11,14	5,40
0,04	16,57	5,72	12,09	5,45	14,95	5,38
0,05	19,30	5,77	14,85	5,43	17,83	5,35
0,06	21,58	5,83	17,58	5,42	20,46	5,33
0,07	23,52	5,88	20,25	5,41	22,82	5,30

Tabelle 9.1.: Strukturdaten der verzerrten Ceroxid-Strukturen

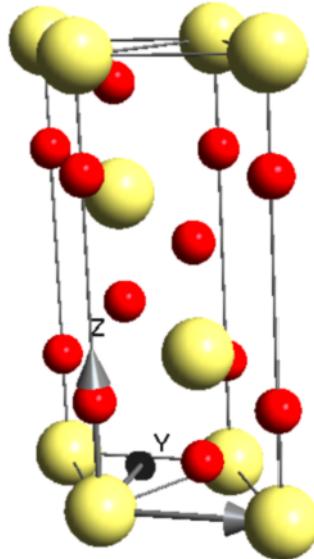


Abbildung 9.3.: Trigonale Einheitszelle zur Simulation der (111)-Richtung. Cerionen sind gelb, Sauerstoffionen rot dargestellt.

Die (111)-Oberfläche ist die energetisch günstigste Oberfläche und Ceroxiddünn-schichten wachsen bei der Verwendung von Saphirsubstraten in dieser Richtung auf ([57,85,86]). Um diese Struktur zu berechnen, wurde eine trigonale Einheitszelle konstruiert,¹ die drei Cer- und sechs Sauerstoffionen enthält (s. Abb. 9.3). Diese Zelle wurde unter Freigabe des Volumens und der Ionenposition relaxiert. Anschließend wurde die Struktur biaxial mit $-0,07 \leq \epsilon \leq 0,07$ verzerrt, indem die Seiten der rautenförmigen Grundfläche $a = b$ gleichmäßig verlängert, bzw. verkürzt wurden. Die Höhe der Zelle c wurde für alle veränderten Grundflächen variiert, die Gitterenergie der so gebildeten Strukturen unter konstantem Volumen relaxiert. So wurde – wie oben beschrieben – durch die Anpassung der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung die optimale Struktur berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.²

¹Die Zelle wurde im Rahmen einer Forschungsarbeit von Amr Ramadan konstruiert.

²Alle Simulationen der an der biaxial verzerrten (111)-Zelle wurden im Rahmen einer Forschungsarbeit von Petra Dollase durchgeführt [113].

ϵ	$\sigma_{\text{biaxial}} / \text{GPa}$	$a = b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$
-0,07	-21,92	3,61	10,63
-0,06	-18,73	3,65	10,39
-0,05	-15,29	3,69	10,19
-0,04	-11,77	3,73	10,03
-0,03	-8,44	3,76	9,88
-0,02	-5,30	3,80	9,75
-0,01	-2,44	3,84	9,63
0,00	0,16	3,88	9,52
0,01	2,44	3,92	9,42
0,02	4,44	3,96	9,32
0,03	6,19	4,00	9,23
0,04	7,68	4,04	9,14
0,05	8,96	4,07	9,06
0,06	10,02	4,11	8,98
0,07	10,91	4,15	8,90

Tabelle 9.2.: Strukturdaten der (111)-Zelle. Werte entnommen aus [113].

9.3. Einschätzung des Stabilitätsbereichs

Für große Verzerrungen ist die kubische bzw. tetragonale Struktur der Zellen eventuell nicht mehr stabil. Da bei den Berechnungen der Strukturen weder Zellform noch Zellvolumen als Parameter freigegeben wurde, wurde eine Relaxation in eine eventuell günstigere Struktur verhindert. Anders war es nicht möglich die Relaxation in die unverzerrte, kubische Struktur zu vermeiden.

Für Ceroxid ist eine Hochdruckphase bekannt. Ab einem äußeren Druck von 31 GPa geht Ceroxid bei Raumtemperatur in eine $\alpha-\text{PbCl}_2$ -Struktur über [114]. In dieser Cotunnitstruktur bilden vier Ceroxideinheiten eine orthorhombische Zelle mit den Gitterparametern: $a = 5,457 \text{ \AA}$, $b = 6,521 \text{ \AA}$ und $c = 3,427 \text{ \AA}$ [49]. Die orthorhombische Zelle wurde mit den experimentellen Gittervektoren als Startwert in VASP relaxiert, wobei Zellform und Zellvolumen nicht freigegeben wurden. Sowohl die orthorhombische als auch die kubische Struktur wurden anschließend unter einem hydrostatischen Druck zwischen 0 GPa und 60 GPa relaxiert.³ Zellform und -volumen sowie die Ionenposition wurden dabei freigegeben.

Anschließend wurde die Gitterenthalpie H_{Latt} beider Strukturen aus der Gitterenergie E_{Latt} ohne äußeren Druck und dem Gittervolumen V_{Latt} berechnet:

$$H_{\text{Latt}} = E_{\text{Latt}}(p = 0) + p \cdot V_{\text{Latt}}. \quad (9.3)$$

In Abbildung 9.4a sind die Gitterenthalpien der beiden Strukturen als Funktion des hydrostatischen Drucks gezeigt. Die schwarzen Symbole stehen für die Werte der kubischen Struktur, während die roten Symbole die der orthorhombischen Struktur zeigen. Die Struktur mit der niedrigeren Gitterenthalpie ist die günstigere und damit die, die bei dem entsprechenden Druck in der Realität vorläge. An beide Datenreihen wurden Polynome zweiter Ordnung angepasst. Der Schnittpunkt beider Kurven ist der Druck, bei dem die kubische

³Der äußere Druck lässt sich in VASP über das PSTRUSS-tag in der Inputdatei einstellen.

9.3. Einschätzung des Stabilitätsbereichs

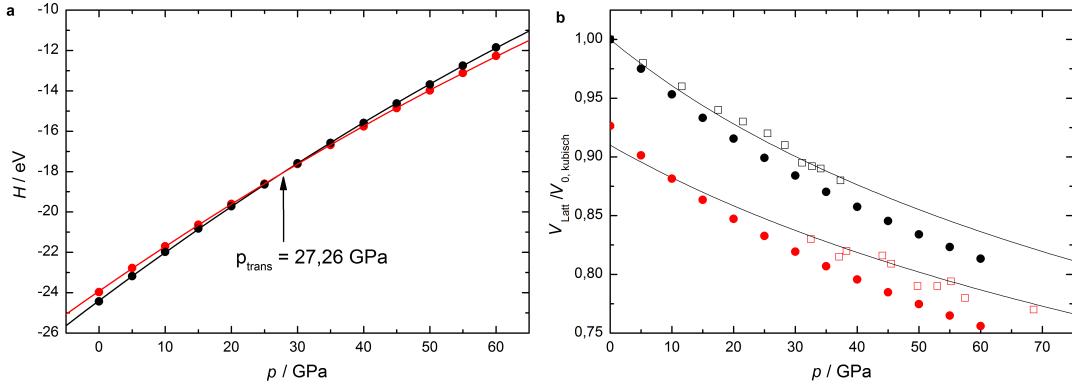


Abbildung 9.4.: a) Gitterenthalpie für kubisches (schwarze Kreise) und orthorhombisches (rote Kreise) Ceroxid als Funktion des hydrostatischen Drucks. Ab einem Druck von 27,26 GPa ist die orthorhombische Struktur vorteilhafter. b) Gittervolumina der kubischen (schwarz) und orthorhombischen (rot) Struktur als Funktion des Drucks. Die experimentellen Daten aus [49] (offene Symbole) sind zum Vergleich gezeigt.

Struktur in die orthorhombische Struktur übergeht. Es ergab sich ein Wert von 27,26 GPa, der nah an dem experimentellen Wert von 31 GPa liegt [114]. In Abbildung 9.4b ist das Gittervolumen beider Zellen normiert auf das Gittervolumen der kubischen Struktur als Funktion des Drucks gezeigt. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte von Duclos *et al.* gezeigt, die bei Raumtemperatur bestimmt wurden. Die Linien entsprechen dem Volumen, dass aus der Birch-Zustandsgleichung für beide Strukturen auf der Basis der experimentellen Daten erwartet wird. Während die simulierten Gittervolumina auf die für GGA+ U typische Weise etwas unterhalb der experimentellen Volumina liegen, wird das druckabhängige Verhalten der Volumina gut reproduziert. Für größere Drücke ist die kubische Struktur demnach nicht mehr stabil. Inwiefern sich dieses Kriterium auf die tetragonalen Strukturen der uniaxial und biaxial verzerrten Zelle übertragen lässt ist fraglich, aber für hohe Drücke ist mit der Instabilität der Struktur zu rechnen.

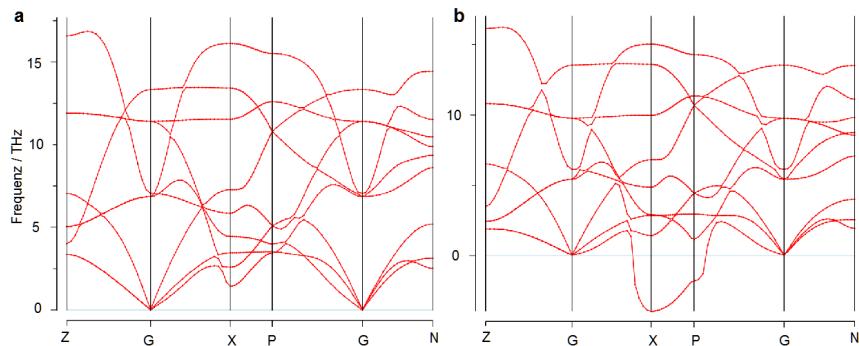


Abbildung 9.5.: Phononendispersion der biaxial verzerrten Struktur für a) $\varepsilon = 0,03$ und b) $\varepsilon = 0,06$. Imaginäre Frequenzen sind hier als negative Werte dargestellt.

Phononenrechnungen lassen Rückschlüsse auf einen weiteren Aspekt der Stabilität zu. Treten in der Phononendispersion imaginäre Frequenzen auf, dann ist dies ein deutliches Indiz für eine strukturelle Instabilität, da imaginäre Phononenfrequenzen nur auftreten, wenn keine Rückstellkraft auf die Ionen wirkt, was bei ungünstigen Strukturen der Fall ist. Mit VASP ist es möglich die Phononendispersion zu berechnen. Die nötigen Auslenkungen der Ionen werden simuliert und daraus die Phononendispersion evaluiert. In Abbildung 9.5 sind beispielhaft die Phononendispersionen der biaxial verzerrten Zelle für $\varepsilon = 0,03$ (Abb. 9.5a) und $\varepsilon = 0,06$ (Abb. 9.5b) gezeigt. Die imaginären Phononenfrequenzen (hier als negative Werte dargestellt) im Fall der großen Verzerrung sind enorm auffällig. Die biaxial verzerrte Struktur ist für diese Verzerrung demnach nicht stabil.

Neben der Phononendispersion kann auch die Phononenzustandsdichte betrachtet werden (vgl. Abb. 9.6). In der unverzerrten Struktur (s. Abb. 9.6a) sind aufgrund der kubischen Symmetrie die Schwingungszustände aller Cerionen (blau) äquivalent. Auch die Schwingungszustände der Sauerstoffionen (rot dargestellt) sind in allen Richtungen gleich. Die Phononenzustandsdichte der unverzerrten Struktur weist keine imaginären Frequenzen auf. Bei den anisotrop verzerrten Strukturen sind die Schwingungen der Ionen in die verschiedenen Raumrichtungen nicht mehr gleich, die tetragonale Struktur führt zu zwei verschiedenen

9.3. Einschätzung des Stabilitätsbereichs

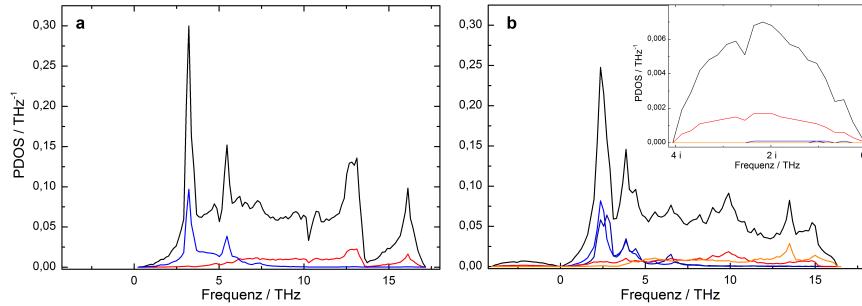


Abbildung 9.6.: Phononenzustandsdichte a) der unverzerrten Struktur und b) der biaxial verzerrten Struktur ($\epsilon = 0,06$). Die Zustandsdichte bei imaginären Frequenzen ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Die Gesamtzustandsdichte ist in schwarz, die der Cerionen in Blau- und die der Sauerstoffionen in Rottönen dargestellt.

Schwingungszuständen, die in Abb. 9.6b in verschiedenen Rot-, bzw. Blautönen für die Schwingungen der Sauerstoff- bzw. Cerionen dargestellt sind. Abb. 9.6b zeigt die Phononenzustandsdichte der biaxial verzerrten Struktur mit $\epsilon = 0,06$. Die auftretenden imaginären Frequenzen werden vor allem durch die Schwingungen der Sauerstoffionen in der Verzerrungsebene hervorgerufen. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit anderen theoretischen Arbeiten zu verzerrtem YSZ([77,78,80,82]), bei denen für große Verzerrungen eine starke Unordnung im Sauerstoffuntergitter beobachtet wird. Bei diesen Simulationen zu YSZ geht das Eintreten dieser Unordnung mit einer Erhöhung der Migrationsbarriere einher, was die verschiedenen Autoren dazu veranlasst, von einem “optimalen” Verzerrungszustand zu sprechen.

Nur für negative Drücke, also vergrößerte Zellen, ergaben die Rechnungen imaginäre Frequenzen. Damit lässt sich der Stabilitätsbereich für die verzerrten Strukturen abschätzen:

- Die isotrop verzerrte Struktur ist für $\epsilon > 0,02$ nicht mehr stabil.
- Die uniaxial verzerrte Struktur ist für $\epsilon > 0,04$ nicht mehr stabil.
- Die biaxial verzerrte Struktur ist für $\epsilon > 0,03$ nicht mehr stabil.

Die Stabilität der biaxial verzerrten (111)-Zelle wurde nicht untersucht.

9.4. Bestimmung der elastischen Daten für verzerrtes Ceroxid

Aus den ermittelten Strukturen lassen sich die elastischen Daten für Ceroxid bestimmen. Die Poissonzahl ν , auch Querkontraktionszahl genannt, beschreibt die Antwort des Systems auf die Veränderung einer Achsenlänge. Wenn also wie im uniaxialen Fall eine Achse um ε verlängert wird, verkürzen sich die anderen Achsen um ε' . Für kleine Verzerrungen ist dieser Zusammenhang linear. Für große Verzerrungen gilt:

$$\left(1 + \frac{\Delta L}{L}\right)^{-\nu} = 1 - \frac{\Delta L'}{L}, \quad (9.4)$$

wobei L die Länge der unverzerrten Achsen ist, ΔL die uniaxiale Verzerrung (einachsiger Zug) und $\Delta L'$ die Antwort der übrigen Achsen ist.

In Abbildung 9.7 sind beide Zusammenhänge gezeigt. Wird ε' gegen ε aufgetragen, wie in Abbildung 9.7a, ergibt sich unter Vernachlässigung großer Verzerrungen ein linearer Zusammenhang. Der Betrag der Steigung entspricht der Poissonzahl, wobei sich ein Wert von 0,23 ergibt. In Abbildung 9.7b sind die veränderten Achsen gemäß Gl. 9.4 aufgetragen. Eine daran angepasste allometrische Funktion ergab ebenfalls $\nu = 0,23$.

Im Fall des einachsigen Zugs gilt:

$$\sigma = Y \cdot \epsilon, \quad (9.5)$$

die Verzerrung der Struktur um ε resultiert in einem Stress σ und umgekehrt. Stress und Verzerrung sind über die Elastizitätskonstante Y , auch Young-Modul genannt, miteinander gekoppelt. In Abbildung 9.8a ist für den uniaxialen Fall der Zusammenhang zwischen Verzerrung und Stress aufgetragen. Die Steigung von 299 GPa ist die Elastizitätskonstante.

Für den isotropen Fall gilt ebenfalls ein linearer Zusammenhang:

$$\sigma = (c_{11} + 2c_{12}) \cdot \epsilon, \quad (9.6)$$

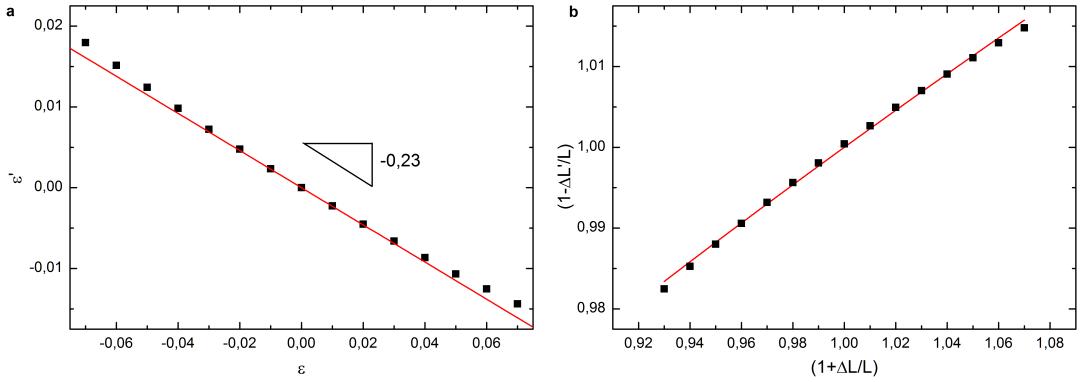


Abbildung 9.7.: Bestimmung der Poissonzahl für Ceroxid. Für kleine Verzerrungen gilt ein linearer Zusammenhang für die Querkontraktion (a), während für große Verzerrungen eine allometrischer Zusammenhang gilt (b). In beiden Fällen ergibt sich für die Poissonzahl ein Wert von 0,23.

mit den elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} für ein kubisches System. In Abbildung 9.8b ist der Stress gegen die Verzerrung aufgetragen. Die eingezeichnete Linie zeigt den linearen Zusammenhang mit experimentell bestimmten Werten für $c_{11} = 403$ GPa und $c_{12} = 105$ GPa [115]. Für kleine Verzerrungen zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Für große Verzerrungen weicht das Verhalten allerdings vom linearen Zusammenhang ab. Hier wird der Gültigkeitsbereich des Hookschen Gesetzes verlassen. Die Abweichung vom linear elastischen Verhalten, die zwischen $\varepsilon = -0,03$ ($p = 20,63$ GPa) und $\varepsilon = -0,04$ ($p = 29,57$ GPa) einsetzt, lässt sich durch den Übergang in die orthorhombische Struktur bei einem Übergangsdruck p_{trans} von 27,26 GPa erklären. Die Abweichungen für $\varepsilon > 0,03$ lassen sich ebenfalls mit der Instabilität der Struktur erklären, die sich aus den Phononenrechnungen ergaben.

Es ist möglich die elastischen Konstanten mittels VASP zu berechnen. Das in VASP implementierte Verfahren ermittelt aufgrund der Symmetrie der eingegebenen Struktur die minimale Anzahl der nötigen kleinen Verzerrungen um die elastischen Konstanten c_{ij} zu berechnen. Im Fall eines kubischen Systems, wie der isotrop verzerrten Zelle, gibt es nur drei elastische Konstanten die mit c_{11}

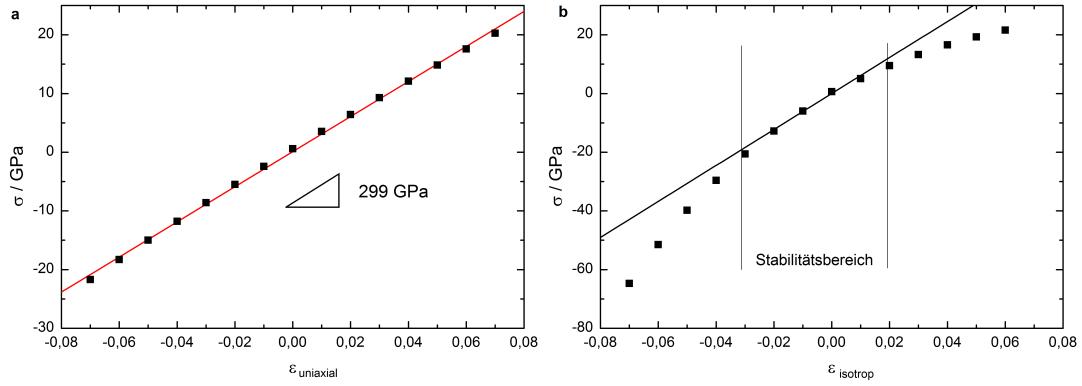


Abbildung 9.8.: a) Linearer Zusammenhang zwischen Verzerrung und Stress im Fall uniaxialer Verzerrung. Die Steigung ist die Elastizitätskonstante Y . b) Zusammenhang zwischen Verzerrung und Stress im Fall isotroper Verzerrung. Die Linie beruht auf den experimentell ermittelten elastischen Konstanten von Nakajima *et al.* [115]. Die Abweichung vom linearen Verhalten ist ein Hinweis auf die Grenzen des Stabilitätsbereichs.

(Kompression), c_{12} (Querdehnung) und c_{44} (Scherung) bezeichnet werden. Die uniaxial und biaxial verzerrten Zellen besitzen eine tetragonale Symmetrie und haben deshalb sechs elastische Konstanten: c_{11} und c_{33} für die Kompression, c_{12} und c_{13} für die Querkontraktion und c_{44} und c_{66} für die Scherung.

Für alle verzerrten Zellen wurden die elastischen Konstanten berechnet. Sie sind in Abb. 9.9 als Funktion des effektiven Drucks gezeigt. Die schwarzen Symbole repräsentieren die drei elastischen Konstanten der isotrop verzerrten Struktur. Für große Drücke lassen sich Abweichungen vom linearen Zusammenhang erkennen, der im Geltungsbereich des Hookschen Gesetzes vorliegt. Diese Abweichungen können durch die Beschränkung des Stabilitätsbereichs erklärt werden. Die roten Symbole zeigen die elastischen Konstanten der biaxial verzerrten, blaue Symbole die der uniaxial verzerrten Zellen. Da die Unterschiede in den Achsen im Vergleich zu anderen tetragonalen Strukturen relativ gering sind, sind auch die Unterschiede in den elastischen Konstanten klein. Die elastischen Konstanten werden im späteren Verlauf der Arbeit bei der Berechnung der Bildungs- und Migrationsvolumina noch eine wichtige Rolle spielen.

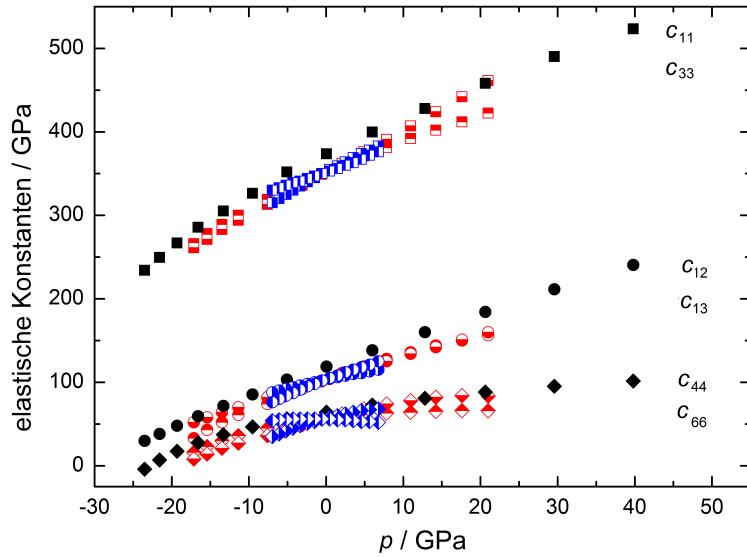


Abbildung 9.9.: Mit VASP berechnete elastische Konstanten für isotrop (schwarz), uniaxial (blau) und biaxial (rot) verzerrtes Ceroxid.

Für isotrope Systeme lassen sich aus den elastischen Konstanten c_{ij} der Bulkmodul K , der Elastizitätsmodul Y , der Schermodul Γ und die Querkontraktionszahl ν berechnen. Dabei gilt:

$$K = 1/3 \cdot (c_{11} + 2c_{12}), \quad (9.7)$$

$$\Gamma = 1/5 \cdot (3c_{44} + c_{11} - c_{12}), \quad (9.8)$$

und aus den Zusammenhängen zwischen den verschiedenen elastischen Konstanten:

$$Y = \frac{9K\Gamma}{3K + \Gamma} \quad (9.9)$$

$$\nu = 1/2 \cdot \left(1 - \frac{Y}{3K} \right). \quad (9.10)$$

Die so ermittelten Werte für die isotrop verzerrte Zelle sind in Abb. 9.10 gezeigt. Auffällig sind dabei vor allem das ungewöhnliche Verhalten der Poissonzahl, welches wiederum durch die Grenzen des Stabilitätsbereiches erklärt wird. Die übrigen elastischen Konstanten zeigen keine Auffälligkeiten, Abweichungen vom

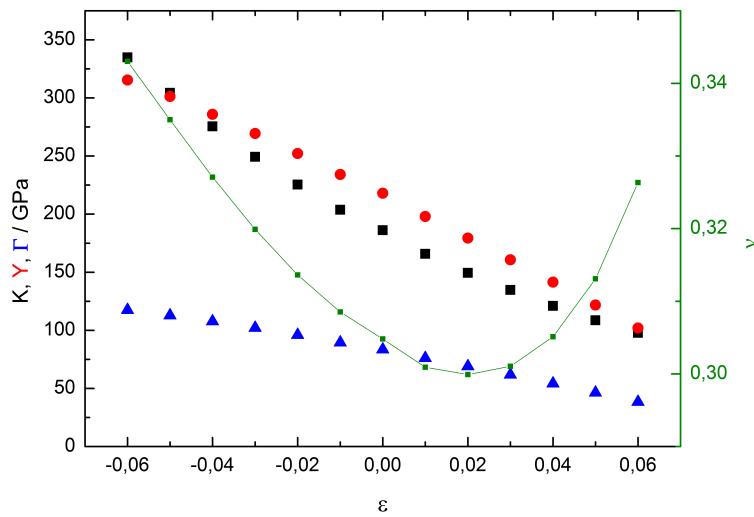


Abbildung 9.10.: Kompressionsmodul K (schwarz), Elastizitätsmodul Y (rot), Schermodul Γ (blau) und Poissonzahl ν (grün) für isotrop verzerrtes Ceroxid als Funktion der Verzerrung.

linearen Verhalten können auf die Darstellung in Abhängigkeit der Verzerrung anstelle des effektiven Drucks zurückgeführt werden. Für den Bulkmodul K gilt ein lineares Verhalten in Abhängigkeit vom Druck p .

Für unverzerrtes Ceroxid können die berechneten Werte mit experimentellen Daten und anderen Berechnungen verglichen werden, die in Tabelle 9.3 aufgeführt sind. Die mit VASP bestimmten Werte fallen etwas größer aus, als die von Kancharana *et al.* berechneten Werte, da diese GGA-Potentiale verwendeten [116], während in dieser Arbeit ein zusätzlicher U -Parameter verwendet wurde. Durch den zusätzlichen U -Parameter wird eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt. c_{11} und damit auch von K fallen kleiner aus als die experimentellen Werte, was typisch für GGA+ U ist, da dass Gittervolumen unter Verwendung von GGA+ U generell überschätzt wird. Der mit VASP berechnete Wert für K stimmt gut mit dem Wert aus der Anpassung der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung überein (in Tab. 9.3 in Klammern wiedergegeben). Für den Elastizitätsmodul wird mit VASP ein niedrigerer Wert erhalten

9.4. Bestimmung der elastischen Daten für verzerrtes Ceroxid

Elastische Konstante	Diese Arbeit	DFT-Simulationen [116]	Experiment [115]
c_{11} / GPa	352	354	403
c_{12} / GPa	103	99	105
c_{44} / GPa	56	51	60
K / GPa	187 (181)	184	204 (Quelle: [67]) bis 220 (Quelle: [115])
Y / GPa	219 (299)	213	249
Γ / GPa	84	82	96
ν	0,305 (0,23)	0,307	0,297

Tabelle 9.3.: Elastische Daten für Ceroxid. Vergleich der mit VASP bestimmten Werte mit anderen Simulationen und experimentellen Daten. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die vorher bestimmten Werte.

als aus der Betrachtung der Strukturen im uniaxialen Fall, der in Klammern angegeben ist. Während der mit VASP berechnete Wert niedriger ist als der experimentelle, wird aus den Strukturen ein höherer Wert erzielt. Der experimentelle Wert liegt zwischen den beiden Werten für Y . Für die Poissonzahl wird dagegen mit VASP ein Wert erzielt, der besser mit dem experimentellen Befunden übereinstimmt. Die Unterschiede zwischen den Werten in dieser Arbeit lassen sich dadurch erklären, dass im einen Fall die Werte das Resultat “globaler” Anpassung an alle Datenpunkte sind, wohingegen die mit VASP berechneten Werte “lokal” bestimmt sind.

Für gedehnte Strukturen geht die Abweichung vom linear elastischen Verhalten mit imaginären Phononenfrequenzen einher. Wenn gerechtfertigt angenommen werden kann, dass auch im Fall komprimierter Zellen, Abweichungen vom linear elastischen Verhalten mit struktureller Instabilität einhergehen, dann lässt sich auch für die anisotrop verzerrten Zellen der Stabilitätsbereich für Dehnung

abschätzen.

Für die uniaxial verzerrte Struktur kann daher angenommen werden, dass Strukturen mit $\varepsilon < -0,04$ instabil sind, während im biaxialen Fall Strukturen mit $\varepsilon < -0,03$ nicht mehr stabil sind.

Damit lässt sich der Gültigkeitsbereich der im weiteren Verlauf bestimmten Ergebnisse einschränken. Inwiefern sich die Stabilitätsbedingungen auf mögliche Anwendungen übertragen lassen ist ungewiss. Es ist damit also nicht ausgeschlossen, dass bspw. bei Sandwichstrukturen dünner Schichten auch größere Gitterdehnungen im biaxialen Fall erzielt werden können.

9.5. Elektronische Zustandsdichten der verzerrten Strukturen

Die elektronischen Zustandsdichten für die verzerrten Strukturen wurden ebenfalls berechnet. Beispielhaft ist in Abb. 9.11 die elektronische Zustandsdichte für unverzerrtes Ceroxid gezeigt. Neben der Gesamtzustandsdichte (engl. *Density Of States*, DOS) sind die Zustandsdichten für Cer und Sauerstoff nach ihren Orbitalen geordnet dargestellt. Aus der elektronischen Zustandsdichte kann die Bandlücke bestimmt werden. Sie entspricht dem Übergang von Elektronen aus O(2p)- nach Ce(4f)-Orbitale.

Im Fall des unverzerrten Ceroxids ergibt sich damit ein Wert von 2,1 eV, der zwar niedriger ist als der experimentell bestimmte Wert von 3 eV [67, 68], aber mit vergleichbaren DFT-Rechnungen absolut übereinstimmt [98].

Die durch Ablesen bestimmte Bandlücke für die verzerrten Strukturen ist in Abb. 9.12 als Funktion des reziproken Abstands der Cerionen zu den Sauerstoffionen dargestellt. Der annähernd lineare Zusammenhang ist darauf zurückzuführen, dass in Kristallen wie Ceroxid, in denen die Bindung vorwiegend ionisch ist, die Bandlücke aufgrund der ionischen Bindung durch das Madelungpotential

9.5. Elektronische Zustandsdichten der verzerrten Strukturen

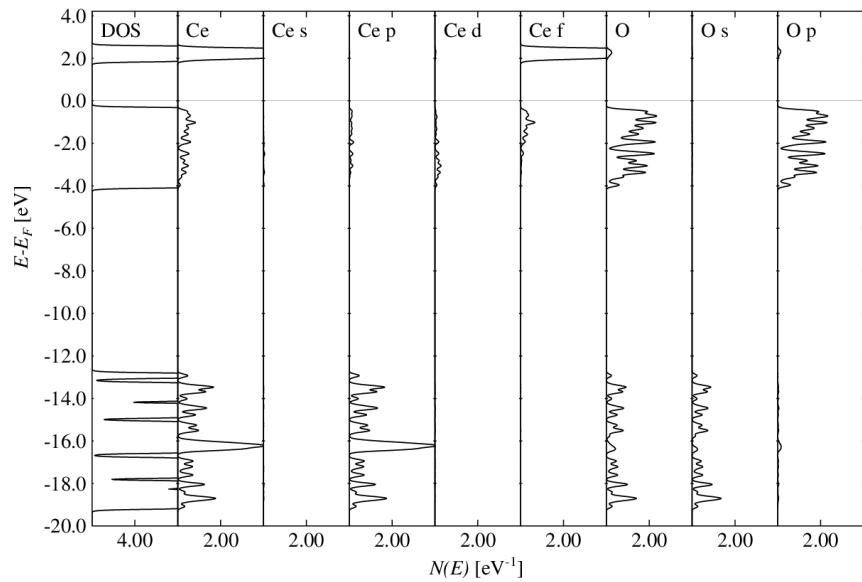


Abbildung 9.11.: Elektronische Zustandsdichte von unverzerrtem Ceroxid.

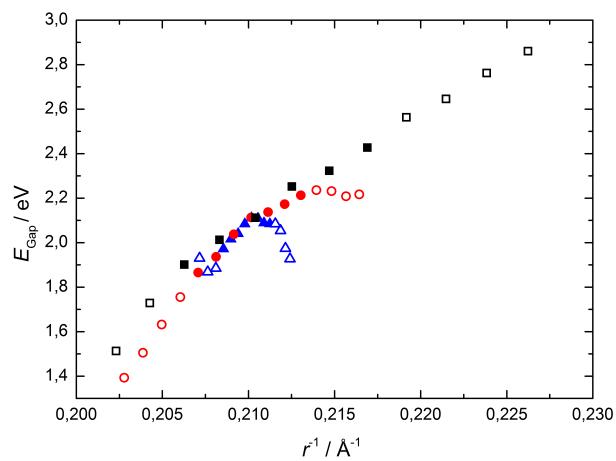


Abbildung 9.12.: Bandlücke für den Übergang $\text{O}(2\text{p}) \rightarrow \text{Ce}(4\text{f})$ für isotrop (schwarze Quadrate), uniaxial (blaue Dreiecke) und biaxial (rote Kreise) verzerrtes Ceroxid als Funktion des reziproken Abstands zwischen benachbarten Cer- und Sauerstoffionen. Die Werte als instabil anzunehmender Strukturen sind als offene Symbole dargestellt.

dominiert wird. Dieses Potential beschreibt die elektrostatische Anziehung der unterschiedlich geladenen Ionen und ist proportional zum reziproken Abstand zwischen ihnen [117].

Die für theoretische Rechnungen ungewöhnliche Streuung der Werte ist auf die Bestimmung der Bandlücke durch Ablesen aus den Darstellungen der elektronischen Zustandsdichte zurückzuführen. Im Fall der isotrop verzerrten Struktur, deren Bandlücken durch schwarze Quadrate dargestellt sind, ist für $r^{-1} < 0,2075 \text{ \AA}^{-1}$ eine deutliche Abweichung vom linearen Zusammenhang zu erkennen. Sie beruht auf der Instabilität der Struktur für große ε . Für die biaxial verzerrte Struktur, dargestellt durch rote Kreise, ist sowohl für die komprimierte als auch für die gedehnte Zelle eine Abweichung zu erkennen für jene Strukturen, die außerhalb der Stabilitätsbereiches von $-0,03 > \varepsilon$ liegen. Auch im uniaxialen Fall, der durch blaue Dreiecke repräsentiert wird, lassen sich die Abweichungen auf den Stabilitätsbereich von $-0,04 < \varepsilon < 0,04$ zurückführen.

10. Die Migrationsenergien für verzerrtes Cerioxid

In diesem Kapitel werden die Migrationsenergien diskutiert, die mittels *nudged elastic band* (NEB) Rechnungen bestimmt wurden. Es wird gezeigt, wie sich die Migrationsenergie in Abhängigkeit der Verzerrung ändert. Die Genauigkeit der Energien wird kritisch hinterfragt und die Ergebnisse mit anderen Simulationen verglichen. Das Migrationsvolumen wird berechnet und Unterschiede zwischen den Migrationsenergien und Migrationsenthalpien untersucht. Anschließend wird der genaue Prozess der Migration betrachtet. Wie ändern sich die Positionen und Ladungen der umliegenden Ionen, wenn ein Sauerstoffion von einem Gitterplatz auf eine benachbarte Leerstelle springt? Gibt es ein einfaches Modell um den Effekt von Verzerrungen auf die Migrationsenergie zu beschreiben?

10.1. Die Migrationsenergie von Sauerstoff in Cerioxid

Für die Berechnungen der Migrationsenergien wurde eine Superzelle von $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen gewählt, was 32 CeO₂-Einheiten entspricht. Mit NEB-Rechnungen wurden die Migrationsenergien berechnet. Um der relativ zum Gitter positiven Ladung der Leerstelle gerecht zu werden, wurde die Anzahl der Elektronen in der Superzelle um zwei reduziert. Dafür wurden zunächst Start-

und Endkonfiguration für einen Migrationssprung berechnet, mit jeweils einer Leerstelle auf zwei benachbarten Sauerstoffplätzen. Aus diesen beiden Konfigurationen wurde die Position des Sauerstoffs am Sattelpunkt des Migrationssprungs interpoliert. Die so ermittelte Konfiguration wurden mit *nudged elastic band* relaxiert. Die Migrationsenergie ergibt sich aus der Differenz der Gesamtenergie des Systems im Sattelpunkt der Migration und der Startkonfiguration. Für die unverzerrte Struktur ergibt sich so eine Migrationsenergie von 0,506 eV.

10.1.1. Wie gut spiegeln die berechneten Energien die wirkliche Migrationsenergie wieder?

Um die Qualität der berechneten Migrationsenergien abzuschätzen, bietet sich ein Vergleich mit experimentellen Daten an. Wang *et al.* haben die Aktivierungs- bzw. Migrationsenergie aus Messungen der Ionenleitfähigkeiten auf einen Wert von etwa 0,6 eV bestimmt [63], während Fuda *et al.* mit ^{17}O -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen einen Wert von 0,49 eV erhalten [118]. Der mit DFT bestimmte Wert von 0,506 eV liegt also im Bereich der experimentellen Werte. Dabei wäre damit zu rechnen gewesen, dass die Werte für die Migrationsenergie bei der gewählten $2 \times 2 \times 2$ Superzelle etwas zu hoch ausfallen. Aufgrund der periodischen Randbedingung kann es zu sog. *Finite-Size*-Effekten kommen, die durch eine zu klein gewählte Superzelle verursacht werden, da die Sauerstoffleerstellen sich in einer zu kleinen Zelle “gegenseitig spüren”. Die Abstoßung der Sauerstoffleerstellen über die periodischen Randbedingungen kann bei dieser Zellgröße nicht vernachlässigt werden, da die Assoziationsenergie zweier Sauerstoffleerstellen bis etwa 6,6 Å reicht [119]. In seiner Masterarbeit hat Julius Köttgen gezeigt, dass erst bei einer $3 \times 3 \times 3$ Superzelle die Migrationsenergie gegen einen Wert von 0,48 eV konvergiert [120], was hervorragend mit dem Wert aus den NMR-Messungen von Fuda *et al.* übereinstimmt [118]. In Abb. 10.1 sind die von Köttgen berechneten Migrationsenergien als Funktion des Volumens der Superzelle gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, wie sehr der berechnete Wert von

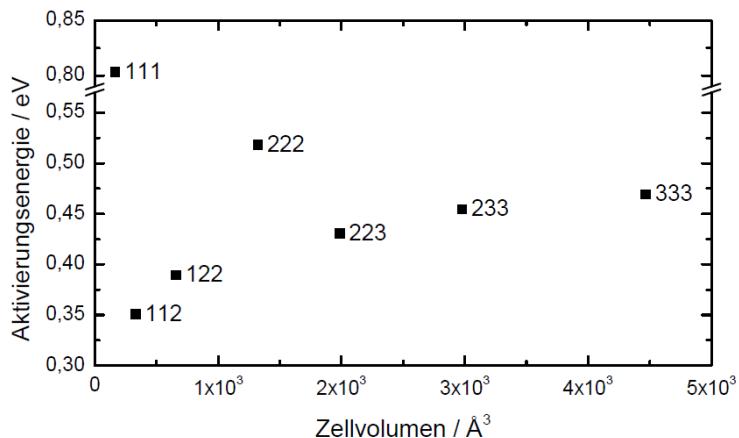


Abbildung 10.1.: Mittels DFT berechnete Migrationsenergien in unverzerrten reinem Ceroxid als Funktion der Größe der Superzelle. Die Migrationsenergie wird hier synonym als Aktivierungsenergie bezeichnet. Entnommen aus [120].

der Größe der Superzelle abhängt.

Die mit der $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle berechnete Aktivierungsenergie ist etwa 0,036 eV höher als der “bessere” Wert, der mit einer $3 \times 3 \times 3$ Superzelle oder einer noch größeren Zelle ermittelt wird. Da die ermittelten Energien in KMC-Simulation weiter verwendet sollen und die Ergebnisse mit Leitfähigkeitsexperimenten verglichen werden und die Rechenzeit für $2 \times 2 \times 2$ Zellen wesentlich kürzer ist, wurden alle Energien mit der $2 \times 2 \times 2$ Superzelle berechnet.

Gerade bei Zellen die geladene Defekte besitzen, also Leerstellen oder Dotieratome, spielen *Finite-Size*-Effekte eine große Rolle, da die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Defekten nur langsam abklingen. Freysoldt *et al.* haben eine Ladungskorrektur entwickelt, um den Einfluss von geladenen Defekten zu ermitteln [121]. Dabei wird zunächst das elektrostatische Potential der defektfreien Zelle berechnet. Anschließend wird in der Zelle mit Defekt dieser als eine zusätzliche gaußförmige Ladungsverteilung am Ort des Defekts abgebildet. In beiden Fällen werden die Potentiale entlang einer Achse aufsummiert (sog. *alignment*). Ein Vergleich zwischen diesen summierten Potentialen führt

10. Die Migrationsenergien für verzerrtes Ceroxid

im besten Fall zur Bestimmung eines Korrekturfaktors. Dieser entspricht dem Potential des isolierten Defektes und entspricht einem konstanten Wert zwischen den wechselwirkenden Defekten. Dieser Korrekturfaktor kann dann bei einer erneuten Berechnung der Energie des Systems berücksichtigt werden.

Bei kleinen Zellen kann es allerdings schwierig sein diesen Wert zu ermitteln, da sich evtl. kein Punkt finden lässt, an dem der Einfluss der wechselwirkenden Defekte konstant ist. Darauf hinaus kann die Richtung des *alignments* den Wert beeinflussen, was bei den anisotrop verzerrten Strukturen der Fall ist. Weiterhin kann die Freysoldt-Korrektur nur verwendet werden, wenn ein einzelner Defekt im Gitter sitzt. Ein Konfiguration aus relativ zum Gitter negativ geladenem Dopanden und einer relativ zum Gitter zweifach positiv geladenen Leerstelle kann daher nicht mit der Freysoldt-Methode korrigiert werden. Und während in der Start- und Endkonfiguration der NEB-Rechnungen der Defekt – die relativ zum Gitter zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstelle – an einem Ort lokalisiert ist, ist es in der Sattelpunktskonfiguration problematisch die Position der Ladung zu bestimmen. Wurde in diesem Fall die Position des migrierenden Sauerstoffions gewählt, kam es bei den anisotrop verzerrten Strukturen zu einer starken Richtungsabhängigkeit des Korrekturfaktors. Dabei wurden bspw. für die uniaxial verzerrte Struktur bei einem Migrationsprung parallel zur Verzerrungsrichtung bei einem *alignment* senkrecht zur Sprungrichtung zwei verschiedene negative Korrekturenergien ermittelt, während für ein *alignment* entlang der Sprungrichtung positive Werte berechnet wurden. Der Unterschied belief sich dabei auf fast 1 eV.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde auf eine Ladungskorrektur der Migrationsenergien verzichtet, zumal eine Korrektur im Fall von dotierten Zellen nicht möglich ist. Da auch diese berechnet und für die später folgenden KMC-Rechnungen benötigt wurden, wurde auch aus Gründen der Konsistenz auf eine Ladungskorrektur verzichtet.

10.2. Die Migrationsenergie und -enthalpie von isotrop verzerrtem Ceroxid

Für die isotrop verzerrten Strukturen ($-0,07 \leq \epsilon \leq 0,06$) wurde ebenfalls eine Superzelle von $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen gewählt und mit NEB-Rechnungen die Migrationsenergie berechnet. Die so ermittelten Migrationsenergien sind in Abb. 10.2a als Funktion des äußeren hydrostatischen Drucks p gezeigt. Die Skalierung der Abzisse wurde so gewählt, dass die Migrationsenergie der am stärksten komprimierten Struktur ($\epsilon = -0,07$) in der Abbildung links dargestellt ist und entsprechend die der am stärksten gedehnten Struktur rechts. Hydrostatischer Druck wirkt sich demnach negativ auf die Migration aus, d.h. die Migrationsbarriere wird angehoben, während eine isotrope Dehnung der Struktur die Migrationsbarriere absenkt. Für eine starke Ausdehung der Struktur werden sogar negative Migrationsenergien berechnet. Negative Migrationsenergien bedeuten, dass die Sattelpunktskonfiguration energetisch günstiger ist als Start- und Endkonfiguration, dass der eigentliche Sauerstoffplatz also nicht mehr präferiert wird. Es handelt sich demnach um ein Anzeichen für die Instabilität der Struktur, laut Phononenrechnungen ist die isotrop verzerrte Struktur für $\epsilon > 0,02$ nicht mehr stabil (vgl. Kap.9.3).

Für die unverzerrte Struktur ergibt sich eine Migrationsenergie von 0,506 eV. Vergleichbare DFT-Rechnungen erhalten für eine $2 \times 2 \times 2$ Superzelle eine Aktivierungsenergie von 0,518 eV [120]. Die Abweichungen zu dem in dieser Arbeit bestimmten Wert lässt sich dadurch erklären, dass für die hier gezeigten Berechnungen das Volumen der Superzelle festgehalten wurde. Für die verzerrten Strukturen ist dies unerlässlich, weil sie sonst in die präferierte unverzerrte, kubische Struktur relaxieren.

Um das (skalare) Migrationsvolumen ΔV_{mig} zu berechnen, stehen im Fall isotrop verzerrten Ceroxids zunächst zwei Wege zur Verfügung: Zum einen über die

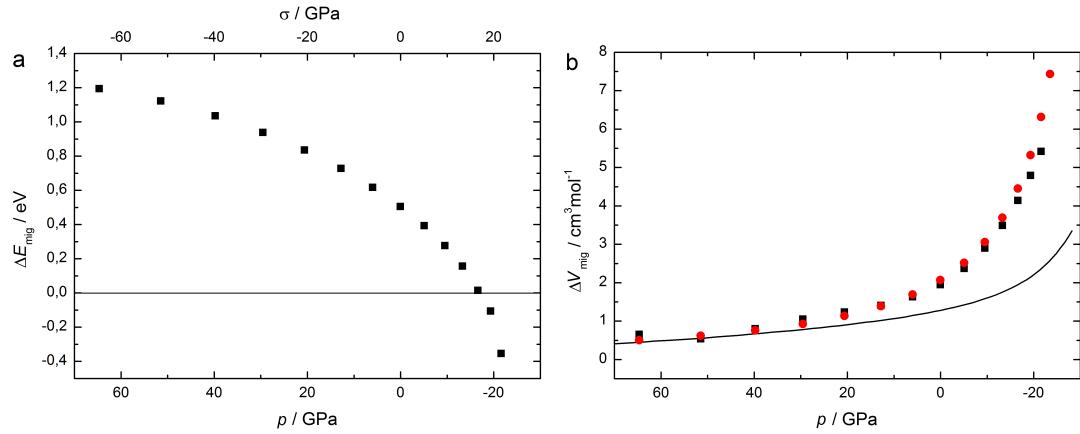


Abbildung 10.2.: a) Migrationsenergie als Funktion des hydrostatischen Drucks für isotrop verzerrtes Ceroxid b) Migrationsvolumina als Funktion des Drucks. Die Migrationsvolumina wurden über die Ableitung der Migrationsenergie nach dem äußeren Druck (schwarze Symbole), bzw. nach dem Gittervolumen (rote Symbole) berechnet. Die Migrationsvolumina von De Souza *et al.* [81] sind als Linie dargestellt.

Ableitung der Migrationsenergie ΔE_{mig} nach dem äußeren Druck p :

$$\Delta V_{\text{mig}} = \frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial p}, \quad (10.1)$$

zum anderen über die Ableitung der Migrationsenergie nach dem Gittervolumen V_{Latt} [122]:

$$\Delta V_{\text{mig}} \approx - \frac{V_{\text{Latt}}}{K} \left(\frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial V_{\text{Latt}}} \right), \quad (10.2)$$

wobei der Kompressionsmodul $K = K_0 + K'_0 \cdot p$ verwendet wird.

Weitere Möglichkeiten das Migrationsvolumen zu bestimmen werden im Kapitel 11 vorgestellt. In Abbildung 10.2b sind die auf beide Arten bestimmten Migrationsvolumina als Funktion des Drucks gezeigt. Beide Methoden liefern übereinstimmende Werte. Zum Vergleich sind in Abb. 10.2b die Migrationsvolumina von De Souza *et al.* gezeigt, die gemäß Gl. 10.2 bestimmten wurden [81]. De Souza *et al.* haben den Einfluss von Verzerrungen auf die Migrationsenergie von Sauerstoffionen in Ceroxid mit statischen Gitter-Simulationen mit empirischen Paarpotentialen berechnet. Während die Migrationsvolumina gerade in stark expandierten Zellen bei De Souza *et al.* etwas kleiner ausfallen, stimmt

10.2. Die Migrationsenergie und -enthalpie von isotrop verzerrtem Ceroxid

der generelle Trend mit dem Trend der DFT-Rechnungen bestimmten Migrationsvolumina überein.

Die berechneten Migrationsvolumina liegen im Bereich experimentell bestimmter Werte. Park und Park haben kubisches YSZ bei 1023 K unter uniaxialen Druck untersucht und das Migrationsvolumen auf $2,08 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ berechnet [123]. Die berechneten Migrationsvolumina liegen überdies im Bereich des Volumens des Sauerstoffions, welches $6,63 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ beträgt. Da das Migrationsvolumen von der Veränderung des Gittervolumens durch das migrierende Sauerstoffion verursacht wird, sollte es im Bereich des Volumens des Sauerstoffions liegen [124].

Mit den Migrationsvolumina ist es möglich die Migrationsenthalpie zu berechnen. Es gilt:

$$\Delta H_{\text{mig}} = \Delta E_{\text{mig}}(p = 0) + p \cdot \Delta V_{\text{mig}}. \quad (10.3)$$

In Abb. 10.3 sind Migrationsenergie (in schwarz) und -enthalpie (in rot) für die Sauerstoffmigration in isotrop verzerrtem Ceroxid als Funktion des äußeren Drucks gezeigt. Für kleine Verzerrungen ($-0,02 \leq \varepsilon \leq 0,01$) stimmt die häufig gemachte Näherung $\Delta H_{\text{mig}} \approx \Delta E_{\text{mig}}$, doch für größere Verzerrungen kann der Beitrag des Migrationsvolumens nicht mehr vernachlässigt werden. In diesem Fall können Veränderungen der Migrationsbarriere durch kleinere Verzerrungen erreicht werden. Damit verschiebt sich auch der Punkt an dem die Werte physikalisch unsinnig, d.h. negativ werden, hin zu niedrigeren hydrostatischen Drücken und stimmt nun genau mit dem aus Phononenrechnungen abgeschätzten Stabilitätsbereich überein. In Abb. 10.3 sind wiederum die Werte von De Souza *et al.* als Linien dargestellt. Während sie für unverzerrtes Ceroxid eine etwas höhere Aktivierungsenergie von etwa 0,6 eV erhalten, gleicht der allgemeine Trend in der Abhängigkeit sowohl der Migrationsenergie als auch der Migrationsenthalpie vom Druck dem der DFT-Ergebnisse. Auch bzgl. des Gültigkeitsbereiches der Näherung $\Delta H_{\text{mig}} \approx \Delta E_{\text{mig}}$ stimmen die Prognosen bei der Simulationsmethoden überein.

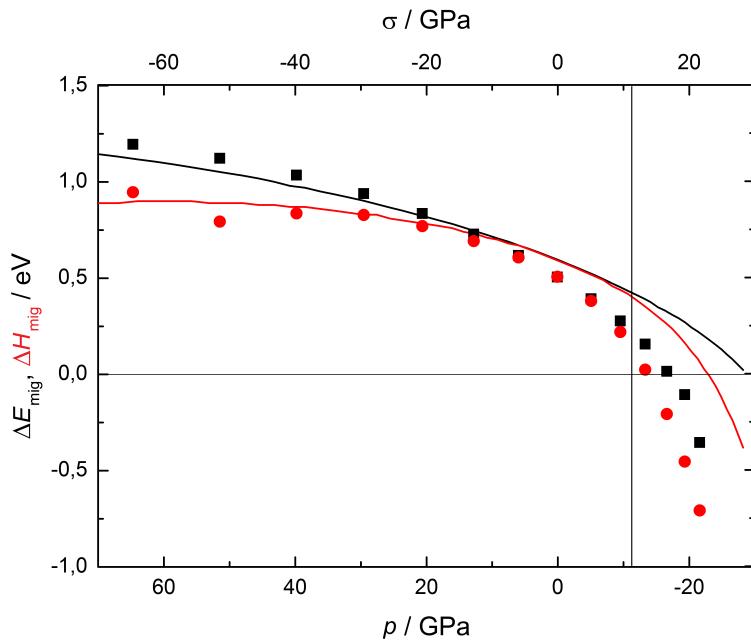


Abbildung 10.3.: Migrationsenergie (schwarz) und -enthalpie (rot) als Funktion des hydrostatischen Drucks. Linien zeigen bei gleicher Farbkodierung die Ergebnisse von De Souza *et al.* [81]. Die senkrechte Linie markiert das Ende des Stabilitätsbereiches für gedehnte Strukturen.

10.3. Die Migrationsenergie und -enthalpie von uniaxial verzerrtem Ceroxid

Während in kubischem Ceroxid – also auch in Ceroxid unter hydrostatischen Druck – die sechs Migrationspfade zu den nächsten Sauerstoffnachbarn im Sauerstoffuntergitter äquivalent sind, wird durch eine anisotrope Verzerrung diese Symmetrie aufgehoben. Wird die Struktur uniaxial verzerrt, dann ergeben sich zwei Migrationspfade: parallel zur Verzerrungsrichtung (damit zu zwei der sechs nächsten Nachbarn) und senkrecht dazu (zu den übrigen vier benachbarten Sauerstoffplätzen), die unterschiedliche Migrationsenergien besitzen.

10.3. Die Migrationsenergie und -enthalpie von uniaxial verzerrtem Ceroxid

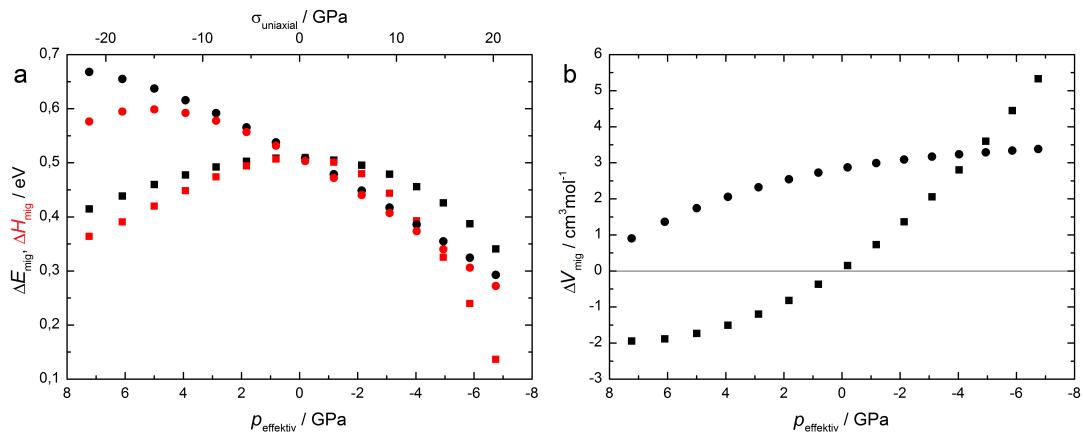


Abbildung 10.4.: a) Migrationsenergie (schwarze Symbole) und Migrationsenthalpie (rote Symbole) für uniaxial verzerrtes Ceroxid als Funktion des effektiven äußeren Drucks, bzw. des uniaxialen Stresses. b) Migrationsvolumina als Funktion des effektiven äußeren Drucks. Die Werte für Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung sind als Quadrate, die für Sprünge senkrecht zur Verzerrung als Kreise dargestellt.

In Abb. 10.4a sind die Migrationsenergien als schwarze Symbole dargestellt. Quadrate zeigen die Migrationsenergie für Migrationssprünge parallel zur uniaxialen Verzerrung, während Kreise die Energien für Migrationssprünge senkrecht zur Verzerrung zeigen. Als Abzisse wurde der effektive Druck $p_{\text{effektiv}} = -\frac{1}{3}\sigma$ gewählt. Der Stress σ , der uniaxial entlang der z-Achse wirkt, ist ebenfalls angegeben. Positive Drücke entsprechen einer Kompression entlang einer Achse, negative Drücke einer Dehnung entlang einer Achse. Für Migrationssprünge senkrecht zur Verzerrungsrichtung ähnelt der Trend dem von isotrop verzerrtem Ceroxid; je mehr die Struktur komprimiert wird, desto höher wird die Migrationsenergie, wohingegen eine Dehnung der Struktur zu einer Absenkung der Migrationsbarriere führt. Für den Fall, dass die Migration parallel zur Verzerrung verläuft, ergibt sich dagegen ein überraschender Verlauf: jegliche Art der Verzerrung senkt die Migrationsbarriere. Die Gründe hierfür werden in Abschnitt 10.7 erläutert.

Das Migrationsvolumen wurde für beide Fälle über die Ableitung der Migrationsenergie nach dem effektiven äußeren Druck bestimmt und ist in Abb. 10.4b gezeigt. Während im vorhergehenden Abschnitt das Migrationsvolumen im unverzerrten Fall ungefähr $1,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ betrug, erhält man hier für $p = 0 \text{ GPa}$ zwei verschiedene Werte: für die Migration senkrecht zur Verzerrung (Kreise) ein Wert von $2,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und für die Migration parallel zur Verzerrung ein Wert von $0,11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Es werden für die Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung für positive Drücke sogar negative Migrationsvolumina ermittelt. Der Grund für die Unterschiede zwischen diesen Werten liegt darin, dass das skalare Migrationsvolumen, dass über die Ableitung der Migrationsenergie nach dem effektiven Druck bestimmt wird, nur das effektive Migrationsvolumen ist, also nicht alle Elemente des Migrationsvolumentensors dazu beitragen. Auf diesen Aspekt wird in Kapitel 11 noch genauer eingegangen.

Mit den Migrationsvolumina wurden die Migrationsenthalpien berechnet, die als rote Symbole in Abb. 10.4a gezeigt sind. Wie schon im Fall isotrop verzerrten Ceroxids zeigt sich hier, dass die Näherung $\Delta H_{\text{mig}} \approx \Delta E_{\text{mig}}$ nur für kleine Verzerrungen gilt. Im Gegensatz zu den Berechnungen an isotrop verzerrtem Ceroxid werden für uniaxial verzerrtes Ceroxid für instabile (d.h. überdehnte) Strukturen positive Werte für die Migrationsenergie erhalten.

10.4. Die Migrationsenergie und -enthalpie von biaxial verzerrtem Ceroxid

Wie bereits im Fall uniaxialer Verzerrung wird auch im Fall biaxialer Verzerrung die Symmetrie der Migrationspfade gebrochen. Die Migration kann hier entweder in der Ebene der Verzerrung (*in-plane*, vier Migrationspfade) oder senkrecht dazu (*out-of-plane*, zwei Migrationspfade) stattfinden. Die Migrationsenergien für die beiden Pfade sind in Abb. 10.5a als Funktion des effektiven

10.4. Die Migrationsenergie und -enthalpie von biaxial verzerrtem Ceroxid

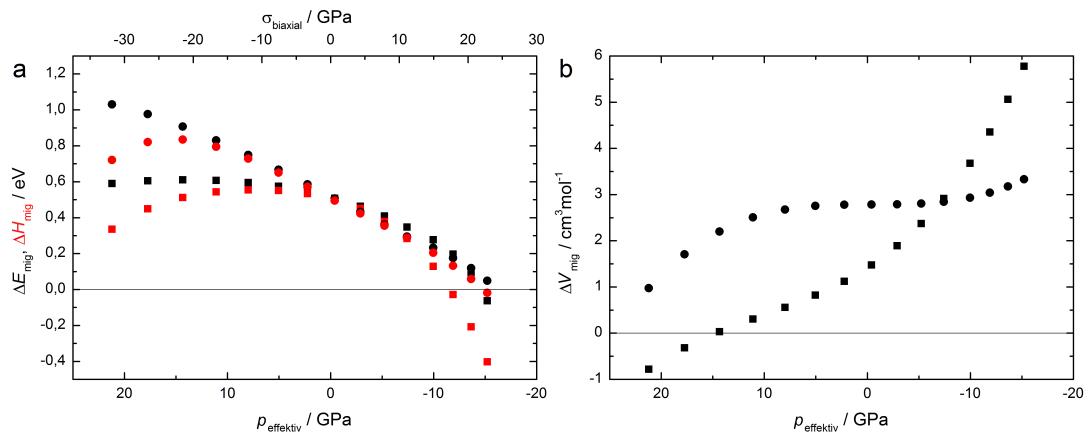


Abbildung 10.5.: a) Migrationsenergie (schwarz) und Migrationsenthalpie (rot) als Funktion des effektiven äußeren Drucks und des biaxialen Stresses. b) Migrationsvolumen als Funktion des effektiven äußeren Drucks. Quadrate repräsentieren Werte für Migration in der Ebene der Verzerrung, Kreise Werte für Migration senkrecht dazu.

äußeren Drucks und des biaxialen Stresses durch schwarze Symbole dargestellt. Quadrate repräsentieren die Werte für die Migration in der Verzerrungsebene, Kreise die Werte für Migration senkrecht zur verzerrten Ebene. Im Gegensatz zu den Befunden der uniaxial verzerrten Struktur, führt biaxialer Druck bei beiden Migrationspfaden zu einer Erhöhung der Migrationsbarriere, während biaxiale Dehnung zu einer Absenkung der Migrationsbarriere führt. Erst für sehr große Dehnungen wird im Fall der in-plane Migration ein negativer Wert für die Migrationsenergie erhalten.

Die Migrationsvolumina wurden durch die Ableitung der Migrationsenergie nach dem effektiven äußeren Druck ermittelt und sind in Abb. 10.5b gezeigt. Ähnlich zum Fall der uniaxialen Verzerrung werden auch in diesem Fall für die unverzerrte Struktur bei $p = 0$ GPa zwei verschiedene Werte erhalten. Für die Migration in der Ebene der Verzerrung wurde ein Wert von $1,48 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ berechnet, der deutlich höher ist als der Wert bei Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung. Für Migration senkrecht zur Ebene der Verzerrung wird – in guter Übereinstimmung zu dem Wert für Migration senkrecht zur uniaxialen Verzer-

10. Die Migrationsenergien für verzerrtes Ceroxid

rung – ein Migrationsvolumen von $2,79 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ berechnet. Nur für sehr große Drücke wird für die in-plane Migration ein negatives Migrationsvolumen berechnet.

Mit den Migrationsvolumina konnten die Migrationsenthalpien berechnet werden, die als rote Symbole in Abb. 10.5a gezeigt sind. Erneut zeigt sich, dass die Werte nur für sehr kleine Verzerrungen übereinstimmen. Betrachtet man die Migrationsenthalpie für in-plane Migration, zeigt sich schon bei einer Dehnung zwischen 4 % und 5 % ein negativer Wert, auch wenn die Struktur bereits ab einer Dehnung zwischen 3 % und 4 % nicht mehr stabil ist.

De Souza *et al.* haben ebenfalls die Sauerstoffmigration in biaxialem Ceroxid simuliert [81]. Ein Vergleich mit ihren Ergebnissen ist in Abb. 10.6 gezeigt. Für unverzerrtes Ceroxid erhalten sie eine etwas höhere Migrationsenergie von etwa 0,6 eV. Die in Abb. 10.6 gezeigten Werte von De Souza *et al.* wurden um -0,1 eV nach unten transponiert, so dass die Migrationsenergien für die unverzerrte Struktur mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen übereinstimmen. Die Abbildung zeigt die Migrationsenergien und -enthalpien für biaxial verzerrtes Ceroxid als Funktion der Verzerrung ε . Beide Simulationsmethoden zeigen den gleichen Trend. Nur für die Migrationsenthalpie für Migration senkrecht zur Ebene der Verzerrung erhalten De Souza *et al.* deutlich verschiedene Werte. Allerdings erst in einem Bereich in dem die biaxial verzerrte Struktur, Phonenrechnungen zu Folge (vgl. Kap. 9.3), nicht mehr als stabil angesehen werden kann.

Es lässt sich also festhalten, dass die statischen Gitter-Simulationen mit empirischen Paarpotentialen die Auswirkungen von Verzerrungen der kubischen Fluoritstruktur des Ceroxids auf die Sauerstoffmigration ebenso gut beschreiben, wie die zwar präzisierend, aber aufwendigeren DFT-Rechnungen.

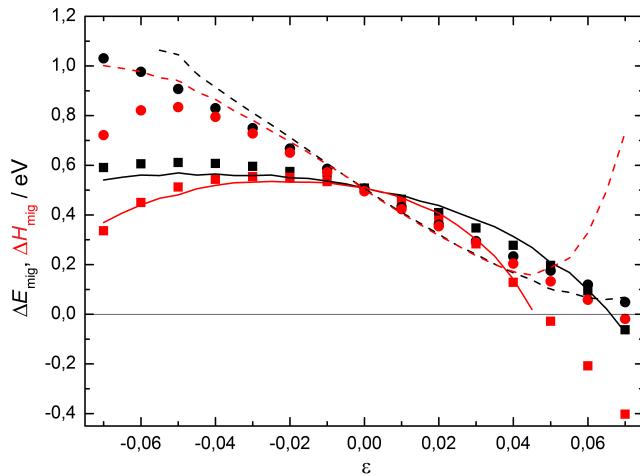


Abbildung 10.6.: Vergleich der Migrationsenergie (schwarz) und Enthalpie (rot) als Funktion der Verzerrung mit den Ergebnissen von De Souza *et al.* (Linien) [81]. Quadrate, bzw. durchgezogene Linien, zeigen die Ergebnisse für Migration in der Ebene der Verzerrung, Kreise, bzw. gestrichelte Linien, die Ergebnisse für Migration senkrecht zur Ebene der Verzerrung. Die Werte von De Souza *et al.* wurden um -0,1 eV verschoben, so dass die Migrationsenergien für die unverzerrte Struktur übereinstimmen.

10.5. Die Migrationsenergie in der biaxial verzerrten (111)-Zelle

Die Berechnungen zur Migrationsbarriere in der (111)-Zelle wurden an einer $3 \times 3 \times 1$ Superzelle durchgeführt. Da die c -Achse fast dreimal so lang ist wie die Achsen a und b , wurde diese Superzelle mit 27 Cer- und 54 Sauerstoffionen gewählt, deren Rechenlaufzeiten im Vergleich zu einer $3 \times 3 \times 2$ Superzelle deutlich kürzer waren. Ein Sauerstoffion wurde entfernt und die Elektronenzahl der Gesamtzelle angepasst, um eine geladene Leerstelle zu erzeugen.

Bei der biaxialen Verzerrung der (111)-Zelle wird die Äquivalenz der sechs Migrationspfade zu den benachbarten Sauerstoffplätzen aufgehoben. Es ergeben sich zwei Migrationspfade (im Folgenden Pfad A und Pfad B genannt), zu jeweils drei benachbarten Plätzen. Die beiden Migrationspfade sind schematisch in Abb. 10.7 dargestellt. Bei Pfad A liegen die Cerionen an der Sprungkante und

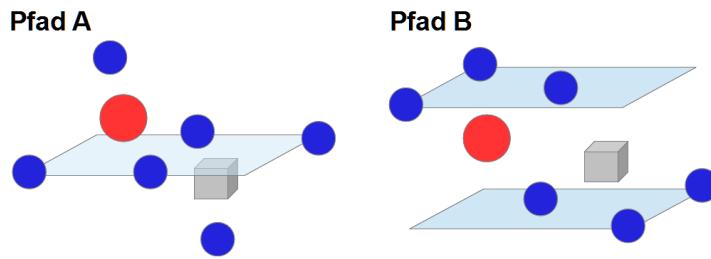


Abbildung 10.7.: Migrationspfade in der (111)-Zelle. Gezeigt sind Cerionen (blau), das migrierende Sauerstoffion (rot) und die Sauerstoffleerstelle. Die Ebene der Verzerrung ist zusätzlich eingezeichnet.

jeweils ein Eckenion in der Verzerrungsebene, während in Pfad B die Eckenionen und ein Cerion der Sprungkante in der Verzerrungsebene liegen. Von einem beliebigen Sauerstoffplatz aus sind die Sprünge zu den drei darüberliegenden Sauerstoffplätzen dem einen, zu den drei darunter liegenden dem anderen Pfad zuzuordnen.

Die berechneten Migrationsenergien und -volumina sind in Abb. 10.8 gezeigt. Für beide Pfade nimmt die Migrationsenergie bei einer Kompression der Struktur zu, während eine Dehnung der Struktur die Migrationsbarriere absenkt. Die Migrationsvolumina wurden über die Ableitung der Migrationsenergie nach dem Druck bestimmt. Auffällig ist, dass selbst für die unverzerrte Struktur ($p_{\text{effektiv}} = 0 \text{ GPa}$) zwei verschiedene Migrationsenergien gefunden werden. Der Unterschied von 0,054 eV ist unphysikalisch. Eine genaue Betrachtung der Start- und Endkonfiguration sowie der interpolierten Bilder zeigte, dass die Ursache für diese Diskrepanz in den Start- und Endkonfigurationen lag. Obwohl beide Konfigurationen die im Rahmen des Konvergenzkriteriums gleichen Gitterenergien besaßen, war die Relaxation der Ionen nicht identisch, unabhängig davon, ob sich die Leerstelle am Rand oder im Zentrum der Superzelle befand. Es wird daher vermutet, dass es sich hierbei um ein Symmetrieproblem bei der Berechnung in VASP handelt, da die Verwendung der gleichen Zelle bei statischen Gitter-Simulationen mit empirischen Paarpotentialen konsistente Ergebnisse lieferte.

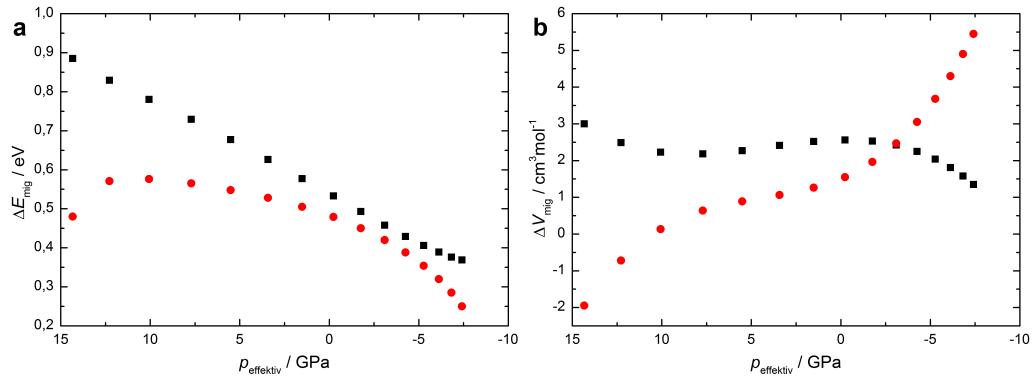


Abbildung 10.8.: a) Migrationsenergien und b) Migrationsvolumina der (111)-Zelle für Pfad A (schwarze Symbole) und Pfad B (rote Symbole) als Funktion des effektiven äuferen Drucks. Werte entnommen aus: [113].

Folgende Versuche wurden unternommen um das Problem zu beheben:

- Das Konvergenzkriterium wurde erhöht.
- Die k -Punkt-Dichte wurde vergrößert und der Γ -Punkt der Brillouinzone explizit eingeschlossen.
- Statt der $3 \times 3 \times 1$ Superzelle wurde die grösere $3 \times 3 \times 2$ -Superzelle verwendet.
- Die Superzellen wurden vor der Berechnung der Start- und Endkonfiguration ohne Leerstelle, mit höherem Konvergenzkriterium relaxiert und das Zellvolumen dabei als Relaxationsparameter freigegeben.
- Das Zellvolumen wurde auch bei der Berechnung der Start- und Endkonfiguration als Relaxationsparameter freigegeben.
- Die Symmetrie der Zelle bei der Relaxation der Ionen im Idealzustand und bei der Berechnung der Start- und Endkonfiguration wurde nicht berücksichtigt.

In allen Fällen, sogar unter Verwendung von GGA statt GGA+ U , konvergierten Start- und Endkonfiguration auf die gleiche Gitterenergie, aber die Relaxation der Ionen in der Nähe der Leerstelle war nicht identisch, was die Ursache für die verschiedenen Migrationsenergien ist. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse zur (111)-Zelle nur qualitativ zu betrachten.

10.6. Was bei einem Migrationssprung wirklich passiert

Die Berechnung der Migrationsenergien mit DFT und der NEB-Methode bietet den großen Vorteil, dass sowohl die Start- und Endkonfiguration als auch die Sattelpunktskonfiguration relaxiert werden. Damit bietet sich die Möglichkeit beide Zustände genau zu untersuchen und die einzelnen Mechanismen beim Migrationssprung genauer zu beleuchten. Es wurden zwei Punkte untersucht: Wie verschieben sich die Ionen in der Nähe des Defekts, bzw. des migrierenden Ions, und ändern sich ihre Ladungen?

Zunächst werden hier die Verschiebungen der Ionen betrachtet. In Abb. 10.9a ist die Startkonfiguration schematisch dargestellt. Zwei benachbarte Sauerstoffplätze, von denen allerdings nur einer besetzt ist, sind in einer Ebene – die in Abb. 10.9a und b in hellblau angedeutet ist – unmittelbar von vier Cerionen umgeben. Darüberhinaus befinden sich noch zwei weitere Cerionen senkrecht zu dieser Ebene. Diese beiden Kationen muss das Sauerstoffion passieren, wenn es auf den benachbarten freien Sauerstoffplatz springt. Durch die Sauerstoffleerstelle verschieben sich die Ionen in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft: während die Kationen (in blau dargestellt) von einander wegrücken, relaxieren die Anionen (in rot dargestellt) zur Sauerstoffleerstelle hin. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde darauf verzichtet die beiden Sauerstoffionen darzustellen, die sich vor bzw. hinter der Leerstelle befinden. Die Ursprungsposition der Ionen im idealen Gitter ist farblich abgeschwächt gezeigt. Die Darstellung ist zu Illustrationszwecken deutlich übertrieben. Die wirkliche Verschiebung der Sauerstoffionen in unverzerrtem Ceroxid beträgt etwa 0,203 Å und erfolgt nur in eine Richtung, während die Verschiebung der Cerionen etwa 0,165 Å beträgt und sie in alle drei Raumrichtungen ungefähr gleich stark verschoben werden. Die Verschiebung der übernächsten Nachbarn fällt deutlich geringer aus. Im Fall der Sauerstoffionen verschieben sich diese um etwa 0,01 Å, für die Cerionen

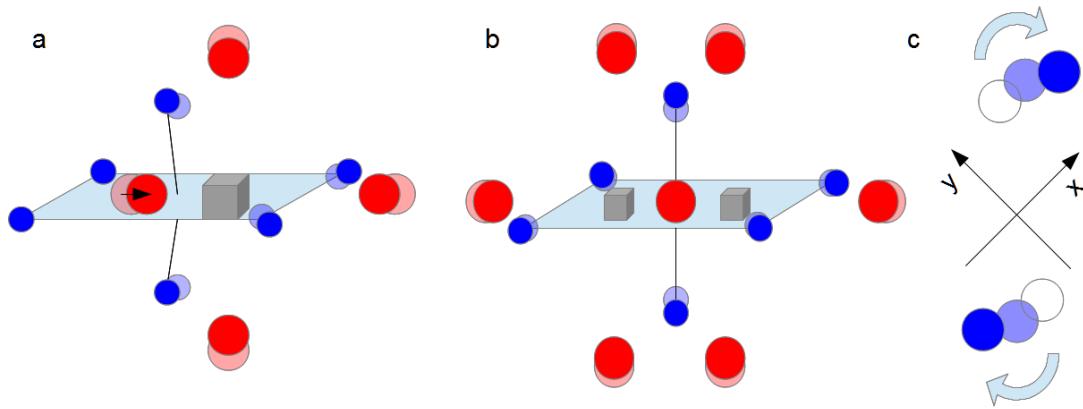


Abbildung 10.9.: Auslenkung der Sauerstoff (rot) und Cerionen (blau) in der Nachbarschaft der Sauerstoffleerstelle in der Startkonfiguration (a) und der Sattelpunktskonfiguration (b) bei einem Migrationssprung. In c) ist die Verschiebung der Cerionen gezeigt, die das migrierende Sauerstoffion passiert.

0,017 Å, bzw. 0,003 Å (alle Werte beziehen sich auf unverzerrtes Ceroxid). Es kann also in guter Näherung davon gesprochen werden, dass sich ausschließlich die Ionen in unmittelbarer Nachbarschaft der Sauerstoffleerstelle verschieben.

In Abb. 10.9b ist die Sattelpunktskonfiguration gezeigt. Das migrierende Sauerstoffion befindet sich dabei zwischen den beiden Cerionen, die es passieren muss, die beiden regulären Sauerstoffplätze sind unbesetzt. Was die Cerionen an den Ecken der benachbarten Tetraeder betrifft, so rücken die, die vorher neben der Sauerstoffleerstelle saßen, wieder ein Stück näher an ihre Ursprungsposition. Während die anderen, die sich nun neben einer Leerstelle befinden, von ihrer Ursprungsposition weggerückt werden, um den Abstand zur Leerstelle zu vergrößern. Die Cerionen in der Ebene, in der die Sauerstoffmigration stattfindet, sind dann alle um etwa 0,1 Å relativ zur Position im idealen Gitter verschoben. Die beiden Cerionen, die das Sauerstoffion passiert, werden in der Migrationsrichtung auf ihre Ursprungsposition zurück geschoben. In den beiden senkrechten Raumrichtungen werden sie dagegen noch weiter auseinander geschoben. Dies ist in Abb. 10.9c nochmals genauer dargestellt. Dabei ist die Dar-

10. Die Migrationsenergien für verzerrtes Ceroxid

stellung so gewählt, dass die Sichtachse in der Migrationsrichtung liegt. Wenn der Migrationssprung also entlang der x-Richtung erfolgt, ist Abb. 10.9c eine Darstellung der y - z -Ebene. Die Ursprungsposition der Cerionen im idealen Gitter sind als ungefüllte Kreise gezeigt, die Verschiebung in der Startkonfiguration ist als weniger gesättigter Kreis dargestellt, die der Sattelpunktskonfiguration als gefüllter Kreis. Die Verschiebung der Cerionen erfolgt gegenläufig, so dass es sich de facto um eine Scherung in y - z -Ebene handelt.

Die nächsten Sauerstoffionen verschieben sich in Richtung der beiden Leerstellen. Die Verschiebung um etwa 0,08 Å im Vergleich zur Position im idealen Gitter fällt dabei deutlich kleiner aus als in der Startkonfiguration und auch kleiner als die Verschiebung der Cerionen.

Alle Werte, die zur Verschiebung der Ionen angegeben wurden, beziehen sich auf unverzerrtes Ceroxid. Für die isotrop verzerrte Struktur fallen sie im Fall einer Kompression etwas kleiner aus, im Fall einer aufgeweiteten Zelle etwas größer. In den anisotrop verzerrten Zellen fallen die Verschiebungen ebenfalls anisotrop aus, wobei die Unterschiede zwischen den verschiedenen Richtungen allerdings weniger als 10 % betragen. Qualitativ ist das oben beschriebene Verhalten in allen verzerrten Zellen gleich. Die genaue Berechnung und Diskussion der Bildungsvolumina – also der Volumenänderung durch das Einbringen einer Sauerstoffleerstelle in den idealen Kristall – und der Migrationsvolumina – der Volumenänderung während der Migration – erfolgt in den Kapiteln 11 und 12.

Es wurde darüberhinaus untersucht, inwiefern sich die Ladungen der Ionen in unmittelbarer Nähe der Leerstelle und des migrierenden Sauerstoffions im Vergleich zum idealen Kristall ändern. Mit der von Bader entwickelten Methode lassen sich die Elektronen im Kristall einzelnen Atomen zuordnen [125]. Dabei wird über die Elektronendichte integriert. Um die so erhaltene Elektronenzahl den einzelnen Atomen zuzuordnen, wird nach einem Minimum der Elektronendichte zwischen benachbarten Atomen gesucht und diese als Grenze festgelegt. Die Ladung der einzelnen Atome lässt sich aus der Differenz zwischen der zuge-

ordneten Elektronenzahl und der Kernladung bestimmen.

Die Sauerstoffionen haben dabei in der idealen Struktur eine Ladung von etwa $7,2\text{ e}$, die Cerionen $9,6\text{ e}$. Es ist möglich eine Aussage über die Änderung der Ladung zu machen. In der Startkonfiguration wird nur bei vier Ionen eine Änderung der Ladung registriert: die vier Cerionen, die die Sauerstofffleerstelle umgeben haben laut der Baderanalyse etwa $0,06\text{ e}$ mehr Ladung als in der idealen Struktur. Bei allen übrigen Ionen ist keine Änderung der Ladung in vergleichbarer Größenordnung zu beobachten.

In der Sattelpunktskonfiguration ändert sich die Ladung der Cerionen insofern, dass nun alle sechs Cerionen in der unmittelbaren Nachbarschaft des Migrationssprungs (s. Abb. 10.9) eine um $0,06\text{ e}$ erhöhte Ladung im Vergleich zur idealen Struktur haben. Auch die Ladung des migrierenden Sauerstoffions ändert sich. In der Sattelpunktskonfiguration wird die Ladung des Sauerstoffions um $0,06\text{ e}$ abgesenkt.

Die hier diskutierten Werte beziehen sich auf unverzerrtes Ceroxid. Der Effekt tritt qualitativ auch bei verzerrten Ceroxid auf, fällt aber quantitativ leicht verschieden aus. Ein systematischer Einfluss der Verzerrung zeigte sich allerdings nicht.

10.7. Ein Modell für den Einflusses von Verzerrung auf die Migrationsenergie

Als einfaches Modell für die Beschreibung der Migrationsenergie in Oxiden ist das sog. Modell des kritischen Radius [126]. Das migrierende Sauerstoffion passiert zwei Cerionen. Der Abstand zwischen diesen beiden Kationen r_{crit} ist kleiner als der Ionenradius des Sauerstoffs. Damit das Sauerstoffion zwischen den beiden Kationen, die als unverformbare Sphären betrachtet werden können, hindurch schlüpfen kann, muss sich das Gitter verformen. Wird nun das Gitter verzerrt, dann ändert sich der Abstand:

$$r_{\text{crit}} = \frac{a}{2\sqrt{2}} - r_{\text{O}}, \quad (10.4)$$

der von der Gitterkonstante a und dem Ionenradius des Sauerstoffs r_{O} abhängt. Damit wird die Migrationsbarriere angehoben – wenn sich der Abstand verringert – bzw. gesenkt – wenn sich der Abstand vergrößert. Es besteht demnach eine reziproke Abhängigkeit der Migrationsenergie von r_{crit} . Der Abstand r_{crit} ist der Platz zwischen den unverformbaren Sphären der Cerionen und ist damit kleiner als der Abstand $d_{\text{Ce-Ce}}$ zwischen den Cerionen, bei dem die Ausdehung der Cerionen vernachlässigt wird. Da die Ionen im Modell des kritischen Radius als unverformbar angenommen werden, sollte sich in $d_{\text{Ce-Ce}}$ die gleiche Abhängigkeit von der Verzerrung widerspiegeln, wie in r_{crit} , insbesondere, da sich die Verschiebung der Ionen – wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben – beobachten lässt.

In Abb 10.10a ist gezeigt, wie sich der Abstand der beiden Cerionen, die das Sauerstoffion bei einem Migrationssprung passiert, mit dem Verzerrungssstress σ verändert. Die Abbildung zeigt den theoretischen Abstand der Cerionen, berücksichtigt also nicht die Auslenkung der Cerionen durch die Anwesenheit der Leerstelle. Die Werte für die isotrop verzerrten Zellen sind schwarz dargestellt. Blaue Symbole beziehen sich auf die uniaxial verzerrten Strukturen, rote auf die

biaxial verzerrten Strukturen. Gefüllte Symbole repräsentieren die Abstände der Cerionen bei einer Migration entlang der Verzerrungsrichtung (parallel, bzw. in plane), offene Symbole beziehen sich auf die Werte bei Migration senkrecht zur Verzerrungsrichtung. Die Änderung des Abstandes durch die Verzerrung von bis zu 0,3 Å ist dabei größer als die Auslenkung der Cerionen, die sie durch die Nachbarschaft zu einer Leerstelle oder beim Migrationssprung in der unverzerrten Struktur erfahren. In Abb. 10.10b ist die Migrationsenergie in Abhängigkeit des reziproken Abstands der Kationen gezeigt. Wenn das Modell des kritischen Radius zuträfe, sollte die Migrationsenergie eindeutig mit dem reziproken Abstand der Kationen korrelieren. Offensichtlich scheint das im Fall der isotropen Verzerrung zuzutreffen, auch für Migration senkrecht zu anisotroper Verzerrung scheinen sich die strain-induzierten Veränderungen der Migrationsenergie gut durch das Modell beschreiben zu lassen. Allerdings ist v.a. bei der Migration, die parallel zur uniaxialen Verzerrung erfolgt, offensichtlich, dass das Modell keine passende Beschreibung liefert. In diesem Fall ist sogar das Gegenteil der Fall: bei einer Verkleinerung des Kationenabstands ist eine Absenkung der Migrationsbarriere zu beobachten.

Welche Gründe kann es geben, dass das Modell die Phänomene der Verzerrung nicht ausreichend beschreibt? Stimmt es vielleicht doch und die Abweichungen in Abb. 10.10b kommt daher, dass die Auslenkung der Cerionen in der Nachbarschaft der Leerstelle nicht berücksichtigt wurden? Mitnichten. Die Auslenkung der Cerionen durch die Leerstelle variiert nicht in dem Maße mit der Verzerrung, dass sie für diese starke Abweichung zur Rechenschaft gezogen werden könnte. Stattdessen sollte nicht nur der Abstand der Kationen berücksichtigt werden, sondern auch der Einfluss der umliegenden Anionen, da deren Auslenkung – wie im vorangegangenem Abschnitt beschrieben – in der Sattelpunktskonfiguration deutlich stärker ausfällt als die der Kationen.

In Abb. 10.11 ist die Migrationsenergie für Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung als Funktion der Verzerrung gezeigt (schwarze Symbole). Zusätzlich ist der reziproke Abstand, den das migrierende Sauerstoffion im Sattelpunkt der

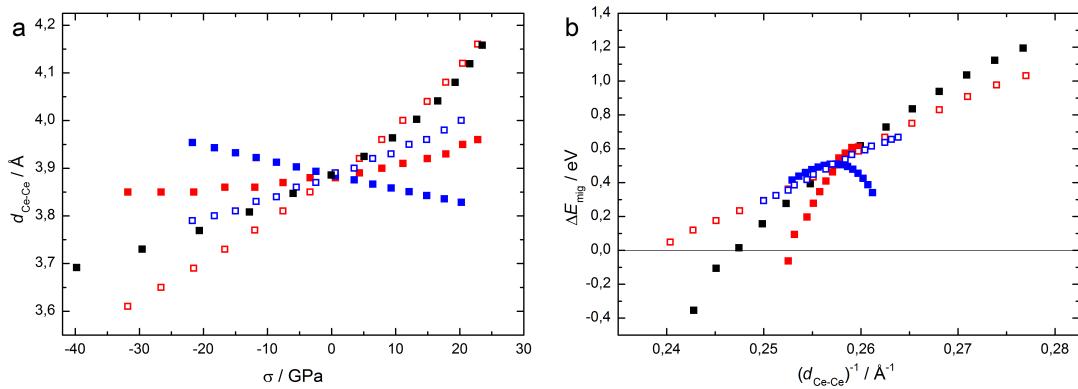


Abbildung 10.10.: a) Der ideale Abstand der Cerionen, die das Sauerstoffion bei der Migration passieren muss, als Funktion des Verzerrungsstresses. b) Migrationsenergie als Funktion des reziproken Kationenabstands. Werte für Migration entlang der isotropen (schwarz), uniaxialen (blau) und biaxialen (rot) Verzerrung sind mit geschlossenen Symbolen dargestellt, offene Werte beziehen sich auf Migration senkrecht zur Verzerrungsrichtung.

Migration zu den nächsten Sauerstoffionen hat, mit roten Symbolen eingezeichnet. Die blauen Symbole zeigen den reziproken Abstand der beiden Cerionen im Sattelpunkt der Migration. Die angegebenen Abstände sind aus den DFT-Rechnungen der relaxierten Sattelpunkte ermittelt worden. Es ist deutlich zu erkennen, dass selbst der Abstand der Cerionen in der Sattelpunktskonfiguration keine Erklärung für den Verlauf der Migrationsenergie geben kann. Stattdessen dominiert der Abstand zu den nächsten Sauerstoffionen $d_{\text{O-O}_{\text{mig}}}$ den Verlauf der Migrationsenergie. Die reziproke Abhängigkeit ist ein Hinweis darauf, dass hier elektrostatische Wechselwirkungen wirken. Der Verlauf dieses Abstands als Funktion der Verzerrung ist dabei schon durch die Verzerrung gegeben und nicht das Resultat der Relaxation der Sauerstoffionen in der Nachbarschaft der Leerstelle(n). In Abb. 10.11b ist der Abstand ohne Berücksichtigung der Relaxation der Ionen gezeigt. Diese acht nächsten Sauerstoffionen, die im Sattelpunkt noch näher zum Ort des Geschehens verschoben werden, wirken mit ihrer abstoßenden Ladung deutlich stärker auf das migrierende Sauerstoffion als die Cerionen und heben so den Zustand im Sattelpunkt energetisch an.

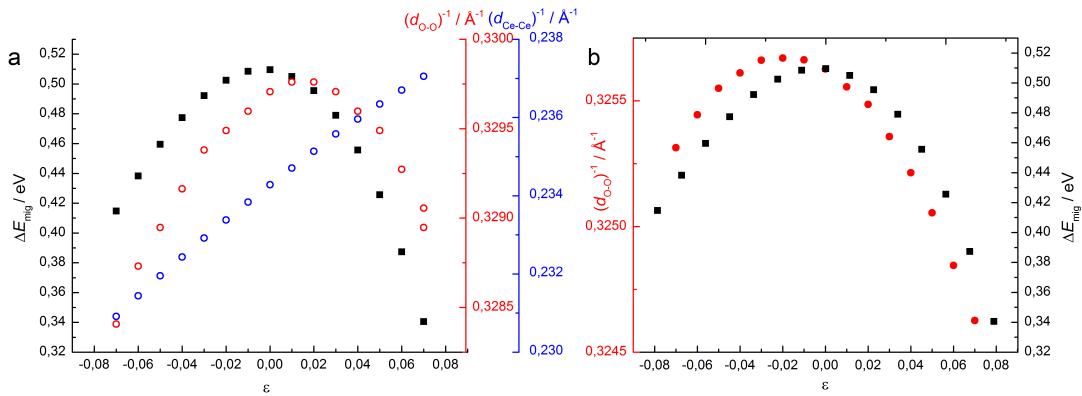


Abbildung 10.11.: Migrationsenergie (schwarz) für Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung als Funktion der Verzerrung. a) Die gemessenen reziproken Abstände zu den benachbarten Sauerstoff- (rot) und Cerionen (blau) im Sattelpunkt der Migration sind ebenfalls angegeben. b) Die berechneten Abstände zu den benachbarten Sauerstoffionen ohne Berücksichtigung der Relaxation in der Nähe der Leerstelle.

Wenn der Einfluss der benachbarten Sauerstoffionen so groß ist, wieso scheint das Modell des kritischen Radius in den anderen Fällen so eine gute Näherung für das Verhalten der Migrationsenergie zu liefern? Die Antwort liegt auf der Hand wenn man Abb. 10.12 betrachtet. Für die Migration in isotrop verzerrtem Ceroxid und senkrecht zur biaxialen Verzerrung verhält sich die Änderung des Abstands zu den nächsten Sauerstoffionen genauso wie der Abstand der Cerionen. Für die Migration senkrecht zur uniaxialen Verzerrung oder in der Ebene der biaxialen Verzerrung gibt es aufgrund der Anisotropie der Verzerrung zwei verschiedene Abstände zu den benachbarten Sauerstoffionen. Während mit der Verzerrung der Abstand zu vier Sauerstoffionen abnimmt, nimmt der Abstand zu den übrigen vier Sauerstoffionen zu. Daher überlagern sich in diesen Fällen die abstoßenden Effekte der Sauerstoffionen, so dass die “Nettoabstoßung” aller acht Ionen mit der Verzerrung den gleichen Trend verfolgt wie der Abstand der Cerionen.

Das Modell des kritischen Radius bietet also nur scheinbar eine gute, einfache Näherung um den Einfluss von Verzerrungen auf die Migrationsbarriere zu beschreiben. Es berücksichtigt die elastischen Effekte beim Migrationssprung.

10. Die Migrationsenergien für verzerrtes Cerioxid

Trotz des größeren Abstands sind es aber die übrigen Anionen, die einen viel stärkeren Einfluss auf die Migrationsbarriere ausüben, wobei dabei wahrscheinlich die Coulomb-Wechselwirkung eine große Rolle spielt.

Hirschfeld und Lustfeld haben die Sauerstoffmigration in isotrop verzerrtem kubischen Zirkonoxid mittels DFT berechnet. Sie können den Einfluss der Verzerrung auf die Migrationsbarriere durch die Verwendung kurzreichweiter Lennard-Jones-Potentiale modellieren. Dabei berücksichtigen sie ausschließlich die Wechselwirkungen des migrierenden Sauerstoffions und der nächsten Cernachbarn [127]. Der Versuch, diesen Ansatz auf die hier gezeigten anisotrop verzerrten Strukturen anzuwenden, führte zu keinem Ergebnis. Da die Anionen dabei nicht berücksichtigt werden und offensichtlich einen starken Einfluss auf die Migrationsbarriere ausüben, überrascht das Fehlschlagen des Versuchs aber nicht.

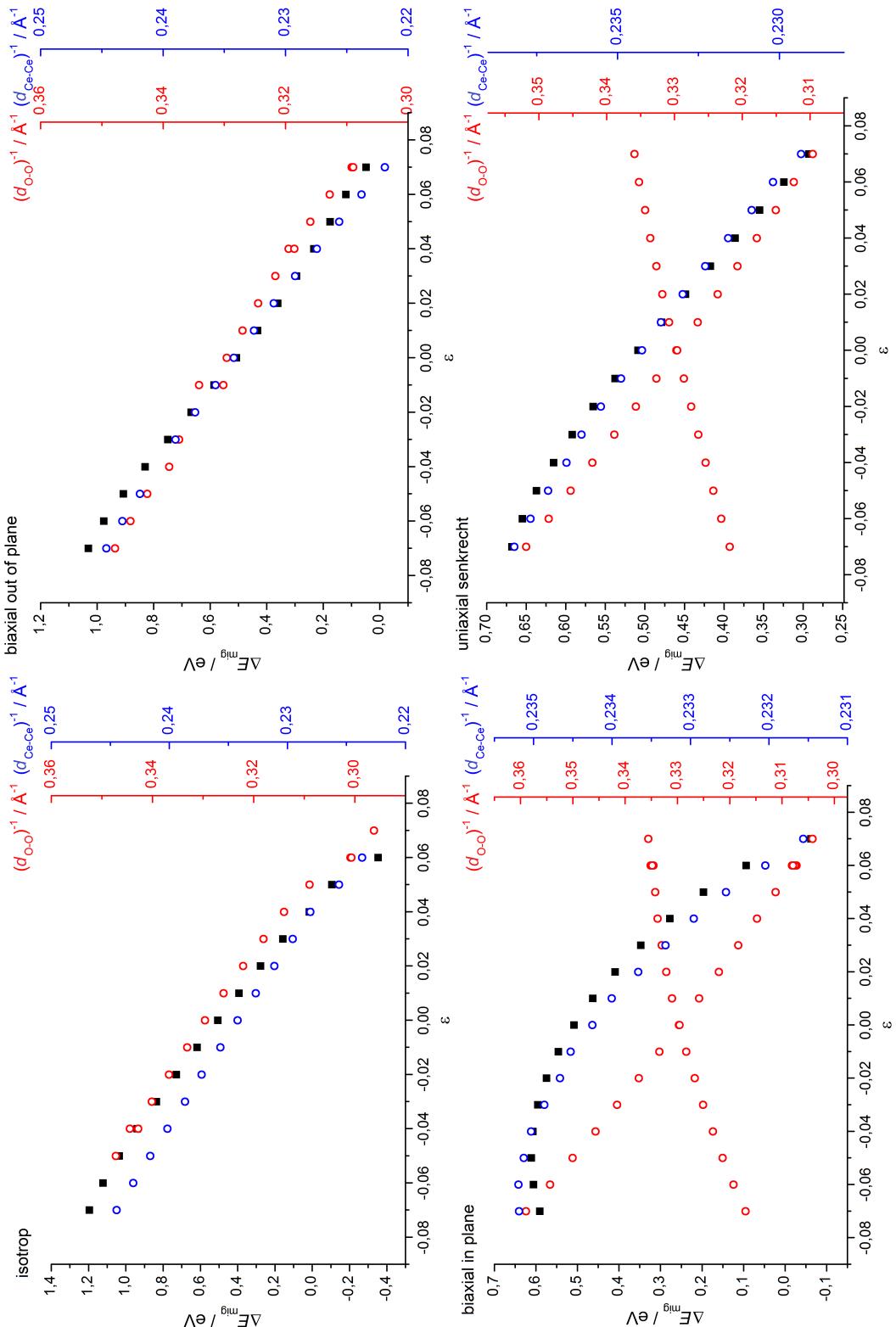


Abbildung 10.12.: Migrationsenergie (schwarz), reziproker Abstand zu den nächsten Sauerstoff- (rot) und Cerionen (blau) in der Sattelpunktskonfiguration als Funktion der Verzerrung.

11. Das Migrationsvolumen

In diesem Kapitel wird eine allgemein gültige Methode beschrieben, um das Migrationsvolumen zu bestimmen. Dafür wird ein Migrationsstresstensor definiert, mit dem unter Verwendung der elastischen Konstanten der Migrationsvolumentensor berechnet wird. Die effektiven Beiträge des Migrationsvolumentensors werden mit dem skalaren Migrationsvolumen verglichen. An einer alternativen Möglichkeit die einzelnen effektiven Beiträge des Migrationsvolumentensors zu berechnen, wird die Gültigkeit des Verfahrens demonstriert. Die einzelnen Beiträge des Migrationsvolumentensors sind für verzerrtes Ceroxid Funktionen des äußeren Verzerrungsstresses. Damit lassen sich die effektiven skalaren Migrationsvolumina anderer Verzerrungen von Ceroxid vorhersagen, wie an mehreren Beispielen demonstriert wird.

Wird die kubische Struktur von Ceroxid hydrostatischem Druck p ausgesetzt, dann gilt für die Gibbs-Energie der Migration:

$$\Delta G_{\text{mig}} = \Delta E_{\text{mig}} + p\Delta V_{\text{mig}} - T\Delta S_{\text{mig}}, \quad (11.1)$$

und das skalare Migrationsvolumen ist die Ableitung der freien Gibbs-Energie der Migration nach dem äußeren Druck bei konstanter Temperatur.

Allgemein kann statt des hydrostatischen Drucks p der Stresstensor $\boldsymbol{\sigma}$ der Verzerrung verwendet werden, wodurch auch anisotrope Verzerrungen ausgedrückt werden können. Die freie Gibbs-Energie der Migration wird dann zu:

$$\Delta G_{\text{mig}} = \Delta E_{\text{mig}} - \text{tr}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta \mathbf{V}_{\text{mig}}) - T\Delta S_{\text{mig}}, \quad (11.2)$$

wobei auch das Migrationsvolumen zu einer tensoriellen Größe wird.

Das effektive skalare Migrationsvolumen ΔV_{mig} kann, unter Vernachlässigung der Entropie, über die Ableitung der Migrationsenergie ΔE_{mig} bei konstantem Volumen nach dem externen (effektiven) Druck p bestimmt werden:

$$\Delta V_{\text{mig}} \approx \left(\frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial p} \right)_V. \quad (11.3)$$

Das Migrationsvolumen ist die Änderung des Gittervolumens beim Migrationsprung, also die Differenz zwischen dem Gittervolumen am Sattelpunkt der Migration und dem Gittervolumen am Ausgangspunkt der Migration.

Nach Aziz ist der Einfluss, den eine Verzerrung der Struktur auf die Diffusion von Ionen ausübt, durch das Aktivierungsvolumen $\Delta \mathbf{V}^*$ charakterisiert [128]. Das Aktivierungsvolumen ist die Summe aus dem Bildungsvolumen $\Delta \mathbf{V}_{\text{form}}$ und dem Migrationsvolumen $\Delta \mathbf{V}_{\text{mig}}$:

$$\Delta \mathbf{V}^* = \Delta \mathbf{V}_{\text{form}} + \Delta \mathbf{V}_{\text{mig}}, \quad (11.4)$$

wobei das Bildungsvolumen, die Änderung des Volumens des Systems bei der Bildung eines Defekts ist (s. Kap. 12). Das Migrationsvolumen ist die zusätzliche Volumenänderung zwischen der Sattelpunkts- und der Startkonfiguration. Sowohl $\Delta \mathbf{V}_{\text{form}}$ als auch $\Delta \mathbf{V}_{\text{mig}}$ sind tensorielle Größen [128].

11.1. Bestimmung der Elemente des Migrationsvolumentensors

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde das Volumen der verzerrten Zellen konstant gehalten, um eine Relaxation in die bevorzugte kubische Struktur zu verhindern. Daher ändert sich bei einem Migrationsprung nicht das Volumen, sondern der Stress des Systems. Auch der Stress σ ist eine tensorielle Größe. Da in der Startkonfiguration (und in der Endkonfiguration)

bereits ein Defekt in Form einer Sauerstoffleerstelle vorliegt, kann analog zum Migrationsvolumen ein Migrationsstresstensor definiert werden. Er ist die Differenz zwischen den Stresstensorkomponenten der Sattelpunkts- und denen der Startkonfiguration:

$$\Delta\sigma_{\text{mig},ij} = \sigma_{\text{Sattelpunkt},ij} - \sigma_{\text{Start},ij}. \quad (11.5)$$

Der Stresstensor des berechneten Systems wird in VASP ausgegeben. Sowohl der Stresstensor der Start- als auch der Stresstensor der Sattelpunktskonfiguration enthalten die gewollte Verzerrung des Gitters, die als Stress ausgedrückte Volumenänderung des Systems durch das Einbringen einer Leerstelle und die lokale Verzerrung des Gitters um den Defekt. Daher entspricht die Differenz beider Stresstensoren bzw. ihrer Elemente dem reinen Migrationsstresstensor. Von den Beiträgen des Migrationsstresstensors waren in allen Fällen nur fünf der neun möglichen Einträge von null verschieden. Die drei Diagonalelemente und zwei der Nichtdiagonalelemente, die aufgrund der Symmetrie des Stresstensors identisch sind. Die Diagonalelemente beschreiben dabei den Stress, der durch die Verschiebung der Ionen beim Migrationssprung in die drei Raumrichtungen entsteht. Die beiden Nichtdiagonalelemente werden durch die Scherbewegung der beiden Cerionen an der Sprungkante verursacht, die im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde. Für einen Sprung in x -Richtung nimmt der Migrationsstresstensor daher diese Form an:

$$\boldsymbol{\sigma}_{\text{mig}} = \begin{bmatrix} \sigma_{\text{mig},xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\text{mig},yy} & \sigma_{\text{mig},yz} \\ 0 & \sigma_{\text{mig},zy} & \sigma_{\text{mig},zz} \end{bmatrix}. \quad (11.6)$$

Findet der Migrationssprung stattdessen in y -Richtung statt, dann sind es die Nichtdiagonalelemente $\sigma_{\text{mig},xz} = \sigma_{\text{mig},zx}$, die ungleich null sind; für einen Sprung in z -Richtung sind es analog die Nichtdiagonalelemente $\sigma_{\text{mig},xy} = \sigma_{\text{mig},yx}$.

Sind die elastischen Konstanten der verzerrten Strukturen bekannt, kann durch sie der Migrationsstresstensor σ_{mig} in einen Migrationsstraintensor ϵ_{mig} überführt werden:

$$\epsilon_{\text{mig},kl} = C_{ijkl}^{-1} \cdot \sigma_{ij} \quad (11.7)$$

Exemplarisch wird hier die Berechnung im Fall isotrop verzerrten Ceroxids gezeigt. Dabei gilt aufgrund der orthotropen Symmetrie für die Diagonalelemente des Migrationsstraintensors:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{mig},xx} &= \frac{\sigma_{\text{mig},xx}}{Y} - \frac{\nu}{Y} \cdot \sigma_{\text{mig},yy} - \frac{\nu}{Y} \cdot \sigma_{\text{mig},zz} \\ \epsilon_{\text{mig},yy} &= -\frac{\nu}{Y} \cdot \sigma_{\text{mig},xx} + \frac{\sigma_{\text{mig},yy}}{Y} - \frac{\nu}{Y} \cdot \sigma_{\text{mig},zz} \\ \epsilon_{\text{mig},zz} &= -\frac{\nu}{Y} \cdot \sigma_{\text{mig},xx} - \frac{\nu}{Y} \cdot \sigma_{\text{mig},yy} + \frac{\sigma_{\text{mig},zz}}{Y}, \end{aligned} \quad (11.8)$$

mit der Poisson-Zahl ν und dem Elastizitätsmodul Y . Für die Nicht-Diagonalelemente gilt:

$$\epsilon_{\text{mig},ij} = \frac{\sigma_{\text{mig},ij}}{\Gamma}, \quad (11.9)$$

mit dem Schermodul Γ . Die elastischen Konstanten sind dabei für die unterschiedlichen Verzerrungen verschieden (s. Kapitel 9.4).

Durch Multiplikation mit dem Volumen der verzerrten Zelle V_{strain} können dann die Elemente des Migrationsstraintensors ϵ_{mig} in Elemente des Migrationsvolumentensors $\Delta \mathbf{V}_{\text{mig}}$ überführt werden:

$$\Delta V_{\text{mig},ij} = \epsilon_{\text{mig},ij} \cdot V_{\text{strain}}. \quad (11.10)$$

Korrespondierend zum Migrationsstresstensor sind nun auch beim Migrationsvolumentensor fünf der neun möglichen Einträge von null verschieden. Für einen Sprung in x -Richtung nimmt der Migrationsvolumentensor daher diese Form an:

$$\Delta \mathbf{V}_{\text{mig}} = \begin{bmatrix} \Delta V_{\text{mig},xx} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta V_{\text{mig},yy} & \Delta V_{\text{mig},yz} \\ 0 & \Delta V_{\text{mig},zy} & \Delta V_{\text{mig},zz} \end{bmatrix}. \quad (11.11)$$

11.1. Bestimmung der Elemente des Migrationsvolumentensors

In Abbildung 11.1 sind die einzelnen Diagonalkomponenten des Migrationsvolumentensors als Funktion der Verzerrung der Struktur, charakterisiert durch ε , gezeigt. Abbildung 11.1a zeigt den Fall der isotrop verzerrten Zelle, in Abb. 11.1b ist der uniaxiale Fall dargestellt und in Abb. 11.1c wird der biaxiale Fall illustriert. Bei der Migration in den anisotrop verzerrten Strukturen können zwei Migrationspfade unterschieden werden: Migration entlang der Verzerrung (parallel zur uniaxialen, bzw. *in-plane* zur biaxialen Verzerrung) und senkrecht dazu. In Abb. 11.1b und c sind die Komponenten des Migrationsvolumentensors bei einem Sprung parallel zur Verzerrung mit schwarzen Symbolen repräsentiert, während für die Komponenten für Sprünge senkrecht zur Verzerrung rote Symbole gewählt wurden.

Bei den drei Diagonalkomponenten des Migrationsvolumentensors können zwei verschiedene Beiträge unterschieden werden: ein Beitrag, der parallel zur Sprungrichtung ist, und zwei Beiträge, die senkrecht zur Sprungrichtung sind. Erfolgt die Migration bspw. entlang der z -Richtung, dann ist $\Delta V_{\text{mig},zz} = \Delta V_{\text{mig},\parallel}$ und $\Delta V_{\text{mig},xx} = \Delta V_{\text{mig},\perp}$ und $\Delta V_{\text{mig},yy} = \Delta V_{\text{mig},\perp}$. In Abb. 11.1 sind die $\Delta V_{\text{mig},\parallel}$ durch Kreise und die $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ durch Dreiecke dargestellt.

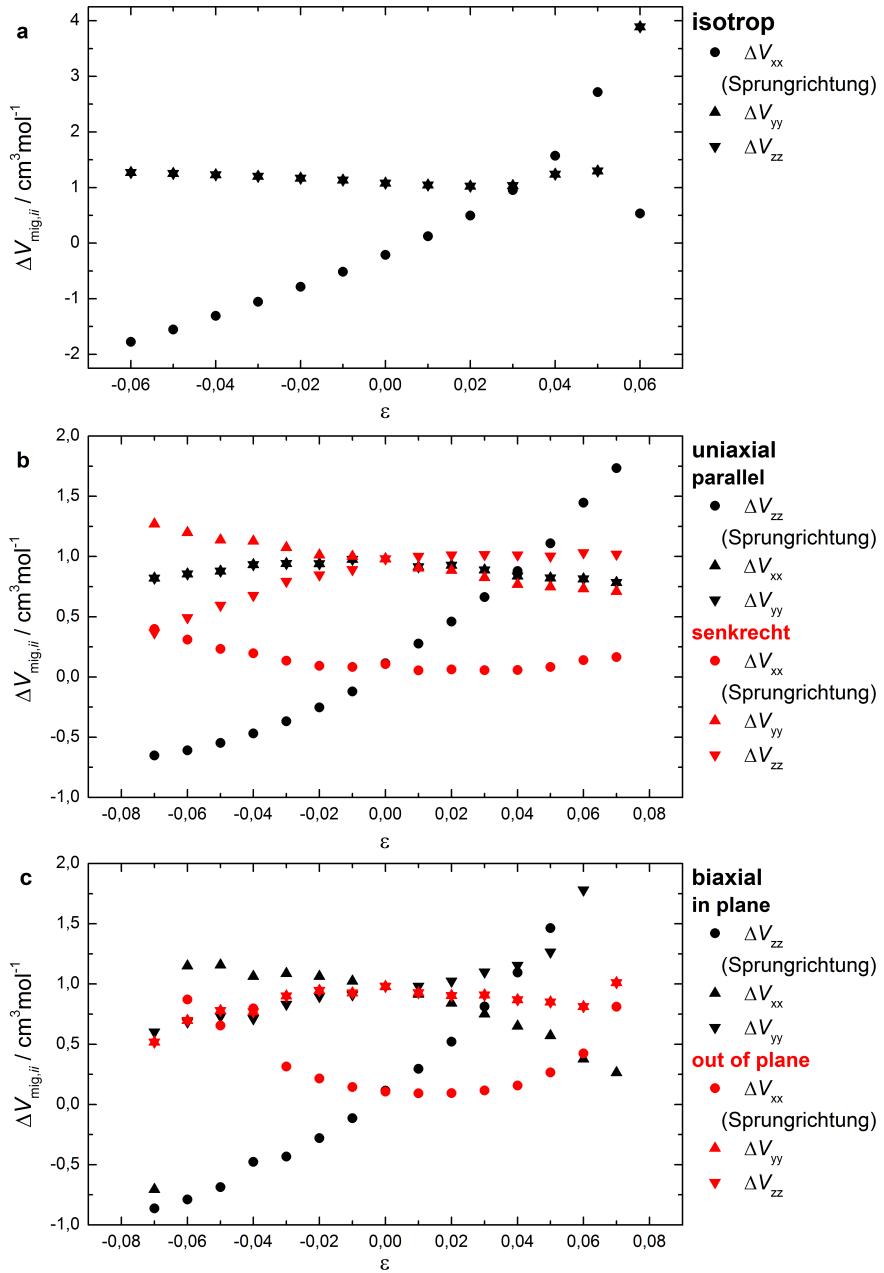


Abbildung 11.1.: Diagonalelemente des Migrationsvolumentensors als Funktion der Verzerrung für isotrop (a), uniaxial (b) und biaxial (c) verzerrtes Ceroxid, für Sprünge entlang der Verzerrung (schwarz) und senkrecht dazu (rot). Elemente des Migrationsvolumentensors senkrecht zur Sprungrichtung der Migration sind durch Dreiecke, die parallel zur Sprungrichtung durch Kreise dargestellt.

In den Fällen, dass die Migration entlang der Verzerrung stattfindet, kann für kleine ε der Beitrag $\Delta V_{\text{mig},\parallel}$ negativ werden. Die Beiträge $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ sind dagegen in allen Fällen positiv. Passiert bei einem Migrationssprung das Sauerstoffion die beiden Kationen, die an der Sprungkante sitzen, dann werden diese auseinandergedrückt. Daher müssen die $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ positiv sein. Die beiden Komponenten $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ sind nur dann identisch, wenn die Struktur in beiden Richtungen orthogonal zur Sprungrichtung identisch ist. Dies ist bei der isotropen Verzerrung, bei Sprüngen parallel zur uniaxialen Verzerrung (schwarze Dreiecke in Abb. 11.1b) und bei Sprüngen out-of-plane zur biaxialen Verzerrung (rote Dreiecke in Abb. 11.1c) der Fall. Unterscheidet sich die Struktur der verzerrten Zelle in den beiden Richtungen senkrecht zur Sprungrichtung, dann sind auch die zwei Komponenten $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ verschieden. Das lässt sich im Fall der Migration senkrecht zur uniaxialen Verzerrung (rote Dreiecke in Abb. 11.1b) und im Fall der Migration in-plane zur biaxialen Verzerrung (schwarze Dreiecke in Abb. 11.1c) erkennen.

Für Migrationssprünge parallel zur Verzerrungsrichtung gibt es bei allen drei verschiedenen Verzerrungen einen (bzw. im biaxialen Fall zwei) Punkt(e) bei positiven ε , an denen die Komponenten senkrecht und parallel zur Sprungrichtung gleich sind: $\Delta V_{\text{mig},\perp} = \Delta V_{\text{mig},\parallel}$. Diese Punkte fallen mit den Stabilitätsgrenzen der verzerrten Strukturen zusammen.

In Abb. 11.2 sind die Nichtdiagonalelemente des Migrationsvolumentensors als Funktion des effektiven äußeren Drucks $p = -1/3\text{tr}\boldsymbol{\sigma}$ gezeigt. Die blauen Symbole zeigen die Elemente für eine isotrop verzerrte Zelle, die roten Symbole stehen für die Elemente der biaxial verzerrten Zelle, die schwarzen Symbole für die Elemente der uniaxial verzerrten Zelle. Die Beiträge bei Migrationssprüngen entlang der Verzerrungsrichtung sind durch Kreise dargestellt, bei Sprüngen die senkrecht zur Verzerrungsrichtung stattfinden, kennzeichnen Dreiecke die Nichtdiagonalbeiträge des Migrationsvolumentensors. Abb. 11.2 zeigt, dass – wie im Fall der $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ – die Größe der Nichtdiagonalbeiträge davon abhängt,

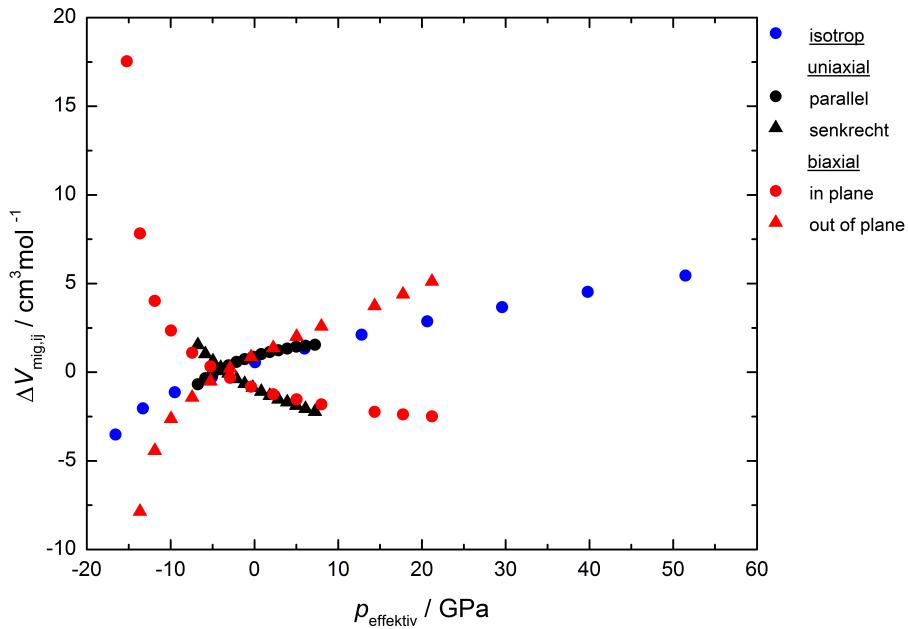


Abbildung 11.2.: Nichtdiagonalelemente des Migrationsvolumentensors für isotrop (blau), uniaxial (schwarz) und biaxial (rot) verzerrtes Ceroxid als Funktion des effektiven äußeren Drucks. Beiträge für Migrationssprünge entlang der Verzerrungsrichtung sind durch Kreise, die für Sprünge senkrecht zur Verzerrung durch Dreiecke wiedergegeben.

ob die beiden Richtungen senkrecht zur Sprungrichtung identisch oder verschieden sind. Da es sich bei den Nichtdiagonalelementen um die Scherungen der Cerionen an der Sprungkante handelt, ist es entscheidend ob die Ebene, in der die Scherung stattfinden, isotrop oder anisotrop ist. Bei Migrationssprüngen in der isotrop verzerrten Zelle, parallel zur uniaxialen Verzerrung und senkrecht zur Ebene der biaxialen Verzerrung, ist die Struktur in der Scherebene isotrop. Daher zeigen die Nichtdiagonalelemente für diese Sprünge die gleiche Abhängigkeit vom effektiven äußeren Druck. Bei Migrationssprüngen senkrecht zur uniaxialen Verzerrung und in der Ebene der biaxialen Verzerrung sind die beiden Richtungen welche die Scherebene aufspannen verschieden. Daher ergibt sich für diese Fälle eine andere charakteristische Abhängigkeit vom effektiven äußeren Druck.

Der Volumentensor der Migration kann allgemein bei Rechnungen unter konstantem Volumen aus dem Migrationstresstensor berechnet werden. Der Migrationsvolumentensor besitzt fünf Elemente, die ungleich null sind: Drei Diagonalelemente mit den Beiträgen parallel und senkrecht zur Sprungrichtung und zwei identische Nichtdiagonalelemente. Allerdings tragen nur jene Elemente des Migrationsvolumentensors zum effektiven (skalaren) Migrationsvolumen ΔV_{mig} bei, die durch den Stresstensor der äußeren Verzerrung des Gitters $\boldsymbol{\sigma}$ "abgerufen" werden. Es gilt:

$$p_{\text{effektiv}} = -\frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\sigma}. \quad (11.12)$$

Im Fall einer isotropen Verzerrung lautet der Stresstensor:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} \quad (11.13)$$

und es ist $p_{\text{effektiv}} = -\sigma$. Da gilt:

$$\sigma \cdot \Delta V_{\text{mig}} = \text{tr} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta \mathbf{V}_{\text{mig}}), \quad (11.14)$$

werden auch nur die Diagonalelemente des Migrationsvolumentensors zum effektiven Migrationsvolumen beitragen:

$$\Delta V_{\text{mig,iso}} = \Delta V_{\text{mig},xx} + \Delta V_{\text{mig},yy} + \Delta V_{\text{mig},zz}. \quad (11.15)$$

Analog folgt für den uniaxialen Fall mit:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\text{uni}} \end{bmatrix}, \longrightarrow p_{\text{effektiv}} = -\frac{1}{3} \sigma_{\text{uni}}, \quad (11.16)$$

dass

$$\Delta V_{\text{mig,uni}} = 3 \cdot \Delta V_{\text{mig},zz}. \quad (11.17)$$

Und für den Fall biaxialer Verzerrung mit

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\text{bax}} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\text{bax}} \end{bmatrix} \longrightarrow p_{\text{effektiv}} = -\frac{2}{3} \sigma_{\text{bax}} \quad (11.18)$$

11. Das Migrationsvolumen

ist das effektive Migrationsvolumen

$$\Delta V_{\text{mig,biax}} = \frac{3}{2}(\Delta V_{\text{mig},yy} + \Delta V_{\text{mig},zz}). \quad (11.19)$$

In Abbildung 11.3 sind für alle drei Verzerrungen die effektiven Migrationsvolumina, die gemäß der Gleichungen 11.15-11.19 aus den Komponenten des Migrationsvolumentensors berechnet worden sind, als Funktion der Verzerrung dargestellt (gefüllte Symbole). Im Vergleich dazu sind die skalaren Migrationsvolumina gezeigt, die aus der Ableitung der Migrationsenergie nach dem effektiven äußeren Druck bestimmt wurden (offene Symbole), wie in Kapitel 10 beschrieben.

Die effektiven Migrationsvolumina, die so auf zwei verschiedene Arten bestimmt wurden, stimmen exzellent miteinander überein. Allein für große Verzerrungen lassen sich Abweichungen erkennen. Diese Abweichungen ergeben sich einerseits aus der Instabilität der Strukturen bei großen Verzerrungen, die sich in den elastischen Daten niederschlägt, die für die Berechnung der Tensorkomponenten benötigt werden. Andererseits wurde an die Migrationsenergie als Funktion des effektiven äußeren Drucks ein Polynom angepasst, um aus der Ableitung dieses Polynoms das effektive skalare Migrationsvolumen zu berechnen. Gerade die Randpunkte bekommen durch die Anpassung eine größere Ungenauigkeit. Dennoch zeigt die hervorragende Übereinstimmung der effektiven Migrationsvolumina die Gültigkeit beider Methoden zur Bestimmung des Migrationsvolumens.

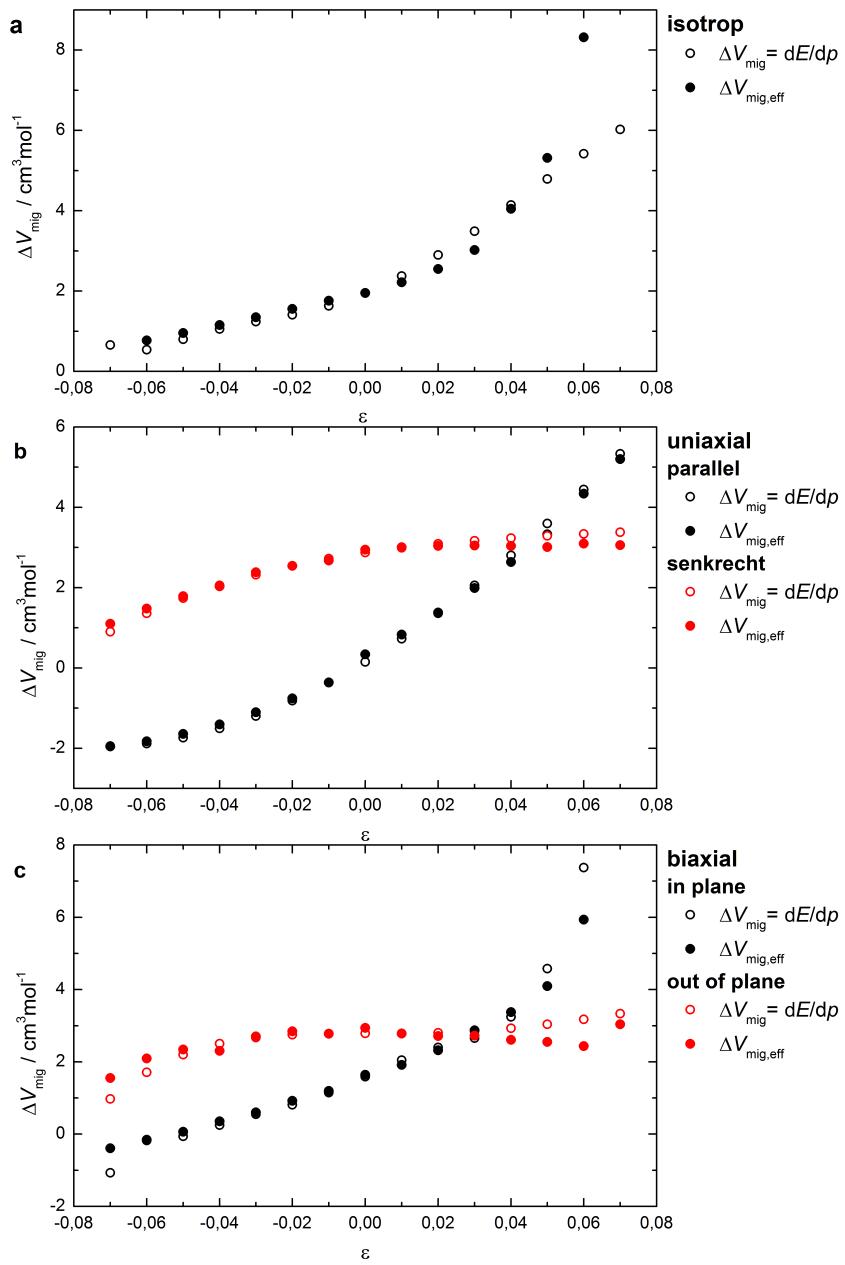


Abbildung 11.3.: Vergleich der effektiven Migrationsvolumina für isotrop (a), uniaxial (p) und biaxial (c) verzerrtes Ceroxid als Funktion der Verzerrung, für Migrationssprünge entlang (schwarze Symbole) und senkrecht zur Verzerrung (rote Symbole). Gefüllte Symbole sind die effektiven Migrationsvolumina aus dem Migrationsvolumentensor, offene Symbole zeigen die skalaren effektiven Migrationsvolumina.

11.2. Alternative Berechnung der effektiven Elemente des Migrationsvolumentensors

Es besteht noch eine weitere unabhängige Möglichkeit die Diagonalelemente des Migrationsvolumentensors zu bestimmen. Dafür ersetzt man in Gl. 11.3 den effektiven Druck p durch den Stress σ der Verzerrung, gemäß Gl. 11.12. Für den Fall uniaxialer Verzerrung gilt $p_{\text{effektiv}} = -\frac{1}{3} \cdot \sigma_{\text{uni}}$, wobei der uniaxiale Stress nur entlang einer der Hauptachsen bspw. der z -Achse anliegt. Damit folgt:

$$\frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{\text{uni}}} = -3 \cdot \frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial p}. \quad (11.20)$$

Wird nun die Migrationsenergie ΔE_{mig} für Sprünge parallel zur Verzerrungsrichtung – also entlang der z -Richtung – betrachtet, dann gilt:

$$-\frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{\text{uni}}} = \Delta V_{\text{mig},\parallel}. \quad (11.21)$$

Man erhält also durch Ableitung der Migrationsenergie nach dem Stress das Migrationsvolumen parallel zur Sprungrichtung. Wird die Migration senkrecht zur uniaxialen Verzerrung betrachtet, dann folgt analog:

$$-\frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{\text{uni}}} = \Delta V_{\text{mig},\perp}, \quad (11.22)$$

und man erhält das Migrationsvolumen senkrecht zur Sprungrichtung.

Die gleichen Überlegungen lassen sich auch für den Fall biaxialer Verzerrungen machen und es folgt für Sprünge in der Ebene der Verzerrung (*in plane*):

$$-\frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{\text{biax}}} = \Delta V_{\text{mig},\parallel} + \Delta V_{\text{mig},\perp}, \quad (11.23)$$

und für Sprünge senkrecht zur Verzerrungsebene (*out of plane*):

$$-\frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{\text{biax}}} = 2 \cdot \Delta V_{\text{mig},\perp}. \quad (11.24)$$

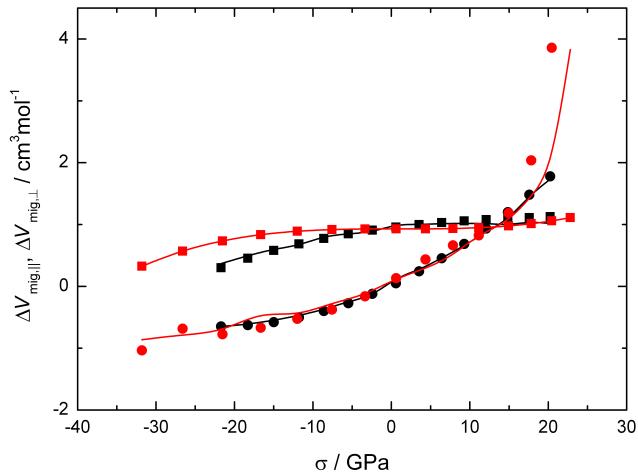


Abbildung 11.4.: Die Beiträge $\Delta V_{\text{mig},\parallel}(\sigma)$ (Kreise) und $\Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma)$ (Quadrate) im Fall biaxialer (rot) und uniaxialer (schwarz) Verzerrung. Die korrespondierenden Elemente des Migrationsvolumentensors sind als Linien dargestellt.

In Abbildung 11.4 sind die Beiträge des Migrationsvolumens parallel und senkrecht zur Sprungrichtung als Funktion von σ gezeigt. In allen Fällen wurde die Migrationsenergie für den jeweiligen Pfad und die jeweilige Verzerrung gegen σ aufgetragen. Anschließend wurde ein Polynom an die Werte angepasst und die entsprechenden Migrationsvolumina, die als senkrecht bzw. parallel zur Sprungrichtung identifiziert wurden, konnten durch Ableitung des Polynoms berechnet werden. Für den uniaxialen Fall wurden schwarze Symbole gewählt, die roten Symbole zeigen die für den biaxialen Fall bestimmten Volumina. Kreise stellen die Beiträge $\Delta V_{\text{mig},\parallel}$ dar, Quadrate die $\Delta V_{\text{mig},\perp}$. Die korrespondierenden Elemente des Migrationsvolumentensors sind als Linien dargestellt. Die auf zwei unabhängige Arten und über zwei Wege (uniaxial und biaxial verzerrtes Cerroxid) berechneten Komponenten des Migrationsvolumentensors $\Delta V_{\text{mig},\parallel}$ und $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ stimmen im Bereich von $-10 \text{ GPa} \leq \sigma \leq 15 \text{ GPa}$ hervorragend miteinander überein.

11.3. Modell eines universellen Migrationsvolumentensors

Die Abbildung 11.4 zeigt die hervorragende Übereinstimmung zwischen den auf unabhängige Arten bestimmten Komponenten des Migrationsvolumentensors und steht damit in Übereinstimmung zu der Beschreibung des Migrationsvolumens als Tensor von Aziz *et al.* [92] [128]. Darüberhinaus zeigt sie, dass die effektiven Beiträge zum Migrationsvolumen in beiden Fällen der Verzerrung eine übereinstimmende Funktion von σ sind, ein Aspekt der bei Aziz *et al.* keine Erwähnung findet. Daher folgt die Hypothese, dass $\Delta V_{\text{mig},\parallel}$ und $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ für jede beliebige Verzerrung eine Funktion von σ sind und nicht von der Art der Verzerrung abhängen. Die Richtigkeit dieser Hypothese lässt sich demonstrieren, wenn es möglich ist, für andere Verzerrungen zu zeigen, dass das effektive Migrationsvolumen ΔV_{mig} aus den Komponenten des Migrationsvolumentensors bestimmt werden kann.

Die vier möglichen Komponenten des Migrationsvolumentensor – die Diagonalelemente $\Delta V_{\text{mig},\parallel}$, $\Delta V_{\text{mig},\perp}$ und die Nichtdiagonalelemente $\Delta V_{\text{off,identisch}}$ und $\Delta V_{\text{off,verschieden}}$ – von Ceroxid lassen sich durch Anpassung von Polynomen als Funktionen von σ beschreiben (vgl. Abb. 11.4). Auf den Diagonalen sitzen die Beiträge

$$\Delta V_{\text{mig},\parallel}(\sigma) = 0,03885 + 0,09642 \cdot \sigma + 0,00293 \cdot \sigma^2 + 0,0000669875 \cdot \sigma^3$$

$$\Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma) = 1,59114 + 0,01358 \cdot \sigma - 0,000425071 \cdot \sigma^2.$$

Zusätzlich gibt es noch zwei Nichtdiagonalelemente, die aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Migrationsvolumentensors gleich sind. Sie sind abhängig von der Symmetrie senkrecht zur Sprungrichtung und können als Funktion des effektiven äußeren Drucks $p = -\frac{1}{3}\text{tr}\sigma$ ausgedrückt werden (vgl. Abb. 11.2):

$$\Delta V_{\text{off,identisch}} = -0,79565 + 0,22453 \cdot p + 0,00147 \cdot p^2 - 0,000141277 \cdot p^3$$

$$\Delta V_{\text{off,verschieden}} = 1,35489 - 0,19714 \cdot p - 0,00984 \cdot p^2 - 0,00139 \cdot p^3.$$

11.3.1. Anwendung des Modells auf isotrop verzerrtes Ceroxid

Zunächst wird die Gültigkeit der Hypothese eines universellen Migrationsvolumentensors am Fall isotroper Verzerrung demonstriert. Gemäß des Stresstensors isotroper Verzerrung (s.o.) folgt:

$$-\frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial \sigma_{\text{iso}}} = \Delta V_{\text{mig},\parallel} + 2\Delta V_{\text{mig},\perp} = \frac{\partial \Delta E_{\text{mig}}}{\partial p_{\text{effektiv}}} = \Delta V_{\text{mig}}. \quad (11.25)$$

In Abbildung 11.5 wird das so bestimmte Migrationsvolumen mit dem effektiven Migrationsvolumen des isotropen Falls verglichen. Dabei wird nur der Stabilitätsbereich gezeigt. Das durch Differenzierung der Migrationsenergie nach dem äußeren Druck erhaltene effektive Migrationsvolumen wird für kleine Drücke hervorragend durch die Komponenten $\Delta V_{\text{mig},\parallel}(\sigma)$ und $\Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma)$ wiedergegeben, wenn man den Gültigkeitsbereich von $-10 \text{ GPa} \leq \sigma \leq 15 \text{ GPa}$ bedenkt.

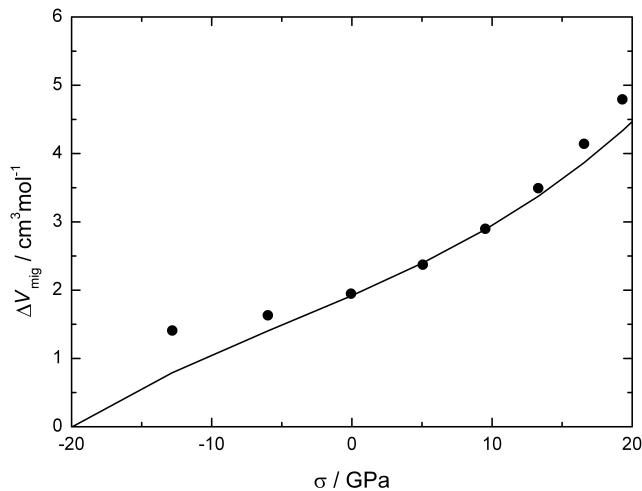


Abbildung 11.5.: Skalares effektives Migrationsvolumen (Kreise) für isotrop verzerrtes Ceroxid und Modellierung des effektiven Migrationsvolumen durch die Komponenten $\Delta V_{\text{mig},\parallel}(\sigma)$ und $\Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma)$.

11.3.2. Anwendung des Modells auf die (111)-Zelle

Betrachtet man nun Ceroxid, das biaxial senkrecht zur (111)-Richtung verzerrt wird, dann sollte auch in diesem Fall das Migrationsvolumen aus den Komponenten $\Delta V_{\text{mig},\parallel}(\sigma)$ und $\Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma)$ berechnet werden können. Dafür muss der Stressensor der (111)-Zelle:

$$\boldsymbol{\sigma}_{(111)} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{(111)} \quad (11.26)$$

transformiert werden. Um von der (100)-Richtung zur (111)-Richtung zu gelangen, ist eine Rotation von -45° um die x -Achse und eine anschließende Rotation von $35,2644^\circ$ um die y -Achse notwendig. Die Transformationsmatrix lautet daher:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \sqrt{(2/3)} & -\sqrt{(1/6)} & \sqrt{(1/6)} \\ 0 & \sqrt{(1/2)} & \sqrt{(1/2)} \\ -\sqrt{(1/3)} & -\sqrt{(1/3)} & \sqrt{(1/3)} \end{bmatrix}. \quad (11.27)$$

Für die Transformation von $\boldsymbol{\sigma}_{(111)}$ in (100)-Richtung dann gilt:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_{(100)} &= \mathbf{T}^{-1} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{(111)} \cdot \mathbf{T} \\ &= \begin{bmatrix} 2/3\sigma & -1/3\sigma & 1/3\sigma \\ -1/3\sigma & 2/3\sigma & 1/3\sigma \\ 1/3\sigma & 1/3\sigma & 2/3\sigma \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (11.28)$$

wobei die Spur des Tensors, also der effektive äußere Druck, erhalten bleibt. Da die Migrationssprünge weiterhin entlang der Hauptachsen der (100)-Zelle erfolgen, werden $\Delta V_{\text{mig},\parallel}(\sigma)$ und $\Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma)$ weiterhin die Diagonalelemente von $\Delta \mathbf{V}_{\text{mig}}$ besetzen. Allerdings werden nun auch die Nichtdiagonalelemente einen Beitrag zum effektiven Migrationsvolumen leisten. Es gibt allerdings nur einen Nichtdiagonalbeitrag $\Delta V_{\text{mig},ij} = \Delta V_{\text{mig},ji}$, der von den Richtungen senkrecht zur Sprungrichtung – ob sie identisch oder verschieden sind – abhängt. Die Berechnung des Migrationsvolumens wird hier an einem Beispiel demonstriert. Aus

Gründen der Übersichtlichkeit wird in der folgenden Rechnung auf das Symbol Δ und den Index $_{\text{mig}}$ beim Migrationsvolumen V verzichtet. Es ergibt sich für einen Sprung in der x -Richtung der (100)-Zelle folgendes Migrationsvolumen:

$$\begin{aligned}
 \sigma \cdot V_{\text{mig,effektiv}} &= \text{tr} \left(\begin{bmatrix} 2/3 \cdot \sigma & -1/3 \cdot \sigma & 1/3 \cdot \sigma \\ -1/3 \cdot \sigma & 2/3 \cdot \sigma & 1/3 \cdot \sigma \\ 1/3 \cdot \sigma & 1/3 \cdot \sigma & 2/3 \cdot \sigma \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} V_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & V_{\perp} & V_{\text{off}} \\ 0 & V_{\text{off}} & V_{\perp} \end{bmatrix} \right) \\
 &= \text{tr} \begin{bmatrix} 2/3 \cdot \sigma \cdot V_{\parallel} & -1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\perp} + 1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\text{off}} & -1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\text{off}} + 1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\perp} \\ -1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\parallel} & 2/3 \cdot \sigma \cdot V_{\perp} + 1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\text{off}} & 2/3 \cdot \sigma \cdot V_{\text{off}} + 1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\parallel} \\ -1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\parallel} & 1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\perp} + 2/3 \cdot \sigma \cdot V_{\text{off}} & 1/3 \cdot \sigma \cdot V_{\text{off}} + 2/3 \cdot \sigma \cdot V_{\perp} \end{bmatrix} \\
 &\longrightarrow V_{\text{mig,effektiv}} = 2/3 \cdot V_{\parallel} + 4/3 \cdot V_{\perp} + 2/3 \cdot V_{\text{off}}.
 \end{aligned} \tag{11.29}$$

Unter der Annahme, dass die Richtungen senkrecht zum Migrationssprung identisch sind, also $V_{\text{off}} = V_{\text{off,identisch}}$, ergibt sich mit dem transformierten Stress-tensor und der Berücksichtigung der übrigen Sprungrichtungen (in y - und z -Richtung):

$$\Delta V_{\text{mig}} = 2/3 \Delta V_{\text{mig},\parallel} + 4/3 \Delta V_{\text{mig},\perp} \pm 2/3 \Delta V_{\text{off,identisch}} \tag{11.30}$$

Dass hier zwei Lösungen möglich sind, passt ausgezeichnet zu den beiden Migrationspfaden in der biaxial verzerrten (111)-Zelle. Abbildung 11.6 zeigt die effektiven Migrationsvolumina für beide Pfade als Funktion von σ (Punkte und Quadrate) und die gemäß Gl. 11.30 berechneten Linien. Der Trend und die Werte des effektiven Migrationsvolumens werden durch die berechneten Werte gut wiedergegeben. Die Abweichungen kann dadurch erklärt werden, dass die mit GGA+ U berechneten Migrationsenergien für die unverzerrte Struktur nicht in allen sechs Sprungrichtungen gleich sind und daher nur von qualitativer Gültigkeit. Dennoch zeigt Abb. 11.6 eindeutig die Stärke des Modells der effektiven Komponenten des Migrationsvolumentensors.

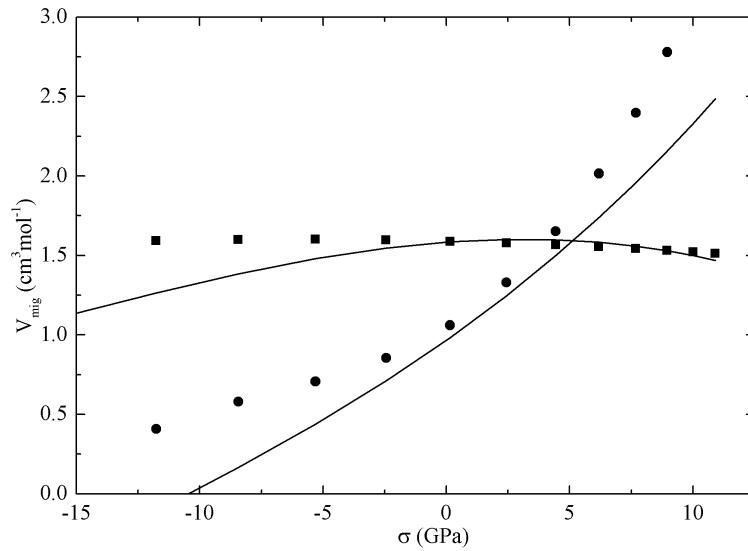


Abbildung 11.6.: Effektives skalares Migrationsvolumen (Kreise, Quadrate) der Sauerstoffmigration in Ceroxid biaxial zur [111]-Richtung verzerrt. Die Linien zeigen das Migrationsvolumen aus dem Modell der Komponenten des Migrationsvolumentensors.

11.3.3. Anwendung des Modells auf die (110)-Zelle

Da nun gezeigt wurde, dass sich mit dem Modell des universellen Migrationsvolumentensors die Migrationvolumina für beliebige Verzerrungen vorhersagen lassen, können auch die übrigen häufig vorkommenden Orientierungen von Dünnschichten berechnet werden. Obwohl die (111)-Oberfläche die energetisch günstigste ist, wächst Ceroxid je nach verwendetem Substrat auch in (110)-Richtung auf ([57, 85, 86]).

Um von der (100)-Richtung in die (110)-Richtung zu gelangen, ist eine Rotation um 45° um die y -Achse erforderlich. Die entsprechende Transformationsmatrix lautet:

$$\mathbf{T}_{(100) \rightarrow (110)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \quad (11.31)$$

Unter der Annahme, dass die (110)-Zelle gleichmäßig biaxial verzerrt wird, transformiert sich der Stresstensor wie folgt:

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{\sigma}_{(110)} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} \longrightarrow \boldsymbol{\sigma}_{(100)} = \mathbf{T}_{(100) \rightarrow (110)}^{-1} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{(110)} \cdot \mathbf{T}_{(100) \rightarrow (110)} \\
 &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix}, \tag{11.32}
 \end{aligned}$$

bleibt also unverändert. Es ergeben sich daher zwei mögliche Migrationsvolumina:

$$\Delta V_{\text{mig}} = \Delta V_{\text{mig},\parallel}(\sigma) + \Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma) \text{ und } \Delta V_{\text{mig}} = 2\Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma),$$

die gleichen wie im Fall biaxialer Verzerrung. In Abb. 11.7 sind die beiden Migrationspfade in der entsprechenden Elementarzelle dargestellt. Zwei Migrationspfade liegen in der Ebene der Verzerrung (einer ist beispielhaft in Abb. 11.7 blau dargestellt), die übrigen vier Migrationspfade verlaufen schräg zur Verzerrungsebene (einer ist in Abb. 11.7 beispielhaft grün dargestellt). Die Grundfläche der in Abb. 11.7 Zelle ist die Ebene der Verzerrung.

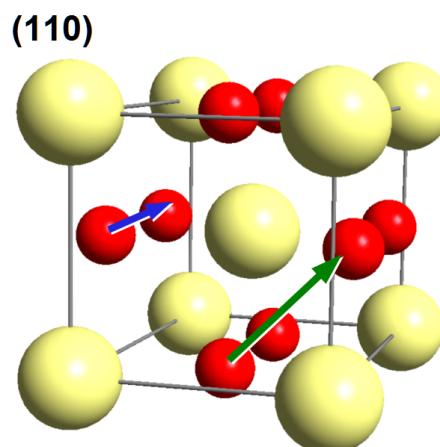


Abbildung 11.7.: Die beiden Migrationspfade in der (110)-Zelle.

12. Das Bildungsvolumen

In diesem Abschnitt werden zwei Methoden vorgestellt, wie das Bildungsvolumen einer Sauerstoffleerstelle berechnet werden kann. Beide Methoden bedienen sich des Bildungsstresstensors, der aus der Differenz der einzelne Elemente des Stresstensors der $2 \times 2 \times 2$ Superzelle mit zweifach positiv geladener Leerstelle und dem Stresstensor der idealen Superzelle gebildet wird.

12.1. Der Bildungsstresstensor

Um das Bildungsvolumen zu berechnen kann das Volumen einer idealen Zelle mit dem Volumen einer gleichgroßen Zelle mit Defekt verglichen werden. Dies ist aber nur dann möglich, wenn in beiden Fällen das Volumen als Relaxationsparameter bei der Simulation freigegeben wird. Da das Volumen der Superzellen konstant gehalten wurde, um eine Relaxation der verzerrten Zellen in die kubische Struktur zu verhindern, muss zur Berechnung der Bildungsvolumina ein anderer Weg gewählt werden. Dieser Weg erfolgt, analog zur Bestimmung der Migrationsvolumina, über die einzelnen Elemente des Bildungsstresstensors $\Delta\sigma_{\text{form}}$. Dafür werden von den einzelnen Elementen des Stresstensors der Zelle mit einer Leerstelle $\sigma_{\text{Vac},ij}$ die entsprechenden Elemente des Stresstensors der gleichgroßen idealen Zelle $\sigma_{\text{ideal},ij}$ abgezogen:

$$\Delta\sigma_{\text{form},ij} = \sigma_{\text{Vac},ij} - \sigma_{\text{ideal},ij}. \quad (12.1)$$

In Abbildung 12.1 sind die einzelnen Komponenten des Bildungsstresstensors als Funktion des äußeren Drucks und des Stresses der Verzerrung gezeigt. In keinem

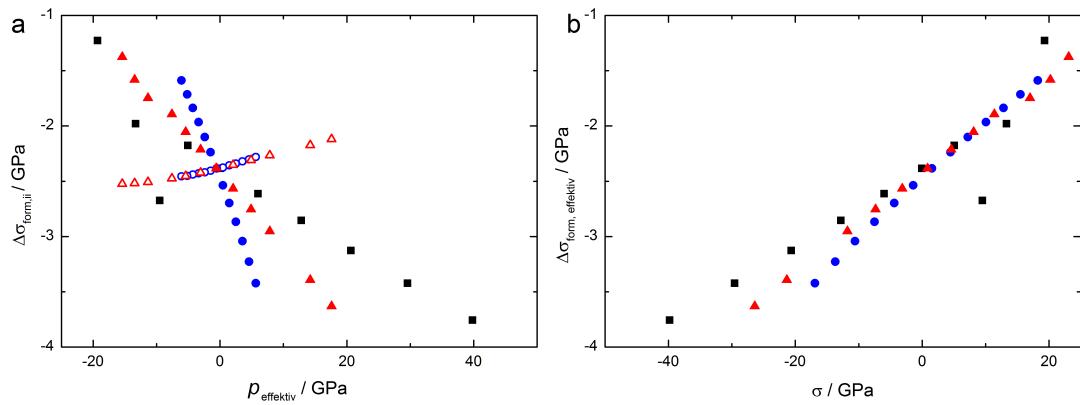


Abbildung 12.1.: Die Komponenten des Bildungsstresstensors $\Delta\sigma_{\text{form},ii}$, a) als Funktion des effektiven äußeren Drucks p und (b) des Verzerrungsstresses σ , im Fall isotroper (schwarze Symbole), uniaxialer (blaue Symbole) und biaxialer (rote Symbole) Verzerrung. Gefüllte Symbole kennzeichnen die Beiträge in Richtung der Verzerrung, offene Symbole die Beiträge in den unverzerrten Richtungen.

Fall hatte der Bildungsstresstensor Nichtdiagonalelemente. Es gibt zwei verschiedene Änderungen in den Elementen des Stresstensors: zum einen die Beiträge entlang der Verzerrungsrichtung (ausgefüllt Symbole in Abb. 12.1a und Abb. 12.1b) und zum anderen die Beiträge in den nicht verzerrten Richtungen (offene Symbole in Abb. 12.1a). In allen Fällen sind die $\Delta\sigma_{\text{form},ii}$ negativ, das Volumen verkleinert sich demnach, wenn eine Sauerstoffleerstelle in das Gitter eingebracht wird. Die Änderungen in den nichtverzerrten Richtungen sind abhängig vom effektiven äußeren Druck (vgl. offene Symbole in Abb. 12.1a) und nicht von der Art der Verzerrung. In allen Fällen sind die Änderungen in den nichtverzerrten Richtungen deutlich kleiner als in den Richtungen der Verzerrung (gefüllte Symbole in Abb. 12.1). Die Änderungen entlang der Verzerrungsrichtung sind dagegen abhängig vom Verzerrungsstress und unabhängig von der Art der Verzerrung (s. Abb. 12.1b). Aus den Elementen des Bildungsstresstensors können nun die Elemente des Bildungsvolumentensors berechnet werden.

12.2. Bestimmung des Bildungsvolumentensors

Ágoston und Kalbe haben zur Berechnung der skalaren Bildungsvolumina folgende Methode vorgeschlagen [129]:

$$\Delta V_{\text{form}} = \frac{1}{3} \frac{\text{tr}(\Delta \sigma_{\text{form}}) \cdot V}{K}. \quad (12.2)$$

Dabei wird der hydrostatische Anteil – also ein Drittel der Spur – des Bildungsstresstensors mit dem Volumen der (verzerrten) Zelle V multipliziert und durch den Bulkmodul K geteilt. Der Bulkmodul beschreibt, wie das Material auf eine hydrostatische Druck- bzw. Stressänderung reagiert. Für die isotrop verzerrte Zelle ist der Bulkmodul für verschiedene externe Drücke gegeben durch:

$$K(p) = K_0 + K'_0 \cdot p, \quad (12.3)$$

und die in Kap. 9.1 bestimmten Werte für $K_0 = 180,59$ GPa und $K'_0 = 4,44$ können verwendet werden, um (innerhalb des Stabilitätsbereichs der Struktur) für jeden äußeren Druck den entsprechenden Bulkmodul $K(p)$ zu berechnen.

Um zu prüfen, ob diese Berechnung von K auch für die verzerrten Strukturen möglich ist, wurden die verschiedenen verzerrten Strukturen mit einem Faktor zwischen 0,9 und 1,1 skaliert. Die Gitterenergie wurde als Funktion des Gittervolumens dargestellt und die Birch-Murnaghan Zustandsgleichung wurde an die Daten angepasst [112]. So wird der für jede Verzerrung spezifische Bulkmodul $K = K_0$ bestimmt. In Abb. 12.2 sind die so bestimmten Bulkmoduln als Funktion des effektiven äußeren Drucks dargestellt. Die Werte stimmen für die verschiedenen Verzerrungen ausgezeichnet miteinander überein und können darüberhinaus gut durch die Werte des Bulkmoduls für isotrop verzerrtes Cer-oxid beschrieben werden, der als Linie in Abb. 12.2 eingezeichnet ist. Mit den so bestimmten Werten für den Bulkmodul kann das skalare Bildungsvolumen aus der Spur des Bildungsstresstensors berechnet werden.

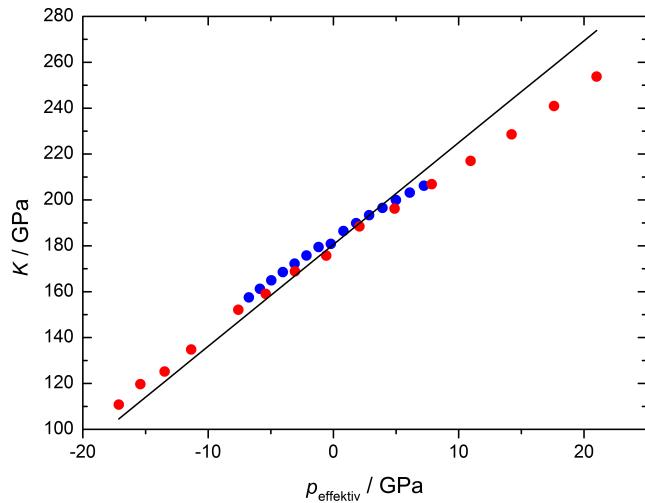


Abbildung 12.2.: Bulkmoduln von uniaxial (blaue Symbole) und biaxial (rote Symbole) verzerrtem Ceroxid als Funktion des effektiven äußeren Drucks. Der Bulkmodul von isotrop verzerrtem Ceroxid ist als Linie eingezeichnet.

Gleichzeitig ist es möglich mit Hilfe der elastischen Konstanten die einzelnen Elemente des Bildungsstresstensors $\Delta\sigma_{\text{form},ii}$ in Elemente eines Bildungsstrain-tensors $\Delta\epsilon_{\text{form},ii}$ zu überführen und damit die einzelnen Elemente des Bildungsvolumentensors $\Delta V_{\text{form},ii} = \epsilon_{\text{form},ii} \cdot V_{\text{Latt,strain}}$ zu berechnen, genau wie die Elemente des Migrationsvolumentensors aus dem Migrationsstresstensor berechnet werden können.

In Abb. 12.3a sind die auf beide Arten bestimmten Bildungsvolumina gezeigt. Das skalare Bildungsvolumen, berechnet aus der Spur des Bildungsstresstensors, ist durch gefüllte Symbole dargestellt, wohingegen die Spur des Bildungsvolumentensors durch offene Symbole repräsentiert wird. Beide Methoden liefern Werte für das Bildungsvolumen die ausgezeichnet miteinander übereinstimmen. Für unverzerrtes Ceroxid wird für eine einzelne Sauerstoffleerstelle ein Bildungsvolumen von $-17,46 \text{ \AA}^3$ erhalten.

Allerdings wurde bei den Berechnungen das Volumen der Superzelle konstant gehalten. Wird das Volumen als zusätzlicher Relaxationsparameter freigegeben, erhält man durch den Vergleich der Zelle mit Sauerstoffleerstelle und der idea-

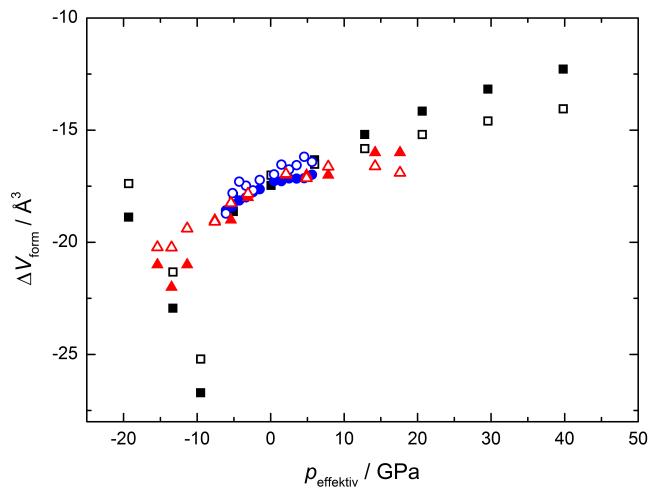


Abbildung 12.3.: Bildungsvolumen für eine Sauerstofffleerstelle in einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle als Funktion des effektiven äußeren Drucks. Die Werte des isotropen Falls sind durch schwarze, die des uniaxialen durch blaue und die des biaxialen durch rote Symbole dargestellt. Die skalaren Bildungsvolumina sind als gefüllte Symbole und die Spur des Bildungsvolumentensors durch offene Symbole dargestellt.

len Zelle bei einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle ein Bildungsvolumen von $-18,20 \text{ \AA}^3$ [130]. Die hier gezeigten Methoden liefern also bis auf eine geringe Abweichung übereinstimmende Werte.

13. Kinetic Monte Carlo

Simulation von verzerrtem

Ceroxid

In diesem Kapitel werden zunächst das verwendete Modell zur Bestimmung der Migrationsbarrieren vorgestellt und die verschiedenen Energien, die zur Migrationsbarriere beitragen, diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse der KMC-Simulationen behandelt und ein einfaches Modell zur Vorhersage der KMC-Ergebnisse gezeigt. Alle gezeigten KMC-Simulationen wurden von Benjamin Grope und Philipp Hein durchgeführt.

13.1. Das Modell

Die DFT-Berechnungen haben gezeigt, dass eine Verzerrung der kubischen Fluoritstruktur von Ceroxid die Migrationsbarriere im undotierten Fall deutlich verändern kann. Allerdings ist dies nur die Migrationsbarriere für einen einzelnen Sprung. Um die makroskopische Leitfähigkeit zu bestimmen, wurden KMC-Simulationen an der verzerrten Struktur durchgeführt.

Da die intrinsische Leerstellenkonzentration von Ceroxid sehr gering ist, wird in der Regel dotiertes Ceroxid verwendet, da dabei die Leerstellenkonzentration durch die Dotierung vorgegeben wird. Für diese Arbeit wurde Sm-dotiertes Ceroxid ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$) gewählt, da die höchsten Leitfähigkeiten bei einer

Sm-Dotierung zwischen $x = 0,10$ und $x = 0,20$ gemessen wurden. Bei den Simulationen wurde ein physikalisches Modell gewählt, d.h. in der gewählten Struktur aus $16 \times 16 \times 16$ Elementarzellen wurden zufällig Cerionen durch Samariumionen ersetzt und für je zwei Samariumionen eine Leerstelle erzeugt.

Zur Berechnung der effektiven Migrationsbarriere wurde das lineare Modell von Nakayama und Martin benutzt ([56, 62, 109]):

$$\Delta E_{\text{mig,effektiv}} = \Delta E_{\text{mig,Kante}} - N_{\text{RE}}\Delta E_{\text{NN}} - N_{\text{VV}}\Delta E_{\text{VV}}. \quad (13.1)$$

In diesem Modell addieren sich die verschiedenen Energiebeiträge der Migrationskante $\Delta E_{\text{mig,Kante}}$, der Anziehung von Samarium und Sauerstoffleerstelle ΔE_{NN} und die Abstoßung der Leerstellen ΔE_{VV} . Nur Nächste-Nachbarn-Wechselwirkungen werden dabei berücksichtigt. Da bei der verzerrten Zelle die Näherung $\Delta H_{\text{mig}} = \Delta E_{\text{mig,Kante}}(p = 0) + p \cdot \Delta V_{\text{mig}} \approx \Delta E_{\text{mig,Kante}}$ nicht mehr gerechtfertigt ist, wurden anstatt der Migrationsenergien die Migrationsenthalpien bei der Simulation verwendet.

Um dem linearen Modell von Nakayama und Martin gerecht zu werden, war die Berechnung weiterer Energien bzw. Enthalpien notwendig. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden im Folgenden kurz vorgestellt.

13.1.1. Die Kantenenergie

Die Substitution eines oder beider Cerionen auf der Sprungkante zwischen zwei benachbarten Sauerstoffplätzen erhöht, aufgrund des höheren Ionenradius des Samariumions, die Migrationsbarriere. Mittels DFT wurde die Migrationsenergie für diese Konfigurationen, die in Abb. 13.1 gezeigt sind, bestimmt. Für die Samariumionen wurde dabei kein zusätzlicher U -Parameter gewählt.

In Abb. 13.2 sind als Beispiel die Migrationsenergien und -enthalpien für isotrop verzerrtes Ceroxid gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, wie die Migrationsenergie

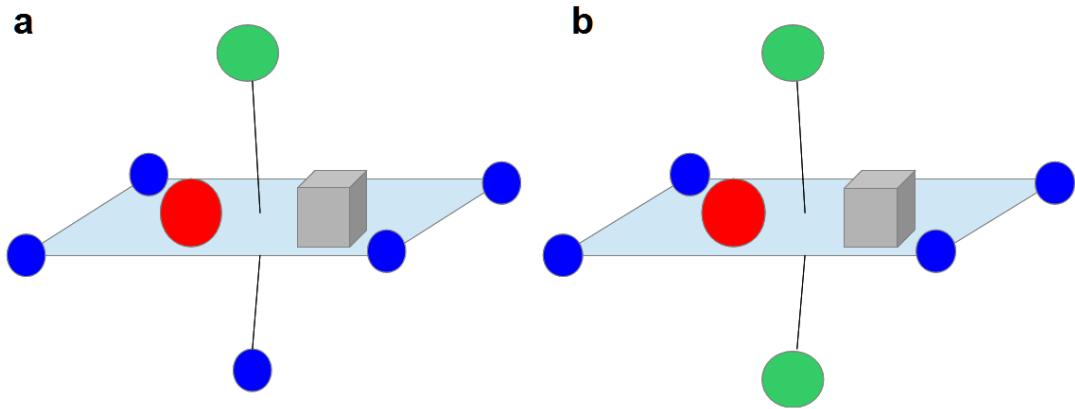


Abbildung 13.1.: Um den Einfluß von Sm-Dotierung auf die Migrationsenergie zu bestimmen, wurden auf der Sprungkante a) ein Cerion bzw. b) zwei Cerionen durch Samarium ersetzt.

durch die Substitution von Cer durch Samarium erhöht wird. Die Migrationsenergien und -enthalpien für die anisotrop verzerrten Strukturen finden sich im Anhang. Im unverzerrten Fall wird durch die Substitution von Cerionen an der Sprungkante die Migrationsenergie von ursprünglich 0,506 eV auf 0,681 eV (bei Substitution eines Cerions durch Samarium) bzw. auf 1,080 eV (bei Substitution beider Cerionen durch Samariumionen) erhöht. Diese Werte sind etwa 0,03 eV höher als die Werte von Nakayama und Martin [56], was dadurch erklärt werden kann, dass in dieser Arbeit GGA+ U als Potential verwendet wurde, während Nakayama und Martin auf einen zusätzlichen U -Parameter verzichtet haben. Das Migrationsvolumen wurde bestimmt, indem ein Polynom an die Datenpunkte $\Delta E_{\text{mig},\text{Kante}}$ als Funktion des Drucks angepasst wurde und die Ableitung der Migrationsenergie $\Delta E_{\text{mig},\text{Kante}}(p)$ nach dem Druck gebildet wurde. Anschließend wurde die Migrationsenthalpie bestimmt durch:

$$\Delta H_{\text{mig},\text{Kante}} = \Delta E_{\text{mig},\text{Kante}}(p = 0) + p \cdot \Delta V_{\text{mig},\text{Kante}}. \quad (13.2)$$

Analog wurde der Einfluss von Samariumdotierung auf die Migrationsbarriere in der uniaxial bzw. biaxial verzerrten Zelle bestimmt. In diesen Fällen wurde die Migrationsbarriere ebenso erhöht, wenn Samariumionen die Sprungkan-

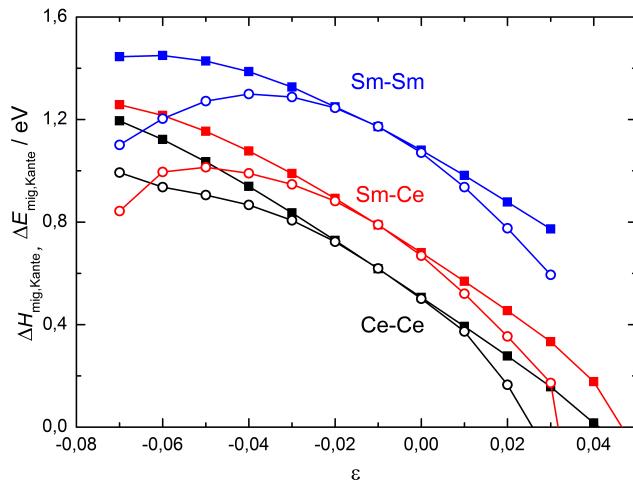


Abbildung 13.2.: Migrationsenergien (Quadrate) und -enthalpien (offene Kreise) für Ceroxid (schwarz) und bei Subsitutionen eines (rot) oder zweier (blau) Cerionen auf der Sprungkante durch Samariumionen.

te besetzten. Im Anhang sind die Migrationsenergien und -enthalpien für die drei möglichen Besetzungen der Sprungkante für alle Verzerrungen zusammengefasst. Alle Konfigurationen, in denen die Migrationsenthalpie einen positiven Wert annimmt, wurden bei den KMC-Simulationen berücksichtigt. Fragen nach der Stabilität der Struktur (vgl. Kap. 9.3) wurden dabei vernachlässigt, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass in nanostrukturierten Systemen, wie bspw. Dünnschichten, die Stabilitätsgrenzen der Bulkstruktur erweitert werden können.

13.1.2. Die Assoziation von Dopand und Leerstelle

Die attraktive Wechselwirkung ΔE_{NN} zwischen Dopanden und Leerstellen sollte in die KMC-Simulationen einfließen. Da in dem verwendeten linearen Modell der effektiven Migrationsbarriere nur Nächste-Nachbarn-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, wurde die Assoziation von Dopand und Leerstelle auf folgende Weise berechnet: in den beiden angrenzenden Tetraedern zweier benachbarter Sauerstoffplätze wurde eines der vier Cerionen, die die Ecken bilden,

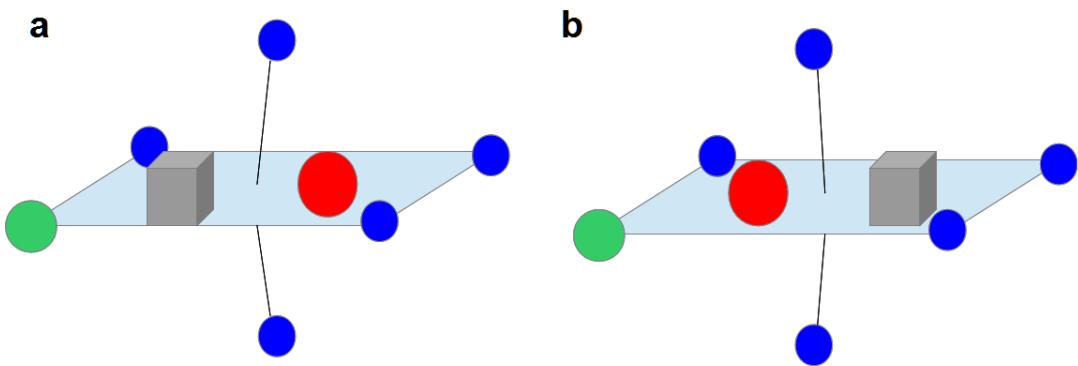


Abbildung 13.3.: In den angrenzenden Tetraedern zweier benachbarter Sauerstoffplätze (rot dargestellt) wird eines der Cerionen (blau dargestellt) an der Ecke der Tetraeder durch ein Samariumion (in grün dargestellt) ersetzt. Die effektive Assoziationsenergie der Nächsten-Nachbarn-Näherung ist die Differenz zwischen der Konfiguration a) und der Konfiguration b).

durch ein Samariumion ersetzt (s. Abb. 13.3). Wird die zu Samarium nächste Sauerstoffposition statt mit einem Sauerstoffion von einer Leerstelle besetzt (s. Abb. 13.3a), dann ergibt sich mittels DFT-Berechnungen an einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle die Energie E_{NN} . Besetzt die Leerstelle stattdessen den übernächsten Sauerstoffplatz (s. Abb. 13.3b) ergibt die DFT-Berechnung die Energie E_{NNN} . Als effektive Assoziationsenergie ergibt sich damit:

$$\Delta E_{NN} = E_{NN} - E_{NNN} \quad (13.3)$$

Dabei handelt es sich nicht um die “wahre” Assoziationsenergie. Um diese zu berechnen, müsste man in einer größeren Superzelle den Abstand zwischen Dopant und Leerstelle sukzessive vergrößern und die Energien der verschiedenen Konfigurationen miteinander vergleichen. Wenn eine weitere Vergrößerung des Abstands nicht mehr zu einer Änderung der Energie E_{N+xN} führt, kann diese Energie als Bezugspunkt gewählt werden und die wahre Assoziationsenergie:

$$\Delta E_{\text{Assoziation}} = E_{NN} - E_{N+xN} \quad (13.4)$$

bestimmt werden. In einer $2 \times 2 \times 3$ Superzelle ergibt sich für unverzerrtes Ceroxid bei Sm-Dotierung in diesem Fall eine Assoziationsenergie von -0,2 eV [120], wo-

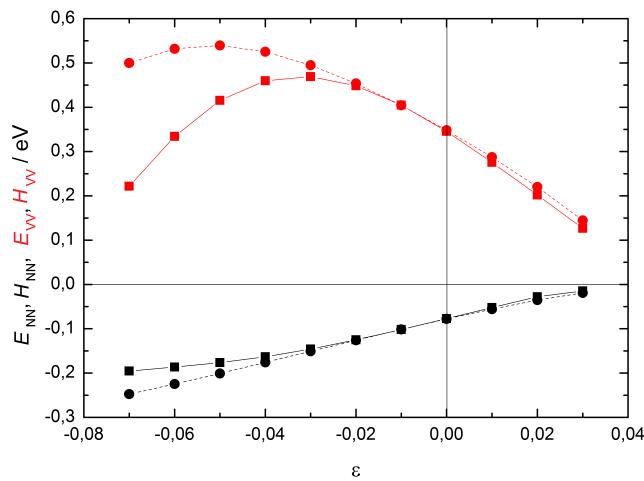


Abbildung 13.4.: Effektive Assoziation zwischen Sm-Dopand und Sauerstoffleerstelle (schwarz) und effektive Abstoßung zwischen zwei benachbarten Sauerstoffleerstellen (rot). Energien sind als Kreise gezeigt, die mit der Druckableitung bestimmten Enthalpien als Quadrate.

bei dieser Berechnung angenommen wurde, dass Leerstelle und Dopand bei einem Abstand von ca. 9 Å nicht mehr miteinander wechselwirken. Der in dieser Arbeit berechnete effektive Wert der unverzerrten Struktur beträgt -0,078 eV und fällt betragsmäßig kleiner aus. Da allerdings in den durchgeführten KMC-Simulationen nur der Einfluss der nächsten Nachbarn berücksichtigt wurde, ist es legitim, diese vereinfachte Assoziationsenergie zu verwenden.

Die effektive Assoziationsenthalpie wurde über die Druckableitung bestimmt. Für den Fall isotrop verzerrten Ceroxids ist in Abb. 13.4 die Assoziationsenergie und -enthalpie gezeigt. Nur für die Verzerrungen, in denen noch positive Werte für die Migrationsenthalpie erhalten wurden, wurden die Assoziationsenergien und -enthalpien berechnet.

13.1.3. Die Abstoßung benachbarter Leerstellen

Die abstoßende Wechselwirkung zwischen zwei Leerstellen wurde berechnet, in dem die Energie einer $2 \times 2 \times 2$ Superzelle mit direkt benachbarten Leerstellen berechnet wurde. Von diesem Wert wurde die Energie einer Superzelle abgezo-

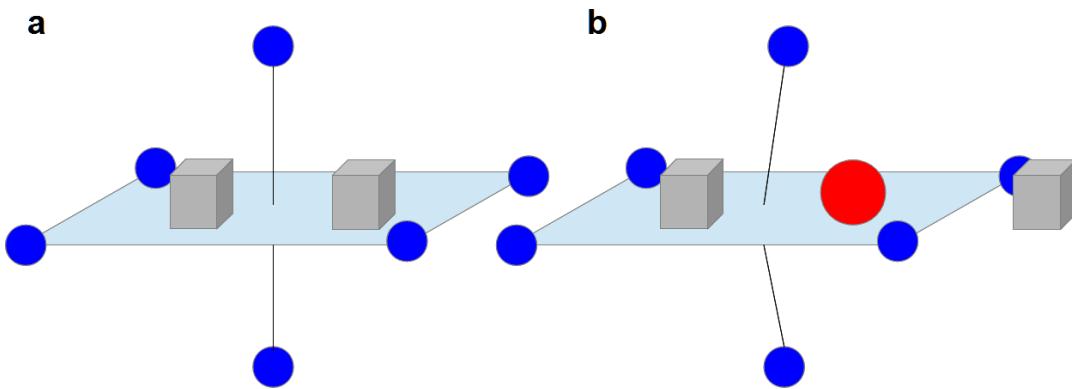


Abbildung 13.5.: Die effektive Abstoßung benachbarter Leerstellen wird aus der Differenz der Energien der Struktur a) und der Struktur b) berechnet

gen, in der zwei Leerstellen übernächste Nachbarn waren. Auch bei diesem Wert handelt es sich nicht um die “wahre” Wechselwirkungsenergie, sondern erneut um die effektive Wechselwirkungsenergie in der Nächsten-Nachbarn-Näherung. Für die unverzerrte Zelle ergibt sich ein Wert von 0,35 eV, während Nakayama und Martin einen mehr als doppelt so hohen Wert von 0,77 eV erhalten [56], der aber der “richtigen” Wechselwirkungsenergie entspricht. Die Energien und die über die Druckableitung bestimmten Enthalpien dieser Wechselwirkung sind für isotrop verzerrtes Ceroxid in Abb. 13.4 dargestellt. Erst für eine Kompression der Zelle von mehr als 2% weicht die Enthalpie von der Energie ab. Dieser Bereich liegt aber jenseits des Stabilitätsbereichs der Struktur.

Für die anisotrop verzerrten Strukturen müssen die verschiedenen Richtungen (entlang der Verzerrung, bzw. senkrecht zur Verzerrung) bei der Berechnung der Energien E_{NN} und E_{VV} berücksichtigt werden. Für die uniaxial verzerrte Struktur nimmt die Wechselwirkung zwischen Leerstelle und Dopand bei Migration parallel zu Verzerrung von -0,108 eV für die maximal komprimierte Struktur auf -0,04 eV für die maximal expandierte Struktur zu. Auch die Abstoßung der Leerstellen steigt von 0,38 eV auf 0,73 eV an. Für die Migration senkrecht zur Verzerrung zeigt die Assoziation von Dopand und Leerstelle ein ähnliches Ver-

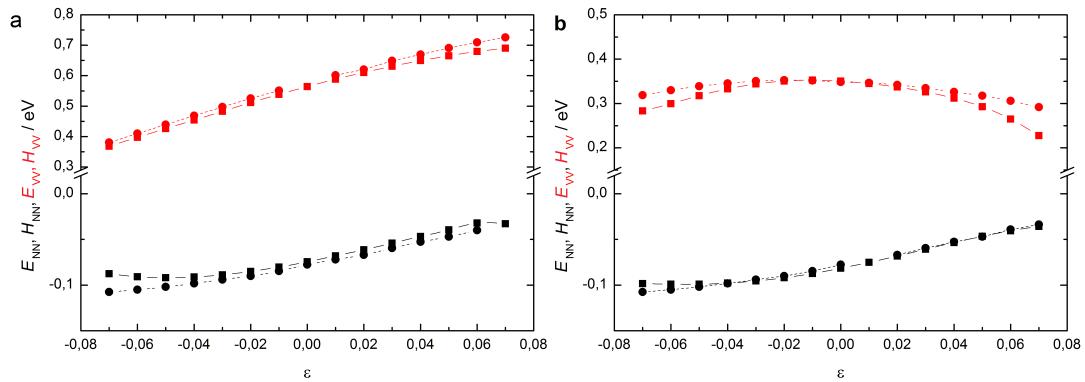


Abbildung 13.6.: Abstoßende Wechselwirkung benachbarter Leerstellen (rot) und anziehende Wechselwirkung zwischen Dopand und Leerstelle (schwarz) bei Migration parallel (a) bzw. senkrecht (b) zur uniaxialen Verzerrung. Wechselwirkungsenergien sind als Kreise und die entsprechenden Enthalpien als Quadrate dargestellt.

halten: in der maximal komprimierten Struktur beträgt die Wechselwirkungsenergie -0,101 eV und verliert dann betragsmäßig an Stärke, so dass sie in der maximal gedehnten Struktur nur noch -0,034 eV beträgt. Die Abstoßung der Leerstellen besitzt bei Migration senkrecht zur uniaxialen Verzerrung ein Maximum für die unverzerrte Struktur. Jegliche Verzerrung senkt die Abstoßung der Leerstellen von den anfänglich 0,348 eV der unverzerrten Struktur auf 0,319 eV für die maximal komprimierte Struktur bzw. 0,292 eV für die maximal gedehnte Struktur. Die Wechselwirkungsenergien und -enthalpien für die uniaxial verzerrte Struktur werden in Abb. 13.6 gezeigt.

Im Fall biaxial verzerrten Ceroxids sinkt bei Migration in der Ebene der Verzerrung die Abstoßung benachbarter Leerstellen von 0,506 eV im Fall maximaler Kompression auf 0,052 eV im Fall maximaler Dehnung. Auch die Stärke der Anziehung zwischen Dopand und Leerstelle nimmt betragsmäßig ab, von -0,112 eV auf -0,033 eV. Für Migration senkrecht zur Ebene der Verzerrung nimmt die Anziehung zwischen Dopand und Leerstelle ebenfalls betragsmäßig ab (von -0,169 eV für die maximal komprimierte Struktur auf -0,006 eV für die maximal gedehnte Struktur), für die abstoßende Wechselwirkung zwischen benachbarten

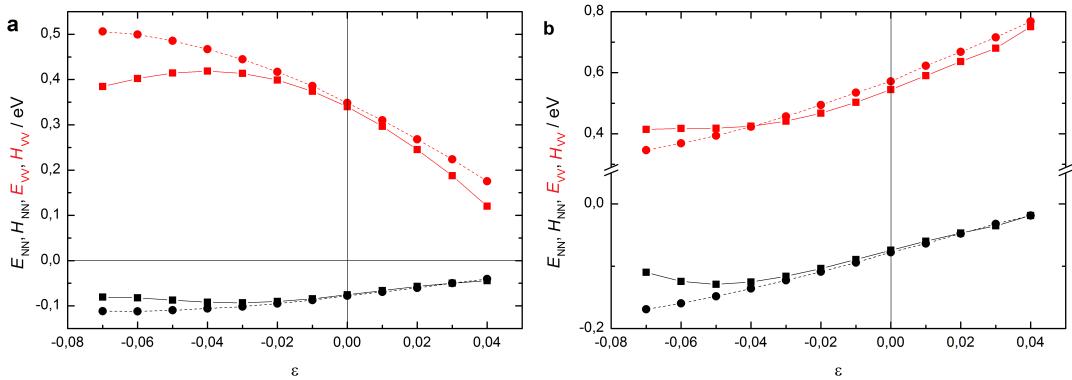


Abbildung 13.7.: Abstoßende Wechselwirkung benachbarter Leerstellen (rot) und anziehende Wechselwirkung zwischen Dopand und Leerstelle (schwarz) bei Migration in der Ebene der biaxialen Verzerrung (a) bzw. senkrecht (b) zur Ebene der Verzerrung. Wechselwirkungsenergien sind als Kreise, die entsprechenden Enthalpien als Quadrate dargestellt.

Leerstellen ist dafür ein gegenläufiger Trend zu beobachten: je größer die Dehnung, desto größer wird auch die Abstoßung. Von 0,347 eV für die maximal komprimierte Struktur steigt der Wert auf 0,855 eV für die maximal gedehnte Struktur an. Die Wechselwirkungsenergien der biaxial verzerrten Struktur sind in Abb. 13.7 zu sehen.

Das Verhalten der Wechselwirkungsenergien lässt sich als eine Überlagerung der elektrostatischen Kräfte und der elastischen Verformung des Gitters durch Leerstellen und Dopanden erklären. Qualitativ lässt sich sagen, dass bei einem größeren Abstand zwischen benachbarten Leerstellen oder Leerstellen und Dopanden die Stärke der Wechselwirkung abnimmt. Die gezeigten Veränderungen der Wechselwirkungen mit den verschiedenen Verzerrungen sind daher nicht überraschend. Bei den anisotrop verzerrten Strukturen ist die Leerstellen-Leerstellen-Abstoßung für die beiden möglichen Richtungen (in plane/ out of plane, bzw. parallel/senkrecht) für $\epsilon = 0$ allerdings nicht identisch. Der Grund dafür ist vermutlich in Methode zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie zu finden, bzw. in den nicht korrigierbaren Ladungseffekten.

13.2. KMC-Simulationen der Leitfähigkeit von verzerrtem Ceroxid

Bei der Simulation der Leitfähigkeit von unverzerrtem Ceroxid konnten die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn alle drei Wechselwirkungen in die Simulation miteinbezogen wurden. Nur wenn zusätzlich zu der Besetzung der Migrationskante auch die Anziehung zwischen Dopanden und Leerstellen und die Abstoßung zwischen Leerstellen berücksichtigt wurde, konnten die konzentrationsabhängigen Maxima der Leitfähigkeit gut reproduziert werden [62]. Allerdings erhöht sich durch die Hinzunahme weiterer Wechselwirkungen die Laufzeit der Simulation. Insbesondere durch die Berücksichtigung der abstoßenden Wechselwirkung zwischen benachbarten Leerstellen verringern sich die Sprungwahrscheinlichkeiten und die Laufzeit der Simulation verlängert sich. Deshalb, und weil die berechneten Leerstellen-Leerstellen-Wechselwirkung für die anisotrop verzerrten Strukturen kritisch zu betrachten sind, wurden zunächst nur die verschiedenen Besetzungen der Sprungkanten und die Anziehung zwischen Dopanden und Leerstellen bei der Simulation berücksichtigt. Die Konzentration an Samariumionen und somit Leerstellen wurde für die verschiedenen Verzerrungen variiert. Erst danach wurde für eine feste Dotierkonzentration bei Simulationen der Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Ceroxid die Abstoßung zwischen Leerstellen berücksichtigt.

13.2.1. Leitfähigkeit von isotrop verzerrtem Ceroxid

In Abb. 13.8a wird die Leitfähigkeit bei 1000 K für verschiedene stark Sm-dotiertes Ceroxid als Funktion der isotropen Verzerrung gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss der Verzerrung auf die Leitfähigkeit deutlich höher ist als der Einfluss der Ladungsträgerkonzentration. Eine Dehnung der Struktur erhöht die Leitfähigkeit um drei Größenordnungen. Im Fall von $\text{Ce}_{1-0,15}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{2-0,15/2}$ wird die Leitfähigkeit von $0,19 \text{ Scm}^{-1}$ für die unverzerr-

13.2. KMC-Simulationen der Leitfähigkeit von verzerrtem Ceroxid

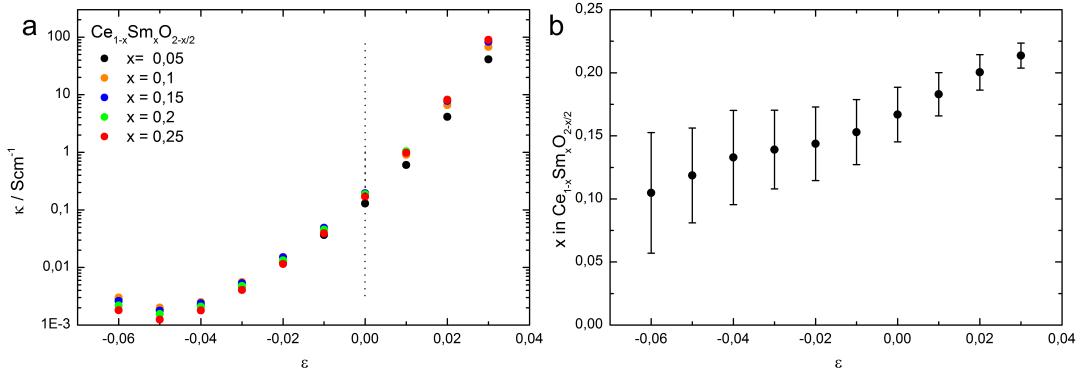


Abbildung 13.8.: a) KMC-simulierte Leitfähigkeit von Sm-dotiertem Ceroxid als Funktion der Sm-Konzentration und der isotropen Verzerrung. b) Sm-Konzentration, bei der das Leitfähigkeitsmaximum erreicht wird, als Funktion der isotropen Verzerrung. Die Temperatur, die simuliert wurde, betrug 1000 K.

te Struktur bei einer Dehnung von 3 % auf $83,29 \text{ Scm}^{-1}$ erhöht, während der Einfluss der Dotierkonzentration wesentlich kleiner ist. Die Leitfähigkeit besitzt in Abhängigkeit der Dotierkonzentration ein Maximum. Diese Maximum verschiebt sich als Funktion der Verzerrung (s. Abb. 13.8b).

Die simulierten Leitfähigkeiten sind bei 1000 K um etwa eine Größenordnung höher als die experimentell ermittelten Werte von Zhan *et al.* [66] und Eguchi *et al.* [53]. Die Ursache dafür ist zum einen die ausschließliche Berücksichtigung der nächsten Nachbarn, zum anderen in der Festsetzung der Sprungsversuchsfrequenz ω_0 auf $1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Wenn stattdessen ein Wert von $1 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ benutzt würde, würden Werte in der Größenordnung der experimentellen Werte erhalten werden.

13.2.2. Leitfähigkeit von uniaxial verzerrtem Ceroxid

Da bei der KMC-Simulation ein schwaches äußeres Feld simuliert wird, um der Migration eine Vorzugsrichtung zu geben, muss bei den anisotrop verzerrten Strukturen unterschieden werden, ob die Vorzugsrichtung in der Verzerrungsrichtung liegt, oder ob eine nominell unverzerrte Richtung die Vorzugsrichtung

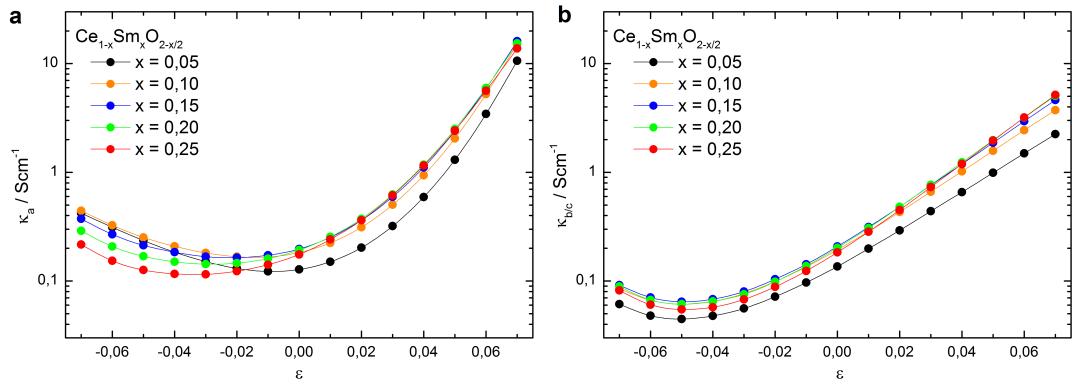


Abbildung 13.9.: KMC-Simulationen der ionischen Leitfähigkeit von uniaxial verzerrtem Cerioxid für verschiedene Sm-Dotierungen. a) Die Vorzugsrichtung der Migration ist die Richtung der Verzerrung. b) Die Vorzugsrichtung der Migration ist senkrecht zur Verzerrung. Es wurde eine Temperatur von 1000 K simuliert.

sein soll. Stellt man sich bspw. die biaxial verzerrte Struktur als Dünnschicht vor, wäre eine Möglichkeit, die Leitfähigkeit eines Sandwichlayer-Systems senkrecht (out of plane) zu den Schichten oder entlang (in plane) der Schichten zu messen.

Auch im Fall uniaxialer Verzerrung kann zwischen zwei Richtungen unterschieden werden. Liegt die Vorzugsrichtung der Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung (vgl. Abb. 13.9a), kann sowohl für eine Kompression als auch für eine Dehnung der Struktur eine Erhöhung der Leitfähigkeiten erreicht werden. So wie die Migrationsbarriere bei der Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung ein Maximum bei der unverzerrten Struktur aufweist, weist die Leitfähigkeit bei geringer Sm-Dotierung ein Minimum bei sehr kleinen Verzerrungen auf. Erfolgt die Migration bevorzugt senkrecht zur uniaxialen Verzerrung, wird durch eine Dehnung die Leitfähigkeit erhöht (vgl. Abb. 13.9b). In Abb. 13.9 ist zu erkennen, dass, wie bereits im Fall der isotropen Verzerrung, der Einfluss der Dotierkonzentration im Vergleich zum Einfluss der Verzerrung klein ist.

Auch hier ist die Konzentration, bei der ein Leitfähigkeitsmaximum erreicht wird, von der Verzerrung abhängig. Für eine Sm-Konzentration von 15 % kann

im Vergleich zur unverzerrten Struktur die Leitfähigkeit im Fall maximaler Dehnung um knapp zwei Größenordnungen auf $16,11 \text{ Scm}^{-1}$ erhöht werden, wenn die Vorzugsrichtung der Migration gleich der Verzerrungsrichtung ist. Ist die Vorzugsrichtung allerdings senkrecht zur Verzerrungsrichtung, ändert sich die Leitfähigkeit nur um eine Größenordnung auf $4,63 \text{ Scm}^{-1}$.

13.2.3. Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Ceroxid

Im Fall der biaxial verzerrten Struktur können ebenfalls zwei Richtungen unterschieden werden. Erfolgt die Migration bevorzugt in der Ebene der Verzerrung, dann durchläuft die Leitfähigkeit ein Minimum im Bereich kleiner Kompressionen. Für starke Kompressionen ist dagegen wieder ein Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten (vgl. Abb. 13.10a). Bei einer bevorzugten Migration senkrecht zur Ebene der Verzerrung kann für die am stärksten komprimierten Strukturen ein Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet werden (vgl. Abb. 13.10b).

Es ist allerdings zu bedenken, dass in beiden Fällen die komprimierten Strukturen außerhalb des Stabilitätsbereiches liegen. Es ist durchaus möglich, dass eine solche Verzerrung bei einem Sandwich-Layer-System realisierbar wäre. Eine Dehnung der Struktur erhöht in beiden Fällen die Leitfähigkeit. Da für große Verzerrungen negative Migrationsenthalpien berechnet wurden, konnten maximale Dehnungen bis zu 4 % bei den KMC-Simulationen berücksichtigt werden. Im Fall einer 15 %-igen Sm-Dotierung kann dann bei maximaler Dehnung eine Erhöhung der Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen auf $22,78 \text{ Scm}^{-1}$ erreicht werden (wenn die Migration bevorzugt in der Verzerrungsebene stattfindet), bzw. eine Erhöhung um eine Größenordnung auf $9,78 \text{ Scm}^{-1}$ (wenn die bevorzugte Migrationsrichtung senkrecht zur Verzerrung ist).

Bei allen Verzerrungen war der Einfluss der Sm-Konzentration auf die Leitfähigkeiten deutlich kleiner als der Einfluss der Verzerrung. Daher wurde für die

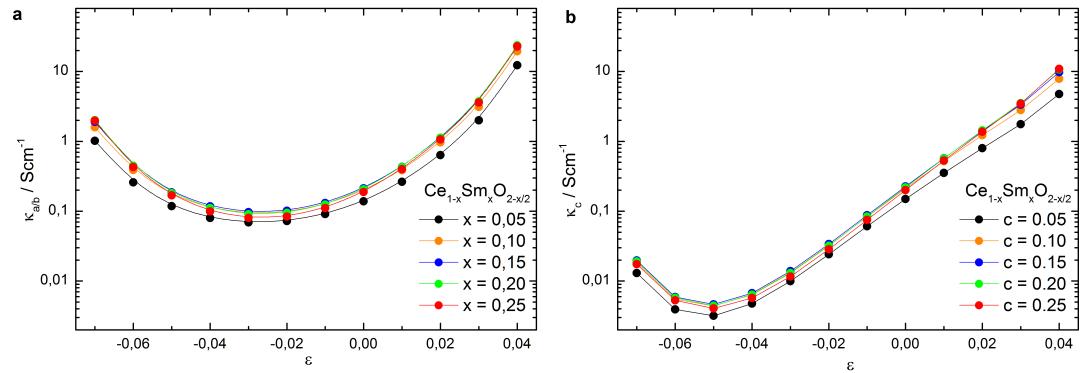


Abbildung 13.10.: KMC-Simulation der ionischen Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Cerioxid für unterschiedlich starke Sm-Dotierung. a) Die Vorzugsrichtung der Migration ist in der Ebene der Verzerrung. b) Die Migration erfolgt bevorzugt senkrecht zur Ebene der Verzerrung. Die Temperatur, die simuliert wurde, betrug 1000 K.

übrigen Simulationen eine konstante Sm-Konzentration von 10 % gewählt. Mit dieser Konzentration wurde die Leitfähigkeit für biaxial verzerrtes Cerioxid simuliert, wobei alle drei Wechselwirkungen in das Modell einflossen. Für diese Konzentration und eine feste biaxiale Verzerrung ($\epsilon = 0,03$) wurde die Temperaturabhängigkeit simuliert.

13.2.4. Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Cerioxid mit Berücksichtigung der Abstoßung benachbarter Leerstellen

Für eine feste Sm-Konzentration wurde nun auch die Abstoßung benachbarter Leerstellen bei der Simulation der Leitfähigkeit in biaxial verzerrtem Cerioxid berücksichtigt, auch wenn die berechneten Leerstellen-Leerstellen-Wechselwirkungsenergien kritisch zu betrachten sind. Die Ergebnisse dieser Simulationen werden in Abb. 13.11 als schwarze Symbole gezeigt. Zum Vergleich werden zusätzlich die Werte ohne Berücksichtigung der Leerstellenabstoßung als rote Symbole gezeigt.

13.2. KMC-Simulationen der Leitfähigkeit von verzerrtem Ceroxid

Durch die Hinzunahme der abstoßenden Wechselwirkung zwischen benachbarten Leerstellen wird die Leitfähigkeit abgesenkt, da nun der Sprung auf einen Sauerstoffplatz, neben dem sich eine Leerstelle befindet, eine höhere Migrationsenthalpie und somit eine kleinere Wahrscheinlichkeit besitzt. De facto wird so die Anzahl der möglichen Plätze reduziert.

Allerdings unterscheiden sich die Werte nur wenig. Ist die Vorzugsrichtung in der Ebene der Verzerrung, wird durch die Berücksichtigung der Leerstellen-Leerstellen-Wechselwirkung für die Leitfähigkeit eine mittlere Absenkung von 7,5 % und eine maximale Absenkung von 9,1 % erreicht. Ist die Vorzugsrichtung senkrecht zur Ebene der Verzerrung, dann beträgt die mittlere Absenkung 5,4 % und die maximale Absenkung 7,7 %.

In beiden Fällen wird bei maximaler Dehnung der Struktur ($\epsilon = 0,04$) eine Erhöhung der Leitfähigkeit um gut zwei Größenordnungen im Vergleich zur unverzerrten Struktur erzielt. Der Einfluß der Abstoßung benachbarter Leerstellen spielt demnach keine große Rolle. Aus diesem Grund wurde für die Simulation der temperaturabhängigen Leitfähigkeit auf die Berücksichtigung dieser Wechselwirkung verzichtet, da so die Rechenzeit verkürzt werden konnte und auf die Verwendung der zweifelhaften berechneten Leerstellen-Leerstellen-Wechselwirkungsenergien verzichtet werden konnte.

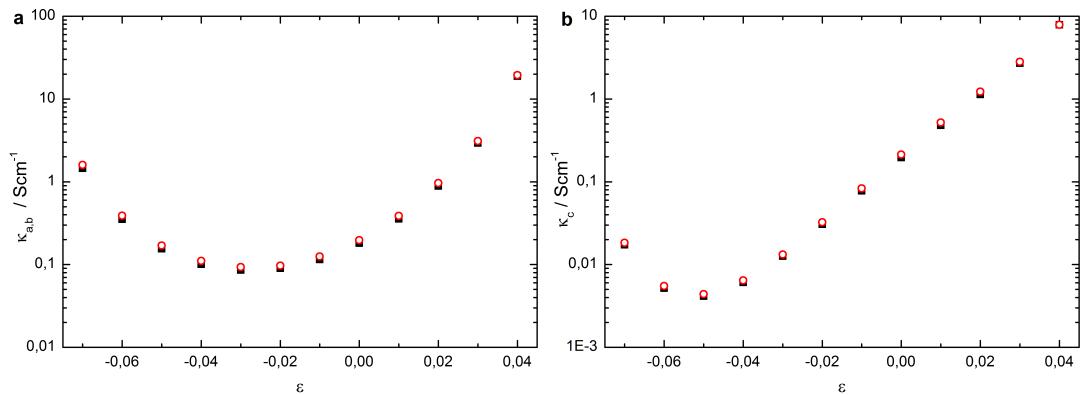


Abbildung 13.11.: KMC-Simulation der ionischen Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Cerioxid mit (schwarze Symbole) und ohne (rote Symbole) Berücksichtigung der Abstößung benachbarter Leerstellen für eine Sm-Konzentration von 10 % bei 1000 K für. a) Die Vorzugsrichtung der Migration ist in der Ebene der Verzerrung. b) Die Vorzugsrichtung ist senkrecht zur Ebene der Verzerrung.

13.2.5. Die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur

Die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit wurde sowohl für unverzerrtes als auch für biaxial verzerrtes Cerioxid ($\epsilon = 0,02$) für eine feste Sm-Konzentration ($\text{Sm}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$) berechnet.

In Abb. 13.12 werden die simulierten Leitfähigkeiten für unverzerrtes Cerioxid mit den experimentell bestimmten Werten von Zhan *et al.* für die Bulkleitfähigkeit von Cerioxid gleicher Stöchiometrie verglichen [66]. Die simulierten Leitfähigkeiten liegen etwa eine Größenordnung höher als die experimentellen Daten, was durch eine Reduktion der Sprungversuchsfrequenz ω_0 verbessert werden könnte. In Abb. 13.12 sind als schwarze gestrichelte Linie die Leitfähigkeiten gezeigt, die bei einer Sprungversuchsfrequenz von 10^{12} Hz erreicht würden. Der “optimale” Wert für die Sprungversuchsfrequenz liegt dem nach zwischen 10^{12} Hz und 10^{13} Hz.

Neben dieser Verschiebung fallen noch zwei weitere Unterschiede zwischen den simulierten und experimentellen Daten auf. In den experimentellen Daten von Zhan *et al.* (grüne Symbole in Abb. 13.12) ist oberhalb von etwa 850 K (etwa

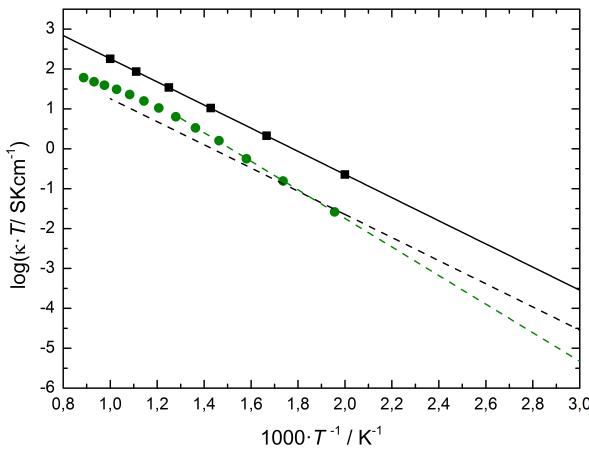


Abbildung 13.12.: Leitfähigkeiten $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. Die simulierten Leitfähigkeiten der unverzerrten Struktur (schwarz) im Vergleich zu den experimentell gemessenen Leitfähigkeiten von Zhan *et al.* (grün) [66]

$1,2 \cdot 1000 \cdot T^{-1} \text{ K}^{-1}$) eine Änderung der Steigung zu erkennen. Die thermische Energie ist an diesem Punkt hoch genug, um die Assoziation von Dopanden und Leerstellen zu überwinden. Dieser ‘‘Knick’’ wird in den simulierten Daten für die Leitfähigkeit der unverzerrten Struktur (schwarze Symbole in Abb. 13.12) nicht beobachtet. In Abb. 13.12 sind die Leitfähigkeiten bis auf Raumtemperatur extrapoliert. Auffällig ist, dass sich der Abstand zwischen den simulierten und den experimentellen Daten für die unverzerrte Struktur bei niedrigeren Temperaturen vergrößert, bei Raumtemperatur besteht daher eine Diskrepanz von fast zwei Größenordnungen. Diese Abweichung kann nun nicht mehr nur auf die Sprungversuchsfrequenz zurückgeführt werden, die Erklärung ist stattdessen bei der Nächsten-Nachbarn-Näherung zu suchen. Die Assoziation von Dopanden und Leerstellen ist stark temperaturabhängig und über eine größere Distanz wirksam, als nur bis zum nächsten Nachbarn. Wenn ein größerer Wechselwirkungsradius berücksichtigt würde, würde die Assoziation von Dopanden und Leerstellen bei tiefen Temperaturen vermutlich stärker ins Gewicht fallen. Dennoch kann von einer guten qualitativen Übereinstimmung zwischen den si-

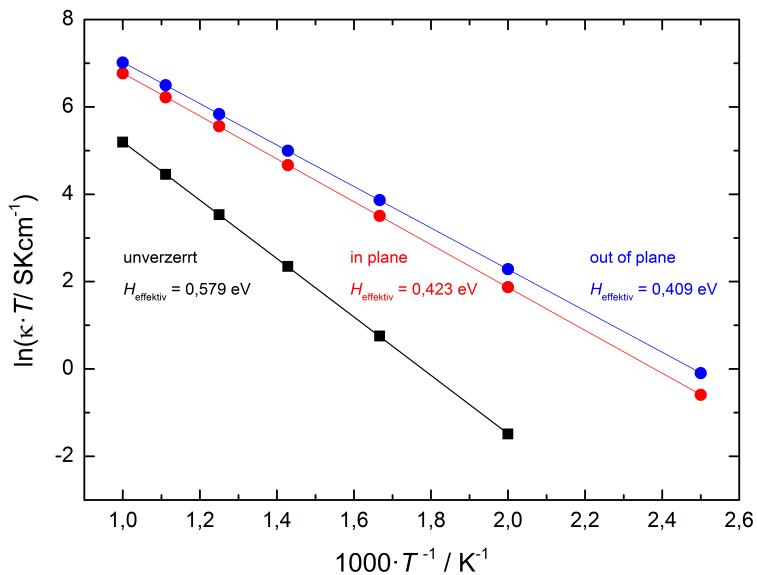


Abbildung 13.13.: Temperaturabhängige Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,95}$ ($\epsilon = 0,02$) mit Vorzugsrichtung out of plane (blau) und in plane (rot) zur Ebene der Verzerrung und die Leitfähigkeit von unverzerrtem Ceroxid (schwarz)

mulierten und den experimentellen Daten gesprochen werden.

In Abb. 13.13 sind die Werte der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten von biaxial verzerrtem Ceroxid gezeigt. Die Werte für die out of plane Richtung (in blau dargestellt) liegen dabei etwas höher als die der in plane Richtung (in rot dargestellt). Zusätzlich ist auch die temperaturabhängige Leitfähigkeit für unverzerrtes Ceroxid mit gleicher Dotierung (in schwarz) abgebildet.

Bei 500 K ist die Leitfähigkeit der verzerrten Strukturen um etwas mehr als zwei Größenordnungen höher als die von unverzerrtem Ceroxid. Je niedriger die Temperatur ist, desto mehr macht sich der Unterschied in den Aktivierungsenthalpien bemerkbar. Allerdings ist dabei zu bedenken, dass der ‘‘Knick’’, der durch die attraktive Wechselwirkung zwischen Dopanden und Leerstellen hervorgerufen wird, augenscheinlich nicht zu erkennen ist.

Im Fall der in plane Leitfähigkeit ergibt sich eine effektive Aktivierungsenthal-

pie von 0,423 eV. Dieser Wert ist etwa 0,04 eV höher als die Migrationsenthalpie für diese Verzerrung, wenn das migrierende Sauerstoffion nur von Cerionen umgeben ist. Ist die Vorzugsrichtung senkrecht zur Verzerrungsebene, erhält man eine effektive Aktivierungsenthalpie von 0,409 eV. Auch dieser Wert unterscheidet sich nur geringfügig (um 0,05 eV) von der Migrationsenthalpie in der Cer-Zmgebung. Für unverzerrtes Ceroxid ergibt sich eine effektive Aktivierungsenthalpie von 0,579 eV, sie ist etwa 0,07 eV höher als der Wert für die Konfiguration nächster Nachbarn mit der niedrigsten Aktivierungsenthalpie. Eine biaxiale Dehnung der Struktur von Ceroxid um 2 % (rote und blaue Symbole in Abb. 13.12) hätte demnach bei Raumtemperatur eine Erhöhung der Leitfähigkeit von maximal gut zwei Größenordnungen zur Folge. Dabei handelt es sich aber um eine optimistische Schätzung, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich die Diskrepanz zwischen den simulierten und experimentellen Daten für die unverzerrte Struktur auf die verzerrte Struktur übertragen lässt. Denn auch die Einflüsse der Leerstellen-Leerstellen-Abstoßung und der Assoziation zwischen Dopanden und Leerstellen sind von der Verzerrung abhängig.

13.3. Modell zur Prognose der KMC-Ergebnisse

Unter der Annahme nicht wechselwirkender Sauerstoffleerstellen – und auch die Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Sauerstoffleerstellen untereinander haben die Leitfähigkeiten bei 1000 K in Bezug auf die Verzerrung des Gitters nicht sonderlich beeinflusst – kann die ionische Leitfähigkeit durch folgende Gleichung ausgedrückt werden [81]:

$$\kappa_{\text{ion}} = \frac{x_V(1-x_V)N_O(2e)^2fd^2\nu_0}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{mig}}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{mig}}}{k_B T}\right), \quad (13.5)$$

dabei ist x_V der Anteil der Sauerstoffleerstellen, N_O die Volumendichte der Anionen- (Sauerstoff-)plätze, f ein geometrischer Faktor, d die Sprungdistanz, ν_0 die charakteristische Frequenz der Gitterschwingungen, e die Elementarladung, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in Kelvin, ΔS_{mig} die

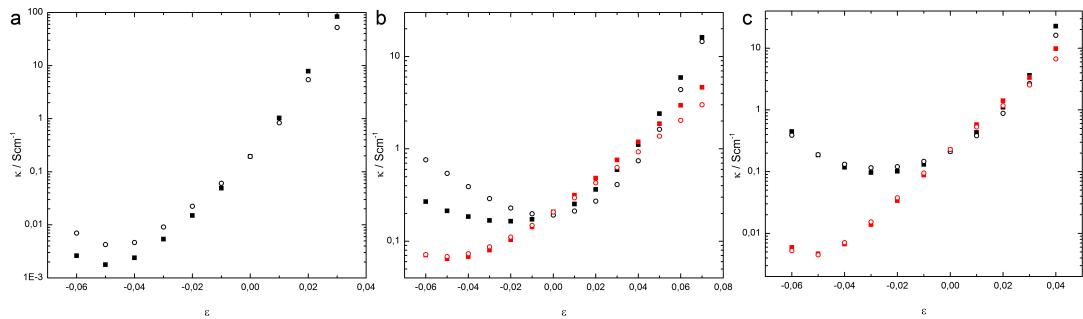


Abbildung 13.14.: Vergleich der KMC-Simulationen der Leitfähigkeiten von $\text{Ce}_{1-0,15}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{2-0,15/2}$ für $T = 1000$ K (Quadrate) mit dem einfachen Modell zur Abschätzung des Einflusses von Verzerrungen (Kreise) auf die Ionenleitfähigkeit für a) isotrop b) uniaxial und c) biaxial verzerrtem Ceroxid. Ist die ausgezeichnete Migrationsrichtung die der Verzerrung, sind schwarze Symbole gewählt, ist die ausgezeichnete Migrationsrichtung senkrecht zur Verzerrung rote.

Migrationsentropie und ΔH_{mig} die Migrationsenthalpie.

Die Entropie wird in den KMC-Simulationen vernachlässigt und auch strain-induzierte Veränderungen der charakteristischen Gitterschwingungen ν_0 werden nicht berücksichtigt. Da $N_{\text{O}} \propto a^{-3}$ und $d \propto a^2$ ist das Produkt $N_{\text{O}} \cdot d \propto a^{-1}$ und damit klein im Vergleich zur exponentiell einfließenden Migrationsenthalpie ΔH_{mig} . Sie ist die einzige Größe, die sich mit der Verzerrung signifikant ändert. Es gilt daher:

$$\kappa_{\text{ion,strain}} = \kappa_{\text{ion}}^0 \cdot \exp \left(- \frac{\Delta H_{\text{mig,strain}} - \Delta H_{\text{mig}}^0}{k_B T} \right) = \kappa_{\text{ion}}^0 \cdot \exp \left(- \frac{\text{tr}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta \mathbf{V}_{\text{mig}})}{k_B T} \right). \quad (13.6)$$

Auf der Basis dieses Modells kann die Veränderung der Leitfähigkeit durch Verzerrungen abgeschätzt werden. Die wahrscheinlichsten Sprünge sind dabei jene, die nicht in der direkten Nachbarschaft eines Sm-Dopanden stattfinden. Besetzt ein Samariumion die Sprungkante, erhöht sich die Migrationsbarriere, besetzt ein Samariumion einen anderen Nachbarplatz der migrierenden Sauerstoffleerstelle, dann wird dieser Platz energetisch abgesenkt. Die Migrationsenthalpie $\Delta H_{\text{mig,Kante}}$ in einer reinen Cer-Umgebung kann daher als Bezugspunkt für das Modell dienen, um den Einfluss von Verzerrung auf die Sauerstoffionen-

leitfähigkeit abzuschätzen.

In Abb. 13.14 wird dieses einfache Modell mit den KMC-Ergebnissen verglichen. Als Vorfaktor κ_{ion}^0 wurde dabei die ionische Leitfähigkeit der unverzerrten Struktur bei 1000 K gewählt. Die Abb. 13.14 zeigt die hervorragende Übereinstimmung zwischen diesem einfachen Modell und den Simulationsergebnissen.

Aufgrund der Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Ergebnissen der KMC-Simulation, kann auch die Temperaturabhängigkeit mit dem Modell prognostiziert werden. Der Entropieterm in Gl. 13.5 wird vernachlässigt, für den Vorfaktor in Gl. 13.6 wird die temperaturabhängige Leitfähigkeit der unverzerrten Struktur benötigt. Diese kann entweder aus den simulierten Werten genommen werden oder berechnet werden. Um sie zu berechnen, wird sie aus den simulierten Leitfähigkeiten bei 1000 K mit Gl. 13.5 bestimmt:

$$\kappa_{\text{ion},0} = \frac{\Xi}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{mig},0}}{k_B T}\right), \quad (13.7)$$

mit $\Delta H_{\text{mig},0} = 0,503 \text{ eV}$, $T = 1000 \text{ K}$ $\kappa_{\text{ion},0}(1000 \text{ K}) = 0,19337 \text{ Scm}^{-1}$ ergibt sich $\Xi = 66297 \text{ SK} \cdot \text{cm}^{-1}$. Mit diesem Wert lässt sich die Leitfähigkeit der unverzerrten Struktur als Funktion der Temperatur berechnen, wobei hierbei die attraktive Wechselwirkung zwischen Dopanden und Leerstelle nicht berücksichtigt wird.

In Abb. 13.15 ist ein Vergleich der simulierten Werte (Symbole) mit der Prognose des Modells (Linie) gezeigt. Im Fall der unverzerrten Struktur (schwarze Symbole/Linie) zeigt sich, dass für niedrigere Temperaturen die berechnete Leitfähigkeit die simulierte Leitfähigkeit überschätzt. Dieser Unterschied lässt sich durch den Trapping-Effekt erklären: bei den simulierten Daten fällt er ins Gewicht, während er bei der Berechnung der Leitfähigkeit für unverzerrtes Cer-oxid unberücksichtigt bleibt. Während mit bloßem Auge kein “Knick” zu erkennen ist, sieht man im Vergleich mit den simulierten Leitfähigkeiten die Tragweite des Trapping-Effekts.

Zur Berechnung der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten für verzerrtes Ce-

roxid kann nun entweder die berechnete oder die simulierte Leitfähigkeit der unverzerrten Struktur als Bezugsgröße κ_{ion}^0 verwendet werden. In Abb. 13.15 sind die simulierten Leitfähigkeiten für biaxial verzerrtes Ceroxid ($\epsilon = 0,02$) für die *out of plane*- (blau) und *in plane*- (rot) Leitfähigkeit als Symbole gezeigt. Die mit dem Modell berechneten Leitfähigkeiten sind als Linien eingezeichnet. Die Prognose, die auf den berechneten Werten für κ_{ion}^0 beruht, ist als gestrichelte Linie gezeigt. Die Prognose, die auf den simulierten Leitfähigkeiten κ_{ion}^0 basiert, ist als durchgezogene Linie dargestellt. Die simulierten Werte fallen für $T < 1000$ K zwischen die beiden Prognosen.

Die Prognose mit der berechneten Leitfähigkeit κ_{ion}^0 überschätzt augenscheinlich gerade für niedrige Temperaturen die Leitfähigkeiten, während bei hohen Temperaturen Modell und Simulation gut miteinander übereinstimmen. Diese Abweichung kann mit der Vernachlässigung der attraktiven Wechselwirkung zwischen Dopanden und Leerstellen erklärt werden, deren Einfluss bei niedrigeren Temperaturen ausgeprägter ist. Dennoch kann das Modell eine erste Näherung zur Abschätzung des Effekts von Verzerrungen auf die Leitfähigkeit dienen, zumal die Prognose, die auf den simulierten Leitfähigkeiten κ_{ion}^0 beruht, die Werte unterschätzt.

Durch die Vernachlässigung der Assoziation von Dopand und Leerstelle bietet das Modell mit der berechneten Leitfähigkeit κ_{ion}^0 nur eine grobe Näherung. Dennoch soll es an dieser Stelle verwendet werden, um die Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem (111)-Ceroxid zu prognostizieren. Biaxial verzerrtes (111)-Ceroxid wurde bei der Deposition von Ceroxid-Dünnenschichten auf Saphirsubstraten experimentell beobachtet [57]. Unabhängig von der Vorzugsrichtung der Migration ist die Diffusion in der (111)-Zelle eine Kombination aus den beiden Migrationspfaden A und B. Der Pfad mit der höheren Migrationsbarriere bestimmt dabei die effektive Aktivierungsenthalpie. Für die (111)-Zelle ist der Pfad mit der höheren Aktivierungsenthalpie der Pfad A. Mit den Aktivierungsenthalpien für Pfad A kann nun mit Gl. 13.6 die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

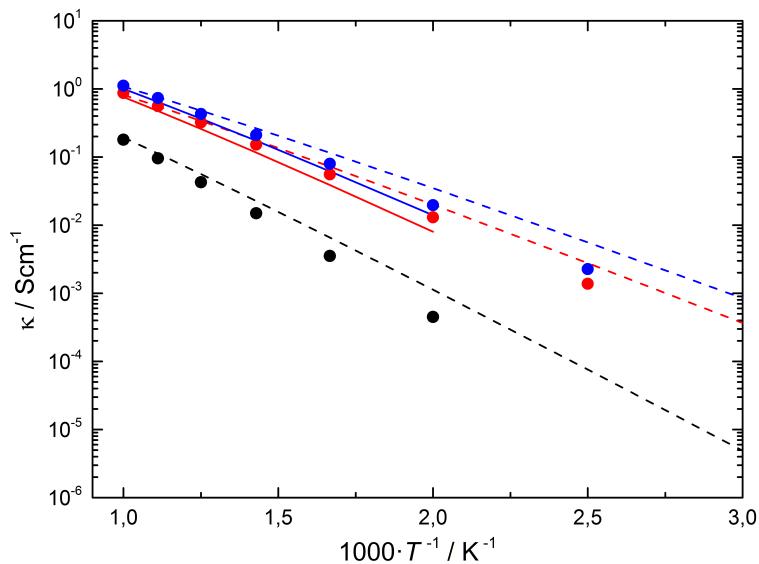


Abbildung 13.15.: Vergleich der simulierten Leitfähigkeiten von gedecktem $Ce_{1-0,1}Sm_{0,1}O_{2-0,05}$ mit der Prognose des Modells. Die Prognosen basierend auf den simulierten Leitfähigkeiten $\kappa_{ion}^0(T)$ werden als durchgezogene Linien gezeigt, die auf den berechneten Werten für $\kappa_{ion}^0(T)$ als gestrichelte Linien. Die Leitfähigkeit der unverzerrten Struktur ist schwarz, die für biaxial verzerrtes Ceroxid in rot (in plane) und blau (out of plane) dargestellt.

von (111)-Ceroxid berechnet werden. Die entsprechenden Werte sind in Abb. 13.16 abgebildet. Selbst im Fall einer biaxialen Verzerrung mit einem Stress von 15 GPa, der vermutlich zu einer instabilen Struktur führt, ist bei Raumtemperatur eine maximale Erhöhung der Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen zu erwarten. Wobei dieser Effekt durch die Assoziation von Dopanden und Leerstellen noch abgeschwächt werden könnte. Die Prognose kann also nur als grobe Abschätzung der höchstmöglichen Steigerung betrachtet werden.

Angesichts der Ergebnisse der KMC-Simulationen zeigt sich, dass sich durch eine Verzerrung der Struktur die Leitfähigkeit deutlich erhöhen lässt und dieser Effekt gerade bei niedrigen Temperaturen wirkungsvoll ist. Die von Garcia-Barriocanal *et al.* berichteten Erhöhungen der Leitfähigkeit um bis zu acht Größenordnungen können jedoch nicht allein auf die Dehnung der Struktur

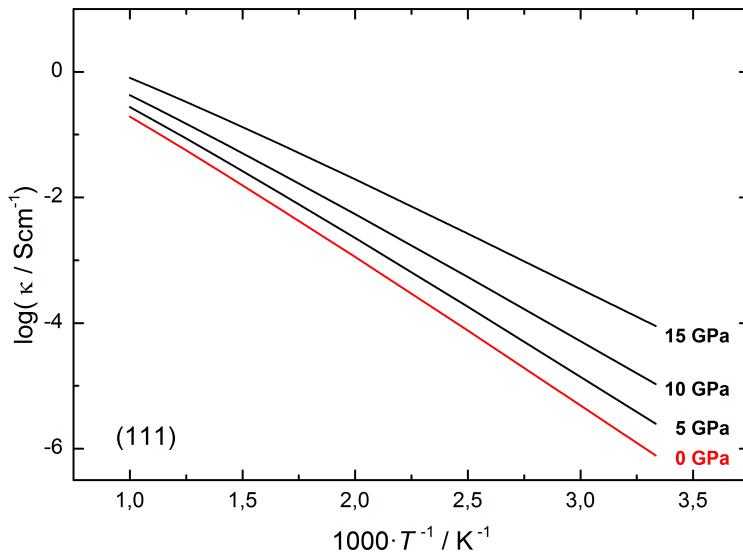


Abbildung 13.16.: Prognostizierte temperaturabhängige Leitfähigkeit von (111)-Ceroxid für verschiedene starke biaxiale Dehnungen.

zurückgeführt werden [69].

Im Gegensatz zu anderen Arbeiten, die Leitfähigkeiten durch MD oder KMC auf der Basis mit DFT berechneten Migrationsbarrieren simulieren [80,82,131], ist in dieser Arbeit kein Verzerrungszustand als “optimaler” Verzerrungszustand und einer damit einhergehenden maximalen Leitfähigkeit beobachtet worden. Der Grund dafür ist in den Aktivierungsenthalpien zu finden. Im Gegensatz zu den genannten Arbeiten, ist in dieser Arbeit kein Minimum der Migrationsbarriere bei einem spezifischen Verzerrungszustand gefunden worden. Dadurch kann es auch nicht zu einem Maximum in der Leitfähigkeit kommen, wie es bspw. Kus-hima und Yildiz bei um 4 % biaxial gedehntem YSZ finden [131].

Da die simulierten Leitfähigkeiten von unverzerrtem Ceroxid deutlich von den experimentellen Werten abweichen, muss eingeräumt werden, dass eine Prognose auf Basis von KMC-Simulationen immer nur eine qualitative Beschreibung sein kann, da

- auch in den hier gezeigten Simulationen nur die Wechselwirkungen der

13.3. Modell zur Prognose der KMC-Ergebnisse

nächsten Nachbarn einfließen, während die Wechselwirkungsradien der verschiedenen Wechselwirkungen durchaus größer sein können, was sich insbesondere bei tiefen Temperaturen auswirkt

- der Einfluß der Entropie vernachlässigt wird
- Gitterausdehnungen durch Dotierung und thermische Effekte nicht berücksichtigt werden und
- eine konstante (weder temperatur- noch strain-abhängige) Sprungfrequenz angenommen wird.

Inwiefern die prognostizierten Erhöhungen der Leitfähigkeit wirklich erreichbar sind, kann nur durch Experimente gezeigt werden.

14. Zusammenfassung

Ceroxid wurde als Modellsystem gewählt, um die Auswirkungen von Verzerrungen auf die Sauerstoffmigration in Oxiden mit Fluoritstruktur zu untersuchen. Die kubische Struktur wurde auf verschiedene Arten verzerrt, wobei die Querkontraktion der Struktur berücksichtigt wurde. Die elektronischen Zustandsdichten und elastischen Daten wurden für die verzerrten Strukturen berechnet, der Stabilitätsbereich wurde durch Phononenrechnungen und Überlegungen zum elastischen Verhalten eingegrenzt.

Die Migrationsenergien, die für die unverzerrte Struktur berechnet wurden, stimmen mit publizierten theoretischen Daten qualitativ gut überein. Eine Verzerrung der kubischen Struktur hat eine Veränderung der Migrationsbarriere zur Folge, die durch das Modell des kritischen Kationenradius nicht vollständig erfasst wird. Durch eine Untersuchung der Ladungsverschiebungen und Auslenkungen der Ionen bei der Migration konnten die Veränderungen der Migrationsbarriere auf einen starken Einfluss der umliegenden Anionen zurückgeführt werden.

Die oftgemachte Näherung, dass $\Delta H_{mig} \approx \Delta E_{mig}$, ist nur für kleine Verzerrungen gültig. Daher wurde das Migrationsvolumen auf verschiedene Arten berechnet. Das Migrationsvolumen kann durch einen Tensor beschrieben werden, dessen Einträge eine Funktion des verzerrenden Stresses sind. Durch Kenntnis dieser charakteristischen Abhängigkeit konnten die Migrationsvolumina für weitere Verzerrungen berechnet werden.

Die berechneten Enthalpien bilden die Basis für Kinetic Monte Carlo Simulationen um den Einfluß der Verzerrung auf die Leitfähigkeit zu bestimmen. Das benutzte Modell ist mit der Berücksichtigung der Migrationsenthalpien und eines weiteren Wechselwirkungsradius genauer als bisher pulizierte Simulationen und liefert für Temperaturen über 500 K eine gute qualitative Übereinstimmung zu experimentellen Daten. Bei Vernachlässigung der abstoßenden Wechselwirkung zwischen benachbarten Sauerstoffleerstellen kann die Veränderung der Leitfähigkeit durch Verzerrung durch eine einfache Betrachtung der Migrationsenthalpien bzw. der Migrationsvolumina beschrieben werden. Eine biaxiale Verzerrung der Struktur hat eine Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge.

Obwohl die gezeigten Berechnungen und Simulationen nur Verzerrungen entlang der Gittervektoren der kubischen Struktur behandeln, kann qualitativ von einem ähnlichen Verhalten bei anderen Verzerrungen ausgegangen werden. Verzerrungen der kubischen Fluoritstruktur bieten die Möglichkeit die ionische Leitfähigkeiten in Oxiden zu erhöhen. Da der Einfluß von Verzerrungen bei tiefen Temperaturen ein grösseres Gewicht erhält, können Verzerrungen dazu beitragen, die Betriebstemperaturen von SOFCs wie gewünscht zu reduzieren und ihre Anwendungsgebiete zu vergrössern.

Teil IV.

Anhang

Migration in isotrop verzerrten Ceroxid						
Kante	Ce-Ce		Ce-Sm		Sm-Sm	
	ϵ	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV
-0,07	1,195	0,946	1,258	0,621	1,445	0,941
-0,06	1,122	0,793	1,216	0,929	1,450	1,130
-0,05	1,035	0,836	1,154	0,966	1,428	1,204
-0,04	0,939	0,829	1,077	0,935	1,387	1,235
-0,03	0,836	0,771	0,989	0,894	1,327	1,239
-0,02	0,729	0,693	0,892	0,846	-	1,216
-0,01	0,618	0,607	0,789	0,779	1,172	1,164
0,00	0,506	0,507	0,681	0,682	1,080	1,081
0,01	0,393	0,381	0,569	0,551	0,982	0,972
0,02	0,277	0,220	0,454	0,389	0,878	0,840
0,03	0,157	0,025	0,333	0,204	0,773	0,696
0,04	0,016	-0,206				
0,05	-0,105	-0,453				
0,06	-0,354	-0,707				

Tabelle 14.1.: Migrationsenergien und -enthalpien für Sauerstoffmigration in isotrop verzerrtem Ceroxid

Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung						
Kante	Ce-Ce		Ce-Sm		Sm-Sm	
ϵ	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV
-0,07	0,415	0,364	0,837	0,707	1,258	1,157
-0,06	0,438	0,391	0,828	0,745	1,246	1,169
-0,05	0,460	0,420	0,814	0,761	1,219	1,173
-0,04	0,477	0,448	0,794	0,762	1,207	1,168
-0,03	0,492	0,474	0,771	0,751	1,180	1,155
-0,02	0,503	0,494	0,744	0,731	1,150	1,134
-0,01	0,509	0,507	-	0,705	1,117	1,107
0	0,510	0,509	0,681	0,675	1,080	1,073
0,01	0,505	0,501	0,651	0,641	1,046	1,035
0,02	0,495	0,479	0,618	0,605	1,009	0,994
0,03	0,479	0,444	0,583	0,568	0,970	0,951
0,04	0,456	0,393	0,548	0,528	0,930	0,908
0,05	0,426	0,325	0,513	0,488	0,891	0,866
0,06	0,387	0,240	0,476	0,445	0,851	0,828

Tabelle 14.2.: Migrationsenergien und -enthalpien für Sauerstoffmigration in Ceroxid parallel zu uniaxialer Verzerrung

Migration senkrecht zur uniaxialen Verzerrung						
Kante	Ce-Ce		Ce-Sm		Sm-Sm	
ϵ	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV
-0,07	0,668	0,576	0,837	0,724	1,258	1,128
-0,06	0,655	0,595	0,828	0,750	1,247	1,161
-0,05	0,637	0,599	0,814	0,761	1,229	1,174
-0,04	0,615	0,592	0,794	0,760	1,207	1,172
-0,03	0,592	0,578	0,771	0,749	1,180	1,159
-0,02	0,565	0,557	0,744	0,730	1,150	1,136
-0,01	0,537	0,531	0,714	0,705	1,117	1,107
0	0,509	0,503	0,681	0,675	1,080	1,073
0,01	0,479	0,472	0,651	0,640	1,046	1,036
0,02	0,449	0,440	0,618	0,604	1,008	0,995
0,03	0,417	0,407	0,583	0,566	0,970	0,953
0,04	0,386	0,374	0,548	0,527	0,930	0,910
0,05	0,355	0,340	0,513	0,489	0,891	0,865
0,06	0,324	0,306	0,476	0,451	0,851	0,820

Tabelle 14.3.: Migrationsenergien und -enthalpien für Sauerstoffmigration in Ceroxid senkrecht zu uniaxialer Verzerrung

Migration in der Ebene der biaxialen Verzerrung						
Kante	Ce-Ce		Ce-Sm		Sm-Sm	
ϵ	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV
-0,07	0,590	0,336	0,689	0,389	0,981	0,786
-0,06	0,606	0,450	0,696	0,535	1,025	0,876
-0,05	0,611	0,512	0,743	0,624	1,059	0,951
-0,04	0,607	0,543	0,752	0,676	1,084	1,010
-0,03	0,595	0,554	0,751	0,704	1,100	1,054
-0,02	0,575	0,551	0,738	0,712	1,104	1,081
-0,01	0,546	0,534	0,715	0,703	1,099	1,089
0	0,508	0,502	0,681	0,675	1,080	1,077
0,01	0,463	0,451	0,641	0,627	1,057	1,043
0,02	0,409	0,379	0,590	0,557	1,019	0,986
0,03	0,347	0,283	0,529	0,462	0,970	0,908
0,04	0,278	0,128	0,460	0,309	0,913	0,782
0,05	0,197	-0,029	0,379	0,154	0,842	0,656
0,06	0,094	-0,208				

Tabelle 14.4.: Migrationsenergien und -enthalpien für Sauerstoffmigration in Ceroxid in der Ebene biaxialer Verzerrung

Migration senkrecht zur Ebene der biaxialen Verzerrung						
Kante	Ce-Ce		Ce-Sm		Sm-Sm	
	ϵ	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV	H_{mig} / eV	E_{mig} / eV
-0,07	1,030	0,721	1,193	0,892	1,596	1,216
-0,06	0,976	0,821	1,148	0,959	1,561	1,318
-0,05	0,907	0,834	1,086	0,974	1,505	1,358
-0,04	0,830	0,795	1,012	0,950	1,433	1,350
-0,03	0,750	0,728	0,934	0,899	1,352	1,307
-0,02	0,667	0,651	0,850	0,830	1,264	1,239
-0,01	0,586	0,571	0,766	0,750	1,173	1,156
0	0,507	0,495	0,681	0,668	1,080	1,066
0,01	0,432	0,423	0,600	0,586	0,989	0,973
0,02	0,361	0,355	0,522	0,510	0,898	0,882
0,03	0,294	0,288	0,448	0,441	0,810	0,796
0,04	0,233	0,204	0,377	0,366	0,726	0,699
0,05	0,176	0,132	0,309	0,315	0,645	0,629
0,06	0,119	0,058	0,244	0,275	0,570	0,569

Tabelle 14.5.: Migrationsenergien und -enthalpien für Sauerstoffmigration in Cerioxid senkrecht zur Ebene biaxialer Verzerrung

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung möglicher Punktdefekte im Kationen- und Anionengitter	6
1.2. Brick-Layer-Modell polykristalliner Materialen und Raumladungszone	8
2.1. Phasendiagramm und Struktur von YSZ	14
2.2. Transportwege und Impedanzspektren im Brick-Layer-Modell . .	18
3.1. Schematische Darstellung der Thermowaage	23
3.2. Schematische Darstellung der Methoden zur Messung von NMR-Relaxationszeiten	31
3.3. Pulsed Field Gradients - Stimulated Echo - Sequenz	33
4.1. Schematische Darstellung des Aufbaus zur Sättigung der Proben in wasserdampfgesättigter Luft.	38
5.1. Typischer Verlauf einer TG-Messung der Serie A.	44
5.2. Massenverluste in der Isotherme bei Raumtemperatur (Serie A)	45
5.3. Gemessene Massenverluste als Funktion der Auslagerungsdauer (Serie A)	46
5.4. dTG-Signal einer wassergesättigten nano-YSZ-Probe	47
5.5. Massenverluste bei den Experimenten der Serie B	49
5.6. Differentielles TG-Signal der wasserdampfgesättigten Proben für unterschiedliche Heizraten	50

Abbildungsverzeichnis

5.7. Kissinger-Analyse der wasserdampfgesättigten Proben	51
5.8. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren einer in Wasser ausgelagerten nano-YSZ Probe und eines YSZ-Einkristalls	53
5.9. ^1H -NMR-Spektren der in Wasser ausgelagerten nano-YSZ-Probe für verschiedene Temperaturen	54
5.10. ^1H -MAS-NMR-Spektrum einer nano-YSZ Probe	55
5.11. ^1H -NMR-Spektren von Proben, die kein Wasser inkorporierten .	57
5.12. Diffusionsmessung am Peak des Wasserfilms an der Probenoberfläche	57
5.13. Spin-Gitter-Relaxationszeiten verschiedener Proben bei verschiedenen Feldstärken in Abhängigkeit von der Temperatur.	59
5.14. T_1 -Zeiten der Probe MP0304 in Abhängigkeit von der Temperatur bei 14,1 T (offene Symbole) und 4,7 T (gefüllte Symbole).	60
5.15. T_1 -Zeiten der Probe AK04 bei 9,4 T und der Probe MP0304 bei 4,7 T in Abhängigkeit von der Temperatur	61
7.1. Ionische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie in dotiertem Cer-oxid als Funktion des Dopandenradius	68
7.2. Ionische Leitfähigkeit von SDC als Funktion des Samariumgehalts	69
7.3. Mögliche Migrationspfade in Ceroxid und ihre Migrationsbarriere	70
7.4. Temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit von $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-0,1}$	71
7.5. Sauerstoffpartialdruckabhängige ionische Leitfähigkeit von SDC und GDC	72
8.1. Schematische Darstellung der PAW-Methode	90
8.2. Benachbarte Sauerstoffplätze in Ceroxid	96
9.1. Gitterenergie von Ceroxid als Funktion des Gittervolumens. . .	98
9.2. Gitterenergie der anisotrop verzerrten Strukturen	100
9.3. Trigonale Einheitszelle zur Simulation der (111)-Richtung . . .	102

9.4. Kubisches und orthorhombisches Ceroxid als Funktion des hydrostatischen Drucks	105
9.5. Phononendisperison der biaxial verzerrten Struktur	106
9.6. Phononenzustandsdichte	107
9.7. Bestimmung der Poissonzahl für Ceroxid	109
9.8. Linearer Zusammenhang zwischen Verzerrung und Stress im Fall uniaxialer Verzerrung und Zusammenhang zwischen Verzerrung und Stress im Fall isotroper Verzerrung	110
9.9. Berechnete elastische Konstanten für verzerrtes Ceroxid	111
9.10. Elastische Konstanten für isotrop verzerrtes Ceroxid	112
9.11. Elektronische Zustandsdichte von unverzerrtem Ceroxid.	115
9.12. Bandlücke für verzerrtes Ceroxid	115
 10.1. Migrationsenergien in unverzerrten Ceroxid als Funktion der Superzellengröße	119
10.2. Migrationsenergie und -volumen als Funktion des hydrostatischen Drucks	122
10.3. Migrationsenergie und -enthalpie als Funktion des hydrostatischen Drucks	124
10.4. Migrationsenergien, -enthalpien und -volumina für uniaxial verzerrtes Ceroxid	125
10.5. Migrationsenergien, -enthalpien und -volumina für biaxial verzerrtes Ceroxid	127
10.6. Vergleich der Migrationsenergie und Enthalpie als Funktion der Verzerrung mit den Ergebnissen von De Souza <i>et al.</i>	129
10.7. Migrationspfade in der (111)-Zelle	130
10.8. Migrationsenergien und -volumina der (111)-Zelle	131
10.9. Schematische Darstellung der Ionenauslenkung bei der Migration	133
10.10. Der ideale Abstand der Kantencerionen als Funktion des Verzerrungsstresses	138

Abbildungsverzeichnis

10.11. Migrationsenergie für Migration parallel zur uniaxialen Verzerrung und Abstände zu den benachbarten Ionen	139
10.12. Migrationsenergien und reziproker Abstand zu den nächsten Ionen	141
11.1. Diagonalelemente des Migrationsvolumentensors	148
11.2. Nichtdiagonalelemente des Migrationsvolumentensors	150
11.3. Vergleich der effektiven Migrationsvolumina	153
11.4. Die Beiträge $\Delta V_{\text{mig},\parallel}(\sigma)$ und $\Delta V_{\text{mig},\perp}(\sigma)$	155
11.5. Skalares Migrationsvolumen für isotrop verzerrtes Ceroxid - Vergleich mit Modell	157
11.6. Effektives skalares Migrationsvolumen in biaxial verzerrtem (111)-Ceroxid	160
11.7. Migrationspfade in der (110)-Zelle	161
12.1. Die Komponenten des Bildungsstresstensors	164
12.2. Bulkmoduln von anisotrop verzerrtem Ceroxid	166
12.3. Bildungsvolumina für eine Leerstelle	167
13.1. Substitution von Cerkationen an der Sprungkante	171
13.2. Migrationsenergien und -enthalpien in isotrop verzerrtem Ceroxid mit unterschiedlicher Kantenbesetzung	172
13.3. Berechnung der effektiven Assoziationsenergie	173
13.4. Effektive Assoziation zwischen Dopand und Sauerstoffleerstelle und effektive Abstoßung zwischen benachbarten Leerstellen . . .	174
13.5. Berechnung der effektiven Abstoßung zwischen benachbarten Leerstellen	175
13.6. Abstoßende Wechselwirkung benachbarter Leerstellen und anziehende Wechselwirkung zwischen Dopand und Leerstelle in uniaxial verzerrtem Ceroxid	176

13.7. Abstoßende Wechselwirkung benachbarter Leerstellen und anziehende Wechselwirkung zwischen Dopand und Leerstelle in biaxial verzerrtem Ceroxid	177
13.8. KMC-Simulation der ionischen Leitfähigkeit in Sm-dotierten Ceroxid als Funktion der isotropen Verzerrung	179
13.9. KMC-Simulationen der ionischen Leitfähigkeit von uniaxial verzerrtem Ceroxid	180
13.10. KMC-Simulation der ionischen Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Ceroxid	182
13.11. KMC-Simulation der ionischen Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Ceroxid mit Berücksichtigung der Leerstellenabstoßung . .	184
13.12. Vergleich der simulierten ionischen Leitfähigkeiten mit experimentell gemessenen	185
13.13. Temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit von biaxial verzerrtem Ceroxid	186
13.14. Vergleich zwischen Modell und KMC-Simulation der ionischen Leitfähigkeit in verzerrtem Ceroxid	188
13.15. Modell der Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit in biaxial verzerrtem Ceroxid	191
13.16. Prognostizierte temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit von (111)-Ceroxid	192

Tabellenverzeichnis

4.1. Schleif- und Polierprogramm für die nanokristallinen Proben	36
4.2. Übersicht über die verwendeten nano-YSZ Proben	37
5.1. Peaktemperaturen für den Ausbau von Wasser aus den Proben	48
5.2. Parameter der Anpassung des Modells für 2D-Diffusion.	61
9.1. Strukturdaten der verzerrten Ceroxid-Strukturen	101
9.2. Strukturdaten der (111)-Zelle	103
9.3. Elastische Daten für Ceroxid	113
14.1. Migrationsenergien und -enthalpien in isotrop verzerrtem Ceroxid	199
14.2. Migrationsenergien und -enthalpien in Ceroxid parallel zu uniaxialer Verzerrung	200
14.3. Migrationsenergien und -enthalpien in Ceroxid senkrecht zu uniaxialer Verzerrung	201
14.4. Migrationsenergien und -enthalpien in Ceroxid in der Ebene biaxialer Verzerrung	202
14.5. Migrationsenergien und -enthalpien in Ceroxid senkrecht zur Ebene biaxialer Verzerrung	203

Literaturverzeichnis

- [1] OECD: *World energy outlook 2011*. IEA, International Energy Agency and OECD, Paris, 2011.
- [2] N. Q. Minh, *Journal of the American Ceramic Society* **76** (1993), 563.
- [3] N. F. Mott, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **171** (1939), 27.
- [4] W. Schottky, *Zeitschrift für Physik* **113** (1939), 367.
- [5] U. Lauer und J. Maier, *Journal of The Electrochemical Society* **139** (1992), 1472.
- [6] X. Guo und J. He, *Acta Materialia* **51** (2003), 5123.
- [7] S. Kim, J. Fleig und J. Maier, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5** (2003), 2268.
- [8] J. Fleig, *Journal of The Electrochemical Society* **145** (1998), 2081.
- [9] M. Yoshimura, *Ceramic Bulletin* **67** (1988), 1950.
- [10] F. Kröger und H. Vink, *Solid State Physics* **3** (1956), 273.
- [11] K. Suzuki, M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, H. Takaba, A. Fahmi, A. Chatterjee, K. Teraishi und A. Miyamoto, *Applied Physics Letters* **78** (1998), 1502.
- [12] C. Wagner, *Berichte der Bunsengesellschaft* **72** (1968), 778.

- [13] X. Guo und T. Schober, *Journal of the American Ceramic Society* **87** (2004), 746.
- [14] U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Chiadelli, P. Riello, S. Bucella und Z. A. Munir, *Applied Physics Letters* **89** (2006), 163116.
- [15] D. Quach, S. Kim, R. A. De Souza, M. Martin und Z. Munir, *Key Engineering Materials* **484** (2011), 107.
- [16] D. V. Quach, H. Avila-Paredes, S. Kim, M. Martin und Z. A. Munir, *Acta Materialia* **58** (2010), 5022.
- [17] S. Wang, S. Chen, A. Navrotsky, M. Martin, S. Kim und Z. Munir, *Solid State Ionics* **181** (2010), 372.
- [18] S. Kim, U. Anselmi-Tamburini, H. J. Park, M. Martin und Z. A. Munir, *Advanced Materials* **20** (2008), 556.
- [19] H. J. Avila-Paredes, C.-T. Chen, S. Wang, R. A. De Souza, M. Martin, Z. Munir und S. Kim, *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010), 10110.
- [20] S. Kim, H. J. Avila-Paredes, S. Wang, C.-T. Chen, R. A. De Souza, M. Martin und Z. A. Munir, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (2009), 3035.
- [21] K. Kreuer, *Annual Review of Materials Research* **33** (2003), 333.
- [22] Y. Guan, H. Pu, H. Pan, Z. Chang und M. Jin, *Polymer* **51** (2010), 5473.
- [23] R. Hempelmann und C. Karmonik, *Phase Transitions* **58** (1996), 175.
- [24] H. E. Kissinger, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **57** (1956), 217.
- [25] H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry* **29** (1957), 1702.

- [26] J. Hendrickson und P. Bray, *Journal of Magnetic Resonance* **9** (1973), 341.
- [27] T. Stoebe, T. Ogurtani und R. Huggins, *Physical Review* **134** (1964), A963.
- [28] E. R. Andrew, A. Bradbury und R. G. Eades, *Nature* **182** (1958), 1659.
- [29] E. Hahn, *Physical Review* **80** (1950), 580.
- [30] N. Bloembergen, E. Purcell und R. Pound, *Physical Review* **73** (1948), 679.
- [31] P. Heitjans, A. Schirmer und S. Indris. In *Diffusion in Condensed Matter*, herausgegeben von P. Heitjans und J. Kärger. Springer, Berlin und Heidelberg, 2005, Seiten 367–413.
- [32] P. Richards, *Solid State Communications* **25** (1978), 1019.
- [33] W. Küchler, P. Heitjans, A. Payer und R. Schöllhorn, *Solid State Ionics* **70/71** (1994), 434.
- [34] E. O. Stejskal und J. E. Tanner, *The Journal of Chemical Physics* **42** (1965), 288.
- [35] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 3. Auflage. Vieweg & Teubner, Wiesbaden, 2012.
- [36] M. Jak, S. Raz, L. S. J. van Rij und I. Riess, *Solid State Ionics* **143** (2001), 205.
- [37] A. Konradi. *Systematische Untersuchung der Wasseraufnahme an Nano-YSZ mittels Thermogravimetrie*. Bachelorarbeit, RWTH Aachen University (2009).

- [38] S. Raz, K. Sasaki, J. Maier und I. Riess, *Solid State Ionics* **143** (2001), 181.
- [39] A. Ernst. *Untersuchung des Sättigungsverhaltens von nanokristallinen dichten 9,5 mol% YSZ Keramiken mit Hilfe der differentiellen Thermoanalyse nach Kissinger*. Forschungsarbeit am Institut für Physikalische Chemie I der RWTH Aachen University (2010).
- [40] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar und A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry* **62** (1997), 7512.
- [41] J. P. Yesinowski und H. Eckert, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987), 6274.
- [42] N. Trappeniers, C. Gerritsma und P. Oosting, *Physics Letters* **18** (1965), 256.
- [43] UFA-Ventures. *Measuring diffusion coefficients*. Website. http://ufaventures.com/ufa_ventures/tech_briefs/diffusion_co.html
Letzter Zugriff: 18.10.2012.
- [44] R. Slade, A. Hardwick und P. Dickens, *Solid State Ionics* **9-10** (1983), 1093.
- [45] M. Pietrowski, R. o. A. De Souza, A. Reinholdt, Z. A. Munir, M. Martin und S. Kim, *Solid State Ionics* **225** (2012), 241.
- [46] G. Brauer und H. Gradinger, *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)* **276** (1954), 209.
- [47] B. Mandal, V. Grover und A. Tyagi, *Materials Science and Engineering: A* **430** (2006), 120.
- [48] M. Mogensen, *Solid State Ionics* **129** (2000), 63.

- [49] S. Duclos, Y. Vohra, A. Ruoff, A. Jayaraman und G. Espinosa, *Physical Review B* **38** (1988), 7755.
- [50] I. Riess, *Journal of Solid State Chemistry* **57** (1985), 314.
- [51] G. Balazs und R. Glass, *Solid State Ionics* **76** (1995), 155.
- [52] H. Yahiro, K. Eguchi und H. Arai, *Solid State Ionics* **36** (1989), 71.
- [53] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue und H. Arai, *Solid State Ionics* **52** (1992), 165.
- [54] H. Inaba und H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83** (1996), 1.
- [55] W. Huang, P. Shuk und M. Greenblatt, *Solid State Ionics* **100** (1997), 23.
- [56] M. Nakayama und M. Martin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (2009), 3241.
- [57] R. Sanghavi, R. Devanathan, M. Nandasin, S. Kuchibhatla, L. Kovarik, S. Thevuthasan und S. Prasad, *Solid State Ionics* **204-205** (2011), 13.
- [58] M. Martin, *Diffusion Fundamentals* **6** (2007), 39.
- [59] F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kobayashi und H. Okazaki, *J.Phys.Soc. Japan* **61** (1992), 2842.
- [60] F. Shimojo und H. Okazaki, *J.Phys.Soc. Japan* **61** (1992), 4106.
- [61] M. Meyer und N. Nicoloso, *Berichte der Bunsengesellschaft* **101** (1997), 1393.
- [62] B. Grope, T. Zacherle, M. Nakayama und M. Martin, *Solid State Ionics* **225** (2012), 476.
- [63] D. Wang, D. G. J. Park und A. Mowick, *Solid State Ionics* **2** (1981), 95.

- [64] D. Steele und B. Fender, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **7** (1974), 1.
- [65] J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre und P. Abelard, *Applied Physics A Solids and Surfaces* **49** (1989), 225.
- [66] Z. Zhan, T.-L. Wen, H. Tu und Z.-Y. Lu, *Journal of The Electrochemical Society* **148** (2001), A427.
- [67] L. Gerward und J. Staun Olsen, *Powder Diffraction* **8** (1993), 127.
- [68] C. Loschen, J. Carrasco, K. Neyman und F. Illas, *Physical Review B* **75** (2007), 035115.
- [69] J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook und J. Santamaria, *Science* **321** (2008), 676.
- [70] X. Guo, *Science* **324** (2009), 465.
- [71] X. Guo und J. Maier, *Solid State Ionics* **130** (2000), 267.
- [72] R. Waser, *Journal of the American Ceramic Society* **74** (1991), 1934.
- [73] A. Cavallaro, M. Burriel, J. Roqueta, A. Apostolidis, A. Bernardi, A. Tarancón, R. Srinivasan, S. N. Cook, H. L. Fraser, J. A. Kilner, D. W. McComb und J. Santiso, *Solid State Ionics* **181** (2010), 592.
- [74] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley und D. H. Lowndes, *Solid State Ionics* **176** (2005), 1319.
- [75] N. Schichtel, C. Korte, D. Hesse und J. Janek, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (2009), 3043.
- [76] C. Korte, N. Schichtel, D. Hesse und J. Janek, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **140** (2009), 1069.

- [77] T. J. Pennycook, M. J. Beck, K. Varga, M. Varela, S. J. Pennycook und S. T. Pantelides, *Physical Review Letters* **104** (2010), 11.
- [78] A. Kushima und B. Yildiz, *ECS Trans.* **25** (2009), 1599.
- [79] W. Araki und Y. Arai, *Solid State Ionics* **181** (2010), 441.
- [80] W. Araki und H. Arai, *Solid State Ionics* **190** (2011), 75.
- [81] R. A. De Souza, A. Ramadan und S. Hörner, *Energy & Environmental Science* **5** (2012), 5445.
- [82] G. Dezanneau, J. Hermet und B. Dupé, *International Journal of hydrogen energy* **37** (2012), 8081.
- [83] D. Sayle, S. Maicaneanu und G. Watson, *Journal of the American Chemical Society* **124** (2002), 11429.
- [84] T. Sayle, S. Parker und C. R. Catlow, *Surface Science* **316** (1994), 329.
- [85] Z. Yu, V. K. Satyanarayana, L. Saraf, O. Marina, C. Wang, V. Shutthanandan, P. Nachimuthu und S. Thevuthasan, *Electrochemical and Solid-State Letters* **11** (2008), B76.
- [86] M. Tsuchiya, N. Bojarczuk und S. Ramanathan, *Applied Physics Letters* **91** (2007), 223101.
- [87] S. Sanna, V. Esposito, D. Pergolesi, A. Orsini, A. Tebano, S. Licoccia, G. Balestrino und E. Traversa, *Acta Materialia* **19** (2009), 1713.
- [88] H. Parkus: *Mechanik der festen Körper*. 2. Auflage. Springer, Wien, 2005.
- [89] H. Salmang und H. Scholze: *Keramik: 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage*. Springer, Berlin and Heidelberg, 2007.
- [90] Demtröder: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. 3. Auflage. Springer, Berlin and Heidelberg, 2003.

- [91] J. Rice, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **19** (1971), 433.
- [92] M. Aziz, P. Sabin und G.-Q. Lu, *Physical Review B* **44** (1991), 9812.
- [93] M. Born und R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389** (1927), 457.
- [94] P. Hohenberg und W. Kohn, *Physical Review B* **136** (1964), 864.
- [95] W. Kohn und J. Sham, *Physical Review B* **140** (1965), 1133.
- [96] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77** (1996), 3865.
- [97] R. Dronskowski: *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physics and others*. WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
- [98] P. P. Dholabhai, J. B. Adams, P. Crozier und R. Sharma, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010), 7904.
- [99] G. Kresse und J. Hafner, *Physical Review B* **47** (1993), 558.
- [100] G. Kresse und J. Hafner, *Physical Review B* **49** (1994), 14251.
- [101] G. Kresse, *Physical Review B* **54** (1996), 11169.
- [102] P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50** (1994), 17953.
- [103] G. Kresse, *Physical Review B* **59** (1999), 1758.
- [104] G. Kresse. *Pseudopotentials (Part II) and PAW: Vasp Workshop*. Website. www.vasp.at/vasp-workshop/slides/pseudopp2.pdf, Letzter Zugriff: 18.10.2012.
- [105] F. Bloch, *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* **52** (1929), 555.
- [106] G. Henkelman und H. Jónsson, *Journal of Chemical Physics* **113** (2000), 9978.

- [107] B. Grope. persönliche Mitteilung.
- [108] G. E. Murch, *American Journal of Physics* **47** (1979), 78.
- [109] B. Grope. *Kinetische Monte Carlo Simulationen (KMC) zur Diffusion in Oxiden*. Diplomarbeit, RWTH Aachen University (Juni 2010).
- [110] A. Voter. In *Radiation Effects in Solids*, herausgegeben von K. Sickafus, E. Kotomin und B. Uberuaga. Springer, Berlin and Heidelberg, 2007, Seiten 1–23.
- [111] V. Kharton: *Solid State Electrochemistry II: Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes*. Wiley, 2011.
- [112] F. Birch, *Physical Review* **71** (1947), 809.
- [113] P. Dollase. *Berechnung der Sauerstoffmigration in verzerrtem Ceroxid*. Forschungsarbeit am Institut für Physikalische Chemie I der RWTH Aachen University (Juni 2012).
- [114] G. Kourouklis, A. Jayaraman und G. Espinosa, *Physical Review B* **37** (1988), 4250.
- [115] A. Nakajima, A. Yoshihara und M. Ishigame, *Physical Review B* **50** (1994), 13297.
- [116] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane und A. Delin, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006), 9615.
- [117] E. Madelung, *Physikalische Zeitschrift* **19** (1919), 524.
- [118] K. Fuda, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **45** (1984), 1253.
- [119] S. Grieshammer. *Metroplis Monte Carlo Simulationen von seltenerd-dotiertem Ceroxid*. Masterarbeit, RWTH Aachen University (Oktober 2011).

- [120] J. Köttgen. *Sauerstoffionenleitfähigkeit in dotierten Ceroxiden aus experimenteller und quantenmechanischer Sicht*. Masterarbeit, RWTH Aachen University (Dezember 2011).
- [121] C. Freysoldt, J. Neugebauer und C. G. van de Walle, *physica status solidi (b)* **248** (2011), 1067.
- [122] M. Gillian, *Phil. Mag. A* **43** (1981), 301.
- [123] E. Park und J. Park. *Pressure Effect on Ionic Conductivity in Yttrium-Oxide-Doped Single-Crystal Zirconium Oxide* (1998). Proc. 3rd Intnl. Meeting Pac. Rim Ceram. Soc., Kyungju, Korea, www.osti.gov/bridge/servlets/purl/656718-1smLVa/webviewable/656718.pdf, Letzter Zugriff: 18.10.2012.
- [124] H. Mehrer, *Defect and Diffusion Forums Vols. 309-310* (2011), 91.
- [125] R. Bader: *Atoms in molecules, A quantum theory*. 1. Auflage. Clarendon Press, Oxford University Press, Oxford and New York, 1994.
- [126] J. Kilner und R. Brook, *Solid State Ionics* **6** (1982), 237.
- [127] J. Hirschfeld und H. Lustfeld, *Physical Review B* **84** (2011), 224308.
- [128] M. Aziz, *Applied Physics Letters* **70** (1997), 2810.
- [129] P. Ágoston und K. Albe, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (2009), 3226.
- [130] S. Grieshammer. persönliche Mitteilung.
- [131] A. Kushima und B. Yildiz, *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010), 4809.