

Forschungsberichte Physikalische Festkörperchemie

Band 1

**Oliver Teller**

**Entmischung von Oxiden im elektrischen Feld**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag  
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Teller, Oliver:*

Entmischung von Oxiden im elektrischen Feld/Oliver Teller.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999

(Forschungsberichte Physikalische Festkörperchemie ; Bd. 1)

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 1999

ISBN3-8265-6110-4

Copyright Shaker Verlag 1999

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

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6110-4

ISSN 1438-2334

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Entmischung von Oxiden im elektrischen Feld

O. Teller

TU Darmstadt, Institut für Physikalische Chemie, Elektrochemie

Petersenstr. 20, 64287 Darmstadt

Ein thermodynamischer Potentialgradient ist eine treibende Kraft, die in anfangs homogenen ternären Mischoxiden zur kinetischen Entmischung führt. Treibende Kraft kann ein Sauerstoffpotentialgradient, Temperaturgradient, elektrischer Potentialgradient oder ein nicht-hydrostatischer Druck sein. Die Entmischung, welche einer lokalen Änderung der Zusammensetzung entspricht, führt zu einer Veränderung der physikalischen, chemischen oder elektrischen Eigenschaften. Entmischungsprozesse werden deshalb den Einsatz oder die Lebensdauer von mehrkomponenten Oxiden beschränken, welche z. B. als Konstruktionsmaterialien bei hohen Temperaturen, in Sauerstoffsensoren, der Brennstoffzelle oder Sauerstoffseparatoren industriell genutzt werden. Aus diesem Grunde werden in dieser Arbeit die Ursachen und Mechanismen untersucht, welche zu einer Entmischung von homovalenten und heterovalenten Oxiden in einem elektrischen Feld führen.

An (Co,Ni)O-Einkristallen wurden Experimente für verschiedene Zusammensetzungen und von außen angelegte elektrische Spannungen durchgeführt. Die stationären Konzentrationsprofile von Cobalt und Nickel wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde untersucht und es wurde eine Anreicherung von Cobalt an der Kathode gefunden. Ursache hierfür ist der im Vergleich zu Nickel größere Diffusionskoeffizient.

Im heterovalent dotierten System (Co,Ga)O wurden Experimente an polykristallinen Proben bei verschiedenen von außen angelegten Spannungen durchgeführt. Die mit der Elektronenstrahlmikrosonde aufgenommenen stationären Entmischungsprofile zeigen eine Anreicherung des Galliums an der Anode. Im Gegensatz zu den Untersuchungen am homovalenten System (Co,Ni)O kann dieser Effekt nicht auf die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Kationen zurückgeführt werden, da diese bei den experimentell vorgegebenen thermodynamischen Bedingungen fast gleich sind. Mit Hilfe eines Defektmodells für dotierte Oxide und des Fünf-Frequenzen-Modells konnte gezeigt werden, daß der Grund der Anreicherung in der negativen effektiven Ladung des Galliums liegt, die sich aus den Wechselwirkungen zwischen Dotierungionen und Defekten ergibt.

Neben der analytischen Berechnung der Entmischungsprofile im stationären Zustand wird die Zeitabhängigkeit der Entmischungsprofile numerisch berechnet, wodurch die Kinetik des Entmischungsprozesses diskutiert werden kann.

Als kinetische Zersetzung wird der Vorgang beschrieben, bei dem die Entmischung des Systems im Sauerstoffpotentialgradienten soweit vorangetrieben werden kann, daß sich eine neue Phase bildet. Im elektrischen Feld konnte erstmals ein (Co,Ga)O-Einkristall soweit entmischt werden, daß es an der galliumreichen Anodenseite des Kristalls zur Bildung der neuen Phase  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  kommt.