

# **Kurzfassung der Dissertation in deutscher Sprache**

## **1. Einführung**

Viele anorganische Materialien in der Natur wie auch in technischen Anwendungen sind polykristallin. Die Struktur und die Chemie der Korngrenzen in den Materialien unterscheiden sich von Volumeneigenschaften, was die Ursache veränderter Transporteigenschaften der Korngrenzen ist. Erhöhte Diffusionskoeffizienten längs der Korngrenze erweisen sich als sehr relevant für die Anwendungen in vielen polykristallinen Materialien. Die Bedeutung der Korngrenzen erhöht sich weiter, wenn nanokristalline Materialien mit hoher Grenzflächendichte betrachtet werden. So befasst sich eine große Anzahl von experimentellen Arbeiten mit der Messung von erhöhten Korngrenzendiffusionskoeffizienten sowohl in Metallen als auch in keramischen Materialien.

Viele dieser Messungen beruhen auf der Bestimmung des Diffusionsprofils bei verschiedenen Temperaturen und/oder Zeiten. Das gemessene Profil spiegelt gewöhnlich die mittlere Diffusantkonzentration  $C_{av}$  parallel zur Oberfläche als Funktion der Eindringtiefe wider und kann zum Beispiel durch die Methode der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) bestimmt werden. Je nach experimentellen Bedingungen existieren verschiedene Gleichungen, um den Diffusionskoeffizient der Korngrenze ( $D_{gb}$ ) aus diesen Profilen zu bestimmen [Mis97]. Das bekannteste Modell nach Harrison [Harr61] betrachtet drei idealisierte Typen der Korngrenzdifffusion, die mit Typ A, Typ B und Typ C bezeichnet werden. In dieser Klassifikation bestimmt die Diffusionslänge im Volumen (oder innerhalb eines Korns)  $L_g = \sqrt{D_g t}$  die Kinetik, hierbei bezeichnet  $D_g$  den Diffusionskoeffizient im Korn. Im Bereich der Typ-B-Kinetik ist die Diffusionslänge  $L_g$  größer als die Korngrenzdicke ( $\delta$ ), aber viel kleiner als die durchschnittliche Korngröße ( $d$ ). In diesem Fall kann Diffusion in einem polykristallinen Material in erster Näherung durch die Modellgeometrie, die in Bild 1 dargestellt ist, beschrieben werden, d.h. durch eine isolierte Korngrenze senkrecht zur Oberfläche.

Fisher [Fis51] hat ein erstes analytisches Modell, das die Korngrenzdifffusion beschreibt und als Fishers Modell bekannt ist, veröffentlicht und auch eine annähernde Lösung vorgeschlagen. Seitdem versuchten viele Autoren, die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Korngrenzen ausgehend von experimentellen Daten zu verbessern. Whipple [Whi54] hat eine exakte analytische Lösung des Fisher-Modells gefunden, die eine Integralform aufweist. Le Claire [Cla63] hat auf Grund der Erkenntnisse von Levine und MacCallum [Lev60] gezeigt, dass das Produkt  $\delta D_{gb}$  für bekannte  $D_g$  und  $\delta$  aus dem Konzentrationsprofil gefunden werden kann. Das Le Claire-Modell wird in zahlreichen Experimenten benutzt, um Diffusionsprofile zu analysieren. Allerdings wird meist die Hauptnäherung des Le Claire-Modells nicht überprüft, insbesondere erweist sich ein konstanter Koeffizient, der von Le Claire eingeführt worden ist, für kleine Körner als kritisch. Die Le Claire-Gleichung lautet [Cla63]

$$\delta D_{gb} = 1.322 \sqrt{\frac{D_g}{t}} \left( -\frac{\partial \ln C_{av}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3} . \quad (1)$$

Abgesehen von Problemen bezüglich des Modells der isolierten Korngrenze existieren auch Fälle, die für nanokristallinen Materialien charakteristisch sind, in denen  $L_{gb} \gg d$ . Mishin [Mis95] hat zusätzliche kinetische Regimes eingeführt, in denen diese Bedingungen

berücksichtigen werden. Unter diesen Bedingungen kann die Korngrenzorientierung in Bezug auf Diffusionsrichtung eine wichtige Rolle spielen. In dieser Arbeit wurden realistische Geometrien der polykristallinen Struktur erörtert: ein Modell quadratischer Körner und so genannte Modelle mit allgemeiner Geometrie, die in Bild 2 und Bild 3 dargestellt werden. Ergebnisse der Diffusionssimulation mit diesen Modellen wurden mit Ergebnissen verglichen, die mit dem Modell paralleler Korngrenzen erhalten wurden. Die Diffusionszeit ( $t$ ) wurde so variiert, dass eindeutig Typ B oder Typ A vorlag. In den Fällen des Typs B ( $d \gg L_g \gg \delta$ ) wurde Le Claires Gleichung (1) angewendet, aber in den Fällen des Typs A ( $L_g \gg d$ ) konnte nur ein effektiven Diffusionskoeffizient ( $D_{\text{eff}}$ ) experimentell gefunden werden. In diesem Fall ließ sich  $D_{\text{gb}}$  durch die Anwendung der Hart-Gleichung [Hart57]

$$D_{\text{eff}} = gD_{\text{gb}} + (1-g)D_g \quad (2)$$

erhalten, wenn der Volumenanteil (oder Flächenanteil) der Korngrenzen ( $g$ ) und  $D_g$  bekannt war. Für Störstellendiffusion musste die Hart-Gleichung durch die Hart-Mortlock-Gleichung ersetzt werden [Mor60]:

$$D_{\text{eff}} = sgD_{\text{gb}} + (1-sg)D_g \quad (3)$$

Hierbei muss der Segregationskoeffizient ( $s$ ) bekannt sein, um  $D_{\text{gb}}$  zu finden. Vor kurzem wurde bereits gezeigt, dass die Hart-Gleichung (und damit auch die Hart-Mortlock-Gleichung) bei vergrößertem  $g$  und/oder  $s$  zu Fehlern führt [Bel03]. In diesem Fall ist es besser, die Maxwell-Garnett-Gleichung [MaxG04]

$$D_{\text{eff}} = \frac{sD_{\text{gb}} \left[ (2-g)D_g + sgD_{\text{gb}} \right]}{(1-g+sg) \left[ sD_{\text{gb}}(2-g) + gD_g \right]} \quad (4)$$

zu benutzen. Die Gründe, weswegen die Hart-Gleichung zu Fehlern führen kann, waren nicht sorgfältig untersucht worden, deshalb werden sie in dieser Arbeit besprochen.

Historisch wurde die grundlegende Diffusionstheorie der Korngrenzen für metallische Systeme entwickelt. Le Claires und Harts Gleichungen wurden für die Bestimmung der Korngrenz-Diffusionskoeffizienten sowohl in Metallen als auch in ionischen Materialien benutzt. Man muss jedoch in Betracht ziehen, dass sich die Korngreneigenschaften der

Materialien unterscheiden. Wegen der ionischen Natur der Bindung und der Anwesenheit geladener Teilchen in den betrachteten Materialien sind Korngrenzen im Allgemeinen geladen (z.B. durch geladene Leerstellen, die an Korngrenzen adsorbiert sind). Um insgesamt die Elektroneutralität im Material zu gewährleisten, bildet sich eine Raumladungszone in der Nähe der Korngrenzen aus. Die Eigenschaften des Materials in diesem Bereich unterscheiden sich von den Volumen- und Korngreneigenschaften. Das führte zur Notwendigkeit, die veränderten Transporteigenschaften in diesem Bereich zu berücksichtigen und einen neuen Diffusionskoeffizienten  $D_{scl}$ , s. z. B. [Yan77], einzuführen. Diffusionsprofile wurden mit den Modellen paralleler Korngrenzen und quadratischer Körner für unterschiedliche Verhältnisse  $\Lambda = D_g/D_{scl}$  modelliert. Große Aufmerksamkeit wird Bedingungen geschenkt, unter der  $\Lambda > 1$ , d. h.  $D_{scl} < D_g$  ist. Dies wird durch Korngrenzen, die an beweglichen Ladungsträgern verarmt sind, realisiert, wobei die Korngrenze aus Kernbereich und aus Raumladungsbereich besteht [Jam97] (dabei wird der Diffusionskoeffizient im Raumladungsbereich als unabhängig von der Ortskoordinate angenommen). Solche Korngrenzen kommen in  $ZrO_2$  oder  $SrTiO_3$  vor und verringern in hohem Maße die Leitfähigkeit der Materialien [Gou01a], [Gou01b]. In dieser Arbeit wurde diskutiert, zu welchen Veränderungen das Vorhandensein eines Bereichs mit einem im Vergleich zum Volumen verringerten Diffusionskoeffizient führt.

## 2. Physikalische und geometrische Modelle, die in der numerischen Untersuchung benutzt wurden

Wie schon erwähnt, hat Fisher das erste Modell der Korngrenzdifffusion vorgeschlagen, das bis heute ein Standardmodell ist. In diesem Modell wurde die Korngrenze als ideale isolierter Schicht, die senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, dargestellt (Bild 1). Die Diffusionskoeffizienten  $D_g$  und  $D_{gb}$  werden von der Zeit, Konzentration und/oder Koordinaten unabhängig angenommen. An der freien Oberfläche befindet sich eine Diffusionsquelle. In der Arbeit wird nur der Fall einer unerschöpflichen Diffusionsquelle betrachtet. Außerdem wird hier ein halbunendliches System betrachtet. Die Diffusion im

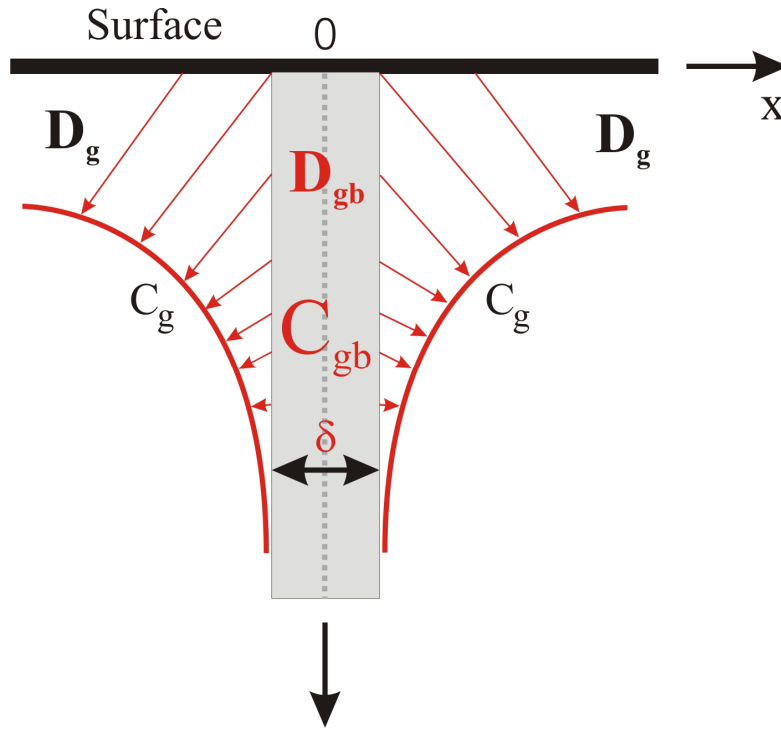


Bild 1 Isolierte Korngrenze.

Fisher-Modell kann mit zwei Diffusionsgleichungen beschrieben werden, d. h. mit den Fickschen Gleichungen unter folgenden Randbedingungen:

$$\begin{cases} C_g(x, y, t) = C_{gb}(x, y, t) \\ J_g(x, y, t) = J_{gb}(x, y, t) \end{cases}, \quad |x| = \delta/2. \quad (5)$$

Diese Randbedingungen stellen Gleichgewichtsbedingungen des Diffusionsverlaufs an der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Phasen dar. Das Gleichungssystem kann jedoch nicht analytisch gelöst werden. Wenn man die Konzentration in der Korngrenze durch eine Taylor-Reihe, bezogen auf  $x = 0$ , ausdrückt und wenn man Glieder höherer Ordnung (d. h.  $n \geq 3$ ) vernachlässigt, kann man das Gleichungssystem auf folgende Weise umschreiben [Kau95]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_g(x, y, t)}{\partial t} = D_g \left( \frac{\partial^2 C_g(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_g(x, y, t)}{\partial y^2} \right), & |x| \geq \delta/2 \\ \frac{\partial C_g(y, t)}{\partial t} = D_{gb} \frac{\partial^2 C_{gb}(y, t)}{\partial y^2} + \frac{2D_g}{\delta} \frac{\partial C_g(y, t)}{\partial x}, & |x| = \delta/2 \end{cases} \quad (6)$$

Die zweite Gleichung, die die Korngrenze beschreibt, ist die Randbedingung der ersten Gleichung; die Vernachlässigung der Korngrenzenkonzentration und der Korngrenzendicke wurden berücksichtigt. Die analytische Lösung dieses Gleichungssystems wurde von Whipple für eine unendliche Quelle vorgestellt [Whi54]:

$$C_g(\eta, \xi, \beta) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{C_0 \eta}{2\pi^{1/2}} \int_1^{\Delta} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}\right)\left(\frac{\sigma-1}{\beta} + |\xi|\right)\right], \quad (7)$$

mit  $\Delta = D_{gb}/D_g$ . Die numerische Integration der Whipple-Lösung wurde mit Hilfe der Programmiersprache „MatLab“ ausgeführt, die numerische Integration des Gleichungssystems (6) durch die Finite-Element-Methode wurde für komplizierte geometrische und physikalische Modelle in dieser Arbeit benutzt, um die Effekte auf kleinen Längenskalen zu analysieren.

Das Gleichungssystem (6) muss umgeschrieben werden, wenn Fremdstoffdiffusion modelliert wird. Dabei ist es notwendig, die folgende Randbedingung zu berücksichtigen:

$$C_{gb}(x = \pm\delta/2, y, t) = sC_g(x = \pm\delta/2, y, t),$$

mit  $s$  - Segregationskoeffizient. Dann wird das System von Fisher umgeformt [Gib66]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_g(x, y, t)}{\partial t} = D_g \left( \frac{\partial^2 C_g(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_g(x, y, t)}{\partial y^2} \right), & x \geq \delta/2 \\ \frac{\partial C_g(y, t)}{\partial t} = D_{gb} \frac{\partial^2 C_{gb}(y, t)}{\partial y^2} + \frac{2D_g}{s\delta} \frac{\partial C_g(y, t)}{\partial x}, & |x| = \delta/2 \end{cases} \quad (8)$$

Das oben genannte Gleichungssystem wurde für Modellierung mit parallelen Korngrenzen und mit quadratischen Körnern nur im Diffusionsregime vom Typ A benutzt. In dieser Modellierung ist der Abstand zwischen den parallelen Korngrenzen, der gleich der Korngröße ist,  $d = 10$  nm.

Es muss angemerkt werden, dass diese beiden Modelle (parallele Korngrenzen und quadratische Körner) die Standard-Mikrostrukturmodelle eines Polykristalls für die Modellierung sind, s. z. B. [Bel03]. Diese Modelle wurden für die Diffusionsanalyse sowohl im Typ B als auch im Typ A in Abwesenheit von Segregation benutzt. Ergebnisse im ersten Fall, die sich aus den Modellen ergaben, wurden mit realistischeren Mikrostrukturen (Bilder 3

und 4) verglichen und Bestimmungsfehler des Diffusionskoeffizienten  $D_{gb}$  abgeschätzt. Es ist wichtig festzustellen, dass die parallele Orientierung der Korngrenzen bei Herleitung der Hart-Gleichung angenommen wird [Hart57], [Bel03], im Fall der Maxwell-Gleichung jedoch kugelförmige Körner [Kal02].

Die Idee der Verwendung realistischer Mikrostrukturen bezieht sich drauf, dass in üblichen Korngrenzenmodellen angenommen wird, dass die Korngrenze parallel zur Diffusionsrichtung orientiert ist. Diese Näherung ist mit dem Wert des Parameters  $\beta$  verbunden, der den Sättigungsgrad des Diffusionsprozesses bestimmt. Das heißt, dass die Diffusion in nanokristallinen Materialien durch große Werte des Parameters  $\beta$  gekennzeichnet ist: große Werte  $\beta$  bedeuten tiefe Durchdringung. Dabei erhöht sich die Rolle der Korngrenzorientierung relativ zur Diffusionsrichtung.

Auf diese Weise ist das Modell der quadratische Körner die einfachste Näherung der Mikrostruktur. In dieser Arbeit wurden Diffusionsprofile für verschiedene Flächenanteile ( $g$ ) modelliert, d. h. die durchschnittliche Korngröße variiert von 10 bis 100 nm.

Die Ergebnisse wurden mit dem Modell paralleler Korngrenzen sowohl im Typ B als auch im Typ A verglichen. Zusätzlich wurden für den Typ B drei so genannte allgemeine Modelle untersucht. Diese Modelle unterscheiden sich durch die Zahl der parallelen, senkrechten und sonstigen Korngrenzen. Das allgemeine Modell (Geometrie) 1 (Länge 250 nm, Breite 40 nm) umfasst 17 Korngrenzen (6 parallelen Korngrenzen, 11 sonstige); die durchschnittliche Korngröße im allgemeinen Modell 1 ist 30.5 nm.

Nummer des allgemeinen Modells	Zahl der parallelen Korngrenzen	Zahl der sonstigen Korngrenzen	Neigungswinkel in Grad	Durchschnittliche Korngröße
1	6	11	14 - 78.7	30.5
2	4	3	36 - 42	64
3	21	36	16 - 69.3	29.1

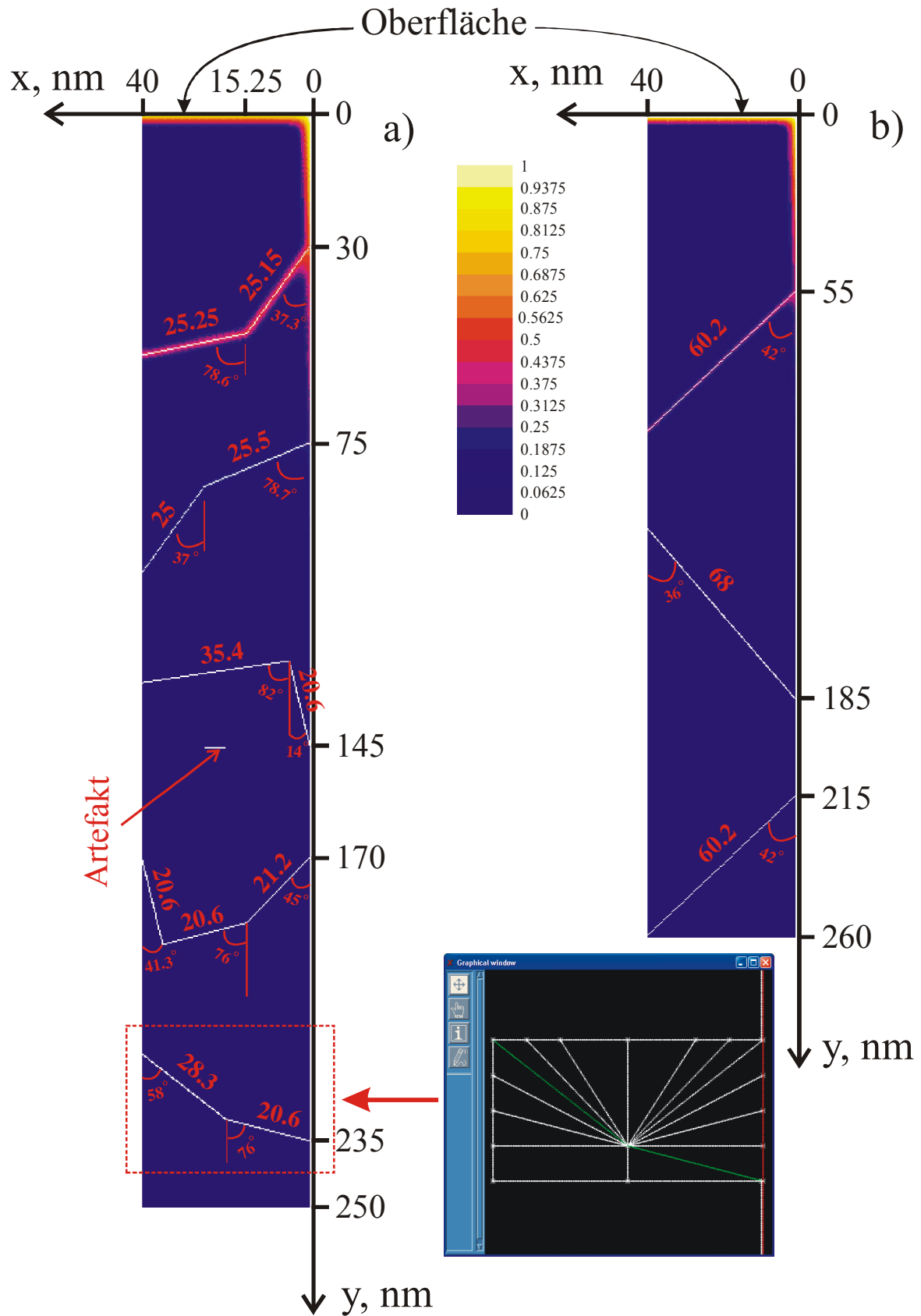


Bild 2 Allgemeines Modell 1 mit Konzentrationsverteilung (a) und allgemeines Modell 2 (b), in Farbe dargestellt. Alle weißen Linien sind Korngrenzen. Korngrenzenlängen und Neigungswinkel in Grad sind auch dargestellt.



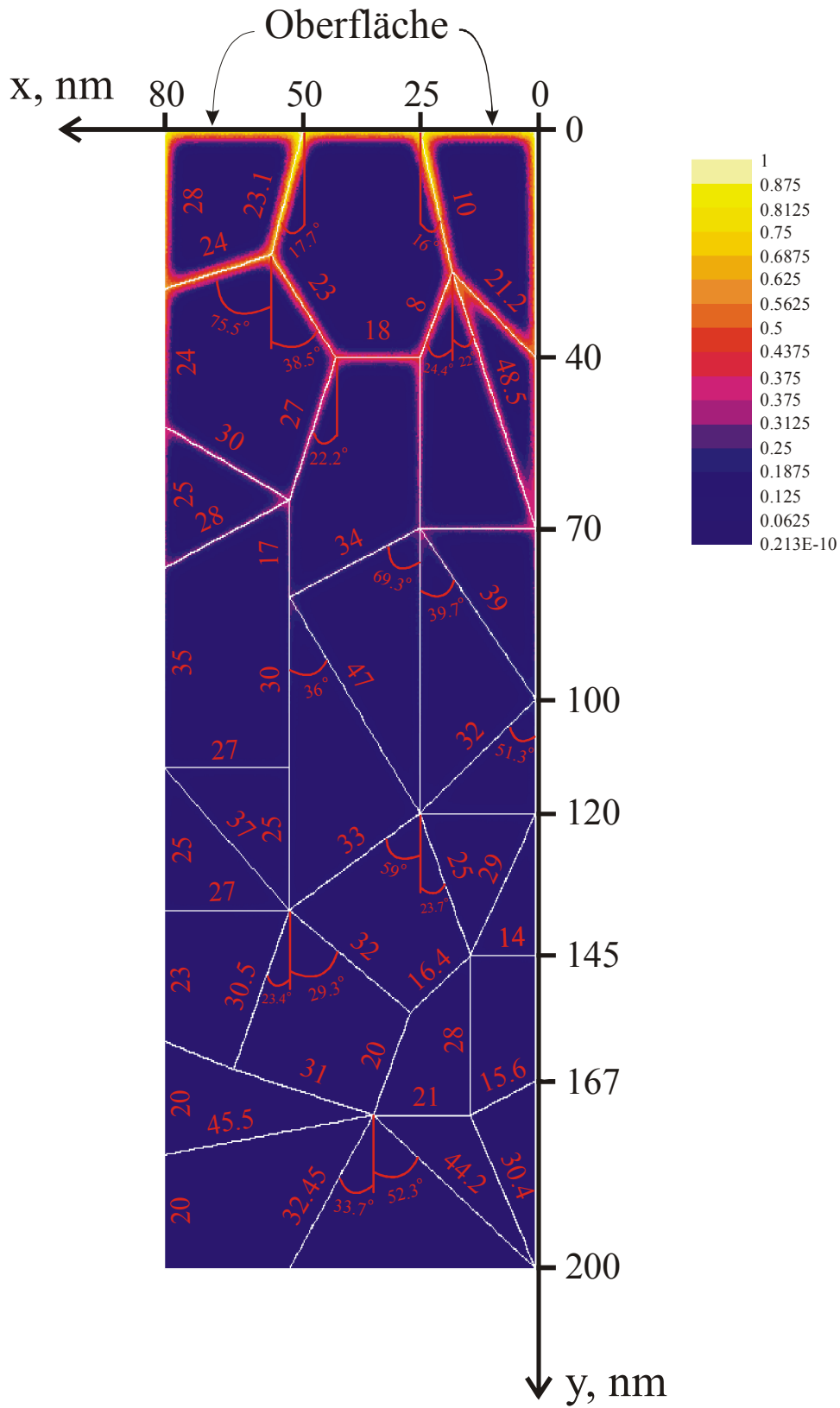


Bild 3 Die allgemeine Modell 3. Alle weißen Linien sind Korngrenzen. Korngrenzenlängen und Neigungswinkel in Grad sind auch dargestellt.

Die geometrischen Parameter der drei allgemeinen Modelle, die in dieser Arbeit benutzt wurden, sind in der Tabelle aufgeführt. Man sieht aus der Tabelle, dass zwei Modelle, nämlich Modell 1 und Modell 3, durch die gleiche durchschnittliche Korngröße aufweisen, aber sich stark in der Zahl der Korngrenzen und durch die Werte der Orientierungswinkel unterscheiden. Die durchschnittliche Korngröße wurde durch die Summe aller Korngrenzenlängen im Modell dividiert durch die Gesamtzahl der Korngrenzen abgeschätzt. Jedes Modell stellt ein Element dar, das dann in die Länge und/oder in die Breite gespiegelt wurde, um eine ausreichende Gesamtlänge der Geometrie zu gewährleisten.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Nichtlinearitätseffekt

Im Diffusionsregime vom Typ B wird der Diffusionskoeffizient  $D_{gb}$  durch das Le Claire – Verhältnis bestimmt, wenn der Diffusionskoeffizient  $D_g$  und die Korngrenzdicke bekannt sind. Das Verhältnis beruht darauf, dass die Abhängigkeit  $\ln C_{av} = f(y^{6/5})$  ( $C_{av}$  ist eine Konzentration, die experimentell abgeschätzt) aus zwei Anteilen besteht: ein Volumenanteil (nahe an der Oberfläche) und ein Korngrenzanteil. Dabei soll der Korngrenzanteil des Profils eine lineare Funktion von  $y^{6/5}$  sein. Es ist unmöglich, eine allgemeine lineare Beziehung aufzustellen. Dies ist eine Frage der Parameter und der Bedingungen. Es ist empirisch offensichtlich, dass der Korngrenzanteil mit der Abhängigkeit  $\ln C_{av} = f(y^{6/5})$  bei hohen Diffusionstemperaturen und/oder bei langen Diffusionszeiten durch eine gerade Linie angenähert werden kann. In Nanomaterialien werden im Diffusionsregime vom Typ B sehr kurze Diffusionszeiten betrachtet. Dabei wird die Nichtlinearität des Korngrenzprofilanteils stärker ausgeprägt.

Die Diffusionsprofile wurden durch Integration der Whipple-Lösung (Gl. (3)) berechnet (das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten  $\Delta$  variiert von  $10^2$  bis  $10^5$  und die Diffusionszeit variiert von  $2 \cdot 10^3$  s bis  $1 \cdot 10^6$  s). Diese berechneten Profile wurden durch Gerade angenähert. Die erhaltenen Neigungswinkel können unmittelbar in die Le Claire-Gleichung eingesetzt werden und der Diffusionskoeffizient  $D_{gb}$  kann abgeschätzt werden. Die Anwendung der Le Claire-Lösung führt wegen der Nichtlinearität zu Fehlern in der Bestimmung von  $D_{gb}$ . In Bild 4 wird die Ableitung des Profils dargestellt, die für  $\Delta = 2.2 \cdot 10^4$  und  $t = 2000$  s berechnet wurde. Dieses Profil hat einen deutlich ausgeprägten

Nichtlinearitätseffekt. Die Fehler, die durch die Anwendung der Le Claire-Gleichung entstehen, werden in Abhängigkeit von der Zeit für unterschiedliche Verhältnisse  $\Delta$  (schwarze Linie) in Bild 5 dargestellt. Es ist interessant, dass das Profil durch an Maximum charakterisiert ist. Dieses Maximum entspricht unmittelbar dem Diffusionsregime vom Typ B, während die Nichtlinearität des Profils durch die Veränderungen des Diffusionsregimes in der Tiefe  $y$  hervorgerufen wird. Die Fehler der Bestimmung von  $D_{gb}$  können erheblich verringert werden, indem die Maxima der Ableitung in der Le Claire-Gleichung (rote Linien in Bild 2) verwendet wurden.

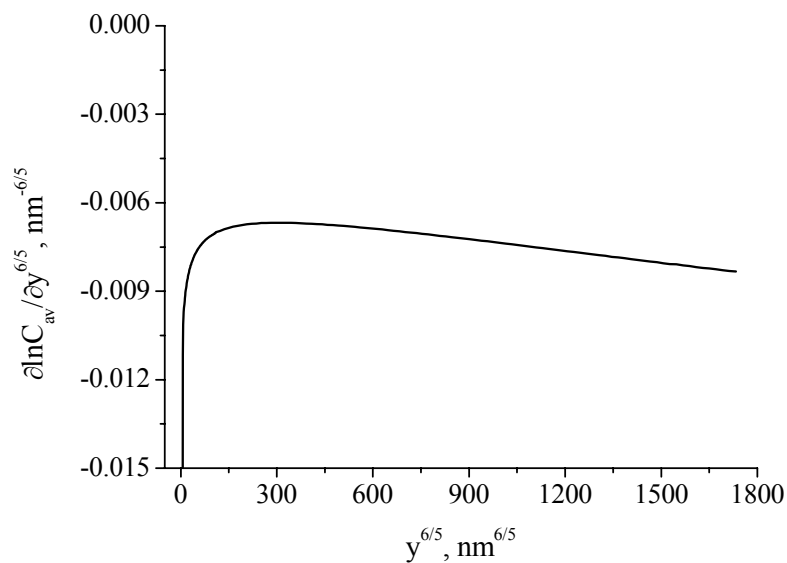


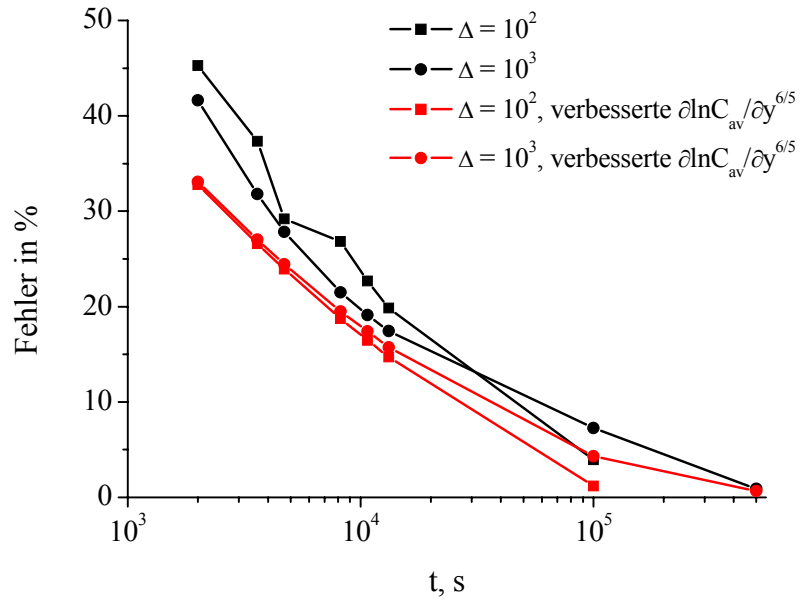
Bild 4 Ableitung des Profils:  $\Delta = 2.2 \cdot 10^4$ ,  $t = 2000$  s.

Die Fehler waren trotzdem erheblich, und sogar für  $\Delta = 2.2 \cdot 10^4$ ,  $10^5$  erhöht sich der Fehler bei längeren Diffusionszeiten. Für die Analyse des Effekts muss berücksichtigt werden, dass die Konstante in der Le Claire-Gleichung dem Wert

$$1.322 = 2 \left( -\frac{\partial \ln C_{av}}{\partial w^{6/5}} \right)^{5/3} \Rightarrow \frac{\partial \ln C_{av}}{\partial w^{6/5}} = -0.78 \quad (9)$$

entspricht. Die Ableitung von  $\ln C_{av}$  nach dem dimensionslosen Parameter  $w$  ist von  $\Delta$  unabhängig, aber sie ist zeitabhängig. Nur bei sehr langen Zeiten wird diese Ableitung konstant. In Bild 6 wird ein Beispiel der Abhängigkeit  $\partial \ln C_{av} / \partial w^{6/5} = f(w^{6/5})$  für  $\Delta = 2.2 \cdot 10^4$  gezeigt. So führt die Anwendung der Konstanten 1.322 auch in Bild 5 zu Fehlern. Es wurde herausgefunden, dass die Maxima der Ableitung  $\partial \ln C_{av} / \partial w^{6/5} = f(w^{6/5})$  vom dimensionslosen

a)



b)

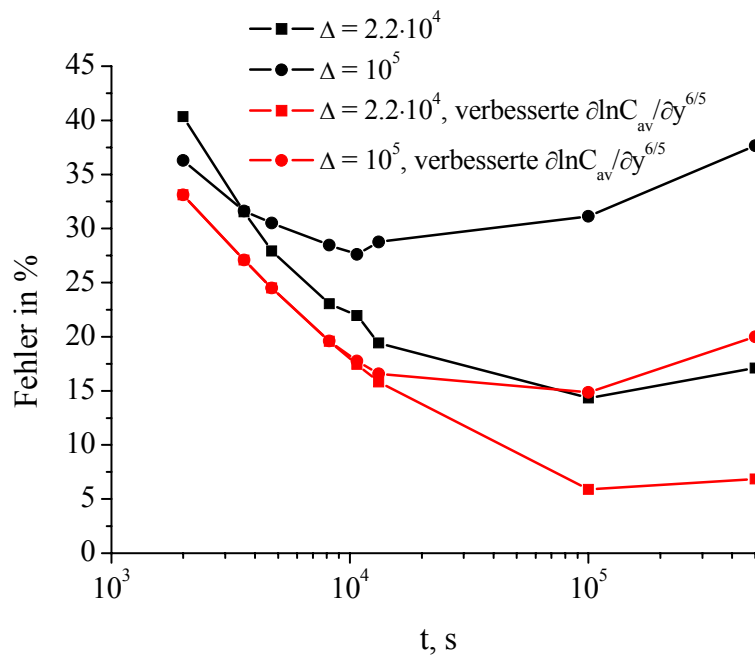


Bild 5 Bestimmungsfehler des Diffusionskoeffizienten  $D_{gb}$  für  $\Delta = 10^2, 10^3$  a) und  $\Delta = 2.2 \cdot 10^4, 10^5$  b).

Parameter  $\alpha = \delta/(2L_g)$  linear abhängig sind. Der folgende Ausdruck wird für eine genaue Bestimmung  $\partial \ln C_{av} / \partial w^{6/5} = f(w^{6/5})$  vorgeschlagen:

$$\frac{\partial \ln C_{av}}{\partial w^{6/5}} = -0.77 - 0.71\alpha. \quad (10)$$

Außerdem ändert sich die Maximumlage der Abhängigkeit  $\partial \ln C_{av} / \partial y^{6/5} = f(y^{6/5})$  mit der Zeit nach dem folgenden Potenzgesetz

$$y_{\max}^{6/5} = K \cdot t^H, \quad (11)$$

wobei K von den Diffusionsparametern abhängt. Schließlich können die Ableitungswerte im Maximum näherungsweise nach

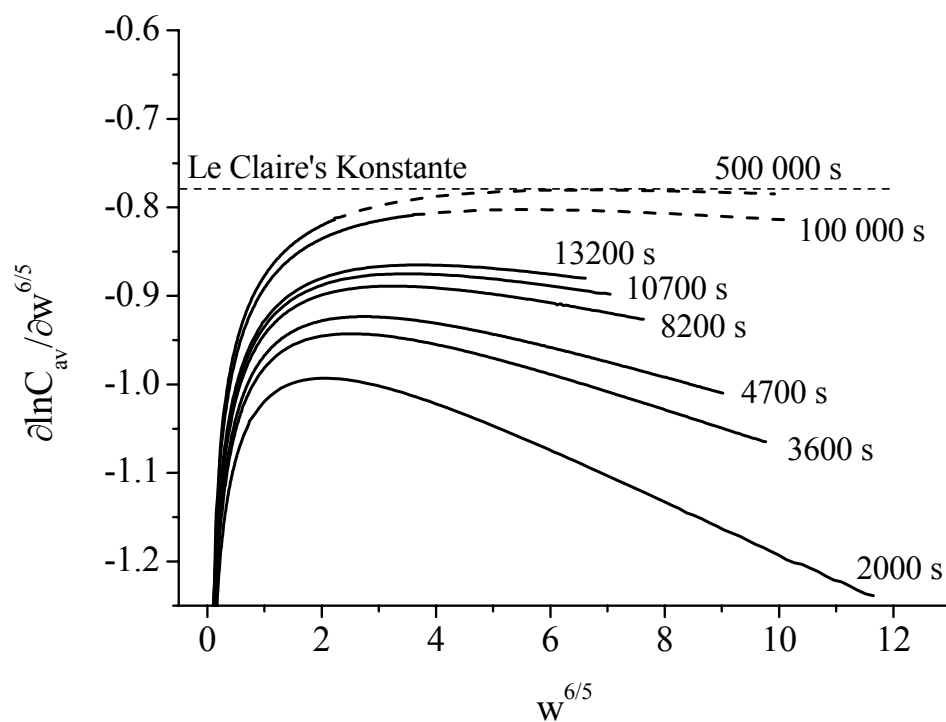


Bild 6 Ableitung von  $\ln C_{av}$  nach dem dimensionslosen Parameter  $w$  bei fixiertem  $\Delta = 2.2 \cdot 10^4$  für verschiedene Zeiten. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer festen Geometrielänge von 500 nm. Die gepunkteten Linien entsprechen einer Längevergrößerung bis das Maximum erreicht.

$$\left| \frac{\partial \ln C_{av}}{\partial y^{6/5}} \right|_{\max} = C \cdot \Delta^F \cdot t^B, \quad (12)$$

bestimmt werden, wobei C ist Diffusionsparameter-Funktion und B den Wert -0.34 in einem breiten Bereich der Diffusionsparameter annehmen kann.

## 3.2 Realistische Mikrostrukturen

Sowohl das Diffusionsregime vom Typ B als auch das Diffusionsregime vom Typ A wurden für die Analyse des Orientierungseinflusses der Korngrenze relativ zur Diffusionsrichtung benutzt. Im Diffusionsregime vom Typ B wurden die Diffusionsprofile sowohl in allen drei allgemeinen Modellen (Tabelle) als auch im Modell quadratischer Körner berechnet. Die Verringerung der Korngröße im Modell quadratischer Körner führt zur Vergrößerung der Profilneigung (Bild 7). Der Diffusionskoeffizient  $D_{gb}$  kann durch die Anwendung der Le Claire-Gleichung unterschätzt werden. Wenn das allgemeine Mikrostrukturmodell eine stark unterschiedliche Zahl der parallelen und senkrechten Diffusionswege hat, können sowohl niedrige Konzentrationen als auch erhöhte Konzentrationen im Vergleich zum Modell quadratischer Körner entstehen. Diese Situation ist sehr schwer vorauszusagen. In Bild 8 werden die allgemeinen Modelle 1 und 3 mit dem entsprechenden Modell quadratischer Körner verglichen. Wenn die Zahl der Pfade miteinander vergleichbar ist, dann ist das Modell quadratischer Körner eine gute Näherung des Polykristalls.

Im Diffusionsregime vom Typ A wurden die Diffusionsprofile sowohl im Modell quadratischer Körner als auch im Modell paralleler Korngrenzen mit  $d = 10$  nm modelliert. Der Segregationskoeffizient wurde von 5 bis 640 variiert. Sowohl die Hart-Mortlock-Gleichung (Gl. 3) als auch Maxwell-Garnett-Gleichung (Gl. 4) wurden mit der Modellierung verglichen. In Bild 9 werden die entsprechenden Ergebnisse gezeigt. Die Hart-Mortlock-Gleichung kann für die Bestimmung von  $D_{gb}$  nicht einmal für das Modell paralleler Korngrenzen verwendet werden, da sie zu Fehlern von 90 Prozent führt. Im Gegensatz dazu kann jedoch die Maxwell-Garnett-Gleichung für das Modell quadratischer Körner eingesetzt werden.

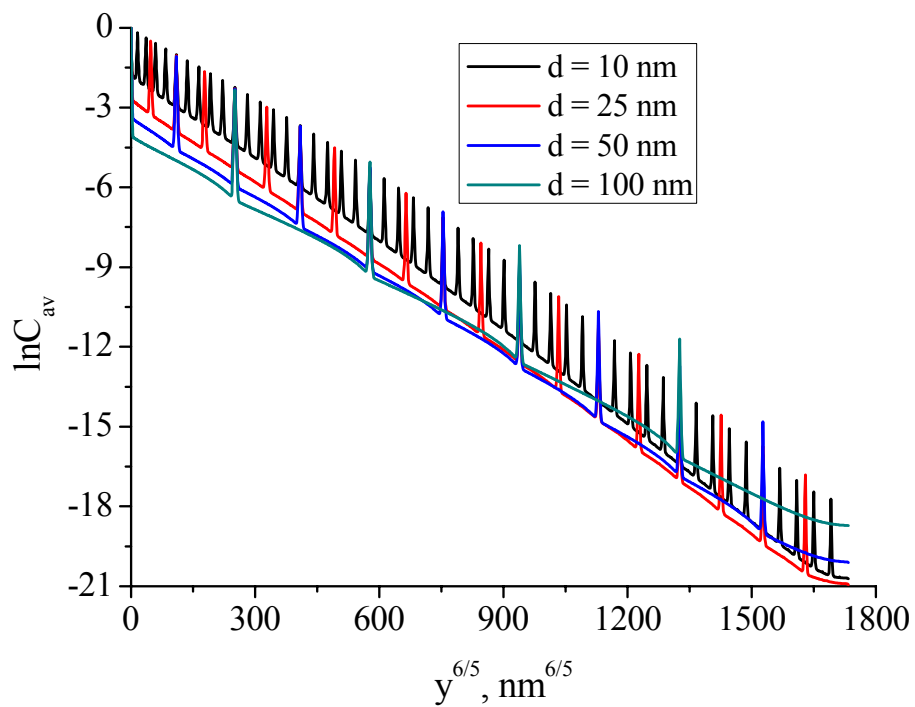


Bild 7 Diffusionsprofile für quadratische Körner unterschiedlicher Korngrößen.

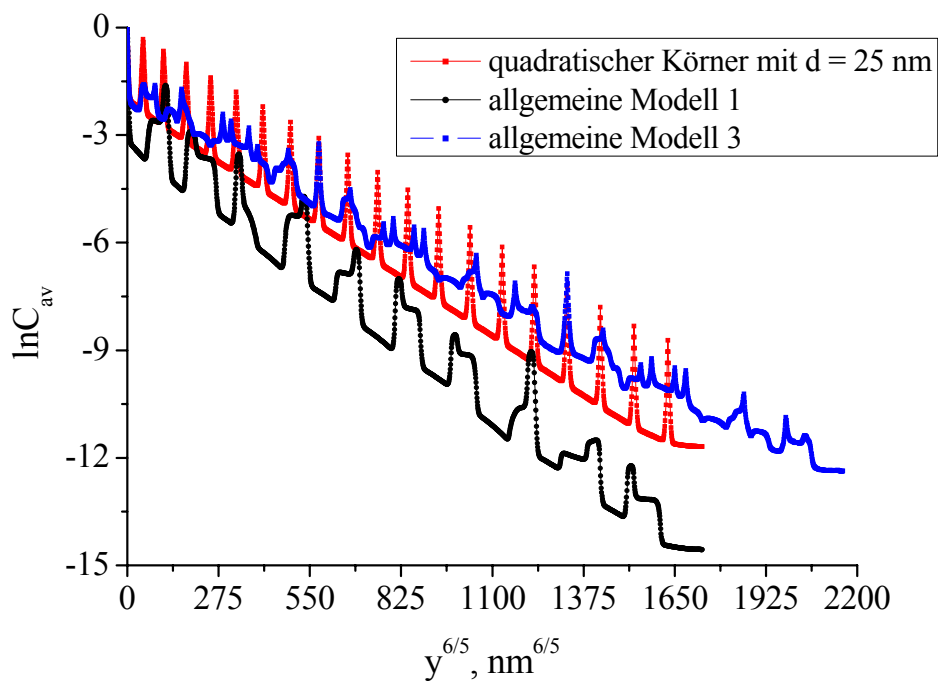


Bild 8 Diffusionsprofile für quadratische Körner und für die allgemeinen Modelle 1 und 3.

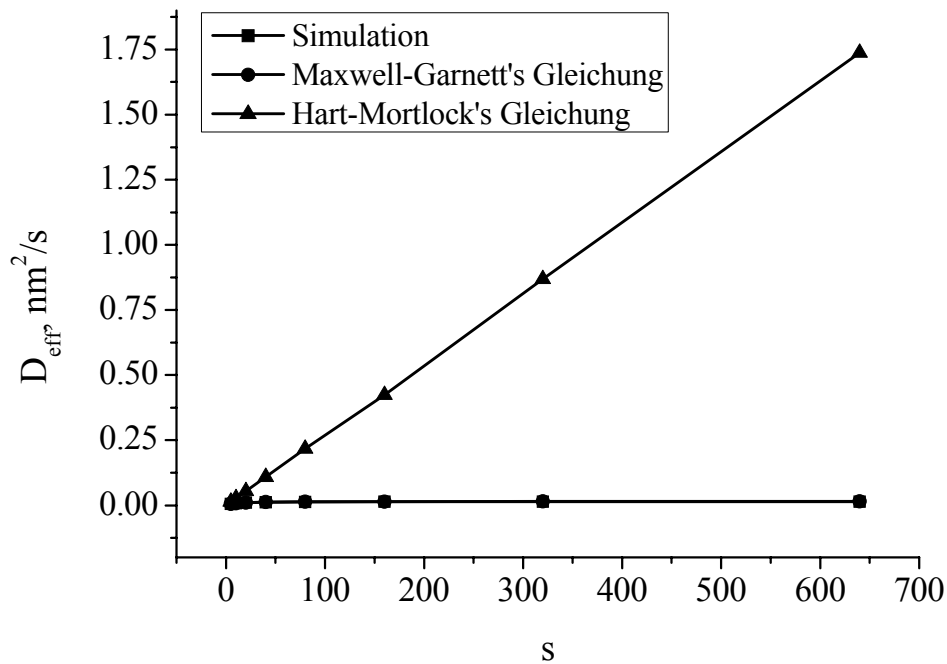


Bild 9. Vergleich der Simulation der Maxwell-Garnett-Gleichung mit der Hart-Mortlock-Gleichung.

### 3.3 Probleme durch Raumladungszonen

Vor kurzem wurde experimentell gezeigt [Sou05], dass die Verarmungsrandschichten der Raumladung eine sehr wichtige Rolle bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in ionischen Materialien spielen. In dieser Arbeit wurden die Diffusionsprofile für  $\Delta = 10^2$  mit unterschiedlichen Verhältnissen  $\Lambda$  ( $= D_g/D_{\text{scI}}$ ) sowohl im Regime vom Typ B als auch im Regime vom Typ A berechnet. In Bild 10 werden die Abhängigkeiten  $\ln C_{\text{av}} = f(y^{6/5})$  für  $t = 4700$  s dargestellt. Es muss angemerkt werden, dass sich die Neigung des Korngrenzanteils mit Veränderung von  $\Lambda$  ändert. Das bedeutet, dass, wenn die entsprechende Neigung in die Le Claire-Gleichung eingesetzt wird,  $D_{\text{gb}}$  stark überschätzt werden kann. Bei dem größten  $\Lambda = 10^3$  ist  $D_{\text{gb}}$  sechsfach überschätzt. Diese große Überschätzung ist auch dann möglich, wenn verbesserte Ableitungswerte der Gleichung  $\partial \ln C_{\text{av}} / \partial w^{6/5} = f(w^{6/5})$  und die Maxima der Abhängigkeit  $\partial \ln C_{\text{av}} / \partial w^{6/5} = f(y^{6/5})$  benutzt werden. Auch die Ableitung der berechneten Profile wurde analysiert. Um zu verstehen, welchem Verhältnis der Diffusivitäten das Maximum der Ableitung entspricht, wurde Gleichung 12 benutzt.

Die Modellierung der Diffusionsprofile im Regime vom Typ A hat gezeigt, dass der Raumladungsbereich zur Verschiebung des kinetischen Regimes in der Zeit führt. Eine



Profilstruktur, die für das Regime vom Typ A, d. h.  $L_g > d$  und  $\ln C_{av} = f(y^{6/5})$  berechnet wurde, zeigt, dass das Profil zwei unterschiedliche Anteile besitzen kann: einen Korngrenzanteil und einen Volumenanteil. In Bild 11 ist ein solches Profil für  $\Lambda = 10^3$  bei  $t = 3 \cdot 10^6$  s dargestellt. Außerdem zeigt sich die starke Konzentrationsänderung im Modell quadratischer Körner wegen der senkrechten Korngrenzen, die von der Raumladungszone mit  $D_g > D_{scl}$  (Bild 12) umgeben sind. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Diffusion in der Raumladungszone durch die Einführung des dritten Diffusionskoeffizienten  $D_{scl}$  berücksichtigt werden muss. Die Bestimmungsfehler in  $D_{gb}$  durch die üblichen Auswertungsmethoden sind im Regime vom Typ A für das Modell paralleler Korngrenzen in

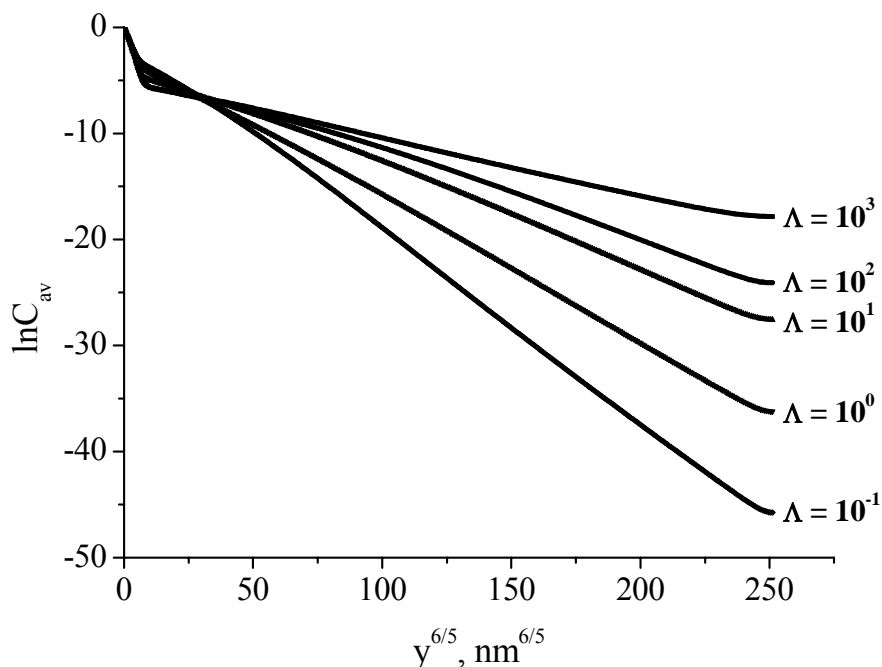


Bild 10 Diffusionsprofile für unterschiedliche Verhältnisse  $\Lambda$  für  $\Delta = 10^2$  und  $t = 4700$  s.

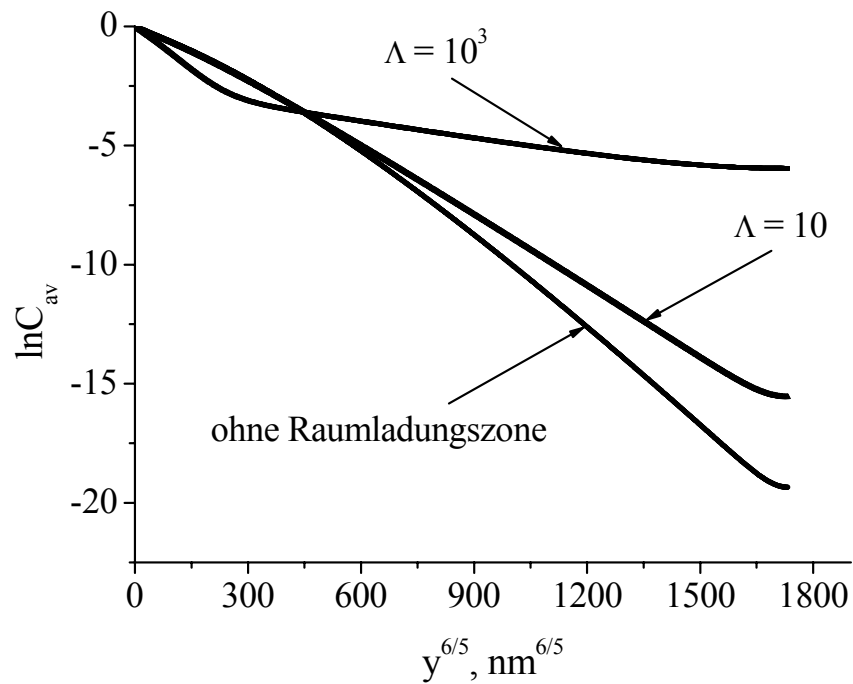


Bild 11 Vergleich der Diffusionsprofile bei unterschiedlichen Verhältnissen  $\Lambda$  und der Diffusionsprofile ohne Raumladungsschicht im Regime von Typ A für parallele Korngrenzen für  $t = 3 \cdot 10^6$  s.

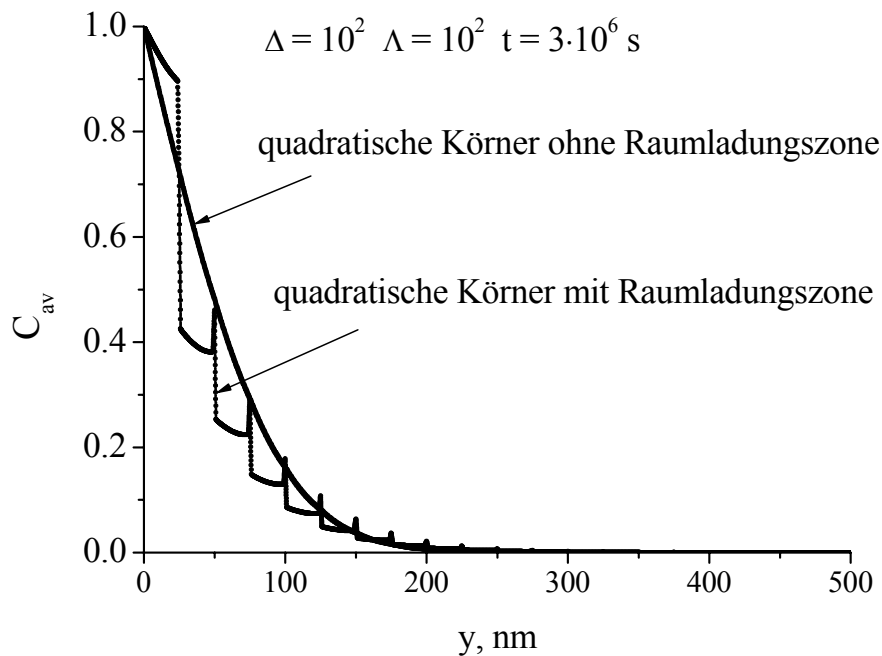


Bild 12 Vergleich der Diffusionsprofile mit und ohne Raumladungsschicht im Regime von Typ A für quadratische Körner.

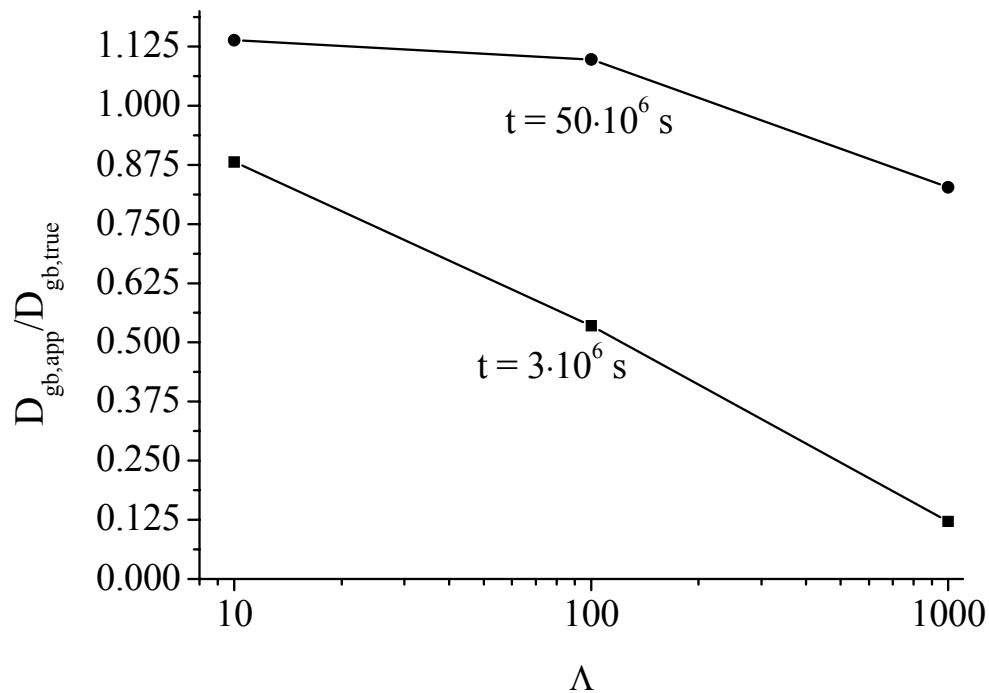


Bild 13 Bestimmungsfehler in  $D_{gb}$  durch die üblichen Auswertungsmethoden im Regime vom Typ A für das Modell paralleler Korngrenzen.

## 4. Zusammenfassung

In dieser theoretischen Arbeit wurden drei Effekte untersucht:

- 1) Der Effekt verschiedener Näherungen und Werte des Diffusionskoeffizienten bei kurzen Zeiten im Regime vom Typ B
- 2) Der Effekt großer und kleiner Segregationskoeffizienten im Regime vom Typ A
- 3) Der Effekt einer an beweglichen Ladungsträgern verarmten Raumladungszone, sowohl im Regime vom Typ B als auch im Regime vom Typ A

Alle drei Effekte wurden im Modell paralleler Korngrenzen (oder im Modell isolierter Grenzen) und im Modell quadratischer Körner analysiert. Außerdem wurde die Rolle der Korngrenzorientierung relativ zur Diffusionsrichtung bei kleinen Diffusionszeiten abgeschätzt.

Die Nichtlinearität der Diffusionsprofile zeigt sich bei kleinen Diffusionszeiten besonders stark und führt zu Fehlern in der Bestimmung des Korngrenzdifusionskoeffizienten ( $D_{gb}$ ), falls die Le Claire-Gleichung angewendet wird. In diesem Fall wird vorgeschlagen, die Ableitung des Konzentrationsprofils zu betrachten. Die Auswertung des Maximums der Ableitung führt zur Verringerung des Fehlers in  $D_{gb}$ . Die Le Claire - Konstante kann auch der Grund der Fehler bei kleinen Diffusionszeiten sein. Die Gleichung für die Ableitung  $\frac{d \ln C_{av}}{dw^{6/5}}$  in Abhängigkeit vom Wert des Parameters  $\alpha$  lautet:

$$\frac{\partial \ln C_{av}}{\partial w^{6/5}} = -0.77 - 0.71\alpha, \text{ wenn } \alpha > 0.02.$$

Falls  $\alpha < 0.02$  ist, kann die Le Claire-Konstante benutzt werden.

Folgende analytische Abhängigkeiten wurden für die Position der Maximumsableitung und für seinen Wert bestimmt

$$y_{\max}^{6/5} = K \cdot t^H,$$

$$\left. \frac{\partial \ln C_{av}}{\partial y^{6/5}} \right|_{\max} = C \cdot \Delta^F \cdot t^B,$$

wobei C und K eine Funktion von Diffusionsparameter sind und B den Wert -0.34 in einem breiten Bereich der Diffusionsparameter annehmen kann.

Korngrenzen Senkrecht zur Diffusionsrichtung führen zu steilen Diffusionsprofilen, zur Vergrößerung des Neigungswinkels und zur Unterschätzung vom  $D_{gb}$ . Wenn sich die Zahl paralleler Korngrenzen der Zahl anderer Orientierungen in der realistischen Mikrostruktur nähert, ist das Modell quadratischer Körner eine gute Näherung der Mikrostruktur. Es ist interessant, dass sich die Rolle senkrechter Korngrenzen für große Zeiten verringert. So fallen im Regime vom Typ A die Diffusionsprofile, die im Modell paralleler Korngrenzen und im Modell quadratischer Körner gemessen wurden, zusammen.

Im Fall der Selbstdiffusion kann die Hart-Gleichung unabhängig von der Mikrostruktur verwendet werden, wenn die Volumendichte der Korngrenzen dem Modell paralleler Korngrenzen entspricht. Die Erhöhung des Segregationskoeffizienten führt zu einem starken Unterschied der Modelle. Die Hart-Mortlock-Gleichung kann nicht einmal für das Modell paralleler Grenzen verwendet werden, außer wenn der Segregationskoeffizient

kleiner als 20 ist. Die Maxwell-Garnett-Gleichung kann ausschließlich für das Modell quadratischer Körne angewendet werden.

Die an beweglichen Ladungsträgern verarmte Raumladungszone führt zur Transportbehinderung. Der Blockierungseffekt zeigt sich in der Verkleinerung der Profilneigung und in der Unterschätzung des  $D_{gb}$ , falls die Le Claire-Gleichung benutzt wird. Es wurde gefunden, dass das Maximum der Ableitung des Profils vom  $D_{gb}$  in der Korngrenze und  $D_{scl}$  in der Raumladungszone abhängig ist. Folglich lässt die neue Gleichung (Gl. 12) für das Maximum der Ableitung das Verhältnis  $D_{gb}/D_{scl}$  bestimmen, aber die Le Claire-Gleichung ergibt  $D_{gb}$ . Der Blockierungseffekt zeigt sich auch in der Regimeverschiebung mit der Zeit. Selbst wenn die Bedingungen des Typ A Regimes erfüllt sind, kann das Diffusionsprofil aus zwei unterschiedlichen Teilen (Volumen und Korngrenzanteile) bestehen.