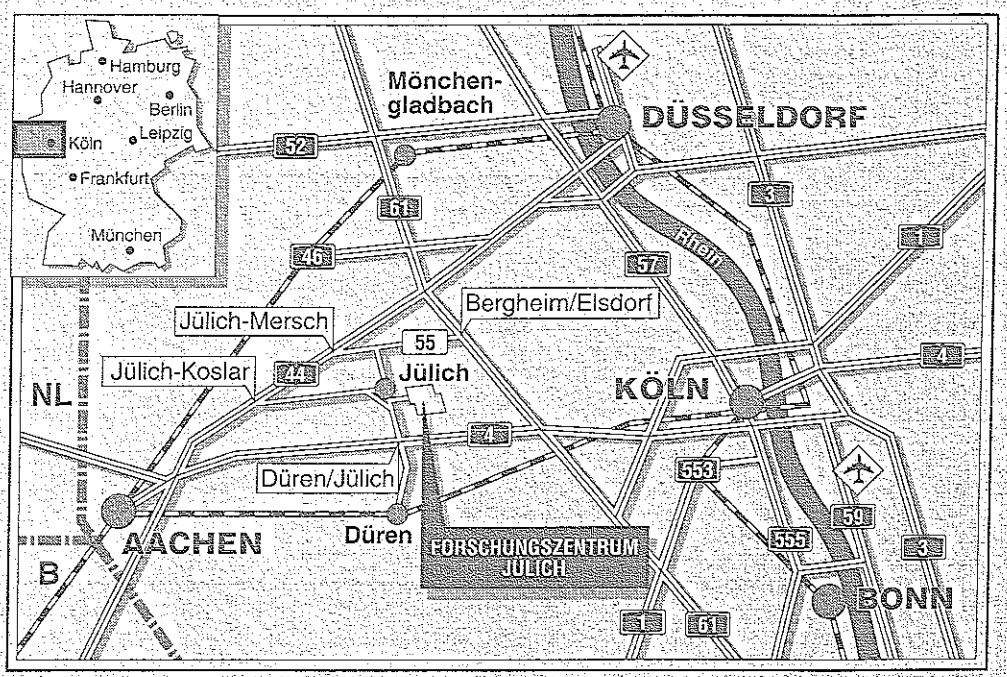
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

Mechanische Relaxationsspektroskopie an protonenleitendem Strontiumcerat und Strontiumzirkonat

Leif Erik Zimmermann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2996
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-2996
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Mechanische Relaxationsspektroskopie an protonenleitendem Strontiumcerat und Strontiumzirkonat

von

Leif Erik Zimmermann

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Theoretische Grundlagen 2
   2.1. Protonenleitung in Y-/Yb-dotiertem $SrCeO_3$ und $SrZrO_3$ 2
      2.1.1. Struktur 2
      2.1.2. Dotierung und Kröger-Vink Notation 2
      2.1.3. Protoneneinbau in Y/Yb-dotiertem $SrCeO_3$ und $SrZrO_3$ 4
      2.1.4. Defektkonfiguration und Transportmechanismus 4
   2.2. Mechanische Relaxation 6
   2.3. Dielektrische Relaxation 10
   2.4. Beispiel Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid 10

3. Experiment 13
   3.1. Meßaufbau 13
   3.2. Proben 14
      3.2.1. Probenherstellung 14
      3.2.2. Analysen 15
      3.2.3. Befeuchtung/Begasung 18
   3.3. Dielektrische Relaxation 19
   3.4. Testmessungen an Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid 20

4. Meßergebnisse 21
   4.1. Auswertung 21
      4.1.1. Untergrund 21
      4.1.2. Zerlegung 22
      4.1.3. Verbreiterung, Relaxationsstärke und Aktivierungsenergie 22
   4.2. Amplitudenabhängigkeit 24
   4.3. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse 25
   4.4. Meßkurven der Inneren Reibung 26
      4.4.1. Entgasungen der Strontiumcerate 26
         4.4.1.1. $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-a}$ 26
         4.4.1.2. $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-a}$ 29
         4.4.1.3. $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-a}$ 35
         4.4.1.4. $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-a}$ 39
      4.4.2. Entgasungen der Strontiumzirkonate 41
         4.4.2.1. $SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-a}$ 41
         4.4.2.2. $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-a}$ 43

4.4.3. Behandlungen in verschiedenen Gasatmosphären ... 45
4.4.3.1. Stontiumcerat: Temperung in Luft und Wasserstoff ... 45
4.4.3.2. Stontiumzirkonat: Temperung in Luft und Wasserstoff ... 48
4.4.3.3. Stontiumcerat: Begasung in Sauerstoff ... 49
4.4.3.4. Stontiumcerat: Behandlungen bei 200°C bis 300°C ... 50
4.4.4. Dämpfungsspektren aller dotierten Strontiumcerate und -zirkonate ... 52
4.5. Dielektrische Relaxation ... 53
4.6. Zusammenfassung der Meßergebnisse ... 56
4.6.1. P-Maxima ... 56
4.6.2. V-Maxima ... 58

5. Diskussion ... 60
5.1. Zuordnung der Dämpfungsmaxima zu Defekten ... 60
5.2. Wasserstoff-Begasungen ... 62
5.3. Dielektrische Relaxation ... 62

6. Zusammenfassung ... 63

7. Anhang ... 65
7.1. $SrCeO_3$ ... 65
7.2. Gepreßter Balken ... 66
7.3. Tiefe Temperaturen ... 68

Literaturverzeichnis ... 69

1. Einleitung

Die Umsetzung der chemischen Energie wasserstoffhaltiger Gase in elektrische Energie läßt sich mit Brennstoffzellen wesentlich effizienter verwirklichen als mit der herkömmlichen Verbrennung. Wegen technischer Vorteile z.B. gegenüber der Phosphorsäure-Brennstoffzelle (Handhabung, Verwendung unreinerer und Kohlenstoff-haltiger Gase wie Erdgas oder Kohlegas möglich, ...), werden zur Zeit Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Yttrium dotiertem Zirkonoxid als sauerstoffionenleitendem Festkörperelektrolyten entwickelt [1]. Ein protonenleitender Festkörperelektrolyt wäre dabei noch günstiger, weil dann das "Abgas" Wasserdampf nicht auf der wasserstoffhaltigen Brennstoffseite des Elektrolyten entsteht und abgetrennt werden muß. Man erhofft sich von protonenleitenden Elektrolyten auch eine Verringerung der Betriebstemperatur gegenüber den ca. 900°C bei der Zirkonoxid-Brennstoffzelle.

Als protonenleitende Festkörperelektrolyte werden Perowskite wie $SrCeO_3$ und $SrZrO_3$ diskutiert, die nach einer teilweisen Ersetzung des vierwertigen Cers bzw. Zirkons durch dreiwertige Dotieratome wie Yttrium oder Ytterbium eine Protonenleitfähigkeit in Wasserdampf- bzw. Wasserstoff-haltiger Atmosphäre zeigen. Diese Materialien werden seit ungefähr 13 Jahren auf ihre Protonenleitfähigkeit hin untersucht [2]. Dies geschah überwiegend mit elektrischen Untersuchungsmethoden wie Impedanzspektroskopie oder Messung der elektromotorischen Kraft zur Ermittlung der einzelnen Leitfähigkeitsbeiträge, wobei es aber bis heute noch viele Unsicherheiten bezüglich der atomaren Abläufe bei der Protonenleitung gibt.

Eine bei diesen Materialien bisher noch nicht verwendete Untersuchungsmethode ist die Innere Reibung, mit der die Struktur und Kinetik von atomaren Defekten nicht über die elektrischen Eigenschaften, sondern über die elastischen Verzerrungsfelder der Defekte untersucht wird. Im Falle des sauerstoffleitenden Zirkon- und Ceroxids hat diese Untersuchungsmethode bereits wesentlich zum Verständnis der Defekte, die die Sauerstoffionenleitung bewirken, beigetragen [3,4,5].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es festzustellen, ob sich mit der Inneren Reibung auch die der Protonenleitung in dotiertem Strontiumcerat und -zirkonat zugrundeliegenden Defekte untersuchen lassen, und damit gegebenenfalls einen Beitrag zum Verständnis des Mechanismus der Protonenleitung zu leisten.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Protonenleitung in Y-/Yb-dotiertem $SrCeO_3$ und $SrZrO_3$

2.1.1. Struktur

$SrCeO_3$ und $SrZrO_3$ gehören zu den Perowskiten (ABO_3). Die einfache Perowskitstruktur ist kubisch. Dabei besetzen die A-Ionen die Ecken des Würfels der Elementarzelle, die B-Ionen den raumzentrierten Platz und die Sauerstoffionen die Flächenzentren. Sie bilden so ein Oktaeder in der Elementarzelle [6]. Im Fall von $SrCeO_3$ und $SrZrO_3$ ist die Struktur orthorhombisch [7]. Hier kann man sich die orthorhombische Elementarzelle aufgebaut denken aus mehreren dieser gerade beschriebenen Würfel, die aber verkippt und verzerrt sind. Dabei liegen die Cer-/Zirkon-Ionen auf den Mittelpunkten der x- und z- Kanten sowie auf den Zentren der xy- und yz-Flächen der orthorhombischen Elementarzelle [8]. Abbildung 2.1. zeigt einen Ausschnitt der Elementarzelle mit einem Strontium-"Würfel". Die Abweichungen von der einfachsten Struktur sind für die Strontiumcerate größer als für die Strontiumzirkonate. Die Dotierung mit Yttrium bzw. Ytterbium und die Beladung mit Wasserstoff hat hingegen keinen signifikanten Einfluß auf die Struktur [9].

2.1.2. Dotierung und Kröger-Vink Notation

Zur Dotierung von Strontiumcerat bzw. Strontiumzirkonat wird bei der Herstellung ein Teil des Cer- bzw. Zirkon-haltigen Ausgangsmaterials (Cer- bzw. Zirkonoxid oder Cer- bzw. Zirkonnitrat, siehe Kap.3.2.1.) durch eine entsprechende Menge von z.B. Yttrium- oder Ytterbium-haltigem Ausgangsmaterial (Yttrium- bzw. Ytterbiumoxid oder -nitrat) ersetzt. Das dreiwertige Yttrium bzw. Ytterbium nimmt dabei die Plätze des vierwertigen Cers bzw. Zirkons ein. Zur Ladungserhaltung muß je eine Sauerstoffleerstelle für zwei dreiwertige Dotieratome gebildet werden und es entsteht $SrCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$ bzw. $SrZr_{1-x}M_xO_{3-x/2}$ (M=Y,Yb). Diese Ersetzung von Cer bzw. Zirkon durch z.B. Yttrium oder Ytterbium kann höchstens bis zur jeweiligen Löslichkeitsgrenze erfolgen, ohne daß sich Fremdphasen oder Ausscheidungen bilden. Die Löslichkeitsgrenze von Ytterbium in Strontiumcerat liegt bei ca. 15 mol% [10].

Die Dotierung hinterläßt Fremdatome und Sauerstoffleerstellen als Defekte. Um diese und nachfolgende Defekte zu beschreiben, eignet sich besonders gut die Kröger-Vink Notation. Sie gibt die Art des Defekts, den Platz den er einnimmt und seine relative Ladung bezogen auf den regulären Gitterplatz an. Nach der Kröger-Vink Notation schreibt sich die Sauerstoffleerstelle als $V_O^{\cdot\cdot}$ (V für Leerstelle (vacancy), unterer Index O für Sauerstoffgitterplatz, oberer Index $^{\cdot\cdot}$ für das Fehlen der zweifach negativen Sauerstoffionenladung, d.h. relativ zum Gitterplatz zweifach positive Ladung der Leerstelle).

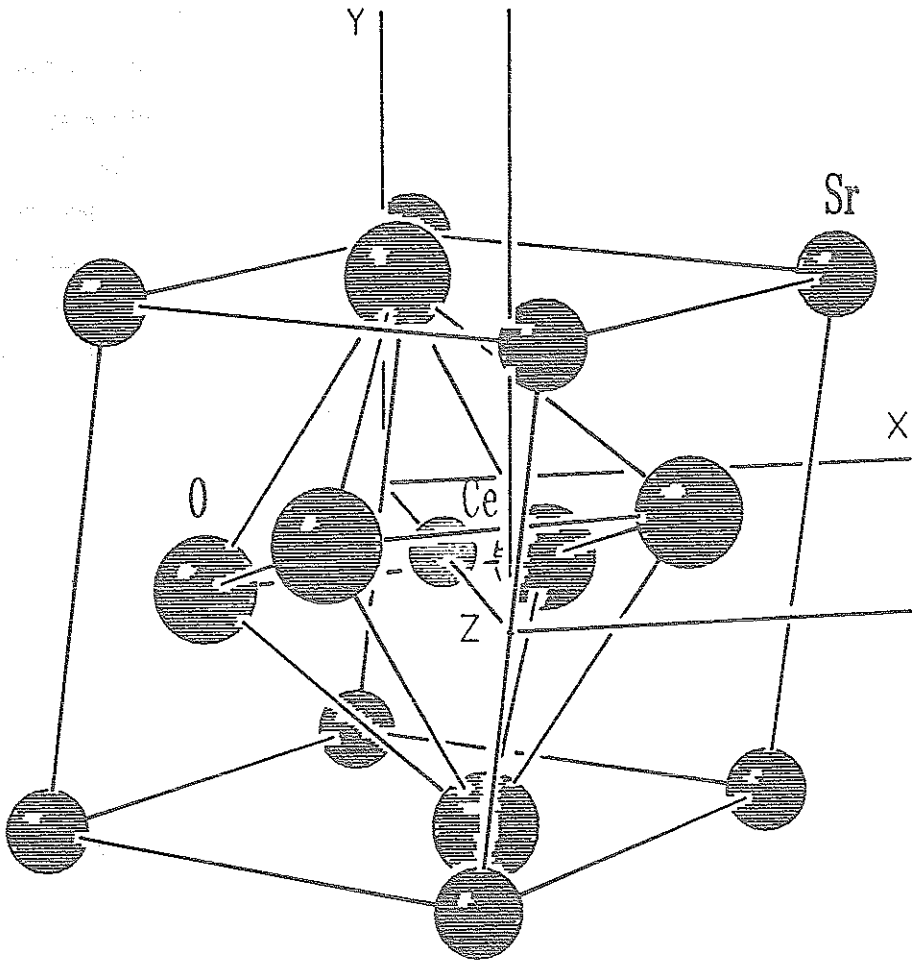


Abb. 2.1.: Ausschnitt der orthorhombischen Elementarzelle von $SrCeO_3$. Der "Würfel" liegt in einer Ecke der orthorhombischen Elementarzelle. Deren Kanten sind z.T. ausschnittsweise eingezeichnet. $SrZrO_3$ unterscheidet sich von $SrCeO_3$ im wesentlichen durch kleinere Verzerrungen und Verkippungen der "Würfel" und Sauerstoffoktaeder.

Ein Ytterbiumatom auf einem Cerplatz wird beschrieben durch Yb'_{Ce} (' für einfach negativ geladen, da Ytterbium nur dreifach positiv statt vierfach positiv wie das Cer geladen ist). Ladungsneutralität bezüglich des Gitterplatzes wird durch den oberen Index × ausgedrückt. Zwischengitterplätze werden durch den unteren Index i (interstitial) gekennzeichnet, Protonen mit H, Elektronen mit e' und Elektronenlöcher mit h˙. Ein H_i ist also ein Proton auf einem Zwischengitterplatz (Zwischengitterplätze sind elektrisch neutral) und ein $(OH)^{\cdot}_O$ entsprechend ein OH^- auf einem Sauerstoffplatz.
Strukturdetails von Defekten werden durch diese Notation nicht verdeutlicht. Durch die Aufführung der relativen Ladungen kann mit ihr aber eine Coulomb-Wechselwirkung zwischen Defekten wie z.B. Yb'_{Ce} und $V^{\cdot\cdot}_O$ oder Yb'_{Ce} und $(OH)^{\cdot}_O$ beschrieben werden.

2.1.3. Protoneneinbau in Y/Yb-dotiertem $SrCeO_3$ und $SrZrO_3$

$SrCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$ und $SrZr_{1-x}M_xO_{3-x/2}$ (M = Y,Yb) nehmen bei höheren Temperaturen Wasserdampf und/oder Sauerstoff aus der sie umgebenden Atmosphäre auf oder geben ihn an sie ab. Das sich dabei einstellende Gleichgewicht hängt von der Temperatur und den vorliegenden Wasserdampf- bzw. Sauerstoffpartialdrücken ab. Bei der Wasserdampfaufnahme nimmt der Sauerstoff des Wasserdampfmoleküls den Platz von Sauerstoffleerstellen ein und die eingebauten Protonen bilden OH^--Ionen, die in Kröger-Vink Notation mit $(OH)_O^{\cdot}$ bezeichnet werden. Bei der Wasserdampfabgabe beziehen die sich bildenden Wasserdampfmoleküle ihre Sauerstoffatome durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen. Durch das Verhältnis 2 : 1 von Wasserstoff zu Sauerstoff beim Wasserdampf ist beim Protonenein- bzw. ausbau die Ladungserhaltung gewährleistet. Diese Vorstellungen wurden von Iwahara entwickelt [11] und lassen sich in folgender Gleichung zusammenfassen.

$$H_2O(g) + V_O^{\cdot\cdot} + 2O_O^{\times} \longleftrightarrow 2(OH)_O^{\cdot} + O_O^{\times} \qquad (2.1)$$

Hohe Protonenkonzentrationen lassen sich besonders gut bei Temperaturen um 600°C erreichen. Dabei spielt der Wasserdampfpartialdruck in der Atmosphäre oberhalb von 5 mbar eine eher untergeordnete Rolle [12]. Die maximal mögliche Protonenkonzentration entspricht der Dotierkonzentration, da für zwei Dotieratome eine Sauerstoffleerstelle gebildet wird und je wiederbesetzter Sauerstoffleerstelle wiederum zwei Protonen eingebaut werden. Wenn die Sauerstoffleerstellen durch aufgenommenen Wasserdampf nur zum Teil aufgefüllt sind, müßte man im Fall des Strontiumcerats statt $SrCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$ $SrCe_{1-x}M_xH_yO_{3-x/2+y/2}$ mit M = Y,Yb und $y \leq x$ schreiben. Man läßt in der Literatur üblicherweise die Wasserstoffbenennung weg und schreibt $SrCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ mit $\alpha \leq x/2$.

2.1.4. Defektkonfiguration und Transportmechanismus

Elektrochemische Überführungsmessungen haben gezeigt, daß bei den hier betrachteten Perowskiten die Protonen die Ladungsträger sind, es sich also wirklich um Protonenleitfähigkeit handelt [13,14]. Ein $(OH)_O^{\cdot}$ hält sich wegen der Coulomb-Anziehung aufgrund der relativen Ladungen (s.o.) auf einem Sauerstoffplatz eines Oktaeders auf, das ein Dotieratom umschließt, und bildet mit diesem Dotieratom eine einfache Defektkonfiguration in Form einer Hantel. Durch die Coulomb-Anziehung ergeben sich dabei Relaxationen im Gitter, die zur Bildung eines elastischen Dipols führen und wegen den unterschiedlichen relativen Ladungen der Einzel-Defekte bildet diese Hantel auch einen elektrischen Dipol. Das gleiche gilt auch für die Hantel aus einer Sauerstoffleerstelle und einem Dotieratom, die ebenfalls durch die Coulomb-Anziehung gebildet wird. Beide Hanteltypen werden in den nächsten beiden Abbildungen 2.2. und 2.3. dargestellt.

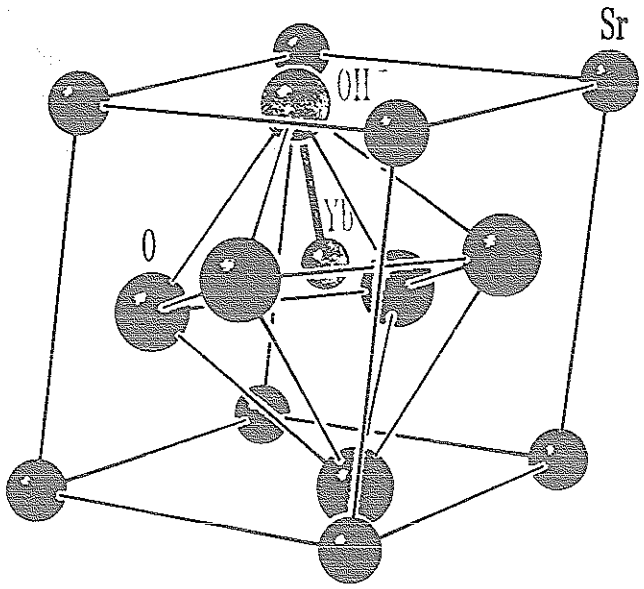


Abb. 2.2.: Yb'_{Ce}-$(OH)^{\cdot}_{O}$-Hantel in einem Strontiumcerat-"Würfel" (siehe Abb. 2.1.) Die Hantel reorientiert durch das Springen des Protons von dem OH^{-}-Ion zu einem nächsten Sauerstoffion des Oktaeders.

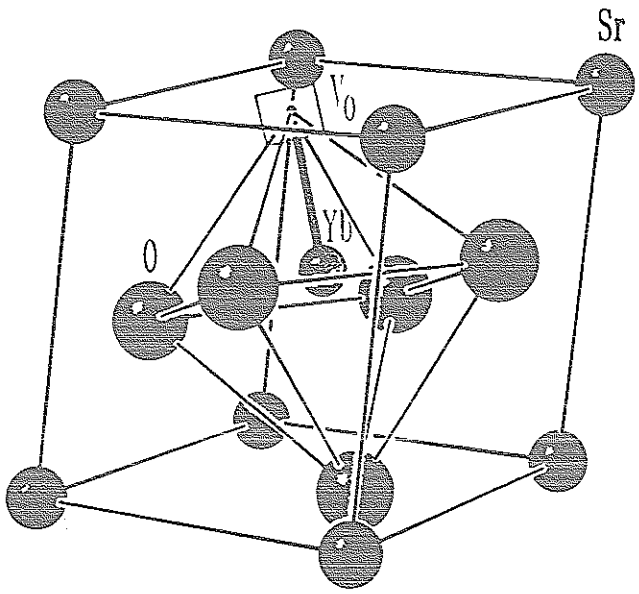


Abb. 2.3.: Yb'_{Ce}-$V^{\cdot\cdot}_{O}$-Hantel in einem Strontiumcerat-"Würfel" (siehe Abb. 2.1.) Die Hantel reorientiert durch Platzwechsel der Sauerstoffleerstelle zwischen den Oktaederplätzen.

Es stehen bei der Perowskitstruktur sechs gleichwertige Positionen in den Sauerstoff-Oktaedern zur Verfügung zwischen denen die Sauerstoffleerstelle bzw. das $(OH)^{\cdot}_{O}$ wechseln kann. Das entspricht jeweils einer Reorientierung der Hantel. Das $(OH)^{\cdot}_{O}$ wandert dabei nicht als Einheit, sondern das Proton springt von einem Sauerstoffion zu einem nächsten. Dieser "Hopping"-Mechanismus ist nach mehrheitlicher Meinung aus

der Literatur der Elementarschritt der Protonenleitung [15,16]. Die Übergangsrate des Protons von einem $(OH)_O^{\cdot}$ zu einem nächsten Sauerstoffion wird dabei durch die Schwingungen der beiden Sauerstoffionen um ihre Gleichgewichtslage und ihre dabei erfolgenden Annäherungen bestimmt [17]. Mit der quasielastischen Neutronenstreuung wurde für die Protonenleitfähigkeit eine Überlagerung von freier Diffusion zwischen den Dotieratomen sowie Dissoziationen von Dotieratom-$OH^{\cdot}$-Komplexen bestimmt. Die 0.6eV Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ergeben sich danach als Mittelwert der Aktivierungsenergien von 0.4eV und 0.8eV für diese beiden Prozesse [18].

Obige Vorstellungen bezüglich Defektkonfiguration und Reorientierungsmöglichkeiten sind analog zu denen, die für das Yttrium-dotierte Zirkonoxid mit Kalziumfluoritstruktur von Weller et al. mittels Messungen der Inneren Reibung und der Dielektrischen Relaxation bestätigt wurden [3,4] (siehe Kap. 2.4.). Diese Meßmethoden werden in Kapitel 2.2. und 2.3. erläutert werden.

An Yttrium-dotiertem Ceroxid wurden ebenfalls Messungen der Inneren Reibung und der Dielektrischen Relaxation durchgeführt. Auch die Ergebnisse an diesem Material mit gleicher Kalziumfluoritstruktur wurden durch reorientierende $Y_{Ce}^{'}$-$V_O^{\cdot}$-Hanteln erklärt [5,19].

An den dotierten Perowskiten $KTa_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ (M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{3+}, Fe^{3+}, x = 0.01-0.1) und $CaTi_{1-x}Al_xO_{3-\alpha}$ wurden dielektrische Relaxationsmaxima abhängig von der vorherigen Temperung in feuchten Atmosphären oder Vakuum gemessen. Sie werden auch durch reorientierende M-$V_O^{\cdot}$ -Hanteln erklärt, wobei die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Dotieratome deutlich unterschiedlich waren. Beim Eisen-dotierten Kaliumtantalat ergaben sich zusätzlich Hinweise auf Protonen-haltige Defekte, denen aber nicht weiter nachgegangen wurde [20].

2.2. Mechanische Relaxation

Bei einem idealen elastischem Körper erfolgt als Antwort auf eine angelegte mechanische Spannung σ eine der Spannung proportionale Dehnung $\varepsilon = E^{-1} \cdot \sigma$ (Hooke'sche Gesetz; E : Elastizitätsmodul). Diese Dehnung erfolgt instantan, d.h. ohne Zeitverzögerung, und sie ist reversibel, d.h. wenn man die Spannung wegnimmt, stellt sich der Ausgangszustand wieder ein. Folgt die Dehnung mit einer verzögerten zeitlichen Entwicklung, also nicht mehr instantan, so spricht man von Anelastizität. Die Dehnung ist dabei weiterhin reversibel und linear.

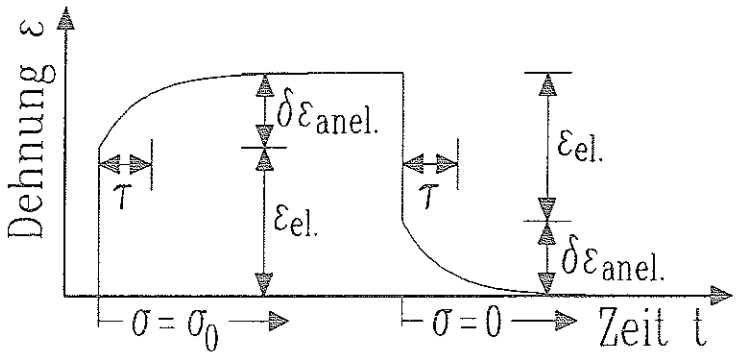


Abb. 2.4.: Anelastisches Verhalten; die elastische Nachwirkungskurve der Dehnung als Antwort auf einen rechteckförmigen Spannnungsverlauf.

Abbildung 2.2. zeigt die elastische Nachwirkungskurve eines anelastischen Festkörpers. Nach Anlegen der konstanten Spannung σ_0 erfolgt instantan die elastische Dehnung ε_{el}. Anschließend relaxiert die Dehnung in einer zeitlichen Entwicklung charakterisiert durch die Relaxationszeit τ noch zusätzlich um den anelastischen Anteil $\delta\varepsilon_{anel}$. Nimmt man die Spannung wieder weg, so geht entsprechend die Dehnung erst instantan um ihren elastischen und anschließend mit der zeitlichen Entwicklung um ihren anelastischen Anteil auf ihren Anfangswert zurück.
Man definiert die Relaxationsstärke zu :

$$\Delta \equiv \delta\varepsilon_{anel}/\varepsilon_{el} = (E_u - E_r)/E_r \qquad (2.2)$$

Dabei ist $E_u=\sigma_0/\varepsilon_{el}$ der unrelaxierte und $E_r=\sigma_0/(\varepsilon_{el}+\delta\varepsilon_{anel})$ der relaxierte Elastizitätsmodul.
Das anelastische Verhalten von Festkörpern beruht auf spannungsinduzierten Reorientierungen von anisotropen Defekten wie z.B. Hanteln aus einem Dotieratom und einem $(OH)^{\cdot}_{O}$ oder einer Sauerstoffleerstelle. Im allgemeinen sind Reorientierungen von Defekten thermisch aktiviert, d.h. die Relaxationszeit τ läßt sich durch

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(H/kT) \qquad (2.3)$$

beschreiben. Hierbei ist H die Aktivierungsenergie der Reorientierung, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und der präexponentielle Faktor τ_0 die Relaxationszeit für den Grenzfall unendlich hoher Temperaturen.
Damit eine Reorientierung eines anisotropen Defekts (elastischer Dipol) von der äußeren Spannung induziert werden kann, muß seine Symmetrie niedriger sein als die Gittersymmetrie [21]. Bei einem isotropen Defekt, z.B. einer singulären Leerstelle, stimmen Defekt- und Gittersymmetrie überein, so daß damit keine Relaxation erfolgen kann.

Häufig ist die Relaxationstärke Δ klein gegen 1, d.h. $\delta\varepsilon_{anel} \ll \varepsilon_{el}$, und so in einem Nachwirkungsexperiment schlecht zu bestimmen. Bei dem dann geeigneteren Verfahren der Inneren Reibung wird die Probe zu Schwingungen angeregt, d.h. es werden zeitlich periodisch wechselnde Spannungen angelegt. Wenn sich die Defekte wegen der Spannung zusätzlich zu der thermischen Bewegung gerichtet bewegen, verbraucht dies Energie. Diesen Energieverlust kann man besonders genau bestimmen, wenn man die Dämpfung Q^{-1} einer resonanten Probenschwingung der Kreisfrequenz ω im freien Abfall mißt. Es gilt für $\Delta \ll 1$ [22] :

$$Q^{-1} = \frac{\delta W}{2\pi W} = \Delta \cdot \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{2.4}$$

Das Verhältnis $\delta W/W$ ist dabei gleich dem relativen Verlust an mechanischer Schwingungsenergie pro Schwingungsperiode. Gleichung 2.4 beschreibt eine Debye-Kurve. Sie hat ihr Maximum ($=\Delta/2$) für $\omega\tau = 1$ und ist symmetrisch in $\ln(\omega\tau)$ um $\omega\tau = 1$. Wegen der thermischen Aktivierung der Defektbewegungen, Gl. 2.3, entspricht die $\ln(\omega\tau)$-Achse einer inversen Temperaturachse ($\ln(\omega\tau) \rightarrow \ln(\omega\tau_0)+H/kT$). Die 1/T-Halbwertsbreite ist gegeben durch 2.634 k/H. In Abbildung 2.5. ist die Debye-Kurve der Dämpfung Q^{-1} und die dazugehörige Stufe im Elastizitätsmodul E (s.u.) für $\Delta = 1$ abgebildet.

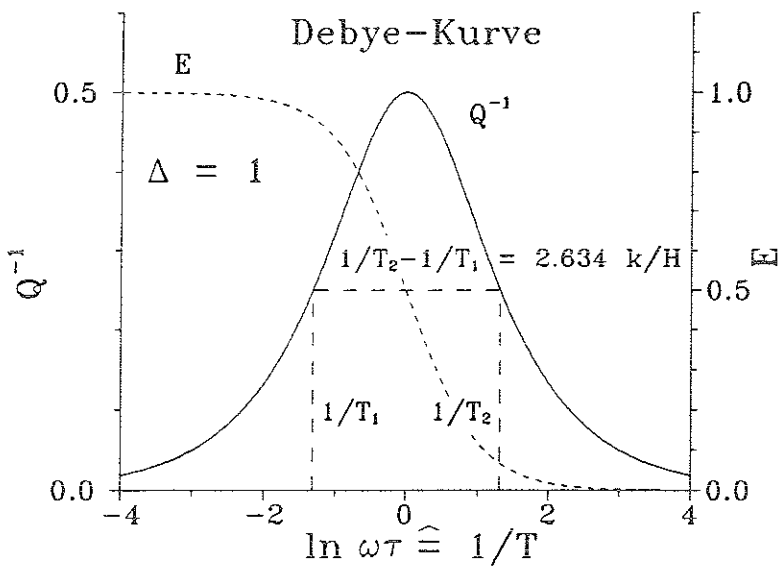


Abb. 2.5.: Debye-Kurve der Dämpfung Q^{-1} mit eingezeichneter 1/T-Halbwertsbreite und dazugehörige Stufe im Elasitizätsmodul E (s.u.) für $\Delta = 1$.

Man kann zeigen, daß die Relaxationsstärke für die Relaxation von Punktdefekten wie den oben beschrieben Hanteln gegeben ist durch [23] :

$$\Delta = E_u \cdot \alpha (c_d v_o / kT) \cdot (\delta\lambda)^2 \qquad (2.5)$$

Sie ist umgekehrt proportional zur Temperatur T sowie proportional zur Defektkonzentration c_d und zum Quadrat einiger Kombinationen von Hauptdiagonalelementen des λ-Tensors. Dieser beschreibt die durch den Defekt verursachten Verzerrungen, und die maßgeblichen Kombinationen hängen von der Projektion der angelegten, äußeren Spannung auf die Hauptachsen dieses Tensors ab. Multipliziert man den λ-Tensor mit dem die Elastizitätsmodule enthaltenden Tensor, so ergibt sich der Doppelkrafttensor, der die von dem Defekt verursachten Spannungen beschreibt. Dessen entsprechende Kombination von Hauptdiagonalelementen wird als Dipolstärke bezeichnet. v_o ist das Molekülvolumen und α ein Faktor der von der Orientierung des Defekts bezüglich des Kristallgitters abhängt. Daher kann man besonders durch Messungen an Einkristallen etwas über die Defektstruktur lernen.

Das Produkt aus Relaxationsstärke und Temperaturlage des Dämpfungsmaximums, T_{max}, ist im wesentlichen ein Maß für das Produkt aus Konzentration und Dipolstärke des relaxierenden Defekts und wird im folgenden mit $\Delta' = \Delta \cdot T_{max}$ bezeichnet werden.

Aus der Resonanzbedingung $\omega\tau = 1$ und der thermischen Aktivierung, Gl. 2.3, ergibt sich eine Temperaturverschiebung des Dämpfungsmaximum für den Fall verschiedener Meßfrequenzen. Aus ihr lassen sich die Aktivierungsenergie H und der präexponentielle Faktor τ_0 berechnen. Andere Ursachen für Dämpfungsmaxima, z.B. Phasenumwandlungen, führen zu keinen derartigen Temperaturverschiebungen.

Die Messung der Inneren Reibung mittelt über die ganze Probe. Liegen verschiedene lokale Defektumgebungen vor, so kann dies zu einer Verteilung der Relaxationszeiten, hervorgerufen durch eine Verteilung des präexponentiellen Faktors und/oder der Aktivierungsenergie, führen. Im ersten Fall ergibt sich eine konstante Temperaturverschiebung bei Messungen mit verschiedenen Frequenzen, im zweiten Fall ist diese Temperaturverschiebung für verschiedene Temperaturen, d.h. verschiedene Abschnitte der Dämpfungskurve, unterschiedlich. In beiden Fällen ist die Dämpfungskurve auf Kosten der Höhe verbreitert und die Beziehung $Q^{-1}_{max} = \Delta/2$ gilt nicht mehr. Zur Bestimmung der Relaxationsstärke kann man dann das Produkt aus der Halbwertsbreite in 1/T und maximaler Dämpfung betrachten, das durch derartige Verbreiterungen kaum beeinflußt wird [24].

Mit einer Debye-Kurve ist jeweils eine Stufe der Höhe Δ im Elastizitätsmodul verbunden. Aus Abweichungen von dieser Sollhöhe kann man ebenfalls die Verbreiterung bestimmen. Die Änderung des Elastizitätsmoduls aufgrund anharmonischer Effekte ist aber häufig, wie auch bei den Messungen dieser Arbeit, wesentlich größer als die durch den

Relaxationsprozess verursachte. Daher konnten die gemessenen Elastizitätsmodule nicht entsprechend ausgewertet werden.
Im Falle mehrerer Defektbewegungen mit verschiedenen Relaxationszeiten kommt es zu einer Überlagerung der einzelnen Dämpfungsbeiträge.

2.3. Dielektrische Relaxation

Eine der Inneren Reibung analoge Meßmethode ist die Dielektrische Relaxationspektroskopie. An die Stelle der elastischen Dipole und des periodisch variierenden mechanischen Spannungsfeldes treten dabei die elektrischen Dipole der Defekte und entsprechend ein elektrisches Wechselspannungsfeld. Die durch die elektrische Wechselspannungen induzierten Reorientierungen der Defekte führen zu einem der Dämpfung entsprechenden Verlustwinkel $\tan \Phi$. Aufgrund des unterschiedlichen Charakters der mechanischen Spannungsfelder und der elastischen Dipole (beides Tensoren) einerseits sowie der elektrischen Felder und elektrischen Dipole (beides Vektoren) andererseits ergeben sich unterschiedliche Relaxationszeiten τ_0 und kleine Unterschiede bezüglich der Auswahlregeln der zum Auftreten eines Effekts notwendigen Defektsymmetrien [21].

2.4. Beispiel Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

Die Dotierung von Zirkonoxid mit Yttrium bewirkt ab 8mol% eine Stabilisierung der kubischen Hochtemperaturphase. Man spricht daher von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid, YSZ. Gleichzeitig führt die Ersetzung von vierwertigem Zirkon durch dreiwertiges Yttrium zu relativ zum Zirkongitterplatz einfach negativ geladenen Yttriumatomen, Y'_{Zr}, und aus Gründen der Ladungserhaltung zu Sauerstoffleerstellen, $V_O^{\cdot\cdot}$. Ein Y'_{Zr} und eine $V_O^{\cdot\cdot}$ bilden eine Hantel und wegen Coulomb-Anziehung und unterschiedlichen relativen Ladungen einen elastischen und elektrischen Dipol. Abbildung 2.6 zeigt die nächste Umgebung um ein Y'_{Zr} samt einer Y'_{Zr}-$V_O^{\cdot\cdot}$-Hantel in einer schematischen YSZ-Elementarzelle mit Kalziumfluoritstruktur.

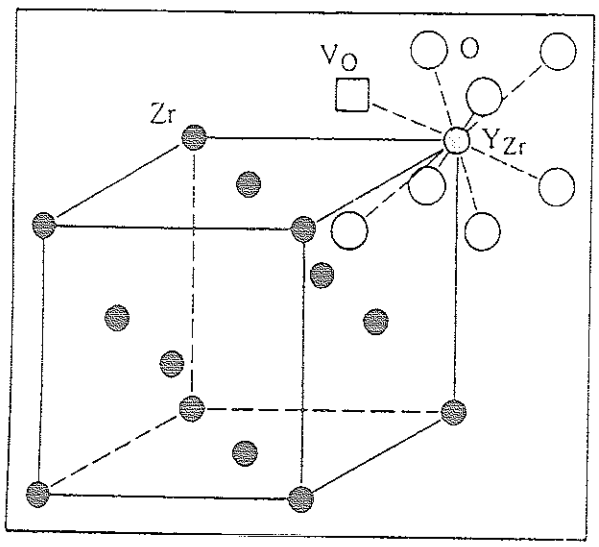


Abb. 2.6.: Y'_{Zr}-$V_O^{\cdot}$-Hantel in schematischer Elementarzelle von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid mit Kalziumfluoritstruktur.

Da das Y'_{Zr} von acht nächsten Sauerstoffplätzen würfelartig umgeben ist, kann die Defektkonfiguration durch Platzwechsel der $V_O^{\cdot}$ zwischen diesen acht gleichwertigen Positionen um das Y'_{Zr} reorientieren. Abbildung 2.7. [3] zeigt die Abhängigkeit der Dämpfungsspektren von der Orientierung der angelegten Spannung (angegeben sind die Orientierungen der Längsachsen der transversal schwingenden balkenförmigen Einkristall-Proben).

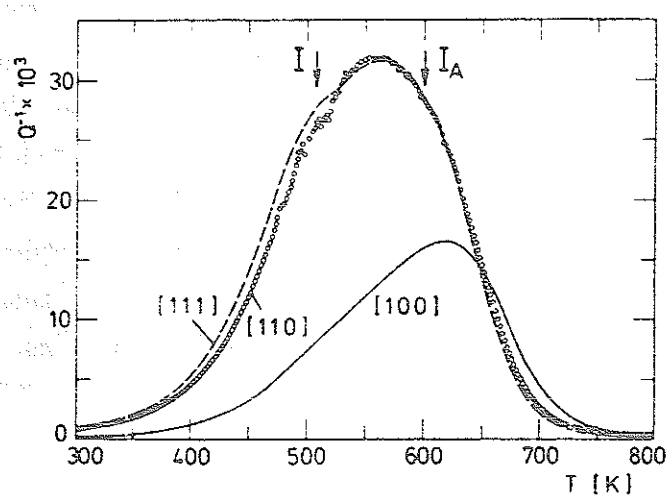


Abb. 2.7.: Dämpfungsspektren von drei Proben aus einem mit 10mol% Yttrium dotierten Einkristall. Angegebenen sind die Orientierungen der Längsachsen der transversal schwingenden balkenförmigen Proben (Nach Weller [3]).

Die in Abbildung 2.7. gezeigte Abhängigkeit des Maximums I ist nur mit der in Abbildung 2.6. gezeigten trigonalen Defektsymmetrie der Y'_{Zr}-$V_O^{\cdot}$-Hanteln verträglich.

In Abbildung 2.8. [4] sind Dämpfungsspektren von polykristallinem Zirkonoxid mit verschiedenen Yttrium-Dotiergehalten von 2 bis 10mol% dargestellt.

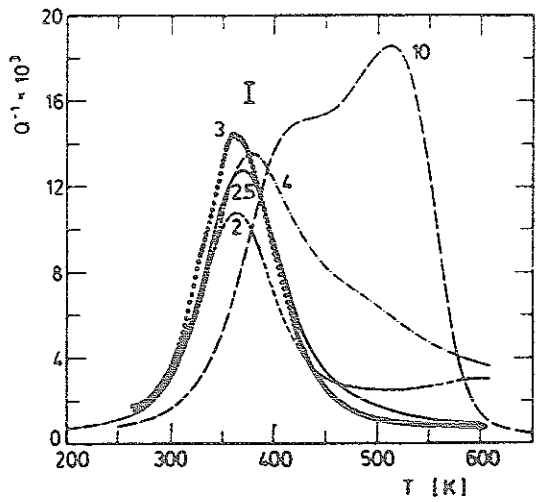


Abb. 2.8.: Dämpfungsspektren von Zirkonoxid, dotiert mit 2 bis 10mol% Yttrium (Nach Weller et al. [4]).

Die Dämpfungsspektren aus Abbildung 2.8. zeigen für Dotiergehalte unter 4mol% ein einziges Maximum I und bei höheren Dotiergehalten bis 10mol% ein weiteres, mit der Dotierung anwachsendes Maximum bei höherer Temperatur. Das erste Maximum erklärten Weller et al. durch die Reorientierung der Y'_{Zr}-$V_O^{\cdot}$ -Hanteln (s.o.). Dafür wurde eine Aktivierungsenergie von ungefähr 0.9eV bei einem präexponentiellen Faktor von ungefähr 10^{-13}s bestimmt. Das zweite Dämpfungsmaximum wird durch die Bewegung eines komplexeren Defekts wie einem $(Y'_{Zr} - V_O^{\cdot} - Y'_{Zr})^{\times}$-Agglomerat interpretiert, der erst gebildet werden kann, wenn die höhere Dotierung zu einer größeren Defektdichte führt. Weller et al. haben auch Relaxationseffekte in der Dielektrischen Relaxation gefunden, die wegen derselben Aktivierungsenergie und einem doppelt so großen präexponentiellen Faktor ebenfalls die Vorstellung der reorientierenden Y'_{Zr}-$V_O^{\cdot}$ -Hanteln bestätigen. Zum zweiten Dämpfungsbeitrag passende Relaxationseffekte waren mit der Dielektrischen Relaxation nicht zu finden. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß die komplexeren Defekte keine für eine Messung ausreichend große elektrische Dipolstärke haben.

3. Experiment

3.1. Meßaufbau

Die Meßapparatur wurde bereits von Vollkommer im Detail beschrieben [25]. Für die in der vorliegenden Arbeit beschrieben Experimente mußten Probenausführung und Einspannung modifiziert werden, was zu einem anderen Probenhalter führte (siehe Abb. 3.1.).

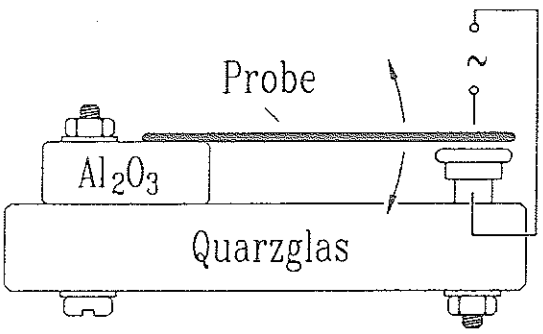


Abb. 3.1: Probenhalter zur Messung der Inneren Reibung

Die Proben in Form dünner "Balken" (ca. 30×5×0.3 mm^3) wurden einseitig mit einer Glasfritte (Degussa 90142) an Luft bei 950°C auf einem Al_2O_3-Block (9×13×5 mm^3) aufgeklebt, um eine definierte Fixierung an diesem Ende zu erhalten. Dieser Verbund aus Probe und Al_2O_3-Block wurde mit ca. 100nm Platin besputtert, um eine ausreichende elektrische Oberflächen-Leitfähigkeit zu erreichen und dann auf einem Quarzglashalter festgeschraubt. Gegenüber dem freien Ende der Probe befindet sich eine feste Elektrode. Durch Anlegen einer geeigneten Wechselspannung zwischen der Platin-besputterten Probe und der Elektrode wurde die Probe zu einer resonanten Schwingung, entweder mit der Grundfrequenz oder mit der 6.3-fach höheren Oberfrequenz des dünnen "Balkens" angeregt, wobei die Amplitude der Schwingung (einige 100nm) konstant gehalten wurde. Zur Messung der Probentemperatur wurde ein zu einer Spiralfeder gewickeltes, 0.5mm dünnes Thermoelement in eine Bohrung des Quarzglashalters gesteckt. Aus dem Vergleich der Dämpfungs- und Frequenzwerte, die beim Aufheizen und beim Abkühlen gemessen wurden, läßt sich ein Fehler der absoluten Probentemperatur von ungefähr 5°C abschätzen. Dies fällt bei den gemessenen Breiten der Relaxationskurven nicht sonderlich ins Gewicht.

3.2. Proben

3.2.1. Probenherstellung

Für die Messung der Inneren Reibung müssen die Proben dünn sein, damit sie in zwei oder mehr Schwingungsmoden schwingen können. Gegossene Folien sind dafür gut geeignet, bei gepreßten Balken war die Oberschwingung nicht anzuregen. Für die gegossenen Folien ergeben sich höhere Anforderungen an die Feinkörnigkeit des Perowskitpulvers. Daher wurde es nicht aus Karbonaten und Oxiden, sondern aus sprühgetrockneten Nitratgemischen hergestellt. Die Probenherstellung und viele begleitende Analysen wurden von Herrn Dr. E. Syskakis und weiteren Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe der Energietechnik (IWE 1) dankenswerterweise durchgeführt.
Die Probenherstellung ist in folgender Tabelle zusammengefaßt, eine ausführlichere Beschreibung folgt danach. Eine diesbezügliche Veröffentlichung ist ebenfalls geplant [26].

Tab. 3.1.: Zusammenfassung der Probenherstellung

	$SrCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$, M = Y, Yb					$SrZr_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$		
Dotiergehalt x [%]	5	0	2.5	5	10	0	2.5	5
Dotieratomsorte	Yttrium	Ytterbium						
Ausgangssalze	$Sr(NO_3)_2$							
	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$					$Zr(NO_3)_4$ aus $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$		
	$Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$						
Abwiegen, Lösen, Sprühtrocknen an Luft bei 330°C								
Kalzinierung	1150°C 20h	800°C, 5h						
Mahlen	8h, 250 U/min, Äthanol, ZrO_2-Mahlgarnitur; Trocknen							
Verschlickern, Vergießen, → *Grünfolie*, Trocknen, Ausschneiden								
Sintern zwischen	porösem ZrO_2 (Vorsintern), $SrCeO_3$					porösem ZrO_2		
Sintertemp. [°C]	1400	1600	1400	1500	1600	1650		
Sinterdauer [h]	1	1	1	1	1	1/2		

Die Ausgangssalze waren Strontiumnitrat (min. 99%, Merck, Nr. 7872), Cer(III)nitrat-Hexahydrat (> 98.5%, Merck, Nr. 2271), Yttrium(III)nitrat-Pentahydrat (99.9%, Merck, Nr. 12516) und Ytterbium(III)nitrat-Pentahydrat (99.9%, Aldrich, Nr. 20,914-7). Da

Zirkonnitrat nicht stabil ist, wurde es vor dem Sprühtrocknen aus Zirkon(IV)oxidchlorid-Octahydrat (min. 99%, Merck, Nr. 8917) hergestellt. Dabei wurde das Zirkonoxidchlorid in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt. Es entstand als weißer Niederschlag Zirkonoxidhydroxid sowie Amoniumchlorid, das ausgewaschen wurde ($ZrOCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow ZrO(OH)_2 + 2NH_4Cl$). Das Zirkonoxidhydroxid wurde dann mit Salpetersäure in Zirkonnitrat umgewandelt ($ZrO(OH)_2 + 4HNO_3 \rightarrow Zr(NO_3)_4 + 3H_2O$).
Die für die gewünschte Stöchiometrie erforderlichen Mengen an Nitraten wurden in bidestiliertem Wasser gelöst und in 330°C heißer Luft versprüht (Sprühtrocknung). Für das zuerst hergestellte $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$-Pulver wurde das dabei enstandene feine Nitratgemisch bei 1150°C für 20 Stunden an Luft getempert. Dadurch wurden die Nitrosegase ausgetrieben und die Perowskit-Phasenbildung vollzog sich. Man spricht dabei vom Kalzinieren, was unter obigen Bedingungen bereits zur Phasenreinheit führte. Die anderen Nitratgemische wurden bei 800°C für fünf Stunden kalziniert, um eine feinere Größenverteilung der Perowskitpartikel zu erhalten (s.u.). Phasenreinheit wurde hierbei nur für die gesinterten Folien gefordert. Anschließend wurden alle Pulver in Äthanol aufgeschlemmt und in einer Planetenkugelmühle PM4 der Firma Retsch für ca. acht Stunden bei 250 U/min in Zirkonoxid-Mahlgarnituren gemahlen. Danach wurde das Pulver gesiebt und bei 90°C an Luft getrocknet. Das bei 1150°C kalzinierte Pulver hatte eine Verteilung der Partikelgröße um 2.3µm, das bei 800°C kalzinierte Pulver eine Verteilung um 0.5µm. Zum Foliengießen wurde das Pulver in einer organischen Dispersion mit Polyvinylbutyral (PVB98) als Binder und einer Mischung aus Polyethylenglycol-Benzylbutyphthalate als Plastifizierer vermischt. Nach dem Gießen und Trocknen der sogenannten "Grünfolien" wurden diese in die gewünschte Form (Streifen, 35 × 5 mm^2) geschnitten und bei Temperaturen zwischen 1400°C und 1650°C an Luft gesintert. Die Strontiumcerat-Folien wurden dabei zwischen porösen Zirkonoxid-Platten bei 900°C bis 1000°C vorgesintert, damit die organischen Additive entweichen konnten. Die endgültige Sinterung erfolgte zwischen Platten aus undotiertem Strontiumcerat, nachdem die Sinterung zwischen Aluminiumoxid-, Zirkonoxid- oder Platin(80)/Rhodium(20)-Platten Oberflächenverunreinigungen ergeben hatte. Die Strontiumzirkonat-Folien wurden in einem Durchgang zwischen porösen Zirkonoxidplatten gesintert.

3.2.2. Analysen

Nach dem Mischen und Sprühtrocknen der Nitrate wurde ihre nachfolgende Zersetzung und die Phasenbildung der Perowskite beim Kalzinieren und Sintern von Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe der Energietechnik (IWE 1) mit den Methoden der Thermogravimetrie (TG), der differentiellen Thermoanalyse (DTA) und der Röntgendiffraktometrie untersucht. Sie maßen auch die Korngrößenverteilung der gemahlenen Pulver mit der Sedimenttechnik und bestimmten ihre spezifischen Oberflächen nach BET. Die

chemische Zusammensetzung der Pulver und gesinterten Endprodukte wurde vom Zentralinstitut für chemische Analyse (ZCH) mit der Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) für die Kationen und mit einer Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender Infrarotabsorption für die Anionen (Sauerstoffionen) überprüft. Die Pulver und die fertig gesinterten Proben wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet. Nachfolgend sind einige Analysenergebnisse für die Strontiumcerate und die relativen Dichten der Folien aufgeführt.

Den TG/DTA-Untersuchungen zufolge war die Zersetzung der Nitratsalze bei ca. 650°C mit einer Gewichtsveränderung von ca. 49% abgeschlossen. Die dazugehörige DTA-Kurve zeigt zwei scharfe exotherme Maxima bei ca. 270°C und bei ca. 650°C, welche die Zersetzung von $Ce(NO_3)_3$ und $Sr(NO_3)_2$ beschreiben.

Die Röntgendiffraktometer-Analyse ergab für die Pulver nach der 800°C-Kalzinierung $SrCeO_3$-, CeO_2- und Sr_2CeO_4-Phasen. Das bei 1150°C kalzinierte Pulver war ein reiner Perowskit. Dies ergab sich auch für die gesinterten Folien, unabhängig von der Kalzinierungstemperatur der Ausgangspulver. Die Folien, die bei 1500°C oder mehr gesintert wurden, zeigten kleine Anteile (< 5%) von CeO_2 .

Die chemische Analyse mittels ICP-AES bestätigte innerhalb ihrer Genauigkeit (1-2%) die beabsichtigten Zusammensetzungen. Für die $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$-Folien ergab sich z.B. für das Verhältnis Sr : Ce : Yb : O 0.99 : 0.91 : 0.10 : 2.96.

Aus dem Sauerstoffgehalt einer Probe könnte man auf die mögliche Protonenkonzentration schließen (z.B. $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975}$: keine Protonen, $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$: maximale Protonenkonzentration 5%). Die Messung des Sauerstoffgehalts mittels Infrarotabsorption war mit einem Fehler von ungefähr 2-3% dafür aber zu ungenau.

Die Messung der Korngrößenverteilung der gemahlenen Pulver nach der Sedimenttechnik ergab für das Yb-dotierte Pulver nach der Dispersion in Äthanol eine Verteilung mit einem Durchmesser-Median von 0.5µm. Die dazugehörige spezifische Oberfläche nach BET betrug ungefähr $5m^2/g$. Für das Y-dotierte Pulver (höhere Kalzinierungstemperatur von 1150°C) wurde eine Korngrößenverteilung mit einem Durchmesser-Median von ungefähr 2.3µm und eine spezifische Oberfläche von $1.4m^2/g$ gemessen.

Die DTA-Analyse ergab, daß das Entweichen der organischen Additive aus den Grünfolien unterhalb 400°C geschieht. Im Gegensatz dazu wurden an den Grünfolien aus Yb-dotiertem Pulver mittels TG Gewichtsänderungen bis zu ungefähr 1000°C beobachtet. Dies legt Reaktionen zwischen dem Pulver und den organischen Additiven oder ihren Zersetzungsprodukten nahe.

Die Dichte der Grünfolien betrug ungefähr 49% der theoretischen Dichte und die Schrumpfung während des Sinterns betrug ungefähr 19%. Die endgültige Dichte der gesinterten Folien betrug ca. 90% der theoretischen Dichte für das undotierte und ca. 80% für die dotierten Strontiumcerate sowie ca. 60% für die Strontiumzirkonate.

Aus dem kalzinierten Pulver wurden auch Balken gepreßt, die jeweils für zwei Stunden bei 1550°C (dot. $SrCeO_3$) bzw. 1600°C (dot. $SrZrO_3$) gesintert wurden. Die relativen Dichten betrugen hierbei ca. 90% bzw. ca. 70%.

Die REM-Aufnahmen der Probenoberflächen zeigen unterschiedliche Mikrostrukturen, abhängig vom Material, den Kalzinierungsbedingungen bzw. Korngrößen der Ausgangspulver und den Sinterbedingungen. Die Mikrostrukturen unterscheiden sich bezüglich der Porösität, der Korngrößen und -formen sowie deren Oberflächenstruktur. Dies wird in den folgenden vier Abbildungen gezeigt. Die Bedeutung der Mikrostruktur für die Meßkurven der Inneren Reibung ist unbekannt, doch sollten die Größe der Oberflächen und deren katalytische Eigenschaften Einfluß auf die Kinetik des Protoneneinbaus haben.

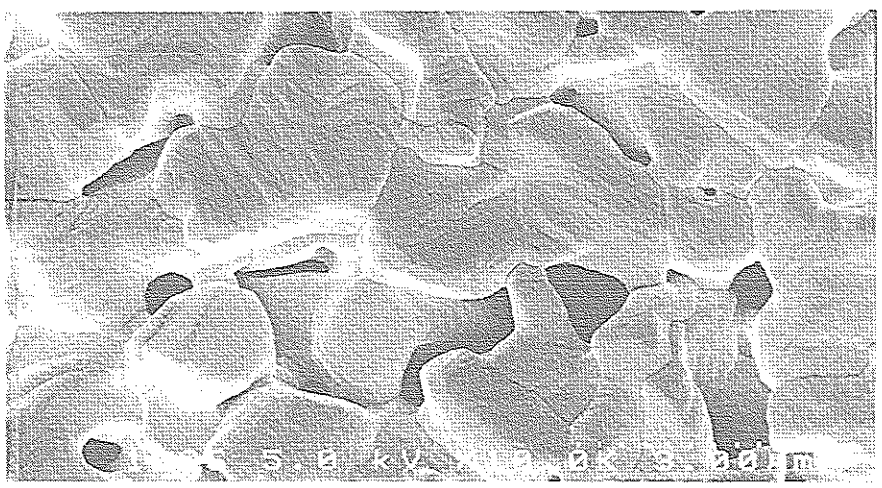


Abb. 3.2.: REM-Aufnahme der Oberfläche einer $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie in 10^4-facher Vergrößerung. Die Sintertemperatur betrug 1400°C.

Abb. 3.3.: REM-Aufnahme der Oberfläche einer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie in $5 \cdot 10^3$-facher Vergrößerung. Die Sintertemperatur betrug 1500°C.

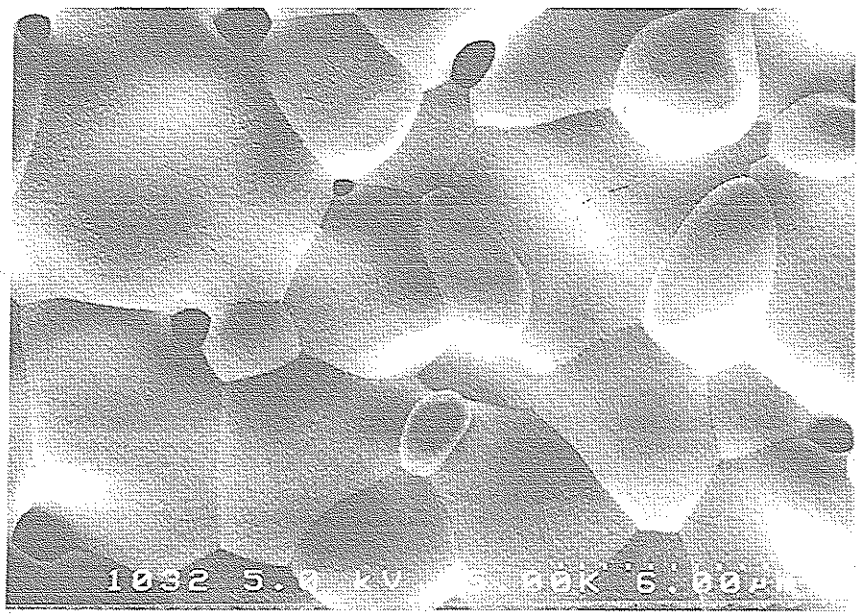


Abb. 3.4.: REM-Aufnahme der Oberfläche eines gepreßten $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Balkens in $5 \cdot 10^3$-facher Vergrößerung. Die Sintertemperatur betrug 1550°C.

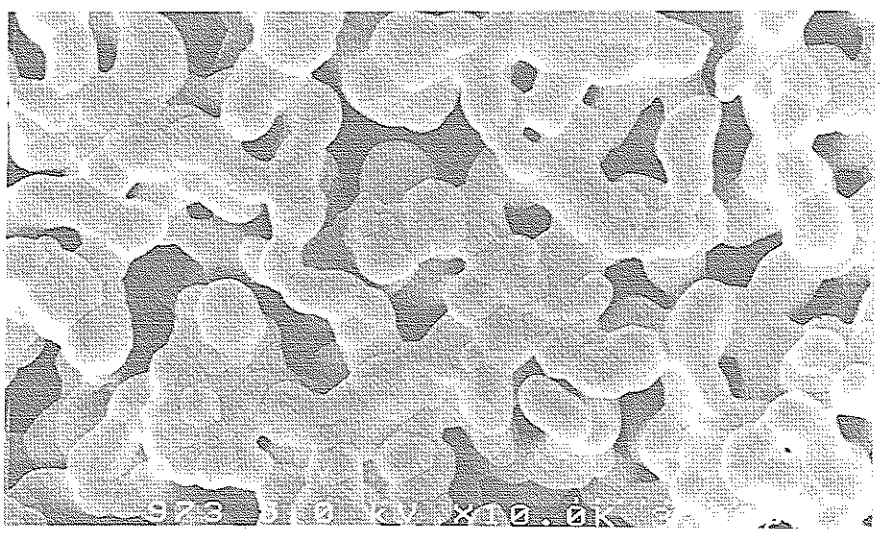


Abb. 3.5.: REM-Aufnahme der Oberfläche einer $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie in 10^4-facher Vergrößerung. Man erkennt deutlich die geringe Dichte (ca. 60%, s.o.). Die Sintertemperatur betrug 1650°C.

3.2.3. Befeuchtung/Begasung

Wie zuvor erläutert, nehmen dotierte Strontiumcerate und -zirkonate in feuchter Atmosphäre Protonen auf. Zur Befeuchtung wird i.a. ein Gas (Luft, Argon, ...) durch ein kochendes Wasserbad geleitet. In einem wassertemperierten Kondensor wird dann der gewünschte Wasserdampfpartialdruck des Gases eingestellt. Anschließend leitet man dieses Gas durch ein Rohr in einem Rohrofen, in dem sich die Probe befindet. Der Ofen heizt Gas und Probe auf die Befeuchtungstemperatur auf. Die effektivste Befeuchtungstemperatur ist nach Iwahara 600°C [12].

Die Folienproben wurden bei 950°C an Umgebungsluft mit Glasfritten auf Al_2O_3-Blöcke aufgeklebt (siehe Kap. 3.1.). Aus den Messungen der Inneren Reibung ergab sich, daß die Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft völlig ausreicht, um eine signifikante Protonenkonzentration einzubauen. Daher wurde dieses Kleben als erste Befeuchtung, hier "Klebebefeuchtung" genannt, der Proben aufgefaßt. Die relative Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft wurde bei den Klebevorgängen zwar gemessen, doch konnte keine systematische Abhängigkeit der Protonenkonzentration von der Luftfeuchtigkeit festgestellt werden.

Die Proben wurden z.T. auch nach dem oben beschrieben Weg in Luft bzw. Argon mit erhöhtem Wasserdampfpartialdruck befeuchtet (Kondensortemp. 80°C → ca. 500 mbar H_2O).

Außerdem wurden die Proben in einer Begasungsapparatur in Argon-Wasserstoff-Gemischen, die durch Phosphorpentoxid getrocknet worden waren, bei 600°C bis 700°C für ca. 12 Stunden getempert. Das Ziel waren trockene Wasserstoff-Begasungen. Es zeigte sich aber, daß die Proben dabei dennoch Feuchtigkeit ausgesetzt waren (siehe Kap. 4.3.3.3. u. 5.2.).

Es wurden bei 200°C bis 300°C auch einige Befeuchtungen in Umgebungsluft sowie Begasungen in einem Helium-4%Wasserstoff-Gemisch in der Apparatur zur Messung der Inneren Reibung durchgeführt, die UHV-dicht ist und keine Feuchtigkeit enthalten sollte. Das Helium-4%Wasserstoff-Gemisch war dabei allerdings nicht durch Phosphorpentoxid getrocknet worden.

Die im einzelnen angewendeten Befeuchtungen/Begasungen und ihre Auswirkungen auf die Dämpfungsspektren werden im Kapitel 4.4.3. dargestellt.

3.3. Dielektrische Relaxation

Mit dem Impedanz-Meßgerät SR720 (Stanford Research System) zur Messung von Widerstand, Kapazität und Induktivität bei fünf Frequenzen (100Hz, 120Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz) wurde der elektrische Verlustwinkel, das elektrische Analogon zur Dämpfung, bei einigen Proben als Funktion der Temperatur gemessen. Ein Vorteil des computersteuerbaren Meßgeräts ist, daß die Meßfrequenz nach jeder Einzelmessung umgeschaltet werden kann. So können mit nur einem Temperaturdurchlauf im Falle des Auftretens eines Relaxationseffekts Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor wegen der großen Frequenzspanne sehr genau bestimmt werden.

Zur Kontaktierung der Proben wurde auf beiden Seiten mit einer Platinpaste eine poröse Platinschicht an Luft bei ca. 950°C eingebrannt und ebenfalls mit der Platinpaste je ein Platindraht darauf festgebrannt. Die Proben wurden an einem Probenhalter mit Koaxialzuleitungen befestigt, um definierte elektrische Zuleitungsverhältnisse zu erreichen. Der Probenhalter befand sich in der Inneren Reibungs-Apparatur, so daß alle Komponenten

dieser Apparatur, insbesondere die Temperaturkontrolle und das Vakuumsystem, genutzt werden konnten.
Die Messungen erfolgten wie bei der Inneren Reibung im Vakuum. Zusammen mit dem Verfahren bei der Befestigung der elektrischen Kontakte ergaben sich dadurch vergleichbare Probenzustände.

3.4. Testmessungen an Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid

An 3mol% und 8mol% dotierten YSZ-Folien, kurz 3YSZ und 8YSZ, wurde die Eignung von gegossenen Folien zur Messung der Inneren Reibung mit der vorliegenden Meßapparatur überprüft. Die in Abb. 3.6. dargestellten Dämpfungsspektren reproduzieren die Messungen von Weller et al. [4] (siehe Kap. 2.4., Abb. 2.8.).

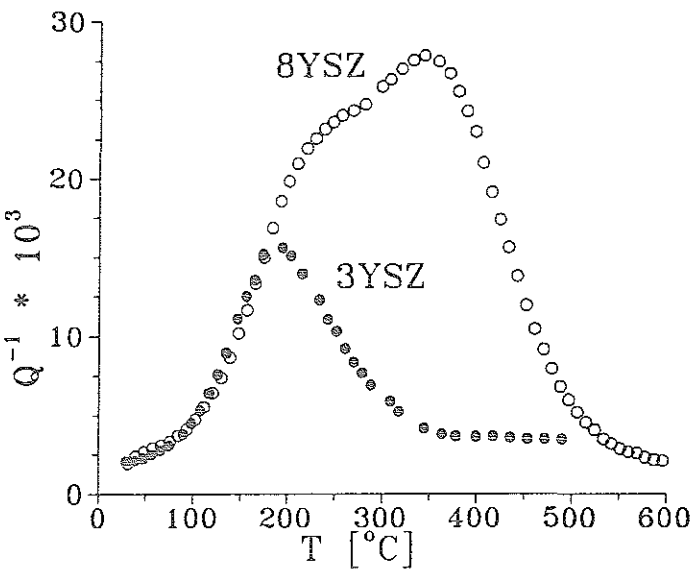


Abb. 3.6.: Dämpfungsspektren von ZrO_2-8mol%Y (8YSZ) und ZrO_2-3mol%Y (3YSZ). Die Messung von 8YSZ erfolgte mit ca. 200 Hz, die von 3YSZ mit ca. 1.9 kHz.

Durch kleinere Modifikationen der Meßapparatur war es erstmalig auch möglich, YSZ-Proben bis zu 900°C zu messen (hier nicht dargestellt). Es zeigte sich dabei kein weiteres Dämpfungsmaximum.

4. Meßergebnisse

4.1. Auswertung

4.1.1. Untergrund

Die gemessenen Dämpfungsspektren zeigen Beiträge, die nach Entgasungen im Vakuum bei Temperaturen oberhalb 400°C kleiner (siehe Kap. 4.4.1.) und die daher auf Protonen zurückgeführt werden (nähere Begründung in der Diskussion), sowie einen temperaturabhängigen Dämpfungsuntergrund, dessen genaue Ursachen unbekannt sind.
Im Falle des Strontiumzirkonats nehmen die Dämpfungsbeiträge bei jeder Temperatur mit fortschreitender Entgasung im Vakuum monoton ab. Das nach einer fünfstündigen Entgasung bei 550°C gegenüber weiteren Entgasungen gleichbleibende Dämpfungsspektrum kann daher als Dämpfungsuntergrund betrachtet und von den zuvor gemessenen Spektren abgezogen werden. Abbildung 4.1. zeigt ein Beispiel für die Untergrundsubtraktion bei einer Strontiumzirkonat-Probe.

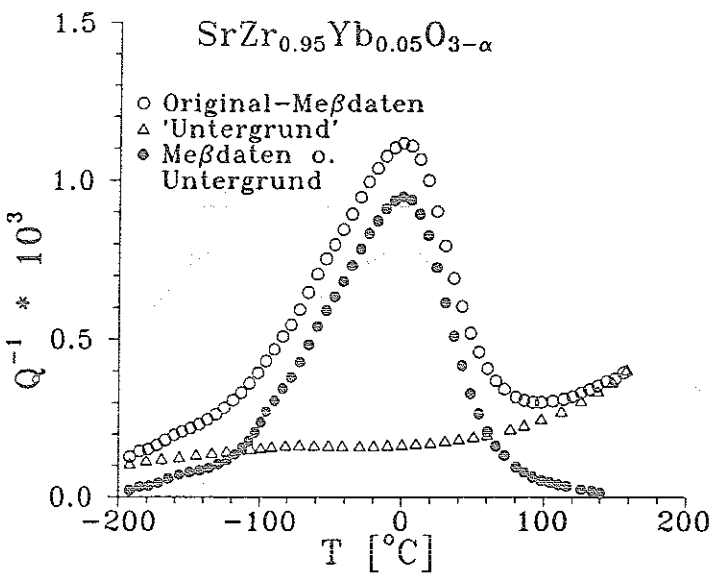


Abb. 4.1.: Darstellung der Untergrundsubtraktion für eine $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Messung. Als Untergrund wird das nach völliger Entgasung verbleibende Dämpfungsspektrum (Δ) genommen. Die Meßfrequenz betrug 240 Hz.

Beim Strontiumcerat entsteht mit fortschreitenden Entgasung ein neuer Dämpfungsbeitrag der auf Sauerstoffleerstellen zurückgeführt wird. Daher ist die Gleichsetzung des Dämpfungsspektrums nach völliger Entgasung mit dem Dämpfungsuntergrund hier nicht möglich. Er kann aber jeweils durch einen konstanten und einen linear mit der Tempera-

tur ansteigenden Anteil angenähert werden. Abbildung 4.2. zeigt ein Beispiel für die Untergrundsubtraktion bei einer Strontiumcerat-Probe.

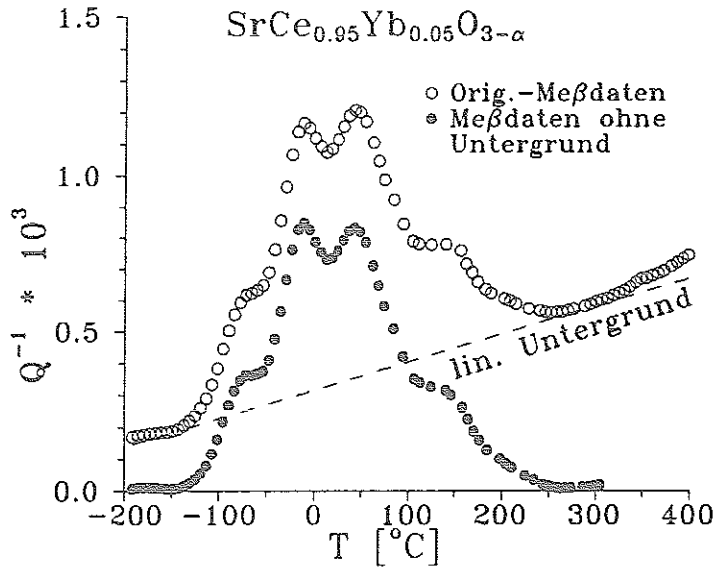


Abb. 4.2.: Darstellung der Untergrundsubtraktion für eine $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Messung. Der Untergrund wird linear in T angenommen. Die Meßfrequenz betrug 360 Hz.

4.1.2. Zerlegung

Die Dämpfungsspektren bestehen offensichtlich aus mehreren überlagerten Dämpfungsmaxima. Um deren Veränderungen verfolgen zu können, wurde versucht, sie durch eine Zerlegung der Spektren in einzelne Debye-Kurven zu separieren. Dabei fiel sofort auf, daß die Debye-Kurven zu schmal sind. Die einzelnen Dämpfungsbeiträge wurden daher durch Auswertkurven der Form $(A/T)\cdot x/(1+x^2)$ mit $x = \omega\cdot B\cdot\exp(C/kT)$ simuliert, die formal Debye-Kurven (Gl. 2.4) sind. Die Parameter A, B und C haben aber keine direkte physikalische Bedeutung. In Abbildung 4.3. wird ein Beispiel für eine derartige Zerlegung gezeigt.

4.1.3. Verbreiterung, Relaxationsstärke und Aktivierungsenergie

Es ist interessant zu sehen, daß man einen Dämpfungsbeitrag, der durch eine gaußförmige Verteilung der Aktivierungsenergie um den Wert C entsteht, in guter Näherung durch eine Auswertkurve der Form $(A/T)\cdot x/(1+x^2)$ mit $x = \omega\cdot B\cdot\exp(C/kT)$ beschreiben kann. Dies ist in Abbildung 4.4. gezeigt.

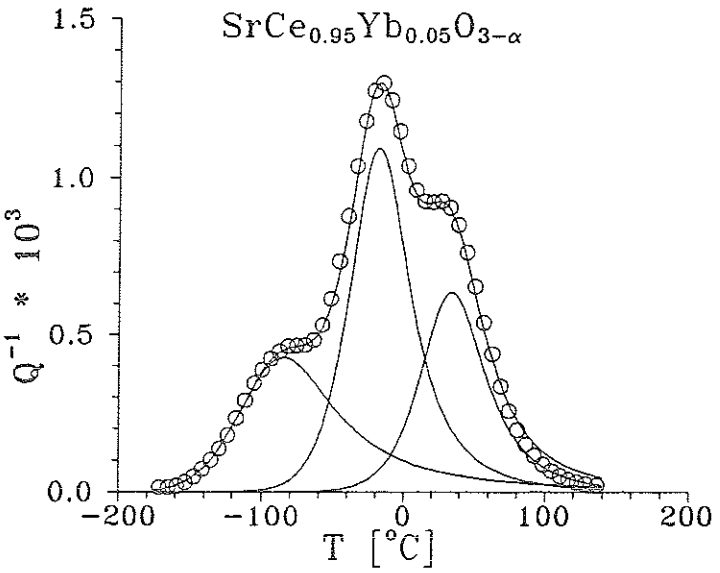


Abb. 4.3.: Beispiel für die Zerlegung eines gemessenen, untergrundbereinigten Spektrums von $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ in drei $(A/T)\cdot x/(1+x^2)$-Auswertkurven.

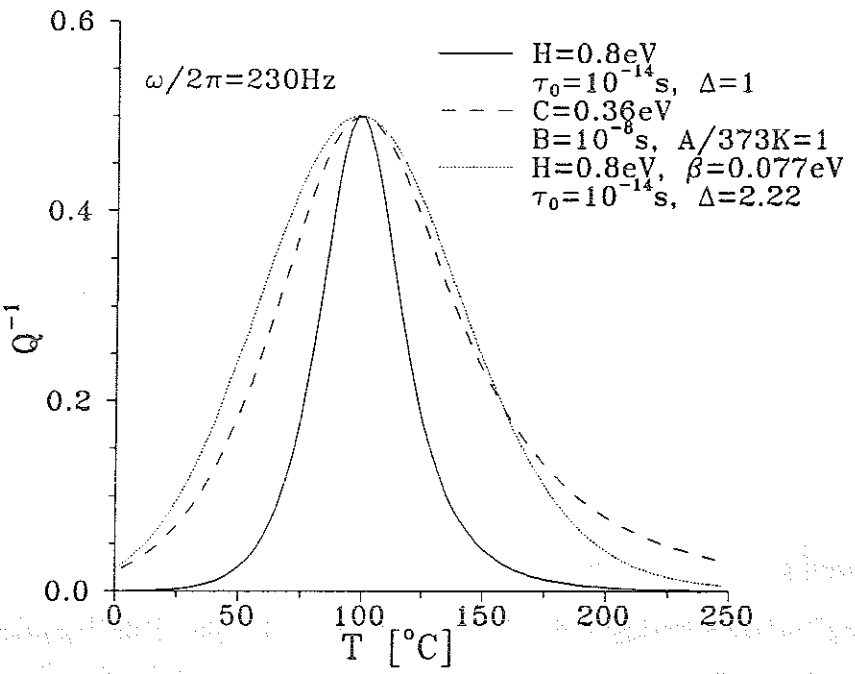


Abb. 4.4.: Annäherung einer Dämpfungskurve mit gaußverteilter Aktivierungsenergie durch eine Auswertkurve. Die durchgezogene Kurve ist eine Debye-Kurve mit einer Aktivierungsenergie von 0.8eV. Die punktierte Kurve entstand durch eine Gaußverteilung um diesen Wert mit $\beta = 0.077$eV (Abstand zwischen Zentrum und Wendepunkt der Verteilung). Die Relaxationstärke mußte um den Verbreiterungsfaktor $\gamma \equiv H/C = 2.22$ erhöht werden, um dieselbe maximale Dämpfung zu erreichen (s.u.). Die gestrichelte Kurve ist eine $(A/T)\cdot x/(1+x^2)$-Auswertkurve mit $x = \omega\cdot B\cdot\exp(C/kT)$.

Eine Debye-Kurve hat als 1/T-Halbwertsbreite 2.634·k/H und eine $(A/T)\cdot x/(1+x^2)$-Auswertkurve entsprechend 2.634·k/C (siehe Kap. 2.2.). Daher ist eine $(A/T)\cdot x/(1+x^2)$-Auswertkurve um den Verbreiterungsfaktor $\gamma \equiv H/C$ breiter als die Debye-Kurve bei selber Temperaturlage. In Kapitel 2.2. wurde erwähnt, daß das Produkt aus maximaler Dämpfung und 1/T-Halbwertsbreite ein Maß für die Relaxationsstärke ist und sich bei Verbreiterungen durch Verteilungen der Relaxationszeiten kaum ändert. Die Berechnung der Relaxationsstärke $\Delta' = \Delta \cdot T$ einer $(A/T)\cdot x/(1+x^2)$-Auswertkurve erfolgte daher durch :

$$\Delta' = A \cdot \gamma = A \cdot H/C \qquad (4.1)$$

Als Ursache für die Verbreiterung der Dämpfungsbeiträge bzw. für die Verteilung der Relaxationszeiten wird eine Verteilung der Aktivierungsenergie bei konstantem präexponentiellem Faktor angenommen. Die damit einhergehende Verformung der einzelnen Dämpfungsbeiträge bei einer Temperaturverschiebung (siehe Kap. 2.2.) ist nach der Separation der Dämpfungsmaxima durch die Zerlegung in Auswertkurven schwer aufzulösen und kann im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden.
Die aus den Temperaturverschiebungen der einzelnen Dämpfungsmaxima (Auswertkurven) bei Änderung der Meßfrequenz ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren streuten um so mehr, je weniger deutlich das Dämpfungsmaximum sich im Dämpfungsspektrum abzeichnete. Dabei hatten die präexponentiellen Faktoren z.T. auch unphysikalisch kleine Werte (bis zu 10^{-22}s). Für die deutlicher hervortretenden Dämpfungsmaxima ergaben sich präexponentielle Faktoren um 10^{-14}s. Dieser Wert wurde dann für alle Dämpfungsbeiträge als gültig angenommen. Er entspricht auch dem in der Literatur häufig für Punktdefekt-Relaxationen bestimmten Wert.
Aus den Temperaturlagen der Dämpfungsmaxima kann man mit $\tau_0=10^{-14}$s und der Probenschwingungsfrequenz für jede der Auswertkurven eine Aktivierungsenergie ausrechnen. Ein Vorteil dieser Berechnung der Aktivierungsenergien ist die mögliche Anwendung auf Fälle, bei denen nur mit einer Frequenz gemessen werden konnte.

4.2. Amplitudenabhängigkeit

Die Amplitudenverstärkung der Meßelektronik regelt die Schwingungsamplitude im Bereich der Gegenelektrode. Weil die Dehnung proportional der Schwingungsamplitude ist, entspricht eine Amplitudenabhängigkeit des Meßeffekts einer Dehnungsabhängigkeit. Bei Raumtemperatur nahm die gemessene Dämpfung einer Strontiumcerat-Probe um ca. 30% ab, wenn die Amplitudenverstärkung um das zehnfache erhöht wurde, was einer Abnahme der Schwingungsamplitude um eine Größenordnung entspricht. Die Gründe dafür sind nicht bekannt. Es wurde daher immer mit einer festen Amplitudenverstärkung gemessen.

Auch bei fester Verstärkung kommt es durch eine andere Position der Gegenelektrode zu einer anderen Dehnung. Man kann allerdings abschätzen, daß die Zunahme selbst bei einer Verschiebung der Gegenelektrode vom Probenende zur Probenmitte klein ist. Entsprechend wurde dabei auch keine signifikante Änderung der Dämpfung gemessen. Wechselt man von der Grundfrequenz zur Oberfrequenz der Balkenschwingung, so erhöht sich dabei die Dehnung deutlich stärker als bei der Verschiebung der Elektrode. Bei Oberfrequenzmessungen wurden auch stets um ca. 10% bis 20% höhere Dämpfungen gemessen als bei Grundfrequenzmessungen. Das Vorzeichen und die ungefähre Größe dieser Änderung stimmt mit den Ergebnissen der Variation der Amplitudenverstärkung überein.

4.3. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen der Inneren Reibung zu testen, wurden Proben einer Charge derselben Behandlung, d.h. gemeinsamem Sintern und Aufkleben auf die Al_2O_3-Blöcke, unterzogen. Die sich für vier solche $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folien ergebenden Dämpfungsspektren sind in Abbildung 4.5. dargestellt.

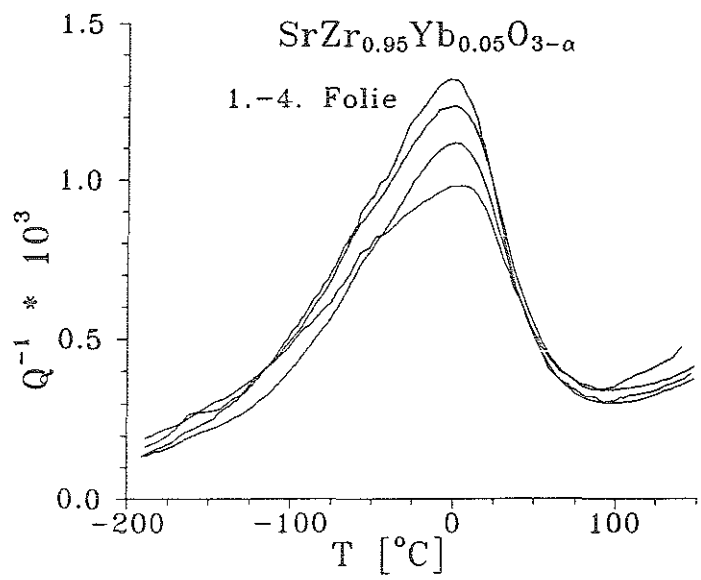


Abb. 4.5.: Dämpfungskurven von nominell gleichen $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folien. Zur besseren Unterscheidung der Meßkurven wurden hier nur die die Meßpunkte verbindenden Linien eingezeichnet. Die Meßfrequenzen lagen zwischen 190 Hz und 240 Hz.

Die unterschiedlichen Dämpfungshöhen sind wahrscheinlich auf unterschiedliche Defektkonzentrationen, d.h. Protonenkonzentrationen, zurückzuführen, die z.B. durch unterschiedliche "Mikrostrukturen" verursacht sein können. Diese hängen empfindlich von der Sintertemperatur und der Sinteratmosphäre ab [27]. Sollten diese Bedingungen über das

Ofenvolumen nicht konstant gewesen sein, so könnten sich auch bei einer gemeinsamen Sinterung (und Befeuchtung) unterschiedliche Protonenkonzentrationen einstellen.
Als Ergebnis bleibt eine Reproduzierbarkeit der gemessenen Dämpfungshöhen von einer Probe zu einer anderen, nominell gleichen Probe von lediglich 20-30%. Die Dämpfungswerte einer einzelnen Probe sind bei wiederholten Messungen bis 400°C sowie nach wiederholten, gleichartigen Befeuchtungen deutlich besser reproduzierbar (< 5%).

4.4. Meßkurven der Inneren Reibung

4.4.1. Entgasungen der Strontiumcerate

4.4.1.1. $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$

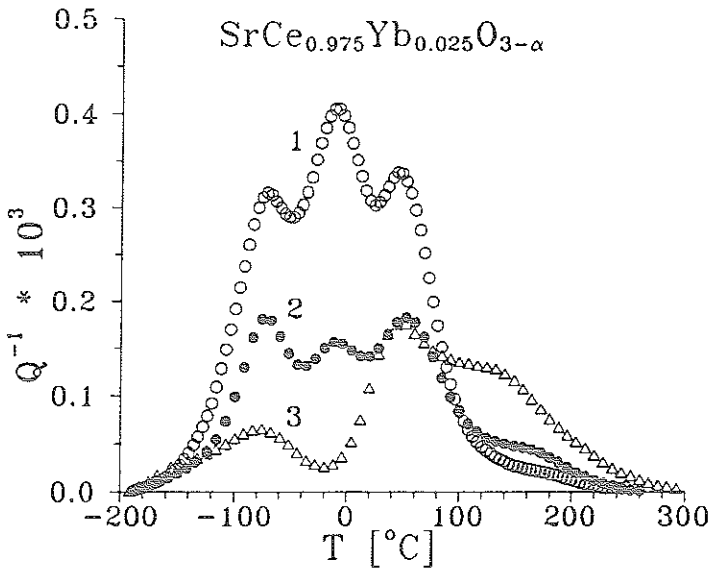


Abb. 4.6.: Untergrundbereinigte Dämpfungsspektren von $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$. Kurve 1 wurde nach einer Ar-H_2-Behandlung gemessen, Kurve 2 nach einer nachfolgenden Temperung im Vakuum bei 500°C für 10 Min. und Kurve 3 nach weiteren 15.5 Stunden im Vakuum bei 550°C. Die Meßfrequenz betrug 1.2 kHz.

In Abbildung 4.6. sind jeweils die Dämpfungsspektren einer $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$-Probe dargestellt, die nach einer Begasung in einem strömenden (ca. 20l/h) Argon-6%Wasserstoff-Gemisch (bei 700°C für zwei Stunden und nachfolgend bei 600°C für 12 Stunden) sowie nach zwei Entgasungen im Vakuum (bei 500°C für zehn Minuten und bei 550°C für 15.5 Stunden) gemessen wurden. Vor der Wasserstoff-Begasung war die Probe im Vakuum vollständig entgast worden. Die nach der "Klebebefeuchtung"

gemessenen Dämpfungsspektren haben einen ähnlichen Verlauf bei ungefähr halb so hohen Dämpfungen. (siehe Kap. 4.4.3.1., Abb. 4.30.))
Die Kurven 1 und 2 in Abbildung 4.6. zeigen offensichtlich eine Überlagerung von drei einzelnen Dämpfungsmaxima, die in ihrer Höhe abnehmen. In Kurve 2 und 3 ist ein weiterer Dämpfungsbeitrag bei höheren Temperaturen zu erkennen, der durch die Entgasung an Größe zunimmt.

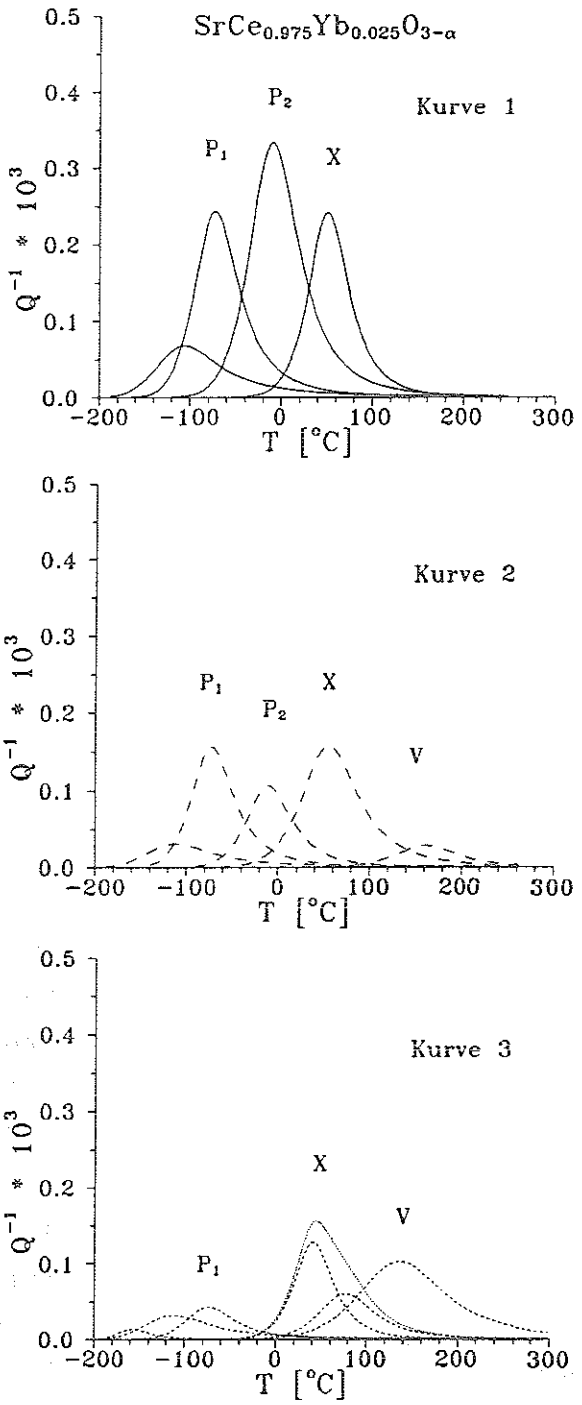


Abb. 4.7.: Zerlegung der $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren aus Abb. 4.6..

In Abbildung 4.7. sind jeweils die Auswertkurven dargestellt, deren Überlagerung die Kurven 1, 2 und 3 aus Abbildung 4.6. nachbildet. P_1, P_2, X und V bezeichnen je ein Maximum. Die Auswertkurven ohne Bezeichnung um -110°C sind notwendig zur Darstellung der Dämpfungsspektren, aber sie ändern nicht ihre Temperaturlage bei einem Wechsel zu einer anderen Meßfrequenz, sind also keine Relaxationseffekte. Sie werden auf Ungenauigkeiten bei der Untergrundsubtraktion zurückgeführt.
Die folgenden Werte für die Aktivierungsenergien wurden mit $\tau_0=10^{-14}$s berechnet. Wegen der Breite der Meß-, bzw. Auswertkurven sind diese Werte Zentren einer jeweiligen Verteilung der Aktivierungsenergie (siehe Kap. 4.1.3.). Den drei Maxima P_1, P_2 und X aus Kurve 1 und 2 lassen sich die Aktivierungsenergien 0.41eV, 0.53eV und 0.65eV zuordnen. Von Kurve 1 zu Kurve 2 sind P_1, P_2 und X niedriger, X gleichzeitig aber auch breiter geworden. Zusätzlich ist in Kurve 2 das Maximum V bei 160°C mit einer Aktivierungsenergie von 0.88eV aufgetaucht. Die Zerlegung von Kurve 3 zeigt das nochmals kleiner gewordene Maximum P_1. Das Maximum P_2 ist verschwunden. Bei 40°C und 80°C liegen zwei Maxima, deren Überlagerung, im untersten Bild der Abbildung 4.7. gepunktet eingezeichnet, ziemlich gut dem Maximum X aus Kurve 2 entspricht. Das in Kurve 2 hinzugekommene Maximum V ist gewachsen, liegt nun bei 140°C und hat die Aktivierungsenergie 0.83eV.
Für die durch die Auswertkurven angenäherten Dämpfungsbeiträge wurden die Relaxationsstärken Δ (= $A/T_{max}\cdot\gamma$, siehe Kap. 4.1.3.) bzw. Δ' (= $\Delta\cdot T_{max}$, siehe Kap. 2.2.) berechnet. Da ein jeweils für einen Relaxationseffekt verantwortlicher Defekt eine konstante Dipolstärke hat, ist Δ' ein Maß für dessen Konzentration (siehe Gl. 2.5). In der Abbildung 4.8. ist jede auf einen Relaxationseffekt zurückzuführende Auswertkurve aus Abbildung 4.7. durch ein offenes Symbol beschrieben. Die x-Koordinate des Symbols entspricht dabei der Aktivierungsenergie, die für das durch die Auswertkurve angenäherten Dämpfungsmaximum ausgerechnet wurde (siehe Kap. 4.1.3.), die y-Koordinate der Relaxationsstärke Δ' und die Symbolgröße dem Verbreiterungsfaktor γ.
Abbildung 4.8. zeigt, daß den Maxima P_1 und P_2 bei weitgehend konstanten Verbreiterungsfaktoren eine deutlich abnehmende und dem Maximum V eine zunehmende Defektkonzentration zuzuordnen ist. Das geschlossene Dreieck deutet das in Kurve 3 verschwundene Maximum P_2 und der geschlossene Kreis das in Kurve 1 noch nicht vorhandene Maximum V an, die entsprechend die Relaxationsstärken Null haben. Die in Abbildung 4.7. erkennbare Abnahme der Kurvenhöhe des Maximums X von Kurve 1 zu Kurve 2 wird durch die Zunahme der Breite kompensiert. Im Fall einer Überlagerung der Maxima bei 40°C und 80°C in Kurve 3 kann man deren Relaxationsstärken zusammenrechnen (eingerahmt). Dann hätte das Maximum X hier eine von der Entgasung praktisch unabhängige Relaxationsstärke. Dies ist aber nicht bei den X-Maxima aller Proben der Fall. Es könnte sich daher eventuell um ein weiteres abnehmendes P-Maximum und ein

weiteres ansteigendes V-Maximum handeln, die bei derselben Temperatur liegen und deren Relaxationsstärken bei dieser Probe zufällig eine ungefähr konstante Summe ergeben. Die Zerlegung ist aber zu ungenau, um dies bestätigen zu können.

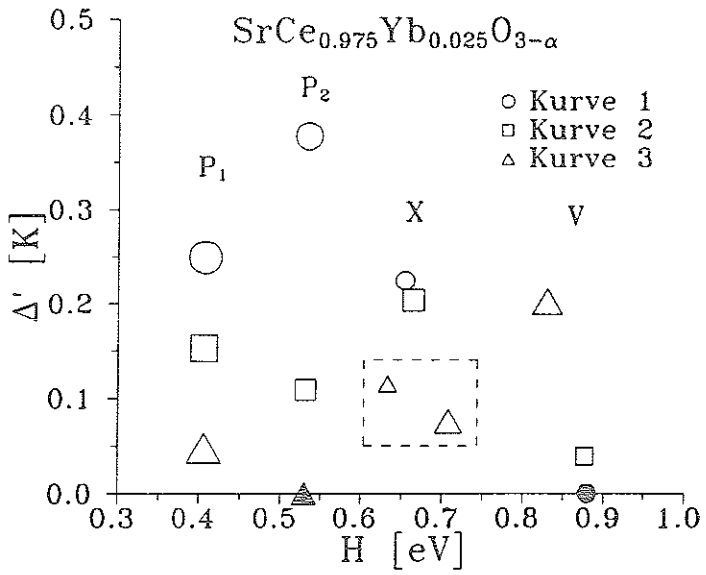


Abb. 4.8.: Darstellung der Aktivierungsenergien H und Relaxationsstärken Δ' für $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$. Jedes offene Symbol zeigt die Parameter eines durch eine Auswertkurve beschriebenen Dämpfungsmaximums. Die Symbolgröße gibt die relative Verbreiterung an, wobei die Symbolgröße in der Legende dem unverbreiterten Zustand (Verbreiterungsfaktor $\gamma = 1$) entspricht. Die geschlossenen Symbole werden im Text erläutert (s.o.).

4.4.1.2. $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$

In Abbildung 4.9 sind Dämpfungsspektren einer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Probe ("2. Folie") nach der "Klebebefeuchtung" dargestellt, die mit Grund- und Oberfrequenz der Balkenschwingung gemessen wurden. Abbildung 4.10 zeigt die dazugehörigen Zerlegungen der beiden Spektren. Bei der zuerst erfolgten Oberfrequenzmessung wurde die Dämpfung der Probe bis zu 400°C (im Vakuum) gemessen. Eine Auswirkung der damit einhergehenden Entgasung ist in Abbildung 4.9 nicht direkt zu sehen. Die Zerlegung in Abbildung 4.10. zeigt dagegen für die nachfolgende Grundfrequenzmessung bereits ein deutlich kleineres P_2-Maximum und ein größeres X-Maximum. Neben der möglichen Auswirkung der vorangegangenen Entgasung könnte auch die große Empfindlichkeit der Zerlegung auf kleine Unterschiede in den Kurvenverläufen aus Abbildung 4.9 dafür verantwortlich sein. Die Summe der Relaxationsstärken der drei Maxima ist jedenfalls für beide Messungen weitgehend gleich. Die Temperaturverschiebung der Maxima führt zu den

kinetischen Defektparametern τ_0 und H. Dabei liegen die präexponentiellen Faktoren τ_0 der weniger deutlich hervortretenden Maxima P_1 und X mit $3 \cdot 10^{-16}$s und $4 \cdot 10^{-20}$s außerhalb der physikalisch sinnvollen Grenzen. Die Verschiebung von P_2 führt zu einem τ_0 von $3 \cdot 10^{-14}$s. Die mit $\tau_0 = 10^{-14}$s berechneten Aktivierungsenergien werden unten bei der Betrachtung der Dämpfungsspektren in Abhängigkeit von den Entgasungen aufgeführt.

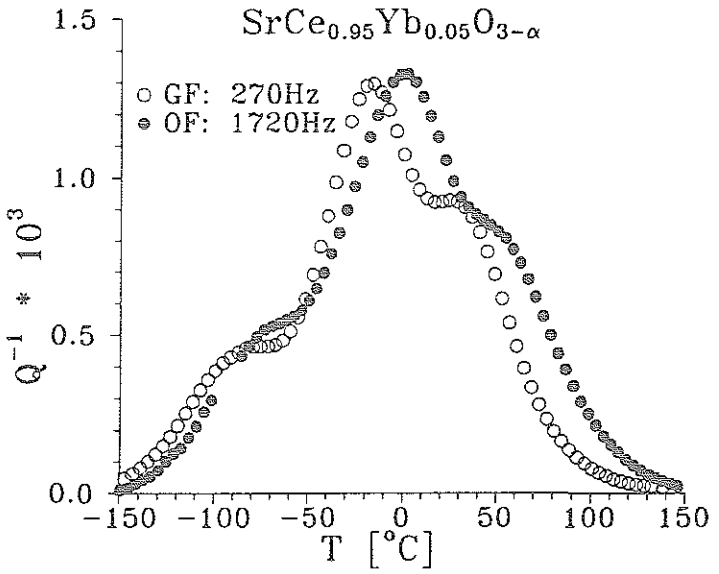


Abb. 4.9.: Untergrundbereinigte Dämpfungsspektren einer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Probe, nach der "Klebebefeuchtung" mit Grund- (GF) und Oberfrequenz (OF) gemessen.

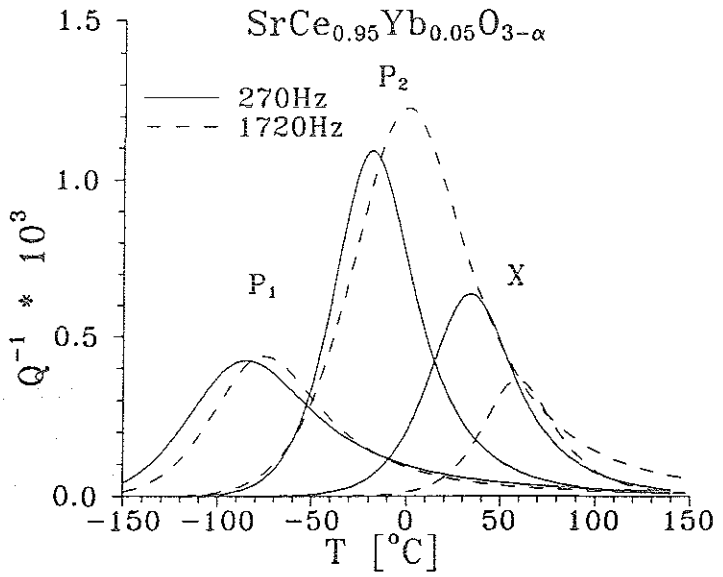


Abb. 4.10.: Zerlegung der $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren aus Abbildung 4.9.. Die drei Maxima sind mit P_1, P_2 und X bezeichnet.

In Abbildung 4.11. sind neben dem in Abbildung 4.9 gezeigtem Dämpfungsspektrum, das nach der "Klebebefeuchtung" mit der Grundfrequenzschwingung gemessen wurde, auch die nach zwei Entgasungen (bei 550°C für zwei Minuten und für zwei Stunden) ebenfalls mit der Grundfrequenzschwingung gemessenen Spektren dieser $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Probe dargestellt. Wie bei $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$ lassen die Kurven 1 und 2 eine Überlagerung von drei niedriger werdenden Maxima erkennen. Zusätzlich bildet sich auch hier ab Kurve 2 ein weiterer Dämpfungsbeitrag bei 140°C aus, der in Kurve 3 dann den Gesamtdämpfungsverlauf dominiert.
Die Zerlegung der Dämpfungsspektren in einzelne Auswertkurven ist in Abbildung 4.12. in nur einem Bild dargestellt. Anders als beim $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$ (Abb. 4.7.) ergab die Zerlegung der $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren ausschließlich Auswertkurven, die bei einem Frequenzwechsel eine Temperaturverschiebung aufweisen. Die Temperaturlagen der Auswertkurven sind wegen der niedrigeren Meßfrequenz niedriger als bei den in Abbildung 4.6 gezeigten $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren, die Aktivierungsenergien mit 0.41eV, 0.55eV und 0.66eV-0.70eV für die Maxima P_1, P_2 und X aber die gleichen. Auch das hinzukommende Maximum V hat mit 0.88eV in Kurve 2 und 0.83eV in Kurve 3 wieder die gleichen Aktivierungsenergien.
Abbildung 4.13. zeigt wieder für jedes Dämpfungsmaximum die Aktivierungsenergie H, die Relaxationsstärke Δ' sowie den Verbreiterungsfaktor γ als Symbolgröße. Den beiden Maxima P_1 und P_2 ist je eine deutlich fallende und dem Maximum V eine steigende Defektkonzentration zuzuordnen. Der geschlossene Kreis deutet wieder das Maximum V für Kurve 1 an, das dort noch nicht zu erkennen war, also die Relaxationsstärke Null hat. Das durch die Zerlegung separierte X-Maximum (eingerahmt) hat diesmal eine von Kurve 1 zu Kurve 2 ungefähr gleichbleibende und eine von Kurve 2 zu Kurve 3 ansteigende Relaxationsstärke. Da Kurve 3 aber keine ausgeprägten Maxima zeigt, führt die Zerlegung in X- und V-Maxima hier zu unsicheren Ergebnissen. Dies wird nachfolgend gezeigt. Die Abbildungen 4.11. bis 4.13. lassen auch wieder wie beim $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$ den möglichen Schluß zu, daß es sich bei dem X-Maximum um die Überlagerung eines weiteren P-Maximums, das durch die Entgasung abnimmt, und eines weiteren V-Maximum, das zufällig bei ungefähr der gleichen Temperatur entsteht und im völlig entgasten Zustand sich nicht mehr als einzelnes Maximum vom anderem V-Maximum bei höherer Temperatur trennen läßt, handelt.

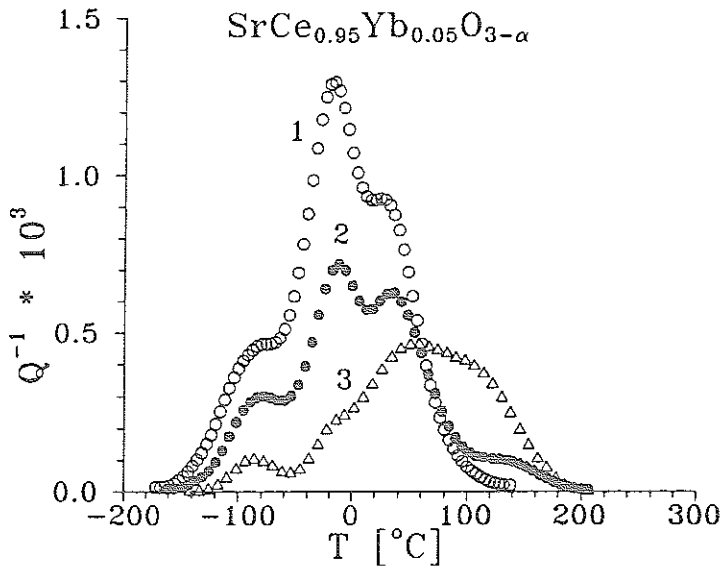


Abb. 4.11.: Untergrundbereinigte Dämpfungsspektren von $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$. Kurve 1 wurde nach der "Klebebefeuchtung", Kurve 2 nach einer zweiminütigen und Kurve 3 nach einer zweistündigen Temperung im Vakuum bei 550°C gemessen. Die Meßfrequenz betrug ca. 270 Hz.

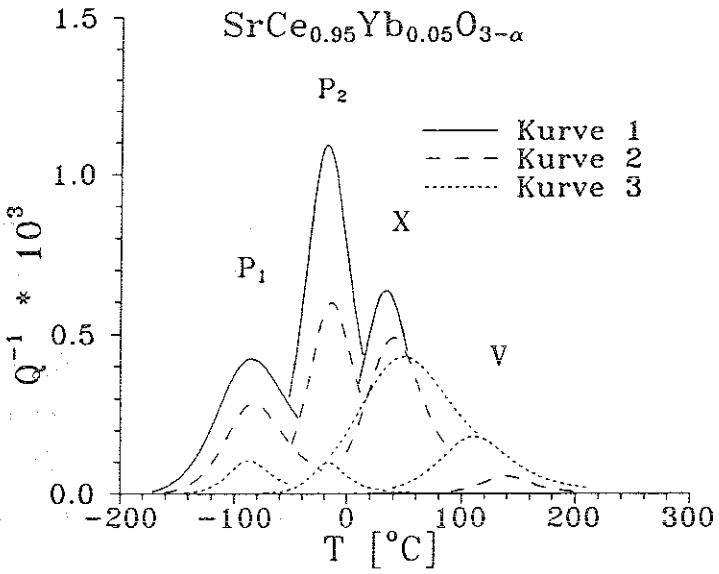


Abb. 4.12.: Zerlegung der $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren aus Abbildung 4.11..

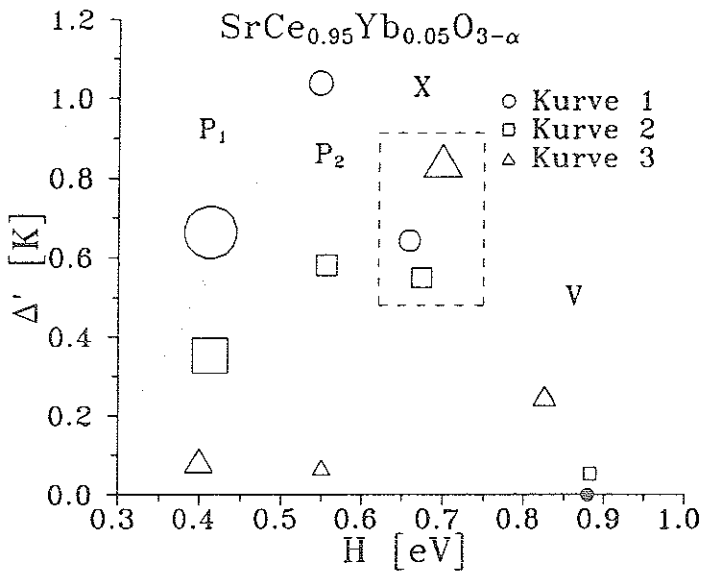


Abb. 4.13.: Darstellung der Aktivierungsenergien H und Relaxationsstärken Δ' für $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$. Jedes offene Symbol zeigt die Parameter eines durch eine Auswertkurve beschriebenen Dämpfungsmaximums. Die Symbolgröße gibt die relative Verbreiterung an, wobei die Symbolgröße in der Legende dem unverbreiterten Zustand (Verbreiterungsfaktor $\gamma = 1$) entspricht.

Die Kurve 3 in Abbildung 4.11., gemessen nach einer zweistündigen Entgasung bei 550°C, entspricht noch nicht dem Spektrum einer völlig entgasten Probe. Eine nachfolgende Entgasung für weitere fünf Stunden bei 550°C führte zu einer weiteren Veränderung des Spektrums, wie die durch die gestrichelte Linie und die offenen Dreiecke dargestellten Kurven in Abbildung 4.14. zeigen. Diese Abbildung umfaßt nur den Temperaturbereich der X- und V-Maxima. Es sind neben den Spektren der bisher dargestellten 2.-$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie auch die Spektren zweier anderer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folien nach einer vollständigen Entgasung dargestellt. Anhand dieser Spektren läßt sich deutlich machen, daß über das Problem der Reproduzierbarkeit der Dämpfungshöhen hinaus besonders die schwach strukturierten und nicht genau reproduzierbaren Kurvenformen große Auswirkungen auf die Zerlegungen haben. In der Abbildung 4.15 sind diese Zerlegungen der nach vollständiger Entgasung gemessenen Spektren dargestellt. Die Größen und selbst die Anzahl der Auswertkurven sind von Probe zu Probe verschieden. Dies wird auch durch Abbildung 4.16. deutlich, in der wieder Aktivierungsenergie H, Relaxationsstärke Δ' und Verbreiterungsfaktor γ der Auswertkurven darstellt werden. Die Aufteilung in ein X- und ein V-Maximum ist dabei nicht mehr sinnvoll möglich. Nach obiger These bezüglich des X-Maximums als Überlagerung eines verschwinden P-Maximums und eines entstehenden V-Maximums sollte man besser von einem breiten, nicht weiter auflösbaren, V-Dämpfungsbeitrag ausgehen.

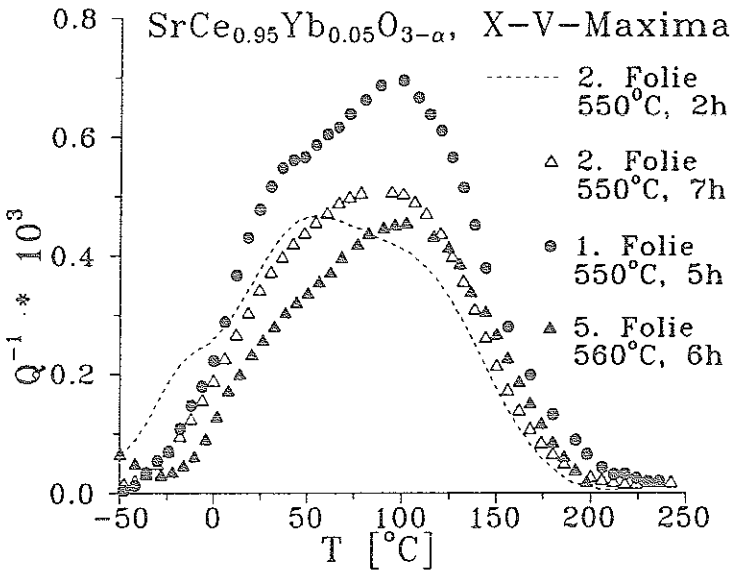


Abb. 4.14.: Dämpfungsspektren von entgasten $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folien.

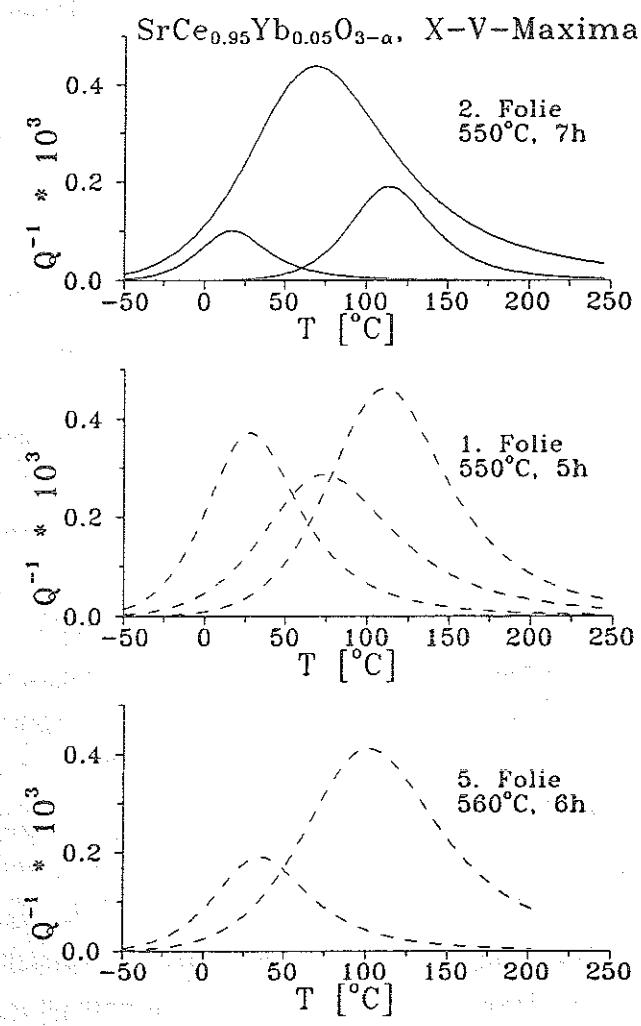


Abb. 4.15.: Zerlegung der durch Symbole dargestellten Kurven aus Abbildung 4.14..

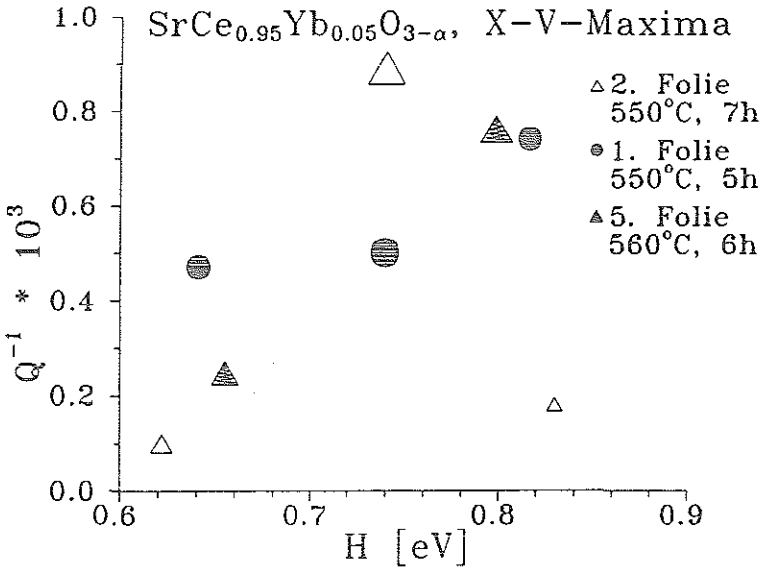


Abb. 4.16.: Darstellung von Aktivierungsenergie H, Relaxationsstärke Δ' und Verbreiterungsfaktor γ (= Symbolgröße, Größe der Legendensymbole entspricht Verbreiterungsfaktor 1) der Auswertkurven aus Abbildung 4.15..

4.4.1.3. $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$

In Abbildung 4.17. sind Dämpfungsspektren von drei $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$-Proben dargestellt, die nach einer gemeinsamen "Klebebefeuchtung" gemessen wurden. Sie lassen sich zwar alle jeweils durch drei Auswertkurven darstellen, doch zwischen den Dämpfungshöhen gibt es große Unterschiede. Diese fallen aus dem Rahmen der sonstigen Reproduzierbarkeit. Eine Abhängigkeit der Dämpfungshöhen von der Zeit zwischen "Klebebefeuchtung" und Messung wird durch die Reihenfolge der Messungen widerlegt. Sie widerspräche auch der Erfahrung der "Lagerfähigkeit" über viele Wochen. Eine Erklärung für die verschiedenen Dämpfungshöhen kann nicht gegeben werden.

Abbildung 4.18 zeigt das gesamte Dämpfungsspektrum der "4. Folie" nach der "Klebebefeuchtung". Es deutet sich ein Maximum bei 500°C an, das bei den niedriger dotierten Proben nicht beobachtet wurde. Nach einem Abbruch der Messung bei 490°C und die durch automatische Ofenabschaltung bedingte Abkühlung auf 260°C wurde die Messung wieder gestartet. Obiges Maximum ist nach diesem Temperaturverlauf im Vakuum zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Der Dämpfungsuntergrund wurde für den ersten Teil der Meßkurve bis zum Abbruch bestimmt und ist danach offensichtlich höher. Dies ist aber für die Verschiebung des Maximums ohne Belang.

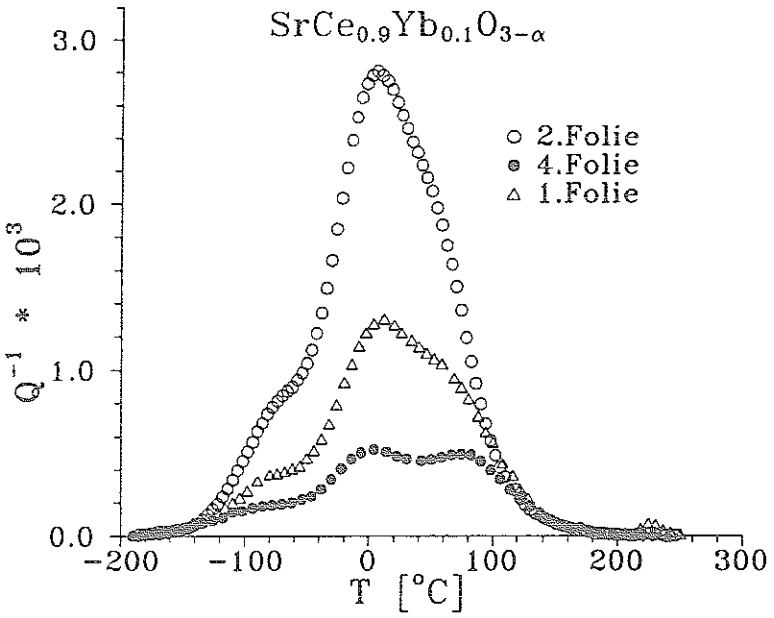


Abb. 4.17.: Vergleich von nominell gleichen $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$-Proben. Sie wurden in der in der Legende aufgeführten Reihenfolge nach einer gemeinsamen "Klebebefeuchtung" gemessen. Die Dämpfungsspektren sind untergrundbereinigt und die Meßfrequenzen betrugen 890 Hz bis 1.4 kHz.

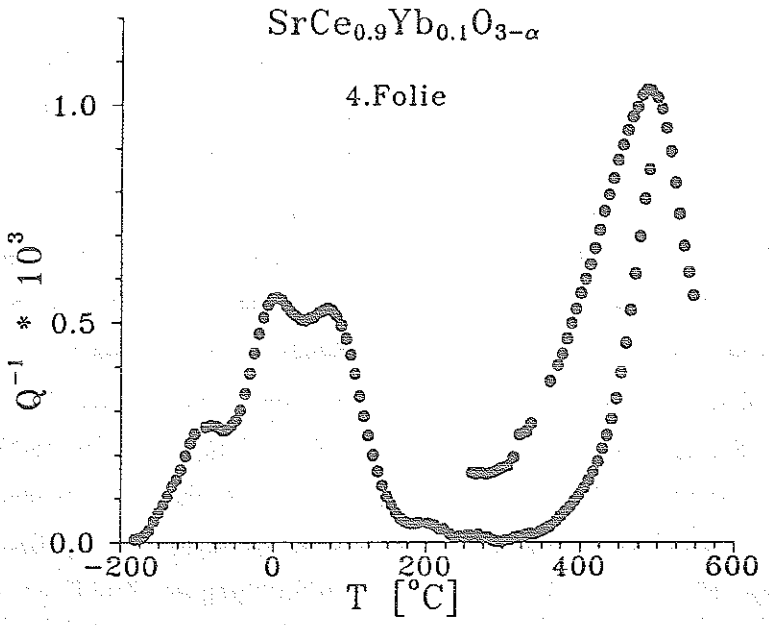


Abb. 4.18.: Dämpfungsspektrum der "4." $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$-Folie. Die Messung brach bei 490°C ab. Nach Abkühlung der Probe auf 260°C wegen automatischer Ofenabschaltung wurde die Messung wieder gestartet. Das Maximum um 500°C, das sich beim ersten Aufheizen andeutet, ist nach diesem Temperaturverlauf im Vakuum zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

Für eine ausführlichere Entgasungs-Meßreihe, dargestellt in Abbildung 4.19., wurde die "2. Folie" genommen, die nach einer vorherigen völligen Entgasung im Vakuum an Umgebungsluft wiederbefeuchtet wurde (Kurve 1) und dabei wieder die hohen Dämpfungswerte wie nach der ersten "Klebebefeuchtung" zeigte. Kurve 2 wurde nach einer Entgasung bei 550°C für 20 Minuten, Kurve 3 nach einer Entgasung bei 670°C für 20 Stunden gemessen.

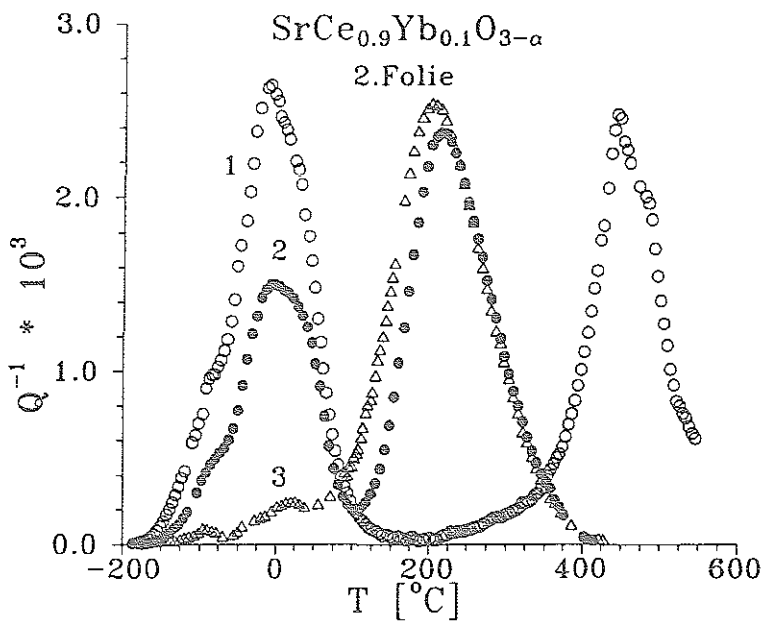


Abb. 4.19.: Untergrundbereinigte Dämpfungsspektren von $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$. Kurve 1 wurde nach einer Befeuchtung an Umgebungsluft bei 550°C für 5 Stunden, Kurve 2 wurde nach einer 20 minütigen Entgasung bei 550°C und Kurve 3 nach einer anschließenden Entgasung bei 670°C für 20 Stunden gemessen. Die Meßfrequenz betrug ca. 180 Hz.

Im Bereich von -150°C bis 150°C ist wieder wie bei den mit 2.5 und 5% Ytterbium dotierten Strontiumceraten ein strukturierter Dämpfungsbeitrag zu sehen. Seine Dreiteilung ist hier allerdings nicht klar aufgelöst.

Wie bei der "4.-Folie" ist auch hier nach der "Klebebefeuchtung" ein Dämpfungsmaximum bei hohen Temperaturen zu erkennen. Es liegt bei 450°C in Kurve 1. In Abbildung 4.18 hat sich gezeigt, daß dieses Maximum durch Entgasung seine Temperaturlage zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt. Es ist daher anzunehmen, daß nach den ausgiebigen Entgasungen dieses Maximum zu deutlich niedrigeren Temperaturen gewandert ist und dem in Kurve 2 und 3 bei ca. 200°C liegenden Dämpfungsmaximum entspricht.

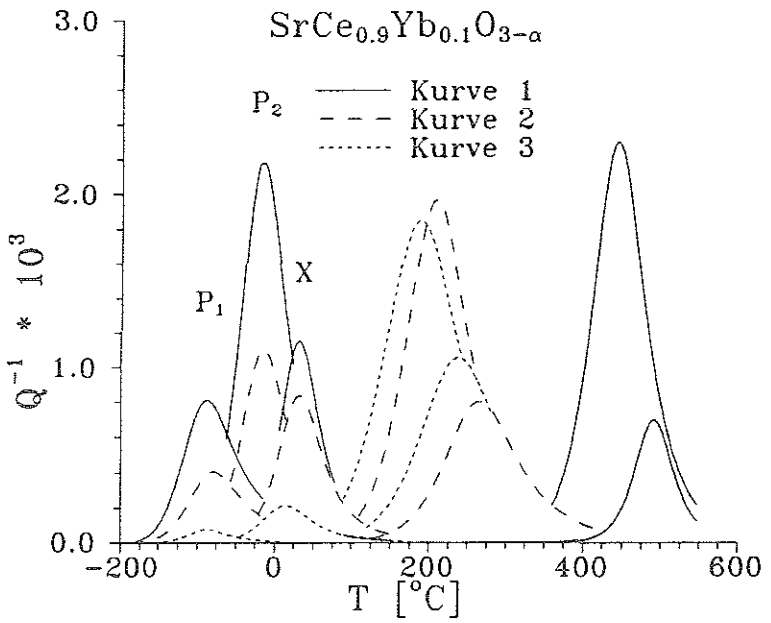


Abb. 4.20.: Zerlegung der $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren aus Abbildung 4.19..

Die Zerlegung der $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren in Abbildung 4.20. zeigt wie bei den anderen mit Ytterbium dotierten Strontiumceraten die drei Maxima P_1, P_2 und X. Sie verlieren mit fortschreitender Entgasung an Höhe. Der Dämpfungsbeitrag bei den höheren Temperaturen läßt sich jeweils durch zwei Auswertkurven annähern.

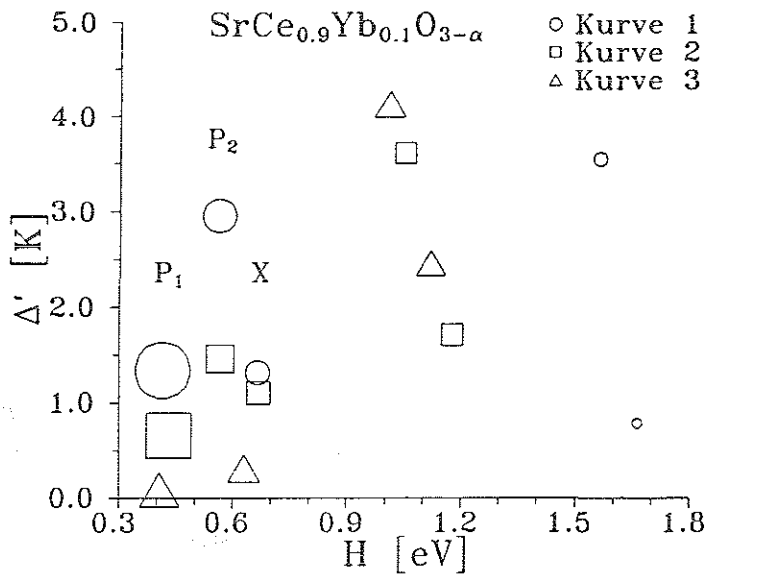


Abb. 4.21.: Darstellung der Aktivierungsenergien H und Relaxationsstärken Δ' für $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$. Jedes Symbol zeigt die Parameter eines durch eine Auswertkurve beschriebenen Dämpfungsmaximums. Die Symbolgröße gibt die relative Verbreiterung an, wobei die Größe der Symbole in der Legende dem unverbreiterten Zustand (Verbreiterungsfaktor $\gamma = 1$) entspricht.

Abbildung 4.21. zeigt wieder für jedes Dämpfungsmaximum die Aktivierungsenergie H, die Relaxationsstärke Δ' und die Verbreiterung γ. Die Maxima P_1, P_2 und X haben die Aktivierungsenergien 0.42eV, 0.56eV und 0.67eV. Das Maximum bei 17°C mit 0.63eV in Kurve 3 hat eine höhere Aktivierungsenergie als die Maxima zu P_2 aus Kurve 1 und 2, doch sollte es wegen seiner kleinen Relaxationsstärke dennoch P_2 zuzuordnen sein. Das X-Maximum wäre dann in Kurve 3 nicht mehr und ein V-Maximum in keiner der drei Kurven zu erkennen. Letzteres könnte aber unter der Tieftemperaturflanke des Hochtemperatur-Maximums in Kurve 2 und 3 verborgen sein. Dieses Hochtemperatur-Maximum ändert durch die Entgasung seine Aktivierungsenergie von 1.6eV zu 1.0eV.

4.4.1.4. $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$

In Abbildung 4.22. sind Dämpfungsspektren einer mit Yttrium dotierten Strontiumcerat-Probe, $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$, dargestellt, die nach der "Klebebefeuchtung" (Kurve 1) und nach Entgasungen gemessen wurden. Kurve 2 wurde nach zweimaligem Entgasen bei 500°C für je 20 Minuten aufgenommen, Kurve 3 nach einer fünfstündigen Entgasung bei ebenfalls 500°C und anschließendem Aufheizen auf 540°C im Vakuum, wo dann die dazugehörige Messung abbrach. Man kann auch diesen Spektren ansehen, daß sie aus einer Überlagerung mehrerer Dämpfungsmaxima bestehen. Anders als bei den Ytterbium dotierten Strontiumceraten ist bereits nach der "Klebebefeuchtung" in Kurve 1 ein Dämpfungsmaximum bei 160°C zu erkennen.

Die Zerlegung der $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren in Abbildung 4.23. zeigt Maxima, die in Anlehnung an die bisher gebräuchliche Bezeichnung mit X_1, P_1, P_2, V und X_2 gekennzeichnet werden und die Aktivierungsenergien 0.34eV, 0.46eV, 0.55eV, 0.65eV und 0.85eV haben. Betrachtungen über die Relaxationsstärken und ihre Abhängigkeiten von der Entgasung werden anhand von Abbildung 4.24. deutlicher, wo wieder die berechneten Aktivierungsenergien H, Relaxationsstärken Δ' und die Verbreiterungsfaktoren γ der Auswertkurven dargestellt sind.

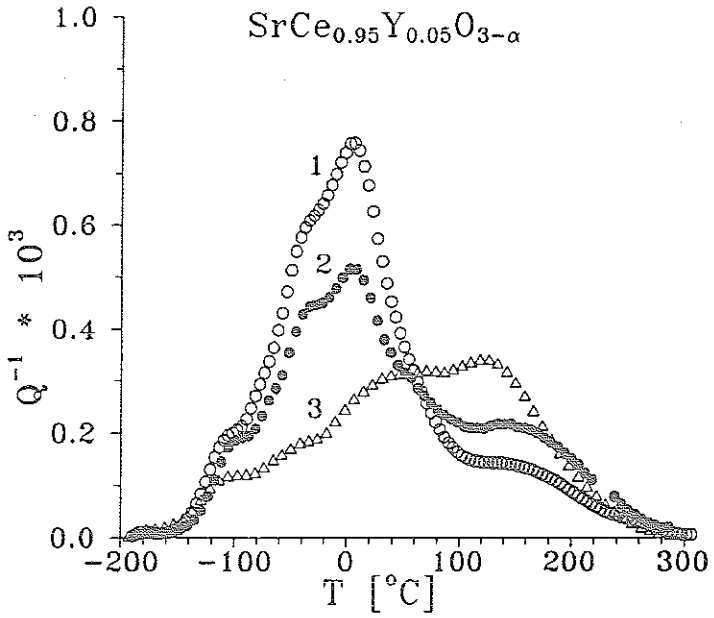


Abb. 4.22.: Untergrundbereinigte Dämpfungsspektren von $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$. Kurve 1 wurde nach der "Klebebefeuchtung" gemessen, Kurve 2 nach 40 Minuten bei 500°C im Vakuum und Kurve 3 nach 5 Stunden bei 500°C sowie kurzzeitigen 540°C im Vakuum. Die Meßfrequenz betrug ca. 2.5 kHz.

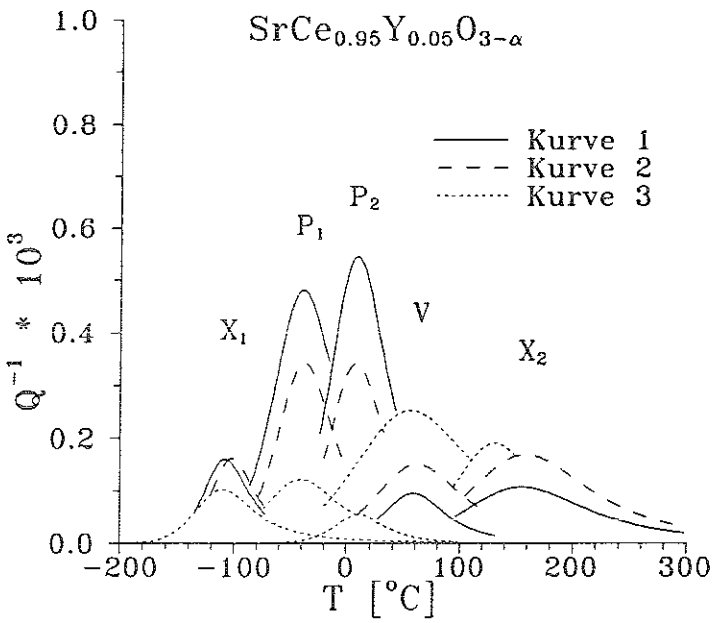


Abb. 4.23.: Zerlegung der $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren aus Abbildung 4.22..

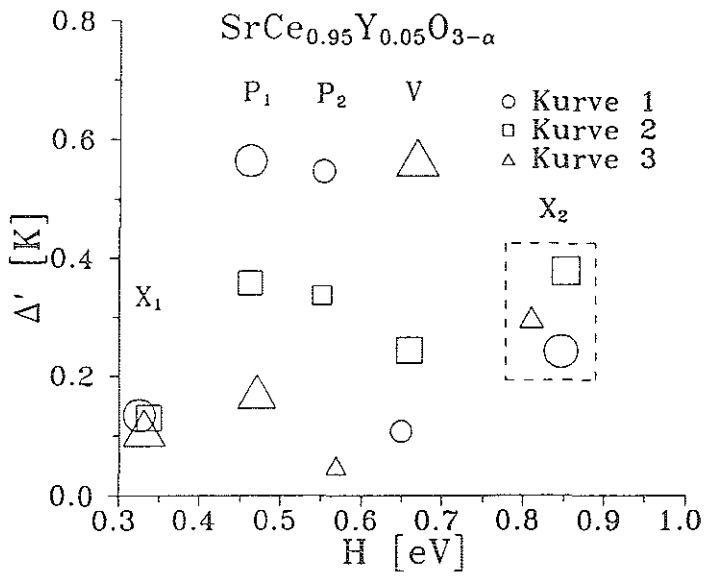


Abb. 4.24.: Darstellung der Aktivierungsenergien H und Relaxationsstärken Δ' für $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$. Jedes Symbol zeigt die Parameter eines durch eine Auswertkurve beschriebenen Dämpfungsbeitrags. Die Symbolgröße gibt die relative Verbreiterung an, wobei die Größe der Symbole in der Legende dem unverbreiterten Zustand (Verbreiterungsfaktor $\gamma = 1$) entspricht.

Die Maxima P_1 und P_2 entsprechen wieder wie bei den Ytterbium-dotierten Strontiumceraten abnehmenden Defektkonzentrationen und das Maximum V einer mit der Entgasung ansteigenden Defektkonzentration bei gleichfalls ansteigender Verbreiterung. Das Maximum X_1 beruht auf einer konstanten Defektkonzentration. Dagegen entwickelt sich die Relaxationsstärke des Maximums X_2 (eingerahmt) uneinheitlich, was auf eine unzureichende Trennung von dem jeweils benachbarten V-Maximum zurückgeführt werden kann.

4.4.2. Entgasungen der Strontiumzirkonate

4.4.2.1. $SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$

Die von Entgasungen abhängigen Dämpfungsmaxima von $SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$ sind deutlich kleiner als bei den Strontiumceraten. Das geringe Verhältnis dieser Dämpfungsmaxima zum "Dämpfungsuntergrund" wird in der folgenden Abbildung 4.25. verdeutlicht. Sie zeigt die Dämpfungsspektren nach der "Klebebefeuchtung" und nach einer Temperung für fünf Stunden bei 550°C im Vakuum.

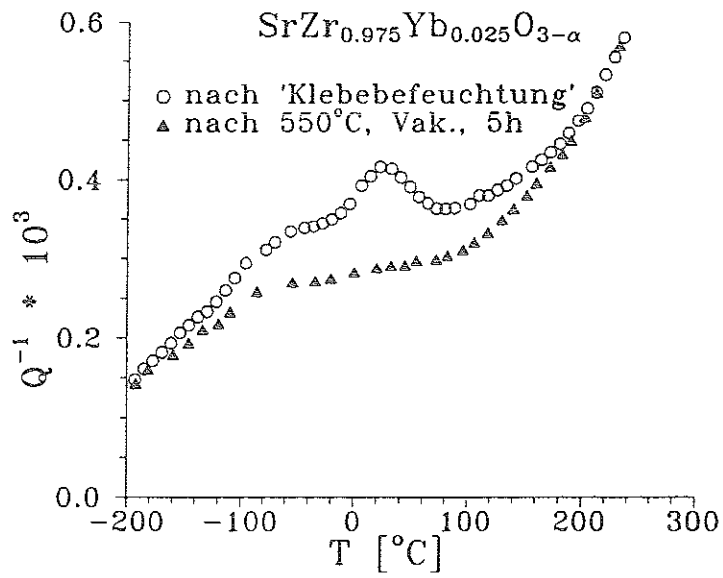


Abb. 4.25.: $SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren ohne Untergrundsubtraktion. Die untere Meßkurve ändert sich nach weiteren Entgasungen nicht und wird als Dämpfungsuntergrund aufgefaßt. Die Meßfrequenz betrug ca. 260 Hz.

Abbildung 4.26. zeigt die untergrundbereinigten Dämpfungsspektren der $SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$-Probe aus Abbildung 4.25. nach der "Klebebefeuchtung" sowie nach kurzem Tempern (ca. 3 Min.) bei 500°C und 550°C im Vakuum.

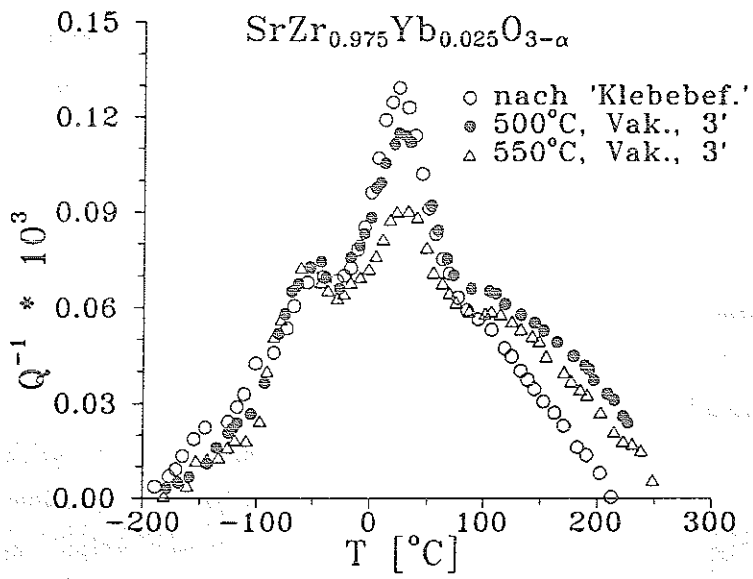


Abb. 4.26.: Untergrundbereinigte Dämpfungsspektren von $SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$. Die maximalen Dämpfungswerte liegen bei nur 10^{-4}. Die Meßfrequenz betrug ca. 260 Hz.

Die Dämpfungsspektren bestehen offensichtlich aus einer Überlagerung mehrerer Maxima. Ihre Zerlegung ist in Abbildung 4.27. dargestellt.

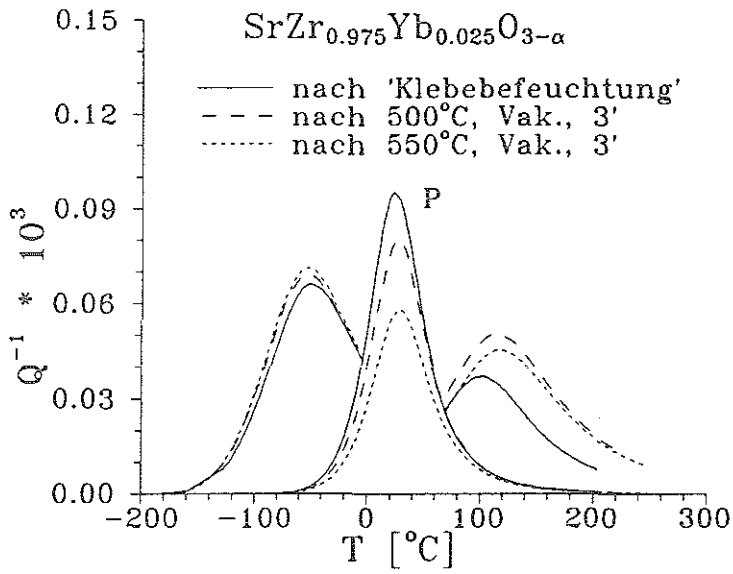


Abb. 4.27.: Zerlegung der $SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren aus Abb. 4.26..

Man erkennt drei Maxima, von denen nur das mittlere beim Wechsel von der Grundfrequenz zur Oberfrequenz der Probenschwingung eine Temperaturverschiebung aufwies. Die äußeren Maxima, die auch weitgehend unabhängig vom Entgasungsgrad der Probe sind, stellen daher keinen Relaxationsprozeß dar. Das kleine Verhältnis der Maxima zum Dämpfungsuntergrund (siehe Abb. 4.25.) sorgt für größere Ungenauigkeiten bei der Untergrundsubtraktion, auf die diese Maxima zum Teil zurückzuführen sein könnten. Für das mittlere Maximum wurde eine Aktivierungsenergie von 0.65eV bestimmt. Es hat eine konstante Verbreiterung (1.8), so daß die abnehmende Höhe auch die abnehmende Relaxationsstärke bzw. Defektkonzentration beschreibt.

4.4.2.2. $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$

Die in Abbildung 4.28. dargestellten Dämpfungsspektren von $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ stammen aus der Meßreihe, die auch die Spektren für Abbildung 4.1., dem Beispiel für die Untergrundsubtraktion bei Strontiumzirkonat, lieferte. Sie wurden nach der "Klebebefeuchtung" (Kurve 1) und nach Temperungen im Vakuum (Kurve 2 : 500°C für 3 Min.; Kurve 3 : 550°C für 3 Min.; Kurve 4 : 550°C für weitere 15 Min.) aufgenommen. Man sieht im Gegensatz zu den Dämpfungsspektren der Strontiumcerate, daß die Dämpfungen bei allen Temperaturen monoton durch die Entgasung abnehmen, also kein neues (V-)Dämpfungsmaximum entsteht. Die Form der Dämpfungsspektren zeigt, daß kein einheitlicher Relaxationseffekt vorliegt. Eine Aufteilung wie bei den Strontium-

ceraten ist allerdings nicht so klar. Man kann das bekannte Zerlegungsverfahren dennoch versuchen, was dann zu zwei Hauptmaxima führt (siehe Abb. 4.29.), von denen aber nur das zweite, P, seine Temperaturlage bei einem Wechsel der Meßfrequenz signifikant ändert. Ihm kann mit $\tau_0=10^{-14}$s eine Aktivierungsenergie von 0.59eV zugewiesen werden. Die nachfolgenden Kurven 2 bis 4 haben entsprechend ihres zu höheren Temperaturen wandernden Hauptmaximums P die Aktivierungsenergien 0.60eV, 0.62eV und 0.64eV.

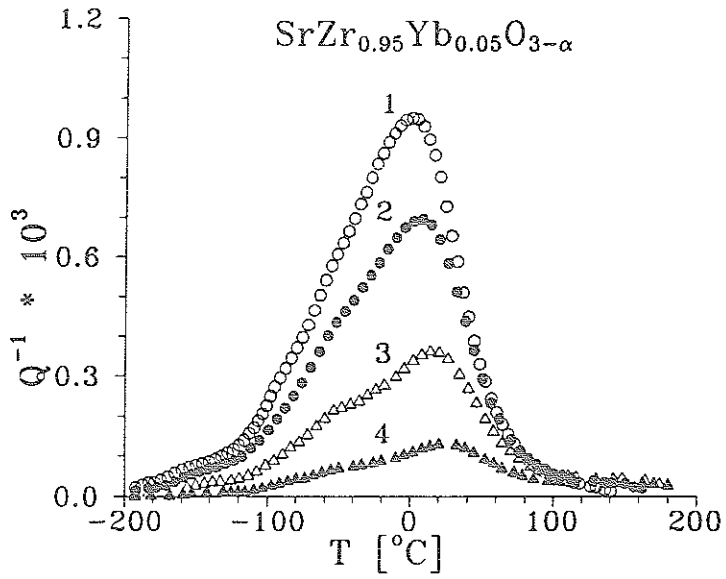


Abb. 4.28.: Untergrundbereinigte Dämpfungsspektren von $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$. Kurve 1 wurde nach der "Klebebefeuchtung" gemessen, Kurve 2 nach kurzem Tempern bei 500°C im Vakuum, Kurve 3 nach kurzem Tempern bei 550°C und Kurve 4 nach weiteren 15 Minuten bei 550°C. Das nach einer fünfstündigen Temperung bei 550°C gemessene Spektrum wurde als Untergrund abgezogen (siehe Abb. 4.1.). Die Meßfrequenz betrug ca. 240 Hz.

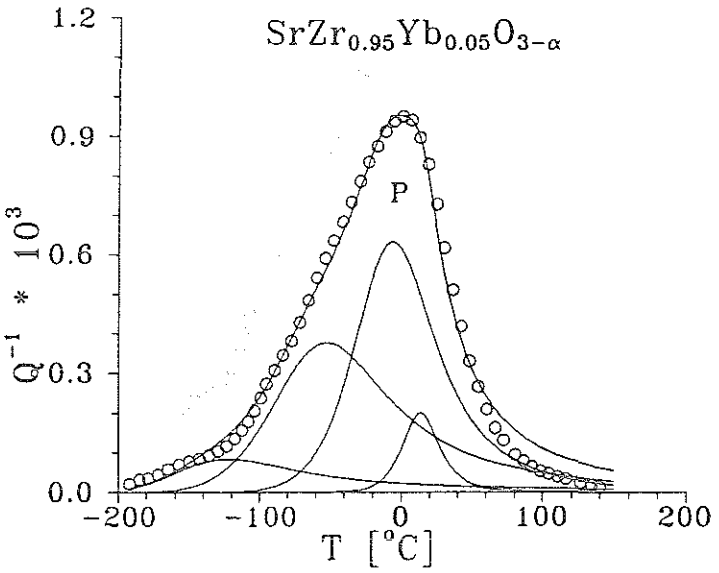


Abb. 4.29.: Zerlegung eines $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektrums (Kurve 1) aus Abbildung 4.28..

4.4.3. Behandlungen in verschiedenen Gasatmosphären

Im folgenden werden anhand einiger Beispiele die Einflüsse verschiedener Gasatmosphären und Temperaturen (siehe Kap. 3.2.3.) auf die Dämpfungsspektren dargestellt.

4.4.3.1. Stontiumcerat: Temperung in Luft und Wasserstoff

Der Einfluß des Wasserdampfpartialdrucks wurde beim Strontiumcerat durch Befeuchtungen in Luft und Argon mit erhöhtem Wasserdampfpartialdruck (ca. 500 mbar) überprüft. Es ergaben sich dabei keine signifikanten Unterschiede der Dämpfungsspektren zu den nach "Klebebefeuchtungen" (ca. 20 mbar H_2O) gemessenen. Daher werden diese Spektren auch nicht aufgeführt.

Es wurden an Umgebungsluft bei 500°C bis 650°C auch sogenannte Wiederbefeuchtungen nach vollständigem Entgasen der Proben im Vakuum durchgeführt. Der Einfluß der im Vergleich zur "Klebebefeuchtung" bei 950°C niedrigeren Temperaturen erwies sich bei den Strontiumceraten als vernachlässigbar (siehe z.B. Kap. 4.4.1.3., Abb. 4.17. und Abb. 4.19.).

Durch Begasungen in nominell trockenen Argon-/Helium-Wasserstoffgemischen wurde versucht zu überprüfen, inwieweit sich Protonen ohne begleitenden Sauerstoffeinbau einbauen lassen.

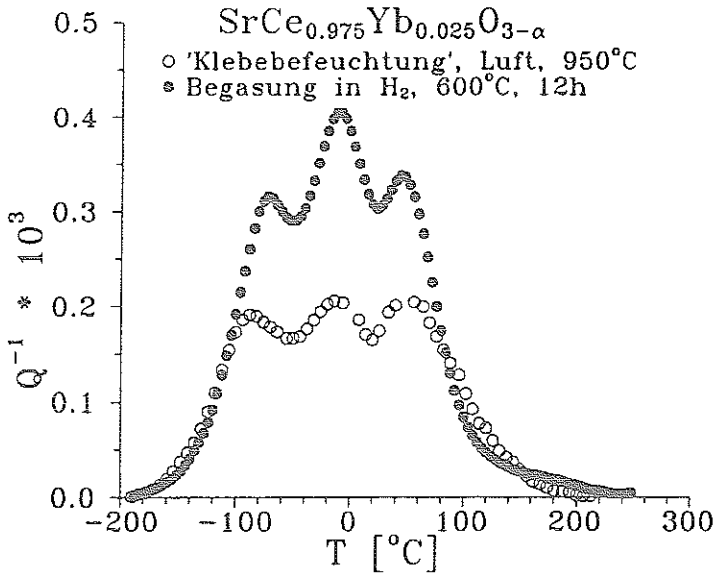


Abb. 4.30.: Vergleich von "Klebebefeuchtung" und Wasserstoff-Begasung für $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$. Bei der Wasserstoff-Begasung war die Probe für 12 Stunden bei 620°C in Ar-6%H_2 (siehe Abb. 4.6.). Die Meßfrequenz betrug ca. 1.2 kHz.

Abbildung 4.30. zeigt die Dämpfungsspektren einer $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$-Probe nach der "Klebebefeuchtung" und nach einer zwölfstündigen Begasung in einem Argon-6%Wasserstoff-Gemisch bei 620°C, die auf eine zuvor im Vakuum durchgeführte Entgasung der Probe folgte. Mit Hilfe von Durchflußreglern strömten dabei ca. 20 Liter Argon und ca. 1.2 Liter Wasserstoff bei 1 atm Druck pro Stunde zusammen durch den Probenraum.

Als Ergebnis der Wasserstoff-Begasung fallen die fast doppelt so hohen Dämpfungsmaxima gegenüber der "Klebebefeuchtung" auf, wobei auch die Kurvenformen unterschiedlich sind. Im Falle der "Klebebefeuchtung" überragt das mittlere Dämpfungsmaximum nicht die beiden anderen. Die Erhöhung der Dämpfungen fiel für verschiedene Proben unterschiedlich aus. Außerdem ist das zuvor durch die Entgasung entstandene V-Maximum verschwunden.

Die Temperaturlagen bzw. Aktivierungsenergien der einzelnen Dämpfungsmaxima, die sich aus einer Zerlegung der Dämpfungsspektren ergeben, sind gleich. Dies legt nahe, daß nach beiden Behandlungen die gleichen Defekte die Dämpfungen verursachen.

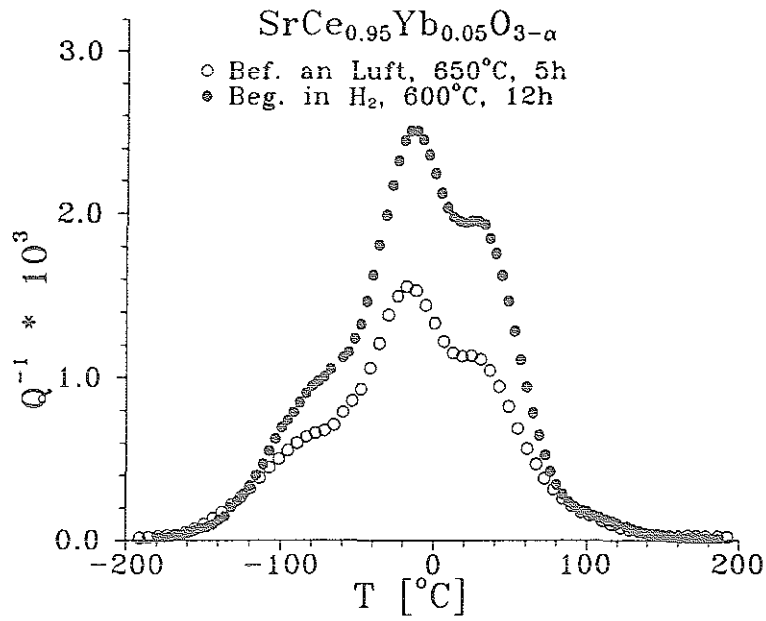


Abb. 4.31.: Vergleich von Luftbefeuchtung und Wasserstoff-Begasung für $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$. Die Luftbefeuchtung erfolgte bei 650°C für 5 Stunden an Umgebungsluft, die Wasserstoff-Begasung bei 600°C für 12 Stunden in Ar-10%H_2. Die Meßfrequenz betrug ca. 270 Hz.

Abbildung 4.31. zeigt die Dämpfungsspektren einer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Probe nach einer Wiederbefeuchtung an Umgebungsluft bei 650°C für fünf Stunden und nach einer Begasung in Argon-Wasserstoff bei 600°C für 12 Stunden. Das Gasgemisch unterschied sich durch einen etwas höheren Wasserstoffanteil (10% ; 20l/h Ar, 2l/h H_2) von der obigen Wasserstoff-Begasung. Zuvor war die Probe jeweils vollständig entgast worden.
Wieder zeigen sich deutlich höhere Dämpfungen nach der Wasserstoff-Begasung. Die Erhöhung ist nicht ganz so groß wie beim $SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$. Die Verhältnisse der Höhen der einzelnen Dämpfungsmaxima zueinander nach der Luftbefeuchtung und nach der Begasung in Wasserstoff sind diesmal nur leicht unterschiedlich. Auch hier ist wieder das zuvor durch die Entgasung entstandene V-Maximum verschwunden. Die Temperaturlagen bzw. Aktivierungsenergien der einzelnen Dämpfungsmaxima, die sich aus einer Zerlegung der Spektren ergeben, sind gleich, was wieder auf die gleichen Defekte als Ursache schließen läßt.

4.4.3.2. Stontiumzirkonat: Temperung in Luft und Wasserstoff

Abbildung 4.32. zeigt die Dämpfungsspektren einer $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Probe nach der "Klebebefeuchtung", nach der vollständigen Entgasung für fünf Stunden bei 550°C, nach einer Begasung in Argon-Wasserstoff bei 600°C für zwölf Stunden und nach einer Wiederbefeuchtung an Umgebungsluft bei 600°C für fünf Stunden. Zwischen den Behandlungen lagen jeweils vollständige Entgasungen. Die Parameter für die Begasung in der Argon-Wasserstoff-Atmosphäre gleichen denen für $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ (20l/h Ar, 2l/h H_2, 600°C, 12 Stunden).

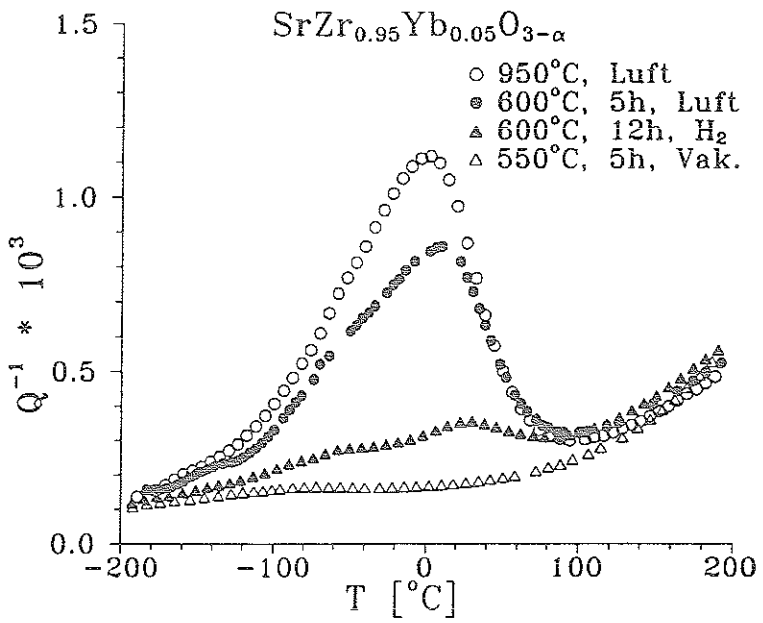


Abb. 4.32.: Vergleich von Luftbefeuchtung und Wasserstoff-Begasung für $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$, dargestellt ohne Untergrundbereinigung. Die Meßfrequenz betrug ca. 240 Hz.

Die Kurvenverläufe nach der "Klebebefeuchtung" und nach der vollständigen Entgasung sind bereits aus der Diskussion der Dämpfungsuntergründe bekannt (siehe Abb. 4.1.). Die Wiederbefeuchtung bei 600°C an Luft erbrachte niedrigere Dämpfungswerte als die "Klebebefeuchtung" bei 950°C. Nach der Wasserstoff-Begasung ist das Dämpfungsspektrum kaum höher als nach der Entgasung. Im Gegensatz dazu wurden bei den Strontiumceraten nach Wasserstoff-Begasungen deutlich höhere Dämpfungen als nach der "Klebebefeuchtung" gemessen (siehe Kap. 4.4.3.1.).

4.4.3.3. Stontiumcerat: Begasung in Sauerstoff

Ein Ergebnis der Wasserstoff-Begasungen ist das Fehlen des V-Maximums beim Strontiumcerat, das auf Defekte mit Sauerstoffleerstellen zurückgeführt wird (siehe Diskussion). Es hat sich durch eine vorangegangene Entgasung gebildet und sollte wegen der nominell sauerstofffreien Wasserstoffatmosphäre bei der anschließenden Begasung nicht wieder verschwinden. Sein Fehlen gibt daher Hinweise auf Feuchtigkeit in der Wasserstoffatmosphäre. Diesen wurde durch eine analoge Begasung in reinem und ebenfalls nominell trockenem Sauerstoff nachgegangen.

Abbildung 4.33. zeigt das Dämpfungsspektrum der $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Probe nach einer Begasung in strömenden reinem Sauerstoff bei 1 atm Druck. Das Temperprogramm (620°C, 10 Stunden) und die Begasungsapparatur einschließlich der Phosphorpentoxid-Trockensäule zur Gastrocknung war dabei dieselbe wie bei den Argon-Wasserstoff-Begasungen. Das Dämpfungsspektrum ist lediglich etwas niedriger als das nach der "Klebebefeuchtung" aufgenommene und ebenfalls dargestellte Dämpfungsspektrum. Dies ist ein Beleg dafür, daß trotz der Gastrocknung Feuchtigkeit an die Probe gekommen ist, was auf Undichtigkeiten der Begasungsapparatur zurückzuführen ist. Man muß daher auch bei den Wasserstoff-Begasungen von dieser Feuchtigkeit ausgehen.

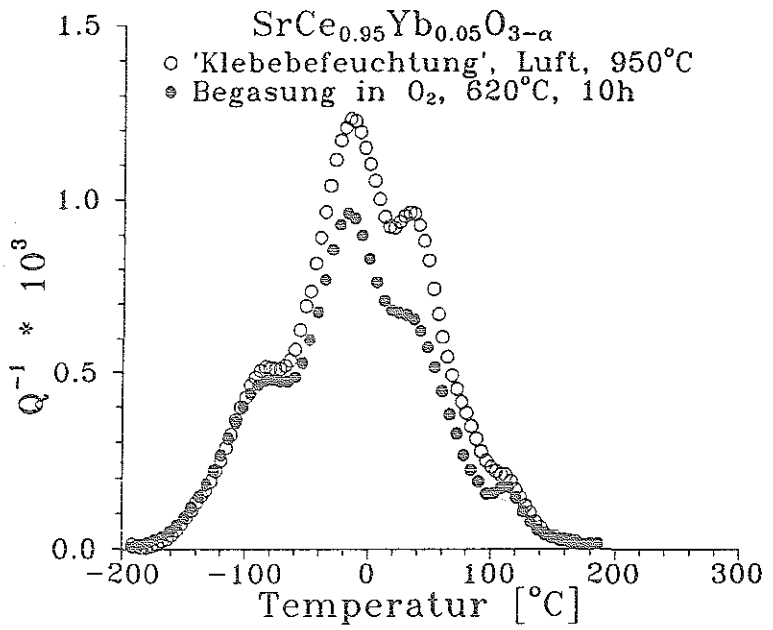


Abb. 4.33.: $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektrum nach Begasung in Sauerstoff. Zum Vergleich ist auch das Dämpfungsspektrum nach der "Klebebefeuchtung" dargestellt. Die Meßfrequenz betrug ca. 370 Hz.

4.4.3.4. Stontiumcerat: Behandlungen bei 200°C bis 300°C

Es wurden Temperungen einer Strontiumcerat-Probe an Umgebungsluft sowie in einem nominell trockenem Helium-Wasserstoffgemisch bei Temperaturen zwischen 200°C und 300°C durchgeführt. Damit sollte überprüft werden, ob bereits derartig niedrige Temperaturen zum Protoneneinbau ausreichen.

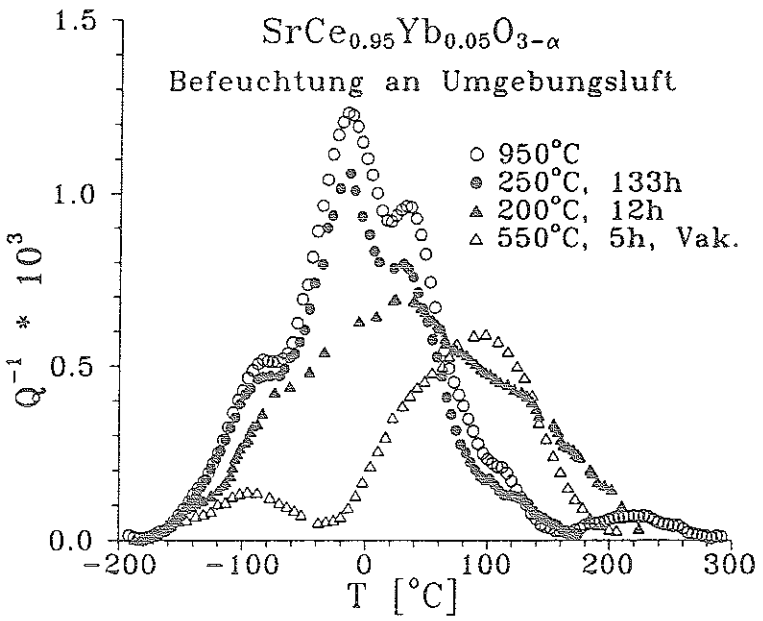


Abb. 4.34.: $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren nach verschiedenen Befeuchtungen an Umgebungsluft. Die Meßfrequenz betrug ca. 370 Hz.

Abbildung 4.34. zeigt die Ergebnisse von Befeuchtungen einer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Probe an Umgebungsluft bei 200°C für 12 Stunden und bei 250°C für 133 Stunden. Sie wurden jeweils nach einer völligen Entgasung der Probe durchgeführt. Zum Vergleich sind auch die Dämpfungsspektren nach der "Klebebefeuchtung" und nach der völligen Entgasung bei 550°C für fünf Stunden im Vakuum gezeigt. Die Langzeit-Befeuchtung (133 Stunden) bei 250°C ergibt fast den gleichen Meßkurvenverlauf wie die "Klebebefeuchtung" bei 950°C. Auch die zwölfstündige Temperung bei 200°C ergibt im Vergleich mit dem entgasten Zustand deutlich höhere Dämpfungen im Bereich der P-Maxima sowie nicht ganz so hohe Dämpfungen im Bereich des V-Maximums.

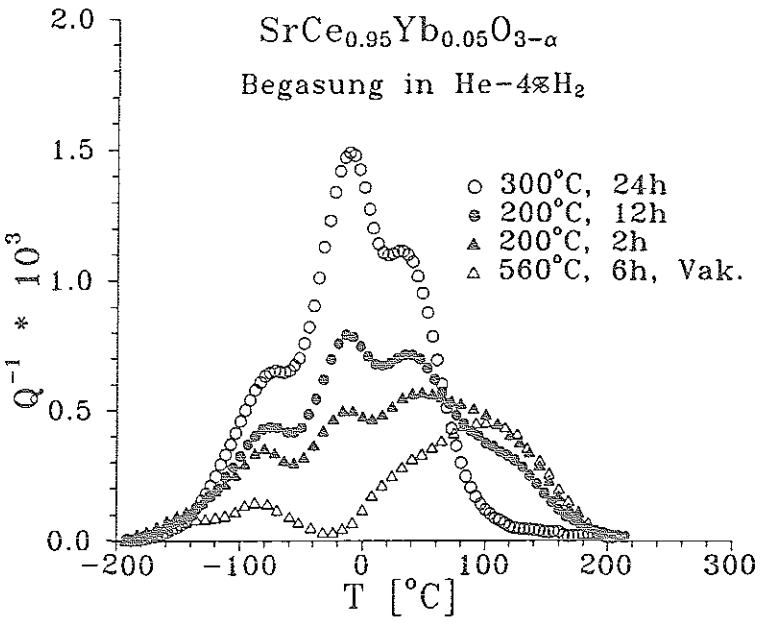


Abb. 4.35.: $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Dämpfungsspektren nach verschiedenen Begasungen in Helium-4%Wasserstoff. Die Meßfrequenz betrug ca. 370 Hz.

Abbildung 4.35. stellt die Dämpfungsspektren derselben $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Probe nach verschiedenen Begasungen in einer Helium-4%Wasserstoff-Atmosphäre dar. Diese fanden im abgeschlossenen Volumen der vakuumdichten Apparatur zur Messung der Inneren Reibung bei 1.5 bar Druck statt. Zuvor war die Probe jedesmal völlig entgast worden. Das nach einer derartigen Entgasung gemessene Dämpfungsspektrum ist zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

Die Begasung bei 300°C für 24 Stunden führt bei gleicher Form des Dämpfungsspektrums bereits zu etwas höheren Dämpfungen als die "Klebebefeuchtung" bei 950°C (siehe Abb. 4.31.). Die nachfolgenden Begasungen bei 200°C für zwölf und zwei Stunden ergeben Dämpfungsspektren wie nach Entgasungen, die z.B. auf eine "Klebebefeuchtung" gefolgt sein könnten. Das heißt, daß die Temperaturlagen bzw. Aktivierungsenergien und die relativen Höhen der einzelnen Dämpfungsmaxima mit den nach Entgasungen gemessenen Dämpfungsbeiträgen übereinstimmen. Bemerkenswert ist dabei der relativ hohe Dämpfungsverlauf nach der nur zweistündigen Begasung.

4.4.4. Dämpfungsspektren aller dotierten Strontiumcerate und -zirkonate

Abbildung 4.36. zeigt eine Zusammenfassung der Dämpfungsspektren aller in dieser Arbeit gemessenen dotierten Strontiumcerate und -zirkonate nach der "Klebebefeuchtung". Für $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$ wurde das Spektrum der "2. Folie" genommen. Für andere $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$-Folien wurden niedrigere Dämpfungen gemessen (siehe Abb. 4.17.).

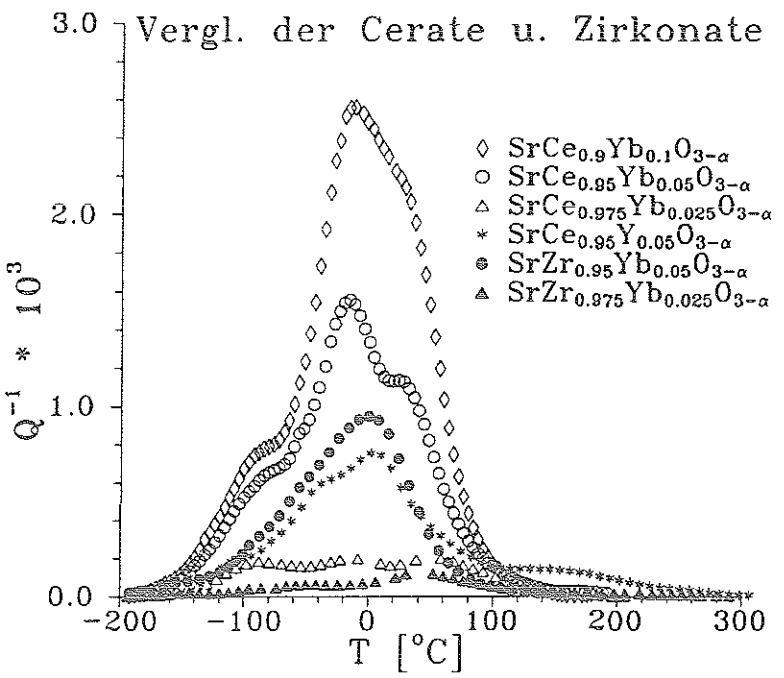


Abb. 4.36.: Vergleichsdarstellung der Dämpfungen von dotierten Strontiumceraten und -zirkonaten nach der "Klebebefeuchtung". Die Meßfrequenzen betrugen (Reihenfolge wie in der Legende) : ca. 185 Hz, ca. 270 Hz, ca. 1.2 kHz, ca. 2.45 kHz, ca. 240 Hz und ca. 260 Hz.

4.5. Dielektrische Relaxation

An Strontiumcerat- und -zirkonat-Folien wurden begleitend einige Messungen der Dielektrischen Relaxation durchgeführt. Die Befestigung der Platindrähte geschah unter denselben Bedingungen wie die "Klebebefeuchtung" (siehe Kap. 3.3.) und wird daher ebenfalls so genannt werden.

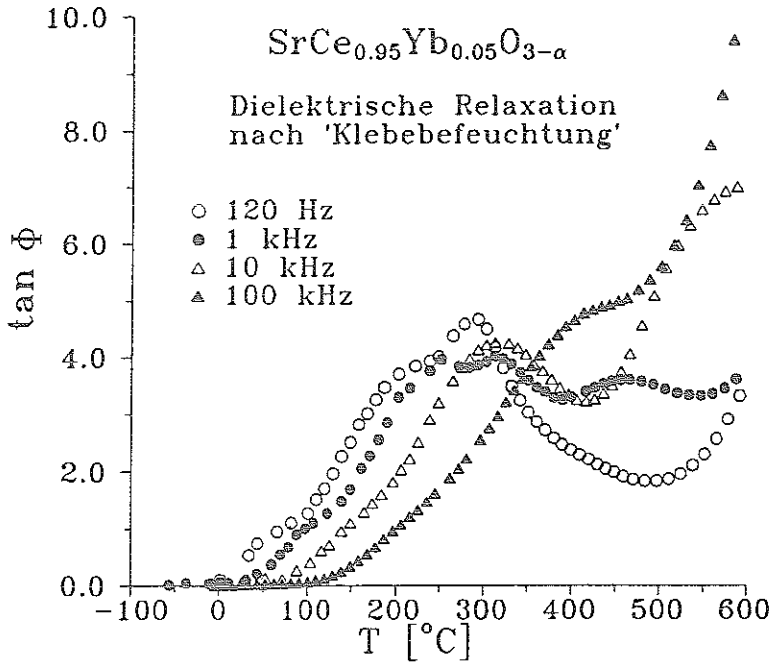


Abb. 4.37.: Spektren der Dielektrischen Relaxation einer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie nach der "Klebebefeuchtung".

Abbildung 4.37. zeigt die Spektren einer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie nach der "Klebebefeuchtung". Sie haben eine von der Meßfrequenz abhängige Struktur, was den Vergleich untereinander schwierig macht. Für die beiden niedrigeren Frequenzen zeigen sie deutlich mehrere Maxima. Der Anstieg des Verlustwinkels bei höheren Temperaturen läßt sich wegen der begleitenden Abnahme des ohmschen Widerstandes auf eine ansteigende elektronische Leitfähigkeit zurückführen. Es ist aber nicht klar, wie sich daraus ein Untergrund genau ermitteln läßt. Trotz dieser Schwierigkeiten deutet sich aus den verschiebenden Flanken zwischen 100°C und 300°C ein Relaxationseffekt an, dessen kinetischen Parameter aber nicht bestimmt werden konnten. Durch Entgasungen verschwinden obige Maxima teilweise und es zeigen sich neue. Nach zweimaligem Messen im Vakuum bis 600°C ergab sich für obige Probe in einem dritten Meßdurchgang der in Abbildung 4.38. dargestellte Verlauf, der sich bei weiteren Meßdurchläufen nicht mehr veränderte. Dies ist ein Beleg für den völlig entgasten Zustand der Probe.

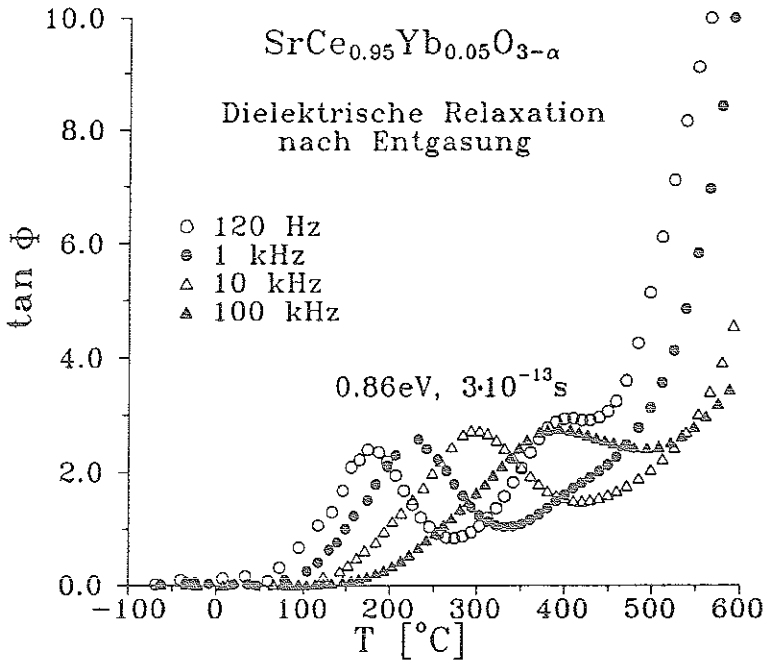


Abb. 4.38.: Spektren der Dielektrischen Relaxation einer $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie nach einer Entgasung.

In Abbildung 4.38 zeigt sich ein bei allen Frequenzen ausgeprägtes Maximum sowie ein weiteres Maximum bei den beiden niedrigeren Fequenzen, das bei den beiden höheren Frequenzen eventuell in der ansteigenden Flanke verborgen ist. Aus der Verschiebung der Temperaturlagen läßt sich für ersteres eine Aktivierungsenergie von 0.86eV bei einem präexponentiellen Faktor von $3 \cdot 10^{-13}$s ableiten. Es bleibt aber auch hier das Problem des unsicheren Untergrunds.

Ein Maximum des 120 Hz-Spektrums liegt bei ca. 150°C. Bei der Inneren Reibung mit vergleichbarer Meßfrequenz ergibt sich für den entgasten Zustand der Probe das V-Maximum in diesem Temperaturbereich. Für den befeuchten Zustand der Probe zeigt die Innere Reibung das Maximum P_2 um 0°C. Daher sollte analog zum entgasten Zustand auch die Dielektrische Relaxation für den befeuchteten Zustand ein Maximum "P_2" um 0°C für diese Meßfrequenz zeigen. Dies ist dort aber nicht zu erkennen.

Im Gegensatz zum Strontiumcerat sieht man beim Strontiumzirkonat in Abbildung 4.39 bereits nach der "Klebebefeuchtung" ein wohlausgeprägtes Maximum, das seine Temperaturlage durch die Frequenzänderung zwischen 0°C und 200°C verschiebt und das beim Entgasen verschwindet. Dazu läßt sich die Aktivierungsenergie 0.55eV bei einem präexponentiellen Faktor von $3 \cdot 10^{-12}$s ermitteln. Die dazugehörige Arrhenius-kurve in Abbildung 4.40. gibt einen Einblick in die Güte dieser Werte. Für höhere Temperaturen als in Abbildung 4.39 dargestellt, ergibt sich ähnlich zum Strontiumcerat ein stark ansteigender frequenzabhängiger Untergrund.

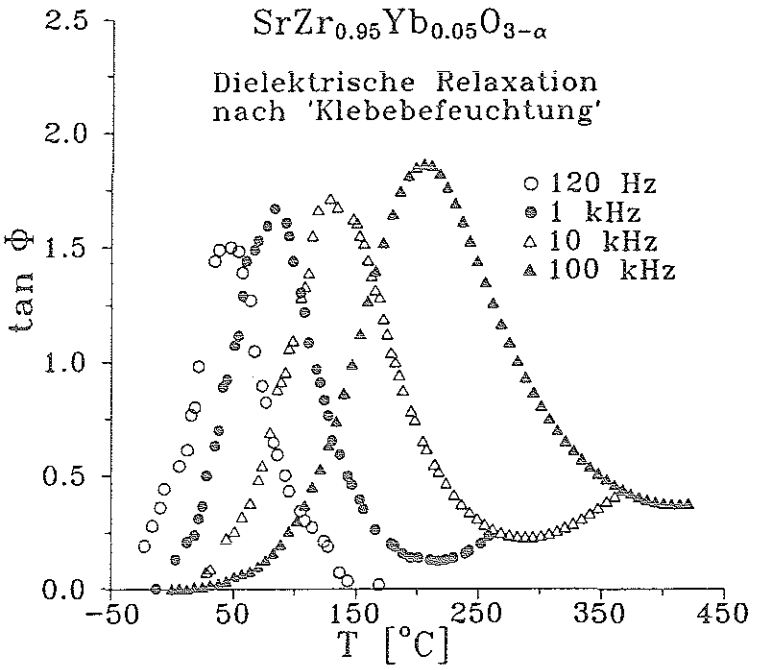


Abb. 4.39.: Spektren der Dielektrischen Relaxation einer $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie nach der "Klebebefeuchtung".

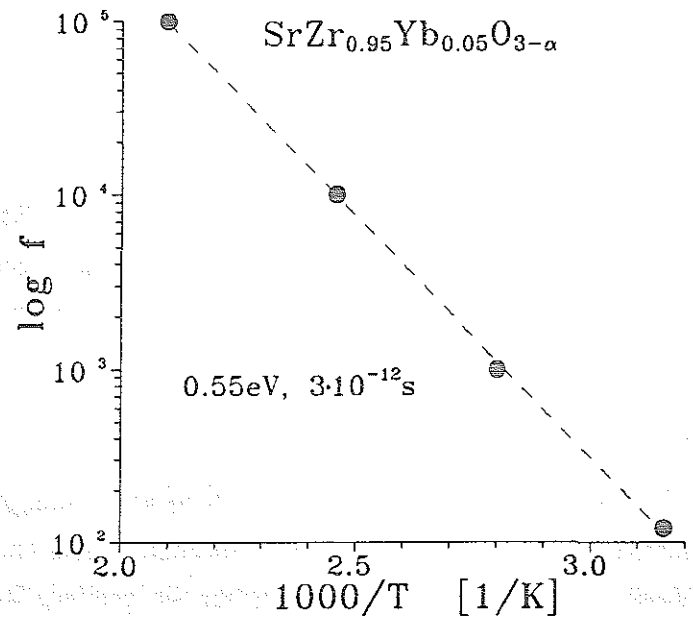


Abb. 4.40.: Arrhenius-Darstellung des Relaxationseffekt aus Abbildung 4.39.

Abbildung 4.41. zeigt die Spektren derselben Probe nach einer vollständigen Entgasung für sechs Stunden bei 680°C im Vakuum. Der mit der elektronischen Leitfähigkeit verbundene ansteigende Untergrund ist weitgehend und das im befeuchteten Zustand zu beobachtende Maximum (s.o.) ganz verschwunden. Dafür ist bei höheren Temperaturen

ein anderes Maximum entstanden. Aus dessen Änderung der Temperaturlage mit der Frequenz läßt sich die Aktivierungsenergie 1.16eV bei einem präexponentiellen Faktor von $3 \cdot 10^{-13}$s ermitteln.

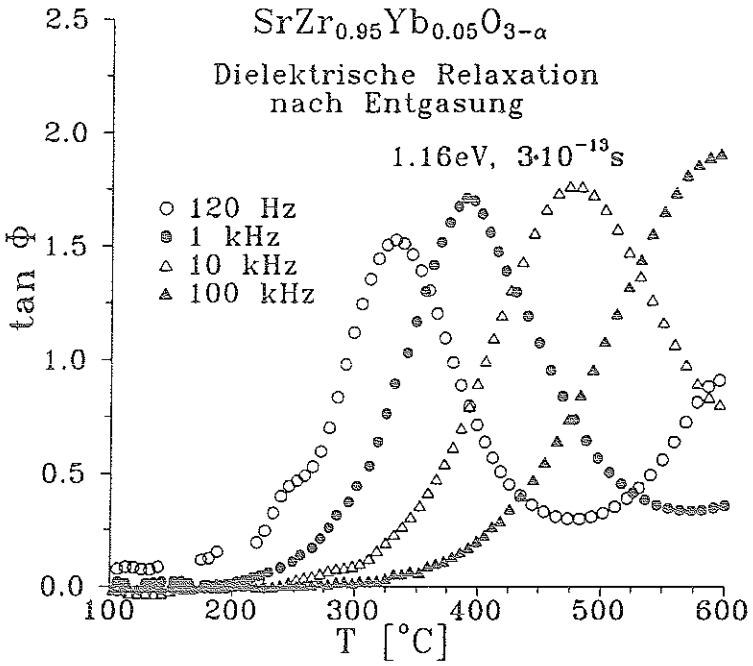


Abb. 4.41.: Spektren der Dielektrischen Relaxation einer $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie nach einer Entgasung.

4.6. Zusammenfassung der Meßergebnisse

Mit der Inneren Reibung wurden bei den Strontiumceraten mehrere Maxima (P_1, P_2, X und V) gemessen, die alle breiter als ein einfaches Debye-Maximum sind. Bei den Strontiumzirkonaten ergab sich nur ein Maximum (P). Die Eigenschaften dieser Maxima werden im folgenden zusammengefaßt.

4.6.1. P-Maxima

Die P-Maxima treten nach Temperung der Proben in feuchten Atmosphären auf. Im Fall der Strontiumcerate, nicht aber bei den Strontiumzirkonaten, entstehen sie auch durch Temperung in Wasserstoff-Atmosphären. Dabei haben sie größere Relaxationsstärken. Normalerweise erfolgt die Beladung bei Temperaturen um oder oberhalb von 600°C. Bei den Strontiumceraten kann man aber auch durch entsprechend längere Temperungen bei Temperaturen um 200°C die P-Maxima erzeugen. Bei den Strontiumzirkonaten bewirken dagegen schon Beladungstemperaturen um 600°C kleinere Relaxationsstärken als die häufig angewendeten 950°C.
Die P-Maxima werden durch Entgasung, d.h. durch Temperung im Vakuum, kleiner.

Das X-Maximum der Dämpfungsspektren von befeuchteten/begasten Strontiumceratfolien könnte ein weiteres P-Maximum sein, dessen Abnahme von einem bei derselben Temperatur entstehendem und anwachsendem weiteren V-Maximum überdeckt würde (s.u.).
Im folgenden sind für verschiedene Probenzustände die Relaxationsstärken Δ' der P-Maxima aufgelistet.

Tab. 4.1.: Relaxationsstärken Δ' der P-Maxima

		$\Delta'(P_1)$	$\Delta'(P_2)$	
$SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$:	nach "Klebebefeuchtung"	0.17	0.17	(Abb. 4.30.)
	nach Entgasung:	0.05	"0" (verschwunden)	
	nach Wasserstoff-Begasung:	0.25	0.38	(Abb. 4.8.)
$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$:	nach "Klebebefeuchtung":	0.66	1.04	(Abb. 4.13.)
("2. Folie")	nach Entgasung:	0.09	0.07	
	nach Wasserstoff-Begasung:	1.48	2.25	(Abb. 4.31.)
("5. Folie")	nach "Klebebefeuchtung":	0.72	1.07	(Abb. 4.33.)
	nach H_2-Begasung bei 200°C:	0.56	0.30	(Abb. 4.35)
$SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$:	nach "Klebebefeuchtung":	1.06	3.06	(Abb. 4.17.)
("2. Folie")	nach Luftbefeuchtung bei 550°C:	1.34	2.95	(Abb. 4.21.)
	nach Entgasung:	0.09	0.31	
("1. Folie")	nach "Klebebefeuchtung":	0.68	1.38	(Abb. 4.17.)
("4. Folie")	nach "Klebebefeuchtung":	0.40	0.58	
$SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$:	nach "Klebebefeuchtung":	0.56	0.55	(Abb. 4.24.)
	nach Entgasung:	0.17	0.05	
$SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$:	nach "Klebebefeuchtung":	0.10		(Abb. 4.27.)
	nach Entgasung:	"0" (= Untergrund)		
$SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$:	nach "Klebebefeuchtung":	0.81		(Abb. 4.32.)
	nach Luftbefeuchtung bei 600°C:	0.67		
	nach Wasserstoff-Begasung:	0.13		
	nach Entgasung:	"0" (= Untergrund)		

Der Anstieg der Relaxationsstärken von den mit 2.5% zu den mit 5% Ytterbium dotierten Strontiumceraten- und -zirkonaten ist überproportional. Um dies zu beschreiben, wird für die P-Maxima der Parameter $\eta(P_i) = \Delta'(x_2)/\Delta'(x_1) \cdot x_1/x_2$ eingeführt. $x_{1,2}$ steht für die Dotierkonzentration ($x_1 = 2.5\%$, $x_2 = 5\%$). Für einen linearen Anstieg der Relaxationsstärke mit der Dotierkonzentration gilt danach $\eta = 1$ und mit steigender

Überproportionalität wird η immer größer. Mit obigen Relaxationsstärken ergeben sich für die $P_{1,2}$-Maxima der mit 2.5% und 5% Ytterbium dotierten Strontiumcerat- und -zirkonatfolien (SC, SZ) folgende η-Werte:

Tab. 4.2.: η-Werte für Dotiergrad-abhängigen Anstieg der Relaxationsstärken Δ'

	SC		SZ
	$\eta(P_1)$	$\eta(P_2)$	$\eta(P)$
nach "Klebebefeuchtung" :	(1.9-2.1)*	3.1	4.1
nach Wasserstoff-Begasung :	3.0	3.0	

*: je nach gewählter $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Folie.

Der Anstieg der Relaxationsstärke ist für das P_2-Maximum stärker überproportional als für das P_1-Maximum. Die Relaxationsstärken der mit 10% Ytterbium dotierten Strontiumceratfolien streuen zu sehr um in einen derartigen Vergleich mit einbezogen zu werden.
Die Aktivierungsenergien der P-Maxima betragen:

Tab. 4.3.: Aktivierungsenergien der P-Maxima

$SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$:	0.41eV (P_1), 0.53eV (P_2)
$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$:	0.41eV (P_1), 0.56eV (P_2)
$SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$:	0.42eV (P_1), 0.57eV (P_2)
$SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$:	0.46eV (P_1), 0.55eV (P_2)
$SrZr_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$:	0.65eV (P)
$SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$:	0.59-0.64eV (P)

Bei der dielektrischen Relaxation ergab sich für das mit 5% Ytterbium dotierte Strontiumzirkonat nach Befeuchtung ein Relaxationseffekt mit ähnlichen kinetischen Parametern (0.55eV, $3 \cdot 10^{-12}$s) wie für das P-Maximum. Für das mit 5% Ytterbium dotierte Strontiumcerat konnten die entsprechenden dielektrischen Relaxationseffekte nicht ausgewertet werden.

4.6.2. V-Maxima

Durch Entgasungen bildeten sich bei den mit 2.5% und 5% Ytterbium dotierten Strontiumceraten die V-Maxima, die im befeuchteten oder begasten Zustand nicht vorlagen.

Im teilentgasten Zustand (Kurve 2) sind sie noch durch eine Auswertkurve zu erfassen. Im vollständig entgasten Zustand der Proben überlagern sie sich derart mit dem benachbarten X-Maximum, daß eine Trennung kaum noch möglich ist. Das X-Maximum in diesem völlig entgasten Zustand könnte ein weiteres V-Maximum sein. Für die unten folgende Auflistung werden daher die Relaxationsstärken aller im Bereich der X- und V-Maxima auftretenden Auswertkurven zur V-Relaxtionsstärke zusammengezählt. Beim mit Yttrium dotierten Strontiumcerat ist bereits im befeuchteten Zustand der Probe das V-Maximum zu sehen. Auch hier ist die Überlagerung mit dem benachbarten X-Maximum durch die Zerlegung nur schwer genau aufzulösen und entsprechend die V-Relaxationsstärke bestimmt worden. Beim mit 10% Ytterbium dotierten Strontiumcerat sind keine V-Maxima zu erkennen, sie könnten aber eventuell unter der Tieftemperaturflanke des wandernden Hochtemperaturmaximums liegen. Bei den Strontiumzirkonaten gibt es eindeutig keine V-Maxima.
Im folgenden werden einige V-Relaxationsstärken Δ' und die Aktivierungsenergien für die V-Maxima angegeben. Bei den Relaxationsstärken wird unterschieden, ob vor der Entgasung eine Befeuchtung an feuchter Luft (H_2O) oder eine Wasserstoff-Begasung (H_2) erfolgte. Bei den Aktivierungsenergien wird der Wert des "eigentlichen" V-Maximums unterstrichen und der des X-Maximums ohne Unterstreichung aufgeführt.

Tab. 4.4.: Relaxationsstärken Δ' der V-Maxima

	Δ'(V)		H
	H_2O	H_2	
$SrCe_{0.975}Yb_{0.025}O_{3-\alpha}$:	/	0.39	0.63eV, <u>0.83eV</u> (Abb. 4.8.)
$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ (2. Folie):	1.17	/	0.62eV, <u>0.83eV</u> (Abb. 4.16.)
(5. Folie)	1.24	1.01	0.66eV, <u>0.80eV</u> (Abb. 4.35.)
$SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$:	0.95	/	<u>0.67eV</u>, 0.81eV (Abb. 4.24.)

Die Relaxationsstärken steigen mit der Dotierkonzentration an. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Relaxationsstärken der mit fünf Prozent Ytterbium bzw. Yttrium dotierten Folien ist nicht festzumachen.
Die Dielektrische Relaxation ergab für das mit 5% Ytterbium dotierte Strontiumcerat und -zirkonat je einen Relaxationseffekt, der durch die Entgasung entsteht. Beim Strontiumcerat sprechen auch die kinetischen Parameter (0.86eV, $3 \cdot 10^{-13}$s) dafür, daß dieser dielektrischer Relaxationseffekt auf die gleiche Defektbewegung wie das V-Maximum zurückzuführen ist. Beim Strontiumzirkonat ist die Aktivierungsenergie deutlich höher (1.16eV, $3 \cdot 10^{-13}$s).

5. Diskussion

5.1. Zuordnung der Dämpfungsmaxima zu Defekten

Bei Temperungen in Wasserdampf-haltigen Atmosphären nehmen dotierte Strontiumcerate und -zirkonate gemäß Gl. 2.1 ($H_2O(g) + V_O^{\cdot\cdot} + 2O_O^{\times} \longleftrightarrow 2(OH)_O^{\cdot} + O_O^{\times}$) Wasserdampf auf [12] und bei Temperungen im Vakuum geben sie ihn wieder ab [28]. In Wasserdampf-haltigen Atmosphären steigt entsprechend die Konzentration der Protonen in Form von $OH^{\cdot}$ (siehe Kap. 2.1.4.) bzw. sinkt die Sauerstoffleerstellenkonzentration, und im Vakuum sinkt entsprechend die $OH^{\cdot}$-Konzentration bzw. steigt die Sauerstoffleerstellenkonzentration in den Ceraten bzw. Zirkonaten. Daher ist es naheliegend, die durch Befeuchtungen entstehenden und durch Entgasungen kleiner werdenden P-Maxima auf $OH^{\cdot}$-haltige Defekte zurückzuführen. Die durch Entgasungen anwachsenden V-Maxima werden entsprechend Defekten mit Sauerstoffleerstellen zugeordnet. Die X-Maxima können als eine Überlagerung eines weiteren P-Maximums und eines weiteren V-Maximums bei derselben Temperatur gedeutet werden. Eine Trennung dieser beiden Anteile war nicht möglich.

Aus elektrostatischen Gründen ziehen sich $OH^{\cdot}$ bzw. Sauerstoffleerstellen und Dotieratome an und bilden jeweils hantelförmige Defektkonfigurationen (siehe Kap. 2.1.4.). Dazu paßt, daß die Relaxationsstärken der P- und V-Maxima mit der Dotierkonzentration ansteigen (siehe Kap. 4.6.). Die für die P-Maxima verantwortlichen Defektbewegungen sind daher Reorientierungen der $OH^{\cdot}$-Dotieratom-Hanteln um das Dotieratom durch Sprünge des Protons von einem Sauerstoffion des Sauerstoff-Oktaeders um das Dotieratom zu einem anderen Sauerstoffion dieses Sauerstoff-Oktaeders der Perowskitstruktur. Das P_1-Maximum mit 0.4eV Aktivierungsenergie sollte auf derartig einfache Reorientierungen zurückzuführen sein. Für die durch quasielastische Neutronenstreuung bestimmte freie Diffusion des Protons zwischen den Einfangzentren ergab sich wie bei diesen einfachen Reorientierungen, d.h. einfachen Sprüngen des Protons zwischen zwei Sauerstoffionen, ebenfalls eine Aktivierungsenergie von 0.4eV [18]. Beim P_2-Maximum mit knapp 0.6eV Aktivierungsenergie sollten dagegen Defektkomplexe aus mehreren Dotieratomen und /oder $OH^{\cdot}$-Ionen beteiligt sein, die bei höheren Dotiergehalten vermehrt entstehen. Dafür spricht der stärkere Anstieg der Relaxationsstärken der P_2-Maxima gegenüber den P_1-Maxima in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration (siehe Kap. 4.6.1., Tab. 4.2.). Auch Weller et al. erklärten einen Teil der YSZ-Dämpfungsspektren durch komplexere Defektkonfigurationen, die sich ab Dotiergehalten von vier Prozent bemerkbar machen (siehe Kap. 2.4.) [4]. Das beim Strontiumzirkonat auftretende P-Maximum sollte von seiner Aktivierungsenergie (0.6eV) her ebenfalls auf derartige Defektkomplexe zurückgeführt werden. Diese Aktivierungsenergie von 0.6eV stimmt zwar mit der aus Leitfähigkeitsmessungen bekannten Aktivierungsenergie überein, doch

ergibt sich letzere nach den Ergebnissen der quasielastischen Neutronenstreuung lediglich als Mittelwert der Energien für die freie Diffusion des Protons (0.4eV, s.o.) und der Dotieratom-$OH^{\cdot}$-Dissoziationsenergie (0.8eV) (siehe Kap. 2.1.4.) [18].
Die für die V-Maxima verantwortlichen Defektbewegungen sind Reorientierungen der $V_O^{\cdot}$-Dotieratom-Hanteln um das Dotieratom durch Sprünge der Sauerstoffleerstelle von einer Position auf dem Sauerstoffoktaeder um das Dotieratom zur nächsten. Die dazugehörigen Aktivierungsenergien um 0.8eV sind verträglich mit den für Oxide bekannten Aktivierungsenergien für Sauerstoffleerstellen-Diffusion, und solche Hantelreorientierungen sind von Weller et al. auch für das Yttrium dotierte Zirkonoxid bestätigt worden [3,4] (siehe auch Kap. 2.4.). Bei den Strontiumzirkonaten sind im Gegensatz zu den Strontiumceraten keine V-Maxima entstanden, obwohl keine prinzipiellen Unterschiede zwischen den Materialien bestehen. Eine mögliche Erklärung wäre eine wesentlich kleinere Gitterverzerrung der Yb'_{Zr}-$V_O^{\cdot}$-Hanteln gegenüber den Yb'_{Ce} / Y'_{Ce}-$V_O^{\cdot}$-Hanteln. Daß gleichartige Hanteln in unterschiedlichen Umgebungen unterschiedliche Gitterverzerrungen bewirken können, zeigte sich auch beim Yttrium dotierten Cer- bzw. Zirkonoxid mit Kalziumfluoritstruktur, wo diesmal für die Reorientierung der Y'_{Ce}-$V_O^{\cdot}$-Hanteln um zwei Größenordnungen kleinere Dämpfungen als für die Reorientierung der entsprechenden Y'_{Zr}-$V_O^{\cdot}$-Hanteln gemessen wurden [5,4].
Mit Gl. 2.5 aus Kapitel 2.2. kann man eine grobe Abschätzung der für ein P-Maximum verantwortlichen $OH^{\cdot}$-Konzentration machen. Bei dem mit fünf Prozent Ytterbium dotiertem Strontiumcerat ergibt sich z.B. für das P_2-Maximum der Kurve 1 aus Abbildung 4.10. bzw. 4.11. eine Relaxationsstärke Δ von $4.1 \cdot 10^{-3}$ bei einer Temperatur von -19°C, d.h. $kT = 3.5 \cdot 10^{-21}$ Joule. Aus der Resonanzfrequenz der Strontiumcerat-Proben, ihren Abmessungen und der Dichte läßt sich ein Elastizitätsmodul von 70 GPa abschätzen und das Molekülvolumen für Strontiumcerat beträgt ungefähr $8 \cdot 10^{-29} m^3$. Der Faktor α aus Gl. 2.5 wird gleich eins gesetzt und für $\delta\lambda$ wird ansatzweise der Wert 0.1 angenommen. (Für Yttrium dotiertes Zirkon- und Ceroxid wurden z.B. Werte von 0.14 und 0.05 bestimmt [29]) Mit diesen Parametern ergibt sich für obiges Maximum eine $OH^{\cdot}$-Konzentration von $2.6 \cdot 10^{-4}$. Scherban und Nowick haben für dieses Material über den präexponentiellen Faktor der Leitfähigkeit eine Ladungsträgerkonzentration von $2.3 \cdot 10^{-4}$ berechnet [15]. Dies stimmt gut mit obiger Abschätzung überein, auch wenn sich die $OH^{\cdot}$ auf zwei P-Maxima verteilen, also diese berechnete $OH^{\cdot}$-Konzentration nur ungefähr die Hälfte der Gesamtkonzentration ausmachen sollte. Nimmt man dagegen eine $OH^{\cdot}$-Konzentration in der Größenordnung der Dotierkonzentration an, z.B. 10^{-2}, so ergibt sich bei ansonsten gleichen Parametern für $\delta\lambda$ der Wert 0.016. Angesichts der Unterschiede von $\delta\lambda$ für den gleichen Defekt Y'_{Ce}-$V_O^{\cdot}$-Hantel beim Yttrium dotierten Zirkon- und Ceroxid (s.o.) ist ein derartiger Wert für eine Yb'_{Ce}/Y'_{Ce}-$OH^{\cdot}$-Hantel gleichfalls denkbar.

5.2. Wasserstoff-Begasungen

Bei den Meßkurven der dotierten Strontiumcerate nach einer Wasserstoff-Begasung fallen zwei Merkmale auf :

a) die durch eine vorhergehende Entgasung entstandenen V-Maxima verschwinden (siehe Abb. 4.30, 4.31.).

b) die P-Maxima haben größere Relaxationstärken als nach einer Befeuchtung an Umgebungsluft (siehe Tab. 4.1.).

Das Fehlen der V-Maxima wird dem Sauerstoffeinbau aus der Restfeuchtigkeit in der Begasungsapparatur zugeschrieben. Ein Beleg für diese Feuchtigkeit und ihre Wirkung ergibt sich aus dem Ergebnis der Begasung von $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ in reinem, getrocknetem Sauerstoff. Danach waren dennoch P-Maxima zu beobachten (Abb. 4.33.). Die Sauerstoff-Begasung geschah in derselben Begasungsapparatur und analog zu den Wasserstoff-Begasungen.

Die größeren Relaxationsstärken der P-Maxima sind durch die Reduktion von vierwertigen zu dreiwertigen Cerionen durch die Wasserstoffatmosphäre zu erklären [30]. Dafür wird jeweils ein Proton eingebaut. Diese Protonen bilden weitere Y'_{Ce} / Yb'_{Ce}-$(OH)^{\cdot}_{O}$-Hanteln oder auch Ce'_{Ce}-$(OH)^{\cdot}_{O}$-Hanteln, deren Reorientierungen dann wegen der von der Befeuchtung bzw. Begasung unabhängigen Temperaturlagen der Maxima die gleichen kinetischen Parameter haben müßten. Zu der Vorstellung der durch Cer-Reduktion eingebauten Protonen paßt, daß beim $SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ durch Wasserstoff-Begasung praktisch kein P-Maximum gebildet werden konnte, d.h. keine Protonen eingebaut wurden. Zirkon läßt sich nämlich nicht wie Cer reduzieren.

5.3. Dielektrische Relaxation

Die im Rahmen dieser Arbeit nur vorläufigen Messungen der Dielektrischen Relaxation ergaben Effekte, die wegen ihrer Abhängigkeit von einer Befeuchtung und Entgasung der Proben auf die Relaxation $OH^{\cdot}$- bzw. Sauerstoffleerstellen-haltiger Defekte zurückzuführen sind. Insbesondere beim befeuchteten Strontiumcerat ergaben sich aber dabei unverstandene Aspekte der Spektren, die u.a. auf den nicht genauer zu bestimmenden Untergrund aufgrund frequenzabhängiger elektronischer Leitfähigkeit beruhen und eine Auswertung verhinderten. Eine Korrelation der dielektrischen Relaxationseffekte mit den P- und V-Maxima anhand der kinetischen Parameter ist ansonsten tendenziell möglich.

Eine Verbesserung der Meßgenauigkeit durch z.B. längere Integrationszeiten und die gleichzeitige Messung der Inneren Reibung und der Dielektrischen Relaxation wäre für eine weiterführende Arbeit von Vorteil.

6. Zusammenfassung

Yttrium- und Ytterbium-dotierte Strontiumcerate und -zirkonate nehmen in feuchten Atmosphären Protonen auf und zeigen eine signifikante Protonenleitfähigkeit. Das macht diese Perowskite als Festkörperelektrolyte für z.B. Wasserstoffsensoren oder auch Brennstoffzellen interessant.

Es wurden über das Sprühtrocknen von Nitratlösungen und anschließendem Kalzinieren, Verschlickern und Vergießen der feinen Pulver Yttrium- und Ytterbium-dotierte Strontiumcerat und -zirkonat-Folien hergestellt. Die Dotierung führt aus Gründen der Ladungserhaltung zu Sauerstoffleerstellen. Durch Temperung in feuchter Luft oder in Wasserstoff-Atmosphären wurden in diese Folien Protonen eingebaut, bzw. durch Entgasen im Vakuum definiert entzogen.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals an protonenleitenden Strontiumceraten und -zirkonaten Messungen der Inneren Reibung durchgeführt. Die beobachteten mechanischen Dämpfungsspektren konnten in einzelne Dämpfungsmaxima separiert werden. Wegen der beobachteten Abhängigkeit der Relaxationsstärken von der Dotierkonzentration und dem Befeuchtungs- bzw. Entgasungsgrad der Proben wurden sie auf "Protonen-Defekte" (P-Maxima) und auf "Sauerstoffleerstellen-Defekte" (V-Maxima) zurückgeführt. Für die einzelnen P- und V-Maxima konnten Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren bestimmt werden. Die gegenüber Debye-Kurven größeren Breiten der Dämpfungsmaxima legen eine Verteilung der Aktivierungsenergien um die unten aufgeführten Mittelwerte nahe.

Im einzelnen ergaben sich bei den Strontiumceraten durch Befeuchtung und Wasserstoff-Begasung zwei P-Maxima mit Aktivierungsenergien um 0.4eV und 0.6eV, deren Relaxationsstärken mit fortschreitender Entgasung im Vakuum abnahmen, und ein V-Maximum mit einer Aktivierungsenergie um 0.8eV, dessen Relaxationsstärke dabei zunahm. Beim Strontiumzirkonat ergab sich durch Befeuchtung nur ein P-Maximum mit einer Aktivierungsenergie um 0.6eV, dessen Relaxationsstärke durch Entgasung abnahm. V-Maxima mit zunehmender Relaxationsstärke wurden hier nicht beobachtet.

Die größeren Relaxationsstärken der P-Maxima beim Strontiumcerat nach Wasserstoff-Begasungen werden auf den Einbau von Protonen bei gleichzeitiger und ladungskompensierenter Reduktion der vierwertigen Cerionen zu dreiwertigen Cerionen erklärt. Da Zirkon nicht reduziert werden kann, erklärt sich damit auch, daß beim Strontiumzirkonat durch Wasserstoff-Begasungen kein P-Maximum erzeugt werden konnte.

Die P-Maxima werden Reorientierungen von Hanteln aus Dotieratomen und $OH^{\cdot}$-Ionen auf nächsten Nachbarplätzen und die V-Maxima Reorientierungen von entsprechenden Dotieratom-Sauerstoffleerstellen-Hanteln zugeordnet. Die Dotieratom-$OH^{\cdot}$-Hanteln reorientieren durch das Springen des Protons von einem Sauerstoffion des Sauerstoff-Oktaeders um ein Dotieratom zu einem anderen Sauerstoffion dieses Sauerstoff-

Oktaeders der Perowskitstruktur. Das P_1-Maximum wird durch derartige einfache Reorientierungen erklärt. Dazu paßt, daß die dazugehörige Aktivierungsenergie von 0.4eV auch bei der quasielastischen Neutronenstreuung für die freie Protonenbewegung zwischen zwei Einfangzentren gemessen wurde [18]. Beim P_2-Maximum sollten Defektkomplexe aus mehreren Dotieratomen und/oder OH^--Ionen beteiligt sein. Dies belegt der stärkere Anstieg der P_2-Relaxationsstärken gegenüber den P_1-Relaxationsstärken bei steigender Dotierkonzentration. Die Aktivierungsenergie von 0.6eV ist von Leitfähigkeitsmessungen her bekannt, stellt aber nach den Ergebnissen der quasielastischen Neutronenstreuung nur einen Mittelwert der Aktivierungsenergie der freien Protonenbewegung und der Dotieratom-OH^--Dissoziationsenergie von 0.8eV dar [18].
Die Dotieratom-Sauerstoffleerstellen-Hanteln reorientieren durch den Platzwechsel der Leerstellen mit einem der Oktaeder-Sauerstoffionen. Bei den als Sauerstoffionenleiter bekannten Yttrium stabilisierten Zirkonoxid und Ceroxid mit Kalziumfluoritstruktur hatte sich diese Vorstellung bereits mit den Methoden der Inneren Reibung bestätigen lassen [3,4].

7. Anhang

7.1. $SrCeO_3$

Der Vollständigkeit wegen werden in Abbildung 7.1. Dämpfungsspektren einer undotierten Strontiumcerat-Probe gezeigt. Die Proben dieser Charge waren zerbrechlicher als die dotierten Proben. Daher konnten nur in einem sehr beschränktem Umfang Messungen damit durchgeführt werden. Beim undotierten Strontiumzirkonat waren aus diesem Grund überhaupt keine Messungen möglich.
Die Probe, deren Spektren in Abbildung 7.1. gezeigt werden, wurde zuvor an Luft mit einem erhöhten Wasserdampfpartialdruck befeuchtet (siehe Kap. 3.2.3.). Die Parameter der Befeuchtung waren : 80°C Kondensortemperatur, 700°C für zwei Stunden und nachfolgend 600°C für zehn Stunden in der Befeuchtungsapparatur.

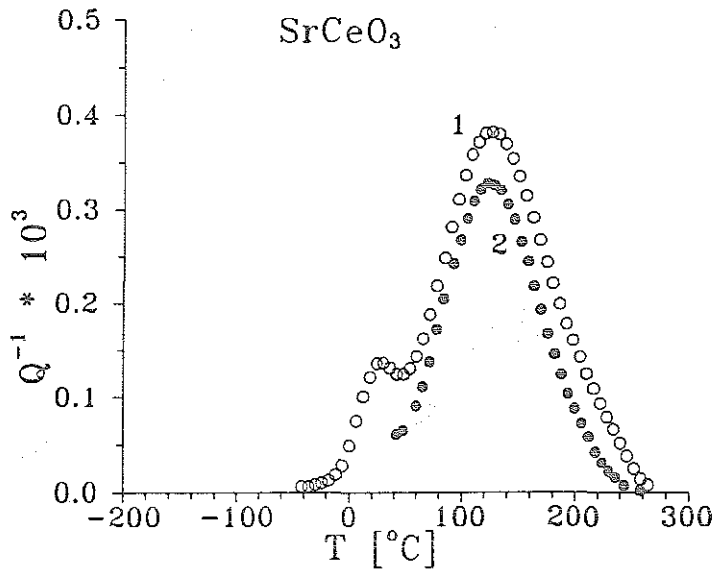


Abb. 7.1.: Dämpfungsspektren für undotiertes $SrCeO_3$. Kurve 1 wurde nach einer Befeuchtung in Luft mit erhöhtem Wasserdampfpartialdruck und Kurve 2 nach einer Entgasung der Probe für 1 Stunde bei 520°C im Vakuum gemessen. Die Meßfrequenz betrug ca. 380 Hz.

Die Dämpfungsspektren zeigen für Kurve 1 ein Hauptmaximum und ein Nebenmaximum. Kurve 2 wurde nach einer einstündigen Entgasung bei 520°C im Vakuum während des Abkühlens der Probe aufgenommen. Das Hauptmaximum ist nahezu unverändert und das Nebenmaximum kleiner oder verschwunden. (Die Abkühlung geht nicht zu so tiefen Temperaturen hinunter, daß dies geklärt werden konnte, und weitere Messungen an dieser und anderen Proben der Charge waren wegen Probenausfall nicht durchführbar.)

Folgende Tabelle zeigt die Parameter der Auswertkurven, die an je eins der Dämpfungsmaxima angepaßt wurden.

Tab. 7.1.: Auswertungsparameter für die $SrCeO_3$-Dämpfungsspektren

$SrCeO_3$	Nebenmaximum Kurve 1	Hauptmaximum Kurve 1	Hauptmaximum Kurve 2
H aus T_{max} u. $\tau_0=10^{-14}s$	0.63eV	0.85eV	0.85eV
Verbreiterungsfaktor γ	1.1	2.6	2.4
Relaxationsstärke-Temp.: Δ'	0.06	0.80	0.63

Das Hauptmaximum stellt wegen seiner weitgehenden Entgasungsunabhängigkeit weder ein P- noch ein V-Maximum dar. Stellt man sich das bei den dotierten Strontiumceraten gemessene X-Maximum als eine Überlagerung eines P- und eines V-Maximums vor, so kann es sich bei dem Hauptmaximum auch nicht um ein X-Maximum handeln, da die Dotieratome zur Bildung der entsprechenden Defekthanteln fehlen. Andere Fremdatome könnten zwar die Dotieratome ersetzen, doch sollte deren geringe Konzentration höchstens das kleine verschwindende Nebenmaximum als ein P-Maximum erklären können, nicht aber das Hauptmaximum mit seiner großen Relaxationsstärke.

7.2. Gepreßter Balken

Zur Überprüfung der Unabhängigkeit der kinetischen Parameter der Defektbewegungen von den mikrostrukturellen Eigenschaften der gegossenen Folien wurden aus einigen kalzinierten Pulvern uniaxial Balken gepreßt und gesintert.

Abbildung 7.2. zeigt die Dämpfungsspektren eines gepreßten $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Balken nach der "Klebebefeuchtung", nach der vollständigen Entgasung der Probe, die wegen der größeren Dicke (ca. 700µm) eine höhere Temperatur und längere Temperdauer (610°C für 12 Stunden) benötigte, nach einer Argon-Wasserstoff-Begasung (ca. 10% H_2, 600°C, 12 Stunden), sowie nach Befeuchtungen bei 200°C an Umgebungsluft für zwei Stunden bzw. in einer Helium-4%Wasserstoff-Atmosphäre für 24 Stunden, was zu weitgehend deckungsgleichen Meßkurven führte. Zwischen den Befeuchtungen liegt jeweils eine vollständige Entgasung. Oberfrequenzmessungen waren mit dem dicken Balken nicht möglich, so daß man zur Bestimmung der Aktivierungsenergien auf die bekannte Festlegung $\tau_0=10^{-14}s$ angewiesen war.

Die absoluten Dämpfungshöhen der Meßkurven sind rund doppelt so hoch wie im Fall der Folie. Eine Erklärung bietet die andere Mikrostruktur des Balkens. Durch sie können die kinetischen Parameter des Protoneneinbau, die z.B. von der zur Verfügung stehenden Oberfläche und deren katalytische Eigenschaften abhängen, beeinflußt werden.

Für die Temperaturlagen und damit die Aktivierungsenergien der Relaxationseffekte ergeben sich aber dieselben Werte wie für die entsprechenden Folien. Auch die relativen Änderungen der Dämpfungshöhen nach den verschieden Befeuchtungen sind von den Folien her bekannt. Die Zunahme der Dämpfungen nach der Wasserstoff-Begasung fällt dabei beim Balken etwas geringer aus. Bemerkenswert ist auch bei der Balkenprobe wieder die durch die Befeuchtungen bei nur 200°C sichtbare Erhöhung der Defektkonzentration gegenüber dem entgasten Zustand, insbesondere nach nur zwei Stunden an Umgebungsluft.

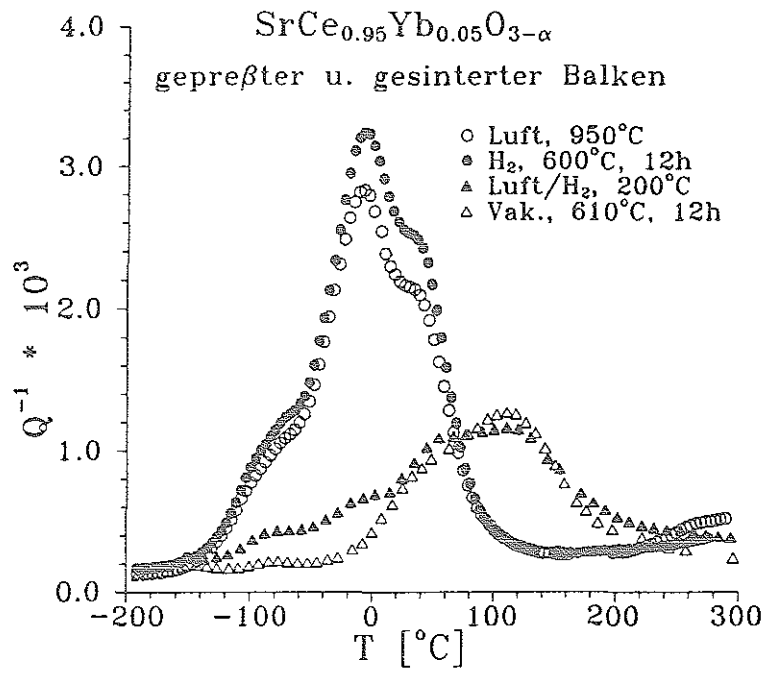


Abb. 7.2.: Dämpfungsspektren eines gepreßten $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$-Balken ohne Untergrundsubtraktion nach Befeuchtungen an Umgebungsluft, Wasserstoff-Begasungen und im entgastem Zustand. Die Meßfrequenz betrug ca. 600 Hz.

Die Übereinstimmungen bei den Aktivierungsenergien sowie bei den Einflüssen der Entgasungen und den verschiedenen Befeuchtungen auf die Meßkurven lassen auf dieselben Defektkonfigurationen und -bewegungen als Ursache für die Dämpfungskurven bei Folien und gepreßtem Balken schließen. Sie sind also im Gegensatz zu den Defektkonzentrationen unabhängig von der Mikrostruktur.

7.3. Tiefe Temperaturen

Der Frage, ob bei tieferen Temperaturen als den mit flüssigem Stickstoff erreichbaren -192°C noch weitere Dämpfungsmaxima zu sehen sind, konnte mit einer Apparatur zur Messung der Inneren Reibung nachgegangen werden, die in einen Kryostaten integriert ist und mit der Messungen bis zu ca. 10K möglich sind [31]. Die folgende Abbildung 7.3. zeigt die in der Tieftemperatur-Apparatur aufgenommene Meßkurve einer $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$-Probe nach einer Wiederbefeuchtung an Umgebungsluft sowie eine Vergleichsmessung dieser Probe aus der "Hochtemperatur"-Anlage.

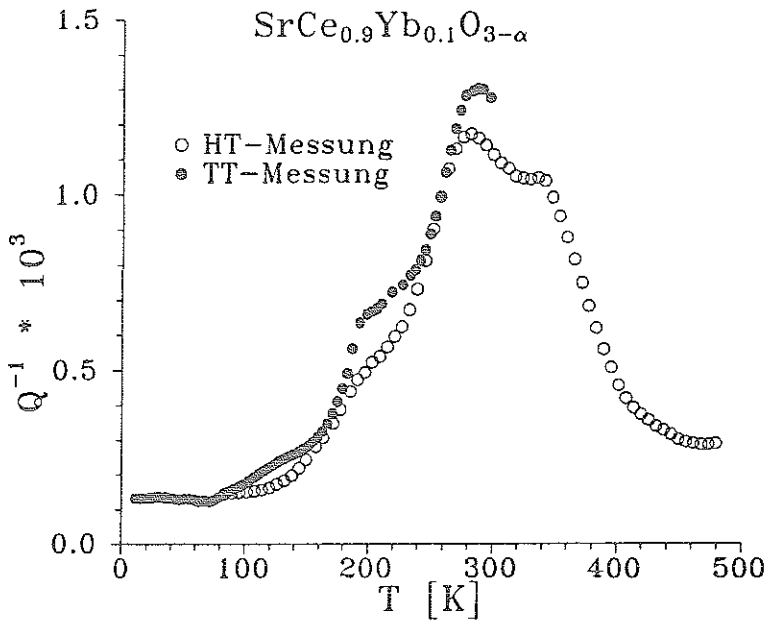


Abb. 7.3.: Dämpfungsspektrum von $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$ bis zu 10 K. Zum Vergleich ist auch das in der "Hochtemperatur"-Anlage ab -192°C gemessene Spektrum eingezeichnet. Die Meßfrequenz betrug ca. 1.1 kHz.

Das wesentliche Ergebnis dieser Messung ist, daß es unterhalb von -192°C keine weiteren Dämpfungsbeiträge gibt, die größer als der Dämpfungsuntergrund sind. Die kleinen Unterschiede der Meßkurven sind eventuell auf die unterschiedlichen Temperaturerfassungen (Si-Diode ↔ Thermoelement) zurückzuführen. Sie sind aber für obige Aussage ohne Belang.

Literaturverzeichnis

[1] H. Wendt, Brennstoffzellen, Eds. H.Wendt, V.Plzak, VDI, 1990

[2] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Solid State Ionics 3/4, 1981, S. 359

[3] M. Weller, Proceedings of ZIRCONIA V, Melbourne, Australia, 1992, Eds. S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, S. 535

[4] M. Weller, H. Schubert, P. Kountouros, Proceedings of ZIRCONIA V, Melbourne, Australia, 1992, Eds. S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, S. 546

[5] M.P. Anderson, A.S. Nowick, Journal de Physique, Colloq. C5, n°10, 1981, S. 42

[6] A. Hoffmann, Zeitschrift physikal. Chem. B28, 1935, Nr. 1, S. 65

[7] Mastromonaco, Ann. Chim. (Rome), 59, 1969, S. 465

[8] R.R. Arons, Th. Matzke, in Vorbereitung

[9] eigene Auswertung bisher unveröffentlicher Ergebnisse von R.R. Arons

[10] Th. Matzke, Diss., Univ. Bonn, 1994

[11] H. Iwahara, Solid State Ionics, Eds. M. Balkanski, T. Takahashi, H.L. Tuller, Elsevier, 1992

[12] T. Yajima, H. Iwahara, Solid State Ionics 50, 1992, S. 281

[13] T. Yajima, H. Iwahara, H. Uchida, K. Koide, Solid State Ionics 40/41, 1990, S. 914

[14] T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara, Solid State Ionics 51, 1992, S. 101

[15] T. Scherban, A.S. Nowick, Solid State Ionics 35, 1989, S. 189

[16] T. Norby, Solid State Ionics 40/41, 1990, S. 857

[17] K.D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier, Proceedings Solid State Ionics-9, 1993, S. 128

[18] R.Hempelmann, Ch. Karmonik, Th. Matzke, M. Cappadonia, U. Stimming, T. Springer, M. Adams, Proceedings of SSPC VII, Schwäbisch Gmünd, 1994

[19] A.L. Bhattacharyya, N.Ch. Mitra, phys. stat. sol. (a) 84, 1984, S. 493

[20] A.S. Nowick, S.Q. Fu, B.S. Lim, T. Scherban, Proceedings of the XII Int. Conf. on Defects in Insulating Materials, Schl. Nordkirchen, Germany, 1992, Vol. 2, Eds. O. Kanert, J.-M. Spaeth, S. 694

[21] A.S. Nowick, W.R. Heller, Advanced Physics 14, 1965, S. 101

[22] A.S. Nowick, B.S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press NY, 1972, S. 52

[23] A.S. Nowick, B.S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press NY, 1972, S. 194

[24] A.S. Nowick, B.S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press NY, 1972, S. 99

[25] F. Vollkommer, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Nr. 2321, Nov. 1989
[26] E. Syskakis, L.E. Zimmermann, Th. Matzke, wird veröffentlicht
[27] E. Syskakis, private Mitteilung
[28] P. Meufels, private Mitteilung
[29] M. Weller, Mechanical and Dielectric Loss Spectroscopy of Defects in Oxides, International Summer School on Mechanical Spectroscopy, Cracow, Poland, 1991
[30] R.R. Arons, C. Osthöver, U. Reichel, Th. Matzke, Jahresbericht des Instituts für Festkörperforschung 93/95, Forschungszentrum Jülich GmbH, S. 146
[31] C. Hünnekes, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 2863, Jan. 1994

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2996
Dezember 1994
ISSN 0944-2952