

Jörg Exner

Aerosolbasierte
Kaltabscheidung von
Funktionskeramiken für
neuartige Anwendungen
im Bereich der Sensorik
und Energiewandlung

Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Funktionskeramiken für neuartige Anwendungen im Bereich der Sensorik und Energiewandlung

**Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation**

**von
Dipl.-Ing. Jörg Exner
aus
Bad Schlema**

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter:	Prof. Ph.D. Paul A. Fuierer
Tag der mündlichen Prüfung:	18.10.2018

**Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Universität Bayreuth
2018**

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 8

Jörg Exner

**Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Funktions-
keramiken für neuartige Anwendungen im Bereich
der Sensorik und Energiewandlung**

Shaker Verlag
Aachen 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6399-8

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

In den letzten Jahren hat das Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung große Aufmerksamkeit erlangt. Es erlaubt, dichte keramische Schichten ohne Hochtemperaturprozesse direkt aus dem keramischen Pulver auf fast beliebige Substratmaterialien aufzubringen. Es handelt sich dabei um ein vollständig kaltes Verfahren, bei dem weder Trägergas noch Pulver oder Substrat beheizt werden müssen.

Bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung wird ein Prozessgas durch eine Pulverschüttung geleitet. Es entsteht ein Pulver-Aerosol, welches durch eine Druckdifferenz vom Aerosolzeuger in eine Vakuumkammer befördert wird. Dort wird das Aerosol durch eine Düse auf mehrere hundert m/s beschleunigt und auf das zu beschichtende Substrat gelenkt. Dabei können fest anhaftende, dichte Beschichtungen von etwa 1 µm bis 100 µm Dicke ohne jeglichen Sinterprozess erzeugt werden. Die Eigenschaften der erzeugten Schicht sind dabei ähnlich dem Ausgangsmaterial.

Vor einem industriellen Einsatz dieser Methode müssen jedoch nicht nur die grundlegenden Mechanismen der Prozessführung verstanden sein, sondern es muss auch geklärt werden, wie ideale Pulver beschaffen sein müssen, damit die aerosolbasierte Kaltabscheidung korrekt funktioniert, d.h. damit weder kreideartige poröse Schichten entstehen noch das Substrat abgetragen wird.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Am Beispiel ionenleitender Funktionskeramiken wird untersucht, wie Pulver beschaffen sein müssen, bzw. welchen Prozessen sie unterworfen werden müssen, damit die Schichten erfolgreich abgeschieden werden können. Es wird aufgezeigt, wie aus nahezu allen Pulvern dichte Schichten prozesssicher mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellt werden können. Dies wird auch quantitativ erklärt und an weiteren Beispielen belegt. Weiterhin wird das Phänomen, dass die elektrische Leitfähigkeit frisch abgeschiedener Schichten um Dekaden geringer ist als die von getemperten Schichten, an vielen Materialien systematisch untersucht und es wird auch unter Einbeziehung von Literaturdaten ein einheitliches Bild entworfen, wie Tempertemperaturen und Schmelzpunkt der unterschiedlichen Materialien zusammenhängen.

Bayreuth im November 2018

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Der Bedarf an keramischen Beschichtungen, welche z.B. als passive Schutzschichten oder als aktive Bestandteile in Sensoren oder Brennstoffzellen agieren, hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Gleichzeitig sind auch die an die Schichten gestellten Anforderungen im Hinblick auf gute elektrische Eigenschaften und lange Lebensdauern bei gleichzeitig niedrigen Herstellungskosten gestiegen. In dieser Arbeit wird mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung ein noch junges Sprühbeschichtungsverfahren für Keramiken untersucht, welches eine Reihe von zum Teil einzigartigen Vorteilen vereint. So können hiermit erstmals dichte Keramiksichten bei Raumtemperatur hergestellt werden, ohne eine Beheizung des Beschichtungswerkstoffes oder des Substrates. Somit entfällt hierbei der sonst notwendige Wärmebehandlungsschritt, welcher entweder direkt während des Beschichtungsprozesses oder im Anschluss stattfinden muss. Außerdem können Schichten direkt unter Verwendung des Keramikpulvers auf fast beliebige Substratmaterialien aufgebracht werden. Weiterhin ist der apparative Aufbau bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung durch den Verzicht auf Hochvakuumkomponenten vergleichsweise einfach und günstig.

In dieser Arbeit soll die aerosolbasierte Kaltabscheidung für die Schichtabscheidung von elektrisch leitfähigen Funktionskeramiken genutzt werden, welche anschließend umfangreich elektrochemisch und kristallographisch charakterisiert werden. Das Ziel besteht darin, den Einfluss des Abscheidungsmechanismus auf die resultierenden elektrischen Eigenschaften (insbesondere auf die elektrische Leitfähigkeit) der Funktionsschichten zu beschreiben. Mit diesen Kenntnissen soll die Schichtnachbehandlung hinsichtlich hoher elektrischer Leitfähigkeiten optimiert werden. Darauf aufbauend werden erste Anwendungen im Bereich der Gassensorik mit Hilfe von gesprühten Funktionsschichten realisiert. Die Arbeit gliedert sich dabei in vier Teile, welche die komplette Prozesskette von der Vorbehandlung des keramischen Pulvers über die Abscheidung zu keramischen Schichten bis hin zur elektrischen Charakterisierung und Nutzung als Gassensor umfassen.

Im ersten Teil wird die Pulvervorbehandlung für die aerosolbasierte Kaltabscheidung anhand eines CeO_2 -Nanopulvers untersucht. Dieses ist ohne eine Vorbehandlung nicht für die Abscheidung geeignet und wurde deshalb zunächst bei verschiedenen Temperaturen wärmebehandelt, um ein Korn- bzw. ein Partikelwachstum hervorzurufen. Bei der anschließenden Abscheidung zeigt sich, dass die unterhalb von 1100°C vorbereiteten CeO_2 -Pulver nur lose Schichten mit geringer Festigkeit ausbilden, während Pulver nach einer

Vorbehandlung ab 1100°C sehr gut haftende und dichte Schichten erzeugen. Dies konnte durch Röntgendiffraktometrie-Messungen auf die Kristallitgröße im Pulver zurückgeführt werden. Erst oberhalb einer Mindestgröße von rund 200nm tritt bei der Abscheidung das für die aerosolbasierte Kaltabscheidung notwendige Aufbrechen der Kristallite um den Faktor 15 bis 25 auf. Damit konnte gezeigt werden, dass neben der in der Literatur angegebenen Partikelgröße die Kristallitgröße ebenfalls einen großen Anteil am Erfolg des Beschichtungsprozesses besitzt. Die gewonnenen Erkenntnisse konnten ebenfalls auf Gadolinium-dotiertes CeO₂ übertragen werden.

Danach wurden sechs unterschiedliche Funktionskeramiken (Kupfer- und Titan-dotiertes Bismutvanadat, Yttrium-dotiertes Zirkonoxid, Yttrium-dotiertes Bariumzirkonat, Yttrium-dotiertes Bariumcerat, Gadolinium-dotiertes Ceroxid und Strontium-Titanat-Ferrat) mit verschiedenen dominierenden Leitfähigkeitsmechanismen (Sauerstoff-Ionenleitung, Protonenleitung bzw. elektronische Ladungsträgerleitung) mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung zu dichten und gut haftenden Schichten verarbeitet. Von allen Keramikschichten wurde die temperaturabhängige Leitfähigkeit über die Impedanzspektroskopie sowohl während des ersten Aufheizens als auch des anschließenden Abkühlens bestimmt. Unbehandelte Schichten zeigen nach der Abscheidung zunächst eine um zwei bis drei Größenordnungen verringerte elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu gesinterten Probekörpern aus der Literatur. Während des ersten Aufheizens nimmt dieser Leitfähigkeitsunterschied mit steigender Messtemperatur bei allen untersuchten Keramikarten kontinuierlich ab, sodass bei der höchsten gemessenen Temperatur in der Regel die Leitfähigkeit annähernd das Niveau der Sinterkörper erreicht hat (bis auf einen Faktor von zwei bis drei). Während des anschließenden Abkühlens stimmen der Verlauf und insbesondere die Aktivierungsenergie der gesprühten Schichten und der Sinterkörper gut überein. Werden bereits wärmebehandelte Schichten erneut gemessen (zweiter Messzyklus), so stimmen die Leitfähigkeiten beim Aufwärmen und Abkühlen überein. Dies deutet darauf hin, dass nur während der ersten Temperaturbehandlung der Schicht eine irreversible Veränderung erfolgt, durch welche die Leitfähigkeit signifikant gesteigert werden kann. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass die hohen Schichtdehnungen der unbehandelten Schichten beim ersten Erwärmen abgebaut werden, was mit dem Temperaturbereich der Leitfähigkeitszunahme übereinstimmt. Dieser als Tempern beschriebene Effekt tritt weit unterhalb der Sintertemperatur bereits ohne Kornwachstum auf und baut in die Schicht eingebrachte Defekte wie z.B. Versetzungen oder verzerrte Kristallgitterbereiche ab.

Als Erweiterung der konventionellen aerosolbasierten Kaltabscheidung, bei welcher ausschließlich eine Keramik zu einer Schicht verarbeitet wird, wurden mit der aerosolbasierten Co-Deposition nun Verbund- bzw. Kompositschichten hergestellt. Dazu wurde

zunächst mit drei verschiedenen Materialsystemen mit unterschiedlichen Härteverhältnissen die gleichzeitige Abscheidung von Keramikmischungen untersucht. In allen Fällen konnten gut haftende Kompositschichten mit einer homogenen Verteilung der beiden Keramiken auf der Mikrometer-Skala erzeugt werden. Während bei harten Keramikmischungen das Mischungsverhältnis bei der Abscheidung annähernd beibehalten wird, tritt bei Anwesenheit von weichen Komponenten eine bevorzugte Abscheidung dieser auf, wodurch diese in der Kompositschicht angereichert werden. Die elektrische Leitfähigkeit von Strontium-Titanat-Ferrat-Schichten wurde durch eine gemeinsame Co-Deposition mit elektrisch isolierendem Al_2O_3 um bis zu drei Größenordnungen gesenkt, was über die *Generalized Effective Medium Theory* beschrieben wird. In einem weiteren Ansatz wurden Bismutoxid-basierte Kompositschichten mit zusätzlichen Titan- bzw. Vanadiumoxid-Komponenten nach der Abscheidung wärmebehandelt, wobei durch eine *In-situ*-Kalzination einphasige Bismuttitanat- bzw. Bismutvanadat-Schichten ausgebildet werden konnten.

Im abschließenden Kapitel der Arbeit wurden planare Sensoren aufgebaut, welche die Spannungs-Puls-Methode an YSZ-Elektrolytschichten zur NO_x -Detektion nutzen. Die YSZ-Schicht wurde über die aerosolbasierte Kaltabscheidung erzeugt und siebgedruckten YSZ-Schichten gegenübergestellt. Bei Sensoren mit kaltabgeschiedenen Elektrolytschichten war die quantitative Bestimmung von NO und NO_2 , wie auch von Mischungen der beiden Gase, zwischen 3 ppm und 24 ppm möglich. Durch eine Änderung des Spannungs-Puls-Modus konnte weiterhin die NO-Empfindlichkeit stark reduziert werden, sodass der Sensor mit hoher Selektivität nur auf NO_2 reagierte. Sensoren mit siebgedrucktem Elektrolyt weisen hingegen durch einen höheren Innenwiderstand eine niedrigere Empfindlichkeit auf NO bzw. NO_2 auf, was ebenfalls zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis führte.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit das herausragende Potential der aerosolbasierten Kaltabscheidung zur Herstellung von Funktionskeramiksichten demonstriert werden. Besonders die hohe Dichte und das nanokristalline Gefüge, vereint mit der Abscheidung bei Raumtemperatur, sind das Alleinstellungsmerkmal dieser Beschichtungsmethode.

Summary

The demand for ceramic coatings continuously increased over the last years, both as a passive protection layer and as a functional component like in sensors or fuel cells. However, the requirement concerning their electrical properties and durability rose simultaneously, combined with the request of lowered production costs. In this thesis, a novel spray coating technique called Aerosol Deposition (Method), abbreviated as AD or ADM, is studied. ADM combines some unique advantages over conventional coating processes. Here, film deposition takes place at room temperature, without any heating of the coating material nor the substrate, yet resulting in fully dense ceramic layers. Therefore, the mandatory heat treatment used for conventional ceramic processing either during or after film deposition is no longer required. Furthermore, films are formed directly from a raw ceramic powder on almost any substrate material. Also, the used deposition apparatus is inexpensive, due to a lack of high vacuum technology.

In this work, electrical conducting ceramic materials were deposited by aerosol deposition to form functional ceramic films. Resulting electrochemical and crystallographic film properties were studied intensively. Within the scope of the present work, the influence of the deposition mechanism on the electrical film properties of functional ceramics, especially on the electrical conductivity, was investigated. Based on this behavior, a thermal after treatment was optimized to regain high conductivity values. This thesis is subdivided into four major sections, covering the complete process chain of aerosol deposition. Investigations comprise a powder pretreatment study, the deposition of various ceramic films as well as their electrical characterization through to their first application as a NO_x gas sensor.

Within the first section, the aerosol deposition of nanocrystalline ceria powder is investigated. This powder is not suitable for deposition of dense films in its as-received state, so a thermal pretreatment was conducted to initiate grain and particle growth. Powders treated below 1100°C only formed thick, yet loosely compacted films with low strength. In contrast, a pretreatment at 1100°C and above enabled the deposition of highly dense films with exceptional adhesion. By X-ray diffraction measurements, a minimum grain size within the ceria powder of around 200nm was identified to be necessary in order to achieve a fracturing of the grains during the impact. As a consequence, the grain size in the resulting dense film is decreased by a factor of 15 to 25 compared to the corresponding powder. This indicates that beside the particle size, which is often stated the major

influence quantity within literature, the film deposition is also highly affected by the grain size of the powder. Additionally, it was demonstrated that the described powder pretreatment method is also valid for gadolinium doped ceria.

In the next step, six functional ceramic materials (copper and titanium doped bismuth vanadate, yttria stabilized zirconia, yttrium doped barium zirconate, yttrium doped barium cerate, gadolinium doped ceria and strontium titanate ferrate) with different dominating electrical conduction mechanisms (protonic, oxygen ionic or semiconducting) were processed to dense thick films by aerosol deposition. The temperature dependent electrical conductivity of all films was measured using impedance spectroscopy during first heating as well as the subsequent cooling. As-deposited films exhibited a significantly reduced conductivity, typically by two to three orders of magnitudes compared to sintered samples. Upon heating, this difference in conductivity diminished with increasing measuring temperature. Therefore, the conductivity of films nearly coincided (except a factor of two to three) with those of sintered samples at the highest measured temperature. During the subsequent cooling, both types of samples showed nearly identical activation energies and conductivity curves. When a second measuring cycle was performed with already heat treated films, conductivity values upon heating and cooling matched closely. This described behavior points out that an irreversible modification of the film takes place during the first heat treatment, which leads to a significant increase in electrical conductivity. By X-ray diffraction, a high microstrain was detected within as-deposited films, which however was released by heat treating the film. The temperature range of the release of microstrain and the increase of electrical conductivity perfectly coincided. That behavior was described as an annealing effect, which takes place clearly below sintering temperatures without grain growth through a reduction of crystallographic defects like dislocations or distorted crystal lattices.

With aerosol co-deposition, conventional single material aerosol deposition was extended to simultaneously deposit two or more ceramic materials, therefore forming composite films comprised of these used components. Three different binary material mixtures featuring various hardness ratios were studied to understand the deposition mechanism of aerosol co-deposition. In all cases, dense composite films were formed with a homogeneously distribution of both materials on the micron scale. For powder mixtures consisting of two hard ceramic materials, the mixing ratio within the powder is retained during the deposition and still present in the composite film. However, if a softer ceramic material is involved, it exhibits a preferred deposition and as a consequence it enriches within the composite film. The electrical conductivity of strontium titanate ferrate was lowered up to three orders of magnitude through aerosol co-deposition with electrical insulating alumina. The resulting electrical behavior of these composite films was described using the *Generalized Effective Medium Theory*. In a different approach, bismuth oxide

based composite films were formed with titania and vanadium oxide, respectively. A subsequent heat treatment provoked an *in situ* calcination of the film that resulted in porous and single phased films of bismuth titanate and bismuth vanadate, respectively.

Finally, a first application of aerosol deposited films within NO_x gas sensors was demonstrated. A planar sensor setup consisting of an alumina substrate with an ADM-YSZ film and screen printed platinum interdigital electrodes was built and operated using the pulsed polarization method. A quantitative detection of NO as well as NO₂ with concentrations ranging from 3 ppm up to 24 ppm, as well as mixtures of both, were possible. Comparing sensors with porous, screen-printed electrolytes to dense films produced by aerosol deposition, lower noise and higher sensitivities towards NO, as well as NO₂, are observed for the latter. When the sensor is operated only in unidirectional pulsed mode the sensitivity towards NO is decreased while still retaining its high NO₂ sensor response.

The great potential of aerosol deposition to form functional ceramic films was underlined by the presented results. Especially the high density and the nanocrystalline morphology, combined with a deposition directly at room temperature are the unique features of this spray coating technique.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Summary	V
Inhaltsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Aerosolbasierte Kaltabscheidung	3
2.1.1 Funktionsweise und Abscheidungsmechanismus	3
2.1.2 Schichtmorphologie und mechanische Schichteigenschaften	8
2.1.3 Funktionseigenschaften der Beschichtungen	9
2.2 Funktionskeramiken: Arbeitsweise und Materialaspekte	10
2.2.1 Sauerstoff-ionenleitende Keramiken (Bismutvanadat, YSZ, GDC)	11
2.2.2 Protonenleitende Keramiken (Bariumcerat, Bariumzirkonat)	13
2.2.3 Elektrisch halbleitende Keramiken (Strontium-Titanat-Ferrat)	14
3 Zielsetzung	17
4 Experimentelle Vorgehensweise	19
4.1 Materialsynthese	19
4.2 Schichterzeugung mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung	22
4.3 Charakterisierung der Pulver und Beschichtungen	26
5 Notwendige Beschaffenheit der Partikel für die Schichtabscheidung	33
5.1 Einfluss der Pulvervorbehandlung	33
6 Einfluss der Schichtnachbehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit von ADM-Funktionsschichten	53
6.1 Bismutvanadat	53
6.2 Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid	67
6.3 Bariumzirkonat	75
6.4 Bariumcerat	79
6.5 Gadolinium-dotiertes Ceroxid	81
6.6 Strontium-Titanat-Ferrat	85
6.7 Einfluss einer thermischen Schichtnachbehandlung auf die Leitfähigkeit	86

7 Herstellung von Kompositschichten über die aerosolbasierte Co-Deposition	93
7.1 Einfluss der Materialhärte auf die Kompositschichtbildung	93
7.2 Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositschichten	111
7.3 Thermische Nachbehandlung: <i>In-situ</i> -Kalzination	118
8 Planare Gas-Sensoren auf Grundlage von ADM-Schichten	127
8.1 Spannungs-Puls-Methode zur NO _x -Detektion an YSZ-Schichten	128
9 Fazit und Ausblick	143
A Anhang	149
A.1 Verwendete Ausgangsstoffe für die Synthese und die Schichtherstellung	149
A.2 Sinterprogramme der verwendeten siebgedruckten Pasten	150
A.3 Geometrie der siebgedruckten Elektrodenstrukturen	151
A.4 GEMT-Parameteranpassung	153
Abkürzungen und Symbole	155
Urheberrechtshinweise	158
Literaturverzeichnis	159
Verzeichnis eigener Publikationen	181
Danksagung	187
Lebenslauf	189

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist der Bedarf an technischen Keramikkomponenten in einer Vielzahl von Anwendungen kontinuierlich gestiegen. Zu den eingesetzten Materialien zählen dabei nicht nur klassische Vertreter wie feuerfeste, hochtemperaturbeständige Keramiken, sondern in zunehmendem Maße auch neuartige Hochleistungskeramiken mit funktionellen Werkstoffeigenschaften. Diese werden langfristig auch einen entscheidenden Beitrag zur Energiewende liefern, da in Zukunft immer effizientere Technologien notwendig werden, um die gesetzten Ziele zu erreichen. Dabei liegt ein Forschungsfokus auf Materialien im Bereich der Energiespeicherung und -wandlung, welche zum Beispiel in stationären oder mobilen Batteriesystemen, in Generatoren von Windkraftwerken, aber auch in Kondensatoren und Brennstoffzellen eingesetzt werden sollen. Auf dem Weg zur flächendeckenden Marktreife dieser sauberen Technologien werden kurz- und mittelfristig dennoch konventionelle Verbrennungsmotoren eine wichtige Rolle spielen. Durch den Einsatz von Keramiken kann hier eine effizientere Ressourcennutzung und Emissionsenkung erreicht werden, einerseits durch eine weitere Optimierung der Verbrennung und andererseits durch eine Reinigung des entstehenden Abgases mit Hilfe von Katalysatoren. Für beide Bereiche ist die genaue Kenntnis des aktuellen Betriebspunkts wichtig, welcher aufgrund der hohen Verbrennungs- und Abgastemperaturen zunehmend über keramische Sensoren (z.B. Gassensoren) bestimmt wird. Gerade Keramiksichten, also nur einige hundert Nanometer bis wenige Mikrometer dicke Komponenten, sind aufgrund des geringen Materialverbrauchs, der Möglichkeit der Miniaturisierung, der verbesserten Funktionseigenschaften und der besseren Integrierbarkeit in bestehende Systeme von großem Interesse. [1–4]

Neben der reinen Materialentwicklung ist insbesondere bei Keramiken aufgrund der sehr hohen Herstellungstemperaturen die Art der Prozessierung ausschlaggebend im Hinblick auf gute mechanische und funktionelle Eigenschaften des einsatzfähigen Bauteils [5] bei gleichzeitig möglichst niedrigen Kosten [6]. Im Bereich der keramischen Beschichtungstechnik hat besonders das im englischsprachigen Raum als „Aerosol Deposition Method“ bezeichnete Verfahren, welches in Deutschland auch als aerosolbasierte Kaltabscheidung bekannt ist, ein erhöhtes Forschungsinteresse genossen. Dieses ursprünglich 1995 von Kashu *et al.* in Japan [7] vorgestellte und seit 1998 von Akedo weiterentwickelte Verfahren [8] ist gerade im asiatischen Raum (Japan, Südkorea, China, Taiwan) weit verbreitet [9–16] und vereint mehrere, teils einzigartige Vorteile. So können

dichte Keramiksichten bei Raumtemperatur, das heißt ohne den bisher notwendigen Hochtemperatureschritt, direkt aus dem keramischen Pulver auf annähernd beliebige Untergründe aufgebracht werden. In der westlichen Hemisphäre zählt der Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth seit 2008 zu den Vorreitern bei dieser Beschichtungstechnologie mit mehr als 20 Publikationen [17–37] und verschiedenen Patenten [38–43].

Im Vergleich zu konventionellen Sprühbeschichtungsprozessen wie z.B. dem thermischen Spritzen, welche teilweise bereits seit über einhundert Jahren bekannt sind [44], ist die aerosolbasierte Kaltabscheidung somit noch ein junges Verfahren. Daraus ergeben sich viele noch nicht genau oder nur unzureichend bekannte Prozessgrößen und -effekte, welche einen hohen Einfluss auf die Güte der Beschichtungen haben.

In dieser Arbeit soll die aerosolbasierte Kaltabscheidung für die Herstellung von funktionskeramischen Schichten für Anwendungen im Bereich der Sensorik und Energiewandlung untersucht werden. Deshalb wurden speziell Keramiken, welche Sauerstoff-Ionen oder Protonen transportieren können, mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung zu dichten Dickschichten verarbeitet, da bei diesen später ein Einsatz in Brennstoffzellen denkbar wäre. Hierbei ist das Ziel, die gesamte Prozesskette von der geeigneten Präparation der verwendeten Pulver über die resultierenden elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit) der hergestellten Funktionskeramiksichten bis hin zu einer ersten Anwendung als Sauerstoff- und Stickoxid-Gassensor zu analysieren. Gemessene Funktionseigenschaften werden dabei denen von Sinterkörpern und Siebdruckschichten als Referenz gegenübergestellt. Hierbei wird ebenfalls der Einfluss einer Wärmebehandlung der Beschichtung, welche nach der Schichtherstellung stattfindet, auf die Veränderung der Funktionseigenschaften untersucht.

Zusätzlich wird in einem zweiten Teil die aerosolbasierte Kaltabscheidung durch Verwendung von Pulvergemischen statt einzelner Materialien zur Herstellung von Verbund- bzw. Kompositschichten eingesetzt. Damit sollen durch Veränderung der Mischungsverhältnisse nun gezielt die elektrischen Eigenschaften modifiziert werden. Weiterhin wird damit eine *In-situ*-Kalzination der Schicht möglich, bei welcher die Materialien der Kompositschicht durch eine Nachbehandlung zu einer neuen Keramik umgewandelt werden können. Durch die gleichzeitige Abscheidung von zwei Keramiken wird der Abscheidungsmechanismus jedoch deutlich komplexer. Anhand von verschiedenen binären Mischungen, welche sich unter anderem in der Härte unterscheiden, soll das prinzipielle Abscheidungsverhalten von mehrphasigen Systemen bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung untersucht werden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum Beschichtungsverfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung erläutert. Zusätzlich werden die damit prozessierten Funktionskeramiken mit ihren elektrischen Eigenschaften vorgestellt.

2.1 Aerosolbasierte Kaltabscheidung

Bei der im deutschsprachigen Raum als aerosolbasierte Kaltabscheidung benannten Beschichtungsmethode handelt es sich um ein Sprühbeschichtungsverfahren, welches direkt aus dem Ausgangspulver dichte keramische Schichten bei Raumtemperatur erzeugen kann. Eine bei anderen Verfahren notwendige Wärmebehandlung während der Beschichtung (Aufheizen des Trägergases oder des Substrates) oder im Anschluss daran (Einbrennen bzw. Sintern) entfällt. Die Funktionseigenschaften liegen direkt nach der Beschichtung vor.

In der englischsprachigen Literatur ist die aerosolbasierte Kaltabscheidung unter den Namen „Aerosol Deposition Method“ (ADM) [45–48], „Vacuum Cold Spray“ (VCS) [49–52] und „Vacuum Kinetic Spraying“ (VKS) [53–56] bekannt. Erste Beschichtungsversuche wurden von Kashu bereits 1984 noch unter dem Namen „Gas Jet Deposition“ [57] publiziert und nochmals 1995 unter der abgeänderten Bezeichnung „Aerosol Jet Printing“. Seit 1998 wird die Beschichtungsmethode in besonderem Maße von der Gruppe von Akedo am *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* (AIST) in Tsukuba (Japan) untersucht und weiterentwickelt [8,58–62], mit inzwischen mehr als 90 Publikationen.

In diesem Kapitel soll die grundlegende Funktionsweise der aerosolbasierten Kaltabscheidung erklärt und der aktuell angenommene Abscheidungsmechanismus beschrieben werden. Weiterhin wird auf die resultierenden mechanischen und funktionellen Schichteigenschaften eingegangen.

2.1.1 Funktionsweise und Abscheidungsmechanismus

Um Schichten mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung herstellen zu können, müssen Keramikpartikel auf eine Geschwindigkeit oberhalb von 150 m/s beschleunigt [63] und im Vakuum auf einem Substrat abgeschieden werden [26]. Die in der Literatur beschriebenen Beschichtungsanlagen bestehen hierfür aus drei essentiellen Komponenten (Abbildung 2.1): einem Aerosolzerzeuger, einer Beschichtungskammer und einer Vakuumpumpe. Im

Aerosolzerzeuger werden kontinuierlich Pulverpartikel mit einem definierten Trägergasvolumenstrom ausgetragen und in die Beschichtungskammer im Vakuum transportiert. Innerhalb der Kammer befindet sich eine Schlitz- oder Runddüse, in welcher der Gasstrom und damit die Keramikpartikel in Folge der Druckdifferenz auf die benötigten Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Das zu beschichtende Substrat befindet sich oberhalb der Düse und wird für flächige Beschichtungen lateral verfahren. Die meist zweistufige Vakuumkammer evakuiert die Beschichtungskammer und erhält damit trotz kontinuierlichem Trägergaszufluss ein Grobvakuum im Millibar-Bereich [26]. Mit zusätzlichen Filtern und Klassierern kann die Aerosolqualität verbessert werden, um die Abscheidung zu optimieren [64]. Kritische Prozessgrößen sind die Art und der Volumenstrom des verwendeten Trägergases, der Abstand zwischen Düse und dem zu beschichtenden Substrat, die Aerosolkonzentration, die Anzahl und Geschwindigkeit der Überfahrten während der Beschichtung sowie die Geometrie der Düse. Übliche Prozessfenster der aerosolbasierten Kaltabscheidung sind in [26,64] zusammengefasst.

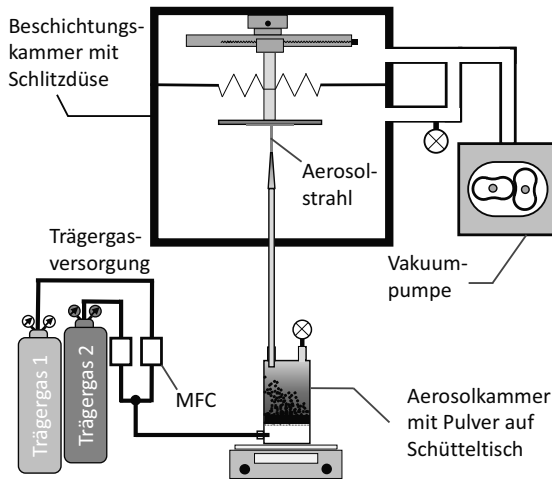


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Beschichtungsanlage für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (nach [22])

Der mikroskopische Abscheidungsmechanismus hinter der aerosolbasierten Kaltabscheidung wurde von Akedo als „Room Temperature Impact Consolidation“ (RTIC) [60,64], also als Raumtemperatur-Aufprallverfestigung beschrieben. Im Gegenteil zum Kaltgas-spritzen ist jedoch der genaue Mechanismus noch nicht vollständig geklärt. Bekannt ist, dass die Partikel beim Aufprall auf das Substrat zu mehreren zehn Nanometern großen Bruchstücken aufbrechen verbunden mit einer zumindest teilweisen plastischen

Verformung dieser Bruchstücke. Es wird angenommen, dass die neu gebildeten ungesättigten Oberflächen der Bruchstücke eine Umordnung der ursprünglichen Partikel ermöglichen und damit die Bildung von dichten Schichten bei niedrigen Temperaturen, deutlich unterhalb der klassischen Sintertemperaturen, erlauben.

Für eine dichte und gleichmäßige Schichtabscheidung sind neben den Materialeigenschaften des Beschichtungsmaterials, wie Härte [65] und Bruchzähigkeit [66], besonders auch Partikelgröße und -morphologie ausschlaggebend (siehe Abbildung 2.2). Die folgenden Größenangaben sind dabei Erfahrungswerte und können für verschiedene Materialien verschoben sein. Zu kleine Partikel unterhalb von 100 nm tragen nicht zur Abscheidung bei, da diese aufgrund der niedrigen Trägheit durch den Staudruck vor dem Substrat abgelenkt werden. Wird dennoch das Substrat getroffen, so ist die kinetische Energie für eine Abscheidung zu gering und die Partikel prallen elastisch ab. Erst ab einer Größe im Submikrometer- bis einstelligen Mikrometerbereich besitzen die Partikel eine geeignete Energie und Beschaffenheit, um beim Aufprall über den RTIC-Mechanismus abgeschieden zu werden. Hierbei ist bei weicheren Substraten eine Deformation der Substratoberfläche möglich. [26]

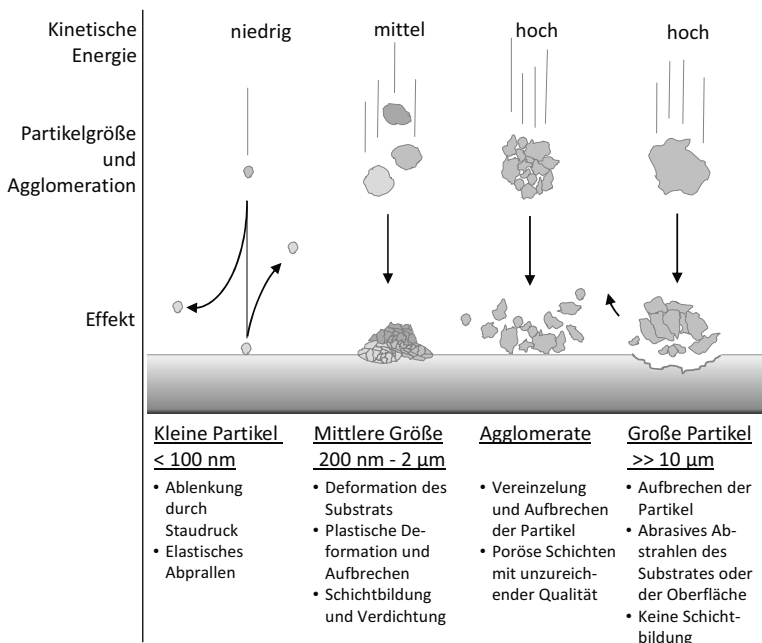


Abbildung 2.2: Mögliche Mechanismen bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung während des Aufpralls von Keramikpartikeln verschiedener Größe auf das Substrat (nach [22])

Wenn eine starke Pulveragglomeration auftritt, wird dadurch die Ausbildung einer dichten Schicht behindert. Beim Aufprall wird kinetische Energie für die Vereinzelung der Agglomerate zu Primärpartikeln aufgebraucht und steht somit nicht mehr für die Bildung neuer Oberflächen zur Verfügung. Zusätzlich verschlechtert sich der Impulsübertrag beim Aufprall. In Folge dessen formen sich statt dichten Schichten poröse Schichtmorphologien aus, was zu reduzierten mechanischen und funktionellen Eigenschaften führt. Sehr große Partikel oberhalb von 10 µm verfügen über eine zu hohe kinetische Energie, wodurch Effekte wie beim Sandstrahlen auftreten. Statt einer Schichtbildung tritt eine Abrasion des Substrates auf. [26]

Die Schichtabscheidung bei einem geeigneten Pulver findet in zwei Schritten statt. Im ersten Schritt bildet sich eine Ankerschicht, woran sich im zweiten Schritt das Schichtwachstum anschließt (Abbildung 2.3). Der erste Abschnitt umfasst dabei eine plastische Deformation der Substratoberfläche, was besonders bei weichen Substraten wie Metallen oder Glas zu einer 100 nm bis 700 nm aufgerauten Grenzfläche führt. Gleichzeitig wird dabei eine erste, gut haftende Schichtlage auf dem Substrat aufgebracht. Auf diese werden nachfolgend auftreffende Partikel über den RTIC-Mechanismus abgeschieden und verdichtet, wodurch ein kontinuierliches Schichtwachstum stattfindet. Lee *et al.* geben an, dass die obersten Lagen der Beschichtung durch den Aufprall von nachfolgenden Partikeln durch einen als „Hammering“-Effekt bezeichneten Mechanismus weiter verdichtet werden. In Folge der hohen Dehnraten beim Aufprall, dem damit einhergehenden Aufbrechen und der plastischen Verformung, verändern die Partikel ihre Form. Diese flachen dabei ab [14,54,67,68] und erhalten eine pfannkuchenartige Gestalt.

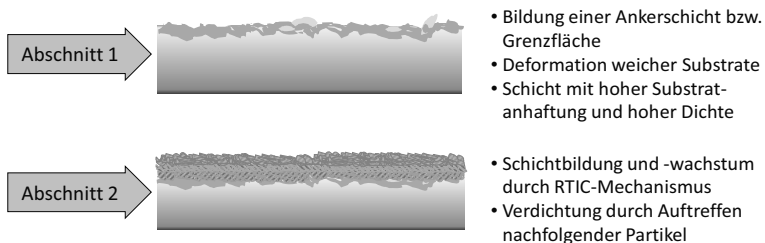


Abbildung 2.3: Zwei Abschnitte bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung: 1. Bildung einer Ankerschicht und 2. Schichtwachstum (nach [22])

Wie die hohe Haftung der ADM-Schicht hervorgerufen wird, kann laut aktuellem Stand der Forschung noch nicht geklärt werden. Neben einer mechanischen Verzahnung ist auch eine chemische Anbindung möglich, was von Nao *et al.* für Al_2O_3 -ADM-Schichten auf Kupfer beobachtet wurde. Über die Elektronenenergieverlustspektroskopie wurden hier ionische und kovalente Bindungen zwischen Kupfer und dem O^{2-} des Al_2O_3 nachgewiesen. Während

eine mechanische Verankerung bei metallischen Substraten als möglich erscheint, ist dies bei harten Keramiken unwahrscheinlich. Die von Wang *et al.* beobachtete Aufrauung von weichem Aluminium ist bei Abscheidung von Al_2O_3 mit 700 nm sehr hoch, sinkt aber bereits bei Stahl auf 200 nm ab [14]. Bei Schubert *et al.* war bei Al_2O_3 -Schichten auf harten Al_2O_3 -, Saphir- und LTCC-Substraten hingegen keine Ankerschicht erkennbar [35].

Auf Grundlage der Finite-Elemente-Analyse (FEA) wurde der Abscheidungsmechanismus bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung simuliert. Hierbei trat bei Betrachtung des Aufpralls eines Partikels eine maximale Spannung von 2,5 GPa auf, während die lokale Temperaturerhöhung weniger als 200 °C betrug [63]. Bei Simulationen von Chun *et al.* [69], welche den Aufprall von zwei aufeinander folgenden Partikeln betrachteten, wurden sogar Drücke bis 5 GPa und eine lokale Erwärmung um bis zu 300 °C festgestellt. Ogawa *et al.* [70–72] konnten über Molekulardynamik-Simulationen das Aufbruchverhalten von ZrO_2 -Partikeln nachstellen, wobei gerade bei höheren Aufprallgeschwindigkeiten Gleitebenen aktiviert wurden, wodurch ein Aufbrechen in einzelne Körner auftrat. Dieses Abgleiten erfolgte hierbei durch eine Bewegung von Versetzungen bei hohen Spannungen [72], ein Effekt der bei statischer Belastung erst bei deutlich höheren Temperaturen ab 1400 °C beobachtet wurde [73]. Im Fall der Abscheidung von monoklinem ZrO_2 wurde die {001}-Ebene als Gleitebene identifiziert [72]. Bei zu hohen Geschwindigkeiten kam es sogar zur Zerstörung des Kristallgitters, was zu einer ungeordneten, amorphen Phase führte. Daneshian und Assadi postulierten auf Grundlage von Simulationen ein Prozessfenster für die Abscheidung von spröden Keramiken, welches von der Partikelgeschwindigkeit und der -größe abhängig ist [74].

Eine direkte Beobachtung der Abscheidemechanismen bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung ist aktuell *in situ* noch nicht möglich, da diese auf sehr kurzen Zeitskalen im Bereich weniger Pikosekunden stattfinden. Erschwert wird dies zusätzlich durch die Größe der Partikel im Submikrometerbereich bis hin zu wenigen Nanometern der Bruchstücke. Somit sind die Analysen auf nachträgliche Untersuchungen der Schichten begrenzt. Eine Ausnahme stellen Nanoindenter-Tests an Keramikpartikeln dar, bei welchen das Bruchverhalten *in situ* während der Lastaufbringung bestimmt werden kann. So konnten Yoshida *et al.* [75] eine Bruchspannung von 2,9 GPa an Al_2O_3 -Partikeln mit 0,7 μm Durchmesser ermitteln, was unterhalb der im ADM-Prozess auftretenden Spannungen liegt und ein Sprödbbruchverhalten während der Abscheidung nahe legt. Die hierbei anliegende statische Belastung unterscheidet sich von den dynamischen Verhältnissen beim RTC-Mechanismus, jedoch können die Ergebnisse als ein wichtiger Anhaltspunkt für das Verständnis der aerosolbasierten Kaltabscheidung dienen.

2.1.2 Schichtmorphologie und mechanische Schichteigenschaften

In Folge des RTIC-Abscheidungsmechanismus besitzen die ADM-Schichten eine charakteristische Schichtstruktur, welche für deren mechanische und elektrische Eigenschaften verantwortlich ist. ADM-Schichten zeigen dabei eine nanokristalline Mikrostruktur, welche frei von Poren oder Rissen ist. Ebenfalls ist die nahtlose Anhaftung am Substrat einzigartig, welche ggf. bei weichen Untergründen mit der Bildung einer ausgeprägten Ankerschicht verbunden ist [48,76]. In REM-Aufnahmen der Bruchfläche, beispielhaft für eine Al_2O_3 -ADM Schicht auf einem Al_2O_3 -Substrat in Abbildung 2.4 a gezeigt, sind die dicht angeordneten Nanobruchstücke auf dem grobkörnigen, gesinterten Al_2O_3 -Substrat ersichtlich. Die Schichten besitzen dabei eine sehr hohe Dichte [64], welche typischerweise oberhalb von 95% der Materialdichte liegt [77]. Die verbleibenden Poren sind mit Durchmessern von 15 nm bis 100 nm viel kleiner als bei gesinterten Keramikproben [48,49]. Aufgrund dieser Mikrostruktur sind gut ausgeprägte ADM-Schichten gasdicht [26,78].

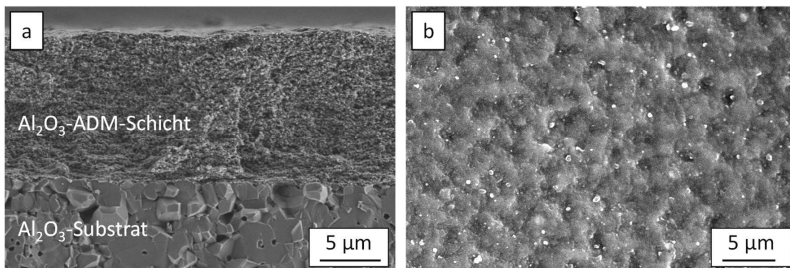


Abbildung 2.4: REM-Aufnahmen der Schichtmorphologie einer Al_2O_3 -ADM-Schicht: a) Bruchfläche (nach [22]) und b) Schichtoberfläche in der Aufsicht (nach [79])

Bei Aufsichtaufnahmen der Schichtoberfläche (Abbildung 2.4 b) offenbart sich eine weitere charakteristische Eigenart von ADM-Schichten. Die Oberfläche besitzt eine wellenförmige Topografie mit ausgeprägten Kratern und Erhöhungen, deren Abmessungen jeweils im Mikrometerbereich liegen. Dies resultiert einerseits aus dem statistischen, ungeordneten Auftreffen und Abscheiden der Partikel, andererseits auch durch ein Nachverdichten und Deformieren der Oberfläche beim Aufschlag von sehr großen Partikeln [80]. Mit steigender Schichtdicke nimmt dabei die Rauheit der Oberfläche zu [76], wobei die Beträge der Rauheitswerte ebenfalls stark vom verwendeten Substrat abhängen. So führen sowohl hohe Substrathärten als auch -rauheiten zu einer Erhöhung der Schichtrauheit [26].

Die gezeigte, hoch verdichtete Schichtmorphologie führt zu ausgezeichneten mechanischen Schichteigenschaften wie einer hohen Härte [81–84] und Kratzfestigkeit [85–87] sowie zu einer hohen Resistenz gegenüber aggressiven Medien [88] und Plasmen

[89–91]. Ebenfalls ist die Substrathftung mit einer Zugfestigkeit von 20MPa bis 50MPa ausgezeichnet [63].

Aufgrund der Verdichtung durch den RTIC-Mechanismus steht die ADM-Schicht jedoch unter einer Druckspannung [47,92–94], was durch eine Reflexverbreiterung bei der Röntgendiffraktometrie (siehe Kapitel 4.3) erkennbar ist. So geben Imanaka *et al.* eine interne Spannung von rund 350MPa in BaTiO₃-ADM-Schichten an. Hingegen erhalten Popovici *et al.* bei Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ deutlich höhere mechanische Spannungen von 1,25GPa. An Al₂O₃-ADM-Schichten auf dünnen Al₂O₃-Substraten konnten Schubert *et al.* anhand deren Durchbiegung über die Gleichung von Stoney [95] die mittlere Spannung in einer ADM-Schicht in Abhängigkeit des verwendeten Trägergases messen [21]. Während bei Verwendung von Stickstoff bzw. Helium sehr hohe Spannungen zwischen 2,3GPa und 2,7GPa beobachtet wurden, war mit Sauerstoff eine Reduzierung der Schichtspannungen um 50% auf unter 1,2GPa möglich. Dabei wird vermutet, dass bei Gasen mit geringem O₂-Gehalt nichtstöchiometrisches Al₂O_{3- δ} abgeschieden wird. Diese These wird auch durch eine Graufärbung der Schicht unterstützt. Durch eine Erwärmung bis 300°C konnten die eingebauten Spannungen bereits vollständig abgebaut werden, wodurch die Substratverbiegung verschwand. Bei steigenden Schichtdicken erhöhen sich infolge der Schichtspannungen die daraus resultierenden Scherkräfte an der Ankerschicht, was zur Delamination der Beschichtung führen kann.

2.1.3 Funktionseigenschaften der Beschichtungen

Aufgrund der dichten, nanokristallinen Mikrostruktur besitzen über die aerosolbasierte Kaltabscheidung aufgebraute Schichten physikalische Eigenschaften, welche sich von gesinterten Proben zum Teil deutlich unterscheiden können. So ist die optische Transparenz sehr hoch, was für Al₂O₃ [23] und Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) [96] nachgewiesen wurde. Für eine 4µm dicke Al₂O₃-ADM-Schicht wird eine Transmission von 99% im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 400nm und 900nm angegeben. Aufgrund der geringen Anzahl und Größe von Poren sowie den dicht gepackten, nur wenige Nanometer großen Kristalliten, existieren nur wenige Streuzentren für sichtbares Licht, was zu einer hohen optischen Qualität der ADM-Schichten führt.

Bei Elektrokeramiken wurden ADM-Schichten überwiegend aus piezoelektrischem PZT [97–101] und ferroelektrischem BaTiO₃ [102–105] hergestellt und charakterisiert. Die unbehandelte PZT-ADM-Schicht besitzt direkt nach der Abscheidung nur eine niedrige Permittivität [106] bei gleichzeitig verringerter Koerzitivfeldstärke und Remanenz. Erst nach einer Wärmebehandlung der Schicht bei 700°C stiegen die piezoelektrischen Kenngrößen infolge von Kornwachstum an. Bei PZT konnten bereits erste mögliche Einsatzgebiete als optischer MEMS-Scanner [107–110] oder als Berührungs- und Massensensor [111] demonstriert werden. Auch bei BaTiO₃ ist die Permittivität der ADM-

Schicht im unbehandelten Zustand stark reduziert, was durch eine Nachbehandlung zwischen 800 °C und 1000 °C wieder angehoben werden kann [112]. Eine Verwendung von BaTiO₃-Schichten in (Mehrlagen)-Kondensatoren ist möglich [113,114]. Ebenfalls wurden bereits supraleitende, auf MgB₂ basierende ADM-Schichten [34,115,116], elektronisch leitende NTC-Thermistoren (englisch: Negative Temperature Coefficient bzw. deutsch: Heißleiter) wie z.B. NiMn₂O₄ [117,118] und Schichten mit magnetischen Eigenschaften [119–123] erzeugt.

Bei ionenleitenden Keramiken zeigen sich zwei Trends in Richtung von lithium-ionenleitenden Materialien für Batterieanwendungen und sauerstoff-ionenleitenden Keramiken für eine Anwendung in Brennstoffzellen. So konnten bereits erste vollkeramische Feststoffbatterien aus einer Li₄Ti₅O₁₂-Anode, einem LAMP-Festelektrolyt und einer LiCoO₂-Kathode hergestellt werden, welche alle über die aerosolbasierte Kaltabscheidung [124] aufgebracht wurden. Diese Zellen zeigen jedoch eine geringe Kapazität und Leistung. Ebenfalls wurden Zellen untersucht, bei welchen nur der Festelektrolyt über die aerosolbasierte Kaltabscheidung erzeugt wurde, beispielsweise LAMP [125], LAGP [126] und LLZO [33,127]. Gerade bei LLZO war die Leitfähigkeit mit 10⁻⁸S/cm bis 3·10⁻⁷S/cm im unbehandelten Zustand sehr niedrig, konnte aber durch eine Nachbehandlung bei 600 °C bis 700 °C auf annähernd 10⁻⁴S/cm angehoben werden. Bei der Anwendung für Brennstoffzellen werden vorwiegend Elektrolyte auf Basis von Zirkoniumoxid (mit Yttrium oder Scandium dotiert) [78,128,129] und Ceroxid (mit Gadolinium oder Samarium dotiert) [130,131] zu ADM-Schichten prozessiert.

Es zeigt sich bei ADM-Schichten, dass im Gegenteil zu den mechanischen Eigenschaften, welche direkt nach der Beschichtung bereits in annähernd vollem Umfang ausgeprägt sind [132], gerade die Funktionseigenschaften im unbehandelten Zustand zum Teil stark herabgesetzt sind [59,133]. Laut Literatur ist hierfür die nanokristalline Morphologie der ADM-Schichten verantwortlich [64]. Durch eine thermische Nachbehandlung wird deshalb erneut ein Kornwachstum hervorgerufen, um die Funktionseigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit oder die Permittivität, wieder zu erhöhen [134,135].

2.2 Funktionskeramiken: Arbeitsweise und Materialaspekte

Die in dieser Arbeit untersuchten Funktionskeramiken sollen in diesem Abschnitt hinsichtlich ihrer Eigenschaften und elektrischen Leitfähigkeitsmechanismen kurz vorgestellt werden.

2.2.1 Sauerstoff-ionenleitende Keramiken (Bismutvanadat, YSZ, GDC)

Sowohl Zirkoniumoxid (oft auch Zirkonoxid genannt, ZrO_2) als auch Ceroxid (CeO_2) kristallisieren in der AO_2 -Fluoritstruktur [136]. Um bei ZrO_2 die kubische Hochtemperaturphase zu stabilisieren und hohe Sauerstoff-Ionenleitfähigkeiten¹ zu ermöglichen, erfolgt eine Dotierung mit 3 mol-% bis 8 mol-% Yttriumoxid (Y_2O_3). Dabei werden Zr-Gitterplätze mit Yttrium-Ionen ersetzt. Hierbei zeichnet sich besonders 8YSZ (8 mol-% Y_2O_3 in ZrO_2) durch eine vollständige Stabilisierung der kubischen Phase aus, während bei niedrigeren Dotierungen metastabile Phasen und Mischkristalle aus der monoklinen und der kubischen Phase vorliegen [140,141].

Die ionische Leitfähigkeit bei YSZ basiert auf dem Transport von Sauerstoff-Ionen und erfolgt über eine Sauerstoff-Leerstellenleitung. Hierfür werden freie Sauerstoff-Gitterplätze benötigt. Ein Sauerstoff-Ion kann nun durch „Hopping“ die Potentialbarriere überwinden, den bisherigen Platz freigeben und einen benachbarten, freien Platz besetzen. Die für diesen Sprung notwendige Energie wird thermisch bereitgestellt. Mit höherer Temperatur steigt die Anzahl an Sprüngen. Liegt eine Triebkraft an, z.B. in Form eines Potentialgradienten, so nimmt die Anzahl der transportierten Ladungsträger exponentiell zu [140]. Der Transport geladener Teilchen kann dabei als Stromdichte gesehen werden, die zum Potentialgradienten, also dem elektrischen Feld, proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die elektrische Leitfähigkeit σ . Diese thermisch aktivierte Leitfähigkeit σ wird über die Gleichung

$$\sigma(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.1)$$

beschrieben, wobei E_a für die Aktivierungsenergie, k_B für die Boltzmann-Konstante und T für die absolute Temperatur stehen [141]. Bei A handelt es sich um eine vom Material und den Messbedingungen abhängige Konstante. Für eine hohe Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit ist eine hohe Konzentration an Sauerstoff-Leerstellen erforderlich, welche jedoch im reinen ZrO_2 intrinsisch nur in geringer Menge vorliegen. Durch die Dotierung mit dreiwertigem Yttrium Y^{3+} auf einem vierwertigen Zr-Gitterplatz kann die Bildung von Sauerstoff-Leerstellen erzwungen werden. Dies kann nach [141] über die Kröger-Vink-Notation beschrieben werden:

¹ In Anlehnung an die Bücher von Carter und Norton [137] und Tuller, Schoonman und Riess [138] wird für den Ladungstransport von ionisiertem Sauerstoff durch das Kristallgitter der Begriff Sauerstoff-Ionenleitung (englisch: oxygen ion conductor) verwendet. In der Literatur wird gleichbedeutend ebenfalls der Ausdruck Oxidionenleitung [139] genutzt.



wobei V_O^{**} eine relativ zum Gitter zweifach positiv ionisierte Sauerstoff-Leerstelle darstellt. Über die Ladungsneutralitätsbedingung

$$2[Y'_{Zr}] = [V_O^{**}] \quad (2.3)$$

folgt, dass die Konzentration der Sauerstoff-Leerstellen $[V_O^{**}]$ linear mit der Konzentration der Y-dotierten Zr-Gitterplätze $[Y'_{Zr}]$ steigt. Gleichzeitig sinkt die Konzentration an freien Elektronen, wodurch eine hohe Übergangszahl der ionischen Leitfähigkeit erreicht wird. Für technisch nutzbare Leitfähigkeiten oberhalb von $10^{-3} S/cm$ werden bei YSZ Temperaturen oberhalb von mindestens $750^\circ C$ benötigt [142]. Bei polykristallinen Gefügen setzt sich die Leitfähigkeit immer aus der Volumenleitfähigkeit, welche im Inneren der Körner stattfindet, sowie dem Übergang zwischen den einzelnen Körnern zusammen. Die beiden Anteile werden auch als Korn- und Korngrenzleitfähigkeit bezeichnet.

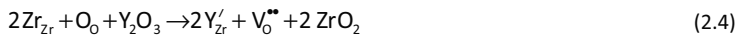
Das zweite untersuchte Festelektrolytmaterial Ceroxid benötigt für eine hohe ionische Leitfähigkeit ebenfalls eine Dotierung. Für eine technische Anwendung werden 10% bis 20% der vierwertigen Ce-Gitterplätze Ce^{4+} mit dreiwertigen Ionen wie Gd^{3+} und Sm^{3+} aus der Gruppe der Lanthanoide ersetzt [143], wodurch wieder Sauerstoff-Leerstellen gebildet werden. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken dominiert bei Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC) wie bei YSZ die Sauerstoff-Ionenleitung mit einer Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-2} S/cm$ bei $750^\circ C$ [144]. In reduzierenden Gasatmosphären bei gleichzeitig hohen Temperaturen steigt jedoch die elektronische Leitfähigkeit, sodass nun gleichzeitig Sauerstoff-Ionen und Elektronen transportiert werden [145]. Dieses Verhalten wird als ionisch-elektronische Mischleitung (engl. mixed ionic-electronic conductor, MIEC) bezeichnet.

Als letztes Festelektrolytmaterial wird Bismutvanadat in der Stöchiometrie $Bi_4V_2O_{11-\delta}$ untersucht. Im Vergleich zu YSZ und GDC zeigen Bismutvanadat-basierte Zusammensetzungen deutlich höhere ionische Leitfähigkeiten, insbesondere im moderaten Temperaturbereich bis $500^\circ C$. $Bi_4V_2O_{11-\delta}$ besteht im Gegensatz zu YSZ und GDC aus einer komplexen, lagenförmigen Kristallstruktur, in welcher sich alternierend übereinander gestapelte $(Bi_2O_2)^{2+}$ - und $[VO_{3,5}]^{2-}$ -Lagen abwechseln [146]. Die Kristallstruktur erfährt bei Erwärmung eine Reihe von Phasenumwandlungen ($\alpha-\beta-\gamma$), ausgehend von der orthorhombischen α -Raumtemperaturphase bis zur γ -Phase mit tetragonaler Symmetrie oberhalb von $565^\circ C$ [147]. Dabei besitzt die γ -Phase eine höhere Konzentration und Mobilität an Sauerstoff-Leerstellen als die α -Phase, was zu einer höheren Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit führt. Die aufgrund dieser hohen ionischen Leitfähigkeit bevorzugte Phase kann zu niedrigeren Temperaturen durch Dotierung des Vanadium-Platzes mit Übergangsmetallionen stabilisiert werden, wobei sich eine γ -ähnliche Phase (γ') bildet [148]. Die Sauerstoff-Ionenleitung findet hier entlang der $[VO_{3,5}]^{2-}$ -Lage statt, welche

senkrecht zur c-Achse der tetragonalen Einheitszelle orientiert ist [149], was zu einer anisotropen Leitfähigkeit führt [150]. Für das zweifach mit Titan und Kupfer dotierte $\text{Bi}_4\text{V}_{1,9}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{11-\delta}$ (Abkürzung BiCuTiVOx) wurden im Vergleich zu einfach dotiertem oder undotiertem Bismutvanadat die höchsten Leitfähigkeiten bei gleichzeitig verbesserter chemischer Stabilität berichtet [151,152]. So wird bereits bei einer niedrigen Temperatur von 500°C eine hohe ionische Leitfähigkeit von 10^{-1}S/cm erreicht.

2.2.2 Protonenleitende Keramiken (Bariumcerat, Bariumzirkonat)

Sowohl Bariumcerat (BaCeO_3) als auch Bariumzirkonat (BaZrO_3) besitzen eine perowskitische ABO_3 -Kristallstruktur mit einer kubischen Elementarzelle in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Bariumzirkonat ist eine hochtemperaturbeständige Keramik mit einem Schmelzpunkt von 2600°C [153], was jedoch auch zu sehr hohen Sintertemperaturen von 1600°C und höher führt [154,155]. Bariumcerat besitzt hingegen eine niedrigere Schmelztemperatur von 1577°C [156]. Durch eine Akzeptordotierung des vierwertigen B-Platzes (Ce^{4+} bzw. Zr^{4+}) mit dreiwertigen Ionen wie Y^{3+} werden analog zu den in 2.2.1 beschriebenen Keramiken Sauerstoff-Leerstellen nach der Gleichung



ins Kristallgitter eingebracht [157]. Nicht ersichtlich in Gleichung (2.4) ist die Abnahme der Defektelektronenkonzentration [158]. Bei sehr großen, dreiwertigen Ionen wie Gd^{3+} oder La^{3+} ist hingegen eine Dotierung des größeren A-Platzes wahrscheinlich, während sehr kleine Ionen hingegen zusätzlich zum B-Platz auch auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden können [159]. Typischerweise werden 10% bis 20% der B-Plätze mit Yttrium dotiert.

In trockener, sauerstoffreicher Atmosphäre agieren die Yttrium-dotierten Bariumcerate (BCY) und Bariumzirkonate (BZY) aufgrund ihrer Sauerstoff-Leerstellen als Sauerstoff-Ionenleiter. Der Ladungstransport beruht wieder auf dem Hopping-Mechanismus der Sauerstoff-Ionen von einer Leerstelle zur nächsten, wobei jeweils die Potentialbarriere überwunden werden muss. Die dafür notwendige Aktivierungsenergie wird erneut über thermische Anregung bereitgestellt, was zu einer exponentiell ansteigenden, thermisch aktivierten Leitfähigkeit wie bei YSZ in Gleichung (2.1) führt. In feuchter Atmosphäre oder bei Anwesenheit von Wasserstoff werden die Sauerstoff-Leerstellen bzw. -plätze zunehmend durch Hydroxid-Ionen (OH^- bzw. OH_0^*) gemäß den Gleichungen



und



besetzt [160]. Der Transport von Protonen (H^+) kann dabei prinzipiell über zwei verschiedene Leitfähigkeitsmechanismen erfolgen. Bei niedrigen Temperaturen ist der sogenannte „Vehicle“-Mechanismus dominierend, wobei sich das Proton zusammen mit einem Träger wie beispielsweise OH^- , dem so genannten Vehikel, durch das Gitter bewegt [161]. Da der Ionenradius von OH^- kleiner als der von O^{2-} ist, kann Ersteres leichter zur nächsten freien Sauerstoffleerstelle springen, was sich durch eine verminderte Aktivierungsenergie äußert [162]. Beim zweiten Leitfähigkeitsmechanismus, welcher auch als Grotthuß-Mechanismus bezeichnet wird [163], springt ein Proton (H^+) direkt von einem unbeweglichen Akzeptor-Ion (O^{2-}) zum nächsten freien. Hierbei kommt es zunächst zum Aufbrechen der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindung, worauf die Bindung umklappt und sich erneut am neuen Akzeptor-Ion ausbildet. Für diesen Vorgang müssen die beteiligten Ionen eine günstige Orientierung zueinander aufweisen, da beim Übergang des Protons vom ersten auf das zweite Sauerstoff-Ion eine Potentialbarriere überwunden werden muss [164]. Der Grotthuß-Mechanismus tritt bevorzugt bei höheren Temperaturen auf. Im Vergleich zu klassischen Sauerstoff-Ionenleitern wie YSZ sind bei BCY und BZY hohe protonische Leitfähigkeiten bereits im moderaten Temperaturbereich zwischen 350 °C und 600 °C möglich [165]. Bei 350 °C beträgt die Leitfähigkeit σ bereits $5 \cdot 10^{-3} S/cm$ bei BZY [165] und $2 \cdot 10^{-3} S/cm$ bei BCY [166]. Oberhalb von 550 °C sinkt bei BCY10 jedoch die protonische Übergangszahl ausgehend von 1 auf 0,6 bei 800 °C, während die Übergangszahl der Sauerstoff-Ionenleitung entsprechend von 0 auf 0,4 zunimmt. In diesem Temperaturbereich werden folglich gleichzeitig Sauerstoff-Ionen und Protonen transportiert [167].

2.2.3 Elektrisch halbleitende Keramiken (Strontium-Titanat-Ferrat)

Strontium-Titanat-Ferrat (STF) ist eine perowskitische Keramik in der Zusammensetzung $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. Für Dotiermengen an Eisen $x \geq 0,1$ kann streng genommen nicht mehr von einer Dotierung ausgegangen werden, da die Eisen-Ionen stark mit dem perowskitischen $SrTiO_3$ -Kristallgitter interagieren, wodurch ein zusätzliches Leitungsband ausgebildet wird [168]. Aufgrund der Defektchemie ändert sich in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} die dominante Ladungsträgerspezies. Bei sehr niedrigen p_{O_2} liegt n -leitendes Verhalten mit Elektronen als Majoritätsladungsträgern vor [169], während im mittleren Sauerstoffpartialdruckbereich eine Mischleitung aus elektronischer und sauerstoff-ionischer Leitfähigkeit auftritt. Bei hohen p_{O_2} bestimmt die p -Leitung mit Defektelektronen als Majoritätsladungsträgern das elektrische Verhalten.

Eine Besonderheit ist die temperaturunabhängige defektelektronische Leitfähigkeit σ von STF mit $x=0,35$ (STF35, $SrTi_{0,65}Fe_{0,35}O_{3-\delta}$) zwischen 700 °C und 800 °C. In diesem Temperaturbereich ist σ nur vom Sauerstoffpartialdruck abhängig [17], was eine Anwendung als Sauerstoffsensoren ermöglicht [170]. Für diesen Fall kann die Leitfähigkeit mit der Gleichung

$$\sigma = B \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) p_{\text{O}_2}^m \quad (2.7)$$

beschrieben werden, wobei die Aktivierungsenergie E_a annähernd Null ist. B ist eine materialabhängige Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in Kelvin und m der Exponent der Sauerstoffabhängigkeit. Für STF35 liegt m bei 0,2, während dies für niedrigere Fe-Gehalte bei STF10 einen Wert von 0,25 besitzt [171].

3 Zielsetzung

Die in dieser Arbeit verwendete aerosolbasierte Kaltabscheidung ist ein neues Sprühbeschichtungsverfahren für die Herstellung von dichten keramischen Schichten bei Raumtemperatur. Gerade bei funktionskeramischen Schichten sind viele Einflussgrößen dieser Technik noch nicht ausreichend bekannt, worunter die Qualität der Schichten und damit deren elektrische Eigenschaften leiden.

In dieser Arbeit soll daher die aerosolbasierte Kaltabscheidung für Keramiken mit je einer Anwendung im Bereich der Sensorik und der Energiewandlung untersucht und optimiert werden. Hierbei soll zunächst mit einer Wärmeverbehandlung und einer Mahlung der Ausgangspulver die grundsätzliche Abscheidbarkeit von dotierten und undotierten Ceroxid-Funktionskeramiken ermöglicht bzw. verbessert werden, um dichte und gut haftende Schichten herzustellen. Der Fokus liegt dabei auf der Einstellung der Kristallitgröße im Pulver und deren Veränderung während der Abscheidung.

Anschließend werden an sechs Funktionskeramiken mit verschiedenen dominierenden Leitfähigkeitsmechanismen die Schichtabscheidung und die resultierenden elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei ist insbesondere der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung dieser Funktionsschichten auf die Leitfähigkeit von Interesse. Zur Einordnung erfolgt ein Vergleich mit an Sinterkörpern und siebgedruckten Referenzschichten bestimmten Leitfähigkeitswerten aus der Literatur.

Zusätzlich wird die gleichzeitige Abscheidung von Pulvermischungen, welche aus zwei unterschiedlichen Keramiken bestehen, zur Herstellung von Verbund- bzw. Kompositsschichten genutzt, womit zwei Ziele verfolgt werden. Einerseits soll der Abscheidungsmechanismus bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung näher untersucht werden, um die Vorgänge während des Auftreffens von verschiedenen harten Keramikpartikeln besser erklären zu können und dabei auch eine ggf. auftretende Änderung des Mischungsverhältnisses vorherzusagen. Andererseits soll mit Hilfe eines passiven Füllmaterials die elektrische Leitfähigkeit der Schicht gezielt modifiziert werden. An zwei Kompositsschichten wird zudem eine *In-situ*-Kalzination durchgeführt, um die Materialmischung innerhalb der Schicht wieder in eine einphasige Keramik zu überführen. Dies wird durch eine Festphasenreaktion mit einer sich an den Beschichtungsprozess anschließenden Wärmebehandlung der Kompositsschichten durchgeführt, wobei neben der kristallographischen Zusammensetzung der *in situ* kalzinierten Schicht insbesondere auch deren Morphologie von Interesse ist.

Zudem soll das herausragende Potential von kaltabgeschiedenen Keramikschichten für die Anwendung in neuartigen Funktionsbauteilen gezeigt werden. Hierfür wird die Funktionsschicht eines miniaturisierten Gassensors, welcher die Spannungs-Puls-Methode zur Detektion von Stickoxiden (NO_x) nutzt, über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellt und die resultierende NO_x -Empfindlichkeit ermittelt. Diese Ergebnisse werden dabei mit denen von konventionell über Siebdruck hergestellten Sensoren verglichen.

In dieser Arbeit werden somit alle Bereiche der aerosolbasierten Kaltabscheidung adressiert, ausgehend vom Einfluss des Pulvers auf die Schichtabscheidung über den Abscheidungsmechanismus selbst bis hin zu den resultierenden Schichteigenschaften und ersten möglichen Anwendungen. Durch das bessere Verständnis der aerosolbasierten Kaltabscheidung von Funktionskeramiken sollen damit Schichten mit hoher mechanischer Qualität und besseren Funktionseigenschaften ermöglicht werden.

4 Experimentelle Vorgehensweise

In diesem Kapitel werden die Synthese der untersuchten Funktionskeramiken und deren anschließende Vorkonditionierung für den Beschichtungsprozess beschrieben. Ebenfalls wird auf die Vorbehandlung von kommerziell verfügbaren Keramikpulvern und die Schichtherstellung über die aerosolbasierte Kaltabscheidung eingegangen. Weiterhin wird die Charakterisierung der Pulver und Schichten nach keramischen Gesichtspunkten erläutert, ebenso wie die elektrische Untersuchung der hergestellten Dickschichten. Hierzu werden die genutzten Versuchsaufbauten und die verwendeten Prozessparameter beschrieben.

4.1 Materialsynthese

Da viele Funktionskeramiken nicht kommerziell verfügbar sind, müssen diese selbst synthetisiert werden. Dies hat den Vorteil, dass dabei auch die die Funktionseigenschaften bestimmenden Dotierstoffe einfach zugegeben und ins Kristallgitter eingebaut werden können.

Synthese über die Mischoxid-Route

Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Materialien handelt es sich um oxidische Keramiken, bei welchen eine Herstellung über die Mischoxid-Route vielversprechend ist. Bei dieser werden namensgebend oxidische Ausgangsstoffe, ggf. auch Karbonate, in einer definierten Stöchiometrie vermischt und durch eine anschließende Festphasenreaktion bei hohen Temperaturen (Kalzination) zu einer neuen, einphasigen Keramik umgewandelt.

Alle in dieser Arbeit über die Mischoxid-Route synthetisierten Keramiken sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zur Herstellung wurden in allen Fällen analysenreine Ausgangsstoffe (reagent grade) mit einer Reinheit von 99% und höher eingesetzt (siehe Tabelle A.1 im Anhang). Bei den Yttrium-dotierten Bariumceraten bzw. -zirkonaten war dies BaCO_3 , Y_2O_3 und CeO_2 bzw. ZrO_2 , bei hochdotiertem Strontiumtitanat (STF) dann SrCO_3 , Fe_2O_3 und TiO_2 . Für die komplexer aufgebauten Bismutvanadate wurden Bi_2O_3 und V_2O_5 für das Wirtsgitter sowie TiO_2 und CuO für die Dotierung zugegeben. Die jeweiligen Ausgangsstoffe wurden entsprechend der Stöchiometrie in Tabelle 4.1 zu Batchmengen von 80g bis 100g eingewogen und in der Planetenkugelmühle *Fritsch Pulverisette 5* zunächst homogenisiert. Dafür wurde ein Batch zusammen mit 50 bis 60 Zirkonoxid-Mahlkugeln (Durchmesser 10mm) in einen 250 ml großen Zirkonoxid-Mahlbecher gegeben und mit rund 200 ml Cyclohexan aufgeschlämmt. Die Pulvermischung wurde bei 180 U/min zwölf Stunden lang

homogenisiert (vier Stunden reine Mahldauer, dazwischen insgesamt acht Stunden Pause zur Abkühlung).

Tabelle 4.1: Hergestellte Oxidkeramiken: verwendete Dotierstoffe und resultierende Stöchiometrie

Wirtsgitter	Dotierstoff	Molarer Anteil Dotierung	Chemische Formel
Bariumcerat (BCY)	Yttrium	10%	$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
	Yttrium	20%	$\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
Bariumzirkonat (BZY)	ohne	-	$\text{BaZrO}_{3-\delta}$
	Yttrium	10%	$\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
	Yttrium	20%	$\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
Bismutvanadat	Titan und Kupfer	je 5%	$\text{Bi}_4\text{V}_{1,9}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{11-\delta}$
Strontiumtitanat (STF)	Eisen	35%	$\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$
	Eisen	50%	$\text{SrTi}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_{3-\delta}$

Nach der Homogenisierung wurde die Suspension in große Kristallisierschalen umgefüllt und Cyclohexan über Nacht im Abzug abgedampft. Nach der Trocknung erfolgte schließlich die Kalzination der Pulver im Kammerofen *Nabertherm LHT 08/17* an Luftatmosphäre. Das Pulver befand sich dabei in hochtemperaturbeständigen Al_2O_3 -Glühkästen der Fa. *Friatec*. Bei den dotierten Bismutvanadaten (abgekürzt BiCuTiVO_x) wurde als Besonderheit der Glühkasten mit goldbeschichteten Al_2O_3 -Plättchen ausgelegt, um eine Verunreinigung durch Kontakt mit dem Al_2O_3 zu vermeiden. Die materialabhängigen Kalzinationstemperaturen sind mit den Aufheiz-, Halte- und Abkühlzeiten in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Kalzinationstemperaturen und -dauern bei der Mischoxid-Route

Wirtsgitter	Kalzinations- temperatur	Dauer in Stunden:Minuten		
		Aufheizen	Halten	Abkühlen
Bariumcerat (BCY)	1250 °C	5:15	12:00	5:15
Bariumzirkonat (BZY)	1250 °C	5:15	12:00	5:15
Bismutvanadat (BiCuTiVO_x)	630 °C	2:30	12:00	2:00
Strontiumtitanat (STF)	1200 °C	5:00	15:00	5:00

Konditionierung der Pulver für die aerosolbasierte Kaltabscheidung

Die Weiterverarbeitung von selbst synthetisierten bzw. kommerziell erhältlichen Keramikpulvern (siehe Tabelle A.2 im Anhang) ist identisch. Es folgt eine erneute Mahlung in der Planetenkugelmühle, einerseits um große Partikel zu zerkleinern, welche für die ADM ungeeignet sind, und andererseits um durch die mechanische Beanspruchung während der Hochenergiemahlung die Partikeloberflächen zu aktivieren. Letzteres begünstigt das Aufbrechen der Partikel und damit die spätere Schichtabscheidung. Die Mahlung erfolgte wieder in einer Batchgröße von 80g bis 100g, zusammen mit 50 bis 60 Zirkoniumoxid-Mahlkugeln (Durchmesser 10mm) und 175 ml bis 200ml Cyclohexan im 250 ml großen Zirkoniumoxid-Mahlbecher. Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Mahlzyklen verwendet, deren Einstellungen in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Die erste Mahlungsart mit einer niedrigen Rotationsgeschwindigkeit von 180 U/min wurde bei dotierten Bismutvanadaten, Strontium-Titanat-Ferrat (STF) und 8YSZ angewendet. Da aufgrund der langen Mahldauern von vier Stunden ein erhöhter Abrieb an Mahlkugeln und -gefäßen auftreten konnte, wurde später auf die mit 30 Minuten kürzere, aber durch 400 U/min intensivierte Mahlungsart umgestellt. Für dotierte Bariumcerate und -zirkonate sowie für dotierte und undotierte Ceroxide wurde diese zweite Mahlungsart eingesetzt.

Tabelle 4.3: Verwendete Mahlparameter der Planetenkugelmühle

Typ	Rotations- geschwindigkeit	Wiederholungen	Dauer des Einzelzyklus	
			Mahlen	Pause
1	180 U/min	16	15 min	30 min
2	400 U/min	6	5 min	20 min

Im Anschluss wurde Cyclohexan im Rotationsverdampfer *Heidolph Hei-Vap Advantage* bei einem Druck von 200 mbar und einer Wassertemperatur von 40 °C innerhalb von 30 bis 60 Minuten im Pulverkolben abgedampft und das übrig gebliebene Keramikpulver über Nacht bei 120 °C im Umluftofen getrocknet. Um weiche Agglomerate aufzubrechen und grobe Partikel abzutrennen, wurde das Pulver anschließend mit einem Sieb der Maschenweite 90 µm gesiebt und bis zur aerosolbasierten Kaltabscheidung in einem Trockenschrank bei 200 °C mindestens 48 Stunden lang gelagert. Diese Lagerungstemperatur hat sich in Vorarbeiten als optimal herausgestellt [79] und soll die Adsorption von Feuchtigkeit und damit eine erneute Agglomeration verhindern.

Pulverpräparation für die aerosolbasierte Co-Deposition

Zur Untersuchung der gleichzeitigen Abscheidung von zwei Keramiken über die aerosolbasierte Kaltabscheidung zu Verbundschichten wurden binäre Pulvermischungen hergestellt. Die jeweiligen Mischungen werden in der Notation „Material-A:Material-B“ mit einem Doppelpunkt bezeichnet. Die drei Materialpaarungen sind STF:Al₂O₃, Bi₂O₃:TiO₂ und Bi₂O₃:V₂O₅. Bei der Präparation wurde ein zweiteiliger Mahlungsprozess verwendet, um eine mechano-chemische Synthese durch eine lange Hochenergiemahlung zu vermeiden. Bei dieser könnte zwischen beiden Materialien aufgrund des hohen Impulses der Mahlkugeln bereits eine Festphasenreaktion stattfinden [172,173], was bei langen Mahlungsdauern und kurzen Diffusionslängen in den nur Mikrometer großen Partikeln zu einer ungewollten partiellen Umwandlung in ein anderes Material führen könnte. Deshalb wird im ersten Schritt jedes Ausgangsoxid (STF, Al₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, V₂O₅) zunächst allein vier Stunden lang (Mahlungsart 1 aus Tabelle 4.3) gemahlen, um die Ausgangspulver für die aerosolbasierte Kaltabscheidung zu konditionieren. Nach Entfernung von Cyclohexan im Rotationsverdampfer gemäß der vorher beschriebenen Parameter und einer Trocknung bei 120 °C wurden die Pulver entsprechend ihrer gewünschten Volumen- bzw. Molarverhältnisse eingewogen, unter Einbeziehung der Dichte bzw. der molaren Masse. Zur Homogenisierung der Pulvermischung schloss sich eine kurze Mahlung mit nur vier Wiederholungen und einer Mahldauer von einer Stunde an, wobei die weiteren Einstellungen von Mahlungsart 1 beibehalten wurden. Die weitere Verarbeitung ist identisch zu den einphasigen Pulvern und umfasst das Abziehen von Cyclohexan im Rotationsverdampfer sowie die Trocknungsschritte bei 120 °C und 200 °C und die Siebung.

4.2 Schichterzeugung mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung

Alle Beschichtungsversuche wurden an einer selbstkonstruierten Anlage durchgeführt. Die dabei verwendeten Komponenten und Prozessschritte werden im Folgenden vorgestellt.

Beschichtungsanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue, zweite Anlage für die aerosolbasierte Kaltabscheidung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien konstruiert und aufgebaut. Dabei standen eine hohe Prozessgenauigkeit mit konstanter Substratbewegung und definierten Trägergasvolumenströmen, ein modularer und gut erweiterbarer Aufbau sowie eine einfache Handhabung mit schnellem Probenwechsel im Vordergrund. Die Beschichtungsanlage besteht im Wesentlichen aus drei Hauptkomponenten: einer individuell gefertigten Beschichtungskammer, einer Vakuumpumpe und einem Aerosolerzeuger. An eine Vakuumpumpe ist die Beschichtungskammer über ein manuelles Eckventil und einen flexiblen ISO-K-Wellschlauch angeflanscht. Im oberen Teil der Beschichtungskammer (Abbildung 4.1) befinden sich zwei Linearverstellische *PI M-403.4VP* in x-y-Anordnung mit

einem Verfahrensweg von je 100 mm. An diese ist eine höhenverstellbare Substrathalterung angebracht, in welcher sich wiederum ein herausnehmbarer Schlitten befindet. Auf diesen Schlitten wird das zu beschichtende Substrat aufgeklebt, wodurch eine genaue Positionierung bei gleichzeitig einfachem Probenwechsel möglich ist.

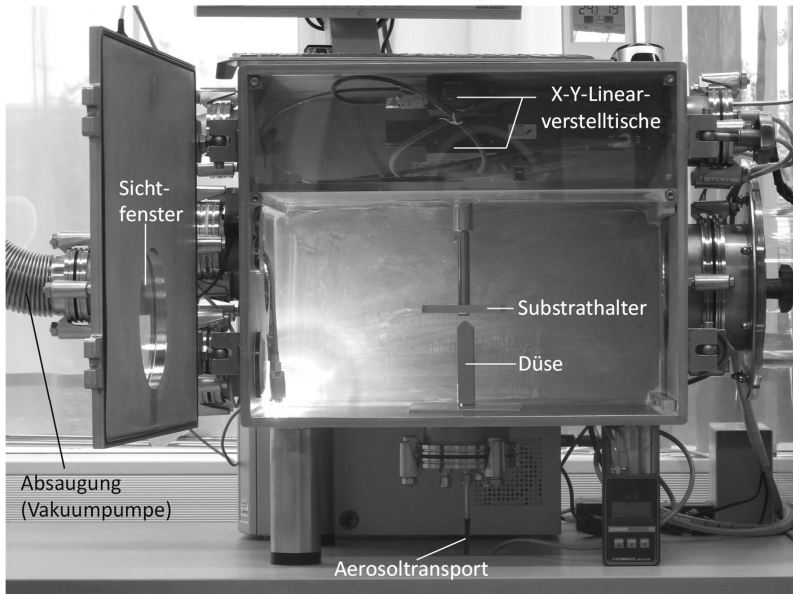


Abbildung 4.1: Selbst konstruierte Beschichtungsanlage für die aerosolbasierte Kaltabscheidung bei geöffneter Kammertür

Unterhalb des Substrates befindet sich die Düse mit einem rechteckigen Öffnungsquerschnitt von 10 mm x 0,5 mm, in welcher das Aerosol auf annähernd Schallgeschwindigkeit beschleunigt wird. Der Aerosolgenerator ist unter der Beschichtungskammer aufgestellt (Abbildung 4.2) und besteht aus dem Kreisrüttler *IKA KS 130* und einer individuell gefertigten Glasflasche, auch Aerosolflasche genannt. In dieser Glasflasche lagert das pulverförmige Beschichtungsmaterial auf einer porösen Glasfritte und wird während des Beschichtungsprozesses von unten mit einem definierten Trägergasvolumenstrom durchströmt und durch die Rüttelbewegung in eine Wirbelschicht überführt.

Aufgrund des Vakuums in der Beschichtungskammer wird kontinuierlich Aerosol aus der Aerosolflasche abgesaugt und durch Stahlrohre und Schläuche nach oben zur Düse in die Kammer transportiert. Der beschriebene Aerosolgenerator ist für die Schichterstellung im Labormaßstab gut geeignet, da auch insbesondere nicht rieselfähige, brückenbildende Keramikpulver verarbeitet werden können. Jedoch können sich der Aerosolaustrag und die

-qualität im Verlauf von längeren Beschichtungsversuchen durch eine zunehmende Pulveragglomeration und abnehmende Pulvermengen ändern.

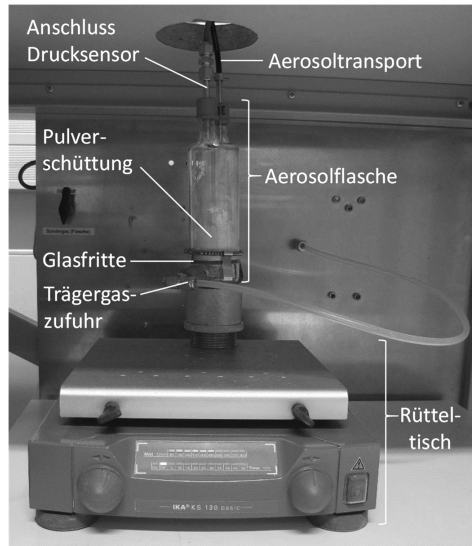


Abbildung 4.2: Aerosolgenerator, bestehend aus einem Kreisrüttler und einer Aerosolflasche

Die Kontrolle der Anlage erfolgt über einen Steuerrechner, auf welchem die herstellereigenen Programme von *PI* für die Bewegung der Linearversteller und von *Bronkhorst* für die Ansteuerung der beiden Massendurchflussregler (englisch mass flow controller, MFC) installiert sind. Zusätzlich stehen Druckmessumformer für den Aerosolgenerator und die Beschichtungskammer bereit, um den Differenzdruck berechnen zu können.

Ablauf der aerosolbasierten Kaltabscheidung

Vor Beginn der Beschichtung wird die Anlage präpariert. Dazu werden die gereinigten und getrockneten Komponenten wie Düse, Substrathalter und die Verbindungen für den Aerosoltransport eingebaut und zueinander ausgerichtet. Das zu beschichtende Substrat wird mit doppelseitigem Klebeband auf dem Substratschlitten befestigt. Bereiche, welche nicht beschichtet werden sollen, werden mit Klebeband maskiert. Nach Einbringen des Substratschlittens in die Substrathalterung wird über die Höhenverstellung der Abstand zwischen Düse und Substrat eingestellt. Bei noch geöffneter Kammertür werden über das Programm *Mikromove* die Anfangs- und Endpunkte der Substratbewegung für die spätere Beschichtung sowie die Geschwindigkeit und die Anzahl der Überfahrten definiert. Die Umkehrpunkte werden dabei so gewählt, dass diese entweder neben dem Substrat oder

auf dem maskierten Bereich liegen, um eine möglichst gleichmäßige Schichtabscheidung zu ermöglichen. Nach dem Schließen der Kammertür wird die Aerosolflasche im Abzug mit dem pulverförmigen Beschichtungsmaterial bis zu einer Schüttungshöhe von 10 mm bis 15 mm befüllt und unverzüglich an die Beschichtungsanlage angeschlossen, um die Adsorption von Feuchtigkeit zu minimieren. Die Vakuumpumpe wird bei geschlossenem Eckventil gestartet und ggf. für 15 Minuten ohne Gasballast warmgelaufen, damit das Pumpenöl die notwendige niedrige Viskosität erreicht.

Anschließend wird schrittweise das Eckventil geöffnet, um Beschichtungskammer und Aerosolflasche zu evakuieren, bis sich ein absoluter Druck kleiner als 1 mbar einstellt. Ist dies nicht möglich, muss die Anlage auf undichte Stellen geprüft werden. Sobald der Kreisrüttler angeschaltet wird und das Trägergas in die Aerosolflasche einströmt, beginnt der Aerosolaustrag. Nach einigen Sekunden Anlaufzeit ist dieser gleichmäßig und die Verfahrbewegung des Substrates senkrecht zur langen Seite der Düsenöffnung wird mit dem entsprechenden Verfahr-Makro gestartet. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Prozessparameter der aerosolbasierten Kaltabscheidung, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden

Prozessgröße	Eingestellter Wert
Düsenöffnung	10 mm x 0,5 mm
Trägergas	Sauerstoff
Gasvolumenstrom	6–8 l/min
Druck Beschichtungskammer	< 1 mbar
Druck Aerosolflasche	230–310 mbar
Abstand Düse – Substrat	1–2 mm
Substrat-Geschwindigkeit	1–5 mm/s
Substrat-Verfahrlänge	5–30 mm
Anzahl der Überfahrten	10–150
Aerosolерzeuger (Kreisrüttler)	400 U/min

Nach Abschluss der Verfahrbewegung werden die Trägergaszufuhr und die Rüttelbewegung gestoppt, wodurch auch der Aerosolaustrag endet. Die Belüftung der Beschichtungsanlage geschieht durch Schließen des Eckventils und Einströmen von trockenem Stickstoff. Sobald wieder Umgebungsdruck erreicht ist, wird die beschichtete

Probe entnommen. Vor dem nächsten Beschichtungsversuch wird die Aerosolflasche wieder auf die ursprüngliche Füllhöhe aufgefüllt und ein neues Substrat in den Substrathalter eingebracht.

In dieser Arbeit werden Al_2O_3 -Substrate (Ceramtec Rubalit 708S, Dicke $635\ \mu\text{m}$), siebgedruckte und eingebrannte Gold- und Platinelektroden auf Al_2O_3 (Geometrie siehe Anhang A.3) und Siliziumsubstrate (Crystec, Bor-dotiert, (100)-Orientierung, Dicke $525\ \mu\text{m}$) als Untergründe für die aerosolbasierte Kaltabscheidung verwendet.

Herstellung von Referenzproben über das Siebdruck-Verfahren

Um die elektrischen Eigenschaften der ADM-Schichten auch konventionellen Beschichtungsverfahren gegenüberstellen zu können, wurden siebgedruckte Vergleichsschichten hergestellt. Dafür wurden aus BiCuTiVO_x - und 8YSZ-Pulvern Pasten hergestellt. Als organische Komponente wurde Ethylcellulose als Binder mit dem Lösungsmittel Terpeneol im Massenverhältnis 11 zu 1 vermengt. Anschließend erfolgte die Vermischung von Pulver und Organik im Verhältnis 7 zu 2, gefolgt von einer Homogenisierung im Dreiwalzwerk. Mit diesen Pasten wurden danach vollflächige Schichten auf Interdigital-Elektrodenstrukturen (Anhang A.3) an einer Siebdruckanlage (SIMATEC) gedruckt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bei 120°C im Umluftofen wurden die gedruckten Schichten im Kammerofen *Nabertherm LHT 08/17* eingebrannt. Dies geschah für 8YSZ bei einer Maximaltemperatur von 1270°C (Brennprogramm Tabelle A.3) und für die dotierten Bismutvanadate bei 750°C (Brennprogramm Tabelle A.4).

4.3 Charakterisierung der Pulver und Beschichtungen

Sowohl die Pulver als auch die Beschichtungen, werden mit den klassischen keramischen Messmethoden charakterisiert. Ebenfalls werden die elektrischen Eigenschaften der Schichten untersucht.

Kristallographische Analyse über die Röntgenbeugung

Die kristallographische Zusammensetzung von Pulvern und Schichten wurde über die Röntgenbeugung bestimmt, welche alternativ auch als Kristallstrukturanalyse oder unter dem englischen Begriff X-Ray Diffraction (XRD) bekannt ist. Die unter einem Winkel θ einfallende Röntgenstrahlung wird am dreidimensionalen Kristallgitter gebeugt, wobei in Abhängigkeit des Netzebenenabstandes des untersuchten Materials bei Erfüllung der Bragg-Gleichung konstruktive Interferenz auftritt [174]. Für eine genaue Beschreibung der Grundlagen wird auf die Bücher von Ladd und Palmer [175] bzw. Stoum und Jensen [176] verwiesen. Röntgenbeugungsdiagramme werden als gemessene Intensität über dem Winkel 2θ aufgetragen und sind durch Ausbildung von Reflexen bei verschiedenen Winkeln charakteristisch für das jeweilige Material.

Röntgenbeugungsmessungen wurden an zwei verschiedenen Röntgendiffraktometern jeweils an Luft durchgeführt. Für Messungen bei Raumtemperatur wurde ein *Bruker D8 Advance* mit einer 2,2 kW Cu-Anode, einem Ge-K α 1-Monochromator und einem 1D-Lynxeye-Detektor verwendet. Für *In-situ*-Messungen bis 800 °C kam das Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer *PANalytical XPert Pro* mit Cu-Anode und einem Nickelfilter zum Einsatz. Der gemessene 2θ -Winkelbereich ist abhängig vom Material und beginnt bei $2\theta = 10\text{--}20^\circ$ und endet bei $2\theta = 60\text{--}80^\circ$. Zum Strukturnachweis wurde die Software *X'Pert Highscore Plus* mit integrierter PDF-2 Materialdatenbank genutzt, um die Röntgenbeugungsmessungen anhand der Reflexlagen und der -intensität mit Referenzkarten abzugleichen. Mit der Rietveld-Analyse [177,178] ist zusätzlich zur reinen Phasendetektion auch eine quantitative Ermittlung der Zusammensetzung von mehrphasigen Keramikmischungen möglich. Unter Zuhilfenahme der Williamson-Hall-Gleichung [179] können aus den Beugungsmustern anhand der Verbreiterung der einzelnen Reflexe zusätzlich Rückschlüsse auf die Kristallitgröße und Mikrodehnungen gezogen werden. Bei Hochtemperatur-Beugungsdiagrammen erfolgte die Anwendung der Rietveld-Methode mit programminternen Algorithmen der *X'Pert Highscore Plus* Software mit einer Pseudo-Voigt-Näherungsfunktion. Für Raumtemperatur-Messungen am *Bruker D8* wurde hingegen die mitgelieferte *Diffrac.Topas* Software für die Rietveld-Analyse herangezogen.

Die Texturierung von Schichten wurde mit dem Lotgering-Orientierungsfaktor f_L [180] über die Gleichung

$$f_L = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \quad (4.1)$$

mit

$$p = \frac{\sum_l \text{Intensität}(00l)}{\sum_{hkl} \text{Intensität}(hkl)} \quad (4.2)$$

bestimmt, wobei p die Summe der Intensitäten einer bestimmten Reflexrichtung, hier (00 l), geteilt durch die Summe aller Reflexe im Beugungsdiagramm der texturierten Probe darstellt. An einer untexturierten Probe, in diesem Fall an einem kalzinierten Pulver, erfolgt die Bestimmung von p_0 . Hierbei kann f_L Werte zwischen 0% (keine Texturierung) und 100% (vollständig texturiert in eine kristallographische Richtung orientiert) annehmen.

Elektrische Charakterisierung der Schichten in Sensortestanlagen

Die elektrischen Eigenschaften wurden an Schichten ermittelt, welche auf Elektrodenstrukturen aufgebracht wurden, wobei zwei verschiedene Elektrodengeometrien zum

Einsatz kamen. Für elektronisch halbleitende Materialien mit niedrigem spezifischen Widerstand wurden einfache Vierleiter-Strukturen verwendet, welche aus vier parallelen Elektroden bestehen (Geometrie im Anhang Abbildung A.1). Bei sauerstoff-ionen- und protonenleitenden Keramiken wurden aufgrund der niedrigeren Leitfähigkeit hingegen Interdigital-Elektroden (IDE) verwendet (Geometrie im Anhang Abbildung A.2). Durch die Parallelschaltung von insgesamt 29 Fingerpaaren und den niedrigen Abstand der Elektroden von $100\ \mu\text{m}$ sind hier die gemessenen Widerstände bei gleicher Leitfähigkeit und Schichtdicke um mehr als zwei Größenordnungen niedriger, weshalb auch Keramiken mit sehr niedriger Leitfähigkeit charakterisiert werden können. Somit können trotz der starken thermischen Aktivierung der Ionenleitung auch Leitfähigkeitswerte bei niedrigen Temperaturen ermittelt werden. Aus dem gemessenen temperaturabhängigen Widerstand $R(T)$ wurde die gesuchte Leitfähigkeit $\sigma(T)$ über die Gleichung

$$\sigma(T) = \frac{1}{F_{\text{geo}} \cdot R(T)} \quad (4.3)$$

berechnet, wobei F_{geo} ein über die Schichtdicke und -breite sowie die Elektrodengeometrie definierter Geometriefaktor in der Dimension einer Länge ist. Für die einfache Vierleiter-Elektrode nach Abbildung A.1 b im Anhang kann $F_{\text{geo},4L}$ analytisch über die Gleichung

$$F_{\text{geo},4L} = \frac{b_{\text{Schicht}} \cdot d}{a_{\text{Elektroden}}} \quad (4.4)$$

berechnet werden, wobei d und b_{Schicht} die Höhe und die Breite der Beschichtung und $a_{\text{Elektroden}}$ den Abstand der inneren Elektroden der siebgedruckten Struktur bezeichnen. Für Interdigital-Elektroden kann aufgrund der komplexen Geometrie keine einfache Berechnungsgleichung angegeben werden. Da weder die Näherungen für dünne Schichten von Shu *et al.* [181], noch die für sehr dicke Schichten von Schönauer und Moos [182] den Schichtdickenbereich zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$ gleichzeitig abdecken können, wurde der Geometriefaktor $F_{\text{geo},IDE}$ für die verwendeten Interdigital-Elektroden mit der FEM-Software *Comsol Multiphysics* simuliert, welcher nur noch von der Schichtdicke d abhängig ist. In Abbildung A.3 im Anhang ist $F_{\text{geo},IDE}$ für Schichten im Bereich $d=0,1\ \mu\text{m}-2\ \text{mm}$ dargestellt. Bei der Interpretation der Leitfähigkeiten ist hierbei zu beachten, dass durch die Geometrie der Interdigital-Elektroden hauptsächlich die „inplane“-Leitfähigkeit bestimmt wird, also die Leitfähigkeit lateral in der Beschichtung. Dies resultiert aus der Ausbreitung der Feldlinien, welche annähernd parallel zum Substrat in der Schicht verlaufen. Für 8YSZ wurde zusätzlich dazu in Kapitel 6.2 mit einem klassischen Plattenkondensator-Aufbau die Leitfähigkeit senkrecht zur Beschichtung gemessen (through-plane).

Je nach angestrebter Maximaltemperatur während der elektrischen Untersuchung wurden zwei unterschiedliche Edelmetalle für die Herstellung der Elektroden verwendet. Bei Messungen bis 800 °C wird Gold aufgedruckt, für Temperaturen bis 1000 °C hingegen aufgrund des höheren Schmelzpunkts Platin. An die Zuleitungen bzw. Kontaktpads der Elektroden wurden vor der Messung 100 µm dicke Gold- bzw. Platindrähte über das Spaltschweißverfahren (*UNITEK PECO UB25*) angebracht. Bis zu vier Proben wurden gleichzeitig in einen Al₂O₃-Probenträger, der mit acht Platinleitungen versehen ist, eingebaut (Abbildung 4.3a und b) und anschließend in einen gasspülbaren Al₂O₃-Rohröfen eingbracht (Abbildung 4.3c).

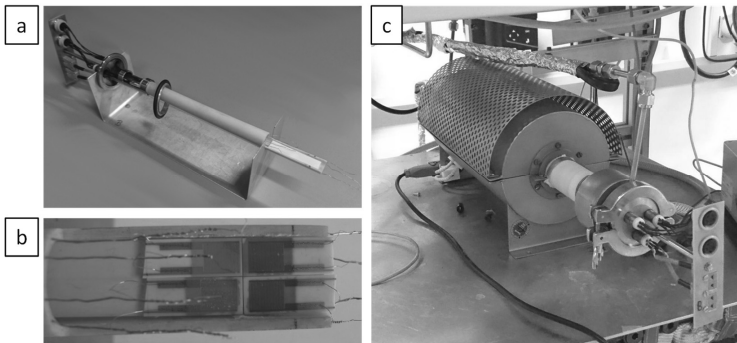


Abbildung 4.3: Messaufbau zur elektrischen Charakterisierung der ADM-Schichten: a) verwendeter Probenträger, b) vier kontaktierte ADM-Schichten im Probenträger und c) im Al₂O₃-Rohröfen mit Probenträger

Die Ofentemperatur beträgt bis zu 1000 °C und wird dabei über ein unterhalb der Proben angebrachtes Thermoelement geregelt. Die Gasatmosphäre im Ofen wird über Massendurchflussregler (MFC) für Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf gesteuert und der Sauerstoffpartialdruck über eine Breitband-Lambdasonde überprüft.

Für das elektronisch leitfähige Strontium-Titanat-Ferrat wurde der Vierleiter-Widerstand R direkt mit einem *Keithley Instruments 2700* (Messkarte 7700) in Abhängigkeit der Temperatur T und des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} bestimmt. Für alle ionenleitenden Materialien wurde für die Bestimmung von R hingegen die Impedanzspektroskopie (*Novo Control Alpha-A*) benutzt, da diese zur Untersuchung von ionischen Leitfähigkeitsmechanismen gut geeignet ist [183]. Dazu wurde zunächst der Verlauf der frequenzabhängigen, komplexen Impedanz Z zwischen $f=10$ MHz und 1 Hz ermittelt. Hierfür wird eine Wechselfrequenz $\omega = 2\pi f$ an die Probe angelegt und die um φ phasenverschobene Stromantwort I gemessen. Die entsprechenden Gleichungen dafür lauten [184]:

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4.5)$$

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.6).$$

Der Effektivwert der Anregungsspannung $U_{\text{eff}} = U_0/\sqrt{2}$ sollte dabei möglichst gering gewählt werden, da die Stromantwort I_0 des Systems bei zu hohen Anregungsspannungen nicht mehr linear zu U_0 ist. Anschließend wird die komplexe Impedanz \underline{Z} über die Gleichung

$$\underline{Z} = \frac{\underline{U}}{\underline{I}} = Z_0 \cdot \cos(\varphi) - i \cdot Z_0 \cdot \sin(\varphi) = Z_0 \cdot e^{-i\varphi} \quad (4.7)$$

ermittelt, wobei die komplexen Darstellungen der Spannung \underline{U} und des Stromes \underline{I} für die Berechnung genutzt werden:

$$\underline{U} = U_0 \cdot e^{i\omega t} = U_0 \cdot \cos(\omega t) + i \cdot U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4.8)$$

$$\underline{I} = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)} = I_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi) + i \cdot I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.9).$$

Die komplexe Impedanz \underline{Z} wird in der Nyquist-Darstellung als $-\text{Im}\{\underline{Z}\}$ über $\text{Re}\{\underline{Z}\}$ aufgetragen, was exemplarisch anhand einer sauerstoff-ionenleitenden Bismutvanadat-Schicht in Abbildung 4.4 gezeigt wird.

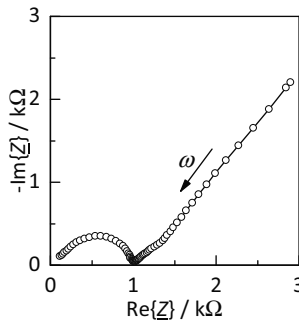


Abbildung 4.4: Exemplarische Nyquist-Darstellung einer dotierten Bismutvanadat-Schicht auf Interdigital-Elektroden bei $T=300^\circ\text{C}$

Der abgeflachte Halbkreis bei hohen ω -Messfrequenzen repräsentiert dabei das Verhalten des ionenleitenden Materials, während bei niedrigen ω -Messfrequenzen die Diffusionslimitierung der Elektrode durch die im 45° -Winkel nach oben zeigende Gerade sichtbar wird. Beide Effekte können durch Ersatzschaltbilder [185] abgebildet werden, was für die Materialeitfähigkeit durch einen parallel geschalteten Widerstand R mit einem Kondensator C (Schreibweise $R||C$) und für die Elektrode durch eine Warburg-Impedanz

geschieht. Der Widerstand R der Probe, welcher auf Korn- und Korngrenzleitfähigkeit beruht, kann am rechten Schnittpunkt des Halbkreises mit der $\text{Re}\{Z\}$ -Achse abgelesen werden. Über Gleichung (4.3) wird der so ermittelte Widerstand in eine Leitfähigkeit σ umgerechnet und in einer Arrhenius-artigen Darstellung als $\log(\sigma)$ gegen $1000/T$ aufgetragen. Bei temperaturaktivierten Leitfähigkeitsmechanismen, welche der Gleichung

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.10)$$

mit der Aktivierungsenergie E_a , der Boltzmann-Konstante k_B und einer Konstante σ_0 folgen, bildet sich in dieser Darstellung eine fallende Gerade mit der Steigung m aus. Die Aktivierungsenergie wird aus Gleichung (4.10) folgend über

$$E_a = -m \cdot k_B \cdot \frac{1000}{\log(e)} \quad (4.11)$$

berechnet.

Auf die Herstellung und Charakterisierung der Spannungs-Puls-Sensoren zur NO_x -Detektion wird direkt im Abschnitt 8.1 eingegangen.

Weitere Analysemethoden

Für optische Untersuchungen wurden die beiden Lichtmikroskope *Olympus BX60M* und *Askania MZM1* verwendet. Höher aufgelöste Bilder wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop *Zeiss Leo Gemini 1530* aufgenommen. Dieses verfügt über je einen Detektor für Sekundärelektronen (SE) zur Aufnahme des Topographiekontrasts und für Rückstreuerelektronen (RE) mit einem ausgeprägten Materialkontrast (abhängig von der Ordnungszahl des Elements). Ein dritter, als Inlens bezeichneter Detektor ist ringförmig um den einfallenden Elektronenstrahl in der Säule oberhalb der Probe angeordnet und ermöglicht noch höhere Vergrößerungen, mit einem dominierenden Topographie- und einem untergeordneten Materialkontrast. An REM-Schliffproben kann zusätzlich die orts aufgelöste, quantitative Elementzusammensetzung über die energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) gemessen werden, wofür der *Oxford EDX INCA 400* Detektor genutzt wird. Für Grundlagen zur Elektronenmikroskopie und EDX wird an dieser Stelle auf die Bücher von Biermann und Krüger [186] sowie Flegler *et al.* [187] verwiesen.

Die Oberfläche der hergestellten Schichten wurde über das Tastschnittverfahren mit dem *Mahr Perthometer PGK/S2* charakterisiert. Hierbei wird eine Diamantspitze mit definierter

Geschwindigkeit über die Oberfläche der Probe gezogen und dabei die vertikale Auslenkung gemessen. Zur Ermittlung der Schichtdicke d startet die Diamantspitze auf dem unbeschichteten Substrat, fährt anschließend über die Beschichtung und endet wieder auf dem unbeschichteten Substrat. Die Rauheit (Mittenrauwert R_a bzw. Rautiefe R_z) wird gemäß DIN EN ISO 4287/4288 mit automatischer Ermittlung der Grenzwellenlänge λ_c gemessen. Die Messstrecke lag hierbei entweder vollständig auf dem Bereich mit oder ohne Beschichtung.

Eine wichtige Größe bei Beschichtungsverfahren ist die Abscheiderate. Im Gegensatz zu Aufdampfverfahren wird jedoch nicht das gesamte Substrat gleichzeitig beschichtet, sondern nur eine kleine Fläche oberhalb der Düse, welche über die Düsenbreite und die Verfahrlänge des Substrats definiert ist. Somit ist eine Angabe als „Schichtdicke pro Zeit“ nicht sinnvoll. Stattdessen hat sich für die aerosolbasierte Kaltabscheidung die Berechnung der Abscheiderate r als Volumen pro Zeiteinheit über die Gleichung

$$r = \frac{d \cdot b_{\text{Düse}} \cdot v_{\text{Scans}}}{n_{\text{Scans}}} = \frac{d \cdot A_{\text{Schicht}}}{t_{\text{Schicht}}} \quad (4.12)$$

etabliert, wobei $b_{\text{Düse}}$ die Breite der Düse, v_{Scans} die Verfahrensgeschwindigkeit des Substrats und n_{Scans} die Gesamtanzahl der Überfahrten (Scans) ist. Alternativ kann r auch über die Schichtfläche A_{Schicht} und die Beschichtungsdauer $t_{\text{Beschichtung}}$ ermittelt werden. Die Einheit von r ist $\mu\text{m} \cdot \text{mm}^2/\text{min}$ oder mm^3/min .

Da die Partikelgröße eine entscheidende Rolle bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung spielt, wurde diese mit dem *Malvern Mastersizer 2000* mittels Laserbeugung gemessen. Hierfür wurde das Pulver zusammen mit einem Benetzungsmittel in Wasser dispergiert und vor der Messung 30 s lang durch Ultraschall homogenisiert, wobei ebenfalls Agglomerate aufgebrochen werden sollen. Zum Vergleich von verschiedenen Pulvern wird die d_{50} -Kenngröße herangezogen, bei welcher per Definition 50% der Partikel kleiner als dieser Wert sind.

5 Notwendige Beschaffenheit der Partikel für die Schichtabscheidung

Wie ausführlich beschrieben, besitzt die aerosolbasierte Kaltabscheidung viele, zum Teil einzigartige Vorteile bei der Abscheidung von Keramiksichten, was auf den zugrunde liegenden Abscheidemechanismus zurückgeführt werden kann. Dieser ist jedoch komplex und besitzt für einen erfolgreichen Schichtaufbau ein teilweise sehr kleines Prozessfenster. Dazu zählen neben den eigentlichen Prozessparametern während des Prozesses (Art des Trägergases [21,188], Volumenstrom [189], Düsengeometrie [190,191] und Abstand Düse-Substrat [192]) in besonderem Maße auch die Material- und Pulvereigenschaften. Einen großen Einfluss zeigt hier die Partikelgröße [24,79,80,193–196], aber auch die Partikelmorphologie [62] und die Neigung zu Agglomeration [80,197–199]. Neben diesen empirisch bestimmten, gut klassifizierbaren Pulverkennwerten existieren weitere, oftmals nur vage bekannte Einflussgrößen, welche dennoch die Schichtabscheidung verhindern können. Liegen Partikeleigenschaften außerhalb des Prozessfensters, so werden anstatt dichter Schichten nur lose Partikelansammlungen aufgebracht, welche die Konsistenz von Kreide besitzen und einfach abgewischt werden können.

Insbesondere Keramikpulver, welche ursprünglich für die Sinterung optimiert wurden, lassen sich mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung oftmals nicht erfolgreich prozessieren. Deshalb soll anhand eines CeO_2 -Nanopulvers die notwendige Pulvervorbehandlung untersucht werden, bevor dessen Schichteigenschaften in Kapitel 6.5 genauer analysiert werden.

5.1 Einfluss der Pulvervorbehandlung

Das zunächst nicht für die aerosolbasierte Kaltabscheidung geeignete CeO_2 -Nanopulver (Herstellerangaben: Primärpartikelgröße 15–30 nm, spezifische Oberfläche 30–50 m²/g) soll durch eine Temperaturvorbehandlung so konditioniert werden, dass eine Abscheidung ermöglicht wird. Daran anschließend sollen die Erfahrungen auf Gadolinium-dotiertes Ceroxid-Nanopulver ($\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, GDC) übertragen werden.

Undotiertes CeO_2 -Nanopulver

Die Partikelgröße des CeO_2 -Nanopulvers ist zu gering, damit der RTIC-Mechanismus zum Tragen kommen kann. Deshalb soll durch eine thermische Pulvervorbehandlung ein Korn- und Partikelwachstum initiiert werden. Um dabei den Einfluss der Temperatur auflösen zu

können, wurden sechs Wärmebehandlungen bei Temperaturen T_{VB} zwischen 900°C und 1400°C durchgeführt. Alle wärmebehandelten sowie das unbehandelte Pulver werden anschließend in der Planetenkugelmühle gemahlen und getrocknet², um die Abscheidung zu begünstigen und die Abscheiderate zu erhöhen [199]. In Abbildung 5.1 sind REM-Aufnahmen aller sieben vorbereiteten Pulver am Ende der Vorbehandlung dargestellt. Das unbehandelte Nanopulver in Abbildung 5.1a besteht hierbei aus Mikrometer großen Plättchen, welche zu rund 10 µm großen Partikeln zusammengewachsen sind. Aufgrund dieser Morphologie besitzen die Partikel eine hohe offene Porosität. Primärpartikel sind hier nicht sichtbar, da diese mit 30 nm und kleiner unterhalb der Auflösungsgrenze des REM liegen. Durch die Behandlung bei 900°C ändert sich die grundlegende Partikelform nicht, allerdings wird auf den vorher flachen Plättchen eine aufgeraute Oberfläche sichtbar, was durch eine Umordnung und minimales Kristallitwachstum hervorgerufen wird. Ab 1000°C beginnt das Kornwachstum, wobei nun auch die Primärpartikel mit ca. 100 nm deutlich erkennbar sind. Bei $T_{VB}=1100°C$ ist erstmals die plättchenförmige Struktur nicht mehr sichtbar, sondern 200 nm große und runde Körner, welche über feste Bindungen miteinander zu mehreren Mikrometer großen Partikeln verbunden sind. Noch höhere Temperaturen begünstigen schließlich ein sehr starkes Kornwachstum, wodurch die Partikel nur noch aus wenigen Körnern bestehen. Das bei 1400°C wärmebehandelte Pulver weist dabei die größten Körner mit bis zu 1 µm Durchmesser auf. Die mittleren Partikelgrößen, welche jeweils an REM-Aufnahmen in niedriger Vergrößerung optisch an mindestens 50 Partikeln ermittelt werden, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Durch eine steigende Vorbehandlungstemperatur T_{VB} nimmt zunächst die Partikelgröße von 10 µm auf 1,3 µm bei 1200°C ab. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die Bildung von Sinterhälsen natürliche Sollbruchstellen für die Mahlung geschaffen werden. Zusätzlich sinkt die Neigung zur mechanischen Verzahnung. Ab 1300°C nimmt die Partikelgröße wieder zu, da Partikel nun nur noch aus wenigen Körnern bestehen, welche stark aneinander gebunden sind und schwieriger aufgebrochen werden können. Dieser Trend setzt sich bei $T_{VB}=1400°C$ fort, wodurch die Partikelgröße weiter auf rund 2 µm ansteigt.

Mittels Röntgenbeugung wird die Kristallinität aller CeO₂-Pulver untersucht, was exemplarisch für das unbehandelte sowie für das bei 900°C und 1400°C wärmebehandelte Pulver in Abbildung 5.2 gezeigt ist. Da auch das unbehandelte Pulver nach der Mahlung bei einer Temperatur von 200°C getrocknet werden muss, wird diese Temperatur für dieses Pulver angegeben und auch in nachfolgenden Rechnungen und Abbildungen verwendet.

² Die Pulverpräparation von CeO₂ und die aerosolbasierte Kaltabscheidung dieser Pulver erfolgten durch Alexander Wittmann im Rahmen des Forschungsmoduls „Schichttechniken“, welches unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth durchgeführt wurde.

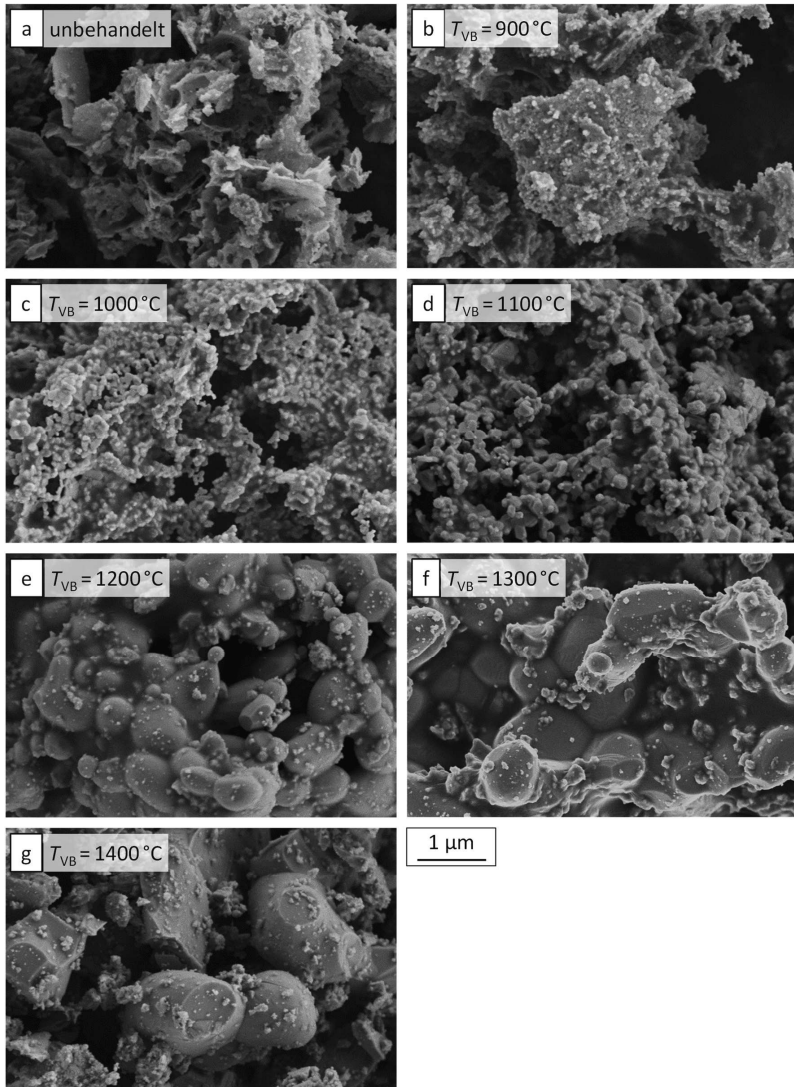


Abbildung 5.1: REM-Aufnahmen des unbehandelten CeO₂-Nanopulvers (a) sowie nach einer Temperaturvorbehandlung T_{VB} zwischen 900 °C bis 1400 °C (b–g); alle Aufnahmen nutzen den gleichen Maßstab

Alle Reflexe entsprechen in Lage und relativer Intensität dem kubischen CeO₂ (Referenzkarte: 00-034-0394, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$). Die Beugungsdiagramme unterscheiden sich

hingegen stark in der Breite der Reflexe. Hier zeigt insbesondere das unbehandelte Pulver stark erhöhte Reflexbreiten (FWHM - Full Width at Half Maximum), während nach der Behandlung bei 900 °C und besonders nach 1400 °C die Reflexe enger ausgeprägt sind. Verbreiterte Reflexe werden hauptsächlich durch zwei kristallographische Effekte hervorgerufen: verkleinerte Kristallitgrößen und höhere Mikrodehnungen im Gitter sowie Kombinationen aus beiden.

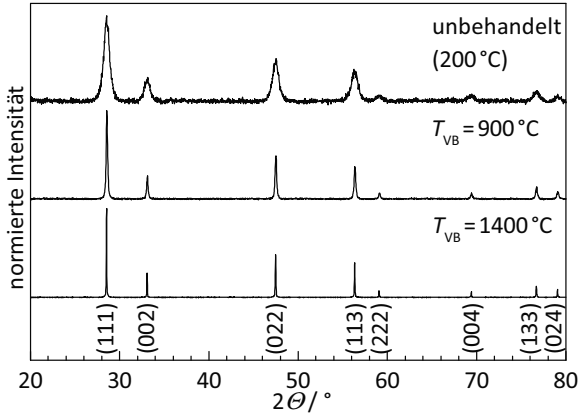


Abbildung 5.2: Röntgenbeugungsdiagramm (vollständiger Winkelbereich) des unbehandelten CeO_2 -Nanopulvers sowie nach einer Temperaturvorbehandlung von $T_{\text{VB}}=900^\circ\text{C}$ und $T_{\text{VB}}=1400^\circ\text{C}$

Der Hauptreflex aller CeO_2 -Pulver mit der höchsten (normierten) Intensität bei $2\theta = 28,5^\circ$ ist zur Verdeutlichung der Reflexverbreiterung im stark vergrößerten 2θ -Winkelbereich zwischen 27° und 30° in Abbildung 5.3 dargestellt.

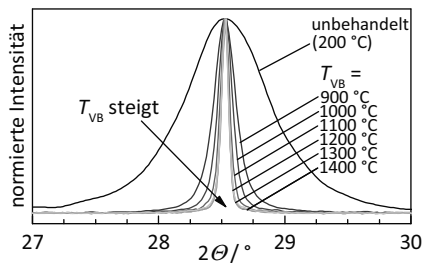


Abbildung 5.3: Röntgenbeugungsdiagramm der CeO_2 -Pulver: Hauptreflex bei $2\theta = 28,5^\circ$ des unbehandelten Pulvers sowie nach einer Temperaturvorbehandlung T_{VB} zwischen 900 °C und 1400 °C. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Verläufe geglättet und die Intensitätsmaxima zu den gleichen 2θ -Winkeln hin verschoben.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Messungen mit einem FFT-Filter (englisch: fast Fourier transform, bzw. deutsch: schnelle Fourier-Transformation) geglättet. Weiterhin wurden die jeweiligen Intensitätsmaxima auf die gleichen 2θ -Winkel angepasst (Verschiebungen $<0,05^\circ$), um den messtechnisch bedingten Höhenfehler bei der Röntgenbeugung zu korrigieren. Die Abnahme der Halbwertsbreite ist vom unbehandelten zu dem bei 900°C wärmebehandelten Pulver am größten. Bei weiter zunehmender Vorbehandlungstemperatur T_{VB} bis 1200°C sinkt die Halbwertsbreite weiter ab, jedoch mit abnehmender Schrittweite. Bei $T_{VB}=1300^\circ\text{C}$ und 1400°C ist der Reflex optisch kaum mehr von dem bei 1200°C zu unterscheiden.

Mit Hilfe der Williamson-Hall-Methode können die Kristallitgrößen und Mikrodehnungen anhand der Beugungsdiagramme ermittelt werden. Dies ist möglich, da beide Effekte unterschiedlich vom Bragg-Winkel θ des Reflexes abhängen. Die Verbreiterung aufgrund der Kristallitgröße ändert sich mit $1/\cos(\theta)$ und die der Mikrodehnung mit $\tan(\theta)$. Durch die acht gemessenen Reflexe im 2θ -Bereich von 20° bis 80° ist eine gute Unterscheidung möglich. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Kristallitgröße nimmt mit steigendem T_{VB} kontinuierlich von 13 nm beim unbehandelten Pulver auf 574 nm nach einer Behandlung bei 1400°C zu. Im unbehandelten Pulver ist eine moderate Mikrodehnung von 0,25% vorhanden, welche wahrscheinlich aus dem Herstellungsprozess resultiert. Bereits bei $T_{VB} = 1000^\circ\text{C}$ wird diese auf 0,04% abgebaut und verbleibt dann zwischen 1100°C und 1400°C bei annähernd Null.

Tabelle 5.1: Partikeleigenschaften des unbehandelten CeO_2 -Nanopulvers und der vorbehandelten CeO_2 -Pulver

Partikel- eigenschaft	Einheit	Temperaturvorbehandlung der Pulver bei $T_{VB} =$						
		200°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
Partikelgröße ³	μm	10,2	9,2	6,0	3,6	1,3	1,7	2,0
Kristallitgröße ⁴	nm	13	66	113	188	299	363	574
Mikrodehnung ⁴	%	0,25	0,07	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02

Die so präparierten CeO_2 -Pulver wurden über die aerosolbasierte Kaltabscheidung zu Schichten auf Silizium-Wafern abgeschieden. Hier bilden sich bei Pulvern, welche keiner oder nur einer moderaten Wärmebehandlung bis 1000°C unterzogen wurden, keine mechanisch stabilen Schichten aus. Dabei ist die Schichtdicke gerade beim unbehandelten

³ bestimmt mittels REM

⁴ bestimmt mittels Röntgenbeugung

und dem bei $T_{VB}=900^{\circ}\text{C}$ behandelten Pulver mit bis zu $100\ \mu\text{m}$ untypisch hoch, wobei die Schichten eine inhomogene, kreideartige Erscheinung besitzen. Das bei $T_{VB}=1000^{\circ}\text{C}$ behandelte Pulver erzeugt eine $5\ \mu\text{m}$ dicke Schicht, welche sich aber genauso leicht durch Wischen bzw. bei Kontakt mit Flüssigkeiten vom Siliziumsubstrat ablöst. In Abbildung 5.4 ist die Schichtmorphologie bei Verwendung des Pulvers mit $T_{VB}=900^{\circ}\text{C}$ von einer Übersichtsaufnahme (a) bis zur höchsten Vergrößerung (d) dargestellt. Die Schicht ist mit $80\ \mu\text{m}$ sehr dick, weist aber selbst in der niedrigsten Vergrößerung schon deutlich sichtbare Risse und Ausbrüche auf. Auch die Anhaftung am Silizium-Substrat ist sehr schlecht, wobei sogar komplette Delaminationen auftreten (Abbildung 5.4 b). Eine Ankerschicht bildet sich nicht aus, da das Silizium-Substrat nicht plastisch verformt wird.

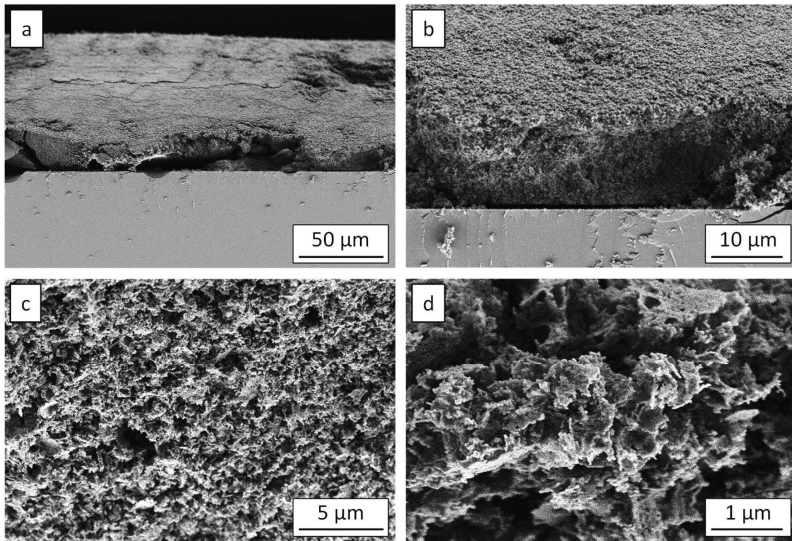


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen (Bruchbilder) einer „kreideartigen“, nicht verdichteten CeO_2 -Schicht, welche bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung des bei 900°C vorbehandelten CeO_2 -Pulvers entsteht

In höheren Vergrößerungen zeigt sich schließlich die hochporöse Schichtmorphologie (Abbildung 5.4 c+d). Die rund $10\ \mu\text{m}$ großen Ausgangspartikel sind nicht mehr identifizierbar, stattdessen wird ein Netzwerk aus Mikrometer großen Plättchen gebildet, welche lose zusammenhängen. Beim direkten Vergleich mit identischer Vergrößerung (Pulver: Abbildung 5.1 b, Schicht: Abbildung 5.4 d) sind die Plättchen in der Schicht um den Faktor 3 bis 4 kleiner als im Pulver. Somit sind die Agglomerate bzw. Überstrukturen aufgebrochen, nicht aber die $13\ \text{nm}$ großen Primärpartikel. Folglich hat der RTIC-Mechanismus hier nicht stattgefunden, weshalb auch keine Schichtverdichtung möglich ist

und die Schicht nur eine lose verbundene Ansammlung von Partikeln ist. Die geringe Qualität der kreideartigen Schichten zeigt sich auch an den sehr niedrigen Mikrohäerten (HV) kleiner 0,01 GPa (Tabelle 5.2), welche weit unter den 11,7 GPa von magnetrongesputterten CeO_2 -Schichten [200] liegen. Durch die hohe Porosität gibt die Schicht bei Indentermessungen stark nach, was zu den extrem niedrigen Härtewerten führt.

Erst nach einer Temperaturvorbehandlung der CeO_2 -Pulver bei $T_{VB}=1100^\circ\text{C}$ und höher ändert sich das Abscheidungsverhalten positiv und ermöglicht eine erfolgreiche aerosolbasierte Kaltabscheidung. Die REM-Aufnahmen der Bruchflächen von CeO_2 -Schichten, deren verwendetes Ausgangspulver bei $T_{VB}=1100^\circ\text{C}$ bzw. $T_{VB}=1400^\circ\text{C}$ vorbehandelt wurde, sind in Abbildung 5.5 a–c bzw. 5.5 d–e dargestellt.

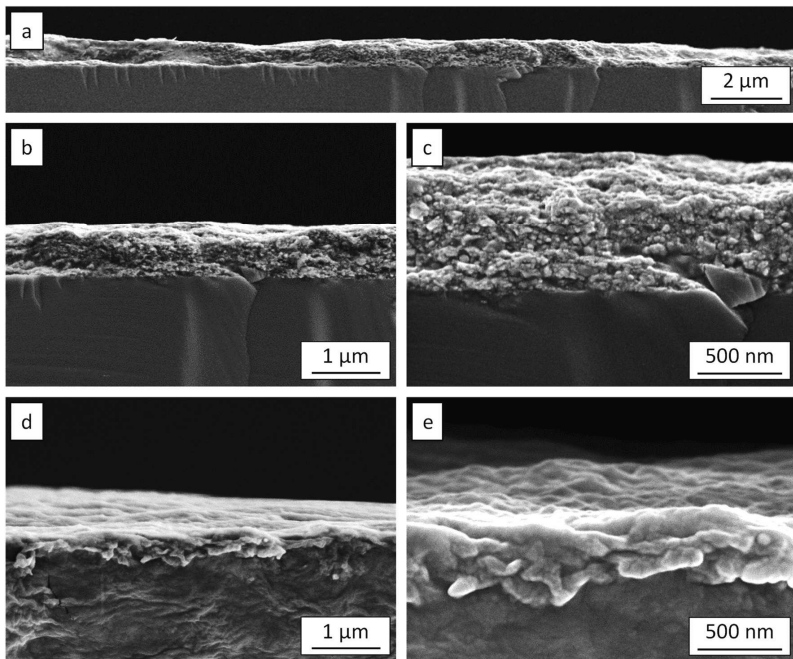


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen (Bruchbilder) bei einer funktionierenden aerosolbasierten Kaltabscheidung bei Verwendung des bei 1100°C (a–c) und 1400°C (d–e) vorbehandelten CeO_2 -Pulvers auf Silizium

In der Überblicksaufnahme (a) zeigt sich nun eine dünne, aber gleichmäßige CeO_2 -Schicht mit exzellenter Haftung am Silizium-Substrat. Die Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung ist nicht mehr eben, sondern besitzt durch Ausbildung der Ankerschicht (englisch anchoring layer) [63,201] eine unregelmäßige Rauheit, was in der linken Bildhälfte

gut erkennbar ist. Das Substratmaterial Silizium ist sehr hart (Mohshärte 6,5–7), weshalb die Ankerschicht mit 50nm bis 100nm deutlich kleiner als bei metallischen Substraten ausfällt. Wang *et al.* haben bei Al_2O_3 -ADM-Schichten auf Stahl (Mohshärte 4–4,5) eine 200nm starke Ankerschicht beobachtet, während diese bei weichem Aluminium (Mohshärte 2–2,5) sogar auf 700nm anstieg [14]. Die vertikalen Vertiefungen im Siliziumsubstrat resultieren aus der Probenpräparation und wurden wahrscheinlich durch das Brechen des Substrats hervorgerufen. In den Detailaufnahmen der Schicht (Abbildung 5.5 b und 5.5 c) ist der nanokristalline Aufbau der ADM-Schicht ersichtlich, wobei der Großteil der sichtbaren Körner zwischen 10nm und 30nm groß ist, mit vereinzelt Ausnahmen bis rund 100nm. Diese sehr kleinen Bruchstücke entstehen während des Aufpralls der CeO_2 -Partikel auf dem Substrat und ordnen sich anschließend zu einer dichten Schicht an. Auch wenn die Schicht mit $0,7\mu\text{m}$ noch dünn ist, so hat dennoch der RTC-Mechanismus stattgefunden und zu einer Abscheidung und Verdichtung der CeO_2 -Partikel geführt. Alle Schichten, bei denen das Pulver bei Temperaturen von $T_{\text{VB}} \geq 1100^\circ\text{C}$ behandelt wurde, besitzen zudem eine hohe Härte um 8GPa (Tabelle 5.2), was ebenfalls für deren hohe Güte spricht.

Wird das Pulver, welches bei der höchsten untersuchten Temperatur von $T_{\text{VB}} = 1400^\circ\text{C}$ behandelt wurde, für den Beschichtungsvorgang verwendet, ändert sich das Erscheinungsbild der Schicht im REM nochmals (Abbildung 5.5 d und 5.5 e). Die Schicht ist mit $0,45\mu\text{m}$ nochmals dünner, aber aus größeren Körnern bzw. Kristalliten zwischen 30nm und 50nm aufgebaut. Zusätzlich ist die Grenzfläche zwischen Schicht und Siliziumsubstrat mit einer Rauheit von rund 150nm stärker deformiert. Da die Partikel des bei $T_{\text{VB}} = 1400^\circ\text{C}$ behandelten CeO_2 -Pulvers größer sind und damit eine höhere Masse besitzen, ist sowohl der Impuls als auch die übertragene Energie beim Aufprall größer. Durch den intensiveren Aufprall wird das Siliziumsubstrat entsprechend auch stärker verformt.

Während also die ab $T_{\text{VB}} = 1100^\circ\text{C}$ behandelten CeO_2 -Pulver zu dünnen, aber hochdichten ADM-Schichten mit einem nanokristallinen Gefüge und guter Substratanhaftung führen, wird bei den Pulvern mit $T_{\text{VB}} \leq 1000^\circ\text{C}$ nur eine locker verdichtete, poröse Pulversammlung erzeugt. Dieses Verhalten kann sehr gut mit Hilfe der Röntgenbeugung nachvollzogen werden. Dazu wird jeweils der Hauptreflex des Pulvers und der damit erzeugten Schicht bei $2\theta = 28,5^\circ$ miteinander verglichen (Abbildung 5.6 a–c). Die Verläufe wurden analog zu Abbildung 5.3 geglättet und zu gleichen 2θ -Winkeln hin verschoben. Wird das Pulver nur bei $T_{\text{VB}} = 900^\circ\text{C}$ wärmebehandelt, sind die Beugungsdiagramme von Schicht und Pulver deckungsgleich. Die Kristallite brechen also während der Beschichtung nicht auf, obwohl die Partikelgröße um den Faktor 3 bis 4 reduziert wird (siehe Abbildung 5.4). In diesem Fall ist die Beschichtung nur kreideartig. Im deutlichen Gegensatz dazu sind die Reflexe für $T_{\text{VB}} = 1100^\circ\text{C}$ und $T_{\text{VB}} = 1400^\circ\text{C}$ im Pulver zunächst schmal und weiten in der Schicht stark auf. Nur bei diesem Verhalten sind die erzeugten Schichten stabil.

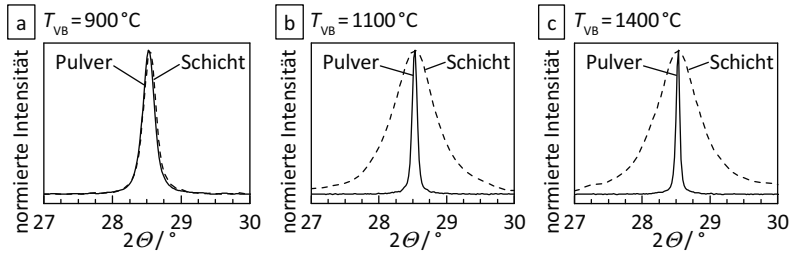


Abbildung 5.6: Röntgenbeugungsdiagramme der CeO_2 -Schichten und der verwendeten Pulver: Hauptreflex bei $2\theta = 28,5^\circ$ bei verschiedenen Temperaturvorbehandlungen T_{VB} von a) 900°C , b) 1100°C und c) 1400°C . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Verläufe geglättet und die Intensitätsmaxima zu den gleichen 2θ -Winkeln hin verschoben.

Eine erfolgreiche Beschichtung über die aerosolbasierte Kaltabscheidung geht demnach mit einer Reflexverbreiterung im Röntgenbeugungsdiagramm einher. Somit muss die Veränderung der Kristallitgröße oder der Mikrodehnung, oder eine Kombination aus beidem eine entscheidende Rolle im Beschichtungsmechanismus spielen. Über die Williamson-Hall-Methode wurden wiederum beide Größen unabhängig voneinander bestimmt (Tabelle 5.2) und in Abbildung 5.7 mit dem jeweiligen Pulver verglichen. Aufgrund starker Delamination konnte die Schicht aus dem unbehandelten CeO_2 -Pulver nicht im XRD gemessen werden.

Tabelle 5.2: Schichteigenschaften nach der aerosolbasierten Kaltabscheidung von unterschiedlich vorbehandelten CeO_2 -Pulvern

Schicht- eigenschaft	Einheit	Temperaturvorbehandlung der Pulver bei $T_{\text{VB}} =$						
		200°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
Schichtdicke	μm	>100	80	5,0	0,70	0,75	0,80	0,45
Mech. Stabilität		lose	lose	lose	stabil	stabil	stabil	stabil
Mikrohärte (HV)	GPa	0,005	0,006	0,002	7,9	7,8	7,7	8,9
Kristallitgröße	nm	-	55	34	12	13	15	23
Mikrodehnung	%	-	0,06	0,07	0,48	0,53	0,55	0,56

Innerhalb des schraffierten Bereiches tritt keine Verdichtung der Pulver, sondern nur die Bildung einer losen Partikelansammlung auf. Der Übergangsbereich hin zu einer dichten Schicht liegt zwischen $T_{\text{VB}} = 1000^\circ\text{C}$ und 1100°C , kann aber mit der durchgeführten Anzahl an Versuchen nicht genauer bestimmt werden. Zwischen 250°C und 750°C ist die Temperaturachse zur übersichtlicheren Darstellung unterbrochen.

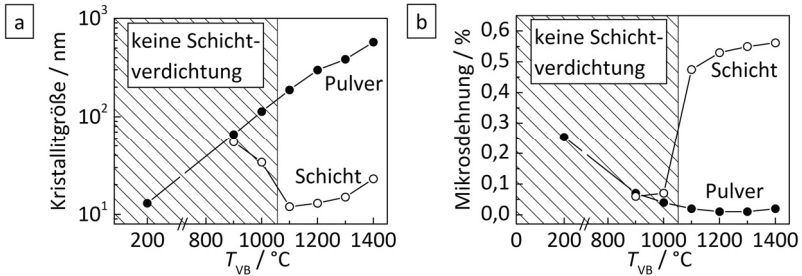


Abbildung 5.7: a) Kristallitgrößen und b) Mikrodehnungen (beides mittels Röntgenbeugung bestimmt) der CeO_2 -Pulver und der daraus über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellten CeO_2 -Schichten. Im schraffierten Bereich tritt keine erfolgreiche Schichtverdichtung auf.

Die Kristallitgröße des CeO_2 -Pulvers steigt wie beschrieben mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur T_{VB} kontinuierlich an. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist die halblogarithmische Darstellung der Kristallitgröße zu beachten. In der ADM-Schicht weist die Kristallitgröße hingegen einen stark veränderten Verlauf auf. Ausgehend von $T_{VB} = 900$ °C, wo wie in Abbildung 5.6 a gezeigt die Kristallitgrößen von Pulver und nicht verdichteter Schicht übereinstimmen, sinkt die Kristallitgröße bei $T_{VB} = 1000$ °C in der noch losen Schicht zunächst ab. Dieser Trend setzt sich bis 1100 °C fort, wobei nun bei einer minimalen Kristallitgröße von 12 nm erstmalig eine stabile ADM-Schicht gebildet wird. Bei weiterer Erhöhung von T_{VB} steigt auch die Kristallitgröße wieder auf 13 nm, 15 nm bzw. 23 nm nach einer Pulvervorbehandlung bei 1200 °C, 1300 °C bzw. 1400 °C an. Die Kristallitgröße der stabilen CeO_2 -Schichten unterscheidet sich folglich je nach Pulvervorbehandlung um bis zu einen Faktor 2 (zwischen 12 nm und 23 nm), liegt jedoch immer deutlich unterhalb der Kristallitgröße der verwendeten Pulver. Damit der RTIC-Mechanismus bei CeO_2 -Partikeln auftritt, müssen diese jedoch mindestens eine Kristallitgröße von rund 200 nm aufweisen.

Während die Kristallitgröße in der dichten Schicht somit stets kleiner ist, tritt bei der Mikrodehnung das umgekehrte Verhalten auf (Abbildung 5.7 b). Bei $T_{VB} \leq 1000$ °C stimmen die Mikrodehnungswerte von Pulver und Schicht zunächst annähernd überein. Ab der ersten dichten Schicht bei $T_{VB} = 1100$ °C tritt ein großer Unterschied zwischen beiden auf. Die Schicht ist um 0,48% ausgedehnt, während das CeO_2 -Pulver mit 0,02% kaum eine messbare Dehnung aufweist. Bei höheren T_{VB} nimmt auch die Mikrodehnung der CeO_2 -Schicht geringfügig bis 0,56% bei 1400 °C zu. Erfolgreich abgeschiedene Schichten stehen somit unter einer hohen Mikrodehnung. Diese Dehnung ε kann mit dem E-Modul ($E_{\text{CeO}_2} = 220$ GPa [202]) über die Gleichung

$$\sigma_{\text{mech}} = E \cdot \varepsilon \quad (5.1)$$

in eine mechanische Mikroverspannung σ_{mech} umgerechnet werden. Für die höchste gemessene Mikrodehnung bei $T_{\text{VB}} = 1400^\circ\text{C}$ ergibt sich ein σ_{mech} von 1,23 GPa. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der makroskopischen Spannung $\sigma_{\text{mech,Al}_2\text{O}_3} = 1,2$ GPa (ermittelt über die Durchbiegung mittels der Stoney-Gleichung [95]) bei kaltabgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten überein [21], wobei hier ebenfalls Sauerstoff als Trägergas verwendet wurde. Die hohen Mikrospannungen bzw. Mikrodehnungen der CeO_2 -Schichten könnten über eine plastische Deformation der Bruchstücke erklärt werden [68,203]. Nachdem die Ausgangspartikel durch den Aufprall auf dem Substrat aufgebrochen sind, müssen sich die entstandenen Fragmente neu anordnen und werden dabei durch nachfolgende Partikel verdichtet. Dieses als „Hammering“-Effekt [80,204] bezeichnete Verhalten führt durch den Impuls der nachfolgenden Partikel neben der Verdichtung auch zu einer mechanischen Verspannung der Bruchstücke und darüber zu einer Dehnung der Schicht, welche mittels Röntgenbeugung detektiert werden kann. Eine hohe Mikrodehnung deutet somit auf eine erfolgreiche Schichtverdichtung hin und ist daher ebenfalls eine Begleiterscheinung des RTIC-Mechanismus.

Durch eine Abschätzung der Energien während der Abscheidung soll das Aufbruchverhalten genauer untersucht werden. Vor dem Aufprall besitzt das Partikel eine hohe kinetische Energie, welche durch Fragmentierung sowohl in die Bildung von neuen Oberflächen als auch in eine plastische Verformung umgewandelt wird. Um das komplexe Verhalten berechnen zu können, müssen einige Annahmen getroffen werden. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass nur ein einzelnes Partikel in der Größe eines Korns mit einer kugelförmigen Gestalt und einem Durchmesser $d_{p,1}$ abgeschieden wird. Dieses zerbricht beim Aufprall in N_B kugelförmige Bruchstücke des Durchmessers $d_{p,2}$. Die Durchmesser $d_{p,1}$ und $d_{p,2}$ entsprechen dabei den gemessenen Kristallitgrößen des Pulvers und der Schicht. Hierbei wird N_B unter der Annahme ermittelt, dass das Volumen des auftreffenden Korns gleich dem aller N_B Bruchstücke ist (Volumenkonstanz [205]). Die zu berechnende Zielgröße ist $\eta_{\text{Umwandlung}}$, welche den Quotient der Energie der neu gebildeten Oberflächen ΔE_O und der kinetischen Energie des Korns vor dem Aufprall E_{kin} darstellt:

$$\eta_{\text{Umwandlung}} = \frac{\Delta E_O}{E_{\text{kin}}} \quad (5.2).$$

Somit gibt $\eta_{\text{Umwandlung}}$ an, wieviel Prozent der kinetischen Energie in die Bildung neuer Oberflächen fließt. Die makroskopische Bruchenergie kann nach Wittmann *et al.* als Summe der Oberflächenenergien bei einer riesigen Anzahl von Nanorissbildungen betrachtet werden [206]. Die kinetische Energie des Partikels vor dem Aufprall E_{kin} wird über

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_p}{2} v_p^2 = \frac{v_p^2}{2} \frac{\rho_{\text{CeO}_2} \cdot \pi}{6} d_{p,1}^3 \quad (5.3)$$

berechnet, wobei m_p und v_p für die Masse und die Geschwindigkeit des Partikels und $\rho_{\text{CeO}_2} = 7,3 \text{ g/cm}^3$ für die Dichte von CeO_2 stehen. Die Geschwindigkeit des Partikels wird mit $v_p = 400 \text{ m/s}$ angenommen, also geringfügig oberhalb der Schallgeschwindigkeit von Sauerstoff, welches als Trägergas verwendet wurde. Die Energie der freien Oberflächen wird allgemein über

$$E_o = \gamma \cdot A_p = \gamma \cdot \pi \cdot d_p^2 \quad (5.4)$$

berechnet, wobei γ die spezifische Oberflächenenergie sowie A_p und d_p die Oberfläche und der Durchmesser des Partikels sind. Für die Änderung der Oberflächenenergie ΔE_o als Differenz der vor und nach dem Auftreffen vorhandenen Oberflächenenergie ergibt sich damit die Gleichung

$$\Delta E_o = E_{o,2} - E_{o,1} = \gamma_{\text{CeO}_2} \cdot \pi \cdot (N_B \cdot d_{p,2}^2 - d_{p,1}^2) \quad (5.5).$$

Hierbei wird die spezifische Oberflächenenergie $\gamma_{\text{CeO}_2} = 1,23 \text{ J/m}^2$ [207] für CeO_2 eingesetzt. Diese wurde von Hayun *et al.* durch thermisch induzierte Kornvergrößerung von CeO_2 -Nanopartikeln mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und der dabei auftretenden Änderung der spezifischen Oberfläche (BET-Messung) ermittelt. Hierbei liegt dieser γ -Wert zwischen dem theoretisch berechneten Wert von $\gamma_{\text{CeO}_2} = 1,29 \text{ J/m}^2$ (Mittelwert aus verschiedenen simulationsbasierten γ_{CeO_2}) [208] und einem weiteren experimentell bestimmten Wert von $\gamma_{\text{CeO}_2} = 1,16 \text{ J/m}^2$ (über ein als *Oxide Melt Solution Calorimetry* bezeichnetes Verfahren gemessen) [208]. Die Abweichungen sind mit $\pm 6\%$ gering, weshalb für die weitere Diskussion nur der spezifische Oberflächenenergiewert $\gamma_{\text{CeO}_2} = 1,23 \text{ J/m}^2$ betrachtet wird.

Während der Abscheidung auftretende Veränderungen sollen abschließend als dimensionslose Kenngrößen dargestellt werden. Dazu wird neben $\eta_{\text{Umwandlung}}$ der Kristallitgrößenquotient $k_{\text{Kristallitgröße}}$ herangezogen, welcher als Quotient der Kristallitgröße im Pulver und der damit hergestellten Schicht berechnet wird. In Abbildung 5.8 sind $k_{\text{Kristallitgröße}}$ und $\eta_{\text{Umwandlung}}$ dargestellt, jeweils in Abhängigkeit der auf die Schmelztemperatur $T_{\text{Smp}} = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$ [209] von CeO_2 bezogenen Pulver-Vorbehandlungstemperatur T_{VB} (in Kelvin gerechnet).

Unterhalb einer relativen Vorbehandlungstemperatur von $T_{\text{VB}}/T_{\text{Smp}} = 0,5$ ist $k_{\text{Kristallitgröße}} \leq 3$ nicht ausreichend für eine Schichtabscheidung. Oberhalb steigt hingegen der Quotient schlagartig auf 15 an, was den Beginn der aerosolbasierten Kaltabscheidung anzeigt. Bei weiterer Erhöhung der relativen Temperatur bis 0,6 steigt $k_{\text{Kristallitgröße}}$ sogar bis

25, um bei noch höheren Temperaturen wieder etwas zurückzugehen. Bei Keramiken tritt typischerweise ab $2/3$ der Schmelztemperatur ein deutliches Kornwachstum auf. Da die verwendeten CeO_2 -Körner und -Partikel jedoch sehr klein sind, weisen sie eine große und damit thermodynamisch ungünstige Oberfläche auf. In Folge dessen beginnt das Kornwachstum bei der thermischen Behandlung der Pulver wie beobachtet bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen. Wird ein CeO_2 -Pulver, auch wenn das Ausgangspulver z.B. aufgrund der nanokristallinen Struktur nicht für die aerosolbasierte Kaltabscheidung geeignet ist, bei einer Temperatur zwischen $1/2$ und $2/3$ der Schmelztemperatur vorbehandelt, so ist anschließend eine gute Abscheidung möglich.

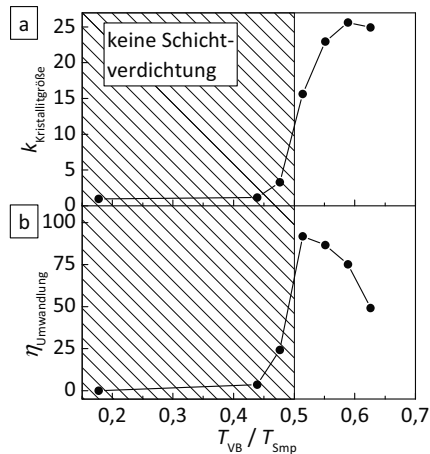


Abbildung 5.8: Kristalline und energetische Änderungen durch den Abscheidungsmechanismus: a) Aufbrechen der Kristallite: $k_{\text{Kristallitgröße}}$ und b) prozentuale Umwandlung $\eta_{\text{Umwandlung}}$ der kinetischen Partikelenergie in neue freie Oberflächenenergie, in Abhängigkeit der auf den Schmelzpunkt bezogenen Pulvervorbehandlung T_{VB}/T_{Smp} . Im schraffierten Bereich tritt keine erfolgreiche Schichtverdichtung auf.

Die Umwandlung der kinetischen Energie in freie Oberflächenenergie $\eta_{\text{Umwandlung}}$ ist für $T_{VB}/T_{Smp} < 0,5$ mit maximal 24% zu gering, damit eine Verfestigung über den RTC-Mechanismus stattfinden kann. Ein Großteil der Energie wird nicht für die Bildung von Oberflächen verwendet, sondern mutmaßlich durch elastische Stöße verbraucht. Oberhalb von 0,5 steigt $\eta_{\text{Umwandlung}}$ jedoch auf über 90% an. Bei den so vorbehandelten CeO_2 -Pulvern kann somit fast die gesamte kinetische Energie für die Fragmentierung und die damit einhergehende Ausbildung von Bruchflächen genutzt werden. Werden höhere T_{VB}/T_{Smp} für die Pulvervorbehandlung verwendet, so sinkt $\eta_{\text{Umwandlung}}$ bei 0,55 und 0,59 zunächst geringfügig auf 87% bzw. 75% ab. Die höchste relative Temperatur von 0,63 führt zu einer

sehr starken Abnahme auf 49%. Diese Schicht ist mit $0,45\ \mu\text{m}$ auch die dünnste. Die restliche Energie fließt mutmaßlich in die höhere Deformation des Substrates aufgrund der steigenden Partikelgröße und in die höhere Mikrodehnung der Beschichtung. Die Ausbildung des Maximums von $\eta_{\text{Umwandlung}}$ könnte somit ein Hinweis darauf sein, dass zwei verschiedene Effekte den Abscheidungsprozess von CeO_2 beeinflussen: Einerseits die Partikelgröße, welche bei hohen Vorbehandlungstemperaturen T_{VB} zu dichten und sehr stabilen (damit aber auch abrasiven) Partikeln führt und andererseits die Kristallitgröße der Pulverpartikel, welche für eine erfolgreiche Abscheidung nicht zu klein sein darf.

Anhand der durchgeführten Versuchsreihe wurde der noch nicht intensiv betrachtete Einfluss der Pulverkristallitgröße auf die aerosolbasierte Kaltabscheidung untersucht. Hierbei zeigte sich, dass eine Mindestkristallitgröße notwendig ist, um dichte Schichten herstellen zu können. Damit bilden sich während des Aufpralls durch eine Umwandlung der kinetischen Energie in Bruchenergie (in Form von neuen Oberflächen) dichte Schichten aus, welche durch nachfolgend aufschlagende Partikel verdichtet werden. Dabei legt das beobachtete Verhalten nahe, dass Risse durch die Kristallite verlaufen müssen, da nur in diesem Fall frische, ungesättigte Oberflächen gebildet werden können. Eine Pulvervorbehandlung bei 50% bis 60% der Schmelztemperatur (entsprechend 1100°C und 1200°C bei CeO_2) zeigte die besten Ergebnisse, da hier dickere Schichten mit kleineren Mikrodehnungen hergestellt werden konnten.

Übertragung auf dotiertes Ceroxid

Reines CeO_2 ist für die Anwendung als Diffusionsbarriere in Brennstoffzellen (siehe Kapitel 2.2.1) nicht geeignet, da die Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit zu gering ist. Wird dreiwertiges Gadolinium als Dotierstoff auf den vierwertigen Cer-Gitterplatz eingebracht, dann steigt die Anzahl an Sauerstoff-Leerstellen an und die Leitfähigkeit nimmt zu. Somit ist es für die Herstellung dieser funktionskeramischen Schichten über die aerosolbasierte Kaltabscheidung wichtig, dass die Beobachtungen bei der Vorbehandlung des CeO_2 auch auf dotierte Keramiken übertragen werden können. Dazu wird ein mit 10 mol-% Gadolinium dotiertes Ceroxid ($\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$, kurz GDC10) verwendet, welches kommerziell verfügbar ist. Für die nachfolgenden Versuche mit GDC10 wird eine Vorbehandlungstemperatur von 1200°C verwendet. Da sich durch die Dotierung der Bereich ohne Schichtverdichtung aus Abbildung 5.7 prinzipiell verschieben kann, wurde nicht die niedrigste Vorbehandlungstemperatur des reinen CeO_2 von 1100°C gewählt. Zur Vermeidung von Reaktionen des GDC10-Pulvers mit der Gefäßwand während der Vorbehandlung wird ein aus Folien aufgebautes 5YSZ-Gefäß verwendet.

Die aerosolbasierte Kaltabscheidung von GDC10 erfolgte mit drei unterschiedlich vorbehandelten Pulvern. Das erste Pulver wurde über den klassischen Präparationsweg

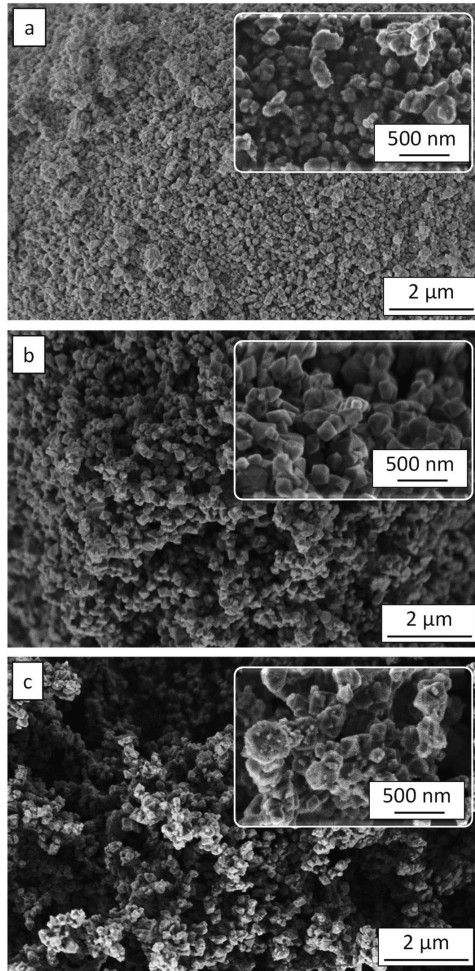


Abbildung 5.9: REM-Aufnahmen (Mischung SE- und Inlens-Detektor) des a) nur gemahlten und bei 200 °C getrockneten GDC10-Pulvers sowie nach einer Temperaturvorbehandlung von $T_{VB}=1200\text{ °C}$ b) ohne anschließende Mahlung sowie c) mit Mahlung. Inset: vergrößerte Aufnahmen

konditioniert, welcher aus einer Mahlung in der Planetenkugelmühle und einer anschließenden Trocknung bestand. Beim zweiten Pulver erfolgte nur eine Wärmebehandlung bei $T_{VB}=1200\text{ °C}$ ohne nachfolgende Mahlung. Das dritte Pulver wurde nun über eine Kombination aus Wärmebehandlung ($T_{VB}=1200\text{ °C}$) und Mahlung vorbehandelt,

um einer ggf. auftretenden Partikelvergrößerung entgegenzuwirken und um „Sollbruchstellen“ in Form von Oberflächendefekten in die Partikel einzubringen. In Abbildung 5.9 sind REM-Aufnahmen der entsprechend präparierten Pulver dargestellt. In den eingefügten Bildern auf der rechten Seite sind die Partikel nochmals vergrößert dargestellt.

Das nur gemahlene und getrocknete Pulver (Abbildung 5.9a) besteht aus kugelförmigen, rund 50 nm bis 150 nm großen Primärpartikeln, welche lose zu großen Partikelverbänden agglomeriert sind. Das GDC10-Ausgangspulver unterscheidet sich damit von der plättchenförmigen Morphologie des undotierten CeO₂-Nanopulvers. Durch die Temperaturvorbehandlung bei 1200 °C tritt sowohl ein moderates Partikelwachstum als auch eine Formänderung auf (Abbildung 5.9b). Die Primärpartikel besitzen nun eine Würfelform mit ausgeprägten Kanten zwischen 100 nm und 250 nm Kantenlänge. Außerdem scheint eine leichte Versinterung der Partikel aufzutreten, sodass nun mehrere Primärpartikel fest miteinander verbunden sind. Wird dieses Pulver nochmals in der Planetenkugelmühle aufgemahlen (Abbildung 5.9c), werden die Kanten wieder abgerieben und die vorher ebenen Partikelflächen aufgeraut. Hierdurch verändert sich auch das Aussehen wieder hin zu einer kugelförmigen Gestalt. Zusätzlich wird der Feinanteil im Pulver durch die Mahlung geringfügig erhöht.

In den Röntgenbeugungsdiagrammen der drei so präparierten GDC10-Pulver sind nur die bereits im CeO₂ auftretenden Reflexe enthalten (Abbildung 5.10).

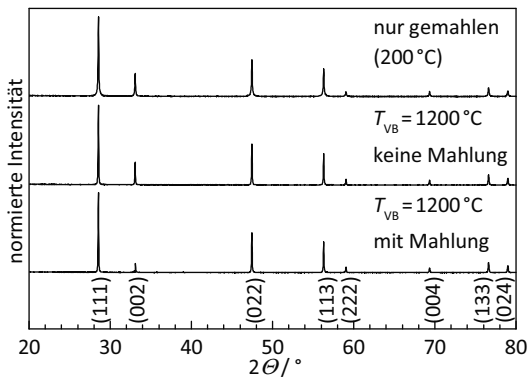


Abbildung 5.10: Röntgenbeugungsdiagramm (vollständiger Winkelbereich) des nur gemahlene und bei 200 °C getrockneten GDC10-Pulvers sowie nach einer Temperaturvorbehandlung von $T_{VB} = 1200\text{ °C}$ ohne und mit anschließender Mahlung

Das Material liegt somit weiterhin als kubische Modifikation in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ vor und enthält keine Fremdphasen. Daher kann eine Reaktion mit dem Gefäßmaterial beim Wärmebehandeln und die Einbringung von Abrieb bei der Mahlung im Rahmen der

Nachweisgrenze der Röntgenbeugung ausgeschlossen werden. Bei Betrachtung des Hauptreflexes bei $2\theta = 28,5^\circ$ in Abbildung 5.11 fällt auf, dass der Unterschied zwischen den drei Pulvern deutlich kleiner ausfällt als beim reinen CeO_2 . Das nur gemahlene und bei 200°C getrocknete GDC10-Pulver ist dabei etwas verbreitert. Durch die Behandlung bei $T_{\text{VB}} = 1200^\circ\text{C}$ nimmt die Halbwertsbreite wenig, aber sichtbar ab. Eine anschließende Mahlung verändert das Röntgenbeugungsdiagramm nicht weiter. Da die Primärpartikel kleiner als 250 nm sind und in der Planetenkugelmühle große Mahlkugeln mit 10 mm verwendet werden, tritt nur die in REM-Bildern ersichtliche Abtragung der Partikelkanten auf, ohne dass die Kristallstruktur beeinflusst wird.

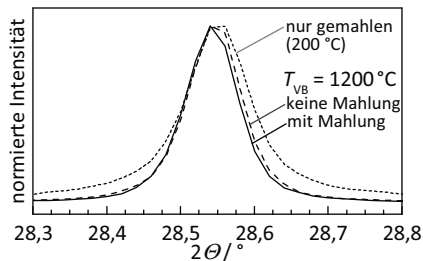


Abbildung 5.11: Röntgenbeugungsdiagramm des GDC10-Pulvers: Hauptreflex bei $2\theta = 28,5^\circ$ des nur gemahlene und bei 200°C getrockneten CeO_2 -Pulvers sowie nach einer Temperaturvorbehandlung T_{VB} bei 1200°C , jeweils ohne und mit anschließender Mahlung. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Verläufe geglättet.

Die Kristallitgröße beträgt nach Williamson-Hall 66 nm im nur getrockneten und gemahlene Zustand sowie 213 nm bzw. 210 nm nach der Behandlung bei 1200°C ohne bzw. mit angeschlossener Mahlung in der Planetenkugelmühle. Da das GDC10-Ausgangspulver anders als beim reinen CeO_2 keine ausgeprägten Nanokristallite besitzt, sondern diese bereits im Submikrometerbereich liegen, tritt bei der Temperaturbehandlung nur eine moderate Kristallitgrößenänderung um den Faktor $3,2$ auf. Die Kristallitgröße des dotierten Pulvers nach $T_{\text{VB}} = 1200^\circ\text{C}$ liegt damit etwas unterhalb des vergleichbar vorbehandelten undotierten CeO_2 , bei dem diese rund 300 nm beträgt. Die auftretenden Mikrodehnungen sind in beiden Pulvern mit $0,01\%$ vernachlässigbar klein.

Bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung der GDC10-Pulver (siehe Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 5.12) zeigt sich das identische Verhalten wie bei reinen CeO_2 -Pulvern.

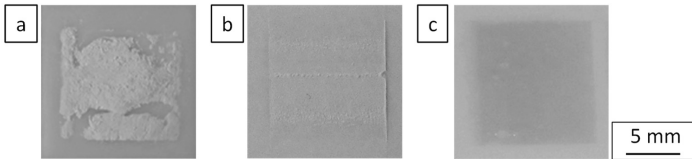


Abbildung 5.12: Lichtmikroskopaufnahmen der über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellten GDC10-Schichten auf ScSZ-Substraten. Verwendete GDC10-Pulver: a) nur gemahlen und bei 200°C getrocknet, b) wärmebehandelt bei $T_{VB}=1200^{\circ}\text{C}$ ohne Mahlung und c) wärmebehandelt bei $T_{VB}=1200^{\circ}\text{C}$ mit Mahlung

Das nur gemahlene und getrocknete Pulver bildet ausschließlich undefinierte, dicke und kreideartige Schichten aus. Bei einer Vorbehandlung bei $T_{VB}=1200^{\circ}\text{C}$ mit Mahlung (Abbildung 5.12c) werden 0,5 μm bis 2 μm dicke und stabile GDC10-Schichten abgeschieden. Wird das Pulver mit Temperaturvorbehandlung aber ohne Mahlung prozessiert, so bildet sich auf den ersten Blick eine gleichmäßige Schicht aus. Jedoch fehlt dieser die notwendige Festigkeit, sodass mit leichtem Druck beim Wischen, besonders aber in Kontakt mit Wasser bzw. Ethanol die Schicht abgetragen wird. Dies ist ein Indikator dafür, dass die aerosolbasierte Kaltabscheidung nicht erfolgreich war. Möglicherweise verhindern Agglomerate die Abscheidung, welche ohne die Mahlung in erhöhter Menge und Größe vorhanden sind, da diese den RTC-Abscheidungsmechanismus ungünstig beeinflussen. Einerseits könnten aufgrund der höheren Trägheit große Agglomerate schlechter im Gasstrom beschleunigt werden. Andererseits kann beim Aufprall zusätzlich ein Teil der Energie durch eine Partikelumlagerung (ohne Aufbrechen der Kristallite) aufgenommen werden.

Die GDC10-Beschichtung mit hoher Qualität ($T_{VB}=1200^{\circ}\text{C}$ und Mahlung) zeigt in REM-Aufnahmen das typische nanokristalline Gefüge (Abbildung 5.13).

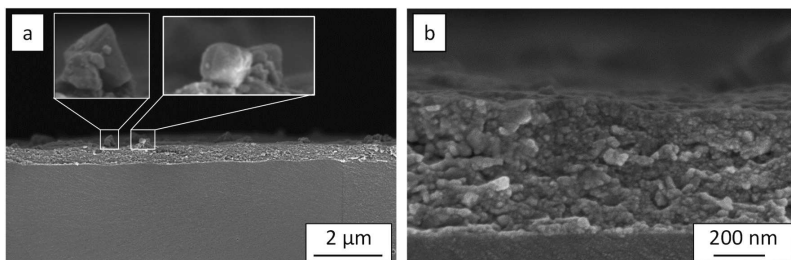


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen (Bruchbilder) der GDC10-Schicht, deren Pulver bei $T_{VB}=1200^{\circ}\text{C}$ wärmebehandelt und anschließend gemahlen wurde. Die Schicht befindet sich auf einem ScSZ-Substrat: a) Übersichtsbild mit vergrößerten Partikeln auf der Schichtoberfläche und b) Detailaufnahme der GDC10-Schicht.

Mit Ausnahme von vereinzelt auftretenden Nanoporen mit weniger als 20 nm Durchmesser ist die Schicht nach keramischen Maßstäben dicht. Eine klassische Ankerschicht bildet sich jedoch beim harten Scandium-dotierten Zirkoniumoxid nicht aus. Schubert *et al.* haben bei der Abscheidung von Al_2O_3 auf sehr harte Keramiksubstrate das gleiche Verhalten beobachtet [35]. Auf der Oberfläche der GDC10-Schicht befindet sich eine ungewöhnlich hohe Anzahl an größeren Partikeln (200 nm–400 nm), welche bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung von CeO_2 nicht auftreten. Diese Partikel besitzen noch die ursprüngliche, würfelförmige Gestalt. Die Größe legt zudem nahe, dass diese Partikel nicht aufgebrochen, sondern anderweitig an die Oberfläche gebunden sind. Möglicherweise benachteiligt diese Würfelform den RTIC-Abscheidungsmechanismus, weshalb das nur bei 1200 °C und ohne Mahlung vorbehandelte GDC10-Pulver nicht zu dichten Schichten führt. In Abbildung 5.14 sind die Röntgenbeugungsdiagramme von zwei Schichten dargestellt, wobei in a) das nur gemahlene Pulver verwendet wurde und in b) das bei $T_{\text{VB}}=1200\text{ °C}$ behandelte und gemahlene Pulver.

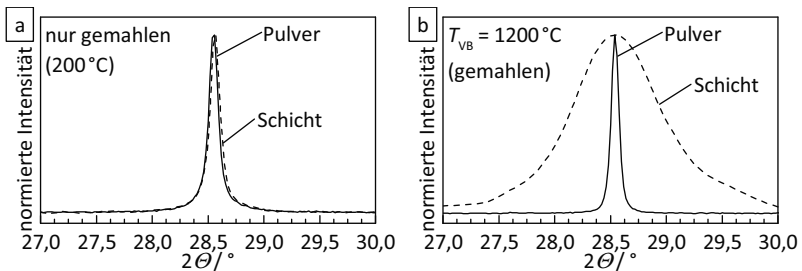


Abbildung 5.14: Röntgenbeugungsdiagramme der GDC10-Pulver und der daraus erzeugten ADM-Schichten: Hauptreflex bei $2\theta = 28,5^\circ$ bei a) nur gemahlener und bei 200 °C getrocknetem GDC10-Pulver sowie b) nach einer Temperaturvorbehandlung T_{VB} bei 1200 °C mit anschließender Mahlung. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Verläufe geglättet.

Obwohl das nur gemahlene GDC10-Pulver bereits eine erhöhte Kristallitgröße von 66 nm besitzt, reicht dies noch nicht aus, um mittels des RTIC-Mechanismus ADM-Schichten zu erzeugen. Entsprechend überlagern sich die Hauptreflexe von Pulver und Schicht annähernd deckungsgleich, da keine Kristallite aufgebrochen werden. Die Kristallitgröße bleibt daher annähernd unverändert bei 61 nm (Williamson-Hall). Im Gegensatz dazu zeigt die GDC10-Schicht mit hoher Qualität (Abbildung 5.14 b) eine deutliche Reflexverbreiterung, welche auf eine Kristallitgröße von 13 nm und eine hohe Mikrodehnung von 0,67% zurückzuführen ist. Auch hier kann die Mikrodehnung über Gleichung (5.1) auf die Mikrospannung σ_{mech} rückgerechnet werden. Bei einem E-Modul von $E_{\text{GDC}}=226\text{ GPa}$ [210] ergibt sich mit 1,5 GPa eine um ca. 20% höhere Spannung als bei der undotierten CeO_2 -

Schicht. Bei der Abscheidung von GDC10 werden die Kristallite um den Faktor 16 aufgebrochen, was mit dem Bereich von 15 bis 26 bei reinem CeO_2 übereinstimmt.

Somit konnten die am undotierten Ceroxid-Pulver gewonnenen Erkenntnisse bezüglich einer geeigneten Wärmebehandlung erfolgreich auf dotiertes Ceroxid-Pulver übertragen werden. Verallgemeinert man dies, so lässt sich Folgendes festhalten: Tritt bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung von oxidischen Keramiken nur eine schlecht verdichtete Kreideschicht auf, so kann mit einer Wärmeverbehandlung mit anschließender Mahlung eine Abscheidung ermöglicht werden. Durch das Kornwachstum bei Temperaturen zwischen 50% und 65% des Schmelzpunktes, in Kombination mit der mechanischen Nachbehandlung durch eine Mahlung wird das Aufbrechen der Kristallite im Moment des Aufpralls begünstigt, und damit die Abscheidung über den RTIC-Mechanismus. Da die Abhängigkeiten zunächst nur an einer Materialklasse nachgewiesen wurden, kann noch keine allgemeingültige Aussage getroffen werden. Bei Keramiken, welche über die Mischoxid-Route durch Kalzination bei hohen Temperaturen synthetisiert wurden, ist keine weitere Temperaturbehandlung notwendig, da dies bereits bei der Synthese erfolgt ist (siehe z.B. Kapitel 6.1, 6.4 und 6.6).

6 Einfluss der Schichtnachbehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit von ADM-Funktionsschichten

Bei geeigneter Wahl des Pulvers und der Sprühparameter können über die aerosolbasierte Kaltabscheidung gut haftende und dichte keramische Schichten bei Raumtemperatur hergestellt werden. Diese weisen bereits direkt nach der Beschichtung, ohne eine weitere Nachbehandlung, mit gesinterten Proben vergleichbare mechanische Eigenschaften (z.B. Härte [83]) auf. Gerade bei Funktionskeramiken stehen jedoch die funktionellen Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit oder die Permittivität im Vordergrund.

In diesem Kapitel wird deshalb für sechs Materialklassen ermittelt, welchen Einfluss die Schichtabscheidung auf die Morphologie der Schichten und die resultierende elektrische Leitfähigkeit besitzt. Um hierbei einen möglichst breiten Bereich an Funktionseigenschaften abdecken zu können, werden Materialien mit unterschiedlichen dominierenden Leitfähigkeitsmechanismen untersucht. Dazu werden sowohl zwei sauerstoff-ionenleitende (dotiertes Bismutvanadat und 8YSZ), zwei protonenleitende (dotiertes Bariumcerat und dotiertes Bariumzirkonat) sowie elektrisch halbleitende (Strontium-Titanat-Ferrat) und mischleitende (Gadolinium dotiertes Ceroxid) Keramiken mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung zu Schichten auf Elektrodenstrukturen abgeschieden und anschließend elektrisch charakterisiert.

6.1 Bismutvanadat

Diese Materialklasse weist innerhalb der Keramiken eine der höchsten Leitfähigkeiten für Sauerstoff-Ionen bei moderaten Temperaturen ab 300 °C bis ca. 600 °C auf. Dies trifft besonders auf das mit jeweils 5% Kupfer und Titan dotierte $\text{Bi}_4(\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{V}_{0,9})_2\text{O}_{11-\delta}$ (BiCuTiVO_x) zu, welches zusätzlich eine hohe chemische Stabilität aufweist und die gut leitfähige γ -Phase stabilisiert und damit Phasenübergänge verhindert. Somit eignet sich BiCuTiVO_x sehr gut, um hieran die Leitfähigkeit von Schichten zu untersuchen.

Die über die Mischoxid-Route hergestellten Pulver lassen sich über die aerosolbasierte Kaltabscheidung gut verarbeiten. Auf Aluminiumoxid-Substraten abgeschiedene Schichten weisen eine hohe Haftung bei Schichtdicken bis 10 μm auf. In Abbildung 6.1 ist die REM-Aufnahme einer Bruchfläche einer 3 μm dicken BiCuTiVO_x -Schicht auf einem Al_2O_3 -Substrat gezeigt. In der Überblicksaufnahme ist die gleichmäßig abgeschiedene Schicht (heller) erkennbar, welche sich ohne Delamination auf dem Al_2O_3 -Untergrund (dunkel) befindet.

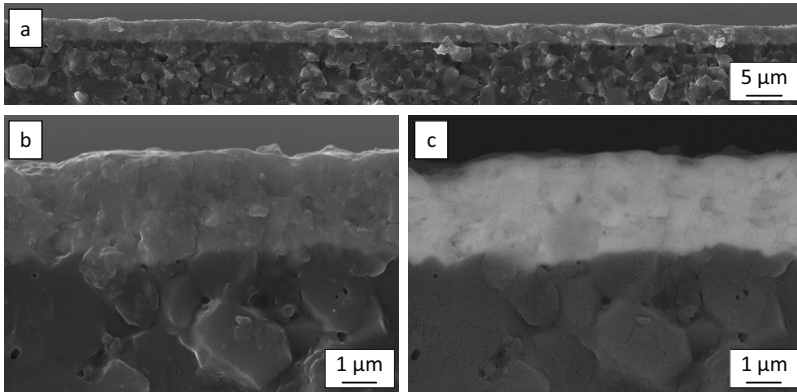


Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen (Bruchbild) einer unbehandelten BiCuTiVO_x -ADM-Schicht auf Al_2O_3 : a) Überblick mit Inlens-Detektor sowie Schichtdetails mit hoher Vergrößerung im b) Inlens-Detektor und c) RE-Detektor

Besonders bei hoher Vergrößerung (Abbildung 6.1b) werden die annähernd nahtlose Verbindung zwischen Schicht und Substrat sowie die hohe Dichte der Schicht sichtbar. Die leichte Unebenheit der Bruchfläche ist eine Folge der Rissausbreitung entlang der Korngrenzen während der Präparation. Die Beschichtung ist annähernd dicht, da auch im Rückstreuungselektronen-Bild (Abbildung 6.1c) nur vereinzelte, kleine Poren auftreten, welche hauptsächlich kleiner als 100nm sind. Somit kann für die folgenden Leitfähigkeitsmessungen eine homogene dichte Beschichtung ohne Porosität angenommen werden.

Die Leitfähigkeit wird an einer unbehandelten $5\mu\text{m}$ dicken BiCuTiVO_x -Schicht auf Gold-Interdigital-Elektroden im Al_2O_3 -Rohröfen an synthetischer Luft ermittelt, bei welcher Sauerstoff als Trägergas während der ADM verwendet wurde. Dabei wird zunächst im Temperaturbereich von 200°C bis 500°C in 50°C -Schritten, sowohl während des ersten Aufheizens als auch des Abkühlens, die komplexe Impedanz Z mittels Impedanzspektroskopie (Frequenzbereich: 10MHz bis 1Hz, Anregungsspannung $V_{\text{rms}} = 50\text{mV}$) gemessen. Damit sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befindet, wurde bei jedem Temperaturschritt vor der Messung zusätzlich eine Haltephase von 15 Minuten eingelegt. In Abbildung 6.2 sind jeweils die Impedanzspektren bei 300°C während des initialen Aufheizens und des anschließenden Abkühlens in der Nyquist-Darstellung abgebildet. In beiden Fällen besteht das Impedanzspektrum aus einem Halbkreis bei hohen Frequenzen, welcher BiCuTiVO_x zugeordnet werden kann, und einer Warburg-Impedanz bei niedrigen Frequenzen aufgrund von Diffusionseffekten an der Elektrode. Eine weitere Unterscheidung des Materialanteils in einen Korn- und einen Korngrenzbeitrag ist im Gegensatz zum Sinterkörper [150] jedoch nicht möglich.

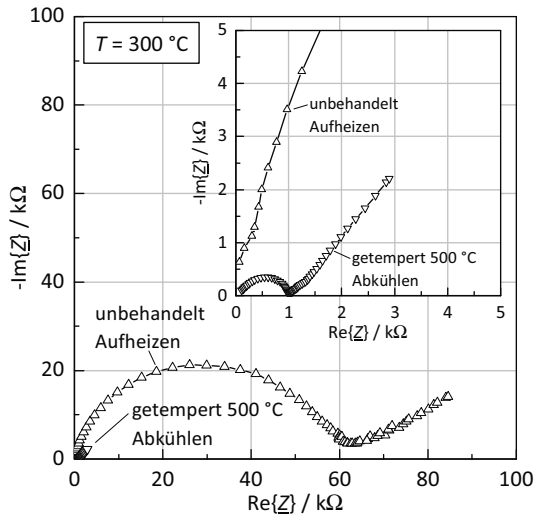


Abbildung 6.2: Nyquist-Darstellung der BiCuTiVO_x -ADM-Schicht ($5\ \mu\text{m}$ dick) auf Interdigital-Elektroden bei 300°C im unbehandelten Zustand während des ersten Aufheizens (Δ) und nach dem Tempern bei 500°C während des Abkühlens (∇)

Die unbehandelte Schicht besitzt während des ersten Aufheizens bei 300°C mit rund $65\ \text{k}\Omega$ einen sehr hohen Widerstand R . Nach einer durch die Messung bis 500°C hervorgerufenen Wärmebehandlung (Tempern) sinkt beim anschließenden Abkühlen der Widerstand bei 300°C deutlich von $65\ \text{k}\Omega$ auf $1\ \text{k}\Omega$ (siehe vergrößerter Bereich von $1\ \text{k}\Omega$ bis $5\ \text{k}\Omega$). Folglich verbessert sich die Leitfähigkeit σ um mehr als 1,5 Größenordnungen, was z.B. durch eine Änderung der Schichtmorphologie oder eine Phasenumwandlung hervorgerufen werden könnte. Der Widerstandswert R wird nun bei jeder gemessenen Temperatur T mit dem Geometriefaktor F_{Geo} für Interdigital-Elektroden und Gleichung (4.3) in eine Leitfähigkeit σ umgerechnet, welche in einer Arrhenius-artigen Darstellung als Funktion von $1000/T$ aufgetragen wird (Abbildung 6.3). Diese wird dabei zum Vergleich einer konventionell gepressten und gesinterten Probe [150] gegenübergestellt. Hierbei zeigt die unbehandelte Schicht gegenüber dem Sinterkörper im Bereich bis 300°C eine um zwei Dekaden stark reduzierte Leitfähigkeit. Bei weiterem Aufheizen bis 500°C nähert sich die Leitfähigkeit den Werten der Sinterkörper an und besitzt beim anschließenden Abkühlen einen annähernd identischen Verlauf mit einer Aktivierungsenergie von $0,7\ \text{eV}$. Auffällig ist besonders der starke Anstieg der Leitfähigkeit zwischen 300°C und 450°C mit einer Aktivierungsenergie von $1,5\ \text{eV}$.

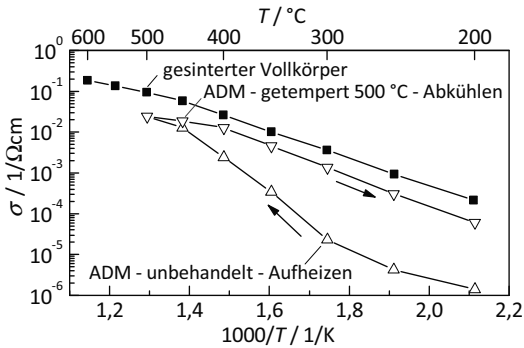


Abbildung 6.3: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der unbehandelten BiCuTiVO_x-ADM-Schicht (5 μm dick) auf Interdigital-Elektroden während des ersten Aufheizens bis 500°C (Δ) und des anschließenden Abkühlens (∇) im Vergleich mit einem gesinterter Vollkörper (\blacksquare , Daten entnommen aus [150])

Um zu überprüfen, ob es sich bei der beobachteten Verbesserung der Leitfähigkeit um einen reversiblen Effekt aufgrund von Phasenumwandlungen handelt, wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur an der selben Probe ein weiterer Messdurchlauf mit gleichen Heiz- und Kühllampen aufgenommen (Abbildung 6.4). Der einzige Unterschied zur vorherigen Messung besteht damit nur in dem Umstand, dass diese Probe vor Beginn der zweiten Messreihe bei einer Maximaltemperatur von 500°C ausgelagert wurde.

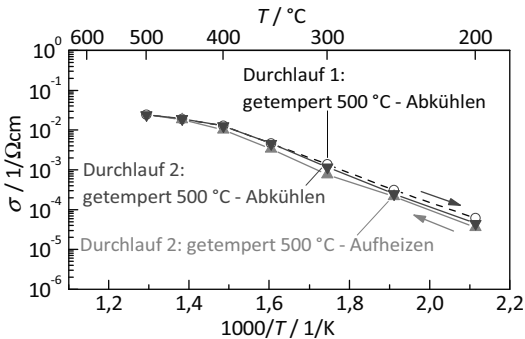


Abbildung 6.4: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der bei 500°C getemperten BiCuTiVO_x-ADM-Schicht (5 μm dick) auf Interdigital-Elektroden während des Aufheizens (\blacktriangle) und des anschließenden Abkühlens (\blacktriangledown) im zweiten Durchlauf. Zum Vergleich: Abkühlen im ersten Durchlauf als gestrichelte Linie (\circ)

Die Leitfähigkeiten stimmen im zweiten Messdurchlauf beim Heizen bis 500 °C und dem nachfolgenden Abkühlen im Bereich der Messfehler sehr gut überein und entsprechen ebenfalls den während des Abkühlens im ersten Durchlauf ermittelten Werten. Daraus kann geschlossen werden, dass bei BiCuTiVO_x -Schichten, welche über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellt wurden, während des ersten Aufheizens auf Temperaturen bis 500 °C eine irreversible Veränderung der Schicht auftritt, welche eine Verbesserung der Leitfähigkeit um ca. zwei Größenordnungen bewirkt. In diesem Bereich wird somit die Sauerstoff-Ionenleitung zusätzlich zur thermischen Aktivierung durch einen überlagerten Tempereffekt deutlich angehoben. Dennoch liegen die absoluten Leitfähigkeitswerte um einen Faktor 2 bis 3 unter denen von Sinterkörpern.

In der nachfolgenden Messreihe wird deshalb eine höhere Maximaltemperatur von 750 °C mit dem Ziel gewählt, eine weitere Anhebung der Leitfähigkeit zu erreichen. Diese Temperatur liegt bereits sehr nah an der optimalen Sintertemperatur von 770 °C bis 775 °C für gepresste Proben [150,151]. Für die Messreihe wird wieder eine unbehandelte BiCuTiVO_x -Schicht verwendet, um ebenfalls die Verbesserung der Leitfähigkeit zu reproduzieren. In Abbildung 6.5 sind die Leitfähigkeiten der bis zu 750 °C aufgeheizten Schicht zusammen mit der vorherigen Messung bis 500 °C sowie gesinterten Vollkörpern dargestellt. Es sind nur Messpunkte für Temperaturen bis 600 °C abgebildet, da oberhalb der gemessene Widerstand R bei rund $10\ \Omega$ unabhängig von der Temperatur nahezu konstant bleibt. In diesem Bereich dominiert der Zuleitungswiderstand der Interdigital-Elektroden und des Probenträgers.

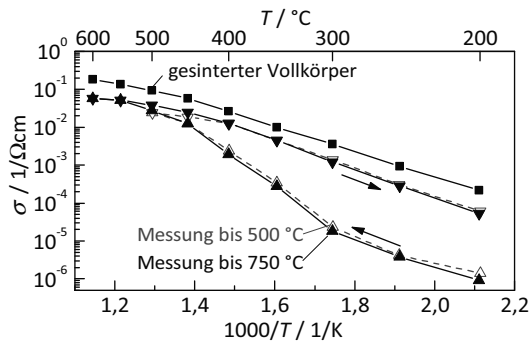


Abbildung 6.5: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ einer unbehandelten BiCuTiVO_x -ADM-Schicht (11 μm dick) während des ersten Aufheizens bis 750 °C (\blacktriangle) und des anschließenden Abkühlens (\blacktriangledown). Zum Vergleich sind ebenfalls das erste Aufheizen bis 500 °C (\triangle) und das folgende Abkühlen (∇) sowie ein gesintertes Vollkörper (\blacksquare , Daten entnommen aus [150]) dargestellt.

Ausgehend von unbehandelten BiCuTiVO_x -Schichten zeigen beide Messreihen während des ersten Aufheizens im Bereich bis 500°C einen identischen Verlauf der Leitfähigkeit mit der bereits beobachteten deutlichen Zunahme von σ . Bei der weiteren Erwärmung bis 600°C steigt die Leitfähigkeit aufgrund der Temperaturaktivierung der Sauerstoff-Ionenleitung ebenfalls. Nach Erreichen der in der Abbildung nicht gezeigten Maximaltemperatur von 750°C wird beim anschließenden Abkühlen deutlich, dass die gemessenen Leitfähigkeiten bis 550°C mit denen des Aufheizens übereinstimmen. Bei weiterer Temperaturerniedrigung liegen unterhalb von 400°C die Kurven der bei 750°C und 500°C getemperten Proben genau übereinander. Daraus folgt, dass ein einmaliges Tempern der BiCuTiVO_x -Schicht nach der aerosolbasierten Kaltabscheidung bei moderaten Temperaturen von 500°C ausreichend ist, um einen bleibenden Anstieg der Leitfähigkeit zu erreichen. Höhere Auslagerungstemperaturen ermöglichen indes keine weitere Verbesserung der Leitfähigkeit im niedrigen Temperaturbereich. Eventuell könnten jedoch niedrigere Temperaturen als 500°C geeignet sein.

Um den Einfluss des bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung verwendeten Trägergases auf die Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden BiCuTiVO_x -Schichten mit Sauerstoff bzw. Stickstoff auf siebgedruckte Zweileiter-Elektroden (ZL) aus Gold gesprüht (Abbildung A.1b). Diese Strukturen haben geometriebedingt im Vergleich zu Interdigital-Elektroden einen rund eintausendfach höheren Widerstand R bei gleicher Schichtdicke, wodurch dieser bei BiCuTiVO_x -Schichten auch bei hohen Temperaturen im gut messbaren $\text{k}\Omega$ -Bereich liegt. In Abbildung 6.6 ist die Leitfähigkeit der mit Sauerstoff bzw. Stickstoff gesprühten Proben während des Aufheizens aufgetragen.

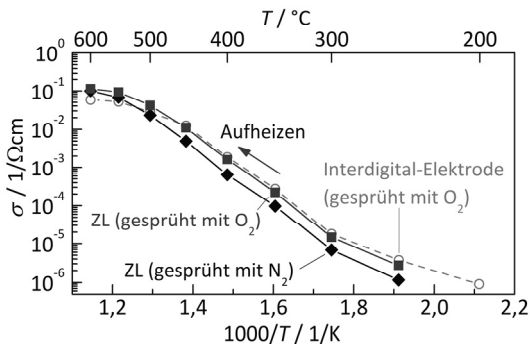


Abbildung 6.6: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ zweier unbehaltener BiCuTiVO_x -ADM-Schichten mit $4\ \mu\text{m}$ Schichtdicke, gesprüht mit Stickstoff (\blacklozenge) bzw. Sauerstoff (\blacksquare) als Trägergas, auf Gold-Zuleitungen während des ersten Aufheizens bis 600°C . Zum Vergleich ist eine unbehaltene BiCuTiVO_x -ADM-Schicht auf Interdigital-Elektroden gezeigt (\circ).

Die mit Sauerstoff gesprühten Schichten zeigen sowohl auf Interdigital-Elektroden als auch auf den einfachen Zuleitungen den bekannten, durch die Kombination aus thermisch aktivierter Leitfähigkeit und Tempern hervorgerufenen Verlauf der Leitfähigkeit bis zu einer Temperatur von 450 °C. In diesem Bereich stimmen die gemessenen Leitfähigkeiten der beiden Elektroden-Geometrien sehr gut überein. Bei weiterem Aufheizen flacht die Steigung bei der Schicht auf Interdigital-Elektroden im Vergleich zu den einfachen Zuleitungen stärker ab, bei welchen die Leitfähigkeit schließlich bei der gemessenen Maximaltemperatur von 600 °C um einen Faktor 2 höher liegt. Dieser Verlauf spiegelt nun die reale Leitfähigkeit deutlich besser wieder, da durch die geometriebedingt höheren Widerstände die Zuleitungseffekte vernachlässigbar sind.

Betrachtet man die mit Stickstoff als Trägergas bei der ADM hergestellte BiCuTiVO_x-Schicht, so zeigt diese gegenüber in Sauerstoff gesprühten Schichten zunächst eine um den Faktor 2 bis 2,5 reduzierte Leitfähigkeit zwischen 250 °C und 400 °C. Bei höheren Temperaturen nimmt der Abstand schrittweise ab, sodass bei 600 °C die Leitfähigkeiten beider Schichten übereinstimmen. Daraus folgt, dass das Trägergas einen Einfluss auf die Schichtabscheidung und die resultierenden physikalischen Eigenschaften haben kann. So können z.B. durch Stickstoff höhere mechanische Spannungen während der Abscheidung in die Beschichtung eingebracht werden [21], welche den Ladungstransport zusätzlich behindern. Diese können dann vermutlich erst bei erhöhten Temperaturen wieder ausgebaut werden.

Für alle über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellten und anschließend elektrisch gemessenen BiCuTiVO_x-Schichten wurden im unbehandelten Zustand direkt nach der Abscheidung deutlich reduzierte Leitfähigkeiten festgestellt. Durch den der Abscheidung zugrunde liegenden Beschichtungsmechanismus werden somit mutmaßlich bisher nicht bekannte Defekte eingebracht, welche die Funktionseigenschaften verschlechtern. Durch eine nachgeschaltete moderate Temperaturbehandlung werden diese Eigenschaften jedoch deutlich verbessert. Um einerseits die Ursache für die verringerten Funktionseigenschaften der BiCuTiVO_x-Schichten zu finden, und um andererseits den beim Tempern stattfindenden Effekt zu untersuchen, werden BiCuTiVO_x-Schichten auf Al₂O₃- und Silizium-Substraten hergestellt und nach verschiedenen Temperaturschritten mittels REM und Röntgenbeugung untersucht. Hierbei ist insbesondere der Temperaturbereich zwischen 300 °C und 500 °C interessant, da in diesem die irreversible Erhöhung der Leitfähigkeit der BiCuTiVO_x-Schichten auftritt.

Die Morphologie der Schichten kann die Leitfähigkeit stark beeinflussen. Somit ist es essentiell, diese Morphologie sowohl für die unbehandelten als auch für die bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Beschichtungen genau zu kennen. Um dies untersuchen zu können, wurden acht identische BiCuTiVO_x-Schichten auf Al₂O₃-Substraten

hergestellt und anschließend bei Temperaturen zwischen 200 °C und 800 °C fünf Stunden lang nachbehandelt. Die Schichtoberfläche einer unbehandelten und der getemperten Schicht wurden im REM untersucht (Abbildung 6.7).

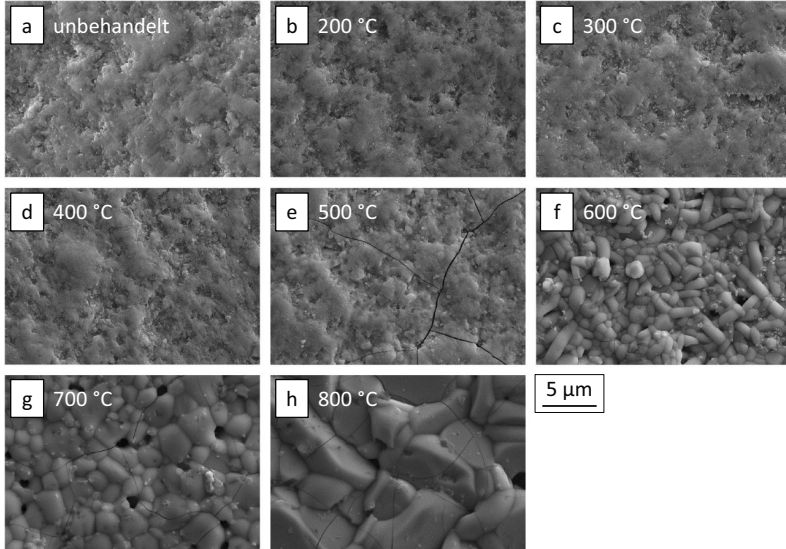


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer BiCuTiVO_x -ADM-Schicht auf einem Al_2O_3 -Substrat direkt nach Abscheidung (a) und nach einer anschließenden Temperaturbehandlung bei 200 °C bis 800 °C (b–h); für alle Aufnahmen gilt derselbe Maßstab.

Die Oberflächen der unbehandelten und der bis 400 °C getemperten BiCuTiVO_x -Schichten zeigen eine annähernd identische Morphologie wie sie typisch für die aerosolbasierte Kaltabscheidung ist. Es sind keine gesprühten Ausgangspartikel mehr erkennbar, da sich die Partikel beim Auftreffen plastisch verformt haben und dabei abgeflacht sind. Dies führt zu nanokristallinen, dichten Schichten, deren Oberfläche durch das statistische Auftreffen und Abscheiden der Partikel gekennzeichnet ist. Ab 500 °C bilden sich Risse in der Beschichtung, welche durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten hervorgerufen sein könnten. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C besitzt Al_2O_3 mit 5–8 ppm/K [211] eine sehr niedrige thermische Ausdehnung, während BiCuTiVO_x mit 14–17 ppm/K [212] deutlich höhere Werte aufweist. Zusätzlich tritt bei rund 440 °C im BiCuTiVO_x eine γ'/γ -Phasenumwandlung auf, welche mit nochmals stark erhöhten Wärmeausdehnungskoeffizienten bis 25 ppm/K einhergeht [150]. Erst oberhalb von 500 °C verändert sich die Mikrostruktur durch zunehmendes Kornwachstum. Dadurch steigt die Korngröße auf 2–3 µm nach einer Wärmebehandlung bei

600 °C, auf 4 µm nach 700 °C und schließlich auf 5–10 µm nach 800 °C. Dies geht mit einer Texturierung bzw. Orientierung der Körner zu einer plättchenförmigen Gestalt sowie der Bildung von Porosität einher. Durch die Änderung der Mikrostruktur steigt die Oberflächenrauheit R_a von 0,15 µm im unbehandelten Zustand auf 0,34 µm nach dem Tempern bei 800 °C.

Um mögliche Veränderungen im kristallographischen Materialaufbau während des Temperns zu detektieren, werden Hochtemperatur-XRD-Messungen (Raumtemperatur und 300 °C bis 800 °C in 50 °C-Schritten) von einer BiCuTiVO_x -Schicht auf Silizium angefertigt. In Abbildung 6.8 sind exemplarisch die Messungen bei 20 °C, 500 °C, 750 °C und 800 °C sowie die des bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung verwendeten Pulvers dargestellt.

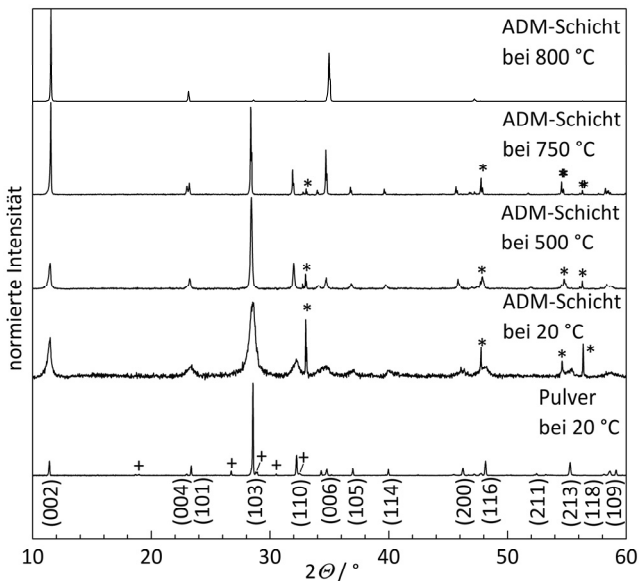


Abbildung 6.8: Hochtemperatur-Röntgenbeugungsdiagramm einer unbehandelten BiCuTiVO_x -ADM-Schicht auf einem Silizium-Substrat von Raumtemperatur bis 800 °C sowie des verwendeten Pulvers (nur Raumtemperatur). Die in geringem Umfang im Pulver enthaltene BiVO_4 -Phase ist mit „+“ markiert. Reflexe des verwendeten Silizium-Substrates sind mit „*“ gekennzeichnet.

Das hergestellte BiCuTiVO_x -Pulver liegt bei Raumtemperatur in Übereinstimmung mit dem ICDD-PDF (International Centre for Diffraction Data - Powder Diffraction File) 01-070-9191

in der γ -Phase mit der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ [213] vor. Zusätzlich ist ein geringer Anteil einer monoklinen BiVO_4 -Phase (< 2 Massenprozent) erkennbar.

In der unbehandelten BiCuTiVO_x -Schicht bei Raumtemperatur können hingegen alle Reflexe der γ -Phase zugeordnet werden. Es gibt keinen Hinweis auf eine mögliche γ/γ' -Phasenumwandlung, da diese geordnete γ' -Phase mit der herkömmlichen Röntgenbeugung nicht von der γ -Phase unterschieden werden kann. Aufgrund der geringen Schichtdicke von $5\ \mu\text{m}$ werden ebenfalls ausgeprägte Reflexe mit geringer 2θ -Breite aus dem Silizium-Substrat detektiert. Die dem BiCuTiVO_x zugeordneten Reflexe zeigen hingegen eine markante Verbreiterung, welche durch die verringerte Korngröße bzw. durch die eingebrachte Dehnung hervorgerufen wird. Beide Effekte können während der aerosolbasierten Kaltabscheidung als Folge des zugrunde liegenden RTIC-Mechanismus auftreten [26]. Einerseits brechen die Partikel während sie auf dem Substrat auftreffen zu Fragmenten mit einem Durchmesser kleiner als $50\ \text{nm}$ auf, andererseits bilden sich Punkt- und Liniendefekte sowie Bereiche mit verringerter oder gestörter Kristallinität aus. Durch das Tempern bei zunehmenden Temperaturen nimmt die Reflexbreite ab, da Defekte ausgebaut werden und die Kristallinität steigt. Ab $500\ ^\circ\text{C}$ zeigt die BiCuTiVO_x -Beschichtung gut ausgeprägte, spitze Reflexe. Weiterhin treten leichte Reflexverschiebungen durch die temperaturbedingte Ausdehnung der Elementarzelle auf. Änderungen in der relativen Intensität durch zunehmende Texturierung kann man beim weiteren Aufheizen ebenfalls erkennen. Bei $800\ ^\circ\text{C}$ sind schließlich nur noch (00x)-Reflexe sichtbar, was auch nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur der Fall bleibt.

Die vorhandenen Beugungsmuster von Raumtemperatur bis $800\ ^\circ\text{C}$ werden durch eine Rietveld-Verfeinerung nun eingehender untersucht. Damit können die Kristallitgrößen, die Gitterkonstanten und die Mikrodehnung direkt ermittelt werden (Abbildung 6.9). Die (001)-Texturierung wird gemäß Gleichung (4.1) über den Lotgering-Faktor f_L bestimmt. Die Kristallitgröße im unbehandelten Zustand beträgt ungefähr $30\ \text{nm}$ und bleibt bis zu einer Temperatur von $350\ ^\circ\text{C}$ konstant. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt die Kristallitgröße auf $35\ \text{nm}$ bei $400\ ^\circ\text{C}$ und $95\ \text{nm}$ bei $500\ ^\circ\text{C}$. Diese Werte können aufgrund der stark deformierten und undeutlichen Form der abgeschiedenen Partikel durch REM-Aufnahmen (Abbildung 6.7) nicht direkt gestützt werden, widersprechen aber auch nicht den vorherigen Beobachtungen. Im Bereich zwischen $500\ ^\circ\text{C}$ und $550\ ^\circ\text{C}$ tritt die größte Zunahme der Kristallitgröße auf rund $2\ \mu\text{m}$ auf. Während die REM-Aufnahmen (Abbildung 6.7f–h) eine Fortsetzung des Kornwachstums bei noch höheren Temperaturen zeigen, ist eine Ermittlung über die Reflexverbreiterung nicht weiter möglich, da diese im μm -Bereich ihre Gültigkeit verliert. Die Mikrodehnung der BiCuTiVO_x -Schicht ist im abgeschiedenen Zustand mit $0,7\%$ sehr hoch. Zwischen $300\ ^\circ\text{C}$ und $500\ ^\circ\text{C}$ nimmt diese jedoch stark ab und ist ab $600\ ^\circ\text{C}$ vollständig abgebaut. Bei dieser Temperatur beginnt die signifikante Zunahme der (001)-Orientierung, sodass bei $800\ ^\circ\text{C}$ der Lotgering-Faktor f_L auf einen sehr hohen Wert

von 88% ansteigt. Diese stark ausgeprägte Orientierung wird auch in der REM-Aufnahme der bei 800 °C behandelten Schicht sichtbar, welche aus großen, plättchenförmigen Körnern besteht, deren Oberflächen (kristallographische a - b -Ebene) annähernd parallel zum Substrat ausgerichtet sind.

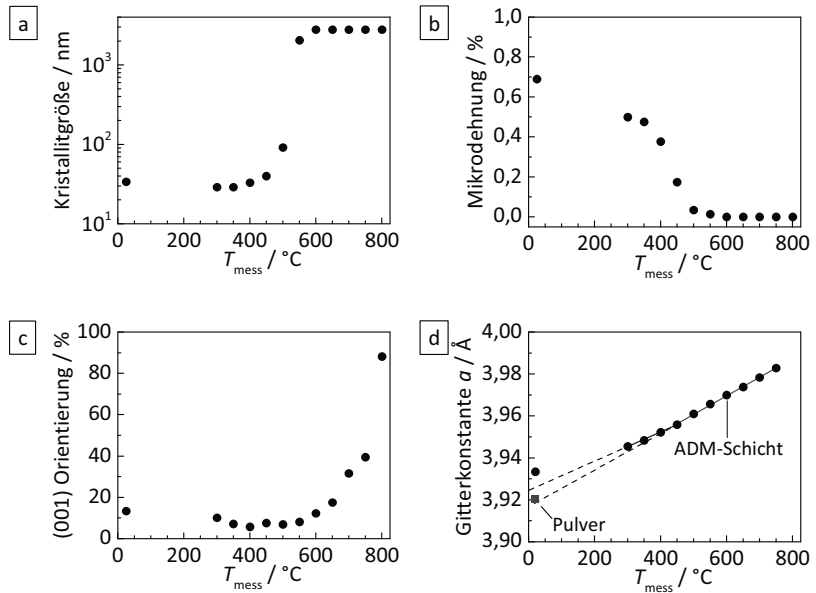


Abbildung 6.9: Rietveld-Verfeinerung der Hochtemperatur-XRD-Messung einer unbehandelten BiCuTiVO_x -ADM-Schicht von Raumtemperatur bis 800 °C: a) Kristallitgröße, b) Mikrodehnung, c) bevorzugte Texturierung und d) Gitterkonstante a der Einheitszelle

Die ermittelten Gitterkonstanten $a = 3,920 \text{ \AA}$ und $c = 15,456 \text{ \AA}$ der tetragonalen Elementarzelle des BiCuTiVO_x -Pulvers stimmen bei Raumtemperatur mit von Paydar *et al.* bestimmten Werten bei gleicher Materialzusammensetzung (jeweils 5% Titan- und Kupferdotierung) gut überein [152]. Bei der unbehandelten BiCuTiVO_x -Schicht bei Raumtemperatur ist die Elementarzelle jedoch mit $a = 3,933 \text{ \AA}$ und $c = 15,504 \text{ \AA}$ deutlich vergrößert. Diese zunächst unerwartete Beobachtung kann möglicherweise durch einen Vergleich mit Nanopulvern erklärt werden. So wurde bei annähernd monodispersen kubischen CeO_2 -Nanopartikeln eine Zunahme der Gitterkonstanten unterhalb einer Größe von 25 nm von Zhang *et al.* beobachtet [214]. Messungen von Tsunekawa *et al.* bestätigen diesen Trend für CeO_2 -Nanopartikel unter 10 nm [215]. Die Zunahme der Gitterkonstante wird einer Veränderung der Valenz des Cerium-Ions von Ce^{4+} zu Ce^{3+} in Oberflächennähe

zugeschrieben, welche aufgrund der Ladungsneutralität auch die Bildung von Sauerstoff-Leerstellen erfordert. Insgesamt sinkt dadurch die elektrostatische Anziehung, was eine Vergrößerung der Elementarzelle zur Folge hat. Auch bei tetragonalem BaTiO_3 tritt diese anomale Gitteraufweitung auf, hier jedoch bereits ab einer Partikelgröße von 100 nm [216]. Anders als bei CeO_2 wird hier eine Veränderung der Ionizität der Ti-O-Bindung als Auslöser angesehen, welche eine Aufweitung der Ba-Ti- und Ba-O-Bindung hervorruft [217]. Bei BiCuTiVO_x könnte analog zu CeO_2 die Valenz des Vanadium-Ions von +5 zu kleineren Werten verschoben werden. Hierdurch wäre die Zusammensetzung an der Oberfläche der nanokristallinen Fragmente ebenfalls gestört. Die Änderung der Valenz von Vanadium und der hierbei notwendige Ausbau von Sauerstoff erscheinen zunächst aufgrund der kurzen Zeitspanne des Partikelaufralls im Nanosekundenbereich während der Abscheidung eher unwahrscheinlich. Auf der anderen Seite besitzen die Fragmente mit einer Größe von 20–30 nm eine sehr große Oberfläche, welche mit dem Trägergas bzw. dem Grobvakuum in der Beschichtungskammer interagiert. Zusätzlich kann ein zwischen Düse und Substrat auftretendes Plasma eine oberflächliche Veränderung begünstigen. Eine Interpretation auf Grundlage von veränderten Bindungslängen ist aufgrund der komplexen, von alternierenden $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ - und $[(\text{V}/\text{Cu},\text{Ti})\text{O}_{3,5}]^{2-}$ -Lagen geprägten Struktur von $\gamma\text{-BiCuTiVO}_x$ hingegen sehr schwierig. Die Gitterkonstante a nimmt beim ersten Aufheizen bis 800 °C zu (Abbildung 6.9d), was hauptsächlich der thermischen Ausdehnung zuzuschreiben ist. Im Bereich zwischen 300 °C und 450 °C ist die Steigung jedoch zunächst kleiner als im sich anschließenden Temperaturbereich bis 800 °C. Diese zunächst reduzierte Steigung könnte ebenfalls ein Anzeichen für einen Abbau von Defekten in Form von Spannungen (aufgrund der Mikrodehnung) oder eingebrachten Materialdefekten (veränderte Valenz) darstellen. Bei Extrapolation des Bereichs zwischen 450 °C und 800 °C hin zu Raumtemperatur wird mit $a \approx 3,92 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante des verwendeten Pulvers erreicht. Somit wird die zunächst vorhandene Verzerrung der Elementarzelle bis 450 °C wieder abgebaut.

Durch Verknüpfung der über Impedanzspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenbeugung gewonnenen Ergebnisse der thermischen Schichtnachbehandlung können nun die Eigenschaften von über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellten BiCuTiVO_x -Schichten besser verstanden werden. Die Schichtabscheidung führt zu einer dichten, nanokristallinen und gut haftenden Schicht, welche aus unregelmäßig orientierten, rund 30 nm großen Kristalliten besteht. Auf kristallographischer Ebene zeigen sich eine deutlich ausgeprägte, spannungsbedingte Mikrodehnung von 0,7% und daher eine in jede Raumrichtung um 0,3% gegenüber dem Ausgangspulver vergrößerte, tetragonale Elementarzelle. Die ionische Leitfähigkeit der unbehandelten BiCuTiVO_x -Schichten ist dabei um ca. drei Größenordnungen gegenüber der Bulk-Leitfähigkeit reduziert. Während des ersten Aufheizens nimmt diese Leitfähigkeitsdifferenz zum Vollkörper im Temperaturbereich von 300 °C bis 500 °C aufgrund einer anscheinend stark

erhöhten Aktivierungsenergie der Schicht ab. Damit einhergehen der vollständige Abbau der Mikrodehnung und eine verringerte thermische Ausdehnung der Elementarzelle, während die Mikrostruktur (Kristallitgröße und -orientierung) unverändert bleibt. Bei weiterem Aufheizen tritt schließlich Kornwachstum und eine zunehmende (001)-Orientierung auf, was jedoch die Leitfähigkeit nicht weiter verbessert. Die Erhöhung der Leitfähigkeit während des ersten Temporns ist dabei irreversibel. Sie liegt bei weiteren Messungen an der Schicht nur geringfügig unterhalb der des Vollkörpers.

Aufgrund der Beobachtungen kann die deutlich verringerte ionische Leitfähigkeit der unbehandelten BiCuTiVO_x -Schichten auf die durch den RTIC-Abscheidemechanismus hervorgerufene Mikrodehnung zurückgeführt werden, welche mutmaßlich durch Punkt- und Liniendefekte erzeugt wird und damit die Diffusionswege und die Beweglichkeit der Sauerstoff-Ionen in der $[(\text{V}/\text{Cu},\text{Ti})\text{O}_{3,5}]^{2-}$ -Lage behindert. Weiterhin könnten die nur Nanometer großen Partikelfragmente in den äußeren Bereichen eine veränderte Valenz, z.B. der V^{5+} -Kationen, und damit eine veränderte Konzentration der Sauerstoff-Ionen aufweisen. Diese Defekte können bereits durch eine moderate Temperaturbehandlung bei 500°C ausgeheilt werden, weit unterhalb der Sintertemperatur von 750°C bis 800°C , wodurch die ionische Leitfähigkeit bis auf einen Faktor 2 an die Volumen-Leitfähigkeit heranreicht. Höhere Temperaturen führen zwar zu einem Kornwachstum, welches jedoch die Leitfähigkeit nicht zusätzlich verbessert.

Den mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellten BiCuTiVO_x -Schichten werden zum Vergleich siebgedruckte und bei 750°C gesinterte Schichten gegenübergestellt. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 6.10 wird sowohl auf Al_2O_3 - als auch auf Silizium-Substraten deutlich, dass die siebgedruckten Schichten eine hohe Porosität besitzen. Große Poren mit $1\text{--}2\mu\text{m}$ Durchmesser befinden sich dabei vermehrt an der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung, wodurch die Kontaktfläche verringert wird. Dies führt zu einer geringen Haftung und mechanischen Stabilität, weshalb sich die Schichten teilweise nach dem Sintern vom Substrat lösen.

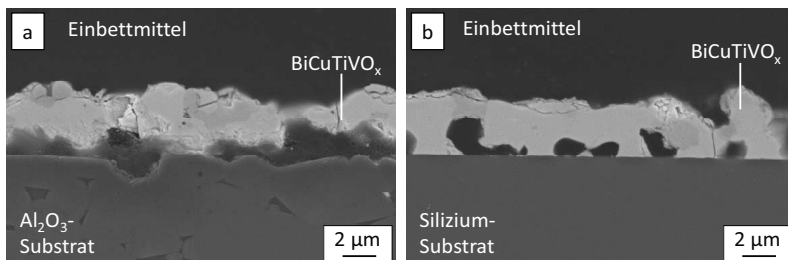


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen (Querschliff) einer siebgedruckten und bei 750°C gesinterten BiCuTiVO_x -Schicht auf zwei verschiedenen Substraten: a) Al_2O_3 und b) Silizium

Im Gegensatz zur aerosolbasierten Kaltabscheidung, welche prozessbedingt bereits eine gute Haftung und Festigkeit direkt bei Verwendung des Ausgangspulvers aufweist, müssten für den Siebdruck von BiCuTiVO_x spezielle Haftvermittler und ein gut geeignetes Bindersystem evaluiert werden. Weiterhin ist deren Oberfläche mit $R_a=0,63\ \mu\text{m}$ signifikant rauer als bei der Herstellung über die aerosolbasierte Kaltabscheidung ($R_a=0,15\ \mu\text{m}$). Die Leitfähigkeit wird an siebgedruckten und bei 750°C gesinterten BiCuTiVO_x -Schichten auf Interdigital-Elektroden ermittelt, jeweils beim Aufheizen von 200°C bis 600°C und dem anschließenden Abkühlen (Abbildung 6.11).

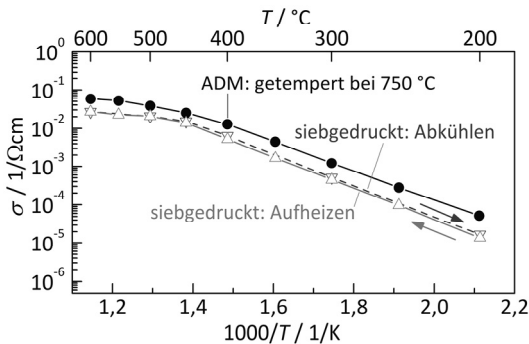


Abbildung 6.11: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit einer siebgedruckten und bei 750°C gesinterten BiCuTiVO_x -Schicht ($6\ \mu\text{m}$ dick) auf Interdigital-Elektroden während des ersten Aufheizens bis 600°C (Δ) und des anschließenden Abkühlens (∇) im Vergleich mit einer bei 750°C getemperten BiCuTiVO_x -ADM-Schicht (\bullet)

Siebgedruckte BiCuTiVO_x -Schichten zeigen sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen ein identisches, thermisch aktiviertes Verhalten mit übereinstimmenden Leitfähigkeiten. Ein Tempern wie bei ADM-Schichten findet nicht statt, da die Probe bereits durch das Sintern der BiCuTiVO_x -Paste auf 750°C aufgeheizt wurde. Die Leitfähigkeit liegt jedoch um einen Faktor 2 bis 3 unterhalb einer bei 500°C bzw. 750°C getemperten ADM-Schicht.

Für die Herstellung von BiCuTiVO_x -Schichten werden somit die Vorteile der aerosolbasierten Kaltabscheidung gegenüber konventionellen Beschichtungsverfahren wie dem Siebdruck deutlich. Das über die Mischoxid-Route synthetisierte Pulver kann direkt für die Schichterstellung verwendet werden und nach der Abscheidung bei Raumtemperatur liegt bereits die fertige keramische Beschichtung vor. Diese Schicht kombiniert eine hohe Dichte mit einer guten mechanischen Stabilität und Substrathftung. Die zunächst noch reduzierte Leitfähigkeit kann durch eine moderate Temperaturbehandlung von 500°C annähernd auf Bulkwerte verbessert werden. Beim Siebdruck muss hingegen zuerst eine Paste hergestellt werden. Bereits dieser Schritt benötigt viel Erfahrung und Optimierung

bei der Wahl eines geeigneten Anpastmittels und des Haftvermittlers. Nach dem Siebdruck werden weitere Trocknungs- und Sinterschritte mit hohen Temperaturen bis 750 °C benötigt. Die damit erzeugte Schicht weist dennoch schlechtere mechanische Eigenschaften aufgrund der vorhandenen Porosität und der niedrigen Haftung auf.

6.2 Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid

Da Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid im Gegensatz zum vorher verarbeiteten Bismutvanadat sehr hart ist (Mohshärte 8,7) und zusätzlich eine für Keramiken hohe Bruchzähigkeit besitzt, könnte sich das Abscheideverhalten bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung stark verändern. Um dies zu untersuchen, wurden ADM-Schichten aus 8YSZ (8 mol.-% Y_2O_3 dotiertes ZrO_2) auf Al_2O_3 -Substraten hergestellt und daraus Querschliffe für eine REM-Untersuchung präpariert. Hierbei weisen auch diese Schichten eine nahtlose Anbindung an das Substrat auf (Abbildung 6.12) und können mit einer gleichmäßigen Schichtdicke abgedünnt werden.

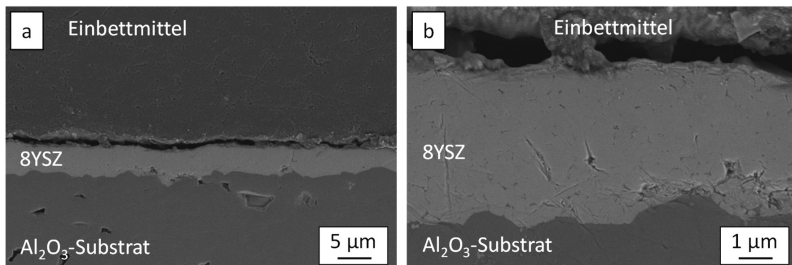


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen (Querschliff, SE-Detektor) einer unbehandelten 8YSZ-ADM-Schicht auf Al_2O_3 bei a) niedriger und b) höher Vergrößerung

Betrachtet man die Aufnahme in der höheren Vergrößerung, wird die hohe Güte der ADM-Schicht deutlich. Diese zeigt eine rissfreie Morphologie und nur eine sehr geringe Anzahl an Nanoporen bis zu einem Durchmesser von 200 nm. Somit ist auch eine Abscheidung von sehr harten Keramiken zu dichten und gut haftenden Schichten über die aerosolbasierte Kaltabscheidung möglich.

Die Leitfähigkeit wird im ersten Schritt wieder an 8YSZ-ADM-Schichten auf Interdigital-Elektroden bestimmt. Hierfür werden die zunächst unbehandelten Schichten an synthetischer Luft im Rohofen zwischen 300 °C und 1000 °C während des ersten Aufheizens und des sich daran anschließenden Abkühlens über Impedanzspektroskopie-Messungen charakterisiert. Die Messungen bei 300 °C, 500 °C, 700 °C und 900 °C sind in Abbildung 6.13 in der Nyquist-Darstellung sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen dargestellt.

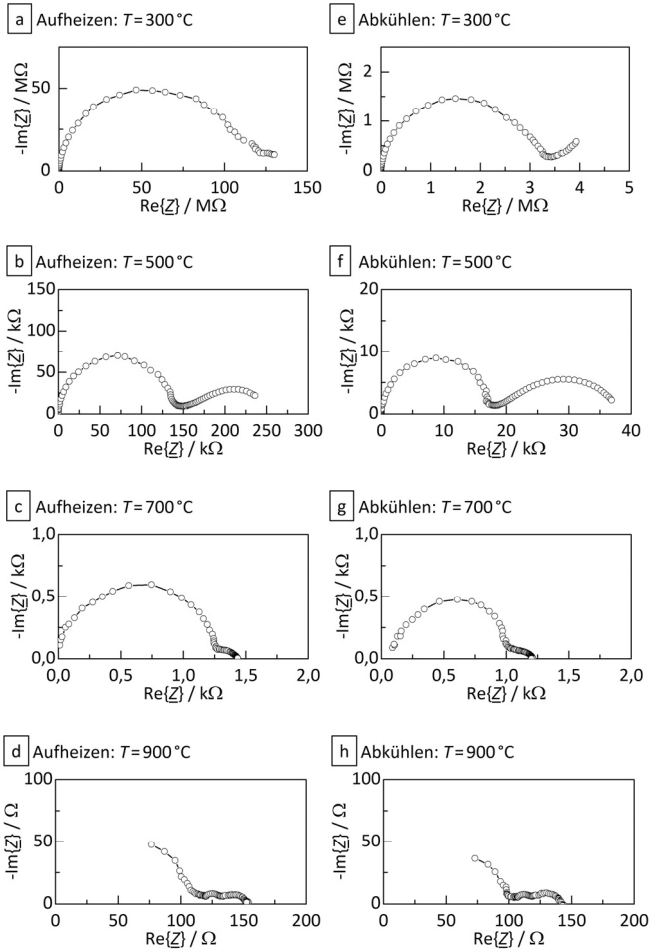


Abbildung 6.13: Nyquist-Darstellung der Impedanzspektroskopie-Messungen einer 8YSZ-ADM-Schicht ($2,5\mu\text{m}$ dick) auf Interdigital-Elektroden bei 300°C , 500°C , 700°C und 900°C an synthetischer Luft während des ersten Aufheizens bis 1000°C (a–d) und des anschließenden Abkühlens (e–h). Man beachte die stark unterschiedliche Skalierung.

In allen Fällen werden zwei Anteile deutlich: ein hochfrequenter Halbkreis und ein niederfrequenter, stark abgeflachter Halbkreis. Je nach Messtemperatur sind beide Anteile unterschiedlich deutlich ausgeprägt. Durch Anfitzen der beiden Anteile mit einem RC-Glied und einem Constant Phase Element (CPE) kann dem Ersatzschaltbild der zugrunde liegende Leitfähigkeitsmechanismus zugeordnet werden. Diese Einordnung erfolgt anhand der

ermittelten Kapazität C_i des jeweiligen Elements, woraus wiederum zwei verschiedene, auf die Geometrie bezogene Kapazitäten $C_{g,i}$ und $C_{f,i}$ berechnet werden. Diese besitzen unterschiedliche Einheiten: $[C_{g,i}] = \text{F/cm}$ und $[C_{f,i}] = \text{F/cm}^2$. Im Fall von Plattenkondensator-Geometrien werden diese über die Gleichungen

$$C_{g,i} = C_i \frac{d_{\text{Schicht}}}{A_{\text{Elektrode}}} \quad (6.1)$$

und

$$C_{f,i} = C_i \frac{1}{A_{\text{Elektrode}}} \quad (6.2)$$

berechnet, wobei d_{Schicht} für die Dicke der Schicht, $A_{\text{Elektrode}}$ für die Fläche der Elektrode und C_i für die ermittelte Kapazität des jeweiligen Elements im Ersatzschaltbild stehen. Aufgrund der Verwendung von Interdigital-Elektroden wird der Geometrieinfluss wieder über den Geometriefaktor F_{geo} beschrieben, wodurch $C_{g,i}$ und $C_{f,i}$ nun über die Gleichungen

$$C_{g,i} = C_i \frac{1}{F_{\text{geo,IDE}}} \quad (6.3)$$

und

$$C_{f,i} = C_i \frac{1}{F_{\text{geo,IDE}} \cdot a_{\text{Elektroden}}} \quad (6.4)$$

ermittelt werden. Für die Impedanzspektroskopie-Messungen bei 500 °C und 700 °C während des Aufheizens und des Abkühlens sind die ermittelten geometriebezogenen Kapazitäten in Tabelle 6.1 angegeben. Für die Berechnung werden $F_{\text{geo,IDE}} = 0,326 \text{ cm}$ (2,5 μm dicke ADM-Schicht) und ein Elektrodenabstand $a_{\text{Elektroden}} = 100 \mu\text{m}$ eingesetzt. Die Kapazität des RC-Glieds C_{RC} ist mit rund 50–80 pF um drei bis fünf Größenordnungen kleiner als die des CPE-Gliedes mit 0,1–5 μF . Laut Boukamp [218] liegt der Wert C_g von Korngrenzen im Bereich von 1 nF/cm bis 10 nF/cm, während er für den Kornanteil typischerweise zwischen 2 pF/cm und 20 pF/cm beträgt. Höhere Kapazitätswerte werden hingegen durch Doppelschichtkapazitäten an Elektroden mit C_f zwischen 0,1 $\mu\text{F/cm}^2$ und 10 $\mu\text{F/cm}^2$ bzw. durch Oberflächenladungen mit rund 0,2 mF/cm² erklärt. Das RC-Glied der ADM-Schicht besitzt einen C_g -Wert, welcher mit 140 pF/cm bis 250 pF/cm gerade zwischen den von Boukamp angegebenen Bereichen für den Einfluss des Kornes und der Korngrenzen liegt. Das RC-Glied beschreibt somit den Festelektrolyt, wobei eine zusätzliche Unterscheidung des Elektrolyten in Korn- und Korngrenzenteil jedoch nicht möglich ist, mutmaßlich aufgrund des ausgeprägten nanokristallinen Gefüges der ADM-Schicht.

Tabelle 6.1: Kapazitäten des RC- und CPE-Gliedes im Ersatzschaltbild der 8YSZ-ADM-Schicht auf Interdigital-Elektroden mit den ermittelten geometriebezogenen Kapazitätswerten $C_{g,i}$ und $C_{f,i}$ für die Messungen bei 500 °C und 700 °C

Kapazität	Einheit	500 °C	500 °C	700 °C	700 °C
		Aufheizen	Abkühlen	Aufheizen	Abkühlen
C_{RC}	F	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$7,4 \cdot 10^{-11}$	$7,8 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^{-11}$
$C_{g,RC}$	F/cm	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$C_{f,RC}$	F/cm ²	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
C_{CPE}	F	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
$C_{g,CPE}$	F/cm	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
$C_{f,CPE}$	F/cm ²	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$

Beim CPE-Glied sind hingegen die C_f -Werte aussagekräftiger. Für die Messungen beim Abkühlen, also bei bereits getemperter Schicht, befindet sich $C_{f,CPE}$ zwischen $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und $0,7 \text{ mF}/\text{cm}^2$, könnte also durch Oberflächenladungen oder durch Doppelschichtkapazitäten hervorgerufen werden. Beide Effekte treten an der Elektrode auf und können somit dem Elektrodenanteil zugeschrieben werden. Der hochfrequente Halbkreis (RC-Glied) repräsentiert damit den Festelektrolyt, während der abgeflachte Halbkreis (CPE-Glied) durch die Elektrode hervorgerufen wird.

Bei 300 °C (Abbildung 6.13 a + e) dominiert im gemessenen Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 MHz hauptsächlich der dem Elektrolyten zugeordnete Anteil, weshalb die Elektrode nur im Ansatz sichtbar wird. Bei 500 °C (Abbildung 6.13 b + f) sind schließlich beide Anteile vollständig ausgeprägt. Ab 700 °C (Abbildung 6.13 c + g) nimmt der Einfluss der Elektrode hingegen wieder ab, was zunächst im Gegensatz zum erwarteten Verlauf bei einer Zweileiter-Messung steht. Dies deutet darauf hin, dass keine vollständig blockierenden Elektroden wie bei Bismutvanadat (Abbildung 6.2) auftreten, was durch einen noch vorhandenen elektronischen Leitfähigkeitsanteil erklärbar wäre. Bei 900 °C (Abbildung 6.13 d + h) ist schließlich aufgrund der kleinen Widerstände bei hohen Frequenzen bis 10 MHz kein kompletter Elektrolyt-Halbkreis mehr messbar. Während sich der Verlauf in der Nyquist-Darstellung somit nur geringfügig ändert, fällt gerade bei niedrigeren Messtemperaturen wieder eine Abweichung im Elektrolytwiderstand (Durchmesser des entsprechenden Halbkreises) nach dem Tempern bei 1000 °C auf. Die aus dem gemessenen Elektrolytwiderstand ermittelte Leitfähigkeit σ ist in Abbildung 6.14 in der Arrhenius-artigen Darstellung über $1000/T$ aufgetragen.

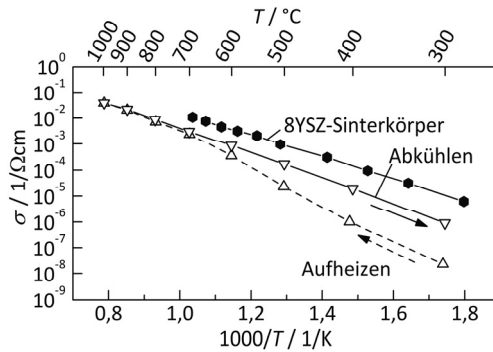


Abbildung 6.14: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der 8YSZ-ADM-Schicht (2,5 μm dick) auf Interdigital-Elektroden während des ersten Aufheizens (Δ) bis 1000 $^\circ\text{C}$ und des Abkühlens (∇). Zum Vergleich sind an Sinterkörpern ermittelte Literaturwerte (\bullet) aus [219] eingezeichnet.

Bei 300 $^\circ\text{C}$ ist die Leitfähigkeit der ungetemperten 8YSZ-ADM-Schicht mit $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ um annähernd den Faktor 40 gegenüber der bei 1000 $^\circ\text{C}$ getemperten Schicht mit $8,9 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ erniedrigt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Abstand ab, bis dieser bei 900 $^\circ\text{C}$ nur noch ca. 10% beträgt. Somit zeigt auch Sauerstoff-ionenleitendes 8YSZ einen hohen Einfluss der Schichtnachbehandlung auf die Leitfähigkeit, wie dies ebenfalls für die Bismutvanadate beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu werden mit 900 $^\circ\text{C}$ bis 1000 $^\circ\text{C}$ deutlich höhere Temperaturen bei der nachträglichen Wärmebehandlung benötigt, um die ursprüngliche Leitfähigkeit wiederherzustellen. Es ist anzunehmen, dass während des Temperns von 8YSZ ebenfalls Mikrodehnungen abgebaut werden, wie dies beim Tempern von Bismutvanadat geschieht, jedoch ist dies hier zu höheren Temperaturbereichen verschoben. Die Leitfähigkeit der bei 1000 $^\circ\text{C}$ getemperten Schicht liegt etwas unterhalb der Werte, welche an Sinterkörpern ermittelt wurden [219]. Bei 700 $^\circ\text{C}$ ist σ_{ADM} um nur den Faktor 3 geringer. Die Aktivierungsenergie E_a ist bei der getemperten 8YSZ-ADM-Schicht (während des Abkühlens) mit 0,97 eV geringfügig höher als der Bulkwert von 0,91 eV des Sinterkörpers, stimmt jedoch sehr gut mit der Aktivierungsenergie $E_a = 0,98 \text{ eV}$ von 8YSZ-Dünnschichten überein, welche über eine elektrostatische Sprühbeschichtung aufgebracht wurden [219]. Da die auf Interdigital-Elektroden ermittelten Werte hauptsächlich die Inplane-Leitfähigkeit widerspiegeln (siehe Kapitel 4.3) wurde zum Vergleich die Leitfähigkeit über einen planaren Aufbau aufgenommen, welcher einem Plattenkondensator gleicht. Dazu wurde eine siebgedruckte Gold-Bodenelektrode auf einem Al_2O_3 -Substrat mit einer 35 μm dicken 8YSZ-ADM-Schicht versehen. Auf diese wurde im letzten Schritt eine obere Goldelektrode siebgedruckt und bei 900 $^\circ\text{C}$ eingebrannt. Der beschriebene Probenaufbau ist in Abbildung 6.15 dargestellt.

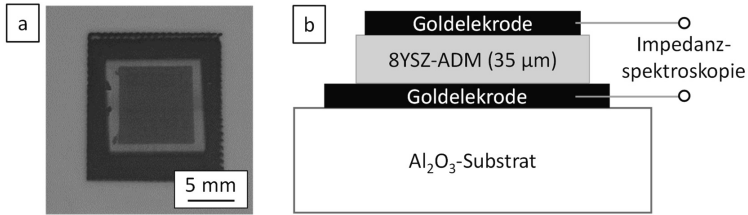


Abbildung 6.15: Aufbau zur Messung der Leitfähigkeit σ senkrecht zur Schichtoberfläche, bestehend aus einer $35\ \mu\text{m}$ dicken 8YSZ-ADM-Schicht mit siebgedruckten und eingebrannten Goldelektroden in Plattenkondensator-Anordnung: a) Aufsicht-Kameraaufnahme und b) schematischer Aufbau

Durch das notwendige Einbrennen der oberen Elektrode bei $900\ ^\circ\text{C}$ wurde die 8YSZ-ADM-Schicht bereits wärmebehandelt, weshalb schon das hohe Leitfähigkeitsniveau vorliegt und keine weiteren Tempereffekte erwartet werden. In Abbildung 6.16 sind die Impedanzspektren zwischen $300\ ^\circ\text{C}$ und $700\ ^\circ\text{C}$ dargestellt. Bei $300\ ^\circ\text{C}$ und $400\ ^\circ\text{C}$ Messtemperatur besteht das Impedanzspektrum aus drei Anteilen: zwei ineinander verschobene Halbkreise bei hohen und mittleren Frequenzen und einem im 60° -Winkel ansteigenden Elektrodenanteil. Der hochfrequente Halbkreis ist dabei deutlich kleiner und in den größeren, dazu abgeflachten Halbkreis verschoben. Durch Anfitzen dieser beiden Anteile mit einem RC-Glied und einem CPE-Element kann dem Ersatzschaltbild wieder der zugrunde liegende Leitfähigkeitsmechanismus über die geometrieabhängigen Kapazitätsanteile zugeordnet werden. Die Berechnung von $C_{g,i}$ erfolgt gemäß Gleichung (6.1) mit einer Dicke der Schicht von $d_{\text{Schicht}} = 35\ \mu\text{m}$ und einer Elektrodenfläche von $A_{\text{Elektrode}} = 0,64\ \text{cm}^2$ (obere Elektrode). Die Kapazität des RC-Glieds $C_{g,RC}$ ist mit $5,4\ \text{pF/cm}$ bzw. $7\ \text{pF/cm}$ bei $300\ ^\circ\text{C}$ bzw. $400\ ^\circ\text{C}$ sehr klein und liegt im Bereich zwischen $2\ \text{pF/cm}$ und $20\ \text{pF/cm}$, welcher gemäß Boukamp dem Kornanteil zugeordnet werden kann [218]. Das CPE-Glied weist bei $C_{g,CPE}$ mit $3\ \text{nF/cm}$ bzw. $6\ \text{nF/cm}$ hingegen um rund drei Größenordnungen höhere Werte auf, welche sich wiederum im Bereich der Korngrenzen ($1\ \text{nF/cm}$ bis $10\ \text{nF/cm}$) befinden. Daraus folgt eindeutig, dass der kleine, als RC-Glied dargestellte Halbkreis die Kornleitfähigkeit repräsentiert. Der große, abgeflachte Halbkreis wird hingegen den Korngrenzen zugeordnet, was in Übereinstimmung mit Gerstl *et al.* als CPE-Glied modelliert werden kann [220]. Für die Messungen von $500\ ^\circ\text{C}$ bis $700\ ^\circ\text{C}$ ist keine Unterscheidung zwischen Korn- und Korngrenzanteil mehr möglich, da nur noch ein einzelner, abgeflachter Halbkreis und der Elektrodenanteil existieren. Der Durchmesser des Halbkreises wird hier zur Berechnung der Leitfähigkeit herangezogen. Eine Verschiebung der gesamten Messung auf der $\text{Re}\{Z\}$ -Achse ist auf Zuleitungswiderstände zurückzuführen.

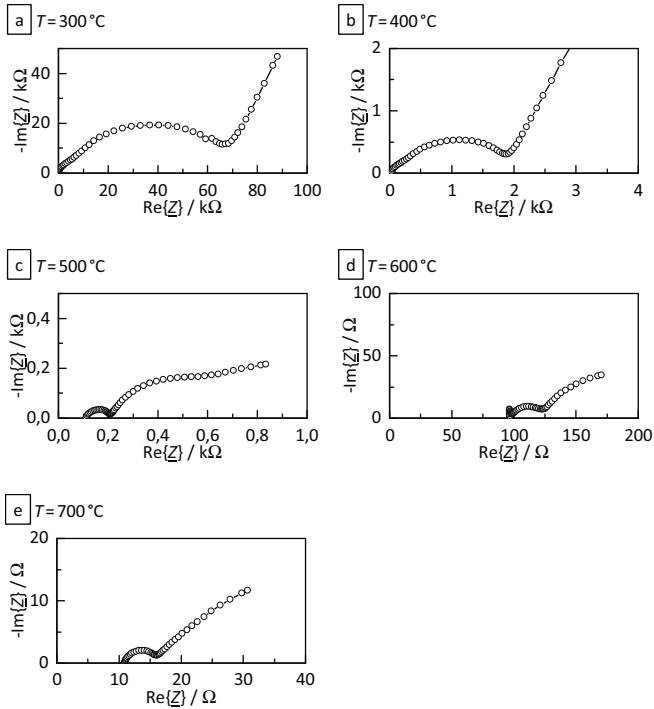


Abbildung 6.16: Nyquist-Darstellung der Impedanzspektroskopie-Messungen einer planaren 8YSZ-ADM-Schicht (35 μm dick) auf flächigen Goldelektroden nach einem Tempern bei 900 °C für Temperaturen zwischen 300 °C und 700 °C. Man beachte die stark unterschiedliche Skalierung.

Bei der Plattenkondensatorgeometrie wird die Leitfähigkeit wieder über Gleichung (4.3) berechnet, wobei der Geometriefaktor F_{geo} in diesem Fall der Quotient der Elektrodenfläche $A_{\text{Elektrode}} = 0,64\text{ cm}^2$ und der Schichtdicke $d_{\text{Schicht}} = 35\text{ }\mu\text{m}$ ist und einen Wert von 182,9cm besitzt. In Abbildung 6.17 sind die ermittelten Leitfähigkeitsanteile in der Arrhenius-artigen Darstellung eingetragen. Die Kornleitfähigkeit der 8YSZ-ADM-Schicht bei 300 °C und 400 °C ist über eine Größenordnung höher als die der Korngrenzen und liegt etwas unterhalb der Kornleitfähigkeit von Sinterkörpern. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Gesamtleitfähigkeit in ADM-Schichten mutmaßlich aufgrund der nanokristallinen Schichtmorphologie stark von den Korngrenzen dominiert wird. Da die kristallinen Fragmente nach der Abscheidung mit rund 20nm sehr klein und weiterhin ungerichtet orientiert sind [64], ist der Einfluss der Korngrenzen deutlich stärker ausgeprägt als bei Sinterkörpern, weshalb ADM-Schichten im direkten Vergleich mutmaßlich niedrigere Leitfähigkeiten besitzen.

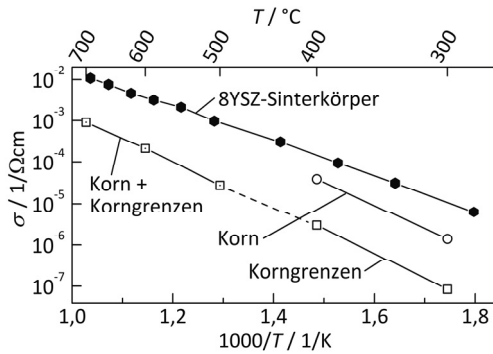


Abbildung 6.17: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der planaren 8YSZ-ADM-Schicht (35 μm dick) auf flächigen Goldelektroden nach dem Tempern bei 900 °C: Im Temperaturbereich von 300 °C bis 400 °C ist eine Unterscheidung in Korn- (O) und Korngrenzanteil (□) möglich, darüber kann nur die Gesamtleitfähigkeit (■) ermittelt werden. Zum Vergleich sind an Sinterkörpern ermittelte Literaturwerte (●) aus [219] eingezeichnet.

Bei der Interpretation der in Abbildung 6.17 dargestellten Korngrenzleitfähigkeit ist ebenfalls zu beachten, dass diese nicht die tatsächliche lokale Leitfähigkeit in der Korngrenze darstellt, sondern einen von der Mikrostruktur der Körner und Korngrenzen abhängigen Wert in der Dimension einer Leitfähigkeit. Für die Bestimmung der lokalen Korngrenzleitfähigkeit wäre eine Modellierung z.B. mit Hilfe des Brick-Layer-Modells notwendig [221], wobei die genaue Größe und Form der Körner sowie die Dicke der Korngrenze bekannt sein müssen. Da das Gefüge in ADM-Schichten stark von Sinterkörpern mit gut sichtbaren Körnern und Korngrenzen abweicht, sind diese benötigten Geometriedaten mit den verfügbaren Messmethoden nicht exakt bestimmbar. Die an der ADM-Schicht ermittelten geometrieunabhängigen Aktivierungsenergien der Kornleitfähigkeit $E_{a,K} = 1,08 \text{ eV}$ und der Korngrenzleitfähigkeit $E_{a,KG} = 1,16 \text{ eV}$ stimmen hingegen sehr gut mit den von Guo und Maier an 8YSZ-Sinterkörpern bestimmten Aktivierungsenergien überein ($E_{a,K} = 1,05 \text{ eV}$ und $E_{a,KG} = 1,16 \text{ eV}$ im Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C) [222]. Bei YSZ stimmen die Aktivierungsenergien von Korn und Korngrenze annähernd überein [223], wodurch es von den meisten leitfähigen Keramiken abweicht. Dies erschwert die Unterscheidung von Korn- und Korngrenzanteil.

Im höheren Temperaturbereich von 500 °C bis 700 °C kann nur die aus Korn und Korngrenzen bestehende Gesamtleitfähigkeit ermittelt werden. Diese liegt jedoch um 1–1,5 Größenordnungen unter der des Sinterkörpers. Es zeigt sich somit, dass die über den Plattenkondensatoraufbau gemessene Leitfähigkeit unterhalb der bei Interdigital-Elektroden gemessenen liegt. So ist beispielsweise bei 700 °C die Inplane-Leitfähigkeit $\sigma_{\text{IDE}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ mehr als dreimal so hoch wie die Leitfähigkeit senkrecht durch die

Beschichtung mit $\sigma_{\text{Plattenkondensator}} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$. Diese Anisotropie der Leitfähigkeit lässt sich mit der Schichtmorphologie, welche durch den RTIC-Mechanismus hervorgerufen wird, erklären. Die Partikel flachen beim Auftreffen ab (engl. „flattening“) [80,224], das heißt der Durchmesser in lateraler x-y-Richtung wird größer, während die Höhe in z-Richtung abnimmt. An den Rändern der abgeschiedenen Partikel befinden sich die Bereiche mit der höchsten plastischen Deformation bis hin zu amorphen Regionen [14,118], welche den Transport von Ladungsträgern behindern können [225]. Durch die abgeflachte Partikelform müssen die Ladungsträger in z-Richtung häufiger diese gestörten Bereiche passieren als in lateraler x-y-Richtung. Dies führt dann zum beobachteten, wenn auch nur moderaten Einfluss der Messrichtung auf die Gesamtleitfähigkeit. Gerade bei Membranen, wo ein Ladungstransport senkrecht zur Beschichtungsoberfläche notwendig ist, könnte sich dies als nachteilig erweisen. Da der Leitfähigkeitsunterschied zwischen beiden Messanordnungen jedoch nur bei rund einem Faktor 3 liegt, werden die Leitfähigkeitsmessungen der nun folgenden Materialien dennoch auf Interdigital-Elektroden durchgeführt.

6.3 Bariumzirkonat

Als dritte, nun protonenleitende Funktionskeramik wurden Yttrium-dotierte Bariumzirkonate ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$) mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung zu Schichten verarbeitet. Hierbei wurden zwei verschiedene Dotiergehalte verwendet: 10% Yttrium (BZY10) und 20% Yttrium (BZY20) im Bariumzirkonat. Die Bruchfläche einer BZY20-ADM-Schicht auf Al_2O_3 ist exemplarisch in Abbildung 6.18 dargestellt.

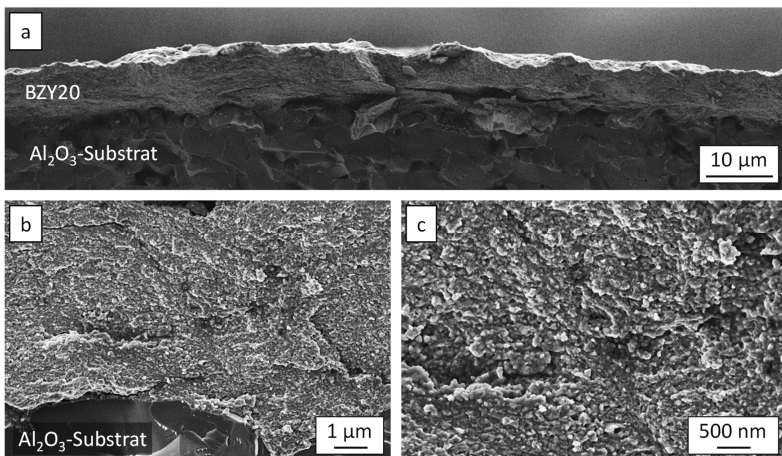


Abbildung 6.18: REM-Aufnahmen (Bruchbilder) einer unbehandelten Bariumzirkonat-ADM-Schicht (BZY20) auf Al_2O_3 : a) Überblick mit SE-Detektor sowie Schichtdetails im Inlens-Detektor mit hoher Vergrößerung und b) Grenzfläche Substrat – Schicht und c) Schichtmorphologie

Auch hier bildet sich wieder eine dichte und stabile Schicht aus, wobei die Schichtdicke etwas ungleichmäßiger als bei anderen ADM-Schichten ist. In den Detailaufnahmen sind in den dichten Bereichen kleine Vertiefungen erkennbar, welche mehrere Mikrometer lang sind. Dabei könnte es sich um lokale Mikrorisse handeln. Somit erreichen die Bariumzirkonatschichten nicht das ausgezeichnete Niveau der vorher vorgestellten ADM-Schichten, besitzen aber dennoch eine hohe Qualität.

Zur elektrischen Charakterisierung wurden jeweils 5 µm dicke BZY10- und BZY20-ADM-Schichten auf Interdigital-Elektroden mittels Impedanzspektroskopie zwischen 400 °C und 1000 °C an synthetischer Luft untersucht. In Abbildung 6.19 sind exemplarisch für 400 °C, 600 °C und 800 °C die Impedanzspektren von BZY10 (a–c) und BZY20 (d–f) dargestellt.

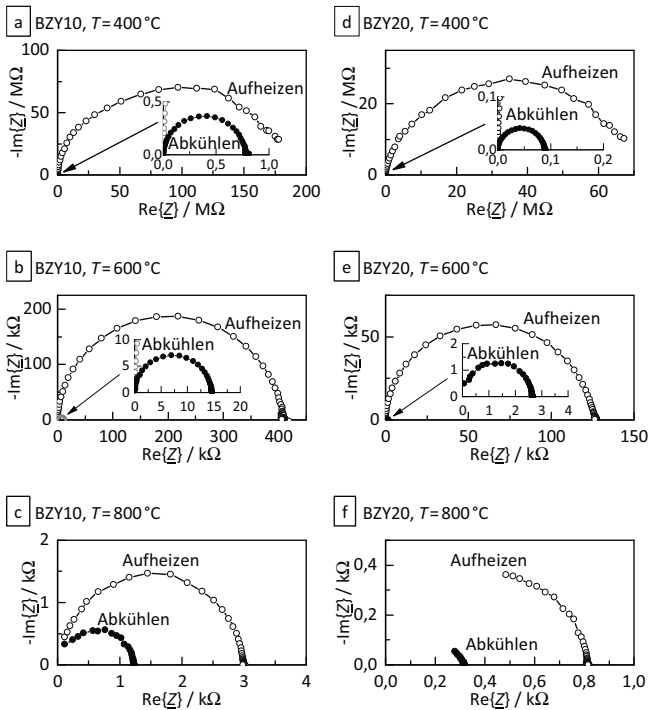


Abbildung 6.19: Nyquist-Darstellung der Impedanzspektroskopie-Messungen der Yttrium-dotierten Bariumzirkonat-ADM-Schichten auf Interdigital-Elektroden bei 400 °C, 600 °C und 800 °C an synthetischer Luft während des ersten Aufheizens bis 1000 °C (○) und des anschließenden Abkühlens (●): a–c) BZY10 (5 µm dick) und d–f) BZY20 (5 µm dick). Die Insets zeigen die Abkühlkurven und besitzen die gleiche Einheit wie das entsprechende Diagramm. Man beachte die stark unterschiedliche Skalierung.

Die Messungen während des ersten Aufheizens und nach dem Tempern bei 1000 °C während des Abkühlens sind jeweils in der gleichen Abbildung dargestellt und ggf. in einem Inset vergrößert dargestellt. In allen Fällen findet man in der Nyquist-Darstellung vor und nach dem Tempern einen einzigen Halbkreis (RC-Glied), welcher den Elektrolyt beschreibt. Ein Elektrodenanteil tritt dagegen nicht auf. Durch Tempern bei 1000 °C nimmt der Widerstand sehr stark ab, was besonders an den 400 °C- und 600 °C-Messungen deutlich wird. Die aus den Widerständen des RC-Glieds berechneten Leitfähigkeiten sind in Abbildung 6.20 aufgetragen.

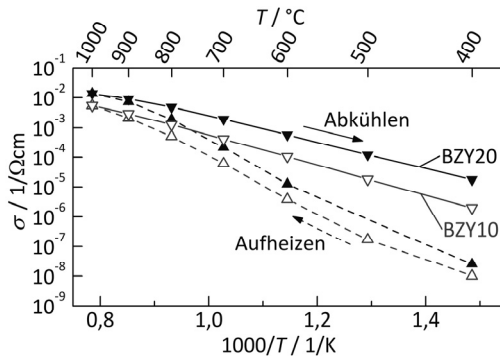


Abbildung 6.20: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der Yttrium-dotierten Bariumzirkonat-ADM-Schichten (5 μm dick) auf Interdigital-Elektroden an synthetischer Luft: BZY10 während des ersten Aufheizens (Δ) und des Abkühlens (∇) sowie BZY20 während des ersten Aufheizens (\blacktriangle) und des Abkühlens (\blacktriangledown)

Im gesamten Bereich liegt die Leitfähigkeit von BZY20 über der von BZY10. Bei der ersten gemessenen Temperatur von 400 °C sind die Leitfähigkeiten von BZY10 und BZY20 mit $< 3 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ zunächst äußerst niedrig. Diese steigen bei Erwärmen bis 800 °C mit einer sehr hohen Aktivierungsenergie E_a von 1,50 eV bzw. 1,57 eV an. Bei weiterer Erwärmung bis 1000 °C nimmt die Steigung jedoch zunehmend ab. Während des Abkühlens zeigen sich schließlich die erwarteten Aktivierungsenergien von 1,00 eV bei BZY10 bzw. 0,88 eV bei BZY20, welche gut mit von Kreuer *et al.* angegebenen Werten von 1,00 eV bzw. 0,93 eV für identische Zusammensetzungen übereinstimmen [226]. Nach Tempern bei 1000 °C werden bei einer Messtemperatur von 400 °C nun höhere Leitfähigkeiten als bei der unbehandelten Schicht gemessen. Diese betragen bei BZY10 nun $2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ und bei BZY20 sogar $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, was einem Anstieg um den Faktor 190 bzw. sogar über 700 entspricht. Dennoch ist es möglich, dass die Defekte in der Schicht durch die Wärmebehandlung noch nicht vollständig ausgeheilt sind, worauf zwei Indikatoren hindeuten. Einerseits ist bei der zweithöchsten Messtemperatur von 900 °C noch ein Unterschied in der Leitfähigkeit vor

und nach dem Tempern messbar, im Gegensatz zu Bismutvanadat (Abbildung 6.5) und 8YSZ (Abbildung 6.14). Andererseits weisen diese Schichten weiterhin auch nach dem Tempern bei 1000 °C noch eine mittels Röntgenbeugung bestimmbare Mikrodehnung von 0,26% bzw. 0,27% auf (Messung in [227]). Somit wäre eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit durch noch höhere Temperaturen während des Tempervorganges denkbar. In Abbildung 6.21 wird die Leitfähigkeit der BZY-ADM-Schichten⁵ mit Sinterkörpern verglichen, welche aus demselben Pulver hergestellt wurden (Details zur Herstellung und Charakterisierung der BZY-Sinterkörper sind in der Arbeit von Nazarenus [227] beschrieben).

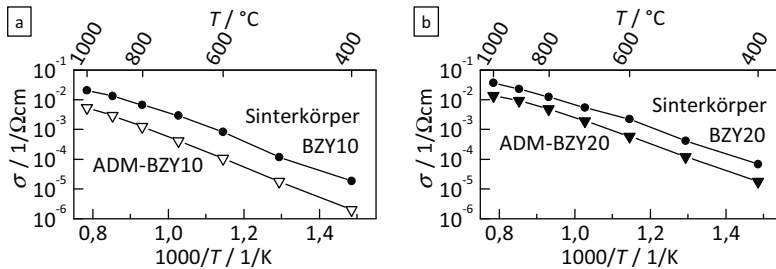


Abbildung 6.21: Vergleich der Leitfähigkeiten σ von Yttrium-dotierten Bariumzirkonat-ADM-Schichten (5 μm dick) mit denen von Sinterkörpern: a) BZY10 und b) BZY20. Verglichen werden jeweils die beim Abkühlen ermittelten Werte nach dem Tempern bei 1000 °C.

Für beide Zusammensetzungen stimmen die Aktivierungsenergien von ADM-Schicht und Sinterkörper überein (identische Steigungen). Jedoch ist die Leitfähigkeit der ADM-Schicht bei BZY10 um rund eine Größenordnung und bei BZY20 um einen Faktor 3 – 4 verringert.

In Abbildung 6.22 sind REM-Aufnahmen einer BZY20-ADM-Schicht nach dem Tempern bei 1000 °C dargestellt. Hierbei sind keine signifikanten Änderungen zur unbehandelten Schicht aus Abbildung 6.18 ersichtlich. Es treten trotz der hohen Temperatur keine Risse oder Delaminationen auf. Auch die Korngröße verbleibt unverändert bei rund 150 nm (Details siehe [227]), was der niedrigen Sinteraktivität des hochsinternden Bariumzirkonats zugeschrieben werden kann. Typische Sintertemperaturen ohne spezielle Sinterhilfsmittel liegen zwischen 1600 °C und 1750 °C [228,229]. Einzig eine geringfügige Zunahme der Nanoporen scheint beim Tempern aufzutreten.

⁵ Die Untersuchung der aerosolbasierten Kaltabscheidung von Bariumzirkonaten erfolgte durch Tobias Nazarenus im Rahmen seiner Diplomarbeit [227], die unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth durchgeführt wurde.

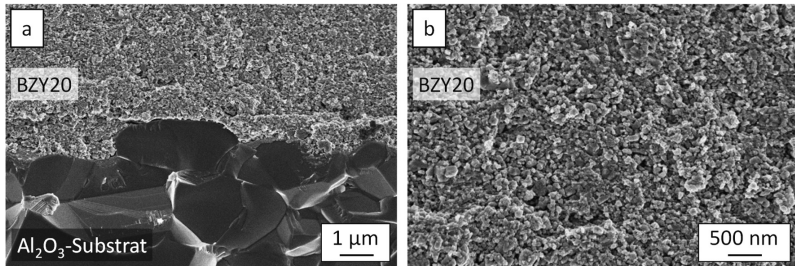


Abbildung 6.22: REM-Aufnahmen (Bruchbilder, Inlens-Detektor) einer bei 1000 °C getemperten Bariumzirkonat-ADM-Schicht auf Al₂O₃: a) Grenzfläche Substrat – Schicht und b) Schichtmorphologie

Gerade bei hochsinternden Keramiken besitzt die aerosolbasierte Kaltabscheidung den Vorteil, dass Schichten direkt nach der Abscheidung bei Raumtemperatur bereits eine ausgezeichnete Dichte aufweisen. Durch das Tempern bei 1000 °C, weit unterhalb der Sinteremperatur von Bariumzirkonat, kann die zunächst stark reduzierte Leitfähigkeit gerade bei BZY20 auf annähernd das Niveau der Sinterkörper gehoben werden. Bei letzteren ist besonders die Sinterung zu dichten Körpern problematisch, da die dafür benötigten Temperaturen sehr anspruchsvoll für die Sinteröfen und -hilfsmittel sind. Für Anwendungen als dünne, aber gasdichte BZY-Membranen wäre somit die aerosolbasierte Kaltabscheidung bestens geeignet.

6.4 Bariumcerat

Auch Yttrium-dotierte Bariumcerate ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$) transportieren als Ladungsträger Protonen. Analog zu den vorherigen Versuchen mit Bariumzirkonat werden zwei Zusammensetzungen mit 10% Yttrium (BCY10) und 20% Yttrium (BCY20) für die Schichterzeugung auf Interdigital-Elektroden verwendet. Diese Schichten werden wieder mittels Impedanzspektroskopie hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit zwischen 300 °C und 900 °C charakterisiert. In Abbildung 6.23 sind die Impedanzspektroskopie-Messungen beider Zusammensetzungen bei 400 °C und 600 °C beim ersten Aufheizen und beim anschließenden Abkühlen dargestellt. Beim Aufheizen ist für BCY10 und BCY20 bei 400 °C je ein abgeflachter Halbkreis sichtbar, welcher den Ladungsträgertransport beschreibt und mit einem CPE-Glied beschrieben werden kann. Weiterhin ist der Beginn eines weiteren, sehr stark abgeflachten Halbkreises erkennbar, der jedoch nicht genau zugeordnet werden kann. Bei 600 °C schließen sich direkt an den ersten Halbkreis ein oder zwei weitere Elemente an. Da auch hier eine genaue Bestimmung nicht möglich ist, wird der Gesamtwideerstand der Messung für die Berechnung der Leitfähigkeit verwendet. Nach

dem das Tempern bei 900°C abgeschlossen ist, ist beim Abkühlen in allen Fällen nur ein einzelner Halbkreis in der Nyquist-Darstellung vorhanden.

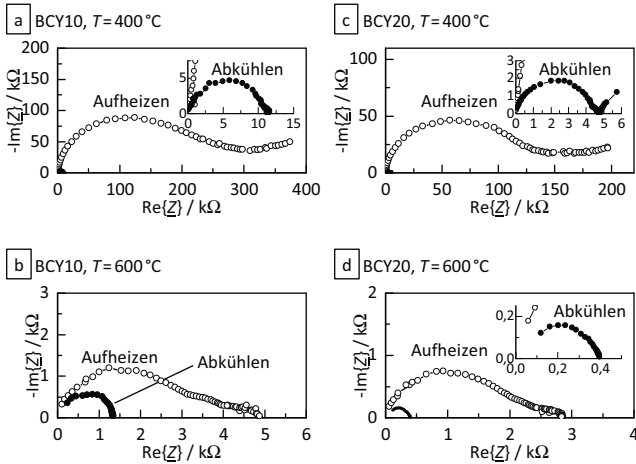


Abbildung 6.23: Nyquist-Darstellung der Impedanzspektroskopie-Messungen der Yttrium-dotierten Bariumcerat-ADM-Schichten auf Interdigital-Elektroden bei 400°C und 600°C an synthetischer Luft mit einem Volumenanteil an H₂O von 3,8% während des ersten Aufheizens bis 900°C und des anschließenden Abkühlens: a–b) BCY10 und c–d) BCY20 (beide 9µm dick)

Die aus den gemessenen Widerständen bestimmte Leitfähigkeit ist in Abbildung 6.24 für BCY10 und BCY20 in der Arrhenius-artigen Darstellung aufgetragen.

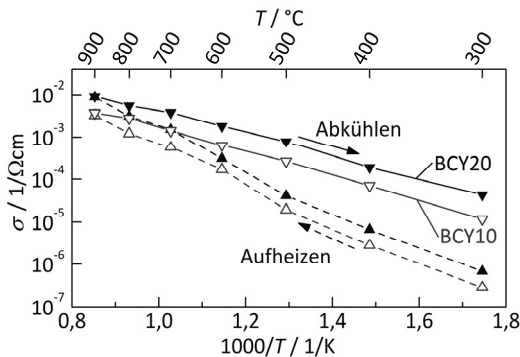


Abbildung 6.24: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der Yttrium-dotierten Bariumcerat-ADM-Schichten (9µm dick) auf Interdigital-Elektroden an Luft mit einem Volumenanteil an H₂O von 3,8%: BCY10 während des ersten Aufheizens (Δ) und des Abkühlens (∇) sowie BCY20 während des ersten Aufheizens (\blacktriangle) und des Abkühlens (\blacktriangledown)

Der grundsätzliche Verlauf stimmt mit den Aufheiz- und Abkühlkurven von Yttrium-dotiertem Bariumzirkonat überein. Beide unbehandelte BCY-ADM-Schichten zeigen eine stark reduzierte Leitfähigkeit, wobei BCY10 mit $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ unterhalb von BCY20 mit $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ liegt. Durch das Tempern bei 900°C tritt wieder eine große Zunahme der Leitfähigkeit auf. Bei beiden dotierten Bariumceraten stimmen anschließend beim Abkühlen die Aktivierungsenergien E_a mit $0,57 \text{ eV}$ bzw. $0,54 \text{ eV}$ für BCY10 bzw. BCY20 sehr gut mit Literaturwerten von $0,54 \text{ eV}$ bei BCY20 [230] überein. Die Leitfähigkeiten nach dem Tempern liegen bei 300°C um den Faktor 41 (BCY10) bzw. 65 (BCY20) über den Werten der unbehandelten Schichten. Da erneut bei der zweithöchsten Temperatur von 800°C sehr prägnante Leitfähigkeitsunterschiede auftreten, ist auch hier eine nicht vollständig abgeschlossene Temperung naheliegend.

6.5 Gadolinium-dotiertes Ceroxid

Bei Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC) handelt es sich in Abhängigkeit der umgebenden Gasatmosphäre um einen Sauerstoff-Ionenleiter [144] oder um einen gemischt ionisch-elektronischen Leiter [145]. Gemischt sauerstoffionische-elektronische Leitung tritt bevorzugt bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Temperaturen auf, wobei zusätzlich zu Sauerstoff-Ionen auch Elektronen transportiert werden. Das bereits in Kapitel 5.1 hinsichtlich der Abscheidbarkeit untersuchte GDC10-Pulver (mit 10 mol-% Gadolinium dotiert) wurde nun ebenfalls auf Interdigital-Elektroden aufgebracht und zwischen 400°C und 1000°C mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Im Gegensatz zu den Yttrium-dotierten Bariumcerat-Schichten, wo die Untersuchung in einer feuchten Gasatmosphäre erfolgte, um gemäß Gleichung (2.5) Hydroxid-Ionen zu transportieren, fand die Behandlung der GDC10-Schichten in trockener synthetischer Luft statt. Bei diesem hohen Sauerstoffpartialdruck und dem sehr niedrigen Wassergehalt dominiert im niedrigen Temperaturbereich bis 700°C die Leitfähigkeit über Sauerstoff-Ionen [231]. In Abbildung 6.25 sind die Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung bei 400°C , 600°C und 800°C während des ersten Aufheizens (a–c) und des Abkühlens (d–f) dargestellt. Beim Aufheizen ist bei 400°C zunächst wieder ein großer Halbkreis (RC-Glied) mit einem Durchmesser von $1,3 \text{ M}\Omega$ ersichtlich, welcher von der ionischen Leitfähigkeit herrührt. Bei niedrigen Frequenzen schließt sich ein kleiner, annähernd horizontaler Fortsatz mit $250 \text{ k}\Omega$ an, welcher wahrscheinlich den Beginn eines zweiten, flachen Halbkreises zeigt. Bei 600°C ist dieser dann als sehr stark abgeflachter Halbkreis vollständig ausgebildet. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 800°C kann mit dem Frequenzbereich unterhalb von 10 MHz nur noch ein Teil des Elektrolyt-Halbkreises abgebildet werden, welcher einen Durchmesser von $0,8 \text{ k}\Omega$ besitzt. Der zweite, abgeflachte Halbkreis ist mit einer Breite von $0,2 \text{ k}\Omega$ deutlich kleiner.

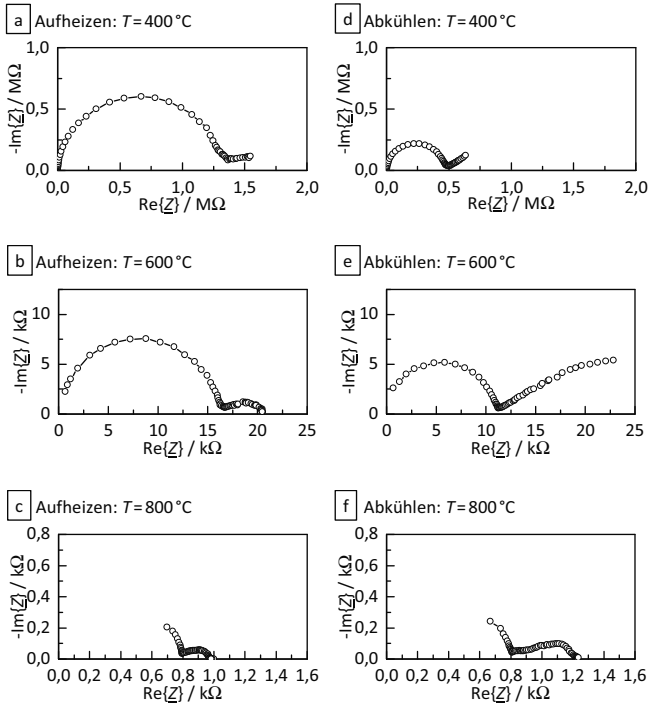


Abbildung 6.25: Nyquist-Darstellung der Impedanzspektroskopie-Messungen einer GDC10-ADM-Schicht (1,2µm dick) auf Interdigital-Elektroden bei 400 °C, 600 °C und 800 °C an synthetischer Luft während des ersten Aufheizens (a–c) und des anschließenden Abkühlens (d–f). Man beachte die stark unterschiedliche Skalierung.

Nach Tempern bei 1000 °C hat sich zunächst nur die Größe dieses Elements auf 0,4 kΩ erhöht, während der Durchmesser des ersten Halbkreises konstant bleibt. Bei einer Temperaturabnahme zeigt sich bei 600 °C bzw. 400 °C schließlich, dass durch das Tempern nur eine Verringerung des Elektrolytwiderstands um einen Faktor 1,4 bzw. 2,8 gegenüber dem unbehandelten Zustand auftritt. Der Widerstand des zweiten, abgeflachten Halbkreises steigt jedoch gleichzeitig deutlich an. Analog zu den 8YSZ-ADM-Schichten in Kapitel 6.2 werden auch bei den GDC10-Schichten die geometrieabhängigen Kapazitäten $C_{g,i}$ und $C_{f,i}$ (siehe Gleichungen (6.3) und (6.4)) verwendet, um den beiden Anteilen im Impedanzspektrum einen Leitfähigkeitsmechanismus zuzuweisen. Der hochfrequente Halbkreis wird durch ein RC-Glied angeglichen und besitzt im gesamten Temperaturmessbereich ein $C_{g,i}$ zwischen 350 pF/cm und 500 pF/cm, befindet sich also zwischen den Bereichen für Korn und Korngrenze (siehe Boukamp [218]). Dieser Halbkreis repräsentiert folglich wieder den Festelektrolyten, wobei keine Unterscheidung zwischen Korn und Korngrenze möglich ist.

Der stark abgeflachte Halbkreis besitzt bei 600 °C bzw. 800 °C hingegen sehr hohe $C_{f,i}$ von 0,4 mF/cm² bzw. 0,1 mF/cm², was für Oberflächenladungen an der Elektrode ($C_f \approx 0,2$ mF/cm²) spricht und somit dem Elektrodenanteil zugeordnet werden kann. Warum der Widerstand des Elektrodenanteils temperbedingt deutlich zunimmt, kann nicht vollständig erklärt werden. Jedoch wäre es denkbar, dass dieser Effekt im Zusammenhang mit einem elektronischen Leitfähigkeitsanteil im Festelektrolyt steht. Je größer dieser ist, desto mehr Elektronen können von den Elektroden durch den Elektrolyten abfließen. Vor dem Tempern ist mutmaßlich die intrinsische elektronische Leitfähigkeit im niedrigen Temperaturbereich noch erhöht. Durch das Tempern bei 1000 °C nimmt diese dann deutlich ab. Schubert *et al.* haben einen vergleichbaren Tempereffekt auf die elektronische Leitfähigkeit von Al₂O₃-Schichten beobachtet, welche nach dem Tempern bei 1000 °C um über eine Dekade abnahm [37].

Die aus dem Widerstand des Elektrolythalbkreises berechnete ionische Leitfähigkeit ist in Abbildung 6.26a für den ersten Zyklus aus Aufheizen und Abkühlen und in Abbildung 6.26b für einen sich daran anschließenden identischen Messzyklus dargestellt.

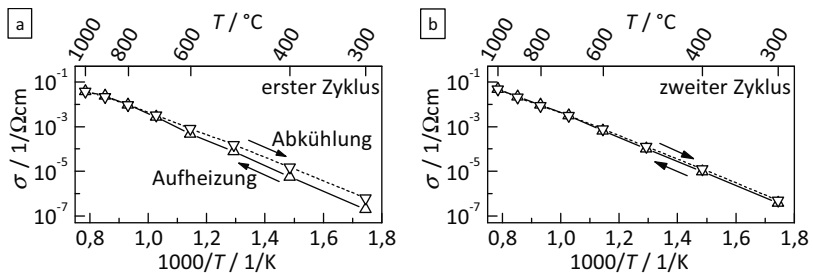


Abbildung 6.26: Arrhenius-artige Darstellung der ionischen Leitfähigkeit σ der GDC10-ADM-Schicht (1,2 μm dick) auf Interdigital-Elektroden an synthetischer Luft während des Aufheizens bis 1000 °C (Δ) und des anschließenden Abkühlens (∇) für die a) erste und b) zweite Wärmebehandlung

Im ersten Messzyklus weichen die Aufheiz- und Abkühlkurven nur geringfügig voneinander ab. Im Bereich von 300 °C bis 700 °C sinkt der Abstand zwischen beiden, ausgehend von einer Reduzierung um den Faktor 3, mit zunehmender Temperatur ab. Bei 800 °C und höher sind die gemessenen Leitfähigkeiten gleich. Der Einfluss des Temperns auf σ ist hier somit nur sehr gering. Beim zweiten Messzyklus sind die Kurven beim Aufheizen und beim Abkühlen schließlich im gesamten gemessenen Temperaturbereich identisch. Dies zeigt, dass das Tempern durch die erstmalige Behandlung bis 1000 °C bereits abgeschlossen ist und durch eine weitere Wärmebehandlung bei der gleichen Temperatur keine Verbesserung der Leitfähigkeit ermöglicht wird. Die Aktivierungsenergien beim Abkühlen sind dabei identisch und betragen 1,00 eV bzw. 1,02 eV im ersten bzw. zweiten Messzyklus.

Diese stimmen mit den Werten von polykristallinen Schichten ($E_a=0,99\text{ eV}$) überein [232]. Für Sinterkörper geben Lübke und Wiemhöfer eine Aktivierungsenergie der Korngrenzen von $E_{a,KG}=1,3\text{ eV}$ und der Körner von $E_{a,K}=0,81\text{ eV}$ an [233]. In den GDC10-ADM-Schichten tragen somit beide Anteile zur Leitfähigkeit bei.

Um den Einfluss von höheren Temperaturen bei der Wärmebehandlung zu untersuchen, wird die Schicht zunächst bei 1200°C , und anschließend ein weiteres Mal bei 1400°C im Kammerofen für 5h behandelt und wieder dem vorherigen Messzyklus unterzogen (Abbildung 6.27).

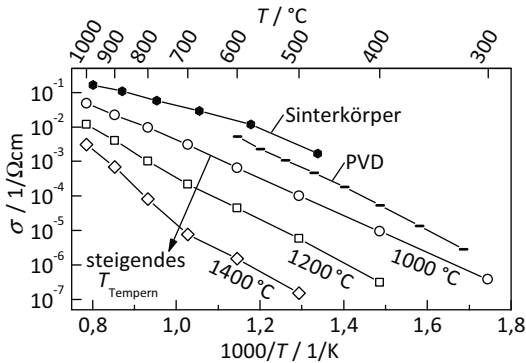


Abbildung 6.27: Arrhenius-artige Darstellung der ionischen Leitfähigkeit σ der GDC10-ADM-Schicht ($1,2\ \mu\text{m}$ dick) auf Interdigital-Elektroden an synthetischer Luft während des Aufheizens nach unterschiedlicher Wärmebehandlung mit T_{Temperrn} : (o) 1000°C , (\square) 1200°C und (\diamond) 1400°C . Zum Vergleich sind die Werte für einen (\bullet) Sinterkörper ($T_{\text{Sinter}}=1500^\circ\text{C}$ für 4h) [234] und eine (---) PVD-Schicht [232] eingezeichnet.

Hierbei nimmt mit steigendem T_{Temperrn} die ionische Leitfähigkeit, anders als beabsichtigt, jeweils um mehrere Dekaden ab. Eine zunächst vermutete Reaktion der GDC10-ADM-Schicht mit dem Al_2O_3 -Substrat bei hohen Temperaturen bis 1400°C kann mit Röntgendiffraktometrie-Messungen an der wärmebehandelten Probe nicht bestätigt werden. Die Gitterkonstante a des kubischen Gitters verringert sich jedoch von $a=5,414\ \text{\AA}$ im unbehandelten Zustand auf $a=5,411\ \text{\AA}$ nach der Wärmebehandlung bei 1400°C , was ein Indiz für eine Abnahme des Dotierungsgehaltes sein könnte [235]. In der Literatur zeigt schwach oder undotiertes CeO_2 ebenfalls eine stark abgesenkte Leitfähigkeit im Vergleich zu GDC10 [236], wobei in Abhängigkeit der Messtemperatur zwei verschiedene Aktivierungsenergien auftreten können [237]. Die Aktivierungsenergie E_a der bei 1400°C getemperten ADM-Schicht liegt im Temperaturbereich von 700°C bis 1000°C bei $2,1\text{ eV}$ und stimmt mit undotiertem CeO_2 mit $E_a=2,2\text{ eV}$ überein [237]. Auch wenn abschließend nicht geklärt werden kann, welche Veränderungen in der GDC10-ADM-Schicht während des

Tempers bei sehr hohen Temperaturen auftreten, so zeigt sich zumindest, dass eine Wärmebehandlung oberhalb von 1000°C nicht sinnvoll ist. Doch auch nach dieser Behandlung fallen die ADM-Schichten in der Leitfähigkeit hinter PVD-Schichten [234] und Sinterkörpern [234] zurück.

6.6 Strontium-Titanat-Ferrat

Als letzte der sechs untersuchten Funktionskeramiken wird elektrisch halbleitendes Strontium-Titanat-Ferrat (STF) für die aerosolbasierte Kaltabscheidung untersucht. Auch hier werden zwei unterschiedlich hoch dotierte Zusammensetzungen mit 35% Eisen (STF35) und 50% Eisen (STF50) auf dem Titangitterplatz verwendet. Zur Untersuchung der Schichtqualität werden REM-Aufnahmen von eingebetteten STF50-Querschliffen angefertigt (Abbildung 6.28).

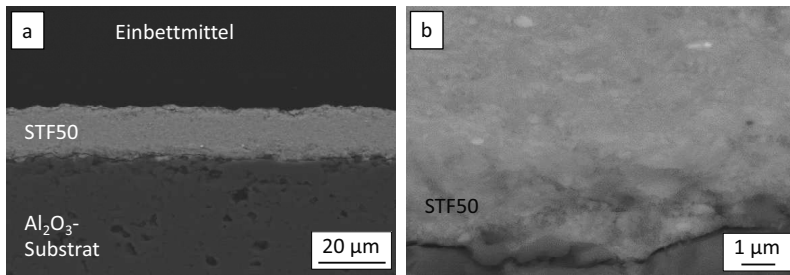


Abbildung 6.28: REM-Aufnahmen (RE-Detektor, Querschliff) einer unbehandelten STF50-ADM-Schicht auf Al_2O_3 : a) Überblick bei niedriger Vergrößerung und b) Grenzfläche: Substrat/STF50-Schicht bei hoher Vergrößerung

Die STF50-ADM-Schicht ist rund $15\ \mu\text{m}$ dick und bis auf die übliche Rauheit von rund $1\ \mu\text{m}$ an der Schichtoberfläche gleichmäßig. Die Anhaftung ans Substrat ist wieder nahtlos und von hoher Qualität (Abbildung 6.28 b). Ebenfalls ist die herausragende Dichte der STF50-ADM-Schicht ohne Poren oder Risse ersichtlich.

Die ermittelten Gleichstrom-Leitfähigkeiten der STF35- und STF50-ADM-Schicht auf Vierleiter-Goldelektroden zwischen 300°C und 800°C sind in der Arrhenius-artigen Darstellung in Abbildung 6.29 abgebildet. Die Leitfähigkeit σ der STF35-ADM-Schicht steigt beim ersten Aufheizen von $6 \cdot 10^{-4}\ \text{S/cm}$ bei 300°C auf $3,5 \cdot 10^{-2}\ \text{S/cm}$ bei der höchsten gemessenen Temperatur von 800°C. Erst beim Abkühlen zeigt sich die temperaturunabhängige Leitfähigkeit zwischen 800°C und 700°C [238]. Bei weiterer Temperaturabsenkung sinkt σ auf $4,9 \cdot 10^{-2}\ \text{S/cm}$ bei 300°C ab. Durch das Schichttempers bei 800°C erhöht sich folglich die Leitfähigkeit um den Faktor 8.

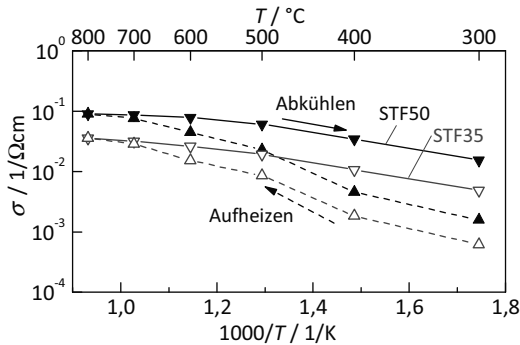


Abbildung 6.29: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der STF35- und der STF50-Schicht auf Vierleiter-Goldelektroden, welche über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellt wurden, während des schrittweisen ersten Aufheizens von 300 °C auf 800 °C an synthetischer Luft und des anschließenden Abkühlens

Das höher dotierte STF50 zeigt einen annähernd identischen Verlauf während des ersten Aufheizens und des Abkühlens, jedoch bei um den Faktor 3 gegenüber STF35 erhöhten Leitfähigkeitswerten. Zusätzlich fällt die Leitfähigkeitszunahme durch Schichttempern mit dem Faktor 10 etwas größer aus. Bei beiden Schichtzusammensetzungen ist σ bei 700 °C während des ersten Aufheizens um 10% kleiner als beim Abkühlen. Somit könnte auch hier der Temperprozess zur Wiederherstellung der ursprünglichen Leitfähigkeit noch nicht vollständig abgeschlossen sein.

Rothschild *et al.* geben bei 850 °C, also im temperaturunabhängigen Bereich, eine Leitfähigkeit von 1 S/cm für STF35 und 2 S/cm für STF50 bei einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 21% an [239]. Dies bedeutet, dass die ADM-Schichten selbst nach dem Tempern bei 800 °C trotz ihrer hohen Dichte noch um mehr als eine Größenordnung hinter den gesinterten Proben zurückbleiben.

6.7 Einfluss einer thermischen Schichtnachbehandlung auf die Leitfähigkeit

Bei allen sechs leitfähigen Funktionskeramiken, aus denen Schichten über die aerosolbasierte Kaltabscheidung erzeugt wurden, war die Leitfähigkeit im abgeschiedenen Zustand verringert, und dies unabhängig vom dominierenden Leitfähigkeitsmechanismus. Durch eine nachträgliche thermische Behandlung der Beschichtung, welche während der Leitfähigkeitsmessung bis zu Maximaltemperaturen zwischen 800 °C bis 1000 °C geschah, konnte die anfänglich herabgesetzte Leitfähigkeit angehoben werden. Der Faktor der Leitfähigkeitssteigerung f_σ fiel dabei zwischen 3 bei GDC10 und über 700 bei BZY20 sehr unterschiedlich aus. Weiterhin ist auch die Temperatur T_{Temper} , oberhalb welcher keine

weitere Erhöhung von σ erreicht wird, vom Material abhängig. In Tabelle 6.2 sind alle untersuchten Materialien mit dem Temperaturmessbereich, den beiden ermittelten Temperkennwerten f_{σ} und T_{Temper} und ihrer Schmelztemperatur T_{Smp} zusammengefasst.

Tabelle 6.2: In dieser Arbeit verwendete Beschichtungsmaterialien für die aerosolbasierte Kaltabscheidung, deren Schmelztemperatur T_{Smp} sowie der untersuchte Messbereich der Temperung mit der Abschlusstemperatur T_{Temper} und dem damit erzielten Faktor der Leitfähigkeitssteigerung f_{σ} .

Beschichtungs- material	Nr.	T_{Smp} in °C	Wärmebehandlung (Tempern)		
			Messbereich in °C	T_{Temper} in °C	f_{σ}
BiCuTiVO _x	1	880 [240]	200–750	500	68
8YSZ	2	2700 [241]	300–1000	900	39
BZY10	3	2600 [153]	400–1000	1000 *	190
BZY20					707
BCY10	4	1577 [156]	300–900	900	41
BCY20					65
GDC10	5	2400 [209]	300–1000	800 *	3
STF35	6	2310 [242]	300–800	800 *	8
STF50					10

* Bei den drei Materialsystemen BZY, BCY und STF wurde das Ende der beim Tempern stattfindenden Prozesse in der Schicht mit der Wiederherstellung der ursprünglichen Leitfähigkeit wohl noch nicht erreicht, wie in den entsprechenden Abschnitten erläutert.

Es wird beobachtet, dass die Zusammensetzungen mit dem jeweils höheren Dotiergehalt in jeder Materialklasse auch stets zu größeren Leitfähigkeitssteigerungen f_{σ} führen, was jedoch noch nicht erklärt werden kann.

In der Literatur wurde der Einfluss einer Temperbehandlung hauptsächlich bei ferroelektrischen ADM-Schichten aus PZT [94,188,243–245] und BaTiO₃ [112,246,247] untersucht. Für leitfähige Keramiksichten wurden hingegen nur vier Veröffentlichungen gefunden, welche sich mit der Schichttemperung und deren Auswirkung auf die Leitfähigkeit befassen. Dazu zählen die zwei verschiedenen Lithium-Ionenleiter Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) [33] und Li_{1,3}Al_{0,3}Ge_{1,7}(PO₄)₃ (LAGP) [248] sowie zwei Veröffentlichungen zum elektrisch leitfähigen NiMnO₄ mit NTC-Charakteristik (englisch negative temperature coefficient bzw. deutsch Heißleiter) [117,249]. Weiterhin ist von zwei elektronisch leitfähigen ADM-Schichten, welche am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien hergestellt und

untersuchten wurden, das Verhalten während des Temperns bekannt, wobei deren Ergebnisse noch nicht veröffentlicht wurden. Hierbei handelt es sich um ein dotiertes Kupfer-Eisen-Delafossit in der Zusammensetzung $\text{CuFe}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ (CuFeO_2)⁶ und um ein dotiertes Bariumferrat mit der Stöchiometrie $\text{BaFe}_{0,78}\text{Al}_{0,01}\text{Ta}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (BFAT)⁷. In Tabelle 6.3 sind von diesen fünf ADM-Schichten die Temperkennwerte f_σ und T_{Temper} (die Temperatur, oberhalb der keine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit erreicht wird) zusammen mit dem untersuchten Temperaturmessbereich sowie der jeweiligen Schmelztemperatur T_{Smp} aufgetragen, analog zu den in dieser Arbeit verarbeiteten Materialien in Tabelle 6.2.

Tabelle 6.3: Beschichtungsmaterialien für die aerosolbasierte Kaltabscheidung aus der Literatur, deren Schmelztemperatur T_{Smp} sowie der untersuchte Messbereich der Temperung mit der Abschlusstemperatur T_{Temper} und dem damit erzielten Faktor der Leitfähigkeitssteigerung f_σ

Beschichtungs- material	Nr.	T_{Smp} in °C	Wärmebehandlung (Tempern)		
			Messbereich in °C	T_{Tempern} in °C	f_σ
LLZO [33]	7	1200 [248] ⁸	200 – 700	700	20
LAGP [126]	8	1130 [250]	600 – 750	750	10 ⁴
NiMn ₂ O ₄ [249]	9	<1250 [251] ⁸	600 – 800	800	6
NiMn ₂ O ₄ [117]	10	<1250 [251] ⁸	200 – 600	600	1,7
CuFeO ₂ ⁶	11	1180 [252]	200 – 900	900	736
BFAT ⁷	12	1370 [253]	200 – 800	800	240

Bei allen Materialien aus der Literatur in Tabelle 6.3 wird die höchste gemessene Leitfähigkeit jeweils nach Tempern bei der maximal untersuchten Temperatur erreicht. Somit ist nicht sicher, ob die Temperung schon vollständig abgeschlossen ist, oder ob ein weiterer Anstieg der Leitfähigkeit bei diesen möglich wäre. So unterscheiden sich beispielsweise die Temperkennwerte von NiMn₂O₄-ADM-Schichten, welche unabhängig voneinander von zwei Gruppen untersucht wurden. Bei Schubert *et al.* konnte nur eine geringe Steigerung der Leitfähigkeit von $f_\sigma=1,7$ bei 600 °C erreicht werden, während bei Ryu *et al.* die Leitfähigkeit um $f_\sigma=5$ bei 600 °C und $f_\sigma=6$ bei 800 °C stieg. Diese Abweichungen könnten durch geringe Unterschiede in der Materialzusammensetzung und Pulverbeschaffenheit oder durch veränderte Sprühparameter erklärt werden. Es ist

⁶ Dank an T. Stöcker für das Zurverfügungstellen der Daten.

⁷ Dank an M. Bektas für das Zurverfügungstellen der Daten.

⁸ Zersetzungstemperatur

anzunehmen, dass deswegen die Kristallitgröße und die Mikrodehnung bei den beiden unbehandelten Schichten nicht identisch ist und daher Tempereffekte unterschiedlich stark zum Tragen kommen.

In Abbildung 6.30 ist T_{Temper} über der jeweiligen Schmelztemperatur T_{Smp} für alle in dieser Arbeit und der Literatur behandelten ADM-Schichten aufgetragen. Die Nummerierung der zwölf Punkte entspricht den Nummern aus Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3. Beide Temperaturachsen nutzen eine unterschiedliche Skalierung und unterdrückte Nullpunkte, um die Daten übersichtlich darstellen zu können, was bei der Interpretation beachtet werden muss.

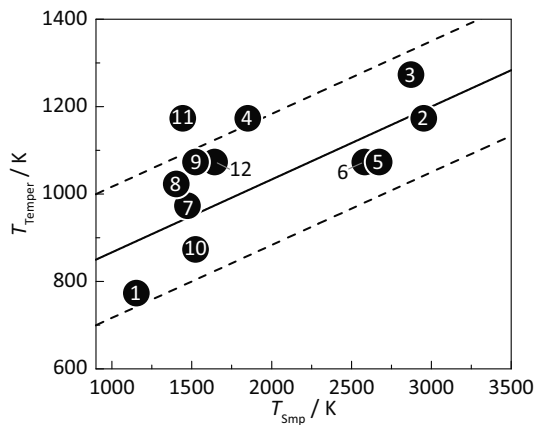


Abbildung 6.30: Temperatur der Schichttemperatur T_{Temper} von leitfähigen ADM-Funktionsschichten über ihrer Schmelztemperatur T_{Smp} : Daten aus dieser Arbeit (1=BiCuTiVO_x, 2=8YSZ, 3=BZY, 4=BCY, 5=GDC und 6=STF; siehe Tabelle 6.2) und Daten aus der Literatur (7=LLZO, 8=LAGP, 9 und 10=NiMn₂O₄, 11=CuFeO₂ und 12=BFAT; siehe Tabelle 6.3). Die schwarze Linie entspricht der Ausgleichsgeraden aus Gleichung (6.5). Die beiden gestrichelten Linien verdeutlichen das Toleranzintervall von ± 150 K.

Es ist dabei der deutliche Trend erkennbar, dass mit zunehmender Schmelztemperatur auch höhere Temperaturen für das Tempern notwendig sind, damit die Leitfähigkeit der Schichten den Volumeneigenschaften nahekommt. Das niedrigschmelzende BiCuTiVO_x benötigt die niedrigste Wärmebehandlung, während bei hochschmelzendem Bariumzirkonat (BZY) selbst nach einer Wärmebehandlung bei 1000°C das Tempern noch nicht vollständig abgeschlossen zu sein scheint. CuFeO₂-ADM-Schichten (Nr. 11) besitzen trotz der relativ niedrigen Schmelztemperatur von 1180°C ein hohes T_{Temper} , was zunächst verwundert. Bei diesem Material wurde in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei hohen Temperaturen jedoch eine reversible Umwandlung in den Cuprospinel CuFe₂O₄ und

CuO beobachtet [254]. Dieser Spinell besitzt hingegen eine deutlich höhere Schmelztemperatur oberhalb von 1500 °C [255], wodurch der Verlauf des Temperns mutmaßlich verändert wird. Bei Annahme der höheren Schmelztemperatur von CuFe_2O_4 würde damit ein ähnliches Temperverhalten wie beim Y-dotierten Bariumcerat (BCY, Nr. 4) vorliegen.

Da in den T_{Temper} -Wert der ADM-Schichten zusätzlich zum Material auch die Abscheidebedingungen und die Pulverpräparation eingehen, bildet sich in Abbildung 6.30 keine Linie, sondern ein breiteres Band aus. Die entsprechende Ausgleichsgerade durch alle 12 Messpunkte kann durch die Gleichung

$$T_{\text{Temper}} \approx \frac{1}{6} T_{\text{Smp}} + 700\text{K} \quad (6.5)$$

angenähert werden, wobei ein Toleranzintervall von $\pm 150\text{K}$ berücksichtigt werden muss (siehe schwarze und gestrichelte Linien in Abbildung 6.30). In allen Fällen liegt T_{Temper} deutlich unterhalb der Schmelztemperatur. Eine wichtige Größe ist die auf die Schmelztemperatur bezogene Temperatur beim Tempern $T_{\text{Temper}}/T_{\text{Smp}}$. Trägt man diese über der Schmelztemperatur auf (Abbildung 6.31), so wird deutlich, dass der Quotient von rund 0,7–0,8 bei niedrigem T_{Smp} sukzessive bis 0,4 bei den größten T_{Smp} -Werten absinkt. Der Effekt ist bei hochtemperaturfesten Materialien wie STF und YSZ besonders ausgeprägt.

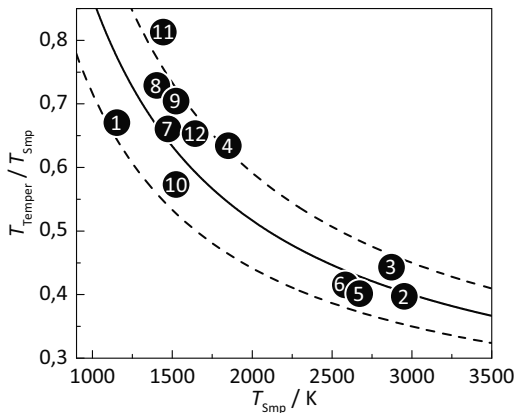


Abbildung 6.31: Auf den Schmelzpunkt bezogene Schichttemperatur $T_{\text{Temper}}/T_{\text{Smp}}$ von leitfähigen ADM-Funktionsschichten über ihrer Schmelztemperatur T_{Smp} . Daten aus dieser Arbeit (1 = BiCuTiVO_x , 2 = 8YSZ, 3 = BZY, 4 = BCY, 5 = GDC und 6 = STF; siehe Tabelle 6.2) und Daten aus der Literatur (7 = LLZO, 8 = LAGP, 9 und 10 = NiMn_2O_4 , 11 = CuFeO_2 und 12 = BFAT; siehe Tabelle 6.3). Die schwarze Linie entspricht der Ausgleichsgeraden aus Gleichung (6.5). Die beiden gestrichelten Linien verdeutlichen das Toleranzintervall von $\pm 150\text{K}$.

Dies unterstreicht nochmals die These, dass beim Tempern von ADM-Schichten nicht die klassischen Vorgänge wie beim Sintern (Kornwachstum und -umlagerung) eine Rolle spielen. Hingegen sind der Abbau der durch Mikrospannungen hervorgerufenen Mikrodehnung und die Ausheilung von Defekten wie Versetzungen und amorphen Gitterbereichen dominierend, was bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur stattfindet. Anhand der sechs in dieser Arbeit untersuchten Funktionskeramiken zeigt sich deutlich das Potential der aerosolbasierten Kaltabscheidung für die Herstellung von funktionellen Schichten. Bei einem geeigneten Ausgangspulver können alle untersuchten Keramiken zu dichten Schichten bei Raumtemperatur abgeschieden werden. Die im abgeschiedenen Zustand reduzierten Leitfähigkeiten können dabei durch eine moderate Wärmebehandlung der Schicht angehoben werden, wodurch annähernd die Leitfähigkeitswerte von Sinterkörpern erreicht werden.

7 Herstellung von Kompositschichten über die aerosolbasierte Co-Deposition

Im folgenden Kapitel wird die Möglichkeit untersucht, dichte keramische Verbund- bzw. Kompositschichten zu erzeugen, welche aus mehreren Keramikbestandteilen bestehen. Hierzu werden anstelle von einphasigen Keramikpulvern nun Pulvermischungen mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung prozessiert. Zur Abgrenzung wird hierfür das Beschichtungsverfahren als aerosolbasierte Co-Deposition bezeichnet. Mit diesem kann das große Potential der aerosolbasierten Kaltabscheidung bei der Herstellung von funktionskeramischen Schichten durch Mischung von Materialeigenschaften sogar noch erweitert werden.

Da der RTIC-Abscheidungsmechanismus bei zwei gleichzeitig abzuschheidenden Keramikkomponenten mit verschiedenen Materialeigenschaften sehr komplex erscheint, wird im ersten Schritt anhand von drei Materialpaarungen mit verschiedenen Härten die aerosolbasierte Co-Deposition eingehend beleuchtet. Wichtige Kriterien sind hierbei die Veränderung des Mischungsverhältnisses während der Abscheidung und die Morphologie der Kompositschicht (Verteilung der jeweiligen Komponenten). Im Anschluss daran sollen elektrische Eigenschaften der Kompositschichten gezielt durch deren Zusammensetzung eingestellt werden. Alternativ dazu wird ebenfalls durch eine Temperaturnachbehandlung eine Festphasenreaktion in der Kompositschicht hervorgerufen, wodurch sich aufgrund einer *In-situ*-Kalzination wieder eine einphasige Schicht bilden kann.

7.1 Einfluss der Materialhärte auf die Kompositschichtbildung

Für die erfolgreiche aerosolbasierte Kaltabscheidung ist immer ein geeignetes Keramikpulver notwendig. Dabei sind nicht nur die reinen Materialeigenschaften (Härte, Bruchzähigkeit, Dichte) [64,77], sondern insbesondere auch die Pulvereigenschaften (Partikel- und Kristallitgrößen) [197,199,256,257] von größter Bedeutung. Da bei der aerosolbasierten Co-Deposition nun mehrere Materialien gleichzeitig abgeschieden werden, interagieren die jeweiligen Materialien und damit auch die Abscheidemechanismen miteinander. Um die Vorgänge und Einflussgrößen bei der aerosolbasierten Co-Deposition besser zu verstehen, wurden drei binäre Materialpaarungen ausgewählt, um daraus Kompositschichten zu erzeugen (Tabelle 7.1). Diese unterscheiden sich in ihren Härtewerten, um die Abscheidung von jeweils weicheren Komponenten mit härteren zu bestimmen.

Tabelle 7.1: Mohshärte der für die aerosolbasierte Co-Deposition verwendeten Keramiken

#	Materialpaarung	Mohshärten
1	STF:Al ₂ O ₃	6 : 9
2	Bi ₂ O ₃ :TiO ₂	4,5 : 6
3	Bi ₂ O ₃ :V ₂ O ₅	4,5 : 3

Bei der ersten Materialpaarung mit Strontium-Titanat-Ferrat (STF) und Al₂O₃ wird in verschiedenen Mischungsverhältnissen die gleichzeitige Abscheidung einer harten und einer sehr harten Keramik untersucht. Für alle weiteren Paarungen wird jeweils nur ein Mischungsverhältnis hergestellt und abgeschieden, wobei die erste Komponente die jeweils aufs Volumen bezogene Majoritätskomponente darstellt. Bei der zweiten und dritten Materialpaarung ist dies entsprechend Bi₂O₃. Bei diesen wird das mittelharte Bi₂O₃ mit härterem TiO₂ bzw. weicherem V₂O₅ versetzt und gemeinsam abgeschieden. Die Charakterisierung der Kompositschichten erfolgt zu großen Teilen mittels REM anhand von Aufsichten und Querschliffen, aber auch mit Röntgenbeugung und elektrischen Messverfahren.

STF:Al₂O₃-Materialsystem

Für die ersten Versuche zur aerosolbasierten Co-Deposition wird dem keramischen Funktionswerkstoff STF [17] mit Al₂O₃ ein inertes Füllstoff zugegeben, bei welchem bereits umfangreiche Erfahrungen zur Schichtherstellung über die aerosolbasierte Kaltabscheidung vorhanden sind [24,35,79,258]. Darauf aufbauend erfolgt nun eine Studie über die grundsätzliche Abscheidbarkeit bei der aerosolbasierten Co-Deposition, wobei gezielt eine mögliche Veränderung des Mischungsverhältnisses während der Abscheidung betrachtet wird.

Bei Verwendung von Mischungen bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung stellt sich gleich zu Beginn eine entscheidende Frage: Was ist bei der Auswahl der verwendeten Pulver (z.B. Partikelgröße) entscheidend? Hierbei sind zwei grundverschiedene Ansätze möglich. Bei der ersten, empirisch geprägten Lösung werden jeweils die Pulver verwendet, welche sich in den vorherigen Versuchen als Einzelkomponente optimal abscheiden ließen, die also stabile und gut haftende Schichten bei gleichzeitig hohen Abscheideraten ermöglichten. Der zweite Ansatz zielt hingegen darauf ab, die beiden Pulverkomponenten ungeachtet der unterschiedlichen Materialeigenschaften mit einer ähnlichen Partikelgröße zu verwenden, um darüber eine gleichmäßige Abscheidung zu erreichen. Zur Klärung dieser Frage wurden zwei STF50:Al₂O₃-Mischungen (Volumenverhältnis der Komponenten 50:50) mit verschiedenen Al₂O₃-Pulvern zu Schichten abgeschieden. Im ersten Fall kam ein

feinkörniges Al_2O_3 -Pulver ($d_{20}=0,25\ \mu\text{m}$, $d_{50}=0,45\ \mu\text{m}$ und $d_{90}=1,2\ \mu\text{m}$) zum Einsatz, welches als Einzelkomponente sehr gute Abscheideraten zeigte [79], aber deutlich kleiner als das selbst synthetisierte STF50 ($d_{20}=0,8\ \mu\text{m}$, $d_{50}=1,4\ \mu\text{m}$ und $d_{90}=3,5\ \mu\text{m}$) ist. Im zweiten Fall wurde ein gröberes Al_2O_3 -Pulver ($d_{20}=0,7\ \mu\text{m}$, $d_{50}=1,0\ \mu\text{m}$ und $d_{90}=2,5\ \mu\text{m}$) eingesetzt, welches deutlich besser zur STF50-Partikelgröße passt, aber in voran gegangenen Versuchen nur eine sehr niedrige Abscheiderate aufwies [79]. In den REM-Aufnahmen beider Pulver (Abbildung 7.1) ist der Größenunterschied um rund den Faktor 2 deutlich ersichtlich.

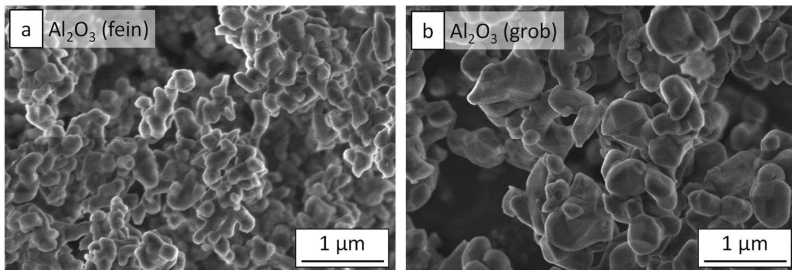


Abbildung 7.1: REM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Pulver: a) feinkörnig ($d_{50}=0,45\ \mu\text{m}$) und b) grobkörnig ($d_{50}=1,0\ \mu\text{m}$). Der Maßstab ist bei beiden Bildern gleich.

Beide STF50: Al_2O_3 -Kompositschichten sind in Abbildung 7.2 im REM-Querschliff dargestellt und in Tabelle 7.2 werden deren Schichtdicken und Mischungsverhältnisse (Flächenanteile) zusammengefasst. Zur besseren Vergleichbarkeit werden beide Kompositschichten mit identischen Sprühparametern und der gleichen Anzahl an Überfahrten (jeweils 20 bei $0,5\ \text{mm/s}$) abgeschieden. Die rund $13\ \mu\text{m}$ dicke Kompositschicht mit dem feinen Al_2O_3 -Pulver (Abbildung 7.2 a) zeigt beim Materialkontrast des RE-Detektors eine sehr homogene Vermischung aus STF-Bereichen (aufgrund der höheren Massenzahl hell) und Al_2O_3 (dunkel). Die Al_2O_3 -Bereiche sind mit $200\ \text{nm}$ bis $500\ \text{nm}$ Größe im Bereich der d_{20} - bis d_{50} -Werte des verwendeten Al_2O_3 -Pulvers. Somit ist sowohl ein Aufbrechen der größeren Al_2O_3 -Partikelfraktion (oberhalb d_{50}) als auch ein Einbetten der kleineren Al_2O_3 -Partikelfraktion (unterhalb d_{50}) möglich, oder eine Kombination aus beiden Prozessen. Das über die Fläche ermittelte Mischungsverhältnis liegt mit $47:53$ sehr nah an der ursprünglichen Zusammensetzung der verwendeten Pulvermischung. Außerdem sind keinerlei Risse oder Poren sichtbar. Somit funktioniert die Herstellung einer Kompositschicht über die aerosolbasierte Co-Deposition bei der STF: Al_2O_3 -Mischung mit dem feinkörnigen Al_2O_3 -Pulver sehr gut.

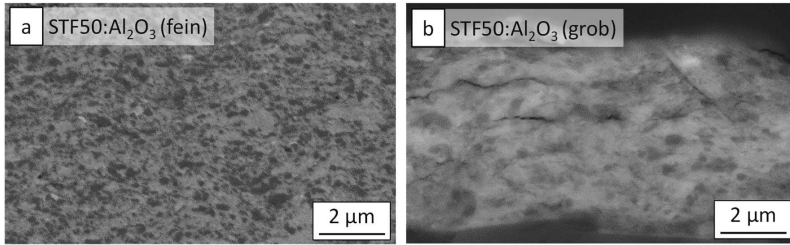


Abbildung 7.2: REM-Aufnahmen (Querschliff, RE-Detektor) von zwei verschiedenen STF50:Al₂O₃-Kompositschichten, welche über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellt wurden. Das Volumenverhältnis von STF50 zu Al₂O₃ im prozessierten Pulver beträgt jeweils 50:50. Die verwendeten Al₂O₃-Pulver sind dabei unterschiedlich: a) feinkörniges Al₂O₃ ($d_{50}=0,45\ \mu\text{m}$) und b) grobkörniges Al₂O₃ ($d_{50}=1,0\ \mu\text{m}$). Der Maßstab ist bei beiden Bildern gleich.

Beim Betrachten der Schicht mit dem grobkörnigen Al₂O₃-Pulver (Abbildung 7.2 b) fallen hingegen sofort Delaminationen innerhalb der Schicht in Form von 2 µm bis 5 µm langen, horizontal verlaufenden Rissen auf. Die Schicht ist trotz identischer Sprühparameter mit 6 µm nur halb so hoch. Auch sind die Al₂O₃-Bereiche im direkten Vergleich viel unregelmäßiger in der Kompositschicht verteilt, wobei deren Anteil von 50% im Pulver auf 31% in der Schicht abnimmt.

Tabelle 7.2: Schichtdicke und Mischungsverhältnis (Flächenanteil) der beiden STF:Al₂O₃-Kompositschichten sowie das Volumenverhältnis der verwendeten STF:Al₂O₃-Pulvermischung (über EDX bestimmt)

Mischung	Einwaage (über EDX)	Mischungsverhältnis	Schichtdicke
STF50:Al ₂ O ₃ -(fein)	50:50	47:53	13 µm
STF50:Al ₂ O ₃ -(grob)	50:50	31:69	6 µm

Somit kann, zumindest stellvertretend für diese Materialpaarung mit den erwähnten Härtewerten (siehe Tabelle 7.1), die eingangs gestellte Frage nach der Auswahl der geeigneten Pulverkomponenten beantwortet werden. Für eine gute aerosolbasierte Co-Deposition ist es von Vorteil, wenn sich bereits beide Einzelkomponenten mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung gut abscheiden lassen. Dadurch auftretende Unterschiede in den Partikelgrößen können bei der aerosolbasierten Co-Deposition toleriert werden. Für die folgenden Versuche wird deshalb nur das feinkörnige Al₂O₃-Pulver verwendet. Außerdem wird anstelle des hochdotierten STF50 ein STF35-Pulver genutzt, da dieses die temperaturunabhängige Leitfähigkeit zwischen 700 °C und 800 °C aufweist [17].

Anhand von vier STF35:Al₂O₃-Pulvermischungen mit den volumenbezogenen Mischungsverhältnissen 80:20, 60:40, 40:60 und 20:80 wird die aerosolbasierte Co-Deposition nun eingehend untersucht. Eine Pulvercharakterisierung erfolgt mittels Röntgenbeugung zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung und der Partikelgrößenmessung. Die Probenbenennung, sowohl bei den Pulvern als auch bei den Schichten, bezieht sich jeweils auf den nominellen Volumenanteil. Die Partikelgrößen und experimentell bestimmten Zusammensetzungen der Pulvermischungen sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Details der Versuche sind in [27] beschrieben.

Tabelle 7.3: Mischungsverhältnis der Pulver und der damit über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellten STF35:Al₂O₃-Kompositschichten

Mischung	Pulver STF35:Al ₂ O ₃	Pulver d_{50} in μm	Volumenanteil φ von Al ₂ O ₃ in %		
			nominell	Pulver (XRD)	Schicht (EDX)
100:0		2,2	0	0	0
80:20		1,8	20	20	29
60:40		1,6	40	40	42
40:60		1,3	60	60	56
20:80		1,1	80	81	75
0:100		0,9	100	100	100

In Abbildung 7.3 sind die Röntgenbeugungsdiagramme des am Lehrstuhl synthetisierten STF35, des kommerziell verfügbaren Al₂O₃ und stellvertretend der 40:60-STF35:Al₂O₃-Mischung nach der Mahlung dargestellt. Alle Reflexe des STF35-Pulvers können eindeutig der kubischen Perowskitstruktur zugeordnet werden und stimmen mit der Literatur von Sahner *et al.* [259] überein. Somit ist dieses wie gewünscht einphasig und enthält keine Zweitphasen, welche die anschließende aerosolbasierte Co-Deposition beeinflussen könnten. Das Al₂O₃-Pulver kann ebenfalls vollständig als α -Al₂O₃ ermittelt werden. Das Beugungsmuster der 40:60-Mischung besteht ausschließlich aus Reflexen, welche von STF35 bzw. Al₂O₃ stammen. Somit kann ebenfalls eine mechano-chemische Synthese während der kurzen Homogenisierungsmahlung ausgeschlossen werden. Die anhand einer Rietveld-Verfeinerung bestimmten Mischungsverhältnisse stimmen bei allen Pulvermischungen gut mit den nominellen Einwaagen überein (Tabelle 7.3). Diese Pulvermischungen liegen somit ausschließlich in der gewünschten binären Form und dem gewünschten Verhältnis vor und eignen sich folglich gut für die Untersuchung der aerosolbasierten Co-Deposition, da die Ergebnisse nicht durch ungewollte beim Mahlen erzeugte Nebenphasen oder durch Abrieb verfälscht werden können.

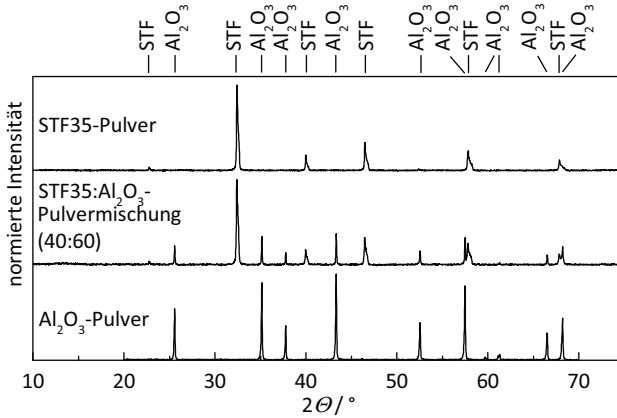


Abbildung 7.3: Röntgenbeugungsdiagramm der verwendeten STF35- und Al_2O_3 -Pulver und stellvertretend einer STF35: Al_2O_3 -Mischung im Verhältnis 40:60

Die Partikelgrößen des STF35- und Al_2O_3 -Ausgangspulvers (Abbildung 7.4) zeigen eine breite und grundsätzlich monomodale Verteilung. Dabei ist Al_2O_3 mit $d_{50}=0,9\mu m$ wie erwartet kleiner als STF35 mit $d_{50}=2,2\mu m$, wobei die Werte betragsmäßig etwas über den vorherigen Messungen liegen. Die Ausläufer in allen Messungen hin zu hohen Größen deuten auf eine geringfügige Agglomeration hin. Da lockere Agglomerate durch die Ultraschallbehandlung vor der Messung aufgebrochen werden, scheint es sich hierbei um härtere Agglomerate zu handeln.

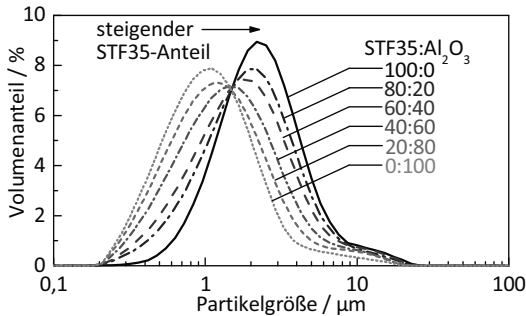


Abbildung 7.4: Partikelgrößenverteilungen von STF35 und Al_2O_3 sowie deren STF35: Al_2O_3 -Mischungen. Dass bei einer Partikelgröße von $1,5\mu m$ die Mischungen den gleichen Wert zeigen, scheint zufällig zu sein.

Alle Pulvermischungen behalten eine monomodale Verteilung aufgrund der weit überlappenden Verteilungen des STF35- und Al_2O_3 -Ausgangspulvers bei, was wiederum auf eine erfolgreiche, homogene Vermischung hindeutet.

Sowohl das STF35-Pulver als auch die hergestellten Mischungen können zu gut haftenden und stabilen Schichten auf Al_2O_3 -Substraten und auch auf Elektrodenstrukturen (siebgedruckte Gold-Vierleiter-Strukturen) abgeschieden werden (Abbildung 7.5), wobei Schichtdicken zwischen $5\ \mu\text{m}$ (20:80) und $20\ \mu\text{m}$ (80:20) erreicht werden.

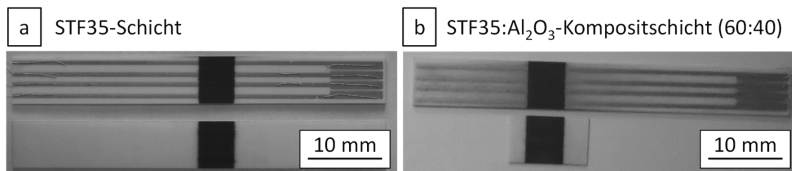


Abbildung 7.5: Beispiele der hergestellten STF35-ADM-Schichten und der STF35: Al_2O_3 -Kompositschichten (60:40) auf Al_2O_3 -Substraten und siebgedruckten Goldelektroden auf Al_2O_3

In Abbildung 7.6 sind die Querschliffe aller Kompositschichten sichtbar. Durch den hohen Materialkontrast des verwendeten RE-Detektors erscheinen Bereiche mit STF35 wieder hell und mit Al_2O_3 dunkel, wodurch sich beide Keramiken optisch gut voneinander unterscheiden lassen. Bei der 80:20-Kompositschicht mit dem geringsten Al_2O_3 -Anteil stellt STF35 eindeutig die kontinuierliche Matrix dar, in welche zufällig aber gleichmäßig verteilt Al_2O_3 -Partikel mit bis zu $500\ \text{nm}$ Durchmesser eingebettet sind. Diese Beobachtung deckt sich mit vorherigen Ergebnissen bei STF50: Al_2O_3 -(fein) (Abbildung 7.2 a). Häufig liegen die Al_2O_3 -Partikel nur einzeln vor und nicht als abgeflachter und deformierter Partikelverbund. Dies legt die Vermutung nahe, dass nur beim weicheren STF35 der Mechanismus der Aufprallverfestigung (RTIC) mit einem Aufbrechen und einer plastischen Verformung der STF35-Partikel stattgefunden hat. Die Al_2O_3 -Partikel werden bis zu einer Partikelgröße von rund $500\ \text{nm}$ hingegen durch ihre kinetische Energie beim Aufprall ohne eine Abnahme der Partikelgröße eingebettet, was deren weiterhin runde Form erklären würde. Die übrigen, größeren Al_2O_3 -Partikel werden wahrscheinlich nicht abgeschieden, da der Impulsübertrag beim Auftreffen auf der weicheren STF35-Schicht nicht für die Aufprallverfestigung ausreicht, diese aber auch aufgrund ihrer Größe und damit einhergehender niedrigeren Geschwindigkeit [260,261] nicht eingebettet werden können. Eine Erhöhung des Al_2O_3 -Volumenanteils (60:40-Mischung) erhöht auch die Menge an Al_2O_3 in der Kompositschicht, wobei STF35 weiterhin die kontinuierliche Phase darstellt.

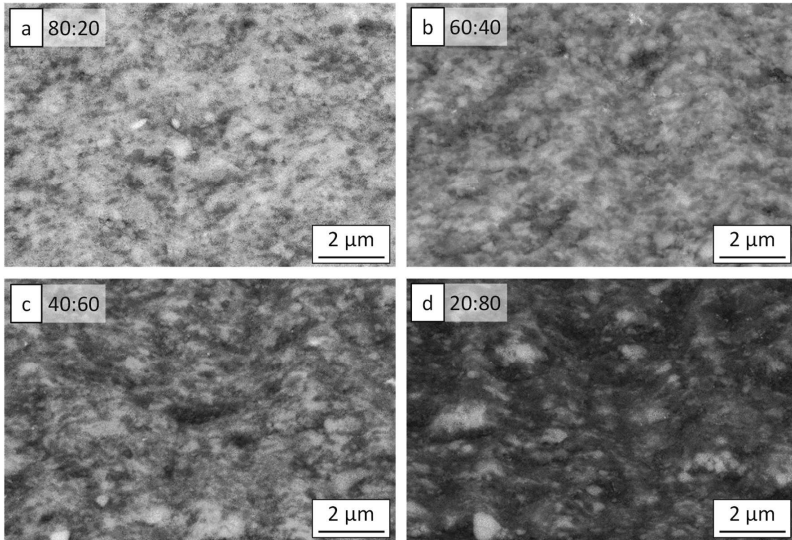


Abbildung 7.6: REM-Aufnahmen (Querschliff, RE-Detektor) der über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellten STF35:Al₂O₃-Kompositschichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen im prozessierten Pulver: a) 80:20, b) 60:40, c) 40:60 und d) 20:80 (der Maßstab ist bei allen Bildern identisch)

Wird der Al₂O₃-Volumenanteil weiter auf 60% (40:60-Mischung) erhöht, wird eine Veränderung in der Schichtmorphologie deutlich. Nun bilden STF35 und Al₂O₃ ein interpenetrierendes Netzwerk im Sub-Mikrometer-Bereich aus. Beim höchsten Al₂O₃-Anteil (20:80-Mischung) von 80% stellt dieses nun die kontinuierliche Phase dar, in welcher STF35-Bereiche verteilt sind. Im direkten Vergleich zur 80:20-Kompositschicht sind die STF35-Fragmente hier deutlich größer und zum Teil stark verformt, was auf ein gleichzeitiges Aufbrechen und Kaltverfestigen sowohl von Al₂O₃ als auch STF35 hinweist. Alle hergestellten Kompositschichten sind dicht und frei von Rissen bzw. Delaminationen. Somit ist die aerosolbasierte Co-Deposition des STF35:Al₂O₃-Materialsystems über einen sehr großen Mischungsbereich erfolgreich.

An jeweils zwei Stellen pro Kompositschicht wird mittels EDX die Zusammensetzung gemessen. Aus den Massenanteilen wird über die theoretische Dichte auf die Volumenanteile rückgerechnet, welche ebenfalls in Tabelle 7.3 zusammengefasst sind. Die Zusammensetzung der Kompositschicht stimmt dabei annähernd mit der Mischung im Pulver überein. Somit wird das Mischungsverhältnis bei der aerosolbasierten Co-Deposition bei Verwendung einer geeigneten Materialpaarung grundsätzlich beibehalten. Jedoch kommt es beim minimalen und maximalen Al₂O₃-Anteil zu einer geringfügigen

Abweichung. Bei der 80:20-Kompositschicht ist der Anteil auf 29% erhöht, während dieser bei der 20:80-Kompositschicht auf nur 75% herabgesetzt ist (Abbildung 7.7). Dieses Verhalten deutet auf eine bevorzugte Abscheidung der Minoritätskomponente hin. Eine genaue Aussage über die Schichtzusammensetzung bei noch niedrigeren Al_2O_3 -Anteilen unter 20% bzw. bei sehr hohen Anteilen über 80% ist mit den vorhandenen Versuchen nicht möglich, weshalb ein angenommener Verlauf in diesem Bereich nur gestrichelt dargestellt ist.

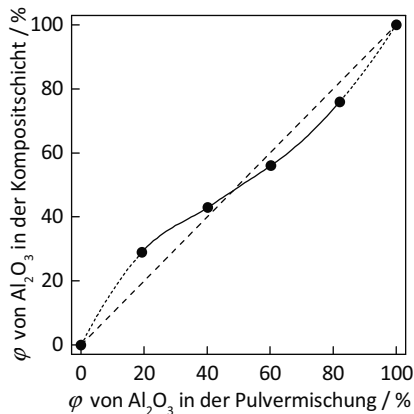


Abbildung 7.7: Veränderung des Al_2O_3 -Volumenanteils φ während der aerosolbasierten Co-Deposition: Vergleich der Pulvermischung und der daraus hergestellten Kompositschichten

Eine Erklärung für das beschriebene Abscheideverhalten ist folgendermaßen möglich: Bei niedrigen Al_2O_3 -Anteilen können die Al_2O_3 -Partikel mit einer sehr hohen Mohshärte von 9 einfach in die weichere STF35-Matrix (Mohshärte 6) eingebettet werden, wodurch mehr Al_2O_3 -Partikel am Schichtaufbau beteiligt sind und folglich weniger ohne Abscheidung zurückprallen und vom Gasvolumenstrom abtransportiert werden. Umgekehrt können für den Fall von hohen Al_2O_3 -Anteilen die weicheren STF35-Partikel durch nachfolgenden Aufprall von harten Al_2O_3 -Partikeln zerkleinert und dabei verfestigt werden („Hammering“-Effekt [80]). Dadurch nehmen oberflächlich schwach angehaftete STF35-Partikel, welche sonst abgetragen werden, durch eine zusätzliche Verfestigung ebenfalls am Schichtaufbau teil. Bei dieser Veränderung der Zusammensetzung während der aerosolbasierten Co-Deposition spielt auch die geringe Abscheideeffizienz von rund einem Prozent [262] eine entscheidende Rolle. Während die Abscheideeffizienz der Majoritätskomponente kaum durch die geringe Menge der Minoritätskomponente beeinflusst wird, kann die Abscheidung der Minoritätskomponente durch die beschriebenen Prozesse deutlich verstärkt werden.

Da sowohl Material- (Härte und Dichte) als auch Partikeleigenschaften (Größe und Verteilung, Agglomerationsneigung) die aerosolbasierte Kaltabscheidung stark beeinflussen, kann der gezeigte Verlauf des Mischungsverhältnisses (Abbildung 7.7) nicht pauschal auf weitere Materialpaarungen übertragen werden. Dennoch zeigt sich, dass bei einer geeignet konditionierten Materialpaarung annähernd jede binäre Zusammensetzung zu Kompositschichten abgeschieden werden kann. Zusätzlich kann bei einem bekannten System bereits im Voraus das Mischungsverhältnis prognostiziert werden. Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften erfolgt in Kapitel 7.2.

Bi₂O₃:TiO₂-Materialsystem

Nachdem zuvor binäre Mischungen mit stark unterschiedlichen Härten untersucht wurden, folgen nun zwei Materialsysteme, welche auf der Mohshärte-Skala nur um 1,5 auseinander liegen. Ziel ist neben der grundsätzlichen Untersuchung der aerosolbasierten Co-Deposition auch eine anschließende *In-situ*-Kalzination der Kompositbeschichtung (Kapitel 7.3). Hierfür wurde eine Bi₂O₃:TiO₂-Mischung in der Stöchiometrie Bi₄Ti₃O₁₂ (molares Verhältnis Bi₂O₃:TiO₂ = 2:3) hergestellt. Die Charakterisierung des Pulvers hinsichtlich der Partikelmorphologie und der Zusammensetzung (siehe Gleichungen (7.2) bis (7.5) und Tabelle 7.4) erfolgte anhand von REM-Aufnahmen (Abbildung 7.8). Die Bi₂O₃-Partikel (im RE-Detektor hell) weisen eine breite Partikelgrößenverteilung zwischen 0,1 µm und 10 µm auf, besitzen deutlich ausgeprägte Kanten und Spitzen und sind unregelmäßig geformt. Im Gegensatz dazu sind die TiO₂-Partikel mit einer Größe von 0,1 µm bis 1 µm kleiner und dabei enger verteilt. Die Partikel beider Materialien liegen einzeln ohne Agglomeration vor und sind gut ineinander vermischt. Eine vorzeitige Reaktion von beiden Keramiken durch die kurze Homogenisierungsmahlung ist nicht erkennbar.

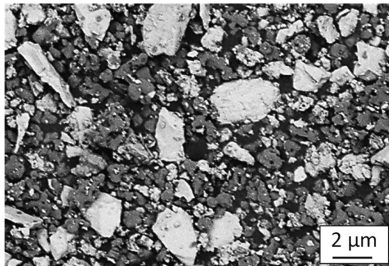


Abbildung 7.8: REM-Aufnahme (RE-Detektor) der gemahlene Bi₂O₃:TiO₂-Pulvermischung, welche für die aerosolbasierte Co-Deposition verwendet wird. Bi₂O₃ erscheint aufgrund der höheren Massenzahl im RE-Detektor heller als TiO₂.

Aus dem molaren Verhältnis $n_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/n_{\text{TiO}_2} = 2:3$ der Bi₂O₃:TiO₂-Mischung wird auf Grundlage der Gleichung

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{\rho_i \cdot V_i}{M_i} \quad (7.1)$$

das nominelle Volumenverhältnis in der Pulvermischung $V_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/V_{\text{TiO}_2}$ über

$$\frac{V_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{V_{\text{TiO}_2}} = \frac{M_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \cdot \rho_{\text{TiO}_2} \cdot n_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{M_{\text{TiO}_2} \cdot \rho_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \cdot n_{\text{TiO}_2}} \quad (7.2)$$

zu 1,85:1 berechnet. Da an Bildern experimentell nur Flächenverhältnisse bestimmt werden können, wird zum Vergleich das nominelle Volumenverhältnis $V_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/V_{\text{TiO}_2}$ unter Annahme runder Partikel mit einer Projektionsfläche A_i von

$$A_i = \frac{\pi}{4} d_i^2 \quad (7.3)$$

unter einem Volumen

$$V_i = \frac{\pi}{6} d_i^3 \quad (7.4)$$

bei einer mittleren Partikelgröße $d_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \approx 3 \mu\text{m}$ und $d_{\text{TiO}_2} \approx 0,5 \mu\text{m}$ über die Gleichung

$$\frac{A_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{A_{\text{TiO}_2}} = \frac{d_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{V_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{V_{\text{TiO}_2}} \quad (7.5)$$

zu einem nominellen Flächenverhältnis $A_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/A_{\text{TiO}_2}$ angenähert (Tabelle 7.4). Hierbei stimmen das experimentelle und nominelle Flächenverhältnis gut überein.

Tabelle 7.4: Mischungsverhältnis der Pulver und der damit über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellten Bi_2O_3 : TiO_2 -Kompositschichten

Bi_2O_3 : TiO_2	Volumenverhältnis	$d_{\text{Bi}_2\text{O}_3} / d_{\text{TiO}_2}$	Flächenverhältnis	
	(nominell)	in μm	(nominell)	(experimentell)
Pulver	1,85:1	3,0 / 0,5	0,31:1	0,32:1
Schicht	1,85:1	0,5 / 0,5	1,85:1	1,78:1

Mit dieser Pulvermischung können Kompositschichten mit sehr hohen Schichtdicken bis $50 \mu\text{m}$ auf allen untersuchten Substraten (Al_2O_3 , Gold-Interdigital-Elektroden und Silizium) hergestellt werden. Alle Schichten weisen optisch eine hohe Qualität auf (Abbildung 7.9). Trotz der hohen Dicken sind die Schichten transluzent, weshalb z.B. die Goldelektroden unter der Beschichtung sichtbar geblieben sind.

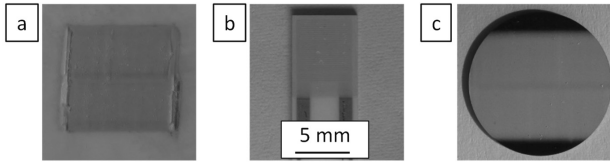


Abbildung 7.9: Lichtmikroskopaufnahmen der über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellten $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschichten auf verschiedenen Substraten: a) Al_2O_3 , b) Gold-Interdigital-Elektroden auf Al_2O_3 und c) Silizium

Die hohe Qualität der Kompositschicht wird besonders in Querschliff-Aufnahmen deutlich (Abbildung 7.10). Die $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschicht ist gleichmäßig und enthält ungeachtet der hohen Schichtdicke keine Delaminationen. Typisch für die aerosolbasierte Kaltabscheidung ist die Welligkeit bzw. Rauheit der Schichtoberfläche, hier zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $2\ \mu\text{m}$, welche durch den RTIC-Mechanismus hervorgerufen wird. Diese tritt durch das Aufbrechen und die plastische Verformung der auftreffenden Partikel auf, wobei sich diese abflachen. Da die Bi_2O_3 -Partikel mit bis zu $10\ \mu\text{m}$ etwas oberhalb der typischen Partikelgröße von ADM-Pulvern liegen, ist mutmaßlich auch die Welligkeit der Schichtoberfläche geringfügig erhöht.

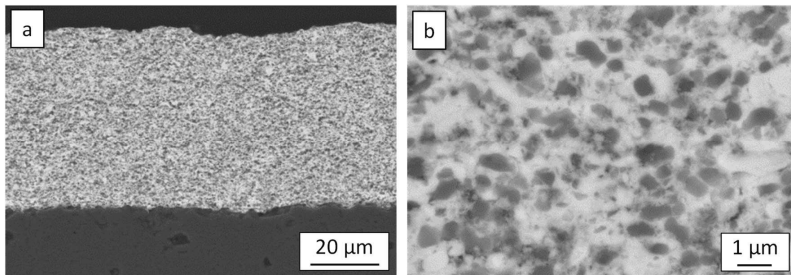


Abbildung 7.10: REM-Aufnahmen (Querschliff, RE-Detektor) der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschicht auf einem Al_2O_3 -Substrat, welche über aerosolbasierte Co-Deposition erzeugt wurde: a) Übersichtsbild und b) Detailaufnahme

Die TiO_2 -Bereiche (dunkel) sind gleichmäßig in der Bi_2O_3 -Matrix (hell) verteilt, was in der Detailaufnahme gut erkennbar ist. Dabei stimmen die durchschnittlichen Größen der abgeschiedenen TiO_2 -Bereiche mit den Durchmessern der Ausgangspartikel ($d_{\text{TiO}_2} \approx 0,5\ \mu\text{m}$) überein. Dies deutet erneut darauf hin, dass die härteren TiO_2 -Partikel nicht über den klassischen RTIC-Mechanismus abgeschieden werden, sondern sich ohne aufzubrechen in die weichere Bi_2O_3 -Matrix einbetten. Deshalb wird angenommen, dass das weichere Bi_2O_3 für die Abscheidung der dichten Schicht verantwortlich ist, da nur bei diesem die deutliche Abnahme der Partikelgröße auftritt. Das über die REM-Bilder ermittelte Flächenverhältnis

von Bi_2O_3 zu TiO_2 in der Kompositschicht beträgt 1,78:1 und stimmt dabei gut mit dem nominellen Verhältnis von 1,85:1 überein (Tabelle 7.4). Bei letzterem werden nun mittlere Bereichsgrößen von $d_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \approx d_{\text{TiO}_2} \approx 0,5 \mu\text{m}$ für die Berechnung angenommen, da Bi_2O_3 wie beschrieben beim Auftreffen aufbricht.

Die homogene Vermischung von TiO_2 und Bi_2O_3 auf der Mikrometer-Skala ist dabei zwanglos durch nachträgliches Einbetten („Hineinschießen“) von TiO_2 -Partikeln erklärbar, denn ansonsten müssten sich die TiO_2 -Bereiche ähnlich konventioneller Korngrenzen um mehrere Mikrometer große Bi_2O_3 -Bereiche anordnen, was jedoch nicht der Fall ist. REM-Aufnahmen wurden zur Überprüfung dieser These herangezogen, wobei ein identischer Bildausschnitt sowohl mit dem RE- als auch dem SE-Detektor aufgenommen wird (Abbildung 7.11), um den Material- und Oberflächenkontrast auszunutzen. In der linken Abbildung mit dem Materialkontrast ist auch oberflächlich eine homogene Vermischung von Bi_2O_3 und TiO_2 ersichtlich. Neben den TiO_2 -Partikeln mit $0,5 \mu\text{m}$ Durchmesser sind auch vereinzelte, größere Partikel mit bis zu $2 \mu\text{m}$ Größe vorhanden, welche mit Kreisen markiert sind. An diesen Stellen befinden sich deutliche Vertiefungen bzw. Krater in der Oberfläche (rechte Abbildung), was für ein Eindringen der großen TiO_2 -Partikel in die weiche Bi_2O_3 -Matrix spricht. Kleinere Partikel werden aufgrund der niedrigen Masse und dem damit verbundenen verringerten Impuls weniger tief eingebettet, wodurch die Oberfläche nur aufgeraut wird.

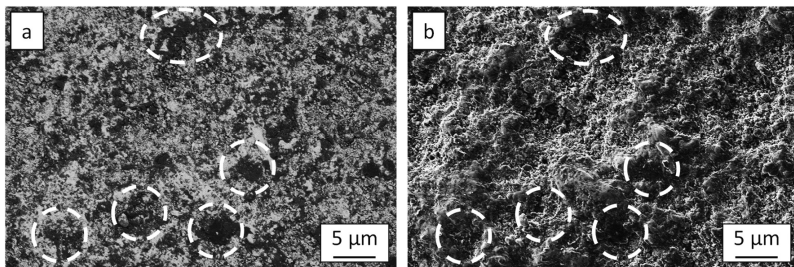


Abbildung 7.11: REM-Aufnahmen (Aufsicht) der Oberfläche einer $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschicht auf einem Al_2O_3 -Substrat, welche über die aerosolbasierte Co-Deposition erzeugt wurde. Der Bildausschnitt wurde mit zwei verschiedenen Detektoren aufgenommen: a) RE-Detektor (Materialkontrast) b) SE-Detektor (Oberflächentopographie). Die Kreise markieren große TiO_2 -Bereiche in beiden Bildern.

Mutmaßlich durch den Beschuss und das Einbetten von hartem TiO_2 wird die Kompositschicht zusätzlich verdichtet, was eine hohe Schichtqualität ohne Poren oder Risse begünstigt. Weiterhin steigt die Abscheiderate bei gleichen Sprühparametern im Vergleich zu reinem Bi_2O_3 um 56% an ($r_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 160 \mu\text{m} \cdot \text{mm}^2/\text{min}$ und $r_{\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2} = 250 \mu\text{m} \cdot \text{mm}^2/\text{min}$). Ein ähnliches Verhalten wird beim Niederdruck-

Kaltgasspritzen beobachtet, wo durch Zugabe von Keramikpartikeln die Stabilität und die Dichte von Metallschichten erhöht wird, möglicherweise auch durch eine Aufschlagsverfestigung [263]. Ebenfalls benötigen sehr harte Keramiken wie Wolframkarbid beim Kaltgasspritzen eine weitere duktile Phase, damit der Abscheidungsmechanismus funktioniert [264].

Zusammenfassend können Kompositschichten mit der aerosolbasierten Co-Deposition aus der vorgestellten $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Mischung hergestellt werden. Dichte und bis zu $50\mu\text{m}$ dicke Kompositschichten können auf verschiedenen Substraten abgeschieden werden, wobei das Mischungsverhältnis der Pulvermischung bei der Abscheidung unverändert beibehalten wird.

$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Materialsystem

Bei der aerosolbasierten Co-Deposition von $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ wird die vorher verwendete, harte Minoritätskomponente TiO_2 durch weiches V_2O_5 ausgetauscht, um die gemeinsame Abscheidung einer mittelharten und einer weichen Keramik zu untersuchen. In Abbildung 7.12 ist eine REM-Aufnahme der für die Schichterzeugung verwendeten Pulvermischung dargestellt. Die Bi_2O_3 -Partikel (hell) liegen weiterhin im Größenbereich von $0,1\mu\text{m}$ bis $10\mu\text{m}$ vor. Man findet jedoch oberflächlich dunklere, bis $1\mu\text{m}$ große „Flecken“. V_2O_5 -Partikel (dunkel) besitzen hingegen eine engere Partikelgrößenverteilung zwischen $0,3\mu\text{m}$ bis $2\mu\text{m}$.

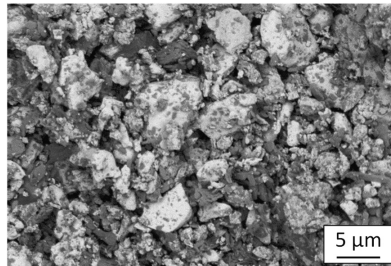


Abbildung 7.12: REM-Aufnahme (RE-Detektor) der gemahlene $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Pulvermischung, welche für die aerosolbasierte Co-Deposition verwendet wird. Bi_2O_3 erscheint aufgrund der höheren Massenzahl im RE-Detektor heller als V_2O_5 .

Die dunklen Flecken auf dem Bi_2O_3 deuten darauf hin, dass hier bereits eine Reaktion der Ausgangsoxide stattgefunden hat. Dabei handelt es sich möglicherweise um eine mechanochemische Synthese, welche während der Homogenisierungsmahlung in der Planetenkugelmühle aufgetreten ist. Eine Reaktion von Bi_2O_3 und V_2O_5 zu BiVO_4 oder $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ während der (Hochenergie)-Mahlung wird von mehreren Gruppen beobachtet [265–267]

(was diese Vermutung stützt) und konnte trotz der kurzen Homogenisierungsdauer von einer Stunde nicht vollständig vermieden werden.

Da das Ziel in der späteren *In-situ*-Kalzination von $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ zu $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ besteht, erfolgt die Mischung der Ausgangsoxide im molaren Verhältnis $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5=2:1$. Daraus ergibt sich analog zu Gleichung (7.2) das nominelle Volumenverhältnis von $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5=1,93:1$. Unter Annahme der mittleren Partikelgröße $d_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \approx 5 \mu\text{m}$ und $d_{\text{V}_2\text{O}_5} \approx 1 \mu\text{m}$ aus Abbildung 7.12 errechnet sich gemäß Gleichung (7.5) das nominelle Flächenverhältnis im Pulver von 0,39:1, was wieder gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 0,40:1 übereinstimmt (Tabelle 7.5).

Tabelle 7.5: Mischungsverhältnis der Pulver und der damit über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellten $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschichten

$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$	Volumenverhältnis	$d_{\text{Bi}_2\text{O}_3} / d_{\text{V}_2\text{O}_5}$ in μm	Flächenverhältnis	
	(nominell)		(nominell)	(experimentell)
Pulver	1,93:1	5,0 / 1,0	0,39:1	0,40:1
Schicht	1,93:1	1,0 / 0,5	0,97:1	0,67:1

Die Herstellung von $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschichten über die aerosolbasierte Co-Deposition war wieder auf allen untersuchten Substraten erfolgreich (Abbildung 7.13). Im Vergleich zu den $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschichten ändert sich dabei die Farbe von grau-weiß durch das enthaltene V_2O_5 zu orange-braun. In den Schichten sind jedoch auch vereinzelte Ausbrüche sichtbar (mit Ellipse markierte helle Stellen).

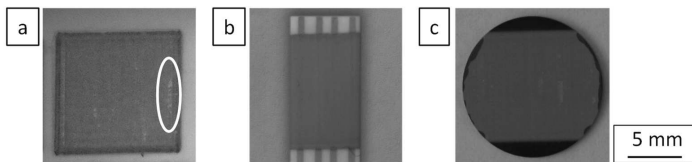


Abbildung 7.13: Lichtmikroskopaufnahmen der über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellten $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschichten auf verschiedenen Substraten: a) Al_2O_3 , b) Gold-Interdigital-Elektroden auf Al_2O_3 und c) Silizium

Bei den $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschichten sinkt die Abscheiderate im Vergleich zu reinem Bi_2O_3 allerdings um 25% ab ($r_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 160 \mu\text{m}\cdot\text{mm}^2/\text{min}$, $r_{\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5} = 120 \mu\text{m}\cdot\text{mm}^2/\text{min}$). Im REM-Übersichtsbild (Abbildung 7.14) ist zunächst eine Kompositschicht mit gleichmäßiger Dicke ohne Delaminationen ersichtlich. Die Welligkeit der Schichtoberfläche liegt hier sogar

unterhalb von $1\ \mu\text{m}$. Die Verteilung von Bi_2O_3 und V_2O_5 erscheint ungleichmäßiger, da deutliche Helligkeitsunterschiede innerhalb der Schicht vorhanden sind.

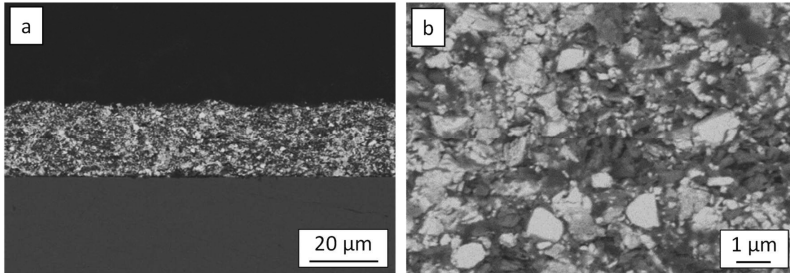


Abbildung 7.14: REM-Aufnahme (Querschliff, RE-Detektor) der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschicht auf einem Al_2O_3 -Substrat, welche über die aerosolbasierte Co-Deposition erzeugt wurde: a) Übersichtsbild und b) Detailaufnahme

In der Detailaufnahme der Kompositschicht (Abbildung 7.14 b) ist wieder eine Vermischung von Bi_2O_3 und V_2O_5 ersichtlich, jedoch mit stark veränderter Morphologie im Vergleich zur $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschicht (Vergleich Abbildung 7.10 b). Sowohl Bi_2O_3 als auch V_2O_5 liegen mit $d_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \approx 1\ \mu\text{m}$ und $d_{\text{V}_2\text{O}_5} \approx 0,5\ \mu\text{m}$ in einer verkleinerten Größe vor. Damit muss in diesem Fall zunächst bei beiden Materialien der RTIC-Mechanismus stattgefunden haben. Es existiert jedoch keine kontinuierliche Matrix, stattdessen sind beide Komponenten ungleichmäßig miteinander vermischt. Besonders in V_2O_5 -reichen Gebieten sind dazu Poren mit einer Größe bis zu $500\ \text{nm}$ erkennbar. Bei genauer Betrachtung der hellen Bi_2O_3 -Bereiche fallen zwei verschiedene Fälle auf. Es treten einerseits vermehrt Bereiche mit rund $1\ \mu\text{m}$ Größe und der ursprünglichen, kantigen Bi_2O_3 -Partikelform auf. Hier ist ein Einbetten der Partikel ohne Aufbrechen anzunehmen. Hingegen sind die größeren Bi_2O_3 -Bereiche in der linken Bildhälfte von Abbildung 7.14 b stärker verformt und haben diffuse Ränder, was für das ADM-typische Aufbrechen mit anschließender plastischer Verformung spricht.

Die Bildanalyse ergibt ein Flächenverhältnis von $0,67:1$, welches nun stark vom nominellen Flächenverhältnis von $0,97:1$ abweicht (Tabelle 7.5). Somit verarmt die Kompositschicht während der aerosolbasierten Co-Deposition an Bi_2O_3 , wodurch die gewünschte Stöchiometrie nicht mehr vorliegt. Wenn eine weiche Keramik an der aerosolbasierten Co-Deposition beteiligt ist, verändert sich folglich das Abscheideverhalten drastisch. Mutmaßlich scheidet sich V_2O_5 aufgrund der sehr niedrigen Härte, aber auch der niedrigen Dichte (und damit dem niedrigen Impuls) schlechter über den RTIC-Mechanismus ab. Weiche Partikel brechen beim Aufprall zwar prinzipiell auf, aber in einem geringeren Umfang als dies bei härteren Materialien der Fall ist. Damit ist die Anbindung schlechter, da weniger frische und reaktive Bruchflächen zur Neubildung der Schicht existieren. Die

Folge sind entweder Poren, da das Partikel beim Aufprall seine Form nur geringfügig ändert oder nur lose gebundene V_2O_5 -Partikel an der Schichtoberfläche. Letztere haben einen negativen Einfluss auf die Abscheidung nachfolgender Partikel, da der kinetische Impuls beim Auftreffen von der weichen Oberfläche wie bei einem Kissen absorbiert wird (in der Literatur als „cushion effect“ beschrieben), was den RTIC-Mechanismus verhindert [268]. Zusätzlich ist die Oberfläche der Bi_2O_3 -Partikel mit V_2O_5 bzw. Bismutvanadaten besetzt (siehe Abbildung 7.12), was ebenfalls einen Einfluss auf die Abscheidung besitzen kann. Dadurch könnte analog zur „Mechanically Assisted Charged Aerosol Deposition Method“ bevorzugt dieses oberflächlich angelagerte V_2O_5 auf den Bi_2O_3 -Partikeln abgeschieden werden [269].

In Abbildung 7.15 ist die Oberfläche der $Bi_2O_3:V_2O_5$ -Kompositschicht im RE- und SE-Detektor dargestellt. Diese Schichtoberfläche ist zerklüftet und besitzt wie bereits angenommen viele nur lose angebundene Partikel (sowohl Bi_2O_3 als auch V_2O_5), welche exemplarisch mit Kreisen markiert sind. Eine Ausnahme stellen die $2\mu\text{m}$ bis $4\mu\text{m}$ großen Bi_2O_3 -Partikel (Rechtecke) dar, welche eine ADM-typische glatte, leicht gewellte Oberfläche besitzen. Dies stützt die These, dass bei größeren Bi_2O_3 -Partikeln der RTIC-Mechanismus funktioniert, während kleinere Partikel nur oberflächlich an weiche V_2O_5 -Bereiche angelagert bzw. teilweise eingebettet werden können.

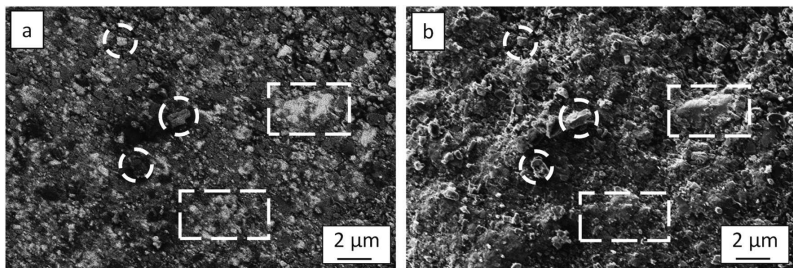


Abbildung 7.15: REM-Aufnahmen (Aufsicht) der Oberfläche einer $Bi_2O_3:V_2O_5$ -Kompositschicht auf einem Al_2O_3 -Substrat, welche über die aerosolbasierte Co-Deposition erzeugt wurde. Der Bildausschnitt wurde mit zwei verschiedenen Detektoren aufgenommen: a) RE-Detektor (Materialkontrast) b) SE-Detektor (Oberflächentopographie). Die Kreise markieren lose angebundene Partikel in beiden Bildern, während die Rechtecke große Bi_2O_3 -Partikel zeigen.

Die aerosolbasierte Co-Deposition der $Bi_2O_3:V_2O_5$ -Mischung ist damit nur teilweise erfolgreich. Grundsätzlich ist die Herstellung einer Kompositschicht möglich, da beide Materialien in der Schicht enthalten sind. Allerdings ändert sich das Mischungsverhältnis unvorhersehbar durch eine Verarmung an Bi_2O_3 , wobei auch die Vermischung der beiden Komponenten ungleichmäßig ist. Außerdem erreichen diese Kompositschichten nicht die porenfreie, hohe Qualität der $Bi_2O_3:TiO_2$ - bzw. $Al_2O_3:STF35$ -Kompositschichten. Der

Abscheidemechanismus wird durch das Zusammenspiel von mittelharten Bi_2O_3 -Partikeln mit breiter Partikelgrößenverteilung und den weichen V_2O_5 -Partikeln mit engerer Verteilung komplexer und damit schwerer vorherzusagen. So tritt in Abhängigkeit der Bi_2O_3 -Partikelgröße entweder ein Einbetten oder ein Aufbrechen auf.

Zusammenfassung der Abscheidung bei der aerosolbasierten Co-Deposition

Anhand der drei überprüften binären Materialsysteme ist ein guter Überblick über die Effekte bei der aerosolbasierten Co-Deposition möglich. Bei allen untersuchten Kombinationen bilden sich Kompositschichten, jedoch kann es insbesondere beim Mischungsverhältnis zu Abweichungen zwischen dem verwendeten Pulver und der damit erzeugten Kompositschicht kommen. Aus den Untersuchungen können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

Mittelharte bis harte Keramiken wie Bi_2O_3 oder STF (Mohshärte 4,5–6) können ausgezeichnet mit härteren Keramiken wie TiO_2 (Mohshärte 6) oder Al_2O_3 (Mohshärte 9) abgeschieden werden, insbesondere dann, wenn das härtere Material die volumenbezogene Minoritätskomponente darstellt. In diesem Fall bildet die weichere Majoritätskomponente eine kontinuierliche Matrix in der Kompositschicht durch den RTIC-Mechanismus (Aufprallverfestigung) aus, in welche die Minoritätskomponente aufgrund der höheren Härte und der kinetischen Energie beim Aufprall eingebettet wird. Das Mischungsverhältnis bleibt annähernd erhalten, nur bei sehr kleinen Anteilen der Minoritätskomponente im Pulver wird diese etwas bevorzugt abgeschieden und reichert sich entsprechend etwas stärker in der Kompositschicht an. Nimmt die härtere Keramik hingegen den volumenbezogenen größeren Anteil im Pulver ein, ist ein Einbetten nicht mehr möglich. Stattdessen werden beide Materialien durch den klassischen RTIC-Mechanismus durch Aufbrechen und plastische Verformung abgeschieden. Auch hier wird die nun weiche Minoritätskomponente geringfügig bevorzugt abgeschieden. Es wird vermutet, dass aufgrund der Kompaktierung durch nachfolgend auftreffende, harte Keramikpartikel eine zusätzliche Verdichtung der Kompositschicht stattfindet.

Sind weiche Keramiken (Mohshärten ≤ 3) an der aerosolbasierten Co-Deposition beteiligt, wird das Abscheideverhalten dagegen deutlich komplexer. Dadurch ändert sich auch das Mischungsverhältnis stark. Bei der aerosolbasierten Co-Deposition von $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ wird das weichere V_2O_5 verstärkt abgeschieden, weshalb die Schicht an Bi_2O_3 verarmt. Möglicherweise ist die Partikelgröße hier ein entscheidender Einflussfaktor. Während es bei der aerosolbasierten Co-Deposition von harten Keramiken auszureichen scheint, dass sich beide Komponenten auch einzeln gut über die klassische aerosolbasierte Kaltabscheidung prozessieren lassen, wird gerade bei Anwesenheit von weichen Keramiken eine Anpassung der Partikelgröße an das jeweilige binäre System notwendig. In diesem Fall könnte das Zusammenspiel aus Aufbrechen und einfachem Einbetten von Partikeln so optimiert

werden, dass wieder beide Komponenten ohne Veränderung des Mischungsverhältnisses abgeschieden werden können.

7.2 Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositschichten

Nach den grundlegenden Untersuchungen zum Abscheideverhalten soll nun analysiert werden, wie sich die elektrischen Eigenschaften der Kompositschicht verhalten. Dafür werden die vier STF35:Al₂O₃-Kompositschichten auf Vierleiter-Goldelektroden aus Kapitel 7.1 hinsichtlich ihrer temperaturabhängigen Leitfähigkeit untersucht und mit einer STF35-ADM-Schicht verglichen. Dabei besteht das Ziel in der definierten Herabsetzung der Leitfähigkeit von STF35 durch Zugabe eines passiven Füllmaterials in Form von elektrisch isolierendem Al₂O₃. Die Leitfähigkeit des halbleitenden STF35 besitzt die Besonderheit, bei hohen Temperaturen nur vom Sauerstoffpartialdruck, nicht aber von der Temperatur abhängig zu sein. Dadurch wird es zu einem sehr interessanten Material für resistive Sauerstoffsensoren. Für die Kompositschichten mit unterschiedlichen Al₂O₃-Gehalten wird überprüft, ob dieses Verhalten durch die aerosolbasierte Co-Deposition mit Al₂O₃ verändert wird oder erhalten bleibt.

Da die Leitfähigkeit der über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellten STF35-Schichten in Kapitel 6.6 ein deutliches Tempverhalten offenbarte, werden auch die STF35:Al₂O₃-Kompositschichten sowohl während des ersten Aufheizens als auch während des anschließenden Abkühlens elektrisch untersucht (Abbildung 7.16). Ermittelt wird hierbei die Gleichspannungsleitfähigkeit bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar (synthetische Luft), exemplarisch gezeigt anhand der 80:20- und 40:60-Kompositschicht. Die Leitfähigkeit der Schicht mit nur 20% Al₂O₃ liegt während der gesamten Messreihe um einen Faktor 6 bis 11 höher als bei 60% Al₂O₃. Dennoch zeigen beide Zusammensetzungen einen vergleichbaren Verlauf beim ersten Aufheizen und dem anschließenden Abkühlen. In beiden Fällen ist die Leitfähigkeit der ungetemperten Kompositschicht um zwei Größenordnungen gegenüber der jeweils bei 800 °C wärmebehandelten Schicht reduziert. Besonders im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 500 °C steigt die Leitfähigkeit beim ersten Aufheizen stark an. Das Tempverhalten unterscheidet sich hier von STF35-ADM-Schichten (Vergleich Abbildung 6.29). Bei reinem STF35 ist der Unterschied vor und nach dem ersten Aufheizen mit nur einer Größenordnung zwar kleiner, aber es werden Temperaturen von 800 °C zum Erreichen der höchsten Leitfähigkeit beim Tempern benötigt. Dem gegenüber stehen die anfänglich um zwei Größenordnungen verschlechterten Leitfähigkeiten der STF35:Al₂O₃-Kompositschichten, wobei aber bereits 700 °C bei der 80:20-Schicht und sogar nur 600 °C bei der 40:60-Schicht ausreichen, um das Tempern abzuschließen (erster Berührungspunkt der Leitfähigkeitskurven von Aufheizung und Abkühlung).

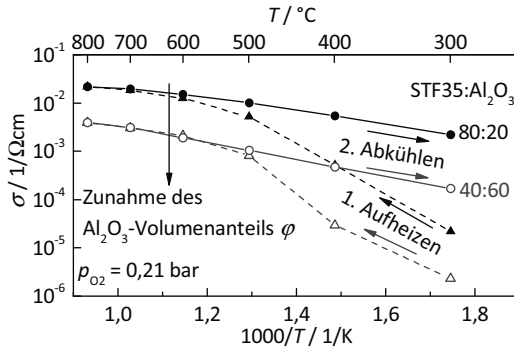


Abbildung 7.16: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der STF35: Al_2O_3 -Kompositsschichten, welche über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellt wurden, während des schrittweisen ersten Aufheizens von 300°C auf 800°C an synthetischer Luft und des anschließenden Abkühlens

Die um eine weitere Größenordnung schlechtere Leitfähigkeit der Kompositsschichten im ungetemperten Zustand könnte über höhere mechanische Spannungen erklärt werden. Bei dem Beschuss mit Al_2O_3 -Partikeln werden diese in die STF35-Bereiche der Schicht eingebettet und verfestigen bzw. verformen die STF35-Körner dadurch zusätzlich. Damit nehmen die mechanischen Spannungen und darüber die Mikrodehnungen zu, aber auch die Menge an amorphen Bereichen kann durch den Al_2O_3 -Partikelbeschuss ansteigen. Beide Effekte können die Leitfähigkeit von ADM-Schichten herabsetzen [20,125].

In Abbildung 7.17 ist die Leitfähigkeit aller STF35: Al_2O_3 -Kompositsschichten zusammen mit der reinen STF35-ADM-Schicht nach dem Tempern bei 800°C dargestellt.

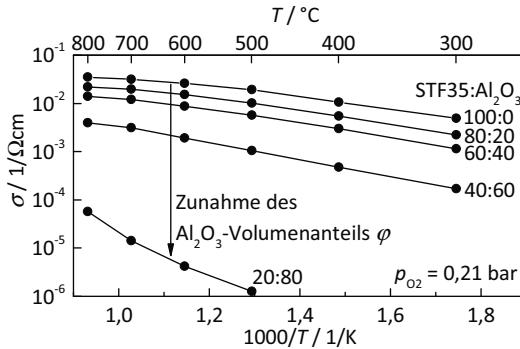


Abbildung 7.17: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ aller STF35: Al_2O_3 -Kompositsschichten sowie der reinen STF35-ADM-Schicht während des schrittweisen Abkühlens zwischen 800°C und 300°C an synthetischer Luft

Durch Zunahme des Al_2O_3 -Volumengehaltes φ nimmt die Leitfähigkeit wie beabsichtigt im gesamten Temperaturbereich ab. Dies zeigt das große Potential der aerosolbasierten Co-Deposition, die Leitfähigkeit von halbleitenden Schichten gezielt einstellen zu können. Bei bis zu 40% Al_2O_3 bleibt der Verlauf der Leitfähigkeit über der Temperatur in etwa gleich. Auch das nahezu temperaturunabhängige Verhalten zwischen 700°C und 800°C bleibt erhalten. Bei höheren Al_2O_3 -Anteilen ändert sich das elektrische Verhalten zusehends. So weisen Kompositschichten mit 60% Al_2O_3 (40:60-Schicht) bereits einen höheren Temperatureinfluss auf. Bei der Schicht mit dem höchsten nominellen Al_2O_3 -Anteil von 80% (20:80) ändert sich das elektrische Verhalten vollständig, wobei neben der deutlich geringeren Leitfähigkeit vor allem die veränderte Steigung (Aktivierungsenergie) auffällt.

Das vorliegende elektrische Verhalten weist auf eine ausgeprägte Perkolation hin, für deren Beschreibung die *Generalized Effective Medium Theory* (GEMT) verwendet werden kann [270]. Diese Theorie beschreibt die makroskopischen Eigenschaften eines zweiphasigen Materials, welches aus einer mit Partikeln gefüllten Matrix besteht. So wurde diese bereits zur Modellierung von Mischungen aus verschiedenen leitfähigen, sauerstoffempfindlichen Keramiken verwendet [271]. Die allgemeine Gleichung der GEMT aus [272] ermöglicht dabei die Berechnung der resultierenden Gesamtleitfähigkeit σ_{Komposit} eines zweiphasigen Systems, bei welchem beide Komponenten eine messbare Leitfähigkeit besitzen. Im Fall der STF35: Al_2O_3 -Kompositschichten agiert Al_2O_3 hingegen als elektrisch isolierendes Füllmaterial mit vernachlässigbarer Leitfähigkeit, während STF35 die leitfähige Matrix bildet. Diese Annahme kann getroffen werden, da die Leitfähigkeit von Al_2O_3 im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 300°C bis 800°C mit $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 2 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ [37] um mehr als sechs Größenordnungen geringer ist als die Leitfähigkeit von STF35 mit $\sigma_{\text{STF35}} \geq 5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ (siehe Abbildung 7.17). Anstatt der absoluten Leitfähigkeiten zur Bestimmung von σ_{Komposit} werden weiterhin zur besseren Vergleichbarkeit nur relative Werte verwendet, welche aus dem Quotienten der Leitfähigkeit der Kompositschicht σ_{Komposit} und der einphasigen STF35-ADM-Schicht σ_{STF35} bestehen. In diesem vereinfachten Fall kann die allgemeine Gleichung aus [272] durch die Gleichung

$$\frac{\sigma_{\text{Komposit}}}{\sigma_{\text{STF35}}} = \left(\frac{\varphi_{\text{STF35}} - \varphi_c}{1 - \varphi_c} \right)^t \quad (7.6)$$

angenähert werden [273]. Hierbei steht φ_{STF35} für den Volumenanteil von STF35 in der Kompositschicht. Die zwei Fitparameter t und φ_c werden zur Anpassung der Leitfähigkeitsverläufe und zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Matrix benötigt. Dabei kann φ_c als Perkolationschwelle interpretiert werden, während t das Aspektverhältnis (veränderte Ausdehnung in eine Raumrichtung) und die Verteilung der einzelnen Phasen beschreibt.

Die Werte für φ_c und t werden gemäß Anhang A.4 (siehe Abbildung A.4) an den experimentell ermittelten relativen Leitfähigkeiten $\sigma_{\text{Komposit}} / \sigma_{\text{STF35}}$ bei den tatsächlichen STF35-Volumenanteilen der jeweiligen Kompositschicht φ_{STF35} ermittelt. Für $\varphi_c = 0,24$ und $t = 1,52$ stimmt der angenäherte Verlauf sehr gut mit den experimentellen Werten überein (Abbildung 7.18). Die Kompositschicht mit einem Volumenanteil von 25% (20:80) ist nah an der Perkolationschwelle und zeigt deshalb eine sehr niedrige Leitfähigkeit, welche von dem hohen Volumenanteil der Al_2O_3 -Matrix vorgegeben wird.

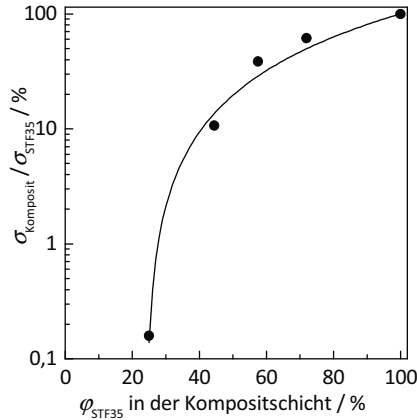


Abbildung 7.18: Leitfähigkeit der STF35: Al_2O_3 -Kompositschichten bezogen auf eine reine STF35-ADM-Schicht in Abhängigkeit des STF35-Volumenanteils φ_{STF35}

Der gewünschte Verlauf der Leitfähigkeit von Kompositschichten hängt stark vom späteren Anwendungsfall ab. Ein niedriges φ_c ist dabei in den meisten Fällen gewünscht, um eine möglichst hohe Menge an Füllstoff in den Kompositwerkstoff einbringen zu können, z.B. zur Erhöhung dessen Härte [274] bzw. dessen tribomechanischer Beständigkeit [275,276]. Der Parameter t beschreibt hingegen die Steigung der Leitfähigkeitskurve (wie z.B. in Abbildung 7.18), was einen Einfluss auf die erreichbare Leitfähigkeitsabnahme hat. Bei niedrigen Werten von t zwischen 1 und 1,5 sinkt die Leitfähigkeit σ bei abnehmenden φ weniger stark als bei erhöhten Werten von t . Dies trifft auch auf Volumengehalte φ zu, welche deutlich oberhalb der Perkolationschwelle φ_c liegen. In diesem Bereich kann die Leitfähigkeit σ genauer eingestellt werden, da sich kleine Änderungen bzw. Schwankungen des Volumenanteils des aktiven Materials φ geringer auswirken. Im Vergleich zu Kompositsystemen aus der Literatur sind beide an gesprühten STF35: Al_2O_3 -Kompositschichten ermittelten GEMT-Parameter mit $\varphi_c = 0,24$ und $t = 1,52$ niedriger. Dies wird anhand von drei weiteren Materialmischungen belegt, bei denen sich die Leitfähigkeiten der beiden

Komponenten wie im untersuchten STF35:Al₂O₃-System ebenfalls sehr stark unterschieden. Abdurakhmanov *et al.* untersuchten die Leitfähigkeit von Kompositen, welche aus Nickelpartikeln in einer Glasmatrix bestanden. In Abhängigkeit der Größe der Partikel wurden bei Verwendung von nanoskaligem Nickel Werte von $\varphi_c=0,36$ und $t=2,2$ erzielt, während bei größeren, hochdispersen Partikeln $\varphi_c=0,44$ und $t=1,8$ gemessen wurden. Beim Ni/ZrO₂-Y₂O₃-Cermet wurde von Dees *et al.* hingegen eine niedrigere Perkolationschwelle von $\varphi_c=0,3$ bestimmt [277], welche annähernd unabhängig von der verwendeten Größe der ZrO₂-Partikel ist. Der dazu gehörige t -Parameter (nicht in der Publikation erwähnt, sondern anhand der veröffentlichten Daten ermittelt) ist mit $t=3,35-3,50$ jedoch stark erhöht. Für einen ähnlichen Ni/YSZ-Kompositen wurden von Anselmi-Tamburini *et al.* mit $\varphi_c=0,26$ und $t=3,05$ geringfügig niedrigere Werte gemessen [278]. Bei allen drei beschriebenen Kompositsystemen sinkt die Leitfähigkeit bei steigendem Füllstoffgehalt, also bei abnehmenden Volumen der gut leitfähigen Phase, aufgrund des höheren t -Parameters stärker ab als beim gesprühten STF35-Al₂O₃-System. Gleichzeitig liegt die Perkolationschwelle φ_c zum Teil deutlich unterhalb der Vergleichssysteme. Dies kann auf verschiedene Eigenschaften von Kompositschichten, welche über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellt wurden, zurückgeführt werden. Einerseits besitzen die leitfähigen Partikel auch bei kleinen Volumenanteilen durch die porenfreie Morphologie der Schicht noch gute elektrische Kontakte untereinander, welche ebenfalls nicht durch schlechtleitende Korngrenzen (z.B. in Form von Glasphasen) unterbrochen sind. Andererseits tritt das in Kapitel 6.2 beschriebene „Flattening“ der Partikel bei der Abscheidung auf, wodurch die zuvor annähernd runden Ausgangspartikel als abgeflachte Bereiche in die Schicht eingebaut werden. Diese länglichen Strukturen erhöhen in Folge der höheren Oberfläche die Wahrscheinlichkeit [279], dass sich leitfähige Bereiche berühren und darüber leitfähige Pfade zustande kommen [270]. Die Morphologie bzw. Verteilung der leitfähigen Komponente hat folglich einen starken Einfluss auf die Parameter bei der GEMT. So werden z.B. bei Rutheniumoxid-basierten Siebdruck-Widerstandspasten sehr niedrige Perkolationschwellen von $\varphi_c=0,01-0,1$ erreicht [280], indem zunächst die fein verteilten, leitfähigen Rutheniumoxid-Partikel oberflächlich auf größere Glaspartikel angelagert werden. In dieser Morphologie kommt bereits beim Kontakt von zwei Glaspartikeln mit darauf befindlichen leitfähigen Komponenten ein elektrischer Kontaktpfad zustande, auch bei sehr hohen Volumengehalten des Glases. Vergleichend zeigt sich somit, dass die Perkolationschwelle der STF35:Al₂O₃-Kompositschichten, welche über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellt wurden, unterhalb der Schwelle von konventionellen, partikelbasierten Mischsystemen liegt. Es ist aus den Messungen ersichtlich, dass die Perkolationschwelle im Bereich von 0,2 liegen muss, da hier eine kleine Änderung von φ_{STF35} bereits zu einer großen Änderung der Leitfähigkeit führt (siehe Abbildung A.4 im Anhang). Eine weitere Absenkung der Perkolationschwelle benötigt

hingegen eine besondere Konfektionierung des Mischungssystems, wie dies beispielsweise durch die beschriebene dünne, aber leitfähige Beschichtung von Glaspartikeln oder -flakes erreicht werden kann. Für weitere Kompositsysteme und eine tiefergehende Interpretation der GEMT-Parameter wird an dieser Stelle auf einen von McLachlan veröffentlichten, umfassenden Artikel zur GEMT verwiesen [281].

Um die Eignung der STF35:Al₂O₃-Schichten als Sauerstoffsensoren zu untersuchen, wird die Leitfähigkeit σ bei Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2} zwischen 10⁻³ bar und 1 bar ermittelt. Die Darstellung von σ über p_{O_2} erfolgt in doppellogarithmischer Auftragung exemplarisch für die 80:20-Kompositschicht (Abbildung 7.19). Bei allen Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit in der doppellogarithmischen Darstellung linear mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck ab, in guter Übereinstimmung mit der Literatur [168,282]. Bei 700 °C und 800 °C stimmen die Verläufe der Leitfähigkeit annähernd überein. Hierbei ist die Abweichung zwischen beiden Kurven bei niedrigen p_{O_2} kleiner als 1% und nimmt zu hohen p_{O_2} auf rund 10% zu. Daraus ergibt sich eine mittlere Abweichung von 6% über den gesamten p_{O_2} -Messbereich. Auch die 60:40- und 40:60-Kompositschichten zeigen einen ähnlichen Verlauf der Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck, allerdings steigt hier die mittlere Abweichung zwischen der 700 °C- und der 800 °C-Kurve auf 14% bzw. 27% an. Die Ergebnisse weisen nach, dass auch über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellte Kompositschichten als Sauerstoffsensoren geeignet sind und dabei ein Verhalten wie einphasige STF35-ADM-Schichten besitzen [17]. Die Steigung $m_{p_{O_2}}$ entspricht dabei der Empfindlichkeit des Sauerstoffsensors.

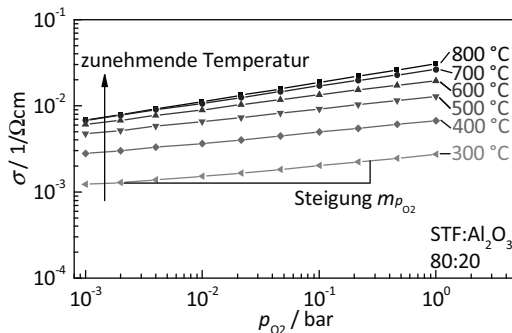


Abbildung 7.19: Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} für die Kompositschicht mit der Zusammensetzung STF35:Al₂O₃=80:20, aufgenommen während des schrittweisen Abkühlens von 800 °C auf 300 °C

Mit steigender Temperatur nimmt die Empfindlichkeit $m_{p_{O_2}}$ zu (Abbildung 7.20). Für alle STF35:Al₂O₃-Kompositschichten mit einem Volumenanteil bis zu 40% Al₂O₃ sind die

Verläufe innerhalb des Messfehlers von 2% identisch. Solange STF35 die kontinuierliche Matrix der Kompositschicht bildet (Vergleich Abbildung 7.6), wird die Empfindlichkeit nicht durch den passiven Al_2O_3 -Füllstoff beeinflusst. Zwischen 700°C und 800°C liegt $m_{p_{\text{O}_2}}$ bei 0,2 oder +1/5, in Übereinstimmung zu vorherigen Ergebnissen von Sahner *et al.* [17] und Rothschild *et al.* [168].

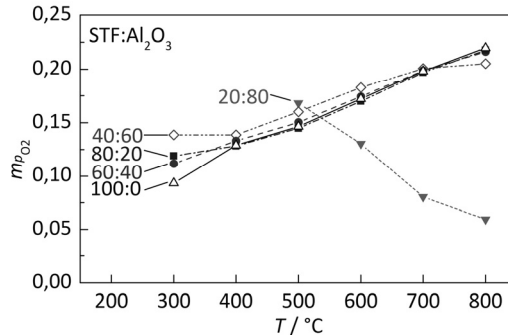


Abbildung 7.20: Empfindlichkeit $m_{p_{\text{O}_2}}$ aller STF35: Al_2O_3 -Kompositschichten sowie der reinen STF35-ADM-Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur

Höhere Al_2O_3 -Volumenanteile (40:60), bei welchen ein interpenetrierendes Netzwerk aus STF35 und Al_2O_3 vorliegt, zeigen bei niedrigen Temperaturen zunächst eine erhöhte Steigung $m_{p_{\text{O}_2}}$, welche bei 800°C dann niedriger als bei Kompositschichten mit kleinerem Al_2O_3 -Gehalt ist. Bei der 20:80-Schicht mit 25% Al_2O_3 nimmt $m_{p_{\text{O}_2}}$ mit steigender Temperatur sogar ab. Hier ist der STF35-Anteil nahe der Perkolationschwelle bereits so gering, dass die elektrischen Eigenschaften von STF35 nicht mehr das Verhalten des Materialverbundes dominieren können.

Mit Hilfe der aerosolbasierten Co-Deposition kann wie gezeigt die Leitfähigkeit von STF35-Schichten durch Zugabe von Al_2O_3 gezielt eingestellt und um bis zu einer Größenordnung verringert werden. Dabei wird bei Al_2O_3 -Volumenanteilen bis 42% (60:40-Schicht) auch die sauerstoffabhängige Leitfähigkeit mit einer Empfindlichkeit von $m_{p_{\text{O}_2}}=0,2$ aufrechterhalten, wobei zwischen 700°C und 800°C die Leitfähigkeit nicht durch die Temperatur beeinflusst wird. Erst durch höhere Al_2O_3 -Anteile geht dieses temperaturunabhängige Verhalten verloren, wobei auch Abweichungen bei $m_{p_{\text{O}_2}}$ auftreten. Da die aerosolbasierte Co-Deposition von STF35: Al_2O_3 in Bezug auf das abgeschiedene Mischungsverhältnis und die Abscheiderate gut vorhersagbar ist, und da die elektrischen Eigenschaften der GEMT folgen, können diese Kompositschichten als Sauerstoffsensoren mit definierter Leitfähigkeit bzw. Widerstand eingesetzt werden.

7.3 Thermische Nachbehandlung: *In-situ*-Kalzination

Die einzelnen Komponenten der Kompositschicht sind durch die Abscheidung über die aerosolbasierte Co-Deposition homogen und auf der Submikrometer-Skala ineinander vermischt. Somit ist für diese Kompositschichten auch eine nachträgliche Kalzination zu einer einphasigen Keramikschrift denkbar, da die notwendigen Diffusionswege für die Festphasenreaktion sehr kurz wären. Diese *In-situ*-Kalzination (innerhalb der Schicht) erfolgt durch eine thermische Nachbehandlung der Kompositschicht. Hierbei sind sowohl der Verlauf der *In-situ*-Kalzination von Interesse, welcher über Röntgenbeugungsmessungen während der Temperaturbehandlung verfolgt wird, als auch die resultierende Schichtmorphologie und natürlich deren elektrische Eigenschaften. Im Gegensatz zum Tempern von einphasigen ADM-Schichten besteht das Ziel bei der *In-situ*-Kalzination nicht im Ausheilen von mechanischen Spannungen oder in der Verbesserung von elektrischen Eigenschaften einer vorhandenen Phase, sondern in der Herstellung einer neuen Phase, ggf. auch mit vollständig veränderten elektrischen Eigenschaften.

Zur Untersuchung der *In-situ*-Kalzination werden die beiden Bi_2O_3 -basierten Kompositschichten mit TiO_2 bzw. V_2O_5 als Minoritätskomponente herangezogen, um damit ferroelektrisches $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ bzw. sauerstoff-ionenleitendes $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ zu erzeugen. Hierfür wurden beide Beschichtungen jeweils thermisch bis 750°C nachbehandelt.

In-situ-Kalzination von $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ zu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Nach der Wärmebehandlung weist die vorher dichte $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Schicht (siehe REM-Bild in Abbildung 7.10) nun eine poröse Struktur mit rund $1\mu\text{m}$ großen Poren auf (Abbildung 7.21 a). Die Schichtdicke bleibt unverändert und wird nicht durch die *In-situ*-Kalzination beeinflusst.

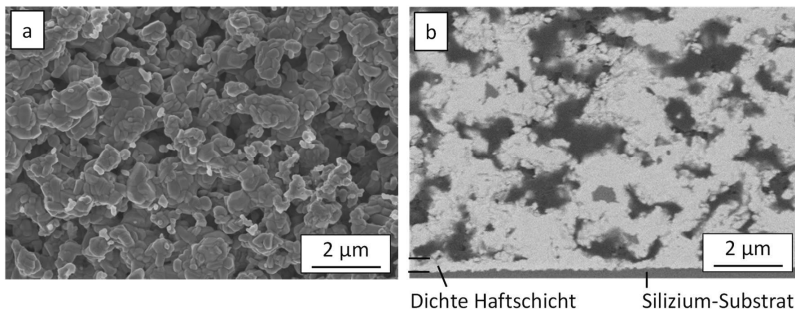


Abbildung 7.21: REM-Aufnahmen der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschicht auf Silizium nach der Wärmebehandlung bei 750°C : a) Aufsicht (SE-Detektor) und b) Querschliff (RE-Detektor)

Im REM-Querschliff bei Verwendung des RE-Detektors zeigen sich kleine $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Kristallite (später mit Röntgenbeugung bestätigt) mit einem Durchmesser von 100nm bis 500nm. Die poröse $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Schicht besitzt dennoch eine gute Anhaftung am Silizium-Substrat, welche durch eine dichte, rund 200nm bis 300nm dicke Haftschrift erzielt wird. Dunkle Bereiche sind unregelmäßig geformte Poren, welche bei der Schliffpräparation mit Einbettmittel gefüllt wurden. Die Schicht enthält dabei 30% Porosität (optische Bildanalyse), welche zum Großteil offenporig ist. Trotz der hohen Porosität ist die Schicht aufgrund gut ausgeprägter Stege dennoch sehr stabil.

Die Hochtemperatur-Röntgenbeugungsdiagramme der $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ -Kompositschicht auf einem Siliziumsubstrat sind für die unbehandelte Schicht bei Raumtemperatur (25 °C) sowie während und am Ende der thermischen Nachbehandlung bei 550 °C bzw. 750 °C in Abbildung 7.22 dargestellt. Vorhandene Phasen sind mit Symbolen und Anmerkungen in der Abbildung beschriftet. Als Vergleich dienen dabei Datenbankeinträge aus der ICDD PDF2-Datenbank ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 01-041-1449, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 00-045-1344, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 00-035-0795, 00-021-1276 TiO_2 /Rutil).

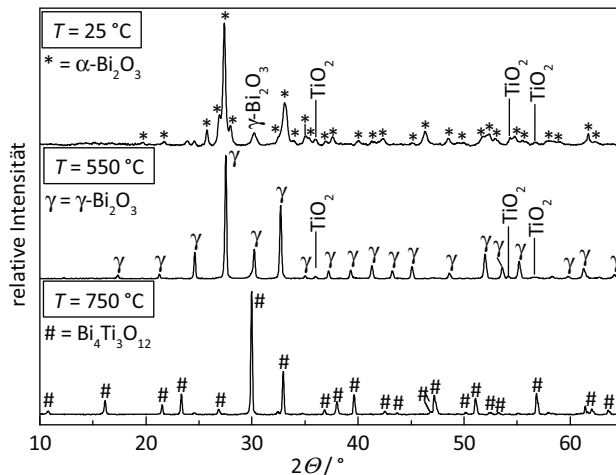


Abbildung 7.22: Hochtemperatur-Röntgenbeugungsdiagramm der $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -Kompositschicht auf einem Silizium-Substrat während des ersten Aufheizens

Die unbehandelte $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ -Kompositschicht besteht wie das Ausgangspulver aus $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und TiO_2 in der Rutil-Modifikation. Somit tritt bei der aerosolbasierten Co-Deposition zunächst keine direkte Phasenumwandlung auf, mit Ausnahme der Bildung einer kleinen Menge an $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Da die Intensität der TiO_2 -Reflexe aufgrund des kleinen Streuquerschnitts der Titanelektronenhülle sehr gering ist, kann eine Umwandlung zur Anatase-

Modifikation hingegen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Dennoch ist dies sehr unwahrscheinlich, da wie in Kapitel 7.1 gezeigt, TiO_2 nicht durch den RTIC-Mechanismus, sondern durch Einbetten in die weiche Bi_2O_3 -Matrix abgeschieden wird. Deshalb dürfte auch die von Ryu *et al.* beobachtete Amorphisierung von TiO_2 bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung nicht auftreten [11]. Da jedoch amorphe Phasen bei der Röntgenbeugung nicht detektiert werden können, kann dies nicht bewiesen, sondern nur aufgrund der fehlenden plastischen Verformung der eingebetteten TiO_2 -Partikel angenommen werden.

Beim ersten Aufheizen bleibt das Beugungsdiagramm bis 350°C unverändert. Ab 400°C nimmt die Intensität der $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Reflexe zu und die der $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Reflexe ab, bis bei 550°C schließlich die Umwandlung von α - zu $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ vollständig abgeschlossen ist. Zu diesem Zeitpunkt besteht die Kompositschicht aus einer Mischung von $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und TiO_2 in der Rutil-Modifikation. Laut Harwig und Gerards ist bei Erwärmung von $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ jedoch nur eine Phasenumwandlung zu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bei 730°C möglich, wohingegen die γ -Phase nur beim Abkühlen ausgehend von $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bei 648°C gebildet werden kann [283]. Im Gegensatz dazu geben Poleti *et al.* an, dass durch Zugabe von TiO_2 zu Bi_2O_3 eine direkte Umwandlung der α - in die γ -Phase möglich wird [284], was die Beobachtungen bei der $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ -Kompositschicht bestätigt. Das weitere Aufheizen der Kompositschicht ermöglicht den Beginn der Festphasenreaktion von Bi_2O_3 und TiO_2 zum gewünschten $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Bei 750°C ist die Umwandlung vollständig abgeschlossen, was einer typischen Kalzinationstemperatur von $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ entspricht [285]. Es sind keine weiteren Nebenphasen im Beugungsdiagramm sichtbar.

Um die elektrischen Eigenschaften der nun einphasigen, *in situ* kalzinierten $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Schicht zu ermitteln, wird die relative Permittivität ϵ_r bei einer Frequenz f von 2 MHz in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt (Abbildung 7.23).

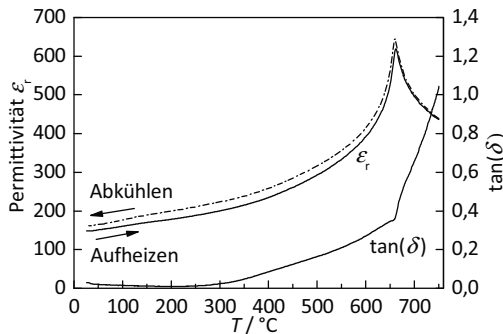


Abbildung 7.23: Permittivität und Verlustfaktor $\tan(\delta)$ der über *In-situ*-Kalzination hergestellten $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Schicht (750°C getemperte $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ -Schicht) während des Aufheizens und Abkühlens, gemessen bei einer Frequenz f von 2 MHz

Das Verhalten entspricht dem von ferroelektrischem $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, mit einer gemessenen Curie-Temperatur T_c von 665°C , was gut mit an Sinterkörpern bestimmten Werten von $T_c = 675^\circ\text{C}$ übereinstimmt [286]. Die relative Permittivität der Schicht beträgt bei Raumtemperatur 145 und steigt bis T_c schließlich auf 650 an, wieder in guter Übereinstimmung mit der an Sinterkörpern bestimmten Permittivität bei hohen Frequenzen über 1 MHz [287]. Dabei können die leicht herabgesetzten Werte bei der Permittivität auf die vorhandene Porosität von rund 30% zurückgeführt werden.

Zusammenfassend bestätigt die elektrische Charakterisierung die erfolgreiche Umwandlung der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschicht zu ferroelektrischem $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Damit wurde nachgewiesen, dass es prinzipiell möglich ist, die über aerosolbasierte Co-Deposition hergestellten Kompositschichten durch eine thermische Nachbehandlung (*In-situ*-Kalzination) wie gewünscht in eine einphasige Keramik umzuwandeln. Diese zeigen in etwa die gleichen elektrischen Eigenschaften wie ein Sinterkörper, ungeachtet ihrer Herstellungsrouten.

Die Morphologie der *in situ* kalzinierten Schichten weicht dabei deutlich von den bisher publizierten Dünnschichten ab, bei welchen besonders eine hohe Dichte und die kristallographische Orientierung im Vordergrund stand, um eine möglichst hohe Remanenz bzw. eine kleine Koerzitivfeldstärke zu erreichen [288,289]. Während die hohe Porosität für einen Einsatz in konventionellen Bereichen wie Multilayer-Kondensatoren oder ferroelektrischen RAM (Speicher) hinderlich ist, könnte sich die gezeigte Schichtmorphologie bei neuartigen Anwendungen als vorteilhaft herausstellen. So wäre bei photokatalytisch aktiven Bismuttitanat-Oberflächen [290,291] oder bei chemischen SAW-Sensoren (surface acoustic wave) eine große zugängliche Oberfläche erwünscht [292,293].

***In-situ*-Kalzination von $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ zu $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$**

Die $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschicht wurde ebenfalls einer thermischen Nachbehandlung bei 750°C unterzogen, um durch *In-situ*-Kalzination den Sauerstoff-Ionenleiter $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ zu synthetisieren. Bei der aerosolbasierten Co-Deposition hat sich jedoch das Mischungsverhältnis durch Anreicherung von V_2O_5 verändert, was bei der Interpretation der Ergebnisse beachtet werden muss. Die Röntgenbeugungsdiagramme vor, während und am Ende der *In-situ*-Kalzination (entsprechend bei Raumtemperatur, 450°C und 750°C) sind in Abbildung 7.24 dargestellt. Vorhandene Phasen sind wieder mit Symbolen und Anmerkungen in der Abbildung beschriftet. Als Vergleich dienen dabei erneut die Datenbankeinträge aus der ICDD PDF2-Datenbank (α - Bi_2O_3 01-041-1449, 00-009-0387, V_2O_5 00-014-0688, monoklines BiVO_4 und tetragonales BiVO_4 04-010-5710). Bei Raumtemperatur wird das Beugungsdiagramm wieder von α - Bi_2O_3 -Reflexen hoher Intensität dominiert, neben denen auch α - V_2O_5 und tetragonales BiVO_4 enthalten sind.

BiVO_4 hatte sich bei der Homogenisierungsmahlung oberflächlich auf den Bi_2O_3 -Partikeln gebildet und wurde zusammen mit dem Ausgangspulver in die Kompositschicht abgeschieden. Bei V_2O_5 wäre eine Phasenumwandlung während der aerosolbasierten Co-Deposition grundsätzlich möglich, da laut Simulationen aus der Literatur lokal Drücke bis 4 GPa und Temperaturen bis 300 °C während des Partikeleinschlags auf der Substratoberfläche auftreten können [63]. Von Balog *et al.* wurde ein Übergang von der α -Raumtemperaturphase (orthorhombisch) zur monoklinen β -Phase bei einer Druckbehandlung mit 4 GPa oberhalb von 200 °C beobachtet [294]. Die Auftreff- und Abscheidedauer von nur wenigen Nanosekunden ist mutmaßlich zu kurz, damit eine Phasenumwandlung induziert wird, sodass weiterhin α - V_2O_5 in der Kompositschicht vorliegt.

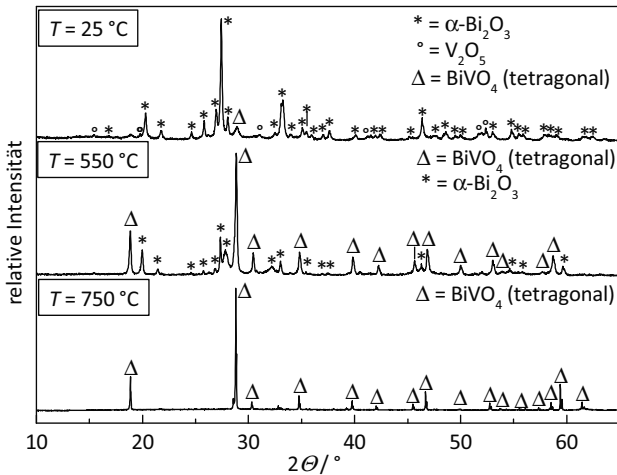


Abbildung 7.24: Hochtemperatur-Röntgenbeugungsdiagramm der Bi_2O_3 - TiO_2 -Kompositschicht auf einem Silizium-Substrat während des ersten Aufheizens

Beim ersten Aufheizen bis 350 °C bleibt das Beugungsdiagramm zunächst unverändert. Ab 400 °C nimmt der Anteil von tetragonalem BiVO_4 zu, während $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und V_2O_5 abnehmen. Die $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase tritt hier zu keinem Zeitpunkt auf. Ab 600 °C wird nur noch tetragonales BiVO_4 detektiert, welches bei weiterer Erwärmung bis 750 °C unverändert vorliegt. Die klassische Kalzinationstemperatur von BiVO_4 liegt mit 700 °C [295] rund 100 °C höher als die der Bi_2O_3 : V_2O_5 -ADM-Kompositschicht. Anscheinend besitzen die beiden Materialien in dieser Schicht aufgrund der Vermischung der ultrafeinen Fragmente oder durch die hohe mechanische Verspannung eine höhere Reaktivität. Alternativ könnte auch die Bildung einer flüssigen Glasphase mit dem Siliziumsubstrat die Kalzinationstemperatur

herabsetzen. Die eigentlich beabsichtigte $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ -Phase hat sich aufgrund der veränderten Zusammensetzung bei der aerosolbasierten Co-Deposition nicht gebildet. Stattdessen wurde an Bismut verarmtes BiVO_4 erzeugt.

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 7.25) der bei 750°C wärmebehandelten Schicht auf dem Silizium-Substrat zeigen sowohl in der Aufsicht (a) als auch im Querschliff (b) eine Morphologie, welche eher auf die Bildung einer Flüssigphase als auf eine Festphasenreaktion hindeutet. Dazu zählen die Ausbildung von $20\ \mu\text{m}$ bis $40\ \mu\text{m}$ großen und dichten Körnern, die deutliche Phasenseparation und die ausgeprägte Rissbildung. Bei der hellen Phase handelt es sich um BiVO_4 , was über EDX nachgewiesen wurde. Im gemessenen Bereich 1 liegen Bismut und Vanadium im Verhältnis 1:1 zusammen mit Sauerstoff vor. Der unterste Bereich 4 besteht aus reinem Silizium und zeigt das Substrat.

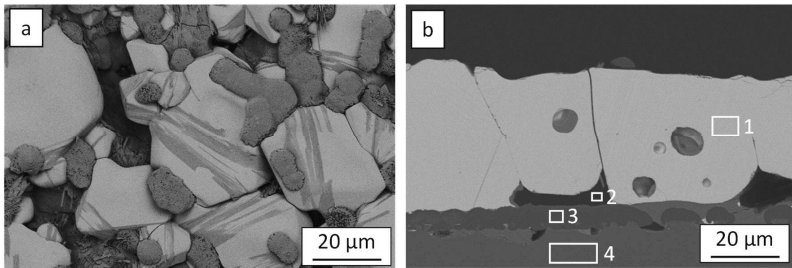


Abbildung 7.25: REM-Aufnahmen (RE-Detektor) der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositsschicht auf Silizium nach der Wärmebehandlung bei 750°C : a) Aufsicht und b) Querschliff. In den markierten Bereichen wurde jeweils die Elementverteilung über die EDX-Analyse bestimmt (siehe Tabelle 7.6)

Zwischen diesen beiden Phasen befindet sich eine weitere, dunkelgraue Phase mit dem Messbereich 3. Dieser enthält Silizium und Sauerstoff im Verhältnis 1:2, zusammen mit einem geringen Anteil an Vanadium (1,1 at.-%). Dabei könnte es sich um eine niedrigschmelzende Glasphase handeln, worauf die Elementzusammensetzung und das Fehlen weiterer kristalliner Phasen außer BiVO_4 im Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 7.24, $T=750^\circ\text{C}$) hinweisen. Die Bildung der amorphen SiO_2 -Phase könnte durch zwei Effekte ausgelöst werden. Einerseits wirkt V_2O_5 , gerade in flüssiger Form mit einem Schmelzpunkt von 690°C [296] sehr korrosiv auf Metalle [297], was zu einer Oxidation von Silizium zu SiO_2 führen könnte. Weiterhin setzt V_2O_5 als Netzwerkwandler die Glasübergangstemperatur von SiO_2 -Glas stark herab [298], was schließlich zur Bildung der flüssigen Glasphase führen würde. Damit wäre auch erklärbar, dass Vanadium in dieser gelöst ist. Diese Glasphase tritt dabei nicht nur zwischen BiVO_4 und Silizium auf, sondern

auch auf der BiVO_4 -Schichtoberfläche (Abbildung 7.25 a), was den Kapillareffekten in den sichtbaren vertikalen Rissen geschuldet sein könnte. Sowohl in der Aufsicht als auch im Querschliff sind Poren von mehr als $10\ \mu\text{m}$ Größe sichtbar (Abbildung 7.25 b, EDX-Messbereich 2), welche sich bei der Schliffpräparation mit Einbettmittel füllen und im EDX als reiner Kohlenstoff detektiert werden. Die quantitativen Ergebnisse der vier Messbereiche sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Tabelle 7.6: Elementverteilung in at.-% und Phasen der bei 750°C thermisch nachbehandelten $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschichten auf Silizium- und Al_2O_3 -Substraten

Substrat	Bereich	Si	Bi	V	O	Al	Phase
Silizium	1	-	24	24	52	-	BiVO_4
	2	-	-	-	-	-	Einbettmittel (C)
	3	35	-	1	64	-	$\text{SiO}_2 + \text{V}$
	4	100	-	-	-	-	Si
Al_2O_3	1	-	20	23	57	-	BiVO_4
	2	-	-	-	63	37	Al_2O_3

Erfolgt die *In-situ*-Kalzination der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschicht hingegen auf einem Al_2O_3 -Substrat, verändert sich die Morphologie der kalzinierten Schicht (Abbildung 7.26). Hierbei bleibt die Bildung der Flüssigphase aus, sodass ausschließlich eine einphasige Schicht entsteht. Diese weist bei einer optischen Bildanalyse eine Porosität von 20% auf, wobei die Porengrößen im Mikrometerbereich liegen.

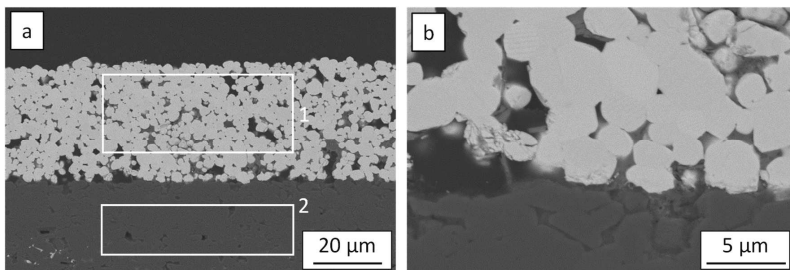


Abbildung 7.26: REM-Aufnahmen (Querschliffe, RE-Detektor) der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschicht auf Al_2O_3 nach der Wärmebehandlung bei 750°C : a) Übersichtsbild und b) Detailaufnahme. In den markierten Bereichen wurde jeweils die Elementverteilung über die EDX-Analyse bestimmt (siehe Tabelle 7.6).

Die EDX-Messung bestätigt die Bildung von BiVO_4 im Messbereich 1, während das Al_2O_3 -Substrat (Messbereich 2) davon unberührt bleibt (genaue Zusammensetzung in Tabelle 7.6). Eine Reaktion zwischen Substrat und Schicht tritt nicht auf (Detailaufnahme), dennoch verfügt die Schicht über eine gute Anhaftung (mechanische Verzahnung). Das vom Substrat abhängige, unterschiedliche Verhalten bei der *In-situ*-Kalzination wirkt sich auch auf die Schwindung während der thermischen Nachbehandlung aus. Während auf Al_2O_3 die Schwindung mit 5 % sehr niedrig ausfällt und auf die Bildung von Porosität zurückgeführt werden kann, nimmt die Schichtdicke auf Silizium um 25 % ab.

Die Leitfähigkeit σ der $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:V}_2\text{O}_5$ -Kompositschicht ist während des ersten Aufheizens (*In-situ*-Kalzination) und des anschließenden Abkühlens in der Arrhenius-artigen Darstellung in Abbildung 7.27 abgebildet, zusammen mit Werten einer gesinterten Probe von Vinke *et al.* [299]. Anhand der elektrischen Charakterisierung kann ebenfalls der Verlauf der *In-situ*-Kalzination nachverfolgt werden. Das Verhalten der unbehandelten Schicht wird durch $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bestimmt, welches eine hohe elektronische Leitfähigkeit (p-Typ) besitzt [283]. Zwischen 300 °C und 400 °C ist σ annähernd konstant und stimmt ungefähr mit der Bi_2O_3 -Bulkleitfähigkeit von 10^{-3} S/cm bei 400 °C überein. Bei weiterer Erwärmung beginnt die Umwandlung zu BiVO_4 , was mit einem Abfall der Leitfähigkeit um 1,5 Größenordnungen einhergeht. Ab 550 °C steigt die Leitfähigkeit wieder an und zeigt nun das Verhalten eines Sauerstoff-Ionenleiters.

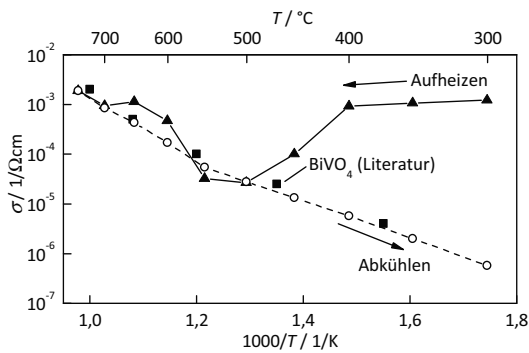


Abbildung 7.27: Arrhenius-artige Darstellung der Leitfähigkeit σ der $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:V}_2\text{O}_5$ -Kompositschicht während des ersten Aufheizens (\blacktriangle) bis 750 °C und des anschließenden Abkühlens (\circ), im Vergleich mit einem BiVO_4 -Sinterkörper (\blacksquare , Daten entnommen aus [299])

Beim Abkühlen ausgehend von 750 °C stimmt die Leitfähigkeit nun im gesamten gemessenen Temperaturbereich mit denen der BiVO_4 -Sinterkörper aus der Literatur [299] überein. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt $E_a = 1,26$ eV oberhalb von 500 °C und $E_a = 0,89$ eV für darunterliegende Temperaturen, in guter Übereinstimmung mit dem

Sinterkörper mit $E_a = 0,89 \text{ eV}$ [299]. Bei höheren Temperaturen steigt der Einfluss der elektronischen Leitfähigkeit, wodurch auch die Aktivierungsenergie zunimmt.

Auch wenn die gewünschte *In-situ*-Kalzination von $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ aufgrund der Verarmung an Bi_2O_3 während der aerosolbasierten Co-Deposition nicht möglich war, so wurde doch eine stabile BiVO_4 -Dickschicht mit einer signifikanten offenen Porosität hergestellt. Diese besitzt das Potential als katalytische Photoanode beim Abbau von organischen Verunreinigungen [300] oder bei der photokatalytischen Wasserspaltung [301] eingesetzt zu werden.

Zusammenfassung der *In-situ*-Kalzination von Kompositschichten

Anhand der thermischen Nachbehandlung der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ - und $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ -Kompositschichten können sowohl die generellen Potentiale der *In-situ*-Kalzination als auch deren noch aktuell vorhandenen Nachteile aufgezeigt werden.

Für eine erfolgreiche *In-situ*-Kalzination muss das Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe in der Kompositschicht, wie bei der klassischen Kalzination auch, mit der Stöchiometrie der gewünschten Phase übereinstimmen. Da bei der aerosolbasierten Co-Deposition, wie in Kapitel 7.1 beschrieben, bei ungünstiger Wahl der Ausgangsstoffe eine Änderung im Mischungsverhältnis auftreten kann, ist unter Umständen diese genaue Einstellung der Stöchiometrie schwierig. Stimmt wie im Fall der $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ -Kompositschicht die Zusammensetzung, so ist die Bildung der gewünschten $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Phase bei üblichen Kalzinationstemperaturen erfolgreich. Die erzielten dielektrischen Eigenschaften stimmen hier auch gut mit Werten von Sinterkörpern überein. Wenn jedoch wie bei $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ eine Komponente bei der aerosolbasierten Co-Deposition in geringerem Maße abgeschieden wird, so ist die gewünschte Phase nicht mehr durch die *In-situ*-Kalzination herstellbar. Ebenfalls zeigte sich hier ein großer Einfluss des verwendeten Substrates, da es bei Silizium zu einer unerwünschten Bildung einer amorphen Glasphase kam.

Außerdem bildet sich bei der Festphasenreaktion eine Porosität zwischen 20 % und 30 % innerhalb der vormals dichten Beschichtung aus. Damit entfällt einerseits ein Vorteil der aerosolbasierten Kaltabscheidung, aber andererseits zeigen die porösen Schichten dennoch eine hohe Stabilität bei signifikant erhöhter Oberfläche. Hierdurch wären insbesondere katalytische Prozesse begünstigt. Damit verschiebt sich das Anwendungsprofil der *in situ* kalzinierten Schichten und erweitert damit den Anwendungsbereich von klassischen ADM-Schichten hin zu Gebieten, in denen explizit erhöhte Porositäten benötigt werden.

8 Planare Gas-Sensoren auf Grundlage von ADM-Schichten

Nachdem in den vorherigen Kapiteln zunächst nur die prinzipielle Abscheidbarkeit von Pulvern bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung sowie die grundlegenden Eigenschaften der damit erzeugten Schichten beschrieben wurden, soll nun in diesem Kapitel eine erste Anwendung dieser Funktionskeramiksichten vorgestellt werden.

Gerade im Bereich der Sensorik bietet die aerosolbasierte Kaltabscheidung eine Reihe von Vorteilen, um bestehende Sensoranwendungen weiter zu verbessern oder um neue, bisher nicht herstellbare Sensoren zu realisieren [64]. Der Entwicklungstrend zielt dabei in Richtung kleinerer und günstigerer Sensormodule sowie in einer Erhöhung der Messgenauigkeit. In der Literatur wurden ADM-Schichten bereits als Sensorelement in NTC-Temperatursensoren [118,249,302], in pyroelektrischen IR-Sensoren aus ZnO [303,304] sowie zur Bestimmung von Berührungen (taktile Sensor) und der Masse [111] mittels PZT-Schichten eingesetzt. Insbesondere im Bereich der Gassensorik sind ADM-Schichten vorteilhaft, welche unter anderem zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks [17,18] sowie zur Detektion von Propan- [17], CO- [305] und NO-Schadstoffen [18] verwendet werden.

Durch zunehmend strengere Abgasnormen bei Verbrennungsprozessen, sowohl im Automobilbereich [306] als auch bei stationären Anlagen [307], werden insbesondere verbesserte Stickoxid-Sensoren (NO_x) benötigt. Diese müssen einerseits NO_x -Konzentrationen im niedrigen ppm-Bereich sicher detektieren, andererseits aber auch unter den rauen Bedingungen bei hohen Temperaturen im Abgas betrieben werden können. Ein großes Potential hat hier die auf der „Spannungs-Puls-Methode“ basierende NO_x -Detektion an Fingerhut-Lambdasonden gezeigt [308–310], jedoch wäre es wünschenswert, den komplexen Aufbau durch Verwendung einer planaren Sensorstruktur deutlich zu vereinfachen. Dies soll mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung erreicht werden, indem die Hauptkomponente (der YSZ-Festelektrolyt) hiermit aufgebracht wird.

8.1 Spannungs-Puls-Methode zur NO_x -Detektion an YSZ-Schichten

Die verwendete Messmethode basiert auf einer wechselseitigen Polarisation des Sensors, welche jeweils durch Selbstentladungszeiten unterbrochen wird. Der schematische Verlauf eines Messzyklus ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Zunächst wird der Sensor durch die angelegte Spannung U_0 für die Zeit t_0 polarisiert. Danach anschließend wird in der Entladungsphase die zeitabhängige Entladungsspannung $U_s(t)$ als Leerlaufspannung für die Dauer t_1 gemessen. Es folgt der entgegengesetzte Spannungs-Puls $-U_0$ mit einer erneuten Entladungsphase. Der beschriebene Messzyklus wird kontinuierlich wiederholt.

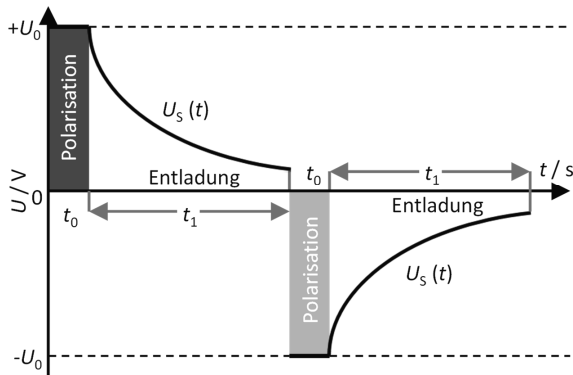


Abbildung 8.1: Schematischer Verlauf eines Spannungs-Puls-Messzyklus mit Polarisation und anschließender Entladung. Während der Entladung wird die Leerlaufspannung $U_s(t)$ gemessen.

Bei einem geeigneten Sensoraufbau beschleunigt sich in Anwesenheit von Stickoxiden die Selbstentladung, wodurch sich auch der Verlauf der Entladungsspannung $U_s(t)$ deutlich verändert. Dabei bestanden bisher funktionierende Sensoren immer aus einem YSZ-Festelektrolyten, welcher mit mindestens zwei Platinelektroden versehen war. Der genaue Sensormechanismus ist noch nicht vollständig bekannt, jedoch wird vermutet, dass die Bildung und Zersetzung von Platinoxiden an der Elektrodenoberfläche eine entscheidende Rolle spielt [311,312]. Um die Spannungs-Puls-Sensoren weiter zu verkleinern, sollen erstmals planare Sensoren mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung hergestellt und anschließend getestet werden⁹.

⁹ Die Herstellung und Untersuchung der Spannungs-Puls-Sensoren zur NO_x -Detektion erfolgte durch Gaby Albrecht im Rahmen ihrer Diplomarbeit, die unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth durchgeführt wurde.

Diese Sensoren bestehen aus drei Komponenten: einem Al₂O₃-Substrat (CeramTec Rubalit 708S, Dicke 635 µm), siebgedruckten und eingebrannten Interdigital-Elektroden aus Platin und der kaltabgeschiedenen 8YSZ-Beschichtung. Um hierbei den Einfluss des Sensoraufbaus auf die NO_x-Detektion zu ermitteln, wurden zwei verschiedene Sensoraufbauten realisiert. Im ersten Fall wurde mit einer aufliegenden Elektrode (Abbildung 8.2 a) die 8YSZ-Schicht direkt auf das Al₂O₃-Substrat abgeschieden und anschließend darauf die Platinelektrode siebgedruckt und bei 1300 °C eingebrannt (Einbrennparameter siehe Tabelle A.6). Dieser Aufbau ermöglicht den direkten Dreiphasenkontakt zwischen Festelektrolyt, Elektroden und umgebender Gasatmosphäre und entspricht damit der bisher gängigen Anordnung bei Spannungs-Puls-Sensoren. Im zweiten Fall wurden die Platinelektroden unter der 8YSZ-Schicht vergraben (Abbildung 8.2.b). Dazu wurde zuerst die Elektrode auf das Al₂O₃-Substrat siebgedruckt und eingebrannt, und im Anschluss die 8YSZ-ADM-Schicht flächig über die gesamte Interdigital-Elektrode gesprüht. Dadurch wird die Elektrode durch die 8YSZ-Schicht vollständig abgedeckt, weshalb kein direkter Kontakt zur umgebenden Gasatmosphäre besteht. Über diesen Aufbau wäre somit zunächst eine Adsorption und Diffusion der Stickoxide durch den 8YSZ-Festelektrolyt hin zu den Elektroden notwendig, um eine Sensorantwort hervorzurufen.

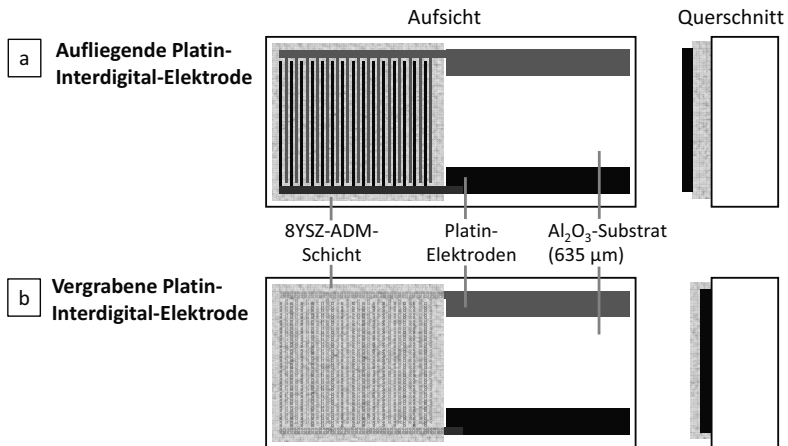


Abbildung 8.2: Schematischer Aufbau der beiden Sensortypen mit aufliegenden bzw. vergrabenen Interdigital-Elektroden

In Abbildung 8.3 sind für beide Sensoranordnungen die resultierenden Morphologien anhand von REM-Aufnahmen abgebildet. Der Sensor mit aufliegenden Elektroden besteht aus einer 5 µm dicken 8YSZ-ADM-Schicht mit sehr hoher Güte (niedrige Porosität und nahtlose Anhaftung am Al₂O₃-Substrat). Die aufliegende Platinelektrode ist mit 4 µm bis

7 μm geringfügig höher und besitzt vermehrt große Poren, welche z.B. in der Aufsicht in Abbildung 8.4 sichtbar sind. Dies führt zu einer deutlich höheren Anzahl an Dreiphasengrenzen im Vergleich zu dichten Elektroden. Im Gegenteil zur Grenzfläche Al_2O_3 -Substrat/8YSZ-ADM-Schicht weist die siebgedruckte Platinelektrode keine vollflächige Anbindung zur darunter liegenden 8YSZ-ADM-Schicht auf, sondern ist durch mehrere Poren unterbrochen. Bei der zweiten Sensoranordnung mit abgedeckten Platinelektroden (Abbildung 8.3b) umhüllt die kaltabgeschiedene 8YSZ-ADM-Schicht (5 μm bis 6 μm dick) diese vollständig. Aufgrund der hohen Dichte der 8YSZ-Beschichtung wird somit ein direkter Gaskontakt der Elektrode wie gewünscht unterbunden. Weiterhin zeigt sich auch wieder die perfekte Anbindung der kaltabgeschiedenen Schicht an die nun weichere Platin-Struktur, während die Kontaktfläche der Platinelektrode zum Al_2O_3 -Substrat erneut Poren aufweist.

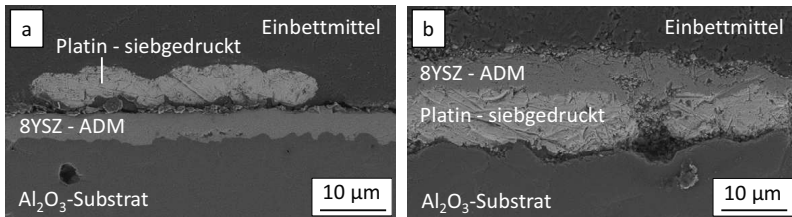


Abbildung 8.3: REM-Aufnahmen (Querschliff) von Sensoren für die NO_x -Detektion mittels der Spannungs-Puls-Methode. Die Sensoren bestehen aus einem Al_2O_3 -Substrat, einer 8YSZ-Elektrolytschicht (aufgebracht über die aerosolbasierte Kaltabscheidung) und siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden. Zwei Sensorlayouts sind dargestellt: a) aufliegende Elektroden und b) vergrabene Elektroden

Dass die siebgedruckte Platinelektrode im Gegensatz zu aufgedampften Platin-Schichten [313] eine unregelmäßige und lateral durch Poren unterbrochene Struktur zeigt, wird nochmals in Abbildung 8.4 deutlich. Die gezeigten Finger der Interdigital-Elektrode bestehen aus einzelnen, miteinander verbundenen Platin-Partikeln, was die Anzahl an Dreiphasenkontakten Platin/8YSZ/Gasatmosphäre stark erhöht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die beiden angestrebten Sensoranordnungen erfolgreich hergestellt werden können. Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass trotz der unterschiedlich ausgeprägten Grenzflächen und den damit verbundenen unterschiedlichen Haftfestigkeiten die Aerosol-Deposition und der Siebdruck kompatibel zueinander sind. Gerade dies ermöglicht die Herstellung planarer Sensorstrukturen, unabhängig von der Reihenfolge der Beschichtungsverfahren.

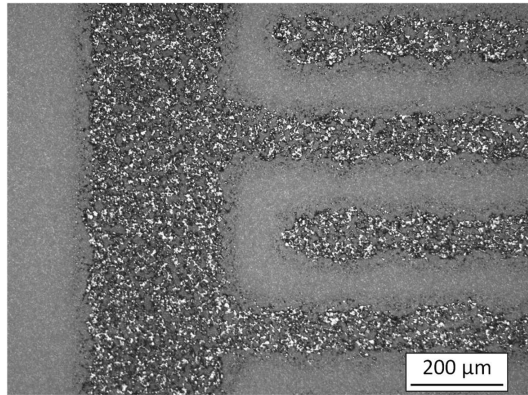


Abbildung 8.4: Lichtmikroskop-Aufnahme (Aufsicht) eines Sensors für die NO_x-Detektion mittels der Spannungs-Puls-Methode. Der Sensor besteht aus einem Al₂O₃-Substrat, einer 8YSZ-Elektrolytschicht (aufgebracht über die aerosolbasierte Kaltabscheidung) und aufliegenden siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden.

Mittels Impedanzspektroskopie wurde die ionische Leitfähigkeit des kaltabgeschiedenen 8YSZ-Festelektrolyts sowie die elektrische Anbindung der nachträglich aufgetragenen, aufliegenden Platinelektroden überprüft. Die Messung erfolgte bei einer Einsatztemperatur von 420 °C im Quarzrohrföfen. Die Nyquist-Darstellung (Abbildung 8.5 a) besteht aus drei Komponenten: zwei ineinander greifende Halbkreise bei hohen und mittleren Frequenzen, welche der Korn- und Korngrenz-Leitfähigkeit von 8YSZ zugeordnet werden, sowie einer steil verlaufenden Warburg-Impedanz bei niedrigen Frequenzen (Beitrag der Pt-Elektrode).

Im Gegensatz zu Messungen an 8YSZ-ADM-Schichten in Kapitel 6.2 sind hier Korn- und Korngrenzanteile deutlich sichtbar (Abbildung 8.5 b). Dies könnte in den hohen Einbrenntemperaturen der Platin-Paste von 1300 °C begründet sein, wodurch eine starke Kornvergrößerung im zuvor aufgetragenen YSZ-Festelektrolyten auftritt. Der gesamte Elektrolytwiderstand beträgt bei der Messtemperatur von 420 °C rund 105 kΩ. Daraus berechnet sich über den Geometriefaktor eine Leitfähigkeit von $1,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm, welche mit der einer getemperten 8YSZ-ADM-Schicht übereinstimmt. Die Warburg-Impedanz fällt mit einem Winkel von 60° steiler als erwartet aus, was durch die Morphologie der Elektrode erklärt werden könnte. Durch deren hohe Porosität und der daraus resultierenden geringeren Anbindung der einzelnen Elektrodenbestandteile kann eine Abweichung von der idealen Warburg-Impedanz auftreten, wie es z.B. von Boukamp für fraktale Elektroden beschrieben wird [218].

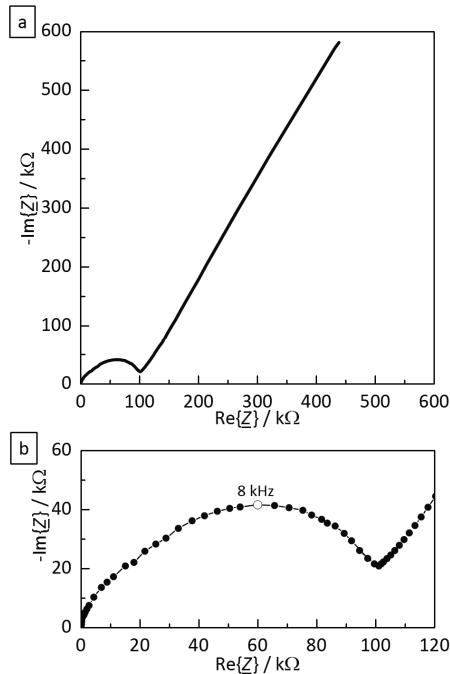


Abbildung 8.5: Nyquist-Darstellung der Impedanz des Sensors mit kaltabgeschiedenen 8YSZ-Elektrolytschichten und aufliegenden Platin-Interdigital-Elektroden. Die Messung wurde im Grundgas (10% O₂ und 2% H₂O in N₂) bei 420°C durchgeführt. Das ungefüllte Symbol kennzeichnet den höchsten Punkt des Halbkreises mit der dazugehörigen Frequenz: a) gesamter Frequenzbereich, b) nur hochfrequenter Anteil

Zum Vergleich wurden ebenfalls Sensoren mit siebgedruckten 8YSZ-Festelektrolyten hergestellt (Brennprogramm Anhang Tabelle A.3). Die ADM-Schichten wurden also durch eine konventionelle Siebdruck-Dickschicht ersetzt. Die Sensoren wurden gleich aufgebaut wie die vorher beschriebenen Sensoren, jeweils mit aufliegenden und vergrabenen Elektroden. Zusätzlich zu reinem 8YSZ wurden Pastenmischungen mit 5%, 10% und 20% Al₂O₃ (jeweils Massenanteil) aufgebracht und eingebrannt, um die Leitfähigkeit des 8YSZ-Festelektrolyten gezielt herabzusetzen und damit das Entladeverhalten zu beeinflussen. Ziel war die Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber NO_x-Gasen. In Abbildung 8.6 sind REM-Aufnahmen von zwei siebgedruckten Sensoren gezeigt. Bei der 8YSZ-Schicht mit aufliegenden Platinelektroden (a) ist die Schichtstruktur porös mit großen Poren zwischen 1 μm bis 3 μm Durchmesser. Im Gegensatz zur dichten ADM-Schicht (Abbildung 8.3) sind hier rund 15% Porosität vorhanden. Allerdings wird die Anhaftung der Platinelektrode in diesem Fall durch die rauere und porösere Oberfläche auch erhöht.

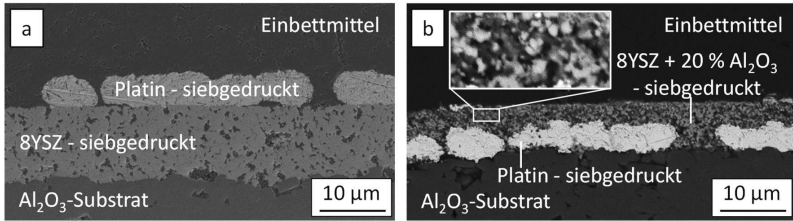


Abbildung 8.6: REM-Aufnahmen (Querschliff) von Sensoren für die NO_x-Detektion mittels der Spannungs-Puls-Methode. Die Sensoren bestehen aus einem Al₂O₃-Substrat, einer 8YSZ-basierten Elektrolytschicht (aufgebracht über Siebdruck und Sintern) und siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden. Zwei Sensorlayouts sind dargestellt: a) aufliegende Elektroden auf einer 8YSZ-Schicht und b) vergrabene Elektroden unter einer 8YSZ-Schicht mit 20% Al₂O₃ und vergrößertem Inset

In Abbildung 8.6b sind bei dem 8YSZ-Festelektrolyt mit 20% Al₂O₃ deutlich die beiden verschiedenen Materialien erkennbar (RE-Detektor: 8YSZ weiß, Al₂O₃ dunkelgrau), welche homogen vermischt in der Schicht vorliegen. Die Porosität steigt hierbei jedoch auf über 20% an.

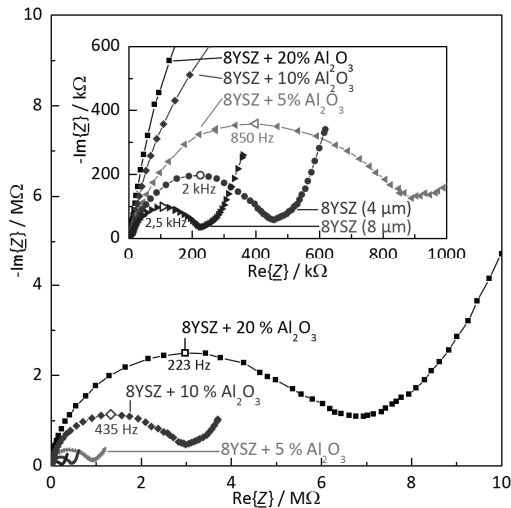


Abbildung 8.7: Nyquist-Darstellung der Impedanz von Sensoren mit siebgedruckten Elektrolytschichten und aufliegenden Platin-Interdigital-Elektroden. Die Zusammensetzung des Elektrolyten variiert von reinem 8YSZ zu Beimengungen von bis zu 20% Al₂O₃. Alle Messungen wurden in Grundgas (10% O₂ und 2% H₂O in N₂) bei 420°C durchgeführt. Ungefüllte Symbole kennzeichnen den höchsten Punkt des Halbkreises mit den dazugehörigen Frequenzen.

Siebgedruckte Sensoren (mit aufliegenden Platinelektroden) werden unter gleichen Bedingungen wie der Sensor mit ADM-Festelektrolytschicht mittels Impedanzspektroskopie untersucht, um den Widerstand des 8YSZ-Festelektrolyten zu bestimmen. Alle Spektren bestehen wieder aus einem teilweise abgeflachten Halbkreis bei hohen Frequenzen und einer sich anschließenden Warburg-Impedanz (Abbildung 8.7), welche wiederum für den Festelektrolyt bzw. den Elektrodenbeitrag stehen. Die einfach gedruckte 8YSZ-Schicht mit 4 µm Dicke zeigt hierbei mit 450 kΩ den rund vierfachen Widerstand einer annähernd gleich dicken ADM-Schicht. Durch die Verdoppelung der Schichtdicke auf 8–9 µm mit einem zusätzlichen Siebdruckschritt nimmt der Widerstand wie beabsichtigt auf 240 kΩ ab. Beimengungen von 5%, 10% und 20% Al₂O₃ führen hingegen zu einem drastischen Widerstandsanstieg auf 1 MΩ, 3,2 MΩ, bzw. 7 MΩ.

Alle Sensoren, welche mittels der Spannungs-Puls-Methode auf ihre Eignung als NO_x-Sensor überprüft werden, sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Alle Sensoren wurden im Quarzrohrföfen bei einer Temperatur von 420 °C mit NO- und NO₂-Konzentrationen zwischen 3 ppm und 24 ppm sowie NO_x (Mischung aus NO und NO₂ im Volumenverhältnis 1:1) zwischen 6 ppm und 48 ppm beaufschlagt (d.h. NO zwischen 3 ppm und 24 ppm und gleichzeitig NO₂ zwischen 3 ppm und 24 ppm).

Tabelle 8.1: Zusammenfassung der Spannungs-Puls-Sensoren mit 8YSZ-Festelektrolytschichten, welche mittels der aerosolbasierten Kaltabscheidung bzw. mittels Siebdruck hergestellt wurden

Sensor-name	Herstellung	Zusammensetzung	Dicke 8YSZ	Position der Platinelektrode
SP-ADM-1	ADM	8YSZ	5 µm	aufliegend
SP-ADM-2	ADM	8YSZ	6 µm	vergraben
SP-SD-1	Siebdruck	8YSZ	8-9 µm*	aufliegend
SP-SD-2	Siebdruck	8YSZ	4 µm	aufliegend
SP-SD-3	Siebdruck	8YSZ + 5% Al ₂ O ₃	3 µm	aufliegend
SP-SD-4	Siebdruck	8YSZ + 10% Al ₂ O ₃	3 µm	aufliegend
SP-SD-5	Siebdruck	8YSZ + 20% Al ₂ O ₃	4 µm	aufliegend
SP-SD-6	Siebdruck	8YSZ	9 µm	vergraben
SP-SD-7	Siebdruck	8YSZ + 5% Al ₂ O ₃	7 µm	vergraben
SP-SD-8	Siebdruck	8YSZ + 20% Al ₂ O ₃	8 µm	vergraben

* doppelt gedruckt

Für den Sensor mit kaltabgeschiedenem Festelektrolyt und aufliegenden Platin-Interdigital-Elektroden (SP-ADM-1) ist nach einem positiven Spannungspuls der Verlauf der Sensorspannung U_s im Grundgas sowie in Anwesenheit von NO_x in Abbildung 8.8 dargestellt. Im Grundgas sinkt die Sensorspannung von 0,75V direkt nach der Polarisation auf 0,2V am Ende der dreisekündigen Entladungsphase ab. In Anwesenheit von NO_x (1:1) ändert sich der Verlauf der Entladekurve signifikant, in guter Übereinstimmung mit Fischer *et al.* [310,311]. Hierbei tritt eine beschleunigte Entladung insbesondere innerhalb der ersten Sekunde auf. So beginnt beispielsweise bei 48 ppm NO_x die Entladung bei $U_s=0,4V$ und endet nach drei Sekunden bei 0,05 V.

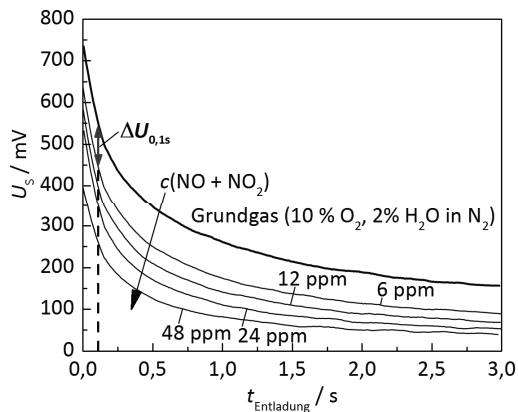


Abbildung 8.8: Beispiel des zeitabhängigen Verlaufs der Sensorspannung U_s während der Selbstentladung im Grundgas und bei NO_x-Konzentrationen zwischen 6 ppm und 48 ppm: der Sensor (SP-ADM-1) besteht aus einer 5 μm dicken 8YSZ-Elektrolytschicht (aufgebracht über die aerosolbasierte Kaltabscheidung) und aufliegenden siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden. Die Messtemperatur beträgt 420 °C.

Die Entladungskurven dieses Sensors mit und ohne NO_x folgen damit dem grundsätzlichen Verhalten von Spannungs-Puls-Sensoren, mit einem ähnlichen Verlauf wie bei Sensoren in Sandwich-Bauweise [311] (8YSZ-Substrate mit beidseitigen, flächigen Platinelektroden). Somit kann nachgewiesen werden, dass auch kaltabgeschiedene Festelektrolyte für die NO_x-Detektion über die Spannungs-Puls-Methode geeignet sind.

Zur quantitativen Ermittlung der NO_x-Konzentration wird für jeden Messzyklus die Differenz ΔU der Sensorspannung U_s im Grundgas sowie mit NO_x-Beaufschlagung ermittelt. Da dieser Unterschied am Anfang der jeweiligen Entladungsphase besonders hoch ist, erfolgt die Differenzbildung gemäß Gleichung (4.3) nach einer Entladedauer $t_{\text{Entladung}}$ von 0,1s:

$$\Delta U_{0,1s} = U_s(\text{Grundgas, } t_{\text{Entladung}} = 0,1s) - U_s(\text{Testgas, } t_{\text{Entladung}} = 0,1s) \quad (8.1).$$

Das kontinuierlich ermittelte Sensorsignal $\Delta U_{0,1s}$ für definierte NO-, NO₂- und NO_x-Konzentrationen mit dazwischenliegenden Grundgasphasen ist in Abbildung 8.9 gezeigt. Sowohl für den ersten Messzyklus (a) als auch für den sich daran anschließenden zweiten (b) bilden sich deutliche Plateaus im Sensorsignal in Anwesenheit von Stickoxiden aus, während dieses im Grundgas wieder auf 0 mV zurückkehrt. Höhere Konzentrationen von NO, NO₂ und NO_x führen auch zu einem erhöhten Sensorsignal $\Delta U_{0,1s}$, welches in einem gut messtechnisch erfassbaren Bereich zwischen 50 mV (bei 3 ppm NO) und 300 mV (bei 48 ppm NO_x) liegt. Im direkten Vergleich ist die Sensorantwort auf NO₂ um das 1,5- bis 1,75-fache höher als bei NO. Dies könnte damit erklärt werden, dass für die Reduktion von NO₂ auch doppelt so viele Elektronen wie bei NO benötigt werden. Durch den damit erhöhten Verbrauch an Ladungsträgern würde die beobachtete beschleunigte Entladung entstehen. Bei NO:NO₂-Mischungen liegt die Sensorantwort auf halber Höhe zwischen dem entsprechenden reinen NO- bzw. NO₂-Sensorsignal. Bei 12 ppm beträgt $\Delta U_{0,1s}$ rund 100 mV bei NO und 180 mV bei NO₂, während es bei gemischtem NO_x (6 ppm NO und 6 ppm NO₂) bei rund 140 mV liegt. In allen Messungen unabhängig von der Atmosphäre tritt eine Streuung der Messwerte, die hier den Anschein eines Rauschens erweckt auf. Mit rund 10 mV ist es jedoch deutlich niedriger als das Sensorsignal $\Delta U_{0,1s}$ ist. Somit ist selbst beim niedrigsten gemessenen Wert von 50 mV bei 3 ppm NO das Signal-Rausch-Verhältnis mindestens 5.

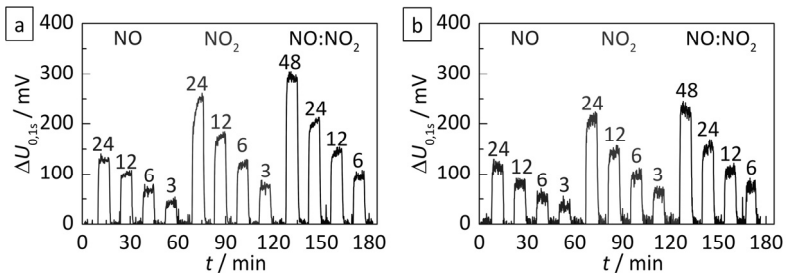


Abbildung 8.9: Sensorausgangsspannung $\Delta U_{0,1s}$ bei alternierender Polarisationsrichtung für NO- und NO₂-Konzentrationen zwischen 24 ppm und 3 ppm sowie für NO:NO₂-Mischungen (1:1) zwischen 48 ppm und 6 ppm während des a) ersten Messzyklus und des b) anschließenden zweiten Messzyklus: Der Sensor besteht aus einer 5 μm dicken 8YSZ-Elektrolytschicht (aufgebracht über die aerosolbasierte Kaltabscheidung) und aufliegenden siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden (SP-ADM-1). Die Messtemperatur beträgt 420 °C.

Im anschließenden zweiten Messzyklus (Abbildung 8.9b) sinkt $\Delta U_{0,1s}$ geringfügig um 10% bis 15% gegenüber den ersten Messungen, welches von einer Veränderung des Elektroden-Festelektrolyt-Kontaktes herrühren könnte. Es tritt somit eine marginale

Alterung bzw. ein Einlaufverhalten auf. Unabhängig davon zeigen sich bei jeder gemessenen NO_x-Konzentration wieder stabile $\Delta U_{0,15}$ -Messwerte durch ausgeprägte Plateaus. Somit ist auch im zweiten Messzyklus weiter die Möglichkeit der quantitativen NO_x-Detektion gegeben.

Abweichend von der klassischen Spannungs-Puls-Methode mit alternierender Polarisationsrichtung wird dieser Sensor auch einer ausschließlich einseitigen Polarisation unterzogen, während er mit den gleichen Stickoxid-Konzentrationen wie in der vorangegangenen Messung beaufschlagt wird (Abbildung 8.10). Während die Sensorantwort $\Delta U_{0,15}$ auf NO₂ hierbei annähernd identisch ist, verringert sich diese gegenüber NO drastisch. Sogar bei der höchsten gemessenen NO-Konzentration von 24 ppm werden weniger als 45 mV erreicht (Vergleich: 125 mV bei alternierender Polarisation). Dennoch ist auch bei 3 ppm NO ein noch messbares $\Delta U_{0,15}$ von rund 30 mV vorhanden. Das Sensorsignal scheint folglich bei einseitiger Polarisation eine zügigere Sättigung in Anwesenheit von NO zu erfahren, deren Ursache jedoch noch nicht verstanden ist.

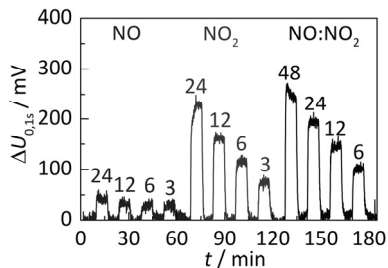


Abbildung 8.10: Sensorausgangsspannung $\Delta U_{0,15}$ bei einseitiger Polarisationsrichtung für NO- und NO₂-Konzentrationen zwischen 24 ppm und 3 ppm sowie für NO:NO₂-Mischungen (1:1) zwischen 48 ppm und 6 ppm während des a) ersten Messzyklus und des b) anschließenden zweiten Messzyklus: Der Sensor besteht aus einer 5 μ m dicken 8YSZ-Elektrolytschicht (aufgebracht über die aerosolbasierte Kaltabscheidung) und aufliegenden siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden (SP-ADM-1). Die Messtemperatur beträgt 420 °C.

Die Sensorkennlinien für NO und NO₂ sind sowohl bei alternierender als auch bei einseitiger Polarisation in Abbildung 8.11 zusammengefasst. Das Sensorsignal $\Delta U_{0,15}$ zeigt dabei unabhängig von der Betriebsweise eine annähernd halblogarithmische Abhängigkeit von NO₂. Dabei liegen die gemessenen Spannungen $\Delta U_{0,15}$ in allen Fällen nahe beieinander, mit 60 mV bis 75 mV bei 3 ppm und 210 mV bis 235 mV bei 24 ppm, was das stabile Sensorsignal mit hoher Empfindlichkeit unterstreicht.

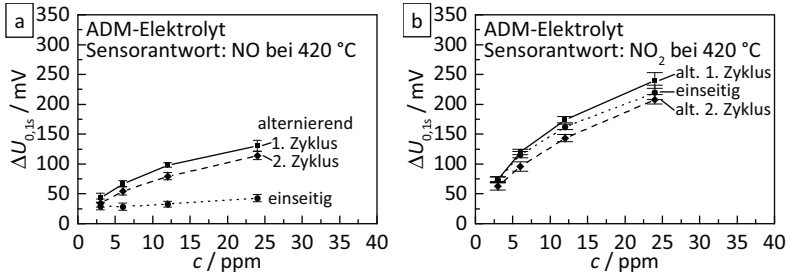


Abbildung 8.11: Kennlinie des Sensors mit einer 5 µm dicken 8YSZ-Elektrolytschicht (erzeugt über die aerosolbasierte Kaltabscheidung) und aufliegenden Platin-Interdigital-Elektroden (SP-ADM-1), bei 420 °C in Anwesenheit von a) NO und b) NO₂

Die unterschiedliche Reaktion dieses Spannungs-Puls-Sensors auf NO bei einseitiger bzw. alternierender Polarisationsrichtung könnte auch eine einfache quantitative Unterscheidung von NO und NO₂ ermöglichen. So wäre eine gemischte Sensorbetriebsweise denkbar, welche zu vorgegebenen Zeitpunkten zwischen einseitiger und alternierender Polarisation wechselt und damit aufgrund von veränderten Empfindlichkeiten genaue Werte sowohl für NO als auch NO₂ ermitteln kann.

Bei dem zweiten Sensorlayout mit kaltabgeschiedener 8YSZ-Festelektrolytschicht und vergrabenen Platin-Interdigital-Elektroden ändert sich das Sensorverhalten vollständig. Bei diesem sind die Verläufe der Sensorspannung U_s unabhängig von der umgebenden Gasatmosphäre (Abbildung 8.12). Sowohl im Grundgas als auch bei 24 ppm und 48 ppm NO_x (1:1 NO und NO₂) beginnt die exponentielle Entladung bei rund 350 mV und endet nach einer Entladungszeit von 3 s bei 20–25 mV. Dies wird durch die gasdichte Abdeckung der Platin-Interdigital-Elektroden mit der ADM-Festelektrolytschicht hervorgerufen, da der für den Sensormechanismus notwendige Dreiphasenkontakt Platin/8YSZ/NO_x fehlt. Es tritt stattdessen nur eine Entladung aufgrund der ionischen Leitfähigkeit von 8YSZ auf, wobei die zuvor bei der Polarisation erzeugte Ladungsträgerverschiebung wieder abgebaut wird. Im gewählten Grundgas von 10% Sauerstoff und 2% Wasser in Stickstoff erfolgt somit keine signifikante Veränderung des 8YSZ-Festelektrolyten durch Adsorption bzw. Absorption von NO_x im ppm-Maßstab.

Spannungs-Puls-Sensoren mit kaltabgeschiedenem Festelektrolyt sind somit nur für die Konfiguration mit aufliegender Platinelektrode in der Lage, Stickoxide im ppm-Bereich zu detektieren. Dies war von Vorneherein auch erwartet worden, allerdings nur im Falle einer gasdichten ADM-Schicht. Da weder NO noch NO₂ die Entladekurve beeinflussen, kann dieses Ergebnis als Beleg gesehen werden, dass die ADM-Schicht gasdicht hergestellt werden kann.

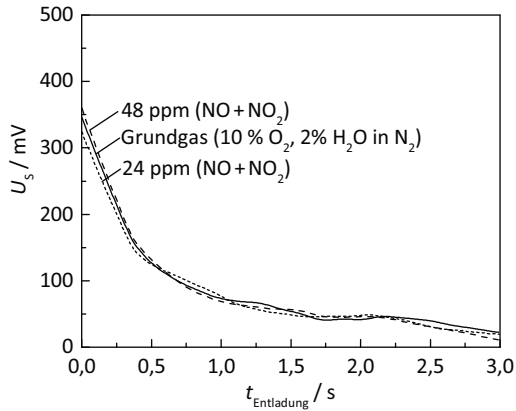


Abbildung 8.12: Beispiel des zeitabhängigen Verlaufs der Sensorspannung U_s während der Selbstentladung im Grundgas und bei NO_x-Konzentrationen von 24 ppm und 48 ppm: Der Sensor (SP-ADM-2) besteht aus einer 6 μm dicken 8YSZ-Elektrolytschicht (aufgebracht über die aerosolbasierte Kaltabscheidung) und vergrabenen siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden. Die Messtemperatur beträgt 420 °C.

Zum Vergleich dazu sind in Abbildung 8.13 die Sensorausgangsspannungen $\Delta U_{0,15}$ der beiden Sensoren mit siebgedruckten 8YSZ-Schichten (ohne Al₂O₃-Beimischungen) und aufliegenden Platinelektroden dargestellt. Hierbei bilden sich bei dem Sensor mit 8–9 μm dicker, doppelt gedruckter Schicht wieder Plateaus bei $\Delta U_{0,15}$ für alle gemessenen NO-, NO₂- und NO_x-Konzentrationen aus (Abbildung 8.13 a).

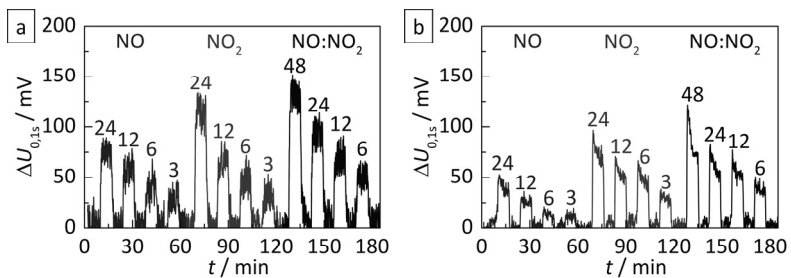


Abbildung 8.13: Sensorausgangsspannung $\Delta U_{0,15}$ bei alternierender Polarisationsrichtung für NO- und NO₂-Konzentrationen zwischen 24 ppm und 3 ppm sowie für NO:NO₂-Mischungen (1:1) zwischen 48 ppm und 6 ppm bei einer Messtemperatur von 425 °C: Die Sensoren bestehen aus einer 8YSZ-Elektrolytschicht (aufgebracht über Siebdruck und Sintern) und aufliegenden siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden. Die Dicke des Elektrolyts beträgt a) 8 μm (SP-SD-1) und b) 4 μm (SP-SD-2).

Die höchsten Werte treten dabei mit 75 mV bei 24 ppm NO und 115 mV bei 24 ppm NO₂ auf. Jedoch nimmt das Rauschen auf 20 mV zu, was zusammen mit der geringeren Empfindlichkeit zu einem niedrigeren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Sowohl bei 3 ppm NO als auch bei 3 ppm NO₂ fällt dieses auf 1,5 ab. Damit können diese Konzentrationen gerade noch detektiert werden. Bei Verwendung des nur 4 µm dicken Festelektrolyts (Abbildung 8.13 b) verschlechtert sich die Sensorantwort $\Delta U_{0,1s}$ weiter. Dabei nehmen einerseits die absoluten Spannungswerte von $\Delta U_{0,1s}$ ab und andererseits überschwingen diese sehr stark. Somit sinkt $\Delta U_{0,1s}$ nach einem anfänglichen Maximum bei Beaufschlagung mit der entsprechenden NO_x-Konzentration langsam ab. Auch am Ende der siebenminütigen Stickoxid-Zugabe stellt sich kein stabiler Wert ein, bevor die Atmosphäre um den Sensor wieder zum Grundgas wechselt.

Somit begünstigt ein dickerer Elektrolyt mit kleinerem Widerstand eine stabile und hohe Sensorausgangsspannung. Dieser Trend setzt sich für die hochohmigeren Elektrolyte mit Al₂O₃-Beimengung fort. Bereits beim geringsten Zusatz von nur 5% Al₂O₃ (SP-SD-3, Innenwiderstand 1 MΩ) ist in Abbildung 8.14 durch starkes Rauschen und die geringen $\Delta U_{0,1s}$ -Werte kein NO mehr nachweisbar. Zusätzlich entfällt hier bei NO_x (1:1 NO und NO₂) die Möglichkeit zur quantitativen Detektion, da bei 6 ppm bis 24 ppm für $\Delta U_{0,1s}$ annähernd gleiche Werte gemessen werden.

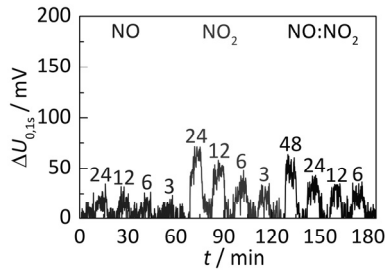


Abbildung 8.14: Sensorausgangsspannung $\Delta U_{0,1s}$ bei alternierender Polarisationsrichtung für NO- und NO₂-Konzentrationen zwischen 24 ppm und 3 ppm sowie für NO:NO₂-Mischungen (1:1) zwischen 48 ppm und 6 ppm bei einer Messtemperatur von 425 °C. Der Sensor besteht aus einer 8YSZ-basierten Elektrolytschicht mit 5% Al₂O₃ (aufgebracht über Siebdruck und Sintern) und aufliegenden siebgedruckten Platin-Interdigital-Elektroden (SP-SD-3).

Für die noch höheren Al₂O₃-Gehalte von 10% (SP-SD-4) und 20% (SP-SD-5) ist selbst bei hohen Stickoxid-Konzentrationen keine Unterscheidung vom Grundgas mehr möglich. Hier ist der Innenwiderstand des Festelektrolyts mit 3,2 MΩ bzw. 7 MΩ bereits zu hoch. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch zunehmende Innenwiderstände die Empfindlichkeit

der Spannungs-Puls-Sensoren auf NO_x abnimmt, zumindest bei der untersuchten Mess-temperatur von 420 °C.

Die Kennlinien für NO und NO₂ der drei funktionierenden Sensoren mit siebgedrucktem Festelektrolyt und aufliegenden Elektroden sind in Abbildung 8.15 zusammengefasst. Wieder zeigt sich eine halblogarithmische Abhängigkeit bei $\Delta U_{0,1s}$ von der jeweiligen NO- bzw. NO₂-Konzentration. Davon weicht lediglich der Sensor mit der 8–9 µm dicken 8YSZ-Schicht bei 24 ppm NO₂ ab. Die bereits vorher beschriebene Abnahme der Empfindlichkeit bei zunehmendem Innenwiderstand ist in dieser vergleichenden Darstellung deutlich sichtbar.

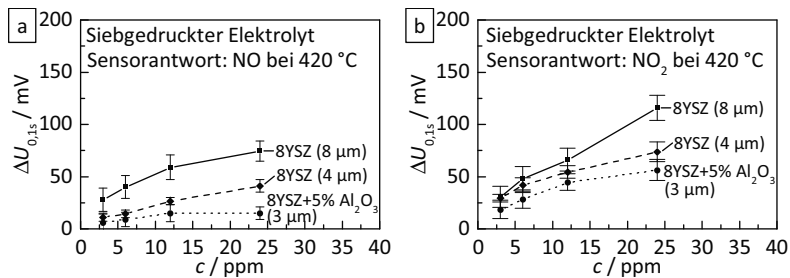


Abbildung 8.15: Kennlinie der Sensoren mit siebgedruckten 8YSZ-Elektrolytschichten und aufliegenden Platin-Interdigital-Elektroden (SP-SD-1 bis SP-SD-3) bei 420 °C in Anwesenheit von a) NO und b) NO₂

Alle weiteren Sensoren mit vergrabenen Platinelektroden (SP-SD-6 bis SP-SD-8) zeigen unabhängig von der Zusammensetzung des Festelektrolyts keine Sensorantwort auf stickoxidhaltige Atmosphären. Erneut sind die Entladungskurven im Grundgas und allen überprüften NO_x-Konzentrationen identisch. Somit erreicht trotz der porösen Morphologie der 8YSZ-Schicht die umgebende Atmosphäre nicht die Platinelektroden. Vorhandene Diffusionspfade sind daher wahrscheinlich zu lang oder zu schmal, um eine ausreichende Menge an NO_x aus der Gasatmosphäre zu den Elektroden zu transportieren.

Die Ergebnisse der Messungen an den untersuchten 8YSZ-basierten Spannungs-Puls-Sensoren können folgendermaßen zusammengefasst werden. Alle Sensoren mit vergrabenen Platinelektroden zeigen unabhängig von der Herstellungsweise und der Zusammensetzung des Festelektrolyts keine Sensorantwort auf NO bzw. NO₂ zwischen 3 ppm und 24 ppm. Hingegen ist bei der Anordnung mit aufliegenden Elektroden bei der Mehrheit der Sensoren eine Veränderung der Entladekurve sichtbar. Diese Beobachtung unterstreicht die Notwendigkeit einer gut ausgebildeten Dreiphasengrenze zwischen der NO_x-haltigen Atmosphäre, dem sauerstoff-ionenleitenden 8YSZ-Festelektrolyt und der Platinelektrode. Im direkten Vergleich weisen kaltabgeschiedene Elektrolytschichten bei

gleichzeitig reduziertem Rauschen höhere Empfindlichkeiten gegenüber NO bzw. NO₂ auf als siebgedruckte Schichten. Diese dichten ADM-Schichten besitzen einen niedrigeren Innenwiderstand und haften ausgezeichnet am Al₂O₃-Substrat. Gerade diese hohe Güte ist bei Sensoren, welche unter den rauen Bedingungen des Automobilabgases eingesetzt werden sollen, sehr vorteilhaft. Das große Potential der aerosolbasierten Kaltabscheidung für die Herstellung von hochwertigen Sensoren konnte damit erfolgreich demonstriert werden.

9 Fazit und Ausblick

Das erste Ziel der Arbeit bestand in der Untersuchung und Optimierung der Pulverpräparation, da nur geeignet vorbereitete Pulver mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung zu dichten Schichten abgeschieden werden können. Hierfür wurde ein zunächst ungeeignetes CeO_2 -Nanopulver bei Temperaturen zwischen 900°C und 1400°C wärmebehandelt, um Kornwachstum und eine Änderung der Partikelmorphologie hervorzurufen. Die Kristallitgröße stieg von 13 nm im unbehandelten CeO_2 -Pulver kontinuierlich mit zunehmenden Temperaturen bis zu einer Größe von 574 nm nach einer Wärmebehandlung bei 1400°C an, was mittels Röntgenbeugung detektiert wurde. Damit verbunden war die Abnahme der durch Mikrospannungen hervorgerufenen Mikrodehnung von $0,25\%$ auf $0,01\%$. Bei der aerosolbasierten Kaltabscheidung bildeten sich bei Pulvern mit einer Wärmebehandlung $\leq 1000^\circ\text{C}$ nur lose Pulveranhäufungen ohne eine mechanische Stabilität. Ab 1100°C konnten hingegen erstmalig stabile und gut haftende CeO_2 -Schichten mit einer hohen Härte hergestellt werden, welche ein dichtes, nanokristallines Gefüge besitzen. Es zeigte sich, dass für eine erfolgreiche Abscheidung die Kristallitgröße in der Schicht um den Faktor 15 bis 25 kleiner als im verwendeten Pulver sein muss, damit der Abscheidungsmechanismus stattfinden kann. Damit einher geht die Ausbildung von Mikrodehnungen in der Größenordnung von $0,5\%$ in der Beschichtung. Über eine bruchmechanische Betrachtung wurde ermittelt, dass 50% bis 90% der kinetischen Energie der auftreffenden Partikel in die Bildung neuer Oberflächen umgewandelt werden. Die an reinem CeO_2 gewonnenen Erkenntnisse wurden im nächsten Schritt erfolgreich auf die aerosolbasierte Kaltabscheidung von Gadolinium-dotiertem CeO_2 übertragen.

Ein weiterer Abschnitt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Morphologie der hergestellten Schichten und ihren elektrischen Leitfähigkeiten, wobei sechs Funktionskeramiken mit verschiedenen dominierenden Leitfähigkeitsmechanismen verwendet wurden. Hierbei zählen dotiertes Bismutvanadat und YSZ zu den Sauerstoff-Ionenleitern und dotiertes Bariumzirkonat und Bariumcerat zu den protonenleitenden Keramiken. Weiterhin wurde mit Strontium-Titanat-Ferrat (STF) eine elektrisch halbleitende Keramik und mit Gadolinium-dotiertem Ceroxid eine mischleitende Keramik untersucht. Die Leitfähigkeit aller Schichten war im unbehandelten Zustand direkt nach der Abscheidung zunächst um Dekaden reduziert. Während des ersten Aufheizens näherte sich die Leitfähigkeit im Allgemeinen dem Verlauf der Literaturwerte an. Während des anschließenden Abkühlens lagen die ermittelten Leitfähigkeitswerte etwas unterhalb der

Literatur, oft um den Faktor 3 bis 5, jedoch mit identischer Aktivierungsenergie. Bei einem zweiten Messzyklus sind dagegen die Aufheiz- und Abkühlkurven der Schichten identisch, was für einen irreversiblen Leitfähigkeitsanstieg beim ersten Aufheizen spricht. Eine thermische Schichtnachbehandlung, auch Tempern genannt, führt somit zu einer bleibenden Leitfähigkeitserhöhung. Mit intensiven Studien an Bismutvanadat-Schichten konnte dabei der Abbau der Mikrodehnung als wesentlicher Einfluss identifiziert werden, was mutmaßlich durch die Ausheilung von Defekten, wie Versetzungen oder amorphen Bereichen, hervorgerufen wird. Kornwachstum spielt hingegen nur eine untergeordnete Rolle. Die Auswirkungen des Temperns auf die Schichten wurde anhand von zwei Kenngrößen verglichen: der Temperatur T_{Temper} , oberhalb derer keine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit mehr auftritt, und der Leitfähigkeitssteigerung f_{σ} zwischen getemperter und unbehandelter Schicht. Für die protonenleitenden Yttrium-dotierten Bariumcerate und -zirkonate wurden dabei große Verbesserungen von f_{σ} um den Faktor 41 bis 707 gemessen, während dieser Faktor beim sauerstoff-ionenleitenden YSZ und Bismutvanadat mit 39 bzw. 68 niedriger ausfiel. Elektrisch leitendes STF wies ein nochmals verkleinertes f_{σ} zwischen 8 und 10 auf, während das Tempern beim mischleitenden Gadolinium-dotierten Ceroxid mit $f_{\sigma} = 3$ fast keinen Einfluss zeigte. Die Abschlusstemperatur des Schichttemperns T_{Temper} stieg von 500 °C auf über 1000 °C mit zunehmender Schmelztemperatur T_{Smp} signifikant an, blieb aber deutlich unterhalb der typischen Sintertemperaturen. Es konnte, auch unter Zuhilfenahme von bislang von anderen Autoren präsentierten Ergebnissen, ein universeller Zusammenhang zwischen der Schmelztemperatur der Keramiken und der notwendigen Temperatur der Schichttemperung gefunden werden. Somit lässt sich konstatieren, dass über die aerosolbasierte Kaltabscheidung zunächst eine dichte keramische Schicht bei Raumtemperatur hergestellt werden kann, zur Ausbildung der materialtypischen Leitfähigkeiten jedoch eine anschließende moderate Wärmebehandlung der Schicht notwendig ist.

Zusätzlich wurde an YSZ-Schichten durch Verwendung von zwei verschiedenen Elektrodengeometrien eine Anisotropie der Schichtleitfähigkeit σ festgestellt. In der Schichtebene (x-y-Richtung) ist σ um den Faktor 3 höher als senkrecht dazu (z-Richtung). Während bei Messungen in x-y-Richtung nur die Kornleitfähigkeit sichtbar war, wurde bei der zweiten Messung in z-Richtung zusätzlich ein hoher Korngrenzanteil identifiziert, welcher die Leitfähigkeit herabsetzte. Dies wurde auf die Abflachung der Partikel beim Aufprall und der dabei ausgebildeten Morphologie der ADM-Schicht zurückgeführt.

Ein weiteres Ziel war die Herstellung und Charakterisierung von Kompositschichten. Hierfür wurden anstatt einphasiger Pulver nun binäre Pulvermischungen gleichzeitig abgeschieden. Um das Verfahren von der klassischen aerosolbasierten Kaltabscheidung abzugrenzen, wurde hierfür der Name „aerosolbasierte Co-Deposition“ eingeführt. Da das Abscheideverhalten von Pulvermischungen bisher nicht bekannt war, wurden anhand von

drei Paarungen von Materialien, welche sich in ihrer Härte unterschieden, grundlegende Erkenntnisse zur aerosolbasierten Co-Deposition gewonnen. Beide Pulverkomponenten der Mischung müssen auch als einzelnes Pulver für die aerosolbasierte Kaltabscheidung geeignet sein, damit eine aerosolbasierte Co-Deposition stattfinden kann. Daraus resultierende Unterschiede in der Partikelgröße der Komponenten sind hingegen unproblematisch. Bei der gleichzeitigen Abscheidung von hartem STF mit sehr hartem Al_2O_3 wurden die Al_2O_3 -Partikel ohne Aufbrechen in die weichere STF-Matrix eingebettet. Nur bei STF trat der Mechanismus der Raumtemperaturaufprallverfestigung (RTIC) auf, bei welchem die Partikel aufbrechen. Waren beide Komponenten in ähnlichen Volumenanteilen im Pulver enthalten, so bildete sich ein interpenetrierendes Netzwerk von beiden Materialien in der Schicht auf der Mikrometer-Skala aus. Befand sich hingegen ein deutlicher Überschuss einer Komponente in der Pulvermischung, so bildete diese die kontinuierliche Matrix in der Schicht, in welche diskrete Bereiche der Minoritätskomponente verteilt waren. Das im Pulver eingestellte Mischungsverhältnis blieb bei der aerosolbasierten Co-Deposition einer harten und sehr harten Keramik grundsätzlich erhalten, wobei eine geringfügige Anreicherung der Minoritätskomponente auftrat. Ist hingegen eine weiche Keramik wie V_2O_5 beteiligt, behindert diese die Abscheidung der harten Komponente, wodurch sich das Mischungsverhältnis stark verändert.

Mit Hilfe der aerosolbasierten Co-Deposition konnte ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit von STF-Schichten durch Beimengen eines passiven Al_2O_3 -Füllers gezielt um bis zu eine Größenordnung herabgesetzt werden, ohne die weiteren elektrischen Eigenschaften wie die Sauerstoffpartialdruck-Abhängigkeit der Leitfähigkeit zu verändern. Volumenanteile über 60% Al_2O_3 in der Beschichtung resultierten aber in einer vollständigen Veränderung des elektrischen Verhaltens. Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des STF-Volumenanteils konnte über die *Generalized Effective Medium Theory* (GEMT) gut quantitativ beschrieben werden.

Weiterhin wurden binäre Kompositschichten einer *In-situ*-Kalzination unterzogen, wobei die Bildung einer einphasigen Schicht beabsichtigt wurde. Durch eine nachträgliche Wärmebehandlung der $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ - und $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:V}_2\text{O}_5$ -Kompositschichten sollte durch eine Festphasenreaktion das ferroelektrische $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ bzw. das sauerstoff-ionenleitende $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ gebildet werden. In beiden Fällen wandelten sich die dichten Kompositschichten in offenporige Schichten mit einer Porosität von 20% bis 30% um. Aus $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ wurde erfolgreich das beabsichtigte $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ gebildet, welches annähernd die Permittivität und die Curie-Temperatur von gesinterten Proben aufwies. Da sich die Stöchiometrie der $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:V}_2\text{O}_5$ -Mischung bei der aerosolbasierten Co-Deposition jedoch änderte und an Bi_2O_3 verarmte, wurde bei der *In-situ*-Kalzination BiVO_4 anstelle von $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ gebildet. Auch dieses transportiert Sauerstoff-Ionen, allerdings mit einer um zwei Dekaden geringeren

Leitfähigkeit. Für die *In-situ*-Kalzination von Kompositschichten, die über die aerosolbasierte Co-Deposition hergestellt wurden, ist daher ein genaues Verständnis der Abscheidungscharakteristiken der einzelnen Komponenten äußerst wichtig, um das gewünschte Mischungsverhältnis in der Schicht zu erreichen.

Im letzten Schritt wurden YSZ-Schichten als Sensorschicht für Spannungs-Puls-Sensoren zur NO_x -Detektion genutzt. Konventionell siebgedruckte und per ADM hergestellte Schichten wurden verglichen. Hiermit sollte nach den vorherigen, grundlagenorientierten Untersuchungen eine erste Anwendung vorgestellt werden. Der planare Sensoraufbau würde eine einfache Integration in bestehende Sensorsysteme ermöglichen, was mit bisher verwendeten komplexen Fingerhut-Lambdasonden schwierig ist. Die planaren Sensoren bestanden aus 8YSZ-Schichten mit Platin-Interdigital-Elektroden auf Al_2O_3 -Substraten, wobei zwei Sensorlayouts hergestellt wurden. Das erste besaß auf der 8YSZ-Schicht aufliegende Elektroden, welche sich im umgebenden Gas befanden. Das zweite nutzte unter der 8YSZ-Schicht vergrabene Elektroden. Der Sensor mit der 8YSZ-ADM-Schicht und aufliegenden Platinelektroden ermöglichte bei alternierenden Spannungspulsen eine quantitative Bestimmung von NO und NO_2 zwischen 3 ppm und 24 ppm. Auch bei den kleinsten gemessenen Konzentrationen war das Signal-Rausch-Verhältnis oberhalb eines Faktors von 5. Die Sensorempfindlichkeit war bei NO_2 um das 1,5- bis 1,75-fache gegenüber NO erhöht. Beim Beaufschlagen mit $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Mischungen (Verhältnis 1:1) lag das Sensorsignal auf halber Höhe zwischen dem bei reinem NO und NO_2 . Bei nur einseitigen Spannungspulsen änderte sich das Sensorverhalten bei Anwesenheit von NO stark, nicht jedoch bei NO_2 . In diesem Betriebsmodus verschwand die NO-Empfindlichkeit fast vollständig. Durch einen stetigen Wechsel von alternierenden und einseitigen Spannungspulsen wäre damit sogar eine unabhängige, quantitative Bestimmung der NO- und NO_2 -Konzentration denkbar. Sensoren mit siebgedruckten 8YSZ-Festelektrolyten wiesen eine Porosität von ca. 15 % auf. Die Empfindlichkeiten lagen deutlich unterhalb der von Sensoren mit ADM-Schichten, wobei sich auch das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechterte. Durch Beimengungen von Al_2O_3 zur Veränderung der Entladungscharakteristik sank die NO_x -Empfindlichkeit sogar noch weiter ab. Alle Sensoren mit vergrabenen Elektroden, unabhängig von der verwendeten Beschichtungsmethode für den Festelektrolyten, zeigten keinen Einfluss der NO_x -Gasatmosphäre auf das Sensorsignal, da der notwendige Dreiphasenkontakt zwischen Platinelektrode, 8YSZ-Festelektrolyt und Gasatmosphäre fehlte.

Optimierungsbedarf für die aerosolbasierte Kaltabscheidung besteht sowohl auf der Prozess- als auch auf der Material- und späteren Anwendungsseite. So sind die erreichbaren Beschichtungsflächen und Probenmengen mit den aktuell verwendeten Beschichtungsanlagen begrenzt. Dies wird hauptsächlich durch die Aerosolerzeugung mit einfachen Aerosolflaschen hervorgerufen. Im Verlauf der Beschichtung nimmt die

Füllmenge an Pulver in der Flasche durch Pulveraustrag kontinuierlich ab und zusätzlich tritt eine Pulveragglomeration auf. Durch beide Effekte verschlechtert sich die Aerosolqualität. Außerdem kann die Aerosolkonzentration nicht unabhängig von der Partikelgeschwindigkeit verändert werden, da durch Erhöhung des Trägergasvolumenstroms beide angehoben werden. Die Verwendung von kontinuierlich arbeitenden Aerosolgeneratoren mit einer definierten Pulverförderung wäre hier in Zukunft vorteilhaft. Außerdem wäre eine Verbreiterung und Optimierung der aktuell verwendeten Schlitzdüsen sinnvoll, um breitere und gleichmäßigere Sprühbahnen beschichten zu können. Gerade bei teuren Materialien wäre ebenfalls eine Rückgewinnung von nicht abgeschiedenem Pulver notwendig.

Auf Materialseite wäre der genaue Einfluss der Prozessbedingungen (Druck in Beschichtungskammer und Aerosolflasche, Trägergasvolumenstrom, Trägergasart) auf die Ausbildung der elektrischen Eigenschaften der unbehandelten Funktionsschicht interessant und wie sich diese beim anschließenden Tempern verhalten. So wäre es denkbar, dass z.B. die Leitfähigkeit im abgeschiedenen Zustand bei optimierten Prozessbedingungen wesentlich geringer beeinträchtigt wird und dadurch ein Tempern bei geringeren Temperaturen möglich wird. Auch sind weitere Methoden der Schichtnachbehandlung möglich.

Die Ergebnisse der aerosolbasierten Co-Deposition zeigen die Ausbildung einer sehr gleichmäßigen und dichten Kompositschicht, jedoch nur bei Verwendung von mittelharten bis sehr harten Keramiken. Gerade bei weichen Keramiken ändert sich das Abscheideverhalten, und weichere Komponenten reichern sich bevorzugt in der Schicht an. Um die aerosolbasierte Co-Deposition auf weiche Materialklassen ausdehnen zu können, sind weitere Untersuchungen an diesen notwendig. Außerdem lässt das derzeit genutzte System aus vorgemischten Pulvermischungen und der gemeinsamen Aerosolerzeugung keine Anpassungsmöglichkeiten zu. Hier wird eine getrennte Aerosolerzeugung in zwei Aerosolgeneratoren empfohlen, wodurch sich im Idealfall sowohl die Partikelgeschwindigkeit als auch die Konzentration jeder Komponente gezielt einstellen lassen. Dadurch könnten die jeweils optimalen Abscheidebedingungen für jedes Material genutzt werden, was zu besseren Ergebnissen bei der aerosolbasierten Co-Deposition führen würde.

Bei der an CeO_2 -Nanopulvern demonstrierten Pulvervorbereitung wären ebenfalls Verbesserungen möglich. Die hier genutzten hohen Temperaturen bei der Wärmebehandlung wären in der späteren Anwendung mit hohen Energiekosten verbunden, wodurch der Vorteil der Abscheidung bei Raumtemperatur relativiert wird. Mit Hilfe von Cold-Sintering [314] könnte stattdessen das benötigte Kristallitwachstum bereits bei Temperaturen bis $300\text{ }^\circ\text{C}$, unterstützt von einer Flüssigkeit bei einem hohen Druck von 100 MPa bis zu 500 MPa , erfolgen.

Die Herstellung von freistehenden Membranen über die aerosolbasierte Kaltabscheidung ist zurzeit noch problematisch. Die Schichten müssen immer auf einen Untergrund abgeschieden werden, welcher eben ist und die mechanische Stabilität bereitstellt. Jedoch wäre es möglich durch Verwendung von Opfersubstraten, welche nach der Beschichtung mit Chemikalien oder einer Wärmebehandlung zersetzt werden, eine freitragende Membran zu erzeugen. Alternativ könnte im Hinblick auf eine Anwendung in Brennstoffzellen die Membranabscheidung auf anoden- oder kathodengestützte Systeme erfolgen. Dazu müsste der Prozess für die Abscheidung auf poröse, gasdurchlässige Untergründe angepasst werden.

Auf der Anwendungsseite könnten die vorgestellten Spannungs-Puls-Sensoren zur NO_x -Detektion weiter hinsichtlich der Alterungseigenschaften und der Querempfindlichkeit auf im Automobilabgas enthaltene Gase, wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe, CO oder NH_3 untersucht werden.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit das herausragende Potential der aerosolbasierten Kaltabscheidung zur Herstellung von Funktionskeramiksichten demonstriert werden. Besonders die hohe Dichte und das nanokristalline Gefüge, vereint mit der Abscheidung bei Raumtemperatur, sind das Alleinstellungsmerkmal dieser Beschichtungsmethode.

A Anhang

A.1 Verwendete Ausgangsstoffe für die Synthese und die Schichtherstellung

Für die Materialsynthese der in Kapitel 4.1 beschriebenen Keramiken (Tabelle 4.1) wurden die in Tabelle A.1 aufgeführten Materialien als Ausgangsstoffe für die Mischoxid-Route verwendet.

Tabelle A.1: Lieferant, Handelsname und Reinheit der verwendeten Ausgangsstoffe für die Synthese über die Mischoxid-Route

Material	Lieferant	Handelsname	Katalognr.	Reinheit
BaCO ₃	Alfa Aesar	Barium carbonate, 99%	A13195	99 %
Bi ₂ O ₃	Alfa Aesar	Bismuth(III) oxide, 99%	12230	99 %
CeO ₂	Alfa Aesar	Cerium(IV) oxide, 99.5% (REO)	12925	99,5 %
CuO	Prolabo	Copper (II) oxide	23 144.26	99 %
Fe ₂ O ₃	Alfa Aesar	Iron(III) oxide, 98% (metals basis)	12375	98 %
SrCO ₃	Merck	Technipur™ Strontiumcarbonat	1.07861. 0500	> 99 %
TiO ₂	Alfa Aesar	Titanium(IV) oxide, rutile, 99.5% min (metals basis)	43047	> 99,5 %
V ₂ O ₅	Acros Organics	Vanadium(V) oxide , +99.6%	206420010	> 99,6 %
Y ₂ O ₃	Alfa Aesar	Yttrium(III) oxide, REacton®, 99.99% (REO)	11181	99,99 %
ZrO ₂	Alfa Aesar	Zirconium(IV) oxide, 99.5% (metals basis excluding Hf), Hf <100ppm	40140	99,5 %

Zusätzlich zu den selbst synthetisierten Materialien wurden kommerziell verfügbare Keramikpulver mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung bzw. aerosolbasierten Co-Deposition abgeschieden. Dazu zählen Bi_2O_3 , TiO_2 und V_2O_5 (Tabelle A.1) sowie Al_2O_3 , CeO_2 , Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC10) und Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (8YSZ) (Tabelle A.2).

Tabelle A.2: Lieferant, Handelsname und Reinheit der kommerziell verfügbaren Keramikpulvern, welche mit der aerosolbasierten Kaltabscheidung/aerosolbasierten Co-Deposition verarbeitet wurden

Material	Lieferant	Handelsname	Katalognr.	Reinheit
Al_2O_3	Baikowski	Baikalox CR1	-	99,99%
Al_2O_3	Baikowski	Baikalox CR10	-	99,99%
CeO_2	Alfa Aesar	Cerium(IV) oxide, nanopowder, 99.5% min (REO)	44960	99,5 %
GDC10	Treibacher Industrie	FuE-Nanopulver ($d_{90} < 0,4 \mu\text{m}$)	-	99,9 %
8YSZ	Tosoh	TZ-8YS	-	99,7 %

A.2 Sinterprogramme der verwendeten siebgedruckten Pasten

Die in dieser Arbeit verwendeten Siebdruckpasten wurden mit den folgenden Sinterprogrammen eingebrannt:

Tabelle A.3: Brennprogramm der 8YSZ-Paste und der 8YSZ/ Al_2O_3 -Kompositpasten

Raumtemperatur – 400 °C	in 4 h
400 °C halten	10 min
400 °C – 1270 °C	in 5 h
1270 °C halten	2 h
1270 °C – Raumtemperatur	in 7 h

Tabelle A.4: Brennprogramm der BiCuTiVOx-Paste

Raumtemperatur – 400 °C	in 1 h 30 min
400 °C halten	30 min
400 °C – 750 °C	in 1 h 30 min
750 °C halten	10 h
750 °C – Raumtemperatur	in 3 h

Tabelle A.5: Brennprogramm der Platinpaste LPA88-11S (Heraeus)

Raumtemperatur – 150 °C	in 50 min
150 °C – 1200 °C	in 3 h 30 min
1200 °C halten	20 min
1200 °C – Raumtemperatur	in 4 h

Tabelle A.6: Brennprogramm der Platinpaste 4082 (Ferro)

Raumtemperatur – 150 °C	in 50 min
150 °C – 1300 °C	in 3 h 30 min
1300 °C halten	20 min
1300 °C – Raumtemperatur	in 4 h

A.3 Geometrie der siebgedruckten Elektrodenstrukturen

Die in dieser Arbeit elektrisch charakterisierten Beschichtungen wurden mit drei verschiedenen Elektrodenstrukturen vermessen. Dazu zählen die einfachen Zwei- und Vierleiterelektroden sowie die komplex gestalteten Interdigital-Elektroden. Deren Geometrien sind in Abbildung A.1 und Abbildung A.2 dargestellt.

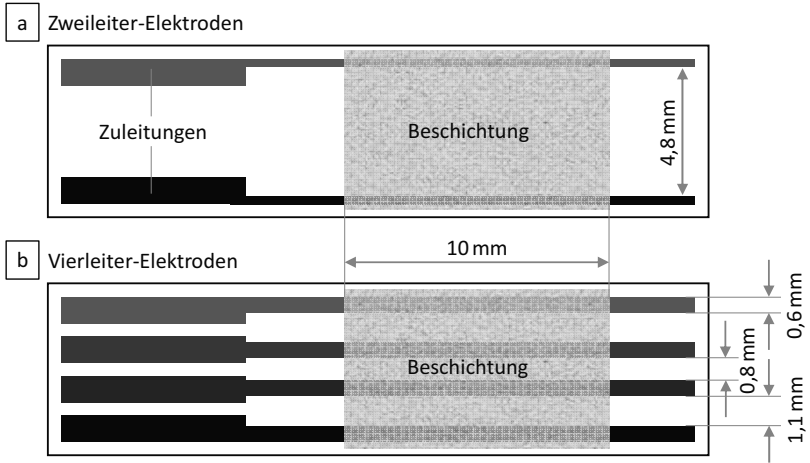


Abbildung A.1: Geometrie der siebgedruckten Parallel-Elektroden: a) Zweileiter und b) Vierleiter

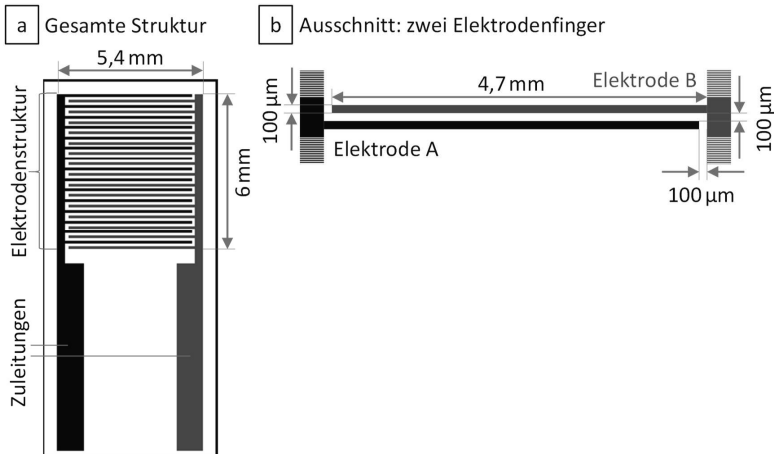


Abbildung A.2: Geometrie der siebgedruckten Interdigital-Elektroden: a) gesamte Elektrodenstruktur mit Zuleitungen und b) Ausschnitt von zwei benachbarten Elektrodenfingern

Da der Feldlinienverlauf bei Verwendung von Interdigital-Elektroden nicht mehr als parallel zum Substrat angenommen werden kann, ist die Berechnung einer Leitfähigkeit komplexer. Um dennoch aus den Widerstandsmessungen eine genaue Leitfähigkeit ermitteln zu können, wurde der Feldlinienverlauf für Schichtdicken zwischen 0,1 µm und 2 mm mit der

FEM-Software *COMSOL Multiphysics* auf Grundlage der Geometrie in Abbildung A.2b modelliert und anschließend an 8YSZ-Schichten überprüft. Aus der Simulation wurde der nur von der Schichtdicke abhängige Geometriefaktor F_{geo} berechnet, dessen Verlauf in Abbildung A.3 dargestellt ist. Details zur Simulation sind in [315] beschrieben.

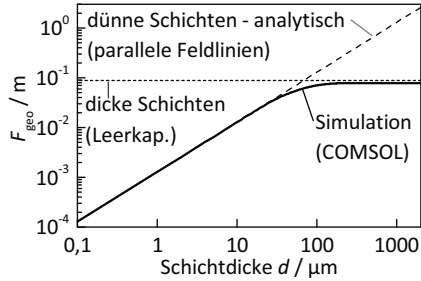


Abbildung A.3: Geometriefaktor F_{geo} für Interdigital-Elektrodenstrukturen mit einer Linienbreite und einem -abstand von je $100\ \mu\text{m}$: Vergleich der Comsol-Simulation mit der analytischen Lösung für dünne Schichten unter der Annahme paralleler Feldlinien [181] sowie dicker Schichten bei Verwendung der Leerkapazität [182]

Für dünne Schichten bis $20\ \mu\text{m}$ verlaufen die Feldlinien noch annähernd parallel zum Substrat, weshalb der Geometriefaktor F_{geo} mit der analytischen Berechnung unter der Annahme paralleler Feldlinien übereinstimmt [181]. Bei sehr hohen Schichtdicken über $200\ \mu\text{m}$ ist F_{geo} aufgrund der Struktur der Interdigital-Elektroden in Übereinstimmung mit Berechnungen von Schönauer und Moos konstant [182]. Durch die gezeigte Simulation können nun auch im bisher nicht abgedeckten Bereich zwischen $20\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$ genaue Leitfähigkeitswerte ermittelt werden.

A.4 GEMT-Parameteranpassung

Bei der *Generalized Effective Medium Theory* wird das experimentell bestimmte Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit σ in mehrphasigen Körpern in Abhängigkeit des Volumenanteils φ_i durch mindestens zwei Parameter nachgestellt. Für Mischungen aus einem gut leitfähigen Material mit einem Material sehr niedriger Leitfähigkeit wird der Verlauf von σ über die Gleichung (7.6) mit den beiden GEMT-Parametern φ_c (Perkolationsschwelle) und t (Aspektverhältnis und Verteilung der einzelnen Komponenten) beschrieben. Dies trifft für die in Kapitel 7.2 untersuchten STF35:Al₂O₃-Kompositsschichten zu.

Die beiden Parameter φ_c und t können gemäß Abdurakhmanov *et al.* [273] über die in Abbildung A.4 dargestellten Auftragungen bestimmt werden. Dabei wird zunächst φ_c mittels Gauß-Fit an der Auftragung der Ableitung $y = d(\log(\sigma_{\text{Komposit}}/\sigma_{\text{STF35}}))/d(\varphi_{\text{STF35}})$ über

den Volumenanteil φ_{STF35} bestimmt (Abbildung A.4 a). Von den vier dabei verwendeten Fit-parametern φ_c , A , w und σ_0 bei der zugrunde liegenden Gleichung

$$y = \sigma_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\frac{(\varphi - \varphi_c)^2}{w^2}\right) \quad (\text{A.1})$$

wird ausschließlich der Mittelpunkt der Gaußverteilung φ_c verwendet, welcher den Wert der Perkolationsschwelle mit 0,24 beziffert.

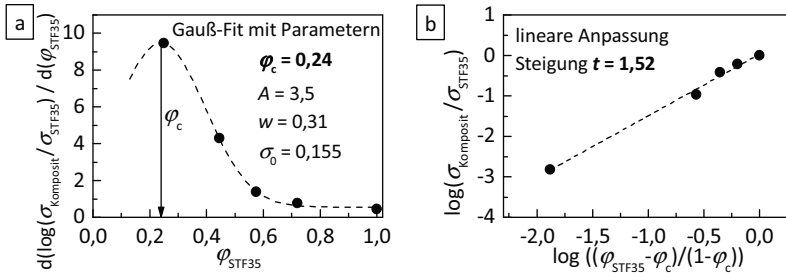


Abbildung A.4: Ermittlung der Parameter bei der GEMT-Anpassung für Gleichung (7.6): a) Bestimmung der Perkolationsschwelle φ_c mittels Gauß-Fit in der $d(\log(\sigma_{\text{Komposit}}/\sigma_{\text{STF35}}))/d(\varphi_{\text{STF35}})$ über φ_{STF35} Auftragung und b) Bestimmung des Verlaufsparameters t in der $\log(\sigma_{\text{Komposit}}/\sigma_{\text{STF35}})$ über $\log[(\varphi_{\text{STF35}} - \varphi_c)/(1 - \varphi_c)]$ Auftragung

Der GEMT-Parameter t entspricht der Steigung (linearer Fit) in der Auftragung von $\log(\sigma_{\text{Komposit}}/\sigma_{\text{STF35}})$ über $\log[(\varphi_{\text{STF35}} - \varphi_c)/(1 - \varphi_c)]$ (siehe Abbildung A.4 b). Für die STF35:Al₂O₃-Kompositschichten beträgt $t = 1,52$.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
8YSZ	8 Mol-% Y_2O_3 vollstabilisiertes ZrO_2
Al_2O_3	Aluminiumoxid
ACD	Aerosolbasierte Co-Deposition
AD / ADM	Aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol Deposition Method)
$BaCO_3$	Bariumkarbonat
BCY(x)	Yttrium-dotiertes Bariumcerat ($BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$)
$BiCuTiVO_x$	Cu- und Ti-dotiertes Bismutvanadat ($Bi_4V_{1,9}Cu_{0,05}Ti_{0,05}O_{11-\delta}$)
Bi_2O_3	Bismutoxid
BZY(x)	Yttrium-dotiertes Bariumzirkonat ($BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$)
CeO_2	Ceroxid
CPE	Constant Phase Element (Ersatzschaltbild)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Fe_2O_3	Eisen(III)-oxid
GDC10	10 mol-% Gadolinium-dotiertes CeO_2 ($Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$)
GEMT	Generalized Effective Medium Theory
H_2O	Wasser(dampf)
ICDD-PDF	International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File
IDE	Interdigital-Elektrode
MFC	Massendurchflussmesser
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	Nitrose Gase (Mischung aus NO und NO_2)
RC	RC-Glied (Ersatzschaltbild, Parallelschaltung von R und C)
RE-Detektor	Rückstreu-Elektronen-Detektor im REM
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTIC	Aufprallverfestigung (Room Temperature Impact Consolidation)

ScSZ	Scandium-dotiertes Zirkoniumdioxid
SE-Detektor	Sekundär-Elektronen-Detektor
Si	Silizium
SiO ₂	Glas
SrCO ₃	Strontiumkarbonat
STF(x)	Strontium-Titanat-Ferrat (SrTi _{1-x} Fe _x O _{3-δ})
TiO ₂	Titanoxid
V ₂ O ₅	Vanadiumoxid
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid

Symbol	Einheit	Bedeutung
c	Ppm	Konzentration
d_{50}	μm	Mittlere Partikelgröße
d_i	μm	Partikelgröße des Pulvers i
d_{Schicht}	μm	Schichtdicke
C	F, pF	Kapazität
C_f	F/cm ²	geometriebezogene Kapazität
C_g	F/cm	geometriebezogene Kapazität
E_a	eV	Aktivierungsenergie
f	Hz	Frequenz
f_L	%	Lotgering-Orientierungsfaktor
F_{geo}	Cm	Geometriefaktor der Elektrodenstruktur
f_σ		Faktor der Leitfähigkeitssteigerung
$k_{\text{Kristallitgröße}}$		Kristallitgrößenquotient
n	Mol	Stoffmenge
p_{O_2}	bar	Sauerstoffpartialdruck
R	Ω	ohmscher Widerstand
r	mm ³ /min	Abscheiderate
t	s, min	Zeit
T	°C	Temperatur
T_{Smp}	°C	Schmelzpunkt
T_{Temper}	°C	Temperatur der Schichtnachbehandlung
T_{VB}	°C	Temperatur der Wärmevorbehandlung
U	V	Spannung
$\Delta U_{0,1s}$	mV	Sensorausgangsspannung (Spannungs-Puls-Sensor)
V	l/min	Gasvolumenstrom
Z	Ω	komplexe Impedanz
γ	J/m ²	spezifische Oberflächenenergie
ϵ_r		Permittivität
$\eta_{\text{Umwandlung}}$	%	Quotient der Energieumwandlung während RTIC
θ	°	Bragg-Winkel bei der Röntgenbeugung
ρ	g/cm ³	Dichte
σ	S/cm	elektrische Leitfähigkeit
φ	%	Volumenanteil
φ_c	%	Perkolationsschwelle

Urheberrechtshinweise

Die für diese Arbeit verwendeten Daten wurden zum Teil bereits in begutachteten, englischsprachigen Zeitschriften veröffentlicht. Im Folgenden werden die entsprechenden Abbildungen und Tabellen in dieser Arbeit genannt, welche in ähnlicher Form bereits publiziert wurden. Das Recht zur Wiederverwendung im Rahmen dieser Arbeit wurde von den entsprechenden Verlagen gewährt. Auf einen gesonderten Verweis in den betroffenen Bildunterschriften wird nunmehr verzichtet.

Kapitel 2.1:

Abbildung 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4
entnommen aus [22] (Open Access).

Kapitel 5:

Abbildung 5.1, 5.2, 5.3, 5.5, 5.5, 5.6, 5.7 und 5.8 sowie Tabelle 5.1 und 5.2
entnommen aus [316]. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von Elsevier.

Kapitel 5.1:

Abbildung 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 und 8.15
entnommen aus [317] (Open Access).

Kapitel 6.1 :

Abbildung 6.1, 6.2, 6.3, 6.7, 6.8, 6.9 a-c, 6.10 und 6.11
entnommen aus [20]. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von Elsevier.

Kapitel 7.1 und 7.2:

Abbildung 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.16, 7.17, 7.18, 7.19 und 7.20 sowie Tabelle 7.3
entnommen aus [27]. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von Elsevier.

Kapitel 7.1 und 7.3:

Abbildung 7.8, 7.9, 7.10, 7.13, 7.14, 7.21, 7.22, 7.23, 7.24, 7.25, 7.26 und 7.27 sowie Tabelle 7.4, 7.5 und 7.6
entnommen aus [19]. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von Wiley.

Kapitel 8:

Abbildung 8.3, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 8.10, 8.11, 8.12, 8.13, 8.14 und 8.15 sowie Tabelle 8.1
entnommen aus [32] (Open Access).

Literaturverzeichnis

- [1] J.B. Wachtman, R.A. Haber: Ceramic films and coatings, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., U.S.A. (1993), ISBN 0-8155-1318-6
- [2] P. Stingl: Technische Keramik in der Praxis - 4.3. Keramik im Automobil - Vision oder Wirklichkeit, Informationszentrum Technische Keramik (IZTK) und Verband der Keramischen Industrie e.V. (Hrsg.), Deutschland (2005), Verfügbar unter: http://www.keramverband.de/keramik/pdf/05/sem05_14.pdf (abgerufen am 02.03.2018)
- [3] W. Voß: Innovationsprozesse in der keramischen Industrie - Möglichkeiten und Grenzen der Mitarbeiterbeteiligung, Hans-Böckler-Stiftung und IG Bergbau, Chemie, Energie (Hrsg.), Deutschland (2012), Verfügbar unter: https://www.boeckler.de/pdf_fof/91367.pdf (abgerufen am 15.11.2017)
- [4] Deutsche Keramische Gesellschaft, Verband der Keramikindustrie, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V. (DGM): Zukunftspotenziale von Hochleistungskeramiken: Expertenstudie, Köln (2014), ISBN 978-3-00-045777-7
- [5] D.W. Richerson, W.E. Lee: Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, 3. Auflage, CRC Press, Baton Rouge (2005), ISBN 9781420056280
- [6] W. Kollenberg: Keramikindustrie in NRW - Potentiale zur Effizienzsteigerung, Effizienz-Agentur NRW / WZR ceramic solutions GmbH (Hrsg.), Deutschland (2013), Verfügbar unter: https://www.ressourceneffizienz.de/fileadmin/user_upload/Dokumente/Studie_Keramikindustrie_in_NRW.pdf (abgerufen am 02.03.2018)
- [7] S. Kashu, Y. Mihara: Preparation of PZT Deposited Films by Using an Aerosol Jet Printing System and their Electric Properties, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **42**, 314–317 (1995), doi: 10.2497/JJSPM.42.314
- [8] J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, R. Maeda: Jet molding system for realization of three-dimensional micro-structures, *Sensors and Actuators A: Physical*, **69**, 106–112 (1998), doi: 10.1016/S0924-4247(98)00059-4
- [9] J. Akedo, I. Masaaki, R. Maeda: New functional ceramic deposition method for MEMS, *Ferroelectrics*, **224**, 331–337 (1999), doi: 10.1080/00150199908210584
- [10] T. Maki, S. Sugimoto, T. Kagotani, K. Inomata, J. Akedo: Microstructure and magnetic properties of aerosol-deposited Sm-Fe-N thick films, *Electrical Engineering in Japan*, **158**, 8–13 (2007), doi: 10.1002/EEJ.20214
- [11] J. Ryu, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, K.-Y. Kim, H.-S. Yun: Photocatalytic TiO₂ thin films by aerosol-deposition: From micron-sized particles to nano-grained thin film at room temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, **83**, 1–7 (2008), doi: 10.1016/J.APCATB.2008.01.020
- [12] H.S. Ryu, D.-S. Park, S.-H. Hong: Improved corrosion protection of AZ31 magnesium alloy through plasma electrolytic oxidation and aerosol deposition duplex treatment, *Surface and Coatings Technology*, **219**, 82–87 (2013), doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2013.01.008

- [13] S.-Q. Fan, C.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Liu, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang: Preliminary Study of Performance of Dye-Sensitized Solar Cell of Nano-TiO₂ Coating Deposited by Vacuum Cold Spraying, *Materials Transactions*, **47**, 1703–1709 (2006), doi: 10.2320/MATERTRANS.47.1703
- [14] L.-S. Wang, H.-F. Zhou, K.-J. Zhang, Y.-Y. Wang, C.-X. Li, X.-T. Luo, G.-J. Yang, C.-J. Li: Effect of the Powder Particle Structure and Substrate Hardness during Vacuum Cold Spraying of Al₂O₃, *Ceramics International*, **43**, 4390–4398 (2016), doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.12.085
- [15] X.-Y. Wang, C.-Y. Lee, C.-J. Peng, P.-Y. Chen, P.-Z. Chang: A micrometer scale and low temperature PZT thick film MEMS process utilizing an aerosol deposition method, *Sensors and Actuators A: Physical*, **143**, 469–474 (2008), doi: 10.1016/J.SNA.2007.11.027
- [16] S.P. Yeh, L.T. Wang, Y.J. Wang, S.C. Lin, Y.S. Shih, W.J. Wu: Recent progress on micro-piezoelectric energy harvesters fabricated with aerosol deposition method and the interfacing circuits, *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems 2014*, 09.03.2014, San Diego, USA, veröffentlicht in: *SPIE Proceedings*, **9057**, 90570M (2014), doi: 10.1117/12.2046687
- [17] K. Sahner, M. Kaspar, R. Moos: Assessment of the novel aerosol deposition method for room temperature preparation of metal oxide gas sensor films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **139**, 394–399 (2009), doi: 10.1016/J.SNB.2009.03.011
- [18] M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Aerosol-deposited BaFe_{0.7}Ta_{0.3}O_{3-δ} for nitrogen monoxide and temperature-independent oxygen sensing, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, **3**, 223–229 (2014), doi: 10.5194/JSSS-3-223-2014
- [19] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Codeposition of Ceramics: Mixtures of Bi₂O₃-TiO₂ and Bi₂O₃-V₂O₅, *Journal of the American Ceramic Society*, **98**, 717–723 (2014), doi: 10.1111/JACE.13364
- [20] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films, *Thin Solid Films*, **573**, 185–190 (2014), doi: 10.1016/J.TSF.2014.11.037
- [21] M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al₂O₃ Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **7**, 5633–5642 (2014), doi: 10.3390/MA7085633
- [22] M. Schubert; D. Hanft; R. Moos: Dense ceramic coatings manufactured with the Aerosol-Deposition-Method (ADM) at the Department of Functional Materials; 2014, Verfügbar unter: http://www.funktionsmaterialien.de/docs/Highlight_ADM_ENG.pdf (abgerufen am 12.02.2015)
- [23] T.N.H. Nguyen, S. Dennerler, M. Ahlstedt, C. Schuh, R. Moos: Fabrication and Characterization of Optical Ceramic Layers using the Aerosol Deposition Method, *CIMTEC 13th International Ceramics Congress*, 08.-13.06.2014, Montecatini Terme, Italy
- [24] J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos: Powder requirements for aerosol deposition of alumina films, *Advanced Powder Technology*, **26**, 1143–1151 (2015), doi: 10.1016/J.APT.2015.05.016
- [25] G. Hagen, G. Rieß, M. Schubert, M. Feulner, A. Müller, D. Brüggemann, R. Moos: Capacitive Soot Sensor, *Procedia Engineering*, **120**, 241–244 (2015), doi: 10.1016/J.PROENG.2015.08.590
- [26] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *Journal of Ceramic Science and Technology*, **6**, 147–182 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018

- [27] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(Ti,Fe)O₃ oxygen sensing films by aerosol co-deposition with Al₂O₃, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **230**, 427–433 (2016), doi: 10.1016/J.SNB.2016.02.033
- [28] P. Fuierer, K. Ring, J. Exner, R. Moos: BICU(Ti)VOX as a Low/Intermediate Temperature SOFC Electrolyte: Another Look, in: T. Pfeifer, J. Matyáš, P. Balaya, D. Singh, J. Wei (Hrsg.), *Ceramics for Energy Conversion, Storage, and Distribution Systems*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA (2016), 29–40, ISBN 9781119234531, doi: 10.1002/9781119234531.CH3
- [29] G. Hagen, M. Feulner, R. Werner, M. Schubert, A. Müller, G. Rieß, D. Brüggemann, R. Moos: Capacitive soot sensor for diesel exhausts, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **236**, 1020–1027 (2016), doi: 10.1016/J.SNB.2016.05.006
- [30] F. Panzer, D. Hanft, T.P. Gujar, F.-J. Kahle, M. Thelakkat, A. Köhler, R. Moos: Compact Layers of Hybrid Halide Perovskites Fabricated via the Aerosol Deposition Process—Uncoupling Material Synthesis and Layer Formation, *Materials*, **9**, 277 (2016), doi: 10.3390/MA9040277
- [31] T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos: Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO₂, *Materials*, **9**, 227 (2016), doi: 10.3390/MA9040227
- [32] J. Exner, G. Albrecht, D. Schönauer-Kamin, J. Kita, R. Moos: Pulsed Polarization-Based NO_x Sensors of YSZ Films Produced by the Aerosol Deposition Method and by Screen-Printing, *Sensors*, **17**, 1715 (2017), doi: 10.3390/S17081715
- [33] D. Hanft, J. Exner, R. Moos: Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity, *Journal of Power Sources*, **361**, 61–69 (2017), doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.06.061
- [34] S. Kauffmann-Weiss, W. Hässler, E. Guenther, J. Scheiter, S. Denneler, P. Glosse, T. Berthold, M. Oomen, T. Arndt, T. Stöcker; *et al.*: Superconducting Properties of Thick Films on Hastelloy Prepared by the Aerosol Deposition Method With Ex Situ MgB₂ Powder, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **27**, 6200904 (2017), doi: 10.1109/TASC.2017.2669479
- [35] M. Schubert, M. Hahn, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Effect of substrate hardness and surface roughness on the film formation of aerosol-deposited ceramic films, *Functional Materials Letters*, **10**, 1750045 (2017), doi: 10.1142/S179360471750045X
- [36] N. Leupold, M. Schubert, J. Kita, R. Moos: Influence of High Temperature Annealing on the Dielectric Properties of Alumina Films Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Functional Materials Letters*, (accepted), doi: 10.1142/S1793604718500224
- [37] M. Schubert, N. Leupold, J. Exner, J. Kita, R. Moos: High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of the Annealing Process and Powder Impurities, *Journal of Thermal Spray Technology*, **27**, 870-879 (2018), doi: 10.1007/S11666-018-0719-X
- [38] M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur Erzeugung eines Aerosols für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015014966A1, Prioritätsdatum 21.11.2015
- [39] M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur direkten Erzeugung von Porosität in Beschichtungen mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Patentanmeldung, DE102015010475A1, Prioritätsdatum 14.08.2015

- [40] M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur Herstellung von Schichten mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Patentanmeldung, DE102015010476A1, Prioritätsdatum 14.08.2015
- [41] M. Bruckner, A. Engelbrecht, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015012425A1, Prioritätsdatum 25.09.2015
- [42] M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Selbstreinigende Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015009526A1, Prioritätsdatum 27.07.2015
- [43] J. Exner, J. Kita, N. Leupold, P. Glosse, D. Hanft, R. Moos, T. Nazareus, M. Schubert, M. Schubert: Verfahren zur Einstellung der Kristallitgröße bei pulverförmigen Beschichtungsmaterialien für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102018003289A1, Prioritätsdatum 21.04.2018
- [44] R.C. Tucker: Thermal Spray Coatings, in: Faith Reidenbach (Hrsg.), *Surface engineering*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA (1994); Volume 5, 497–509, ISBN 978-0-87170-384-2
- [45] J. Akedo, S. Nakano, J. Park, S. Baba, K. Ashida: The aerosol deposition method - For production of high performance micro devices with low cost and low energy consumption, *Synthesiology*, **1**, 121–129 (2008)
- [46] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park: Microstructure and electrochemical properties of iron oxide film fabricated by aerosol deposition method for lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, **275**, 336–340 (2015), doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.11.033
- [47] J.-J. Choi, J.-H. Jang, B.-D. Hahn, D.-S. Park, W.-H. Yoon, J. Ryu, C. Park: Preparation of Highly Dense PZN–PZT Thick Films by the Aerosol Deposition Method Using Excess-PbO Powder, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 3389–3394 (2007), doi: 10.1111/J.1551-2916.2007.01901.X
- [48] J. Henon, M.A. Piechowiak, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, O. Masson, C. Dublanche-Tixier, P. Marchet, B. Lucas, F. Rossignol: Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from Ti_3SiC_2 powder: Comparison to a dense material sintered by Spark Plasma Sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 1179–1189 (2015), doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2014.10.012
- [49] S.-Q. Fan, C.-J. Li, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang, J.-C. Gao, Y.-X. Xi: Fabrication of Nano- TiO_2 Coating for Dye-Sensitized Solar Cell by Vacuum Cold Spraying at Room Temperature, *Journal of Thermal Spray Technology*, **16**, 893–897 (2007), doi: 10.1007/S11666-007-9090-Z
- [50] Z. Wang, X. Chen, Y. Gong, B. Zhang, H. Li: Superhydrophobic nanocoatings prepared by a novel vacuum cold spray process, *Surface and Coatings Technology*, **325**, 52–57 (2017), doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2017.06.044
- [51] Y.-Y. Wang, Y. Liu, G.-J. Yang, J.-J. Feng, K. Kusumoto: Effect of Microstructure on the Electrical Properties of Nano-Structured TiN Coatings Deposited by Vacuum Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, **19**, 1231–1237 (2010), doi: 10.1007/S11666-010-9541-9
- [52] Y.-Y. Wang, Y. Liu, C.-J. Li, G.-J. Yang, J.-J. Feng, K. Kusumoto: Investigation on the Electrical Properties of Vacuum Cold Sprayed SiC–MoSi₂ Coatings at Elevated Temperatures, *Journal of Thermal Spray Technology*, **20**, 892–897 (2011), doi: 10.1007/S11666-011-9635-Z

- [53] H. Park, J. Kim, S.B. Lee, C. Lee: Correlation of Fracture Mode Transition of Ceramic Particle with Critical Velocity for Successful Deposition in Vacuum Kinetic Spraying Process, *Journal of Thermal Spray Technology* (2016), doi: 10.1007/S11666-016-0516-3
- [54] F. Cao, H. Park, G. Bae, J. Heo, C. Lee: Microstructure Evolution of Titanium Nitride Film during Vacuum Kinetic Spraying, *Journal of the American Ceramic Society*, **96**, 40–43 (2013), doi: 10.1111/JACE.12101
- [55] J. Heo, P. Sudhagar, H. Park, W. Cho, Y.S. Kang, C. Lee: Room Temperature Synthesis of Highly Compact TiO₂ Coatings by Vacuum Kinetic Spraying to Serve as a Blocking Layer in Polymer Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Thermal Spray Technology*, **24**, 328–337 (2015), doi: 10.1007/S11666-014-0204-0
- [56] C. Lee, J. Kim, H. Park, J.-s. Nam, K.S. Son, Y.T. Im, J.W. Lee, B.G. Chung: Effect of Microstructural Features on Optical Transmittance Mechanism in Vacuum Kinetic Sprayed Al₂O₃ Film, *Korean Journal of Metals and Materials*, **54**, 15–21 (2016), doi: 10.3365/KJMM.2016.54.1.15
- [57] S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi: Deposition of Ultra Fine Particles Using a Gas Jet, *Japanese Journal of Applied Physics*, **23**, L910–L912 (1984), doi: 10.1143/JJAP.23.L910
- [58] J. Akedo, M. Lebedev: Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate (Pb(Zr₅₂/Ti₄₈)O₃) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **38**, 5397–5401 (1999), doi: 10.1143/JJAP.38.5397
- [59] J. Akedo: Microstructure of ceramic Thick Film Formed by Aerosol Deposition and Its Applications to Microactuator, *Integrated Ferroelectrics*, **80**, 55–65 (2006), doi: 10.1080/10584580600656221
- [60] J. Akedo: Aerosol Deposition (AD) Integration Techniques and their Application to Microdevices, in: M. Singh, T. Ohji, R. Asthana, S. Mathur (Hrsg.), *Ceramic Integration and Joining Technologies*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA (2011), 489–520, ISBN 9781118056776, doi: 10.1002/9781118056776.CH16
- [61] A. Vardelle, C. Moreau, J. Akedo, H. Ashrafizadeh, C.C. Berndt, J.O. Berghaus, M. Boulos, J. Brogan, A.C. Bourtsalas, A. Dolatabadi; *et al.*: The 2016 Thermal Spray Roadmap, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1–65 (2016), doi: 10.1007/S11666-016-0473-X
- [62] M. Suzuki, T. Tsuchiya, J. Akedo: Effect of starting powder morphology on film texture for bismuth layer-structured ferroelectrics prepared by aerosol deposition method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 06GH02 (2017), doi: 10.7567/JJAP.56.06GH02
- [63] J. Akedo: Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 1834–1839 (2006), doi: 10.1111/J.1551-2916.2006.01030.X
- [64] J. Akedo: Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *Journal of Thermal Spray Technology*, **17**, 181–198 (2008), doi: 10.1007/S11666-008-9163-7
- [65] H.-J. Kim, S.-M. Nam: Powder preparation in aerosol deposition for Al₂O₃-polyimide composite thick films, *Electronic Materials Letters*, **8**, 65–70 (2012), doi: 10.1007/S13391-011-0810-7
- [66] P. Sarobol, A.C. Hall, D.A. Urrea, M.E. Chandross, J.D. Carroll, B.L. Boyce, W.M. Mook, P.G. Kotula, B.B. McKenzie, D.C. Bufford: Deformation behavior of sub-micron and micron sized alumina particles in compression, Albuquerque, New Mexico (2014)

- [67] S.D. Johnson, C.M. Gonzalez, V. Anderson, Z. Robinson, H.S. Newman, S. Shin, S.B. Qadri: Magnetic and structural properties of sintered bulk pucks and aerosol deposited films of Ti-doped barium hexaferrite for microwave absorption applications, *Journal of Applied Physics*, **122**, 24901 (2017), doi: 10.1063/1.4991808
- [68] H. Park, J. Kwon, I. Lee, C. Lee: Shock-induced plasticity and fragmentation phenomena during alumina deposition in the vacuum kinetic spraying process, *Scripta Materialia*, **100**, 44–47 (2015), doi: 10.1016/J.SCRIPMAT.2014.12.008
- [69] D.-M. Chun, S.-H. Ahn: Deposition mechanism of dry sprayed ceramic particles at room temperature using a nano-particle deposition system, *Acta Materialia*, **59**, 2693–2703 (2011), doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2011.01.007
- [70] H. Ogawa: Molecular Dynamics Simulation on the Modification of Crystallographic Orientation in Fragmented Particles in the Aerosol-Deposition Process, *Materials Transactions*, **48**, 2067–2071 (2007), doi: 10.2320/MATERTRANS.MA200712
- [71] H. Ogawa: Atomistic Simulation of the Aerosol Deposition Method with Zirconia Nanoparticles, *Materials Transactions*, **47**, 1945–1948 (2006), doi: 10.2320/MATERTRANS.47.1945
- [72] H. Ogawa: Molecular Dynamics Simulation on the Single Particle Impacts in the Aerosol Deposition Process, *Materials Transactions*, **46**, 1235–1239 (2005), doi: 10.2320/MATERTRANS.46.1235
- [73] E. Fries, F. Guiberteau, A. Dominguez-Rodriguez, D.-S. Cheong, A.H. Heuer: High-temperature plastic deformation of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 single crystals. I. The origin of the yield drop and associated glide polygonization, *Philosophical Magazine A*, **60**, 107–121 (1989), doi: 10.1080/01418618908221181
- [74] B. Daneshian, H. Assadi: Impact Behavior of Intrinsically Brittle Nanoparticles: A Molecular Dynamics Perspective, *Journal of Thermal Spray Technology*, **23**, 541–550 (2013), doi: 10.1007/S11666-013-0019-4
- [75] M. Yoshida, H. Ogiso, S. Nakano, J. Akedo: Compression test system for a single submicrometer particle, *Review of Scientific Instruments*, **76**, 93905 (2005), doi: 10.1063/1.2038187
- [76] D.-W. Lee, S. Mi: Factors affecting surface roughness of Al_2O_3 films deposited on Cu substrates by an aerosol deposition method, *Journal of Ceramic Processing Research*, **11**, 100–106 (2010)
- [77] J. Akedo: Aerosol Deposition Method for Fabrication of Nano Crystal Ceramic Layer, *Materials Science Forum*, **449-452**, 43–48 (2004), doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.449-452.43
- [78] H. Hatono, T. Ito, A. Matsumura: Technological Development of Aerosol Deposition at TOTO Ltd., *4th Tsukuba International Coatings Symposium - Frontiers of Coatings Technology: Innovative Processes and Applications*, 09.-10.12.2010, Tsukuba, Japan, 15-16
- [79] J. Exner: Al_2O_3 -Passivierungsschichten im Aerosol-Depositions-Verfahren, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2011)
- [80] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-H. Kim, Y.-H. Yun, S.-M. Nam: Growth Process of $\alpha-Al_2O_3$ Ceramic Films on Metal Substrates Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 3131–3138 (2011), doi: 10.1111/J.1551-2916.2011.04493.X
- [81] J.-G. Lee, Y.-H. Cha, D.-Y. Kim, J.-H. Lee, T.-K. Lee, W.-Y. Kim, J. Park, D. Lee, S.C. James, S.S. Al-Deyab; et al.: Robust Mechanical Properties of Electrically Insulative Alumina Films by Supersonic Aerosol Deposition, *Journal of Thermal Spray Technology*, **24**, 1046–1051 (2015), doi: 10.1007/S11666-015-0257-8

- [82] H.-K. Kim, J.-M. Oh, S.I. Kim, H.-J. Kim, C. Lee, S.-M. Nam: Relation between electrical properties of aerosol-deposited BaTiO₃ thin films and their mechanical hardness measured by nano-indentation, *Nanoscale Research Letters*, **7**, 264 (2012), doi: 10.1186/1556-276X-7-264
- [83] M. Lebedev, J. Akedo, T. Ito: Substrate heating effects on hardness of an a-Al₂O₃ thick film formed by aerosol deposition method, *Journal of Crystal Growth*, **275**, e1301–e1306 (2005), doi: 10.1016/J.JCRYSGRO.2004.11.109
- [84] S. Sugimoto, T. Maeda, R. Kobayashi, J. Akedo, M. Lebedev, K. Inomata: Magnetic properties of Sm-Fe-N thick film magnets prepared by the aerosol deposition method, *IEEE Transactions on Magnetics*, **39**, 2986–2988 (2003), doi: 10.1109/TMAG.2003.816715
- [85] W.-H. Lee, H.-J. Kim, D.-W. Lee, M.-G. Jeong, D.-S. Lim, S.-M. Nam: Al₂O₃-nanodiamond composite coatings with high durability and hydrophobicity prepared by aerosol deposition, *Surface and Coatings Technology*, **206**, 4679–4684 (2012), doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2012.05.052
- [86] N. Seto, K. Endo, N. Sakamoto, S. Hirose, J. Akedo: Hard α -Al₂O₃ Film Coating on Industrial Roller Using Aerosol Deposition Method, *Journal of Thermal Spray Technology*, **23**, 1373–1381 (2014), doi: 10.1007/S11666-014-0135-9
- [87] ZnS/Diamond Composite Coatings for Infrared Transmission Applications Formed by the Aerosol Deposition Method, *Proceedings of SPIE*, **8708**, 87080T (2013), doi: 10.1117/12.2029717
- [88] S.-M. Nam: Aerosol Deposition for Electronic Device Application, *4th Tsukuba International Coatings Symposium - Frontiers of Coatings Technology: Innovative Processes and Applications*, 09.-10.12.2010, Tsukuba, Japan, 9-10
- [89] J.-H. Jung, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, D.-S. Park, J.-J. Choi, J. Ryu, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, K.-M. Song: Halogen plasma erosion resistance of rare earth oxide films deposited on plasma sprayed alumina coating by aerosol deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2451–2457 (2012), doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2012.02.019
- [90] H. Choi, K. Kim, H. Choi, S. Kang, J. Yun, Y. Shin, T. Kim: Plasma resistant aluminum oxide coatings for semiconductor processing apparatus by atmospheric aerosol spray method, *Surface and Coatings Technology*, **205**, S125–S128 (2010), doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2010.06.046
- [91] J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, K. Uematsu: Plasma-Resistant Dense Yttrium Oxide Film Prepared by Aerosol Deposition Process, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 2327–2332 (2007), doi: 10.1111/J.1551-2916.2007.01738.X
- [92] D. Popovici, H. Tsuda, J. Akedo: Fabrication of (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ Thick Films by Aerosol Deposition Method for Application to Embedded Multilayered Capacitor Structures, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 7490–7493 (2008), doi: 10.1143/JJAP.47.7490
- [93] H.J. Kim, Y.J. Yoon, J.H. Kim, S.M. Nam: Application of Al₂O₃-based polyimide composite thick films to integrated substrates using aerosol deposition method, *Materials Science and Engineering, B: Advanced Functional Solid-State Materials*, **161**, 104–108 (2009), doi: 10.1016/J.MSEB.2008.12.041
- [94] G. Han, J. Ryu, W.-H. Yoon, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, D.-S. Park: Effect of Film Thickness on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Thick Films Fabricated by Aerosol Deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 1509–1513 (2011), doi: 10.1111/J.1551-2916.2010.04276.X

- [95] G. Stoney: The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **82**, 172–175 (1909), doi: 10.1098/RSPA.1909.0021
- [96] M. Nakada, H. Tsuda, K. Ohashi, J. Akedo: Aerosol Deposition on Transparent Electro-Optic Films for Optical Modulators, *IEICE Transactions on Electronics*, **90**, 36–40 (2007), doi: 10.1093/IEETLE/E90-C.1.36
- [97] S. Baba, J. Akedo: Fiber laser annealing of nanocrystalline PZT thick film prepared by aerosol deposition, *Applied Surface Science*, **255**, 9791–9795 (2009), doi: 10.1016/J.APSUSC.2009.04.071
- [98] S. Baba, J. Akedo, M. Tsukamoto, N. Abe: Effect of Carrier Gas Species on Ferroelectric Properties of PZT/Stainless-Steel Fabricated by CO₂ Laser-Assisted Aerosol Deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 1736–1738 (2006), doi: 10.1111/J.1551-2916.2006.00943.X
- [99] G. Han, J. Ryu, W.-H. Yoon, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, D.-S. Park: Effect of electrode and substrate on the fatigue behavior of PZT thick films fabricated by aerosol deposition, *Ceramics International*, **38**, S241–S244 (2012), doi: 10.1016/J.CERAMINT.2011.04.092
- [100] R.C. Kambale, D. Patil, J. Ryu, Y.S. Chai, K.H. Kim, W.-H. Yoon, D.-Y. Jeong, D.-S. Park, J.-W. Kim, J.-J. Choi; *et al.*: Colossal magnetoelectric response of PZT thick films on Ni substrates with a conductive LaNiO₃ electrode, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**, 92002 (2013), doi: 10.1088/0022-3727/46/9/092002
- [101] J.-H. Park, J. Akedo: Fabrication and scanning-angle temperature dependence of metal-based, optical resonant scanners with PZT actuation, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **55**, 942–945 (2008), doi: 10.1109/TUFFC.2008.736
- [102] J.-H. Park, Y. Kawakami, M. Suzuki, J. Akedo: Fabrication and Characterization of Optical Micro-Electro-Mechanical System Scanning Devices Using BaTiO₃-Based Lead-Free Piezoelectric-Coated Substrate Sheet by Aerosol Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 09ND19 (2011), doi: 10.1143/JJAP.50.09ND19
- [103] Y. Kawakami, M. Watanabe, K.-I. Arai, S. Sugimoto: Effects of substrate materials on piezoelectric properties of BaTiO₃ thick films deposited by aerosol deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 10TA10–1–5 (2016), doi: 10.7567/JJAP.55.10TA10
- [104] H.-K. Kim, S.-H. Lee, S.I. Kim, C. Woo Lee, J. Rag Yoon, S.-G. Lee, Y.-H. Lee: Dielectric strength of voidless BaTiO₃ films with nano-scale grains fabricated by aerosol deposition, *Journal of Applied Physics*, **115**, 14101 (2014), doi: 10.1063/1.4851675
- [105] J.-M. Oh, S.-M. Nam: Possibility of BaTiO₃ thin films prepared on Cu substrates for embedded decoupling capacitors by an aerosol deposition method, *Journal of Ceramic Processing Research*, **10**, 674–678 (2009)
- [106] B.-D. Hahn, D.-S. Park, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, J. Ryu, D.-Y. Kim: Effects of Zr/Ti ratio and post-annealing temperature on the electrical properties of lead zirconate titanate (PZT) thick films fabricated by aerosol deposition, *Journal of Materials Research*, **23**, 226–235 (2008), doi: 10.1557/JMR.2008.0021
- [107] N. Asai, R. Matsuda, M. Watanabe, H. Takayama, S. Yamada, A. Mase, M. Shikida, K. Sato, M. Lebedev, J. Akedo: A novel high resolution optical scanner actuated by aerosol deposited PZT films, Kyoto, Japan, January 19 - 23, 2003, *Proceedings of the IEEE* (2003)

- [108] D.R. Schipf, C.-T. Chen, C.-L. Kuo, K.-Y. Chu, W.-J. Wu, W.-C. Wang: Aerosol deposited PZT actuated 2D scanner system, *Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, 08.03.2015, San Diego, United States, veröffentlicht in: *SPIE Proceedings*, **9431**, 94313D (2015), doi: 10.1117/12.2186333
- [109] J.-H. Park, J. Akedo, H. Sato: High-speed metal-based optical microscanners using stainless-steel substrate and piezoelectric thick films prepared by aerosol deposition method, *Sensors and Actuators A: Physical*, **135**, 86–91 (2007), doi: 10.1016/J.SNA.2006.11.027
- [110] J. Akedo, M. Lebedev, H. Sato, J. Park: High-Speed Optical Microscanner Driven with Resonance of Lam Waves Using Pb(Zr,Ti)O₃ Thick Films Formed by Aerosol Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 7072–7077 (2005), doi: 10.1143/JJAP.44.7072
- [111] J.-J. Choi, B.-D. Hahn, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park: Preparation and characterization of piezoelectric ceramic–polymer composite thick films by aerosol deposition for sensor application, *Sensors and Actuators A: Physical*, **153**, 89–95 (2009), doi: 10.1016/J.SNA.2009.04.025
- [112] T. Hoshina, T. Furuta, Y. Kigoshi, S. Hatta, N. Horiuchi, H. Takeda, T. Tsurumi: Size Effect of Nanograined BaTiO₃ Ceramics Fabricated by Aerosol Deposition Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**, 09MC02–1–5 (2010), doi: 10.1143/JJAP.49.09MC02
- [113] Y. Imanaka: Materials and Processes of Microelectronic Packaging including Low-Temperature Cofired Ceramics Technology (Past, Present and Future), *Journal of Ceramic Science and Technology*, **6**, 291–300 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00050
- [114] C. Wang, H.-J. Kim, F. Meng, H.-K. Kim, Y. Li, Z. Yao, N.-Y. Kim: Room-Temperature Fabrication of MIMCAPs via Aerosol Deposition, *IEEE Electron Device Letters*, 1–4 (2015), doi: 10.1109/LED.2015.2506406
- [115] S. Hirose, H. Sakata, C. Nakayama, N. Koshizuka, M. Murakami, J. Akedo: Superconducting MgB₂ Thick Films by AD Process, *4th Tsukuba International Coatings Symposium - Frontiers of Coatings Technology: Innovative Processes and Applications*, 09.-10.12.2010, Tsukuba, Japan, 17-18
- [116] B.B. Sinha, K.C. Chung, S.H. Jang, D.S. Park, B.-D. Hahn: Fabrication of Magnesium Diboride Thin Films by Aerosol Deposition, *Progress in Superconductivity*, **13**, 122–126 (2011)
- [117] M. Schubert, C. Münch, S. Schuurman, V. Poulain, J. Kita, R. Moos: Characterization of nickel manganite NTC thermistor films prepared by aerosol deposition at room temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, **38**, 613–619 (2018), doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.09.005
- [118] J. Ryu, K.-Y. Kim, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park, C. Park: Highly Dense and Nanograined NiMn₂O₄ Negative Temperature coefficient Thermistor Thick Films Fabricated by Aerosol-Deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 3084–3087 (2009), doi: 10.1111/J.1551-2916.2009.03300.X
- [119] Y. Kato, S. Sugimoto, J. Akedo: Magnetic Properties and Electromagnetic Wave Suppression Properties of Fe–Ferrite Films Prepared by Aerosol Deposition Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 2127–2131 (2008), doi: 10.1143/JJAP.47.2127
- [120] T. Maki, S. Sugimoto, T. Kagotani, K. Inomata, J. Akedo, T. Ishikawa, K. Ohmori: Influence of deposition angle on the magnetic properties of Sm–Fe–N films fabricated by aerosol deposition method, *Journal of Alloys and Compounds*, **408–412**, 1409–1412 (2006), doi: 10.1016/J.JALLCOM.2005.04.040

- [121] S. Sugimoto, V. Chan, M. Noguchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Akedo: Preparation of Fe/Ni–Zn–Cu ferrite stacked films by aerosol deposition method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, 2549–2551 (2007), doi: 10.1016/J.JMMM.2006.11.146
- [122] S. Sugimoto, T. Maki, T. Kagotani, J. Akedo, K. Inomata: Effect of applied field during aerosol deposition on the anisotropy of Sm–Fe–N thick films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **290–291**, 1202–1205 (2005), doi: 10.1016/J.JMMM.2004.11.385
- [123] H.-J. Kim, S.-M. Nam, J.-H. Koh: Fe–Si–Cr/PTFE Magnetic Composite Thick Films on Polyethylene Terephthalate Sheets for Near Field Communications by Aerosol Deposition, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14**, 7915–7918 (2014), doi: 10.1166/JNN.2014.9417
- [124] D. Popovici, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo: Introduction of Aerosol Deposition Technique in All-solid-state Li-ion Battery Research, *4th Tsukuba International Coatings Symposium - Frontiers of Coatings Technology: Innovative Processes and Applications*, 09.-10.12.2010, Tsukuba, Japan, 25-26
- [125] D. Popovici, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo: Preparation of Lithium Aluminum Titanium Phosphate Electrolytes Thick Films by Aerosol Deposition Method, *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 3847–3850 (2011), doi: 10.1111/J.1551-2916.2011.04551.X
- [126] A. Khan, C.-W. Ahn, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J.-W. Kim, D.-S. Park: Effect of Annealing on Properties of Lithium Aluminum Germanium Phosphate Electrolyte Thick Films Prepared by Aerosol Deposition, *Metals and Materials International*, **20**, 399–404 (2014), doi: 10.1007/S12540-014-1018-9
- [127] C.-W. Ahn, J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park: Microstructure and Ionic Conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Film Prepared by Aerosol Deposition Method, *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, A60–A63 (2014), doi: 10.1149/2.0411501JES
- [128] J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, C.-W. Ahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, D.-S. Park: Low temperature preparation and characterization of solid oxide fuel cells on FeCr-based alloy support by aerosol deposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 12878–12883 (2014), doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.06.070
- [129] J.-J. Choi, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, W.-H. Yoon, D.-S. Park: Microstructural evolution of YSZ electrolyte aerosol-deposited on porous NiO-YSZ, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 3249–3254 (2012), doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2012.04.024
- [130] S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, C.-H. Wang, C.-T. Yeh: Solid oxide fuel cells with $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-δ}$ electrolyte film deposited by novel aerosol deposition method, *Journal of Power Sources*, **196**, 5064–5069 (2011), doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.01.083
- [131] H. Bae, J. Choi, G.M. Choi: Electrical conductivity of Gd-doped ceria film fabricated by aerosol deposition method, *Solid State Ionics*, **236**, 16–21 (2013), doi: 10.1016/J.SSI.2013.01.022
- [132] B.-D. Hahn, J.-M. Lee, D.-S. Park, J.-J. Choi, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Shin, H.-E. Kim: Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition, *Acta Biomaterialia*, **5**, 3205–3214 (2009), doi: 10.1016/J.ACTBIO.2009.05.005

- [133] T. Kagotani, R. Kobayashi, S. Sugimoto, K. Inomata, K. Okayama, J. Akedo: Magnetic properties and microwave characteristics of Ni–Zn–Cu ferrite film fabricated by aerosol deposition method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **290-291**, 1442–1445 (2005), doi: 10.1016/J.JMMM.2004.11.543
- [134] J.-J. Choi, K.-S. Cho, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, W.-H. Yoon, J. Yun, D.-S. Park: Effects of annealing temperature on solid oxide fuel cells containing (La,Sr)(Ga,Mg,Co)O_{3-δ} electrolyte prepared by aerosol deposition, *Materials Letters*, **70**, 44–47 (2012), doi: 10.1016/J.MATLET.2011.11.103
- [135] J.-J. Choi, J.H. Jang, D.S. Park, B.-D. Hahn, W.H. Yoon, C. Park: Electrical Properties of Lead Zinc Niobate - Lead Zirconate Titanate Thick Films Formed by Aerosol Deposition Process, *Solid State Phenomena*, **124-126**, 169–172 (2007), doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/SSP.124-126.169
- [136] H. Yanagida, K. Koumoto, M. Miyayama: The chemistry of ceramics, Wiley, Chichester (1996), ISBN 0471956279
- [137] C.B. Carter, M.G. Norton: Ceramic materials: Science and engineering, Springer, New York, London (2007), ISBN 0-387-46270-8
- [138] H.L. Tuller, J. Schoonman, Riess, Ilan: Oxygen ion and mixed conductors and their technological applications, NATO Science Series E, Kluwer Academic, Dordrecht (2000), ISBN 978-0-7923-6253-1
- [139] P. Kurzweil: Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, 2., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden (2013), ISBN 978-3-658-00085-1
- [140] B. Butz: Yttria-doped zirconia as solid electrolyte for fuel-cell applications: Fundamental aspects, Südwestdt. Verl. für Hochschulschr, Saarbrücken (2011), ISBN 978-3-8381-1775-1
- [141] H. Salmang: Keramik: Mit 132 Tabellen, 7, Springer, Berlin (2007), ISBN 978-3-540-63273-3
- [142] S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Decès-Petit, Y. Xie, R. Maric, D. Ghosh: A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *Journal of Power Sources*, **172**, 493–502 (2007), doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.07.071
- [143] S. Zha, C. Xia, G. Meng: Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, **115**, 44–48 (2003), doi: 10.1016/S0378-7753(02)00625-0
- [144] X.-D. Zhou, W. Huebner, I. Kosacki, H.U. Anderson: Microstructure and Grain-Boundary Effect on Electrical Properties of Gadolinium-Doped Ceria, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 1757–1762 (2002), doi: 10.1111/J.1151-2916.2002.TB00349.X
- [145] I. Riess: Mixed ionic–electronic conductors—material properties and applications, *Solid State Ionics*, **157**, 1–17 (2003), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00182-0
- [146] F. Abraham, J. BOIVIN, G. Mairesse, G. Nowogrocki: The BIMEVOX series: A new family of high performances oxide ion conductors, *Solid State Ionics*, **40-41**, 934–937 (1990), doi: 10.1016/0167-2738(90)90157-M
- [147] F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki: Phase transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ an oxide with a layered structure, *Solid State Ionics*, **28-30**, 529–532 (1988), doi: 10.1016/S0167-2738(88)80096-1
- [148] V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson: Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics, A brief review, *Solid State Ionics*, **174**, 135–149 (2004), doi: 10.1016/J.SSI.2004.06.015

- [149] I. Abrahams: Defect structure of quenched γ -BICOVOX by combined X-ray and neutron powder diffraction, *Solid State Ionics*, **90**, 57–65 (1996), doi: 10.1016/S0167-2738(96)00390-6
- [150] P. Fuierer, M. Maier, J. Exner, R. Moos: Anisotropy and thermal stability of hot-forged BICUTIVOX oxygen ion conducting ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **34**, 943–951 (2014), doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2013.10.016
- [151] P. Fuierer, R. Maier, U. Röder-Roith, R. Moos: Processing issues related to the bi-dimensional ionic conductivity of BIMEVOX ceramics, *Journal of Materials Science*, **46**, 5447–5453 (2011), doi: 10.1007/S10853-011-5486-8
- [152] M.H. Paydar, A.M. Hadian, G. Fafilek: Ionic conductivity and crystal structure relationships in Ti/Cu substituted $\text{Bi}_x\text{V}_2\text{O}_{11}$, *Journal of Materials Science*, **39**, 1357–1361 (2004), doi: 10.1023/B:JMSC.0000013896.02030.9D
- [153] S. Duval, P. Holtappels, U. Vogt, E. Pomjakushina, K. Conder, U. Stimming, T. Graule: Electrical conductivity of the proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by high temperature annealing, *Solid State Ionics*, **178**, 1437–1441 (2007), doi: 10.1016/J.SSI.2007.08.006
- [154] T. Schober: Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, *Solid State Ionics*, **127**, 351–360 (2000), doi: 10.1016/S0167-2738(99)00283-0
- [155] P.I. Dahl, H.L. Lein, Y. Yu, J. Tolchard, T. Grande, M.-A. Einarsrud, C. Kjøseth, T. Norby, R. Haugsrud: Microstructural characterization and electrical properties of spray pyrolyzed conventionally sintered or hot-pressed BaZrO_3 and $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, **182**, 32–40 (2011), doi: 10.1016/J.SSI.2010.11.032
- [156] K. Goretta: Diffusional creep of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ mixed conductors, *Solid State Ionics*, **111**, 295–299 (1998), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00176-3
- [157] M. Shirpour, R. Merkle, J. Maier: Evidence for space charge effects in Y-doped BaZrO_3 from reduction experiments, *Solid State Ionics*, **216**, 1–5 (2012), doi: 10.1016/J.SSI.2011.09.006
- [158] N. Bonanos: Oxide-based protonic conductors: Point defects and transport properties, *Solid State Ionics*, **145**, 265–274 (2001), doi: 10.1016/S0167-2738(01)00951-1
- [159] M. Marrony: Proton-conducting ceramics: From fundamentals to applied research, Pan Stanford Publishing; CRC Press, Boca Raton, FL (2016), ISBN 9789814613842
- [160] N. Bonanos: Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors, *Solid State Ionics*, **53-56**, 967–974 (1992), doi: 10.1016/0167-2738(92)90278-W
- [161] T. Norby: Solid-state protonic conductors: Principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ionics*, **125**, 1–11 (1999), doi: 10.1016/S0167-2738(99)00152-6
- [162] L. Li, J.C. Nino: Proton-conducting barium stannates: Doping strategies and transport properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 1598–1606 (2013), doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.11.065
- [163] K.-D. Kreuer: Proton Conductivity, Materials and Applications, *Chemistry of Materials*, **8**, 610–641 (1996), doi: 10.1021/CM950192A
- [164] K.D. Kreuer: Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, **125**, 285–302 (1999), doi: 10.1016/S0167-2738(99)00188-5
- [165] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa: Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600 °C with chemically stable proton-conducting electrolytes, *Advanced Materials*, **24**, 195–208 (2012), doi: 10.1002/ADMA.201103102

- [166] W.G. Coors, D.W. Readey: Proton Conductivity Measurements in Yttrium Barium Cerate by Impedance Spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 2637–2640 (2002), doi: 10.1111/J.1151-2916.2002.TB00507.X
- [167] W. Suksamai, I. Metcalfe: Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO₃ SOFC, *Solid State Ionics*, **178**, 627–634 (2007), doi: 10.1016/J.SSI.2007.02.003
- [168] A. Rothschild, S.J. Litzelman, H.L. Tuller, W. Menesklo, T. Schneider, E. Ivers-Tiffée: Temperature-independent resistive oxygen sensors based on SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} solid solutions, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **108**, 223–230 (2005), doi: 10.1016/J.SNB.2004.09.044
- [169] S. Steinsvik, R. Bugge, J.O.N. Gjønnnes, J. Taftø, T. Norby: The defect structure of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} (x=0-0.8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **58**, 969–976 (1997), doi: 10.1016/S0022-3697(96)00200-4
- [170] R. Moos, K. Sahner, M. Fleischer, U. Guth, N. Barsan, U. Weimar: Solid state gas sensor research in Germany - a status report, *Sensors*, **9**, 4323–4365 (2009), doi: 10.3390/S90604323
- [171] K. Sahner: Modeling of p-type semiconducting perovskites for gas sensor applications, Shaker, Aachen (2006), ISBN 978-3-8322-5538-1
- [172] L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O.K. Tan: Preparation of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics via a high-energy ball milling process, *Materials Letters*, **51**, 108–114 (2001), doi: 10.1016/S0167-577X(01)00274-9
- [173] M. Sopicka-Lizer: High-energy ball milling: Mechanochemical processing of nanopowders, CRC Press, Boca Raton, FL (2010), ISBN 9781845699444
- [174] W.H. Bragg, W.L. Bragg: The Reflection of X-rays by Crystals, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **88**, 428–438 (1913), doi: 10.1098/RSPA.1913.0040
- [175] M. Ladd, R.A. Palmer: Structure determination by X-ray crystallography, 4. Auflage, Kluwer academic/Plenum Publisher, New York, USA (2003), ISBN 0306474530
- [176] G.H. Stout, L.H. Jensen: X-ray structure determination: A practical guide, 2. Auflage, John Wiley and Sons, New York, USA (1989), ISBN 0471607118
- [177] R.A. Young: The Rietveld method, Oxford University Press, Oxford, USA (1993), ISBN 0198555776
- [178] H.M. Rietveld: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65–71 (1969), doi: 10.1107/S0021889869006558
- [179] G.K. Williamson, W.H. Hall: X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, **1**, 22–31 (1953), doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6
- [180] F.K. Lotgering: Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **9**, 113–123 (1959), doi: 10.1016/0022-1902(59)80070-1
- [181] J.H. Shu, H.C. Wickle, B.A. Chin: Passive chemiresistor sensor based on iron (II) phthalocyanine thin films for monitoring of nitrogen dioxide, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **148**, 498–503 (2010), doi: 10.1016/J.SNB.2010.05.017
- [182] D. Schönauer, R. Moos: Detection of water droplets on exhaust gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **148**, 624–629 (2010), doi: 10.1016/J.SNB.2010.05.060
- [183] A. Lasia: Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer New York, New York, USA (2014), ISBN 978-1-4614-8933-7
- [184] E. Barsoukov, J.R. Macdonald: Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications, 2. Auflage, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J. (2005), ISBN 978-0-471-64749-2

- [185] V.F. Lvovich: Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, Wiley, Hoboken, New Jersey (2012), ISBN 978-0-470-62778-5
- [186] H. Biermann, L. Krüger: Moderne Methoden der Werkstoffprüfung, Wiley-VCH, Weinheim (2015), ISBN 978-3-527-33413-1
- [187] S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomparens: Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg (1995), ISBN 3860253417
- [188] J. Akedo, M. Lebedev: Influence of Carrier Gas Conditions on Electrical and Optical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Prepared by Aerosol Deposition Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**, 5528–5532 (2001), doi: 10.1143/JJAP.40.5528
- [189] Y. Hasegawa, Y. Sato, S. Yoshikado: Fabrication of Tin-Doped Indium Oxide Thin Films Using Aerosol Deposition, *Journal of Ceramic Science and Technology*, **7**, 429–432 (2016), doi: 10.4416/JCST2016-00067
- [190] Y. Park, D.-S. Park, S.D. Johnson, W.-H. Yoon, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J. Ryu, J.-W. Kim, C. Park: Effect of gas flow rates and nozzle throat width on deposition of α -alumina films of granule spray in vacuum, *Journal of the European Ceramic Society*, **37**, 2667–2672 (2017), doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.02.021
- [191] D.-Y. Kim, J.-J. Park, J.-G. Lee, M.-W. Lee, H.-Y. Kim, J.-H. Oh, T.-Y. Seong, D. Kim, S.C. James, M.F.A.M. van Hest; *et al.*: Tuning Hydrophobicity with Honeycomb Surface Structure and Hydrophilicity with CF₄ Plasma Etching for Aerosol-Deposited Titania Films, *Journal of the American Ceramic Society*, **95**, 3955–3961 (2012), doi: 10.1111/JACE.12021
- [192] D.-M. Chun, J.-O. Choi, C.S. Lee, S.-H. Ahn: Effect of stand-off distance for cold gas spraying of fine ceramic particles (<5 μ m) under low vacuum and room temperature using nano-particle deposition system (NPDS), *Surface and Coatings Technology*, **206**, 2125–2132 (2012), doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2011.09.043
- [193] P. Sarobol, M. Chandross, J.D. Carroll, W.M. Mook, D.C. Bufford, B.L. Boyce, K. Hattar, P.G. Kotula, A.C. Hall: Room Temperature Deformation Mechanisms of Alumina Particles Observed from In Situ Micro-compression and Atomistic Simulations, *Journal of Thermal Spray Technology*, **25**, 82–93 (2016), doi: 10.1007/S11666-015-0295-2
- [194] J.-H. Park, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J. Ryu, S.-Y. Choi, J. Kim, W.-H. Yoon, C. Park: Effect of raw powder particle size on microstructure and light transmittance of α -alumina films deposited by granule spray in vacuum, *Ceramics International*, **42**, 3584–3590 (2015), doi: 10.1016/J.CERAMINT.2015.11.009
- [195] E. Fuchita, E. Tokizaki, Y. Sakka: Formation of zirconia films by the aerosol gas deposition method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **118**, 767–770 (2010), doi: 10.2109/JCERSJ2.118.767
- [196] E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka: Appearance of high-temperature phase in zirconia films made by aerosol gas deposition method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **119**, 271–276 (2011), doi: 10.2109/JCERSJ2.119.271
- [197] D.-W. Lee, H.-J. Kim, S.-M. Nam: Effects of Starting Powder on the Growth of Al₂O₃ Films on Cu Substrates Using the Aerosol Deposition Method, *Journal of the Korean Physical Society*, **57**, 1115–1121 (2010), doi: 10.3938/JKPS.57.1115
- [198] S.-W. Oh, J. Akedo, J.-H. Park, Y. Kawakami: Fabrication and Evaluation of Lead-Free Piezoelectric Ceramic LF4 Thick Film Deposited by Aerosol Deposition Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, 7465–7470 (2006), doi: 10.1143/JJAP.45.7465

- [199] K. Mihara, T. Hoshina, H. Kakemoto, H. Takeda, T. Tsurumi: Effects of Pretreatments on Deposition Rate of Films in Aerosol Deposition Method, *Key Engineering Materials*, **421-422**, 165–168 (2009), doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.421-422.165
- [200] I.-W. Park, J. Lin, J.J. Moore, M. Khafizov, D. Hurley, M.V. Manuel, T. Allen: Grain growth and mechanical properties of CeO_{2-x} films deposited on Si(100) substrates by pulsed dc magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **217**, 34–38 (2013), doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2012.11.068
- [201] J. Kim, J.I. Lee, D.S. Park, E.S. Park: Enhancement of interface anchoring and densification of Y₂O₃ coating by metal substrate manipulation in aerosol deposition process, *Journal of Applied Physics*, **117**, 14903 (2015), doi: 10.1063/1.4905241
- [202] L. Gerward, J. Staun Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane: Bulk modulus of CeO₂ and PrO₂ - An experimental and theoretical study, *Journal of Alloys and Compounds*, **400**, 56–61 (2005), doi: 10.1016/J.JALLCOM.2005.04.008
- [203] Y. Wang, X. Suo, C.-J. Li: Impact-induced bonding and boundary amorphization of TiN ceramic particles during room temperature vacuum cold spray deposition, *Ceramics International*, **42**, 1640–1647 (2016), doi: 10.1016/J.CERAMINT.2015.09.116
- [204] H.-K. Kim, S.-H. Lee, S.-G. Lee, Y.-H. Lee: Densification mechanism of BaTiO₃ films on Cu substrates fabricated by aerosol deposition, *Electronic Materials Letters*, **11**, 388–397 (2015), doi: 10.1007/S13391-015-4419-0
- [205] R. Neugebauer (Hrsg.): Umform- und Zerteiltechnik, Verl. Wiss. Scripten, Zwickau (2005), ISBN 3-937524-35-5
- [206] F.H. Wittmann, Z. Sun, T. Zhao: Surface energy and fracture energy, in: B.H. Oh, O.C. Choi, L. Chung (Hrsg.), *Fracture mechanics of concrete and concrete structures - Proceedings of the 7th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, Jeju, Korea, May 23-28, 2010*, Korea Concrete Institute, Seoul, Südkorea (2010), 13–20, ISBN 978-89-5708-180-8
- [207] S. Hayun, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, D. Klimm: Direct Measurement of Surface Energy of CeO₂ by Differential Scanning Calorimetry, *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 3679–3682 (2011), doi: 10.1111/J.1551-2916.2011.04843.X
- [208] S. Hayun, T.Y. Shvareva, A. Navrotsky, T. Vanderah: Nanoceria - Energetics of Surfaces, Interfaces and Water Adsorption, *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 3992–3999 (2011), doi: 10.1111/J.1551-2916.2011.04648.X
- [209] Y. Guo, D. Wang, F. Wang: Effect of Li⁺ ions doping on microstructure and upconversion luminescence of CeO₂:Er³⁺ translucent ceramics, *Optical Materials*, **42**, 390–393 (2015), doi: 10.1016/J.OPTMAT.2015.01.033
- [210] X. Fan, E.D. Case, Q. Yang, J.D. Nicholas: Room temperature elastic properties of gadolinia-doped ceria as a function of porosity, *Ceramics International*, **39**, 6877–6886 (2013), doi: 10.1016/J.CERAMINT.2013.02.022
- [211] R.G. Munro: Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 1919–1928 (1997), doi: 10.1111/J.1151-2916.1997.TB03074.X
- [212] A. Yaremchenko, V. Kharton, E. Naumovich, V. Samokhval: Oxygen ionic and electronic conductivity of La-doped BIMEVOX, *Solid State Ionics*, **111**, 227–236 (1998), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00180-5

- [213] A.A. Yaremchenko, M. Avdeev, V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques: Structure and electronic conductivity of $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.5-\delta}$, *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 552–558 (2003), doi: 10.1016/S0254-0584(02)00121-9
- [214] F. Zhang, S.-W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman: Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis, *Applied Physics Letters*, **80**, 127–129 (2002), doi: 10.1063/1.1430502
- [215] S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, A. Kasuya, T. Fukuda: Structural study on monosize $\text{CeO}_2 \cdot x$ nano-particles, *Nanostructured Materials*, **11**, 141–147 (1999), doi: 10.1016/S0965-9773(99)00027-6
- [216] S. Tsunekawa, S. Ito, T. Mori, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe: Critical size and anomalous lattice expansion in nanocrystalline BaTiO_3 particles, *Physical Review B*, **62**, 3065–3070 (2000), doi: 10.1103/PHYSREVB.62.3065
- [217] Tsunekawa, Ishikawa, Li, Kawazoe, Kasuya: Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles, *Physical Review Letters*, **85**, 3440–3443 (2000), doi: 10.1103/PHYSREVLETT.85.3440
- [218] B.A. Boukamp: Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrocatalysis@Nanoscale: Techniques and Applications*, 24.-28.11.2008, University Leiden, NL
- [219] N. Bailly, S. Georges, E. Djurado: Elaboration and electrical characterization of electrosprayed YSZ thin films for intermediate temperature-solid oxide fuel cells (IT-SOFC), *Solid State Ionics*, **222-223**, 1–7 (2012), doi: 10.1016/J.SSI.2012.06.020
- [220] M. Gerstl, E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens, J. Fleig: The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers, *Solid State Ionics*, **185**, 32–41 (2011), doi: 10.1016/J.SSI.2011.01.008
- [221] J. Fleig, J. Maier: The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: Validity and limits of the brick layer model, *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 693–696 (1999), doi: 10.1016/S0955-2219(98)00298-2
- [222] X. Guo, J. Maier: Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, E121–E126 (2001), doi: 10.1149/1.1348267
- [223] H. Tuller: Ionic conduction in nanocrystalline materials, *Solid State Ionics*, **131**, 143–157 (2000), doi: 10.1016/S0167-2738(00)00629-9
- [224] K. Teraoka, S. Hirose, S. Murakami, K. Kato, J. Akedo: Aerosol deposition of α -TCP on a Ti surface, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **118**, 502–507 (2010), doi: 10.2109/JCERSJ2.118.502
- [225] W. Shen, J. Jiang, J.L. Hertz: Reduced ionic conductivity in biaxially compressed ceria, *RSC Advances*, **4**, 21625–21630 (2014), doi: 10.1039/C4RA00820K
- [226] K.D. Kreuer, St. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier: Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications, *Solid State Ionics*, **145**, 295–306 (2001), doi: 10.1016/S0167-2738(01)00953-5
- [227] T. Nazarenius: Elektrische Charakterisierung von Festelektrolyten auf Basis von akzeptordotierten Bariumstannaten und -zirkonaten für Brennstoffzellen, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2017)
- [228] E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licocchia, E. Traversa: Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ fuel cell electrolytes?, *Solid State Ionics*, **181**, 1043–1051 (2010), doi: 10.1016/J.SSI.2010.06.007

- [229] A. Braun, S. Duval, P. Ried, J. Embs, F. Juranyi, T. Strässle, U. Stimming, R. Hempelmann, P. Holtappels, T. Graule: Proton diffusivity in the $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39**, 471–475 (2009), doi: 10.1007/S10800-008-9667-3
- [230] K.D. Kreuer, T. Dippel, Y.M. Baikov, J. Maier: Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO_3 : A single crystal analysis, *Solid State Ionics*, **86-88**, 613–620 (1996), doi: 10.1016/0167-2738(96)00221-4
- [231] T. Suzuki: Microstructure-electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films, *Solid State Ionics*, **151**, 111–121 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00589-1
- [232] G. Laukaitis, D. Virbukas: The structural and electrical properties of GDC10 thin films formed by e-beam technique, *Solid State Ionics*, **247-248**, 41–47 (2013), doi: 10.1016/J.SSI.2013.05.024
- [233] S. Lübke, H.-D. Wiemhöfer: Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping, *Solid State Ionics*, **117**, 229–243 (1999), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00408-1
- [234] V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, M. Paulraj, K. Uma, M. López, P. Camurri, E. Avila: Electrical and thermal properties of 10 mol% Gd³⁺ doped ceria electrolytes synthesized through citrate combustion technique, *Processing and Application of Ceramics*, **3**, 137–143 (2009), doi: 10.2298/PAC0903137M
- [235] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai: Ionic conduction and microstructure of the ceria-strontia system, *Solid State Ionics*, **21**, 37–47 (1986), doi: 10.1016/0167-2738(86)90006-8
- [236] R. Gerhardt-Anderson, A.S. Nowick: Ionic conductivity of CeO_2 with trivalent dopants of different ionic radii, *Solid State Ionics*, **5**, 547–550 (1981), doi: 10.1016/0167-2738(81)90313-1
- [237] D.Y. Wang, A.S. Nowick: The “grain-boundary effect” in doped ceria solid electrolytes, *Journal of Solid State Chemistry*, **35**, 325–333 (1980), doi: 10.1016/0022-4596(80)90529-0
- [238] R. Moos, N. Izu, F. Rettig, S. Reiss, W. Shin, I. Matsubara: Resistive oxygen gas sensors for harsh environments, *Sensors*, **11**, 3439–3465 (2011), doi: 10.3390/S110403439
- [239] A. Rothschild, W. Menesklo, H.L. Tuller, E. Ivers-Tiffée: Electronic Structure, Defect Chemistry, and Transport Properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ Solid Solutions, *Chemistry of Materials*, **18**, 3651–3659 (2006), doi: 10.1021/CM052803X
- [240] C. Lee, D. Sinclair, A. West: Stoichiometry and stability of bismuth vanadate, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, solid solutions, *Solid State Ionics*, **62**, 193–198 (1993), doi: 10.1016/0167-2738(93)90372-A
- [241] IFA GESTIS-Stoffdatenbank: Zirkoniumoxid, Yttrium stabilisiert, Verfügbar unter: <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (abgerufen am 16.12.2017)
- [242] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, R. Licheri, R. Orru, G. Cao: Resistive λ -sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO_3 nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS), *Sensors and Actuators B: Chemical*, **126**, 258–265 (2007), doi: 10.1016/J.SNB.2006.12.008
- [243] H. Tsuda, M. Nakada, J. Akedo, K. Ohashi: Optical properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films prepared by aerosol deposition, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **55**, 975–979 (2008), doi: 10.1109/TUFFC.2008.742
- [244] M. Nakada, K. Ohashi, J. Akedo: Electro-Optic Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($X = 0, 0.3, 0.6$) Films Prepared by Aerosol Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, L1088–L1090 (2005), doi: 10.1143/JJAP.44.L1088

- [245] J. Akedo, M. Lebedev: Effects of annealing and poling conditions on piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thick films formed by aerosol deposition method, *Journal of Crystal Growth*, **235**, 415–420 (2002), doi: 10.1016/S0022-0248(01)01925-X
- [246] Y. Imanaka, H. Amada, F. Kumasaka, N. Awaji, A. Kumamoto: Nanoparticulate BaTiO_3 film produced by aerosol-type nanoparticle deposition, *Journal of Nanoparticle Research*, **18**, 102 (2016), doi: 10.1007/S11051-016-3407-0
- [247] Y. Kawakami, M. Watanabe, K.-I. Arai, S. Sugimoto: Piezoelectric Properties and Microstructure of BaTiO_3 Films on Heat-Resistant Stainless-Steel Substrates Deposited Using Aerosol Deposition, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **41**, 279–283 (2016), doi: 10.14723/TMRSJ.41.279
- [248] Y. Zhang, J. Cai, F. Chen, R. Tu, Q. Shen, X. Zhang, L. Zhang: Preparation of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte using a nano-sized core-shell structured precursor, *Journal of Alloys and Compounds*, **644**, 793–798 (2015), doi: 10.1016/J.JALLCOM.2015.05.085
- [249] J. Ryu, D.-S. Park, R. Schmidt: In-plane impedance spectroscopy in aerosol deposited NiMn_2O_4 negative temperature coefficient thermistor films, *Journal of Applied Physics*, **109**, 113722 (2011), doi: 10.1063/1.3592300
- [250] A.M. Rodrigues, J.L. Narváez-Semanate, A.A. Cabral, A.C.M. Rodrigues: Determination of crystallization kinetics parameters of a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) glass by differential scanning calorimetry, *Materials Research*, **16**, 811–816 (2013), doi: 10.1590/S1516-14392013005000055
- [251] G.D.C. Csete de Györgyfalva, I.M. Reaney: Decomposition of NiMn_2O_4 spinel: an NTC thermistor material, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2145–2148 (2001), doi: 10.1016/S0955-2219(01)00190-X
- [252] T.R. Zhao, H. Takei: Study of the oxidation and reduction kinetics of copper iron oxide [CuFeO_2] in the Cu-Fe-O system, *Materials Research Bulletin*, **32**, 1377–1393 (1997), doi: 10.1016/S0025-5408(97)00126-8
- [253] H.J. van Hook: Oxygen Stoichiometry in the Compound BaFeO_{3-x} , *The Journal of Physical Chemistry*, **68**, 3786–3789 (1964), doi: 10.1021/J100794A041
- [254] P. Dauner: Untersuchung von Kupfer-Eisen-Oxiden hinsichtlich des Einsatzes in thermoelektrischen Generatoren, Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2014)
- [255] B.S. Mitchell: An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers, 1. Auflage, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, USA (2004), ISBN 978-0-471-47336-7
- [256] H. Kim, S. Yang, S.-H. Ahn, C.S. Lee: Effect of particle size on various substrates for deposition of NiO film via nanoparticle deposition system, *Thin Solid Films*, **600**, 109–118 (2016), doi: 10.1016/J.TSF.2016.01.031
- [257] E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka: Formation of zirconia films by aerosol gas deposition method using zirconia powder produced by break-down method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **118**, 948–951 (2010), doi: 10.2109/JCERSJ2.118.948
- [258] M. Hahn: Einfluss der Pulvereigenschaften auf die Abscheidbarkeit bei der Aerosol-Deposition, Studienarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2014)
- [259] K. Sahner, R. Moos, M. Matam, J.J. Tunney, M. Post: Hydrocarbon sensing with thick and thin film p-type conducting perovskite materials, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **108**, 102–112 (2005), doi: 10.1016/J.SNB.2004.12.104

- [260] H. Park, H. Kwon, C. Lee: Inflight Particle Behavior in the Vacuum Kinetic Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology*, **26**, 1616–1631 (2017), doi: 10.1007/S11666-017-0614-X
- [261] P. Nieke: Simulationsbasierte Betrachtung der aerosolbasierten Kaltabscheidung von Keramiken, Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2018)
- [262] K. Naoe, M. Nishiki, A. Yumoto: Relationship Between Impact Velocity of Al₂O₃ Particles and Deposition Efficiency in Aerosol Deposition Method, *Journal of Thermal Spray Technology*, **22**, 1267–1274 (2013), doi: 10.1007/S11666-013-0031-8
- [263] D.I. Adebijoyi, A.P.J. Popoola, I. Botef: Low pressure cold spray coating of Ti-6Al-4V with SiC-based cermet, *Materials Letters*, **175**, 63–67 (2016), doi: 10.1016/J.MATLET.2016.03.142
- [264] J. Wang, J. Villafuerte: Low pressure cold spraying of tungsten carbide composite coatings, *Advanced Materials & Processes*, **167**, 54–56 (2009)
- [265] Q. Luo, L. Zhang, X. Chen, O.K. Tan, K.C. Leong: Mechanochemically synthesized m-BiVO₄ nanoparticles for visible light photocatalysis, *RSC Advances*, **6**, 15796–15802 (2016), doi: 10.1039/C5RA28128H
- [266] R. Venkatesan, S. Velumani, A. Kassiba: Mechanochemical synthesis of nanostructured BiVO₄ and investigations of related features, *Materials Chemistry and Physics*, **135**, 842–848 (2012), doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2012.05.068
- [267] V.V. Zyryanov: Mechanochemical synthesis of crystalline compounds in the Bi-V-O system, *Inorganic Materials*, **41**, 156–163 (2005), doi: 10.1007/S10789-005-0036-X
- [268] S.-M. Nam, N. Mori, H. Kakemoto, S. Wada, J. Akedo, T. Tsurumi: Alumina Thick Films as Integral Substrates Using Aerosol Deposition Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, 5414–5418 (2004), doi: 10.1143/JJAP.43.5414
- [269] V.V. Zyryanov, D.V. Zyryanov, V.A. Sadykov: Fabrication of coatings by the charged aerosol deposition method, *Nanotechnologies in Russia*, **3**, 311–320 (2008), doi: 10.1134/S1995078008050066
- [270] R. Landauer: Electrical conductivity in inhomogeneous media, *AIP Conference Proceedings*, **40**, 2–45 (1978), doi: 10.1063/1.31150
- [271] K. Sahner, J. Straub, R. Moos: Cuprate-ferrate compositions for temperature independent resistive oxygen sensors, *Journal of Electroceramics*, **16**, 179–186 (2006), doi: 10.1007/S10832-006-6203-X
- [272] R.H. Cruz-Estrada, M.J. Folkes: Structure formation and modelling of the electrical conductivity in SBS-polyaniline blends, Part I: Percolation theory approach, *Journal of Materials Science Letters*, **21**, 1427–1429 (2002), doi: 10.1023/A:1019918817183
- [273] U. Abdurakhmanov, S. Sharipov, Y. Rakhimova, M. Karabaeva, M. Baydjanov: Conductivity and Permittivity of Nickel-Nanoparticle-Containing Ceramic Materials in the Vicinity of Percolation Threshold, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 2946–2948 (2006), doi: 10.1111/J.1551-2916.2006.01126.X
- [274] F. Findik, H. Uzun: Microstructure, hardness and electrical properties of silver-based refractory contact materials, *Materials & Design*, **24**, 489–492 (2003), doi: 10.1016/S0261-3069(03)00125-0
- [275] E.P. Rajiv, A. Iyer, S.K. Seshadri: Tribomechanical Properties of Cobalt-Silicon Nitride Composite Coatings, *Surface Engineering*, **12**, 163–166 (1996), doi: 10.1179/SUR.1996.12.2.163

- [276] O.S.I. Fayomi, A.P.I. Popoola: Anti-Corrosion and Tribo-Mechanical Properties of Co-deposited Zn-SnO₂ Composite Coating, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, **28**, 521–530 (2015), doi: 10.1007/S40195-015-0228-6
- [277] D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, F.C. Mrazek: Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets, *Journal of The Electrochemical Society*, **134**, 2141 (1987), doi: 10.1149/1.2100839
- [278] U. Anselmi-Tamburini, G. Chiodellia, M. Arimondia, F. Magliaa, G. Spinolaa, Z.A. Munirb: Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis, *Solid State Ionics*, **110**, 35–43 (1998), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00115-5
- [279] P. Enis, S. Geisser: Estimation of the Probability that $Y < X$, *Journal of the American Statistical Association*, **66**, 162–168 (1971), doi: 10.1080/01621459.1971.10482238
- [280] P.F. Carcia, A. Ferretti, A. Suna: Particle size effects in thick film resistors, *Journal of Applied Physics*, **53**, 5282–5288 (1982), doi: 10.1063/1.331364
- [281] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham: Electrical Resistivity of Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, 2187–2203 (1990), doi: 10.1111/J.1151-2916.1990.TB07576.X
- [282] S.J. Litzelman, A. Rothschild, H.L. Tuller: The electrical properties and stability of SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-δ} thin films for automotive oxygen sensor applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **108**, 231–237 (2005), doi: 10.1016/J.SNB.2004.10.040
- [283] H.A. Harwig, A.G. Gerards: Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide, *Journal of Solid State Chemistry*, **26**, 265–274 (1978), doi: 10.1016/0022-4596(78)90161-5
- [284] D. Poleti, L. Karanovic, M. Zdujic, C. Jovalekic: Phase composition of Bi₂O₃ specimens doped with Ti, Zr and Hf, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **77**, 1091–1096 (2012), doi: 10.2298/JSC110914215P
- [285] T. Jardiel, A.C. Caballero, M. Villegas: Sintering Kinetic of Bi₄Ti₃O₁₂ Based Ceramics, *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, **45**, 202–206 (2006)
- [286] S.E. Cummins, L.E. Cross: Electrical and Optical Properties of Ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ Single Crystals, *Journal of Applied Physics*, **39**, 2268–2274 (1968), doi: 10.1063/1.1656542
- [287] T. Takenaka, K. Sakata: Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-Forged Bi₄Ti₃O₁₂ Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, **19**, 31–39 (1980), doi: 10.1143/JJAP.19.31
- [288] X. Du, I.-W. Chen: Ferroelectric Thin Films of Bismuth-Containing Layered Perovskites: Part I, Bi₄Ti₃O₁₂, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 3253–3259 (1998), doi: 10.1111/J.1151-2916.1998.TB02764.X
- [289] P. Fuierer, B. Li: Nonepitaxial Orientation in Sol-Gel Bismuth Titanate Films, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 299–304 (2002), doi: 10.1111/J.1151-2916.2002.TB00088.X
- [290] W.F. Yao, H. Wang, X.H. Xu, S.X. Shang, Y. Hou, Y. Zhang, M. Wang: Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate Bi₄Ti₃O₁₂, *Materials Letters*, **57**, 1899–1902 (2003), doi: 10.1016/S0167-577X(02)01097-2
- [291] W. Wei, Y. Dai, B. Huang: First-Principles Characterization of Bi-based Photocatalysts: Bi₁₂TiO₂₀, Bi₂Ti₂O₇, and Bi₄Ti₃O₁₂, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 5658–5663 (2009), doi: 10.1021/JP810344E
- [292] D. Damjanovic: Materials for high temperature piezoelectric transducers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **3**, 469–473 (1998), doi: 10.1016/S1359-0286(98)80009-0

- [293] C.Y. Kim, T. Sekino, K. Niihara: Synthesis of Bismuth Sodium Titanate Nanosized Powders by Solution/Sol-Gel Process, *Journal of the American Ceramic Society*, **86**, 1464–1467 (2003), doi: 10.1111/J.1151-2916.2003.TB03497.X
- [294] P. Balog, D. Orosel, Z. Cancarevic, C. Schön, M. Jansen: V_2O_5 phase diagram revisited at high pressures and high temperatures, *Journal of Alloys and Compounds*, **429**, 87–98 (2007), doi: 10.1016/J.JALLCOM.2006.04.042
- [295] M. Gotić, S. Musić, M. Ivanda, M. Šoufek, S. Popović: Synthesis and characterisation of bismuth(III) vanadate, *Journal of Molecular Structure*, **744-747**, 535–540 (2005), doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2004.10.075
- [296] S. Takeda, Y. Kawakita, M. Inui, K. Maruyama, S. Tamaki, K. Sugiyama, Y. Waseda: Structure and dynamical properties of molten V_2O_5 , *Journal of Non-Crystalline Solids*, **205-207**, 151–154 (1996), doi: 10.1016/S0022-3093(96)00434-6
- [297] S.-i. Muroi, M. Someno: Corrosion of Pure Metals in Molten V_2O_5 , *Tetsu-to-Hagane*, **58**, 317–324 (1972), doi: 10.2355/TETSUTOHAGANE1955.58.2_317
- [298] E. Wanko: Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich (2011), ISBN 978-3-89336-705-4
- [299] I. Vinke, J. Diepgrond, B.A. Boukamp, K. Devries, A. Burggraaf: Bulk and electrochemical properties of $BiVO_4$, *Solid State Ionics*, **57**, 83–89 (1992), doi: 10.1016/0167-2738(92)90067-Y
- [300] B. Zhou, X. Zhao, H. Liu, J. Qu, C.P. Huang: Synthesis of visible-light sensitive M– $BiVO_4$ (M=Ag, Co, and Ni) for the photocatalytic degradation of organic pollutants, *Separation and Purification Technology*, **77**, 275–282 (2011), doi: 10.1016/J.SEPUR.2010.12.017
- [301] S. Hilliard, D. Friedrich, S. Kressman, H. Strub, V. Artero, C. Laberty-Robert: Solar-Water-Splitting $BiVO_4$ Thin-Film Photoanodes Prepared By Using a Sol-Gel Dip-Coating Technique, *ChemPhotoChem*, **1**, 273–280 (2017), doi: 10.1002/CPTC.201700003
- [302] J.-E. Kang, J. Ryu, G. Han, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, B.-D. Hahn, J.-W. Kim, C.-W. Ahn, J.H. Choi, D.-S. Park: $LaNiO_3$ conducting particle dispersed $NiMn_2O_4$ nanocomposite NTC thermistor thick films by aerosol deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, **534**, 70–73 (2012), doi: 10.1016/J.JALLCOM.2012.04.038
- [303] C.-C. Hsiao, S.-Y. Liu, A.-S. Siao: A Meliorated Multi-Frequency Band Pyroelectric Sensor, *Sensors*, **15**, 16248–16264 (2015), doi: 10.3390/S150716248
- [304] C.-C. Hsiao, S.-Y. Liu: Multi-frequency band pyroelectric sensors, *Sensors*, **14**, 22180–22198 (2014), doi: 10.3390/S141222180
- [305] C.-C. Hsiao, L.-S. Luo: A Rapid Process for Fabricating Gas Sensors, *Sensors*, **14**, 12219–12232 (2014), doi: 10.3390/S140712219
- [306] C. Pabst: Wechselwirkungen von Kraftstoffgemischen mit hohem Biogenitätsgehalt am Beispiel eines Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung, 1., Auflage, Cuvillier, Göttingen (2015), ISBN 9783736991255
- [307] T. Lieuwen, M. Chang, A. Amato: Stationary gas turbine combustion, Technology needs and policy considerations, *Combustion and Flame*, **160**, 1311–1314 (2013), doi: 10.1016/J.COMBUSTFLAME.2013.05.001

- [308] S. Fischer, R. Pohle, B. Farber, R. Proch, J. Kaniuk, M. Fleischer, R. Moos: Method for detection of NO_x in exhaust gases by pulsed discharge measurements using standard zirconia-based lambda sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **147**, 780–785 (2010), doi: 10.1016/J.SNB.2010.03.092
- [309] S. Fischer, D. Schönauer-Kamin, R. Pohle, M. Fleischer, R. Moos: NO Detection by Pulsed Polarization of Lambda Probes—Influence of the Reference Atmosphere, *Sensors*, **13**, 16051–16064 (2013), doi: 10.3390/S131216051
- [310] S. Fischer, D. Schönauer-Kamin, R. Pohle, M. Fleischer, R. Moos: Influence of operation temperature variations on NO measurements in low concentrations when applying the pulsed polarization technique to thimble-type lambda probes, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, **4**, 321–329 (2015), doi: 10.5194/JSSS-4-321-2015
- [311] S. Fischer, R. Pohle, E. Magori, M. Fleischer, R. Moos: Detection of NO by pulsed polarization of Pt I YSZ, *Solid State Ionics*, **262**, 288–291 (2014), doi: 10.1016/J.SSI.2014.01.022
- [312] S. Fischer, R. Pohle, E. Magori, D. Schönauer-Kamin, M. Fleischer, R. Moos: Pulsed polarization of platinum electrodes on YSZ, *Solid State Ionics*, **225**, 371–375 (2012), doi: 10.1016/J.SSI.2012.03.020
- [313] M. Schubert: Herstellung keramischer Isolationsschichten durch das neuartige Aerosol-Depositions-Verfahren, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth (2013)
- [314] J.-P. Maria, X. Kang, R.D. Floyd, E.C. Dickey, H. Guo, J. Guo, A. Baker, S. Funihashi, C.A. Randall: Cold sintering: Current status and prospects, *Journal of Materials Research*, **32**, 3205–3218 (2017), doi: 10.1557/JMR.2017.262
- [315] J. Exner, R. Moos: Ermittlung spezifischer Materialkennwerte von Schichten mittels Interdigital-Elektroden, In G. Gerlach, A. Schütze (Hrsg.), *12. Dresdner Sensor-Symposium*, 7.-9.12.2015, Dresden, 256–259, doi: 10.5162/12DSS2015/P7.10
- [316] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: How to treat powders for the room temperature aerosol deposition method to avoid porous, low strength ceramic films, *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 592-600 (2019), doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2018.08.008
- [317] J. Exner, H. Pöpke, F.-M. Fuchs, J. Kita, R. Moos: Annealing of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Films Produced by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **11**, 2072 (2018), doi: 10.3390/MA11112072

Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Artikel (Erstautor)

- [J. Exner](#), M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: How to treat powders for the room temperature aerosol deposition method to avoid porous, low strength ceramic films, *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 592-600 (2019), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.008
- [J. Exner](#), H. Pöpke, F.-M. Fuchs, J. Kita, R. Moos: Annealing of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Films Produced by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **11**, 2072 (2018), doi: 10.3390/ma11112072
- [J. Exner](#), G. Albrecht, D. Schönauer-Kamin, J. Kita, R. Moos: Pulsed Polarization-Based NO_x Sensors of YSZ Films Produced by the Aerosol Deposition Method and by Screen-Printing, *Sensors*, **17**, 1715 (2017), doi: 10.3390/s17081715
- [J. Exner](#), M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(Ti,Fe)O₃ oxygen sensing films by aerosol co-deposition with Al₂O₃, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **230**, 427–433 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2016.02.033
- [J. Exner](#), M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos: Powder requirements for aerosol deposition of alumina films, *Advanced Powder Technology*, **26**, 1143–1151 (2015), doi: 10.1016/j.appt.2015.05.016
- [J. Exner](#), P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Codeposition of Ceramics: Mixtures of Bi₂O₃-TiO₂ and Bi₂O₃-V₂O₅, *Journal of the American Ceramic Society*, **98**, 717–723 (2014), doi: 10.1111/jace.13364
- [J. Exner](#), P. Fuierer, R. Moos: Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films, *Thin Solid Films*, **573**, 185–190 (2014), doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.037

Begutachtete Artikel (Koautor)

- M. Schubert, N. Leupold, [J. Exner](#), J. Kita, R. Moos: High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of the Annealing Process and Powder Impurities, *Journal of Thermal Spray Technology*, **27**, 870-879 (2018), doi: 10.1007/s11666-018-0719-x

- D. Hanft, J. Exner, R. Moos: Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity, *Journal of Power Sources*, **361**, 61–69 (2017), doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.061
- T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos: Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO₂, *Materials*, **9**, 227 (2016), doi: 10.3390/ma9040227
- M. Schubert, M. Hahn, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Effect of substrate hardness and surface roughness on the film formation of aerosol-deposited ceramic films, *Functional Materials Letters*, **10**, 1750045 (2017), doi: 10.1142/s179360471750045x
- P. Fuierer, K. Ring, J. Exner, R. Moos: BICU(TI)VOX as a Low/Intermediate Temperature SOFC Electrolyte: Another Look, veröffentlicht in: T. Pfeifer, J. Matyáš, P. Balaya, D. Singh, J. Wei (Hrsg.), *Ceramics for Energy Conversion, Storage, and Distribution Systems*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA (2016), 29–40, ISBN 9781119234531, doi: 10.1002/9781119234531.ch3
- D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *Journal of Ceramic Science and Technology*, **6**, 147–182 (2015), doi: 10.4416/jcst2015-00018
- M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al₂O₃ Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **7**, 5633–5642 (2014), doi: 10.3390/ma7085633
- P. Fuierer, M. Maier, J. Exner, R. Moos: Anisotropy and thermal stability of hot-forged BICUTIVOX oxygen ion conducting ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **34**, 943-951 (2014), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.016

Tagungsbeiträge (Erstautor)

- J. Exner, J. Kita, R. Moos: Influence of the Powder Crystallite Size on the Successful Film Formation Using Room Temperature Aerosol Deposition, *8th Tsukuba International Coating Symposium (TICS8)*, Tsukuba, Japan, 12.12.-13.12.2018, P01
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: Annealing of conductive films formed at room temperature by powder Aerosol Deposition to improve their electrical properties, *42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC18)*, Daytona Beach, FL, USA, 21.01.-26.01.2018, ICACC-S2-024-2018, S. 72

- J. Exner, T. Nazarenius, H. Pöpke, F. Fuchs, J. Kita, R. Moos: Aerosol Deposition of barium-based perovskites as solid electrolyte film for fuel cells, *42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC18)*, Daytona Beach, FL, USA, 21.01.-26.01.2018, ICACC-S3-P014-2018, S. 97
- J. Exner, H. Pöpke, F.-M. Fuchs, J. Kita, R. Moos: Influence of Powder Pretreatment for Aerosol Deposition of Ceria based Diffusion Barrier Layers for Solid Oxide Fuel Cells, *8th International Conference on Electroceramics (ICE2017)*, Nagoya, Japan, 28.05.-31.05.2017, 30-W-17po, S. 216
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, M. Bruckner, P. Fuierer, R. Moos: Ceramic Composite Films formed by Aerosol Co-Deposition – Overview and Potential Applications, *8th International Conference on Electroceramics (ICE2017)*, Nagoya, Japan, 28.05.-31.05.2017, 29-W-21po, S. 108
- J. Exner, G. Albrecht, M. Schubert, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos: NO_x detection by pulsed polarization of YSZ films prepared by aerosol deposition, *6th International Congress on Ceramics (ICC6)*, Dresden, 21.08.-25.08.2016, S. 300
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(TiFe)O₃ oxygen sensing films by aerosol codeposition with Al₂O₃, *91. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2016*, Freiberg, 07.03.-09.03.2016, S. 139
- J. Exner, R. Moos: Ermittlung spezifischer Materialkennwerte von Schichten mittels Interdigital-Elektroden, G. Gerlach, A. Schütze (Hrsg.), *12. Dresdner Sensor-Symposium*, 07.12.-09.12.2015, Dresden, S. 256-259, doi: 10.5162/12dss2015/P7.10
- J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Co-deposition of Ceramics: Composites of SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-δ} and Al₂O₃, *7th International Conference on Electroceramics (ICE2015)*, State College, PA, USA, 13.05.-16.05.2015, S. PS-10
- J. Exner, G. Albrecht, P. Fuierer, R. Moos: NO₂ Detection by Pulsed Polarization of Doped Bismuth Vanadate films prepared by the Aerosol Deposition Method, *7th International Conference on Electroceramics (ICE2015)*, State College, PA, USA, 13.05.-16.05.2015, S. 3-O-02
- J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, R. Moos, P. Fuierer: Powder requirements for Aerosol Deposition of alumina films, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, Bayreuth, 15.03.-19.03.2015, S. 51
- J. Exner, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos: Room temperature aerosol deposition process for dense ceramic coatings - functional principle and applications, *The 26th Rio Grande Symposium on Advanced Materials*, Albuquerque, NM, USA, 06.10.2014, S. 24

- J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Co-Deposition of Bi₂O₃ and TiO₂ and in-situ formation of Bi₄Ti₃O₁₂, *Electroceramics XIV*, Bukarest, Rumänien, 16.06.-20.06.2014, S. 357-358
- J. Exner, M. Maier, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Deposition of Bismuth Vanadates, *Solid State Ionics 18*, Kyoto, Japan, 02.06.-07.06.2013, S. 132

Tagungsbeiträge (Koautor)

- R. Moos, J. Kita, M. Bektas, J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, N. Leupold, T. Nazarenius, P. Nieke, M. Schubert, M. Schubert: Dense films prepared at room temperature directly from the ceramic powder: An overview on the Aerosol Deposition Method (ADM), *Materials Science and Engineering Congress (MSE)*, Darmstadt, 26.09.-28.09.2018
- R. Moos, M. Schubert, J. Exner, H. Manuel, N. Leupold, J. Kita: Some novel aspects when manufacturing alumina films by the Aerosol Deposition Method (ADM), *12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12)*, Waikoloa, Hawaii, USA, 21.05.-26.05.2017, S14-007-2017
- M. Schubert, M. Hahn, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Influence of substrate hardness and surface roughness on the formation of aerosol deposited films, *6th International Congress on Ceramics (ICC6)*, Dresden, 21.08.-25.08.2016, S. 290
- T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, R. Moos: Thermoelectric properties of copper based oxide materials processed with the novel aerosol deposition method, *6th International Congress on Ceramics (ICC6)*, Dresden, 21.08.-25.08.2016, S. 335
- M. Schubert, J. Exner, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos: Effect of annealing on the permittivity of ceramic films manufactured by the Aerosol Deposition Method, *91. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2016*, Freiberg, 07.03.-09.03.2016, S. 144
- M. Schubert, J. Exner, T. Stöcker, R. Moos: Effect of annealing on the permittivity of ceramic films prepared by the Aerosol Deposition Method, *PACRIM 11, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies*, Jeju, Korea, 30.08.-04.09.2015, WP1-54, S. 966
- D. Hanft, M. Bektas, M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Aerosol Deposition (AD) of doped and undoped SnO₂ films – Investigation of film formation and film properties, *PACRIM 11, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies*, Jeju, Korea, 30.8.-4.9.2015, WP1-56, S. 968
- T. Stöcker, J. Exner, D. Hanft, M. Schubert, R. Moos: The Aerosol-Deposition - a novel method to process dense ceramic thermoelectrics, *34th Annual Conference on Thermoelectrics (ICT 2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2015)*, Dresden, 28.06.-02.07.2015, PA069

- P.A. Fuierer, K. Ring, J. Exner, R. Moos: BIMEVOX ceramics as an intermediate temperature SOFC electrolyte: Another look, *11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, Vancouver, Canada, 14.06.-19.06.2015
- R. Moos, J. Exner, D. Hanft, T. Stöcker, M. Bektas, M. Schubert: Die Aerosol-Depositions-Methode (ADM): ein neuartiges Verfahren zur Abscheidung dichter keramischer Schichten, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, Bayreuth, 15.03.-19.03.2015
- D. Hanft, M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Room temperature aerosol deposition (AD) for dense ceramic coatings – overview of a novel process, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, Bayreuth, 15.03.-19.03.2015, S. 73
- M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Alumina Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, Bayreuth, 15.03.-19.03.2015, S. 168
- M. Schubert, J. Exner, D. Hanft, R. Moos: Aerosol-Deposition: Kalte Abscheidung keramischer Schichten, *DKG FA 3 Sitzung / 4.: Diskussionsthema: Smart Tooling in der subtraktiven und additiven Verfahrenstechnik: Trends und zukünftige Entwicklungen*, Erlangen, 26.11.2014
- T. Stöcker, J. Exner, R. Moos: Influence of oxygen on the thermoelectric properties of aerosol-deposited CuFeO₂, *ICT2014: International Conference on Thermoelectrics*, Nashville, USA, 06.07.-10.07.2014, PA4-003
- D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, R. Moos: Room temperature aerosol deposition process for dense ceramic coatings, *Aerosol Technology 2014*, Karlsruhe, 16.06.-18.06.2014, T240A04

Patentanmeldungen

- J. Exner, P. Glosse, D. Hanft, J. Kita, N. Leupold, R. Moos, T. Nazarenus, M. Schubert, M. Schubert: Verfahren zur Einstellung der Kristallitgröße bei pulverförmigen Beschichtungsmaterialien für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102018003289A1, Prioritätsdatum 21.04.2018
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur Erzeugung eines Aerosols für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015014966A1, Prioritätsdatum 20.11.2015

- M. Bruckner, A. Engelbrecht, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015012425A1, Prioritätsdatum 25.09.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur direkten Erzeugung von Porosität in Beschichtungen mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Patentanmeldung, DE102015010475A1, Prioritätsdatum 14.08.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur Herstellung von Schichten mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Patentanmeldung, DE102015010476A1, Prioritätsdatum 14.08.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Selbstreinigende Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM), Deutsche Patentanmeldung, DE102015009526A1, Prioritätsdatum 27.07.2015

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung, welche ich in den vergangenen Jahren im Rahmen meiner Dissertation von vielen Seiten erhalten habe, nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle nochmals eingängig dafür bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit auf dem fordernden und doch interessanten Gebiet der aerosolbasierten Kaltabscheidung anzufertigen. Besonders bedanken möchte ich mich dabei für die herausragende Betreuung, welche mich in die richtige wissenschaftliche Richtung lenkte, aber mir gleichzeitig auch annähernd freie Hand in der Planung meiner Forschung und der Durchführung meiner Ideen gewährte. Für dieses entgegengebrachte Vertrauen und das stets offene Ohr bei Fragen bin ich sehr dankbar.

Ebenso bin ich Prof. Paul Fuierer zu tiefem Dank verpflichtet, nicht nur für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens und der damit verbundenen Anreise aus New Mexico, sondern auch für die wissenschaftliche Begleitung meiner Arbeit mit einer Vielzahl von Ideen, Ratschlägen und Hilfestellungen, und besonders für seine einzigartige Gastfreundlichkeit während meines Forschungsaufenthaltes an der New Mexico Tech.

Den Mitarbeitern am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien danke ich für die offene und freundliche Zusammenarbeit. Viele sind mir im Verlauf der letzten Jahre sehr ans Herz gewachsen. Besonders meinen Bürokollegen, namentlich Dr.-Ing. Dieter Rauch, Dipl.-Ing. Markus Feulner, Dipl.-Ing. Dominik Hanft, Dipl.-Ing. Tobias Nazareus und Dipl.-Ing. Michael Schubert danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre mit interessanten wissenschaftlichen, aber auch oft auch absurden Gesprächen. In diesem Zusammenhang müssen auch Thomas Stöcker M.Sc. und Dipl.-Ing. Markus Dietrich genannt werden, welche mich oft zum Lachen, aber gelegentlich auch an den Rand des Wahnsinns gebracht haben. Ansonsten danke ich allen Teilnehmern der Kaffeerunden am Morgen und am Nachmittag, durch welche sich die wissenschaftliche, gelegentlich auch nichtakademische Weiterbildung stets sehr interessant gestaltete.

Angelika Mergner möchte ich für die Schliffpräparation und die Aufnahme der vielen REM-Bilder danken, ebenso wie für die Unterstützung bei der Pastenpräparation und für die Herstellung der Siebdruckschichten und -elektroden. Meinem Gruppenleiter Dr.-Ing. Jaroslav Kita möchte ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei der Bearbeitung von Förderanträgen und Bestellungen, aber auch für die mit Dipl.-Ing. (FH) Andreas Müller

durchgeführte Laserstrukturierung der Substrate und Elektroden danken. Bei Monika Röthel bedanke ich mich für die nicht immer reibungsfreie, aber dennoch gute Unterstützung bei allen organisatorischen Aufgaben.

Peter Kellner M.Sc., Dipl.-Ing. Svenja Kinzel und Dr.-Ing. Lars Fuhrmann vom Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe, Dr.-Ing. Johannes Thiessen (Chemische Verfahrenstechnik) und Dr. Wolfgang Milius (Anorganische Chemie 1) danke ich für ihre Unterstützung bzw. die Durchführung der XRD-Messungen. Ebenfalls gilt mein Dank auch Gabrielle Jena vom Lehrstuhl für Technische Mechanik und Strömungsmechanik für die schnelle und unkomplizierte Messung von Pulverpartikelgrößen. Der gesamten Mechanikwerkstatt, insbesondere Klaus Burger und Michael Groll, danke ich für den Bau der Beschichtungskammern und die Umsetzung aller großen und kleinen Anbauteile für diese.

Weiterhin danke ich allen Studierenden, die mich im Rahmen von studentischen Abschlussarbeiten oder als wissenschaftliche Hilfskräfte in verschiedenen Themenbereichen unterstützt haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie der Bayerischen Forschungsförderung (BFS) danke ich für die Projektförderung. Ebenfalls möchte ich mich bei Franz-Martin Fuchs und Dr. Hendrik Pöpke von der KERAFOIL Keramische Folien GmbH für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des ForOxiE²-Verbundprojektes bedanken.

Meinen Eltern möchte ich für ihre liebevolle und bedingungslose Unterstützung danken, welche mich immerwährend durch meine Schulzeit, mein Studium und nun meine Promotion begleitet hat. Meinem Bruder danke ich dafür, überhaupt erst das Interesse an der Technik und den Naturwissenschaften geweckt zu haben, was meinen Lebensweg nachhaltig geprägt hat. Mein Dank gilt auch meinem Sohn Philipp für sein Verständnis, wenn die Arbeitszeit mal etwas länger war, und für seinen Humor, der mich über manch schiefgegangenen Versuch hinwegtröstete. Gleiches trifft ebenfalls auf Katja Schnürer zu, welcher ich zusätzlich für das zügige Korrekturlesen danken möchte.